CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DOUGLAS FILIPE GALVÃO

INFLUÊNCIA DA CONSISTÊNCIA DO MOLDE DE GESSO NAS PROPRIEDADES DE PEÇAS PRODUZIDAS POR COLAGEM DE BARBOTINA

BELO HORIZONTE

2020

DOUGLAS FILIPE GALVÃO

INFLUÊNCIA DA CONSISTÊNCIA DO MOLDE DE GESSO NAS PROPRIEDADES DE PEÇAS PRODUZIDAS POR COLAGEM DE BARBOTINA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva

Coorientadora: Prof. Dra. Luciana Boaventura Palhares

Belo Horizonte

2020

Galvão, Douglas Filipe.
G182i Influência da consistência do molde de gesso nas propriedades de peças produzidas por colagem de barbotina / Douglas Filipe Galvão. – 2020.
117 f. : il.
Orientador: Paulo Renato Perdigão de Paiva
Coorientador: Luciana Boaventura Palhares

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2020.
Bibliografia.

1. Propriedades dos materiais. 2. Materiais cerâmicos. 3. Ardósia. 4. Gesso. I. Paiva, Paulo Renato Perdigão de. II. Palhares, Luciana Boaventura. III. Título.

CDD: 620.11

Ficha elaborada pela Biblioteca - Campus I – CEFET-MG
Bibliotecário: Wagner Oliveira Braga CRB6 - 3261

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

CEFET-MG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO "INFLUÊNCIA DA CONSISTÊNCIA DO MOLDE DE GESSO NAS PROPRIEDADES DE PEÇAS PRODUZIDAS POR COLAGEM DE BARBOTINA"

Autor: Douglas Filipe Galvão

Orientador: Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Paulo Renato Perdigão de Paiva

Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. ªDr.ª Luciana Boaventura Palhares (COORIENTADORA)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof.ª Dr.ª Ivete Peixoto Pinheiro
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG

Prof. Dr. Cláudio Gouvêa dos Santos
Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP

Belo Horizonte, 14 de Fevereiro de 2020.

Dedico este trabalho ao meu pai,
meu herói e a minha mãe,
meu amor maior.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus amados pais, Geraldo Galvão e Madalena Galvão, por toda paciência e por nunca terem desistido de mim. Minha base e fortaleza. Com o apoio e o amor sincero de vocês tive mais força para caminhar e concluir esta etapa.

Minhas irmãs, Bruna Galvão e Vanessa Galvão, meu reconhecimento pelo carinho e respeito somados à essa conquista.

Meus sobrinhos, Victor Galvão, Ana Galvão, Vinícius Galvão e Estevan Galvão, pela alegria de poder contribuir para o crescimento de cada um de vocês e por me fazerem ser alguém melhor a cada dia.

Minha querida avó, meus tios e primos pela alegria de estarem com vocês nesta caminhada, pelos momentos fraternos e por serem a melhor família do mundo.

Ao meu orientador, professor Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva, pela oportunidade e confiança em mim depositada e por toda contribuição concedida para a realização deste trabalho.

É com minha satisfação que expresso meu profundo reconhecimento a minha coorientadora, professora Dra. Luciana Boaventura Palhares, por todo conhecimento transmitido, pela oportunidade de crescimento profissional e orientação acadêmica. Por todos os puxões de orelha, os e-mails e áudios. Você me fez ser uma pessoa melhor.

Ao Ricardo Trigueiro, por todo apoio e companheirismo, por me exigir ser melhor a cada dia, por sonhar e acreditar em mim. Obrigado por estar ao meu lado, incentivando, cobrando e me inspirando.

Rafaela Barbosa, Jaqueline Santana, Cristiane Capanema, Andressa Gontijo e Letícia Dutra, por estarem ao meu lado desde o início dessa jornada difícil e intensa. Que nossa amizade permaneça forte e sincera, para toda a vida. Aprendi muito com tudo que juntos passamos.

Meu grande amigo Deylson Gonçalves, por todo incentivo e apoio, por saber a hora certa de se fazer presente. Não precisamos estar juntos para estarmos perto.

Minhas amadas tias Maria José e Maria de Fátima pelo apreço sempre direcionado a mim. Pelas palavras de ternura e por me tratarem como filho.

Minha amiga Heloísa Pereira, por ter sido a primeira a confiar em mim e ter me transmitindo o dom do ensino. Você foi a iniciadora de todo esse longo processo.

Aos meus saudosos amigos Nayara Marques, Nathana Aurora, Camila Pereira, Luís Fernando, Fillipe Fagundes, Dayane Ramos, Amanda Cristina, Luiz Felipe, Ingrid Ellen, Marcela Alcântara e Felipe Ribeiro, por terem dado os primeiros passos ao meu lado, segurando minhas mãos quando tudo parecia tão longínquo. Sinto falta dos nossos sorrisos bobos, de como a simples companhia um do outro era motivo de satisfação. Vocês estarão para sempre no meu coração.

À minha pequena Alícia Bragioni, Cristina Bragioni e Íris Bragioni pela estima, consideração e apreço. Por serem muito mais que amigas e por me deixarem ser parte da família.

Meus queridos Loopy, Seninha, Safira e Nina, companheiros de todas as noites. Sou grato pelo amor incondicional de vocês.

André, Tia Aparecida, Tia Ném, Tio Elias e Vitor jamais vou me esquecer de vocês e de tudo que representaram em minha vida. Guardo um pouquinho de cada um dentro do peito. Sinto que vocês estão ao meu lado, sendo luz para eu seguir em frente.

Aos técnicos do Laboratório de Caracterização de Materiais pela boa vontade e paciência na realização de tantos experimentos. Também aos técnicos dos demais laboratórios, secretaria e funcionários da limpeza do Departamento de Engenharia de Materiais por toda prestação de serviço.

Ao CEIG e ao Albergue de São Lázaro por serem fonte de luz; lugares de paz, aprendizado, trabalho e fé. Por tantas vezes minhas energias foram renovadas e tive o direcionamento para continuar a jornada.

Aos professores do programa de mestrado em Engenharia de Materiais do CEFET-MG pela atenção e conhecimento transmitido durante todo esse processo de crescimento pessoal e científico.

Ao CEFET-MG por permitir a reliazação desse trabalho e ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil (CAPES).

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e acima de tudo a Deus, por fazer com que tudo isso fosse possível.

“Aponta pra fé e rema.”

- Marcelo Camelo

RESUMO

No processo de colagem de barbotina, o molde tem como função principal absorver a água presente na suspensão cerâmica, por ação das forças de seus capilares, fenômeno que propicia a consolidação das partículas em sua parede, dando origem a peça cerâmica. Na fabricação dos moldes de gesso a relação água/gesso (a/g), também denominada consistência, é o fator que mais influência na formação das estruturas do gesso e, como consequência, no seu desempenho durante o processo de fabricação de peças por colagem. A fim de avaliar como a consistência interfere nas características dos produtos cerâmicos foram produzidos moldes com matéria-prima comercial, com diâmetro médio de partículas de 30,47 µm, variando a relação a/g em 50, 60, 70 e 80. As partículas do pó de gesso apresentaram formato acicular, composto essencialmente por sulfato de cálcio ($CaSO_4$), sendo detectada a presença de bassanita e anidrita. Na caracterização do molde de gesso foi observado menor entrelaçamento dos cristais de agulhas, aumento da porosidade, da absorção de água e diminuição da densidade aparente e da resistência mecânica com acréscimo do teor de água na mistura do gesso. A análise da trabalhabilidade demonstrou maior tempo de endurecimento da pasta com aumento da consistência do molde. O estudo da taxa de colagem da suspensão no molde mostrou maior deposição de partículas em função do aumento da variação da consistência do molde de gesso. Os resultados das peças cerâmicas exibiram diminuição da porosidade e da absorção de água, aumento da densidade aparente e da resistência mecânica com acréscimo da consistência do molde. O aumento do pH promoveu maior estabilidade da suspensão cerâmica, fazendo com que a taxa de colagem das partículas diminuísse, além do decréscimo da porosidade e da absorção de água do material e aumento da densidade aparente e aumento da resistência mecânica do material. O estudo, contudo, demonstra que a melhor condição de trabalho para obtenção de peças cerâmicas com resíduo de ardósia é empregando o molde de gesso com consistência 70 e suspensão cerâmica com pH 10.

Palavras-chave: consistência, colagem de barbotina, ardósia, gesso.

ABSTRACT

In the slip casting process, the molds main function is to absorb the water present in the ceramic suspension, by the action of its capillary forces, a phenomenon that promotes the consolidation of particles on its wall, giving rise to the ceramic piece. In the manufacture of plaster molds, the water/plaster ratio (w/p), also called consistency, is the factor that most influences the formation of plaster structures and, as a consequence, their performance during the process of gluing parts. In order to evaluate how the consistency interferes with the characteristics of the ceramic products, molds were produced with commercial raw material, with an average particle diameter of 30.47 µm, varying the w/p ratio in 50, 60, 70 and 80. The particles the plaster powder had an acicular shape, composed essentially of calcium sulfate (CaSO4), with the presence of bassanite and anhydrite being detected. In the characterization of the plaster mold less interlacing of the needle crystals was observed, increased porosity, water absorption and decreased apparent density and mechanical resistance with increased water content in the plaster mixture. The workability analysis showed a longer paste hardening time with increased mold consistency. The study of the rate of bonding of the suspension in the mold showed greater deposition of particles due to the increased variation in the consistency of the plaster mold. The results of the ceramic bodies showed a decrease in porosity and water absorption, an increase in apparent density and mechanical strength with an increase in the consistency of the mold. The increase in pH promoted greater stability of the ceramic suspension, causing the particle bonding rate to decrease, in addition to decreasing the material porosity and water absorption and increasing the apparent density and increasing the mechanical strength of the material. The study, however, shows that the best working condition for obtaining ceramic bodies with slate residue is using the plaster mold with consistency 70 and ceramic suspension with pH 10.

Keywords: *consistency, slip bonding, slate, plaster.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema representativo do processo de colagem de barbotina..... 20
Figura 2 - Fluxograma do processamento por colagem de barbotina 21
Figura 3 - Morfologia característica do sulfato de cálcio hemi-hidratado α..... 27
Figura 4 - Morfologia característica do sulfato de cálcio hemi-hidratado β..... 28
Figura 5 - Variação da temperatura durante a hidratação inicial do gesso..... 31
Figura 6 - A micrografia eletrônica de varredura do gesso..... 37
Figura 7 - Mecanismo de entupimento (*"clogging effect"*) proposto..... 43
Figura 8 - Influência do pH na densidade de cargas superficiais, em suspensões de Al_2O_3 com diferentes forças iônicas 45
Figura 9 - Reação entre a superfície de um óxido metálico e H_2O..... 46
Figura 10 - Esquema da metodologia adotada para realização do trabalho..... 50
Figura 11 - Aparelho Vicat modificado utilizado para determinação do tempo de cura do gesso..... 55
Figura 12 - Curva da distribuição granulométrica para o pó de gesso 57
Figura 13 - Análise morfológica das partículas de pó de gesso hemi-hidratado.... 58
Figura 14 - Análise morfológica da estrutura do pó de gesso di-hidratado..... 59
Figura 15 - Difratograma de raios X do pó de gesso mostrando o refinamento de Rietveld. 61
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras de gesso..... 63
Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura da região de fratura das amostras de gesso..... 65
Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura evidenciando a região de fratura da amostra de gesso..... 68
Figura 19 - Relação entre os tempos iniciais e finais do processo de cura e a variação da consistência para as amostras de gesso 69
Figura 20 - Corpos de provas de gesso utilizados nos testes físicos e mecânicos. 70
Figura 21 - Relação entre porcentagem de poros e a variação da consistência para as amostras de gesso 71

Figura 22 - Relação entre porcentagem de absorção de água e a variação da consistência para as amostras de gesso..... 72
Figura 23 - Relação entre a densidade aparente e a variação da consistência para as amostras de gesso 73
Figura 24 - Relação entre a resistência à compressão e a variação da consistência para as amostras de gesso 74
Figura 25 - Relação da resistência à flexão e a variação da consistência para as amostras de gesso 75
Figura 26 - Curva da distribuição granulométrica do pó de ardósia 76
Figura 27 - Análise morfológica das partículas de ardósia. 77
Figura 28 - Difratograma de raios X para o pó de ardósia..... 79
Figura 29 - Morfologia da parede externa da peça de ardósia produzida com suspensão cerâmica com pH 8,36 e utilizando os moldes confeccionados com consistência (A) 50 (B) 60 (C) 70 e (D) 80 80
Figura 30 - Morfologia da parede interna da peça de ardósia produzida com suspensão cerâmica com pH 8,36 e utilizando os moldes confeccionados com consistência (A) 50 (B) 60 (C) 70 e (D) 80 83
Figura 31 - Morfologia do fundo externo da peça de ardósia produzida com suspensão cerâmica com pH 8,36 e utilizando os moldes confeccionados com consistência (A) 50 (B) 60 (C) 70 e (D) 80 86
Figura 32 - Morfologia do fundo interno das peças de ardósia produzida com suspensão cerâmica com pH 8,36 e utilizando os moldes confeccionados com consistência (A) 50 (B) 60 (C) 70 e (D) 80 88
Figura 33 - Morfologia da parede externa da peça de ardósia produzida com suspensão cerâmica com pH 10 e utilizando os moldes confeccionados com consistência (A) 50 (B) 60 (C) 70 e (D) 80 91
Figura 34 - Morfologia da parede interna da peça de ardósia produzida com suspensão cerâmica com pH 10 e utilizando os moldes confeccionados com consistência (A) 50 (B) 60 (C) 70 e (D) 80 93
Figura 35 - Morfologia do fundo externo da peça de ardósia produzida com suspensão cerâmica com pH 10 e utilizando os moldes confeccionados com consistência (A) 50 (B) 60 (C) 70 e (D) 80 96

Figura 36 - Morfologia do fundo interno da peça de ardósia produzida com suspensão cerâmica com pH 10 e utilizando os moldes confeccionados com consistência (A) 50 (B) 60 (C) 70 e (D) 80 99
Figura 37 - Relação entre a taxa de colagem e a variação da consistência do molde de gesso para as suspensões cerâmicas com pH 8,36 e pH 10 102
Figura 38 - Corpos de provas das peças de ardósia. 103
Figura 39 - Relação entre a porosidade das peças de ardósia e a variação da consistência do molde de gesso para suspensões de ardósia produzidas com pH 8,36 e pH 10 104
Figura 40 - Relação entre a absorção de água das peças de ardósia e a variação da consistência do molde de gesso para suspensões de ardósia produzidas com pH 8,36 e pH 10 106
Figura 41 - Relação entre a densidade aparente das peças de ardósia e a variação da consistência do molde de gesso para suspensões de ardósia produzidas com pH 8,36 e pH 10 107
Figura 42 - Relação entre a resistência à compressão das peças de ardósia e a variação da consistência do molde de gesso para suspensões de ardósia produzidas com pH 8,36 e pH 10 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Influência das impurezas presentes no minério de gipsita nas propriedades do gesso 24
Tabela 2 - Composição química teórica das espécies químicas do gesso 25
Tabela 3 - Diâmetros equivalentes para a amostra de gesso 56
Tabela 4 - Análise química semiquantitativa por FRX para as amostras de pó de gesso 60
Tabela 5 - Quantificação das fases pelo método Rietveld para o gesso 61
Tabela 6 - Diâmetros equivalentes para o pó de resíduo de ardósia 76
Tabela 7 - Resultado de fluorescência de raios X para o resíduo de ardósia..... 78
Tabela 8 - Quantificação das fases pelo método Rietveld para a ardósia. 79

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO **16**

2. OBJETIVOS **18**

2.1. Objetivo Geral **18**

2.2. Objetivos Específicos **18**

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **19**

3.1. Colagem de Barbotina **19**

3.2. Gesso **22**

3.2.1. Gipsita: matéria-prima da obtenção do gesso 22

3.2.2. Aspectos econômicos 22

3.2.3. Características da matéria-prima para a fabricação do gesso 23

3.2.4. Processo de obtenção do gesso 24

3.3. Hidratação do Gesso **29**

3.4. Mecanismo de Formação dos Cristais de Gesso **32**

3.5. Nucleação e Crescimento dos Cristais de Gesso **33**

3.6. Propriedades da Pasta de Gesso **34**

3.7. Propriedades no Estado Endurecido **36**

3.8. Aplicação dos Moldes de Gesso **38**

3.9. Suspensões Cerâmicas **39**

3.9.1. Reologia da suspensão 41

3.9.2. Mecanismos de segregação 42

3.9.3. Densidade de cargas superficiais e pH 44

3.10. Suspensões Cerâmicas de Ardósia **47**

4. MATERIAIS E MÉTODOS **49**

4.1. Amostras **49**

4.2. Metodologia **49**

4.3. Caracterização Física e Química das Materiais Primas 51

4.3.1. Distribuição granulométrica por difração a laser 51

4.3.2. Análise morfológica dos pós 51

4.3.3. Análise química dos pós 51

4.3.4. Análise mineralógica dos pós 51

4.4. Formulações e Preparação dos Moldes de Gesso 52

4.5. Formulações e preparação das suspensões para produção das peças cerâmicas 52

4.6. Avaliação dos Moldes e das Peças Cerâmicas 53

4.6.1. Análise morfológica dos moldes de gesso e das peças cerâmicas por microscopia eletrônica de varredura 53

4.6.2. Testes físicos 53

4.6.3. Testes mecânicos 54

4.7. Trabalhabilidade dos Moldes de Gesso 54

4.8. Taxa de Colagem das Suspensões Cerâmicas nos Moldes de Gesso 55

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 56

5.1. Gesso 56

5.1.1. Distribuição granulométrica 56

5.1.3. Fluorescência de raios X 60

5.1.4. Análise mineralógica 60

5.2. Moldes de Gesso 61

5.2.1. Análise morfológica dos moldes de gesso 61

5.2.2. Trabalhabilidade dos moldes de gesso 68

5.2.3. Ensaios físicos dos moldes de gesso 70

5.2.4. Testes mecânicos dos moldes de gesso 74

5.3. Resíduo de Ardósia 75

5.3.1. Distribuição granulométrica 75

5.3.2. Análise morfológica das partículas 77

5.3.3. Fluorescência de raios X para o pó de ardósia 78

5.3.4. Análise mineralógica do pó de ardósia 78

5.4. Análises das peças produzidas por colagem de barbotina com o resíduo de ardósia 80

5.4.1. Análise morfológica das peças 80

5.4.2. Taxa de colagem das suspensões cerâmicas 101

5.4.3. Ensaios físicos e mecânicos das peças de ardósia 103

6. CONCLUSÕES 110

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA 112

1. INTRODUÇÃO

A colagem de barbotina é usualmente descrita como a consolidação de partículas cerâmicas provenientes de uma suspensão coloidal, através da remoção da parte líquida, por um molde absorvente, normalmente de gesso (REED, 1995).

A fim de entender as características das peças produzidas, não basta apenas realizar o estudo da estabilização da suspensão, é fundamental a análise do efeito provocado pelo molde no processo e nas propriedades finais dos materiais, visto que o molde é parte essencial da cadeia produtiva e suas características afetam a dinâmica do sistema de colagem das partículas em suspensão (PALHARES, 2017).

Atualmente, o gesso é um dos materiais mais utilizados na construção civil, não só no Brasil, mas também em todo o mundo. Esse componente, derivado do mineral gipsita, apresenta várias características para uso; no entanto, o aumento da sua aplicação industrial gera uma grande quantidade de resíduos (CORDÓN; CAGNONI; FERREIRA, 2019).

Segundo Barbosa, Ferraz e Santos (2014), 3% da produção do gesso produzido no Brasil é aplicada na indústria cerâmica na forma de moldes, sendo a matéria-prima mais empregada para essa finalidade, pela capacidade de gerar produtos com elevada porosidade, alta capacidade de absorção de água (RAVENTÓS, 1997), superfície lisa e detalhada, capacidade de moldagem, baixo tempo de sedimentação e pequena expansão dimensional (OCHOA et al., 2018; REED, 1995; CINCOTTO; AGOPYAN; FLORINDO, 1988).

Soares (2005), Coquard et.al (1994), em seus estudos mostraram que o teor de água na mistura, o tamanho de partícula, o tempo de mistura, a temperatura da água e o método de secagem são as variáveis de preparação mais importantes para o processamento dos moldes de gesso.

De acordo com Santos (1983), a relação água/gesso (a/g) utilizada na fabricação do molde deve ser o principal parâmetro a ser considerado na colagem de barbotina. Quanto maior esta relação, maior será a quantidade de poros e, como consequência, maior a taxa de absorção. Moldes com quantidade excessiva de poros devem ser evitados, porque reduzem sua resistência mecânica consideravelmente, formando defeitos no molde. Recomenda-se que não se deve empregar mistura de gesso com mais de 80% de água, pois essa razão de mistura gera peça muito porosa, permeável e com alta fragilidade (RAVENTÓS, 1997).

Assim, entende-se que o efeito da variação da consistência (razão a/g) do molde de gesso é vital na técnica de colagem das partículas cerâmicas em suspensão (barbotina), pois influência diretamente nas propriedades finais do molde. Todavia, compreender se a mudança da consistência afeta as características das peças, possibilita a produção de materiais cerâmicos com melhores características físicas e mecânicas, mostrando que associada à exigência por produtos com maiores valores agregados e mais sustentáveis, está a evolução do conhecimento científico e tecnológico.

Diante disto, este estudo propõe avaliar a influência da consistência do molde de gesso nas propriedades de peças produzidas por colagem de barbotina. Para tanto, foram utilizados moldes de gesso com razão de mistura água/ gesso (consistência) variando em 50, 60, 70 e 80 e uma suspensão coloidal produzida com pó de ardósia, para fabricação de peças cerâmicas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar a influência da variação da consistência do molde de gesso nas propriedades físicas e mecânica das peças cerâmicas produzidas pelo processo de colagem de barbotina.

2.2. Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização física e química das matérias-primas (gesso e pó de resíduo de ardósia) empregadas na produção dos moldes e das peças cerâmicas por colagem de barbotina.
- Produzir moldes de gesso com variação das consistências de 50, 60, 70 e 80 e avaliar as suas propriedades morfológicas, físicas e mecânicas.
- Produzir peças cerâmicas com o resíduo de ardósia utilizando o processo de colagem de barbotina e avaliar as suas propriedades morfológicas, físicas e mecânicas.
- Avaliar a influência da variação do pH da suspensão cerâmica nas propriedades morfológicas, físicas e mecânica das peças fabricadas pela técnica de colagem de barbotina.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

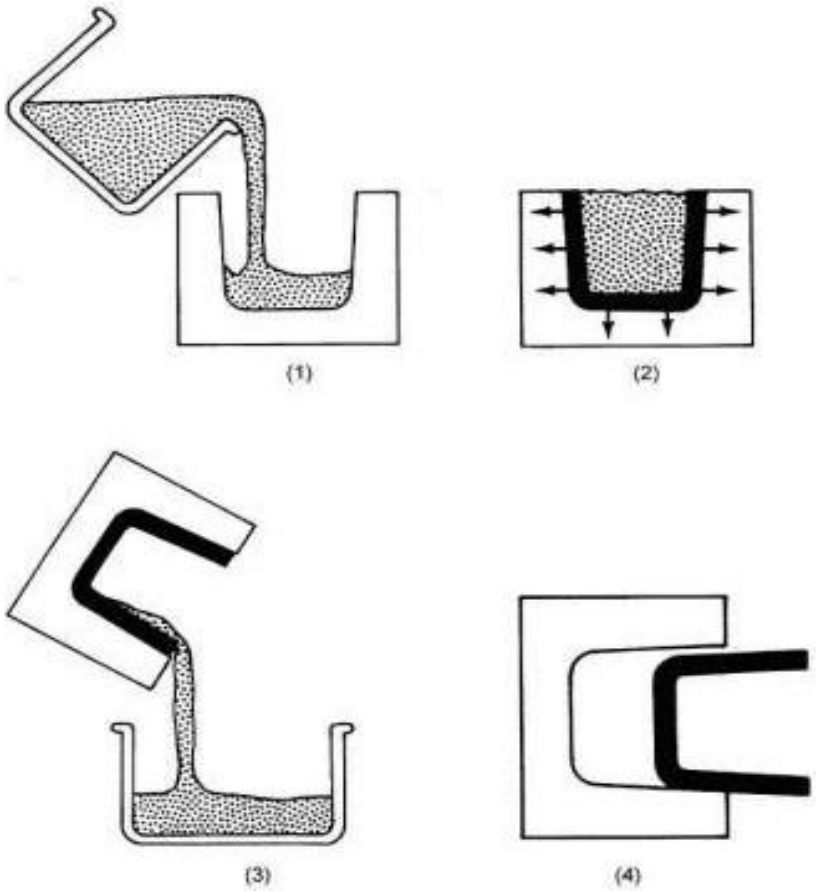
3.1. Colagem de Barbotina

No setor de fabricação cerâmica, vários métodos de processamento empregam suspensões de pós cerâmicos em meio aquoso ou orgânico para a conformação de produtos. Dentre as técnicas atrativas e bem estabelecidas de processamento cerâmico que utilizam suspensões para a produção de determinados tipos de componentes destaca-se a colagem de barbotina (CESCONETO et al., 2014; REED,1995), por ser considerado de baixo custo e simples emprego, além das vantagens de produzir peças de formas complexas, paredes finas e uniformes, bom acabamento superficial e moldes mais baratos (LIMA et al., 2018; XU et al., 2013; CATAFESTA et al., 2007).

A colagem de barbotina adotando moldes de gesso é o método mais tradicional na fabricação cerâmica. Embora a eficiência tecnológica das técnicas de colagem de barbotina empregando moldes de polímeros tenha sido demonstrada para a produção de materiais cerâmicos (LIMA et al., 2018; KRYUCHKOV; NEKLUDOVA, 2015), estudos significativos para melhorar o processo de colagem usando moldes de gesso continuam, uma vez que esse permanece sendo o método mais popular devido ao seu baixo custo de produção (OCHOA et al., 2018).

Reed (1995) descreve o processo como a consolidação de partículas cerâmicas de uma suspensão coloidal, através da remoção da parte líquida, por um molde absorvente, ou seja, a barbotina, parte líquida, é absorvida por meio de um molde poroso, geralmente feito de gesso. Quando a água é filtrada pelo molde por sucção capilar, ocorrem perto da superfície do molde maior concentração e coagulação das partículas da suspensão coloidal, caracterizando um processo semelhante ao que ocorre na filtração. Após a formação da parede com a espessura desejada, conhecida como “torta”, o eventual excedente de suspensão cerâmica pode ser drenado, dando origem à peça a verde, Figura 1. A peça verde é, então, desmoldada e submetida à fase de secagem e, posteriormente, queima para elevação de suas propriedades mecânicas.

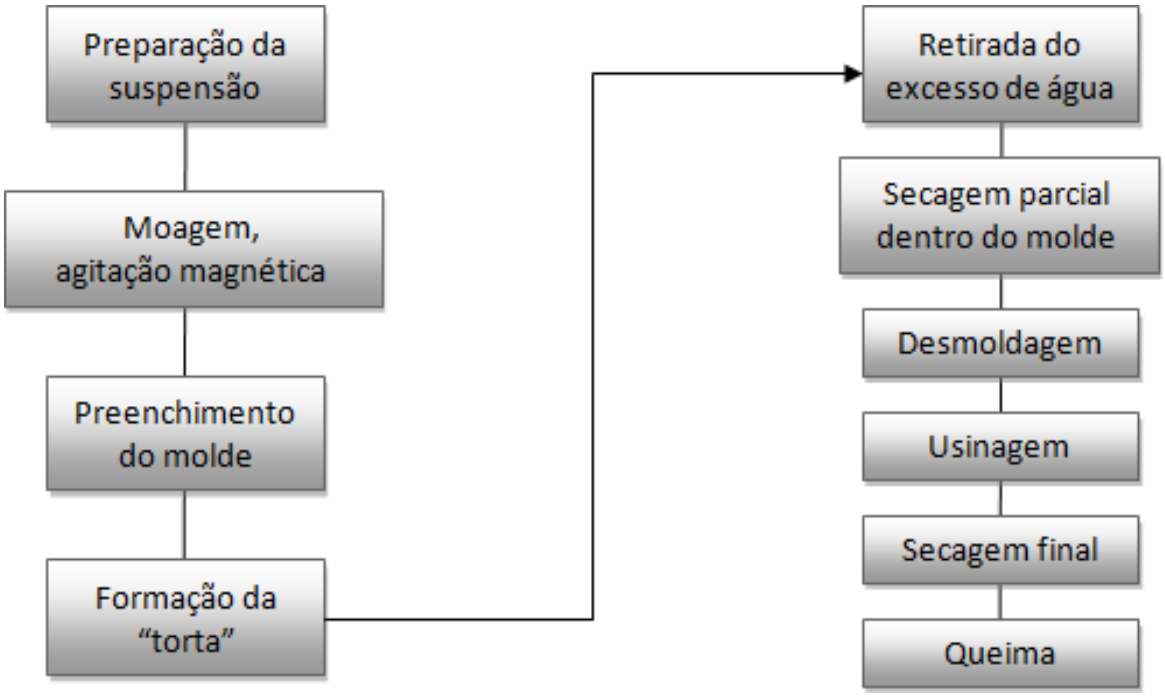
Figura 1 - Esquema representativo do processo de colagem de barbotina.



(1) Introdução da suspensão no molde de gesso.
(2) Absorção de água pelo molde.
(3) Retirada do excesso de suspensão do molde.
(4) Retirada da peça do molde.
Fonte: CALEGARI, 2013.

No entanto, para que as peças cerâmicas produzidas pelo processo de colagem de barbotina apresentem qualidades satisfatórias devem-se seguir rigorosamente os seguintes passos (LAM, 1999; REED, 1995): i) preparação de mistura com material em pó e líquido formando a suspensão denominada barbotina; ii) vazamento da suspensão em molde poroso e absorção pelo molde da parte do líquido da suspensão; iii) Interrupção do processo quando há formação de uma camada suficiente, sendo feito através da retirada do excesso de suspensão da cavidade; iv) secagem do material no molde para manuseio adequado; v) remoção do material do molde; vi) secagem e; vii) sinterização. As etapas citadas acima podem ser observadas no fluxograma da Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma do processamento por colagem de barbotina.



Fonte: REED, 1995.

A formulação da barbotina e a maneira como se efetuará a dispersão do pó na suspensão são fatores que devem ser levados em conta, por acarretarem suspensões cerâmicas com dispersão ineficiente, afetando as propriedades finais das peças e levando a produção de materiais defeituosos (CATAFESTA et al., 2007; LIMA et al., 2018). Outros parâmetros tais como a reologia durante o preenchimento do molde, a velocidade da colagem, a densidade e a força de rendimento da colagem, o fluxo do escoamento, a contração e a desmoldagem da peça do molde, a força e resistência mecânica do produto retirado e o acabamento da superfície de corte devem ser considerados no controle do processo de colagem (REED, 1995). Segundo Xu et al., (2013) ligantes, dispersantes e plastificantes podem ser empregados como meio de controle da viscosidade da suspensão cerâmica.

Vale ressaltar que a quantidade de água na suspensão influencia a velocidade de deposição das partículas na parede do molde, sendo que quanto maior o percentual de água na suspensão mais demorado é o processo, portanto, quanto maior a viscosidade da suspensão maiores são as velocidades de deposição (OCHOA et al., 2018).

3.2. Gesso

3.2.1. Gipsita: matéria-prima da obtenção do gesso

A gipsita é o mineral básico empregado na obtenção do gesso. Seu constituinte principal é o sulfato de cálcio di-hidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Em geral, a gipsita natural é muito solúvel, possuindo granulação fina a média, densidade 2,35 g/cm³, índice de refração 1,53 e sua cor pode variar entre incolor, branca, cinza, amarronzada, dependendo das impurezas presentes nos cristais. A sua composição química média contém 32,5% de CaO, 46,6% de SO_3 e 20,9% de H_2O (JOHN; CINCOTTO, 2007; BALTAR; FREITAS, 2012).

A denominação gipsita é a mais adequada ao mineral em estado natural, enquanto que denominação gesso é mais apropriada para o produto calcinado (JOHN; CINCOTTO, 2007).

O mineral gipsita também pode ser obtido como um subproduto de processos de obtenção dos ácidos fosfórico, fluorídrico e cítrico e da dessulfurização de gases gerados em termelétricas movidas a carvão vegetal e carvão mineral. Entretanto, no Brasil e em outros países esse tipo de gipsita enfrenta restrições na utilização para produção de moldes e de pré-moldados (BALTAR; FREITAS, 2012).

A gipsita é utilizada na forma natural ou calcinada (gesso). Na forma natural é muito usada na agricultura e na indústria de cimento. Enquanto que na forma de gesso é utilizada na construção civil e na indústria cerâmica. Atualmente, a gipsita na forma calcinada é um dos materiais mais utilizados no setor industrial. Esse componente apresenta várias características que torna o seu uso uma alternativa econômica atraente, no entanto, o aumentado de sua aplicação gera grande quantidade de resíduos, associada às características físicas que exigem uma manipulação de trabalho e aplicação de curto tempo (tempo de ajuste rápido), promovendo ainda mais desperdício do material (CORDÓN; CAGNONI; FERREIRA, 2019).

3.2.2. Aspectos econômicos

O mineral gipsita é abundante na natureza existindo jazidas em muitos países. Segundo a U.S.Geological Survey, a China destaca-se como maior

produtora mundial com 32% do total. O Brasil, com 2,2%, é o maior da América do Sul, colocando-se no ranking dos 15 maiores do mundo. A indústria de cimento é responsável pela maior demanda mundial de gipsita (MMM, 2019).

No estado de Pernambuco, responsável por 97% da produção de gipsita do país, encontra-se o polo gesseiro do Araripe organizado em forma de Arranjo Produtivo Local – APL, reunindo em um só cluster aproximadamente 800 empresas das quais 140 indústrias de calcinação, 49 mineradoras e cerca de 600 empresas fabricantes de produtos pré-moldados de gesso, cuja governança e gestão são exercidas pelo SINDUSGESSO (2019). Outros estados produtores são o Maranhão (1,5%), Ceará (0,8) e Tocantins (0,7%) (MMM, 2019).

O saldo do comércio exterior de gesso, em 2016, permaneceu deficitário (US$ 18,3 milhões). As chapas não ornamentadas (drywall) são as mais representativas com participação da ordem de 55%. A Espanha é o principal fornecedor ao Brasil (MMM, 2019).

A utilização de gesso no Brasil pode ser comprometida pelas restrições ambientais ao uso da lenha nativa como principal fonte de energia para a calcinação da gipsita e pelo ao alto custo logístico. Entretanto, o Polo gesseiro do Araripe aguarda a implantação da Ferrovia Transnordestina, projeto que visa criar uma malha ferroviária de 1.728 km, que permitirá a ligação das regiões produtoras aos portos de Suape em Pernambuco e Pecém no Ceará, o que irá facilitar o escoamento da produção com custos mais reduzidos (MMM, 2019).

Segundo informações do Sindugesso (2019) as principais fontes de resíduos de gesso na construção são as atividades de revestimento (88%), as chapas de gesso acartonado (8%) e os componentes pré-moldados (4%), sendo estimada uma massa de 120 mil toneladas por ano na Grande São Paulo que, se devidamente gerenciada, poderia minimizar o consumo de gipsita em 32.700 toneladas por ano.

3.2.3. Características da matéria-prima para a fabricação do gesso

A viabilidade de aplicação de um mineral em escala industrial é, em geral, estabelecida pelas propriedades físicas e químicas da rocha que o contém. Essas características estão relacionadas à morfologia e às dimensões dos cristais, à estrutura cristalina, e ao teor e à natureza das impurezas presentes na rocha, sendo

direcionadas pelas indústrias que utilizam o mineral como matéria-prima para os seus produtos. (ANGELERI; CARDOSO; SANTOS, 1982).

De acordo com John e Cincotto (2007), para o uso do gesso em aplicações como para construção civil, todas as impurezas são indesejáveis por diminuírem a quantidade de hemi-hidratos e anidritas no material, estruturas que são responsáveis pelas características aglomerantes do gesso. Portanto, a presença de certas impurezas, dependendo de seus teores, pode afetar algumas propriedades do material, como a resistência mecânica, a consistência, o tempo de pega e sua estabilidade (Tabela 1). Segundo o estudo de Angeleri, Cardoso e Santos (1983) a quantidade de impurezas no minério de gipsita é de, no máximo, 15%, com teores máximos de 0,03% de cloretos alcalinos, de 0,03% sulfatos hidratados e de 2% de montmorillonita.

Tabela 1 - Influência das impurezas presentes no minério de gipsita nas propriedades do gesso.

Mineral	**Espécies**	**Propriedade**
insolúveis em água	silicosos, calcário,dolomito, anidrita, argilo-minerais	Redução da resistência mecânica do material hidratado
solúveis em água	halita - NaCl, silvita - KCl	Alteram a temperatura de calcinação, a consistência e tempo de pega das pastas no estado fresco
hidratados	sais de sulfatos e montmorillonita	Proporcionam instabilidade no produto final, por poderem absorver água após o endurecimento

Fonte: JOHN; CINCOTTO, 2007.

3.2.4. Processo de obtenção do gesso

O gesso comercial é obtido pela calcinação da gipsita natural ou da gipsita obtida a partir de subprodutos de processos químicos em fornos industriais, sob pressão atmosférica, em temperaturas entre 100 °C e 300 °C (JOHN; CINCOTTO, 2007). O produto final (gesso) é constituído essencialmente por sulfato de cálcio hemi-hidratado ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$), anidritas solúveis e insolúveis ($CaSO_4$) e sulfato

de cálcio di-hidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (YU *et al.* 2011; AMATHIEU *et al.* 1988). A composição química teórica para o gesso comercial é apresentada na Tabela 2 (JOHN; CINCOTTO, 2007).

Tabela 2 - Composição química teórica das espécies químicas do gesso.

Sulfatos	**Fórmula**	**Massa Molecular (g/mol)**	**Composição (%)**			**Relação CaO/SO_3**
			H_2O	**CaO**	**SO_3**	
Anidrita	$CaSO_4$	136,14	0	41,19	58,81	0,7
Hemi-hidratado	$CaSO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$	145,15	6,20	38,63	55,15	0,7
Di-hidratado	$CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$	172,17	8,03	37,88	54,08	0,7

Fonte: JOHN; CINCOTTO, 2007.

As etapas de produção de gesso comercial, a partir da gipsita natural envolve as atividades de extração do minério (gipso, ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)), realizada, normalmente, a céu aberto, britagem, moagem grossa e estocagem com homogeneização, secagem, calcinação, moagem fina e embalagem (JOHN; CINCOTTO, 2007).

A calcinação do minério de gipsita consiste na desidratação térmica do sulfato de cálcio di-hidratado ($CaSO_4.2H_2O$), cujo material resultante é composto por formas variadas de sulfatos de cálcio hidratados e não hidratados, os quais se distinguem pelas suas formas cristalinas e por reatividades distintas, cuja formação depende das condições sob as quais o processo de calcinação é desenvolvido (JOHN; CINCOTTO, 2007). Ainda segundo John e Cincotto (2007), a desidratação térmica do sulfato de cálcio di-hidratado forma os compostos hemi-hidrato ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, Equação 1), anidrita III ($CaSO_4 \cdot \varepsilon H_2O$, Equação 2) e anidrita II ($CaSO_4$, Equação 3) em menores proporções.

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{< 180\ °C} CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \quad \textbf{(Equação 1)}$$

Gipsita — Hemi-hidratado

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{< 300\ °C} CaSO_4 \cdot \varepsilon H_2O + (1-\varepsilon)H_2O \quad \textbf{(Equação 2)}$$

Gipsita — Anidrita III

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{> 300\ °C} CaSO_4 \cdot H_2O + H_2O \quad \textbf{(Equação 3)}$$

Gipsita — Anidrita II

3.2.4.1. Hemi-hidrato de sulfato de cálcio

A primeira espécie química formada no processo de desidratação da gipsita é o hemi-hidrato de sulfato de cálcio (Equação 1), dependendo do processo de obtenção esta espécie pode apresentar duas formas polimórficas distintas: os hemi-hidratos α e β (ERBS et al., 2018; GARTNER, 2009; SANTOS, 1983). Estas duas formas polimórficas (α e β) apresentam características específicas diferentes que serão discutidas abaixo, sendo de difícil diferenciação experimental entre elas (ANGELERI; CARDOSO; SANTOS, 1983).

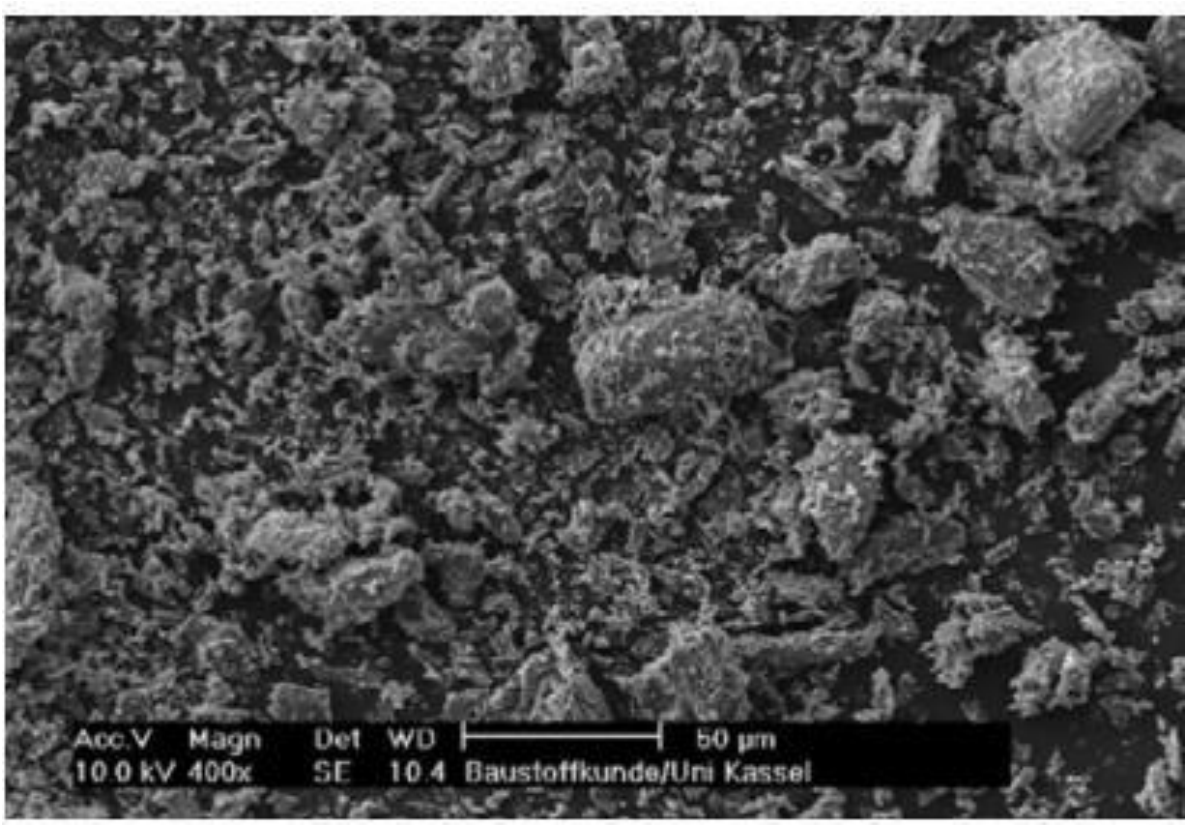
O hemi-hidrato - α é produzido em ambiente sob pressão de vapor de água saturado, em autoclaves, proporcionando uma liberação mais lenta da água de cristalização e uma maior uniformidade na desidratação. Possui cristais bem formados nas formas prismáticas e aciculares resultando em um material mais homogêneo (BALTAR; FREITAS, 2012). Como consequência, o produto obtido com este tipo de gesso apresenta maior resistência mecânica e menor consistência. Sendo que, essa última característica possibilita a trabalhabilidade da mistura com uma menor relação água/gesso (a/g). A morfologia das partículas de hemi-hidrato - α são compostas por cristais romboédricos, com características idiomórficas uniformes (Figura 3) (SINGH; MIDDENDORF, 2007).

Figura 3 - Morfologia característica do sulfato de cálcio hemi-hidratado α.

Fonte: SINGH; MIDDENDORF, 2007.

O hemi-hidrato - β é gerado sob pressão atmosférica com uma liberação da água de cristalização rápida, proporcionando a formação de cristais irregulares, fraturados e porosos (ANGELERI; CARDOSO; SANTOS, 1983; CINCOTTO; AGOPYAN; FLORINDO, 1988; GREEN, 1983). Este tipo de gesso é usado na indústria da construção civil, indústria cerâmica e indústria de modelagem. Dentre os tipos de gesso β, destacam-se os de fundição e os de revestimento manual (diferenciados pelo tempo de pega), sendo ambos produzidos no Brasil sem a adição de aditivos químicos (BALTAR; FREITAS, 2012). Essa espécie é composta por partículas formadas por pequenos cristais com orientações variadas. As faces cristalográficas não são uniformes e possuem fissuras e poros (Figura 4) (LEWRY; WILLIAMSON, 1994).

Figura 4 - Morfologia característica do sulfato de cálcio hemi-hidratado β.



Fonte: SIGH; MIDDENDORF, 2007.

Os hemi-hidratados alfa e beta possuem pequenas diferenças com relação ao comportamento durante o processo de hidratação, entre elas pode-se citar: o período de indução do alfa-hemidrato é mais curto quando comparado ao beta-hemidrato, que como consequência se hidrata mais rápido devido à sua área superficial (SINGH; MIDDENDORF, 2007).

3.2.4.2. Anidrita III

A anidrita III, ou anidrita solúvel, é o produto obtido na etapa intermediária entre os hemi-hidratos e a anidrita II, cuja reação de transformação é representada pela Equação 2 e sua fórmula $CaSO_4 \cdot \sum H_2O$ indica que o constituinte possui um teor pequeno de água de cristalização variável entre $0,06 < \sum < 0,11$. A anidrita III é instável, altamente reativa e facilmente hidratada, podendo ser revertida em hemi-hidrato com a própria umidade do ar (JOHN; CINCOTTO, 2007).

No processo de fabricação do gesso, a etapa de estabilização do material é o período de transformação da anidrita III em hemi-hidrato, que pode ocorrer em até 12 horas em um ambiente com 80% de umidade relativa (UR) (JOHN; CINCOTTO, 2007). Entretanto, mesmo após a fase de estabilização, um pequeno percentual de anidrita III pode estar presente no gesso, agindo como acelerador de pega (JOHN; CINCOTTO, 2007).

3.2.4.3. Anidrita II

A anidrita II ($CaSO_4$) ou anidrita insolúvel, cuja reação de transformação é representada pela Equação 3, é produzida pelo aquecimento da gipsita em temperatura de 300 °C para formar o hemi-hidrato-α e 350 °C para formar o hemi-hidrato-β (gesso de construção) (JOHN; CINCOTTO, 2007).

Vale ressaltar que, quando obtida em temperaturas superiores a 350 ºC a anidrita II é denominada de anidrita supercalcinada e possui baixa reatividade podendo levar até sete dias para se hidratar. O processo de hidratação da anidrita II só ocorre na presença de duas moléculas de água, levando a diminuição na porosidade do gesso e, como consequência, aumento na resistência mecânica e na dureza do material (JOHN; CINCOTTO, 2007).

3.3. Hidratação do Gesso

O gesso quando exposto à ação da água forma uma pasta homogênea, consistente e trabalhável, entretanto, depois de um curto período de tempo, apresenta perda de consistência e ganho de viscosidade. Esse ganho de viscosidade e o endurecimento são fenômenos que ocorrem durante o processo de hidratação do gesso (GARTNER, 2009; SOARES, 2005).

A hidratação do gesso começa com a dissolução do hemi-hidrato formando uma solução com íons Ca^{2+} e SO_4^{2-}. Posteriormente, quando a solução está saturada ocorre à precipitação dos cristais de di-hidrato, na forma de agulhas, proporcionado dessa forma o endurecimento da pasta de gesso (SINGH; MIDDENDORF, 2007; KARNI; KARNI, 1995).

Na etapa de hidratação, o hemi-hidrato e a anidrita recuperam a quantidade de água perdida no processo de calcinação, regenerando o sulfato de cálcio di-

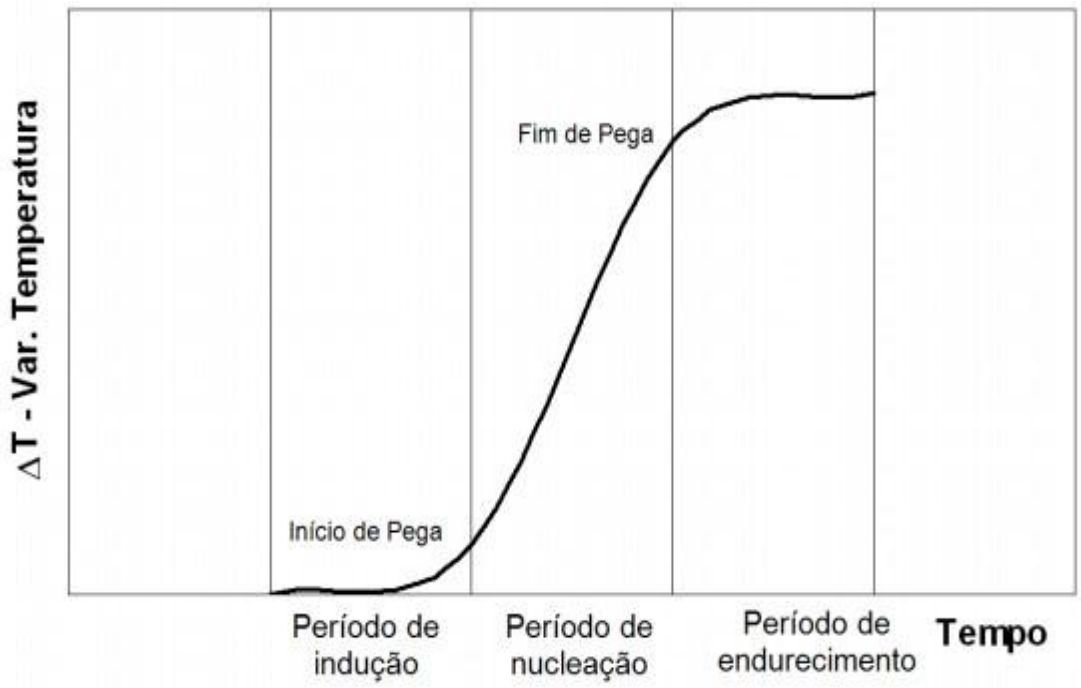
hidratado, conforme demonstrado na Equação 4. A reação é exotérmica e o calor liberado durante o processo, chamado de calor de hidratação, é um parâmetro adotado para estimar a qualidade e a velocidade da reação no gesso. Entretanto, as velocidades das reações são diferentes, sendo mais rápida para a anidrita III e mais lenta para o hemi-hidrato. Portanto, de acordo com as velocidades de reações pode-se afirmar que a pega inicial depende do constituinte de pega mais rápida e o endurecimento do mais lento (JOHN; CINCOTTO, 2007).

$$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 3900 \text{ cal/mol} \qquad \textbf{(Equação 4)}$$

O processo de hidratação do gesso pode ser demonstrado pela curva de variação da temperatura em função do tempo (Figura 5). Observa-se que existem três períodos bem distintos: período de indução, período de nucleação e o período de endurecimento (SINGH; MIDDENDORF, 2007).

Na etapa de indução ocorre o início da hidratação sem a presença de reações químicas, indicando que a solução ainda está em equilíbrio. O final desta etapa acontece com o início da pega, onde começa a elevação da temperatura da pasta. Na etapa de nucleação ocorre um aumento brusco da temperatura, com consequente aumento da cinética da reação até atingir o fim da pega. Na etapa de endurecimento ocorre a estabilidade da temperatura, indicando que velocidade das reações de hidratação é lenta (BARDELLA, 2011).

Figura 5 - Variação da temperatura durante a hidratação inicial do gesso.



Fonte: SINGH; MIDDENDORF, 2007.

De acordo com Ochoa et al., (2018), Soares (2005), Angeleri; Cardoso; Santos, (1983), Coquard; Boistelle, (1991) e Coquard *et al.* (1994) existem alguns fatores que influenciam o processo de hidratação e, consequentemente, a propriedade mecânica do molde de gesso. Entre esses fatores pode-se citar:

- Relação água/gesso: a diminuição da relação água/gesso promove menor tempo de pega do sistema, decorrente do maior número de núcleos de cristalização de di-hidrato por volume. Água em excesso dificulta a saturação;

- Tempo de mistura: o aumento do tempo de mistura faz com que os núcleos de cristalização sejam criados de forma mais rápida. Com isso, surgem mais núcleos por unidade de volume, diminuindo o tempo de pega;

- Temperatura: maiores temperaturas levam ao aumento da solubilidade, pela maior difusão dos íons, isso gera redução do tempo de pega. No entanto, em temperaturas acima de 50 °C a solubilidade do hemidrato em relação ao di-hidrato diminui, elevando assim o tempo de pega do material;

- Uso de inibidores e aceleradores: com intuito de controlar o tempo de pega, substâncias químicas podem ser adicionadas ao gesso. Os aceleradores aumentam a solubilidade do hemidrato, ao passo que os inibidores favorecem a formação dos núcleos de cristalização;

- Adição de gipsita: o mineral gipsita inserido na sua forma natural age como acelerador do tempo de pega da pasta de gesso;

- Presença de impurezas: a presença de impurezas no gesso ou na água de mistura acelera o tempo de pega, por atuarem como núcleo de cristalização para as partículas de di-hidrato;

- Tamanho de partícula: partículas menores resultam no aumento da área específica e, com isso, aumento na taxa de hidratação, acelerando o tempo de pega.

3.4. Mecanismo de Formação dos Cristais de Gesso

Na fase inicial da etapa de formação dos cristais de gesso os núcleos do hemidrato se formam na superfície do cristal do di-hidrato. Portanto, o crescimento dos núcleos forma os cristais do hemidrato e estes cristais crescem paralelamente ao eixo da seção da partícula de gipsita primária. Além disso, com o crescimento dos cristais de hemidrato, ocorre simultaneamente a reação de desidratação da gipsita em meio aquoso e este fenômeno acontece da superfície do grão de gipsita para seu interior. Verifica-se ainda que durante o crescimento dos cristais de hemidrato ocorre a dissolução completa dos cristais do di-hidrato residuais. Vale ressaltar que, o mecanismo de desidratação de monocristais de gipsita inicia-se em temperaturas superiores a 117 °C, pois acima desta temperatura a superfície da gipsita se torna mais solúvel que o hemidrato (SATAVA, 1974).

Quando um cristal pequeno de gipsita, com tamanho em torno de 1 mm, é formado não ocorre a dissolução completa do cristal primário, o que leva a formação de um cristal compacto de hemidrato (SATAVA, 1971; 1974). Nesse método, deve-se levar em consideração apenas a reação de desidratação da gipsita em meio aquoso, visto que cristais de gesso podem ser gerados. Ressaltando que, as características da microestrutura dos cristais de gesso, tais como morfologia e tamanho, propriedades da matriz e da estrutura do poro são fatores que impactam nas suas propriedades físicas e mecânicas (BAOHONG GUAN, 2010).

O processo de cristalização em solução é complexo e envolve vários estágios para formação dos cristais que inclui a preparação das soluções supersaturadas, a formação dos núcleos dos embriões, o crescimento dos cristais e a recristalização. Cada uma destas etapas é influenciada pela cinética global do processo de

cristalização. Sendo que, a cinética depende das seguintes variáveis de processo: temperatura, o grau de supersaturação da solução, o nível de agitação, a composição da fase líquida e a natureza e o teor das impurezas presentes na solução (SATAVA, 1974).

3.5. Nucleação e Crescimento dos Cristais de Gesso

De acordo com Bernstein (2008), o processo de nucleação envolve o desenvolvimento dos agregados de moléculas estáveis, que excederam um tamanho crítico. Portanto, o núcleo cristalino começa a crescer quando ocorre a incorporação de outras moléculas no cristal em formação. Sabe-se que, a velocidade de crescimento do cristal é diretamente proporcional à saturação e inversamente proporcional à viscosidade da solução. Assim, o aumento da viscosidade faz com que a troca de matéria entre a fase líquida e a superfície do cristal se torne mais difícil, portanto, o seu crescimento será mais lento. No processo de cristalização grandes cristais são formados, em geral, pelas ligações entre os cristais pequenos. A velocidade de formação do núcleo e de crescimento dos cristais são fatores que influenciam diretamente na cinética, sendo que a relação entre esses dois fatores afeta o tamanho e a forma dos cristais. Normalmente, cristais grandes são formados quando há perda de calor lenta, enquanto que a perda de calor rápida forma cristais menores.

O grau de saturação do sistema promove variação da estrutura cristalina decorrente do processo de cristalização. Sendo que a temperatura é um fator significativo que interfere no efeito da cristalização de um sistema polimórfico. Enquanto que a interface, o solvente, o pH e os aditivos são classificados como fatores secundários que influenciam o mecanismo de cristalização (BERNSTEIN, 2008).

A formação do núcleo do cristal inclui a relação entre o grau de supersaturação da solução e o número de núcleos gerados por unidade de volume e de tempo, ou seja, a taxa de formação dos núcleos. A Equação 5 apresenta a taxa de formação dos núcleos:

$$r_N = \frac{1}{V}\frac{dN}{dt} \qquad \textbf{(Equação 5)}$$

Onde N é o número de núcleos, t o tempo e V o volume da solução, no qual acontece a cristalização.

A elevação do grau de saturação da solução (relação de água e gesso) gera aumento da taxa de formação dos núcleos e crescimento do seu tamanho. O grau de agitação e a presença de impurezas na solução são outros fatores que podem interferir na taxa de formação dos núcleos (BERNSTEIN, 2008).

A crescente difusão das partículas até a superfície do cristal e a incorporação destes na sua rede da estrutural são os dois principais processos que envolvem o crescimento dos cristais. O processo de incorporação pode ser dividido nas seguintes etapas: adsorção das partículas na superfície, processo de migração ao longo da superfície e, por fim, sua incorporação à rede do cristal (VOLMER, 1939). Portanto, pode-se observar que a taxa de crescimento dos cristais pode ser influenciada pelos mesmos fatores que abrangem o processo de nucleação (BERNSTEIN, 2008).

Segundo Schmitz e Tavares (2009), Coquard et al., (1994) e Angeleri; Cardoso; Santos (1983) a relação água e gesso (a/g) é o fator que mais afeta a taxa de crescimento da microestrutura e o tamanho dos cristais. No caso de uma baixa relação a/g têm-se a formação de muitos núcleos, assim o seu crescimento é rápido e cristais menores e mais numerosos por unidade de volume são produzidos. No caso de uma alta relação de a/g poucos núcleos são gerados, uma menor quantidade de cristais maiores é formada, decorrentes da taxa de crescimento lenta. As propriedades mecânicas do gesso após o processo de pega são afetadas por esses fatores, uma vez que, as microestruturas originadas por cristais pequenos são mais densas, enquanto as produzidas por cristais grandes são mais porosas e menos resistentes.

3.6. Propriedades da Pasta de Gesso

As propriedades da pasta de gesso podem ser avaliadas pelo tempo necessário para a solidificação do gesso, denominado de “pega da pasta”. O início de pega ocorre no instante em que os elementos anidros do gesso se hidratam, originando os primeiros cristais. O fim de pega é determinado pelo momento em que a hidratação dos componentes anidros atinge o incremento máximo de

temperatura das reações de hidratação. Estes processos estão demonstrados na Figura 5 (JOHN; CINCOTTO, 2007).

O início da pega do gesso é afetado essencialmente pelos hemi-hidratados, constituintes de reações mais rápidas, já o endurecimento da pasta tem sua dependência relacionada às anidritas II, constituintes de reações mais lentas. A hidratação da anidrita II leva preenchimento dos vazios entre os cristais hidratados dos hemi-hidratos. Esse fenômeno impede a retração por secagem e a fissuração do material (JOHN; CINCOTTO, 2007).

A pega e o endurecimento das pastas de gesso podem ser influenciados pelos seguintes fatores (JOHN; CINCOTTO, 2007; ANTUNES; JOHN, 2000; KARNI; KARNI, 1995):

a) Presença de Impurezas: o teor de impurezas contido no minério de gipsita como algumas espécies químicas de sais solúveis, pode mudar o tempo de pega do material, portanto a suas quantidades devem ser controladas antes que o minério seja levado para a etapa de fabricação do gesso.

b) Fração dos Constituintes: as frações dos constituintes do gesso distintas mudam o tempo de pega do material, decorrente das diferentes velocidades de reação. O tempo de pega do material é acelerado pela anidrita III, enquanto há retardamento da pega do gesso pela anidrita II, de lenta hidratação lenta.

c) Relação Água/Gesso: a razão a/g é a proporcionalidade da quantidade água que promove a trabalhabilidade necessária ao manuseio do gesso. Geralmente, quanto menor essa relação, mais rápida é a pega do material. Sendo que a quantidade de água empregada depende da forma, finura, superfície específica e distribuição dos grãos de gesso. Essa relação é explicada pelo fato de que quanto maior a superfície específica, mais rápida a dissolução e menor o período de indução do material, decorrente da maior a área de reação, em consequência, têm-se o início de pega mais rápido.

d) Aditivos: os aditivos podem ser empregados nas pastas de gesso para alterar seu mecanismo de hidratação. Usualmente, as propriedades das superfícies dos cristais são alteradas pela presença dos aditivos, mudando o processo de nucleação, crescimento de cristais e cinética das reações de

hidratação, levando ao surgimento de uma morfologia diferenciada, no arranjo e na forma dos cristais na forma hidratada. Como forma de monitorar a trabalhabilidade da pasta de gesso pelo controle da cinética das reações de hidratação, aditivos aceleradores e retardadores de pega podem ser empregados. Por meio da elevação da solubilidade das fases anidras e da geração de núcleos de cristalização os aditivos aceleradores de pega agem no mecanismo de hidratação das pastas de gesso, acelerando a cinética das reações de hidratação, diminuindo o tempo de indução da pasta; e aumentando o tempo de pega do material.

e) Mistura: o gesso quando misturado com a água, adquire um caráter fluido, esse comportamento altera lentamente para uma consistência bastante gelatinosa e no estágio final, endurece. A mistura é realizada até o ponto em que o gesso começa a mudar de um fluido para uma massa plástica cremosa. A agitação constante da massa plástica impede-se o assentamento dos cristais, e assim impossibilita a formação de moldes com resistência mecânica e porosidade desigual em todo o conjunto de gesso. Além disso, também ajuda a diminuir a formação de bolhas, que fragilizam um grande número de moldes por serem causadores de tensões e diminuem sua resistência mecânica.

3.7. Propriedades no Estado Endurecido

No estado endurecido do gesso as propriedades físicas e mecânicas são afetadas diretamente pela porosidade e forma de entrelaçamento dos cristais, que levam à formação da microestrutura do material (LEWRY; WILLIAMSON, 1994).

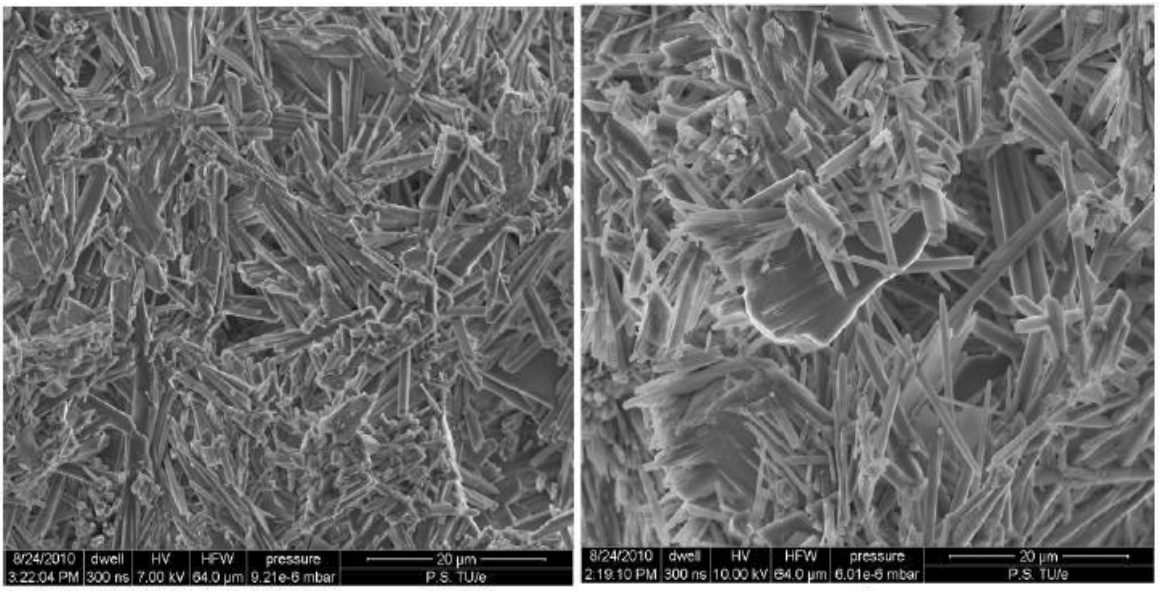
Ainda segundo Lewry e Williamson (1994) a resistência mecânica do gesso é afetada pelo tamanho, pela forma dos cristais, pela força de ligação entre os cristais, pelas impurezas presentes (que proporcionam a formação de cristais com maior dureza ou com predisposição a fraturas) e pela porosidade da estrutura devido ao excesso da água de mistura. A porosidade está relacionada com a água que não foi consumida na fase de hidratação do gesso, este excesso de água quando evaporada leva a formação de porosidade no material, afetando dessa forma a trabalhabilidade da pasta. Normalmente, uma trabalhabilidade considerável da

pasta é alcançada quando teores de água superiores a 50% da massa do gesso são empregados (JOHN; CINCOTTO, 2007).

A microestrutura da pasta de gesso endurecida é determinada pela formação de um sólido altamente poroso com grande área superficial interna, constituída pelo intertravamento dos cristais em formas de agulhas ou placas (RIDGE, 1960). Fatores como a distribuição do tamanho das partículas, as impurezas e o uso de aditivos interferem na nucleação e crescimento dos cristais de gesso (KARNI; KARNI, 1995; LEWRY; WILLIAMSON, 1994).

De acordo com Yu e Brouwers (2011) a resistência mecânica do gesso está relacionada com a formação dos cristais e o vínculo entre eles. Para os autores a quantidade de água influencia na carga que o material suporta, uma vez que altera a formação dos cristais de gesso e as ligações existentes entre eles, como pode ser observado nas Figuras 6a e 6b.

Figura 6 - A micrografia eletrônica de varredura do gesso.



(a) Produzido com relação a/g 0,65

(b) Produzido com relação a/g 0,80.

Fonte: YU; BROUWERS, 2011.

Karni e Karni (1995) demonstraram que a resistência mecânica do gesso endurecido é modificada pela relação a/g. Os autores concluíram que a maior quantidade de água utilizada na mistura leva a formação de pastas mais porosas. Como esses poros são concentradores de tensões, ocorre a diminuição das

propriedades mecânicas do material. Ainda para os autores a resistência do gesso com o tempo é aumentada, dependendo das condições ambientais. Ele pode atingir níveis máximos entre os 14 e 28 dias de idade. Outro fator importante é a diminuição da resistência do gesso pela sua capacidade de absorver umidade, dependendo das condições de aplicação do material, esse fenômeno deve ser levado em consideração.

3.8. Aplicação dos Moldes de Gesso

Gholami e Khakpour (2018) avaliaram os efeitos da relação entre gesso e água nas propriedades físicas e mecânicas dos moldes fabricados, incluindo densidade, porosidade aparente, fluidez, resistência à flexão e taxa de colagem. Para a medição da taxa de colagem foram utilizadas, suspensões contendo nanopartículas de alumina (35% em massa de sólido), Tiron ($C_6H_4Na_2O_8S$) e poli(álcool vinílico) (PVA) como dispersante e aglutinante, respectivamente. Os resultados revelaram que a densidade e a resistência à flexão diminuíram com o aumento da relação água/gesso, enquanto a porosidade e a taxa de colagem aumentaram com o aumento da consistência do molde.

Ochoa et al., (2018) em seu estudo, sobre variação da consistência do molde de gesso para colagem de barbotina na produção de louças sanitária, demonstraram que à medida que a relação água/gesso foi aumentada a morfologia dos cristais de gesso foi modificada para agulhas grandes, promovendo um aumento na porosidade do molde em até 11%. Isso propiciou um aumento na taxa de colagem em até 8% sem alterar as propriedades da peça final. Segundo esses autores, no setor industrial de louças sanitária é comumente utilizada a relação água/gesso de 66 a 82 partes de água/100 partes de gesso (em massa), para fabricação dos moldes.

Wahab et al., (2017) mostraram o efeito da variação da consistência do molde na resistência à flexão e absorção de água. Nesse estudo, os moldes foram submetidos à análise química por difração de raios X (DRX), para se determinar a fase cristalina majoritária presente no material. Posteriormente, as amostras foram preparadas seguindo a relação água/gesso de 50, 60 e 70. Os resultados mostraram que quanto maior a relação água/gesso maior percentual de porosidade

e absorção de água. No entanto, ocorreu uma relação inversa em relação à resistência à flexão.

Barbosa, Ferraz e Santos (2014), em seu trabalho sobre caracterização do gesso industrial, realizaram ensaios para verificação da porosidade e a resistência mecânica do material em função das diferentes razões água/gesso. Além disso, foi determinada a trabalhabilidade da pasta com moldes variando a consistência em 50, 60 e 70. O estudo mostrou que quanto maior a quantidade de água maior o intervalo de tempo necessário para saturar a solução. Assim, o aumento da relação água/gesso diminui a taxa de reação e eleva o tempo de pega, além de aumentar a quantidade de poros e diminuir a resistência mecânica do molde.

3.9. Suspensões Cerâmicas

A fabricação de peças cerâmicas pelo método de colagem de barbotina envolve o emprego de pós-finos (geralmente < 1 μm), de tal forma que as forças superficiais das partículas promovem impacto nas propriedades das suspensões, por utilizarem alta porcentagem de sólidos em sua formulação e requererem estabilidade eficiente para que os materiais oriundos do processo apresentem propriedades químicas, físicas e mecânicas apropriadas a sua aplicação (PALHARES, 2017).

O emprego de matéria-prima na forma de material particulado para produção de materiais cerâmicos é um método de superar as limitações de processamento para conformação de corpos cerâmicos a verde. O uso de materiais particulados no processo não é trivial, pois o sistema pode ser influenciado pelas forças superficiais entre as partículas, levando a aglomeração e gerando heterogeneidade microestrutural em decorrência do comprometimento da estabilidade da dispersão coloidal (PALHARES, 2017).

A dispersão das partículas cerâmicas em suspensão é um desafio no processo de colagem de barbotina pela forte tendência de aglomeração das partículas, decorrente da presença das forças de Van der Waals que ocorrem em detrimento do movimento browniano (REED, 1995). A força de van der Waals, no entanto, pode ser contrabalanceada por uma força repulsiva promovendo a dispersão efetiva das partículas, impossibilitando o surgimento de aglomerados (REED, 1995).

Segundo Pandolfelli et al., (2000) a estabilização eletrostática, estabilização estérica e estabilização eletroestérica são mecanismos básicos que levam a estabilização ou desaglomeração das suspensões. Esses mecanismos colaboram para a produção de suspensões sem a formação de aglomerados, visto que há um impedimento mecânico de aproximação das partículas, efeito suficiente para penetrar no campo de ação das forças de van der Waals.

Para suspensões estabilizadas, bem dispersas e com baixa porcentagem de sólidos a alta fluidez e as baixas taxas de deposição promovem a segregação da massa promovendo a sedimentação e levando ao empacotamento não uniforme das partículas na superfície do molde. Portanto, menor grau de empacotamento deve ser esperado para suspensões com alta porcentagem de sólidos, visto que sua viscosidade é alta o bastante para impossibilitar o rearranjo e a segregação das partículas, além do escapamento das bolhas de ar aprisionadas (FERREIRA, 1998).

Além da quantidade de sólidos e da dispersão das partículas, o pH da suspensão também possui fundamental papel na definição do mecanismo de estabilização do sistema. Sua relevância nos estudos de suspensões cerâmicas se dá pela direta contribuição da alteração de cargas formadas, podendo também desempenhar papel de extrema relevância na definição dos grupos ionizados do ácido carboxílico e na determinação da configuração espacial do revestimento polimérico em torno das partículas (PALHARES, 2017).

Vale ressaltar que, a estabilização eletrostática de suspensões com mais de uma fase sólida não é facilmente atingida ou até mesmo impossibilitada (CESARANO; AKSAY, 1998), pois existe uma grande dificuldade de se determinar uma faixa de pH, exemplo da ardósia, onde todas as partículas têm uma carga superficial de mesmo sinal. Isso é ainda mais complicado devido à presença de planos basais distintos (lados e faces) cada um com diferentes propriedades de carga, como é o caso dos filossilicatos presentes na ardósia (PALHARES, 2017). Assim a obtenção de uma suspensão cerâmica concentrada dispersa depende de vários fatores, entre eles, forma e tamanho das partículas, concentração de sólidos, pH das suspensões, dispersantes em suspensão e força iônica do meio.

Catafesta et al., (2007), em sua pesquisa sobre a avaliação da utilização de diferentes aluminas comerciais com partículas submicrométricas nas propriedades de peças cerâmicas por colagem de barbotina, apresentam experimentos distintos que foram obtidos na tentativa de se estabelecer para a barbotina uma melhor

formulação, tendo em vista que são encontradas dificuldades na dispersão de partículas de tamanho pequeno. Segundo o estudo o processo de colagem de barbotina é adequado para a produção de peças de aluminas submicrométricas, com formatos relativamente complexos. De acordo com os autores a formulação desenvolvida não floculou e apresentou boa fluidez, o que gerou peças homogêneas com elevada densidade, dureza e baixo coeficiente de desgaste.

3.9.1. Reologia da suspensão

A compreensão dos fenômenos reológicos das etapas de processamento de suspensões cerâmicas contribui significativamente para o desenvolvimento e melhora dos produtos finais obtidos. A medição, por exemplo, do comportamento da viscosidade é valiosa na previsão das capacidades de escoamento, manuseio do material e bombeamento durante as várias operações (PALHARES, 2017). Um exemplo de avaliação direta requer o conhecimento da extensão do quão viscoso o material é, por exemplo, uma dispersão de alta viscosidade apresentará maiores velocidades de colagem em processos em molde de gesso se comparada com uma dispersão de baixa viscosidade.

O comportamento das partículas em uma suspensão é determinado pelas técnicas de sedimentação e reologia, tendo em vista que esse fenômeno é afetado pela combinação do tamanho, forma e densidade das partículas (BIGGS; DAINTREE; 2010). Outros fatores como a fração de sólidos, a concentração de íons na suspensão, características físicas do meio de dispersão (densidade, viscosidade, etc.), fração volumétrica de sólidos em suspensão, características físicas das partículas (distribuição granulométrica, densidade, morfologia, rugosidade), magnitude de interação entre as partículas (eficiência do mecanismo de estabilização empregado), características físicas e concentração dos aditivos (peso molecular), condições do meio externo também podem influenciar suas características e alterar seu comportamento (GUIMARÃES, 2008).

De acordo com Catafesta et al., (2007) elevados valores de viscosidade são decorrentes de altas velocidades de deposição das partículas sólidas nas paredes dos moldes. Velocidades de deposição mais lentas promovem melhor empacotamento das partículas e melhor densidade a verde. Desta forma, uma barbotina deve ter baixa viscosidade para que se tenha uma melhor formação de

camada e para impedir o aparecimento de bolhas de ar. Logo, uma boa dispersão é fundamental também para assegurar a máxima fluidez com um mínimo de água.

Elgun (2001) relatou que a viscosidade do processo de colagem de barbotina depende dos tipos de matérias-primas utilizadas, distribuição e tamanho de partícula, valor do pH e temperatura do sistema, tipo e velocidade de mistura, bem como destilação de água.

Evcin (2011) relata que para cerâmicas tradicionais, os defloculantes (carbonato de sódio, silicato de sódio, pirofosfato de tetrassódio, tripolifosfato de sódio, poliacrilato de sódio, citrato de sódio, etc.) aditivos de ligação, tais como microcristalina celulose, alginato de amônio, metil celulose, PVA, PMMA, PEG, parafina, cera, etc. e aditivos para plasticidade, como etilenoglicol, PEG e glicerol podem ser adotados para melhorar as propriedades da suspensão durante o processo.

Bondioli, Ferrari e Miselli (2002) relataram que os desfloculantes aumentam a fluidez das suspensões cerâmicas aquosas. O defloculante utilizado neste estudo foi o tripolifosfato de sódio (STPP-$Na_5P_3O_{10}$) por ter, segundo os pesquisadores, uma maior eficiência e baixo preço. Os autores concluíram que o tipo e quantidade de defloculante empregado em suspensões de argila e água são fatores relevantes na avaliação da viscosidade da suspensão.

Assim, a determinação das propriedades reológicas das matérias-primas antes do processo de colagem é fundamental para garantir peças livre de defeitos estruturais (GULER; BALCI, 1998). Além disso, é de interesse contínuo melhorar as técnicas de preparação de suspensões cerâmicas e os dados reológicos relevantes para estes materiais são essenciais para o desenvolvimento de estratégias de produção e melhora das propriedades finais das peças produzidas.

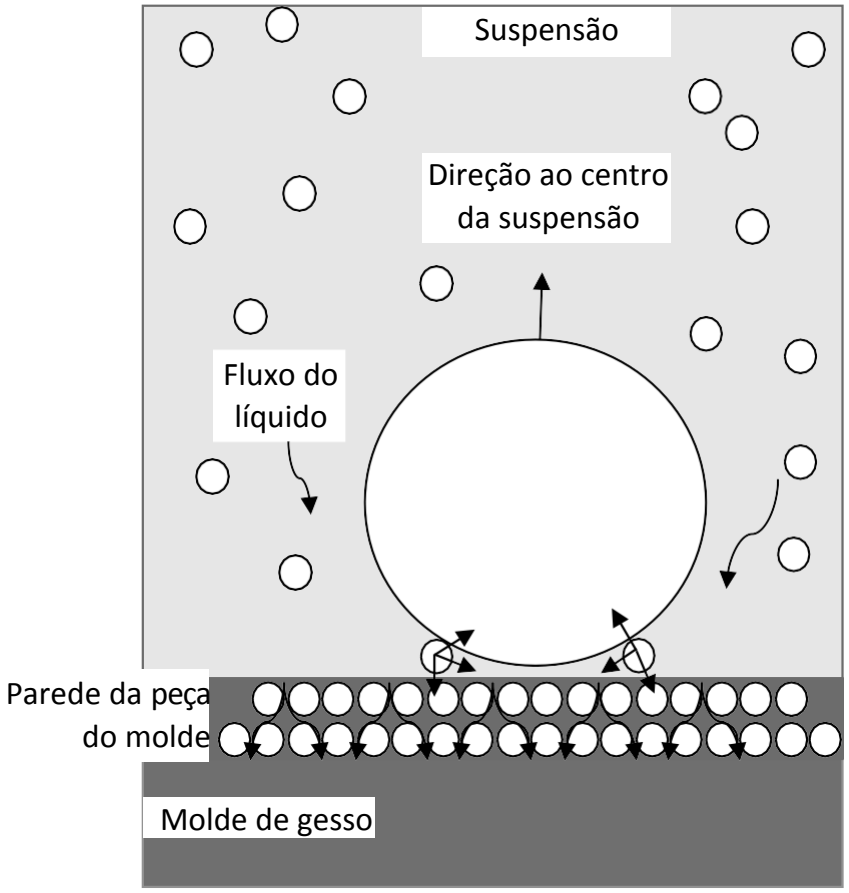
3.9.2. Mecanismos de segregação

Na técnica de colagem de barbotina, o fenômeno de separação de partículas por tamanho (ou densidade) pode ocorrer por dois mecanismos diferentes de segregação: (i) sedimentação das partículas mais grosseiras (mais densas); (ii) entupimento do molde pelas partículas mais finas (mais leves). O primeiro mecanismo é determinado pela força da gravidade, que por muitos anos foi dada como a principal causa da segregação das partículas. Já o segundo, o efeito de

entupimento (*clogging effect*) não era tido como responsável por essas segregações. Esse efeito se refere ao entupimento na parede do molde pelas partículas finas que geram uma camada de empacotamento adjacente à superfície do molde (FERREIRA, 1998).

As partículas mais finas têm um menor momento de inércia e com isso são mais facilmente transportadas pelo fluido. Assim, elas são as primeiras a serem depositadas, podendo passar por debaixo das partículas mais grossas na interface do molde/suspensão e empurrar para dentro do molde com a camada consolidada agindo como uma peneira (Figura 7) (FERREIRA, 1998).

Figura 7 - Mecanismo de entupimento (*"clogging effect"*) proposto.



Fonte: FERREIRA, 1998.

Para suspensões bem dispersas e com baixas porcentagens de sólidos, a alta fluidez e as baixas taxas de deposição promovem a segregação de massa promovendo a sedimentação e entupimento levando a um empacotamento não uniforme das partículas na superfície do molde. Com alta porcentagem de sólidos,

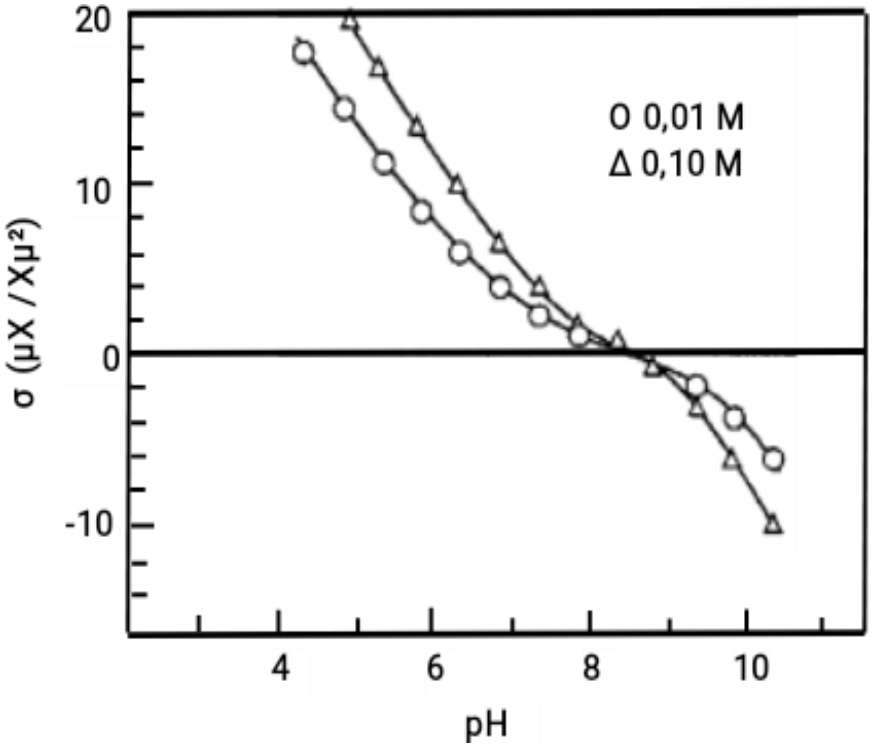
a viscosidade da suspensão é suficientemente alta para impedir o rearranjo de partículas e segregação, além do escapamento das bolhas de ar aprisionadas. Consequentemente, um grau de empacotamento menor deve ser esperado (FERREIRA, 1998).

De acordo com Palhares (2017) a sedimentação requer o estudo do auxílio das forças que se opõem ao movimento das partículas através do meio sob a ação das forças gravitacionais, além do conhecimento das variáveis que comprometidas no processo, tais como o efeito da velocidade de sedimentação e a contribuição das interações entre as partículas quando a fração volumétrica é variada, as propriedades da partícula, as propriedades do fluido e a temperatura. Ainda segundo Palhares (2017) suspensões cerâmicas com concentração de sólidos alta levam ao surgimento de interações partícula-partícula que comandam o comportamento da interface de sedimentação. As partículas apresentam seu movimento restringido sob altas concentrações de sólidos, levando a deslocamentos do fluido e interferindo na sua velocidade de fluxo em torno das partículas vizinhas. Acontece a sedimento de forma conjunta das partículas nessa região, formando uma interface distinta entre as partículas em sedimentação e o líquido, esse efeito é denominado *“hindered settling”*.

3.9.3. Densidade de cargas superficiais e pH

A presença de cargas negativas e positivas caracteriza a superfície das partículas sólidas. Sendo que diferentes valores de pH provocam variação na densidade superficial, levando a formação da carga superficial líquida. A Figura 8 demonstra o efeito do pH na densidade de cargas superficiais em suspensões de alumina (Al_2O_3) com diferentes forças iônicas.

Figura 8 - Influência do pH na densidade de cargas superficiais, em suspensões de Al_2O_3 com diferentes forças iônicas.



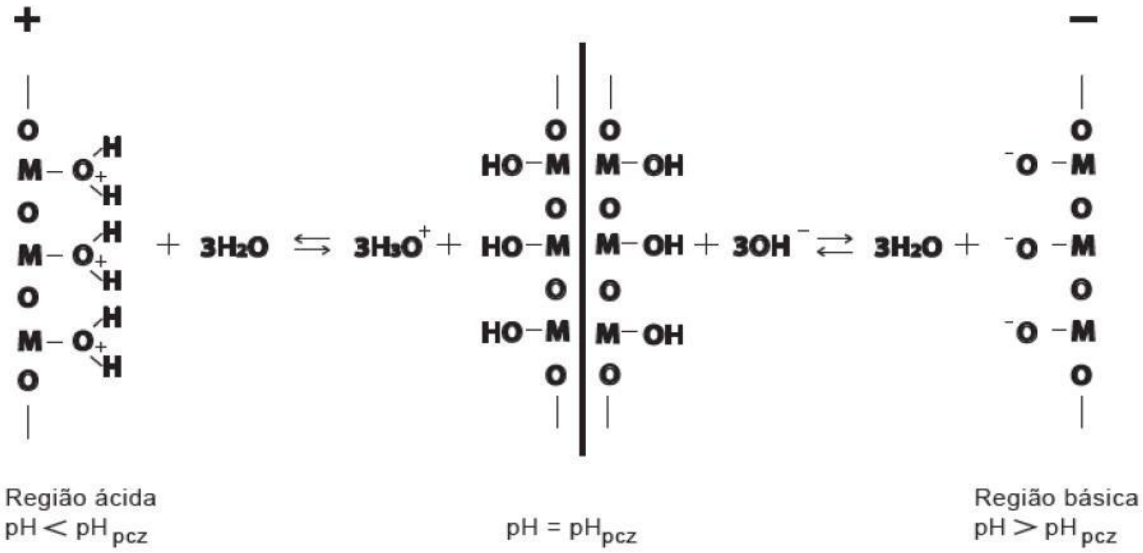
Fonte: CESARANO, 1988.

O ponto de carga nulo (PCN) é determinado pelo valor de pH no qual a superfície possui a mesma afinidade pelos íons hidroxônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-), correspondendo à condição de neutralidade elétrica da partícula. Pode-se observar na Figura 9 que quando o valor do PCN é inferior ao pH, em consequência da reação com os íons hidroxônio têm-se a presença de maior quantidade de íons MOH^{2+}, portanto, estabelece-se uma densidade líquida de carga positiva. Para valores de pH superiores ao PCN, a situação se inverte e nota-se a existência em maior número de íons superficiais do tipo $–MO^-$ e, assim, a presença de uma densidade líquida de carga negativa (PANDOLFELLI et al., 2000). Abaixo estão representadas as reações:

Figura 9 - Reação entre a superfície de um óxido metálico e H_2O.

$$MOH_{(superfície)} + H_2O \rightleftarrows \cdot MO^-_{(superfície)} + H_3O^+ \qquad pH > pH_{pcz} \qquad \textbf{(Equação 6)}$$

$$MOH_{(superfície)} + H_2O \rightleftarrows -MOH_2^+{}_{(superfície)} + OH^- \qquad pH < pH_{pcz} \qquad \textbf{(Equação 7)}$$



Fonte: PANDOLFELLI et al., 2000.

Um favorecimento da reação (Figura 9) é estabelecido para valores de pH alcalino, sendo que a partícula possuirá carga superficial negativa que com o aumento do pH será maior. De outro modo, a reação para esquerda será preferida para valores de pH ácido, fazendo com que a partícula seja carregada positivamente (PALHARES, 2017).

De acordo com Pozzi (1994) quando se alcança a barreira energética, responsável por impedir a aglomeração das partículas através de forças de repulsão, a estabilidade de uma suspensão é mantida. Suspensões com a presença de argila sofrem floculação exercida por substâncias ácidas, visto que o pH ácido privilegia o surgimento de carga positiva sobre a partícula, que tende a se aproximar da região partícula vizinha, por atração puramente eletrostática, mesmo que esteja pouco carregada.

3.10. Suspensões Cerâmicas de Ardósia

A ardósia é caracterizada como uma rocha de derivação sedimentar, fundamentalmente argilosa, afetada por metamorfismo de baixo a médio grau (a temperaturas e pressões moderadas), gerando uma rocha de orientação planar intensa e fina granulação (SOUZA; MANSUR, 2000).

As condições de deposição e a composição das rochas sedimentares que originam a ardósia afetam a sua composição mineralógica. Em geral, a ardósia é composta por quartzo, feldspatos, moscovitas, cloritas, carbonatos, sulfetos entre outros. A dureza do material, embora em graus distintos, está relacionada ao quartzo e aos feldspatos, já a elasticidade é afetada pelas micas, em conjunto com as cloritas, que originam os planos de clivagem da rocha (CHIODI FILHO; RODRIGUES; ARTUR, 2003).

A ardósia apresenta uma complexa estrutura das partículas, decorrente da presença de diferentes minerais, e essa complexidade dificulta a estabilidade das suspensões cerâmicas à base de ardósia (PALHARES, 2017). Para garantir uma melhor estabilidade dessas suspensões cerâmicas é indicado o emprego de suspensões coloidais, todavia esse processo apresenta elevada tendência à aglomeração. Sendo que para REED (1995) a maneira de dispersar essas partículas suspensas em um meio líquido pode ser decorrente dos mecanismos de dispersão eletrostático, estérico e eletroestérico.

Nas suspensões de ardósia as forças de ordem eletrostática são decorrentes da presença da dupla camada iônica formada que impossibilitam o contato entre as partículas do material, em decorrência do efeito repulsivo que acontece quando há sobreposição da parte difusa de suas duplas camadas, que apresentam mesmo sinal de carga elétrica. Quando sobre a superfície de partículas coloidais de ardósia estão adsorvidas moléculas orgânicas poliméricas têm-se a presença de forças de origem estérica. Esse efeito, dito impedimento estérico, leva ao surgimento de um novo tipo de força de repulsão entre as partículas (PALHARES, 2017; REED 1995).

Palhares (2017) demonstrou que suspensões de ardósia produzidas com diferentes porcentagens de sólidos e dispersantes apresentaram complexo comportamento em função da variada composição mineralógica da ardósia. A dificuldade de manter a suspensão estabilizada sem a formação de aglomerados e

sedimentação de partículas, contudo não impediu totalmente a sua utilização em processamento cerâmico envolvendo colagem de barbotina.

Palhares et al. (2006), em sua análise sobre variação de tamanho de poros de peças fabricadas com pó de ardósia produzidas por colagem de barbotina, utilizou suspensões de pó de ardósia em água destilada com porcentagem de sólidos constante (aproximadamente 70% p/v) e dispersante poli(acrilato de amônio) também constante (1,5% v/v) para evitar a aglomeração das partículas de ardósia em suspensão. Os resultados mostraram que o pó de ardósia apresentou potencial para utilização na fabricação de peças cerâmicas pelo método de colagem de barbotina.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostras

Para avaliação do efeito da variação da quantidade de água, 50, 60, 70 e 80, na confecção dos moldes de gesso, denominado de consistência, foi utilizado o gesso comercial ICA. Os moldes produzidos foram empregados na fabricação de peças cerâmicas pelo processo de colagem de barbotina, sendo a suspensão cerâmica feita com resíduo de ardósia.

O resíduo de ardósia utilizado neste trabalho foi cedido pela empresa Micapel Slate, localizada na cidade de Pompéu-MG, que possui suas atividades concentradas no segmento de rochas ornamentais e de revestimento. As amostras foram coletadas de forma sistemática, sendo os resíduos provenientes das atividades de lavra e das serrarias da empresa, dispostas em pilhas de estocagem. Visando maior representatividade das amostras coletadas, as mesmas foram retiradas sempre do mesmo jazimento.

As amostras coletadas foram submetidas ao processo de britagem, em britador de mandíbulas, e moagem, em moinho de bolas. Em seguida, foi realizado o peneiramento a úmido do material (em peneira com abertura de 0,037 mm), sendo que o passante foi seco em estufa a 100 °C durante 48 h. Após a secagem, realizou-se a análise de distribuição granulométrica por granulometria por difração a laser.

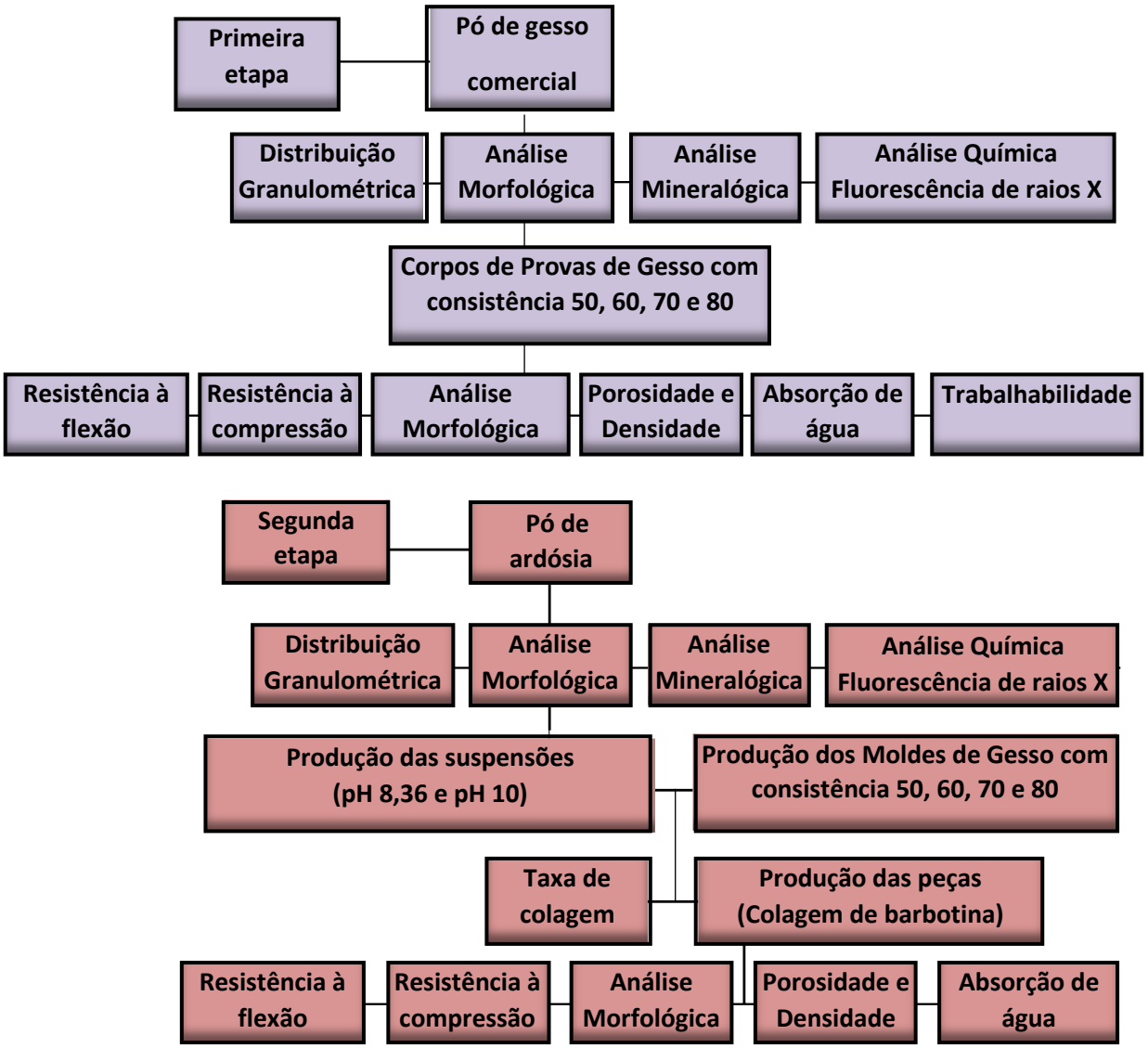
4.2. Metodologia

A metodologia experimental adotada neste trabalho está ilustrada na Figura 10. Inicialmente, foi realizada a caracterização do pó de gesso comercial, a avaliação da trabalhabilidade e do comportamento físico e mecânico das amostras do gesso mediante variação da quantidade de água na razão de mistura a/g 50, 60, 70 e 80. Os moldes e as suspensões foram preparados na temperatura ambiente.

Posteriormente, o estudo foi direcionado à caracterização do resíduo de ardósia (empregado na produção da barbotina), produção dos moldes de gesso e confecção das peças cerâmicas. As peças de ardósia foram produzidas com emprego de duas suspensões com pH natural da ardósia e pH 10, baseado no

estudo de Palhares (2017) e caracterizadas quanto a taxa de colagem, as propriedades físicas e propriedade mecânica.

Figura 10 - Esquema da metodologia adotada para realização do trabalho.



Fonte: Próprio autor.

4.3. Caracterização Física e Química das Materiais Primas

4.3.1. Distribuição granulométrica por difração a laser

Realizada a análise da distribuição do tamanho das partículas por difração a laser, utilizando o equipamento CILAS, modelo 1090. O equipamento utilizado apresenta faixa analítica de 0,04 a 500 micrômetros, 64 detectores e 100 classificações de tamanhos de partículas, e dois emissores de laser para cobrir uma grande faixa analítica.

4.3.2. Análise morfológica dos pós

A análise morfológica do pó de gesso e do pó de resíduo de ardósia foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento da marca SHIMADZU, modelo SSX-550.

Para visualizar o pó de resíduo de ardósia foi preparada solução com 0,2 g de pó misturado em 50 mL de água e mantida sob agitação magnética por 30 s. Em seguida, uma gota da solução foi depositada no porta amostra do MEV e seca em estufa, a temperatura de 100 °C por 2 h, metalização da superfície com ouro.

Para o pó de gesso 0,1 g do material foi diretamente depositado na superfície do porta amostra.

4.3.3. Análise química dos pós

As composições químicas semiquantativas do pó de gesso e de resíduo de ardósia foram obtidas por fluorescência de raios X (FRX), utilizando o equipamento SHIMADZU, modelo EDX-720, sob vácuo e em termos de óxidos.

4.3.4. Análise mineralógica dos pós

As fases minerais do pó de gesso e de ardósia foram determinadas por difração de raios X (DRX), em um equipamento SHIMADZU, modelo XRD-7000. Seguindo as seguintes condições de operação: Radiação Cu Kα (35 KV/40 mA), velocidade do goniômetro 0,02° em 2θ por passo, com tempo de contagem de 5

segundos por passo e varredura de 4 a 85° em 2θ. As interpretações dos espectros foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF 02 (ICDD, 2019). A quantificação das fases foi realizada pelo método Rietveld, utilizando o programa GSAS (LARSON; VON DREELE, 1994) com a interface EXPGUI (TOBY, 2001), empregando a função de perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings, sendo a radiação de fundo ajustada pelo polinômio de Chebyschev.

4.4. Formulações e Preparação dos Moldes de Gesso

Para a preparação dos moldes foram utilizadas as formulações variando a relação água e gesso de 50, 60, 70 e 80. No processo de confecção, primeiramente, o pó de gesso foi misturado à água, durante 1 min, para completa homogeneização e para promover as reações químicas de hidratação do gesso. Posteriormente, foi vazado em molde polimérico e antes do total endurecimento da pasta formas vítreas cilíndricas (com a forma da peça cerâmica que se desejava produzir) foram imersas no seu interior, conforme ilustrado na Figura 11. Após endurecimento total do molde de gesso o material vítreo foi retirado e, assim, realizada a etapa de desmoldagem. Em seguida, o molde de gesso foi submetido à etapa de secagem a temperatura ambiente durante 15 dias, para eliminação lenta da água residual.

4.5. Formulações e preparação das suspensões para produção das peças cerâmicas

As suspensões, para a produção peças cerâmicas, foram feitas com uma mistura de ardósia e argila com 70% p/p de pó de ardósia e 30% p/p de argila, com suspensão de sólidos de 65% p/v e adição de 1% p/v do dispersante poli(acrilato de amônio), da marca Sigma Aldrich. Ressaltando que, essa formulação foi baseada nos estudos realizados por (MANSUR et al., 2006).

O pH da suspensão foi medido sendo o valor encontrado de 8,36 (pH natural). Posteriormente, a suspensão foi vertida nos moldes de gesso para produção das peças cerâmicas. Após desmoldagem e a secagem inicial ao ar, as peças foram colocadas em estufa, para o processo de secagem secundário e eliminação da água interna, a temperatura de 100 °C. Ressaltando que foi definida uma rampa de aquecimento (a partir de 50 °C) de 10 °C/hora.

Para avaliar a influência do pH nas suspensões cerâmicas, foram preparadas suspensões, com a mesma formulação, em pH 10, ajustado com NaOH 0,1M. Os procedimentos para fabricação das peças cerâmicas foram semelhantes aos descritos para a suspensão com pH padrão.

Após o processo de secagem os corpos de prova foram retirados da estufa e submetidos ao processo de sinterização a temperatura de 1100 °C, com taxa de aquecimento de 10 ^{o}C/min, mantidas por 2 h e o resfriamento foi feito dentro do forno. Este procedimento foi baseado nos estudos realizados por Palhares, 2017.

4.6. Avaliação dos Moldes e das Peças Cerâmicas

4.6.1. Análise morfológica dos moldes de gesso e das peças cerâmicas por microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em equipamento da marca SHIMADZU, modelo SSX-550. As diferentes amostras de gesso e de ardósia foram metalizadas em ouro, tensão de 7,0 kV.

Para os corpos de prova de gesso foram realizadas as análises da estrutura externa da peça e da região interna de fratura, como forma de verificar o comportamento dos cristais de gesso ao longo de toda a estrutura do material, bem como seu entrelaçamento, presença de poros e crescimento dos cristais. Enquanto, para os corpos de prova de ardósia foram analisadas as regiões da parede interna (em contato com a suspensão cerâmica) e externa (em contato com o molde de gesso) e do fundo interno e externo da peça. Busca-se com essa observação da morfologia das peças cerâmicas descrever o comportamento das partículas de ardósia quando em processo de colagem no gesso.

4.6.2. Testes físicos

A densidade, porosidade e absorção de água dos moldes de gesso e das peças cerâmicas, para cada variação de consistência, foram avaliadas de acordo com a norma ASTM C373-17.

4.6.3. Testes mecânicos

Os testes mecânicos, para cada variação de consistência, foram realizados em temperatura ambiente, utilizando a máquina universal de ensaios mecânicos da marca SHIMADZU, modelo Autograph AG-X, com carga máxima de 10 kN e velocidade de carregamento de 2 mm/min. Os resultados obtidos exibem a média do ensaio de 4 corpos de prova para cada tipo molde e para cada peça cerâmica.

Para análise das propriedades mecânicas das peças de gesso foram realizados ensaio de resistência à compressão e ensaio de resistência à flexão. Já para as peças cerâmicas foi realizado apenas o ensaio de compressão.

A resistência à compressão, σ (MPa), de cada amostra foi calculada utilizando a equação 6:

$$\sigma = \frac{F}{A} \qquad \textbf{(Equação 8)}$$

Onde F, em Newtons (N), é a força de compressão máxima e A é a área do corpo de prova.

A resistência à flexão, σ (MPa), das amostras de gesso foram calculadas empregando a equação 7:

$$\sigma = \frac{3FL}{2bd^2} \qquad \textbf{(Equação 9)}$$

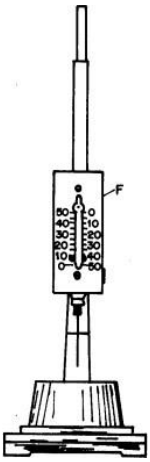
Onde F é a força aplicada em N, L é a distância entre os apoios, b é o comprimento e d a largura do corpo de prova.

4.7. Trabalhabilidade dos Moldes de Gesso

Os testes para avaliação dos tempos de pega inicial e final da pasta de gesso foram realizados com utilização do aparelho Vicat e tendo como base os estudos realizados por Jia et al. (2010), Baudín; Benet e Pena (2019) e a adaptação da norma ABNT NBR 12128, conforme Figura 11. Para o ensaio foram produzidos

corpos de prova, para todas as consistências, em moldes poliméricos com diâmetro 15mm e altura de 10mm. Ressaltando que, a trabalhabilidade é avaliada em função dos tempos de pega inicial e final do molde de gesso. O tempo inicial correspondeu ao tempo, em minutos, decorrido desde a introdução da pasta de gesso no molde polimérico até o momento em que a mesma apresentou resistência evidente a penetração da agulha. O tempo final foi determinado quando a agulha não mais conseguiu penetrar o material.

Figura 11 - Aparelho Vicat modificado utilizado para determinação do tempo de cura do gesso.



Fonte: ABNT NBR 12128.

4.8. Taxa de Colagem das Suspensões Cerâmicas nos Moldes de Gesso

A taxa de colagem das partículas de pó de ardósia na parede dos moldes de gesso foi determinada pela medição da espessura da parede do corpo verde formado. Para isso a barbotina foi vertida no interior do molde de gesso, sendo mantida por 2 min, após esse tempo, o excesso de suspensão foi drenado, o corpo verde resultante desmoldado. Após 72h foi realizado a medição da espessura da parede formada com uso de paquímetro digital com resolução de 0,01mm. Sendo a relação da taxa de colagem dada pela equação 10:

$$\text{Taxa de colagem} = \frac{\text{espessurada parede formada}}{\Delta \text{ tempo}} \qquad \textbf{(Equação 10)}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Gesso

5.1.1. Distribuição granulométrica

As partículas de pó de gesso utilizadas para a produção dos moldes exibiram diâmetro médio de 30,47 µm. Sendo que, 10% das partículas apresentaram diâmetro abaixo de 3,16 µm, 50% das partículas possuem diâmetro inferior a 18,93 µm e 90% têm diâmetro menor que 75,82 µm, conforme demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Diâmetros equivalentes para a amostra de gesso.

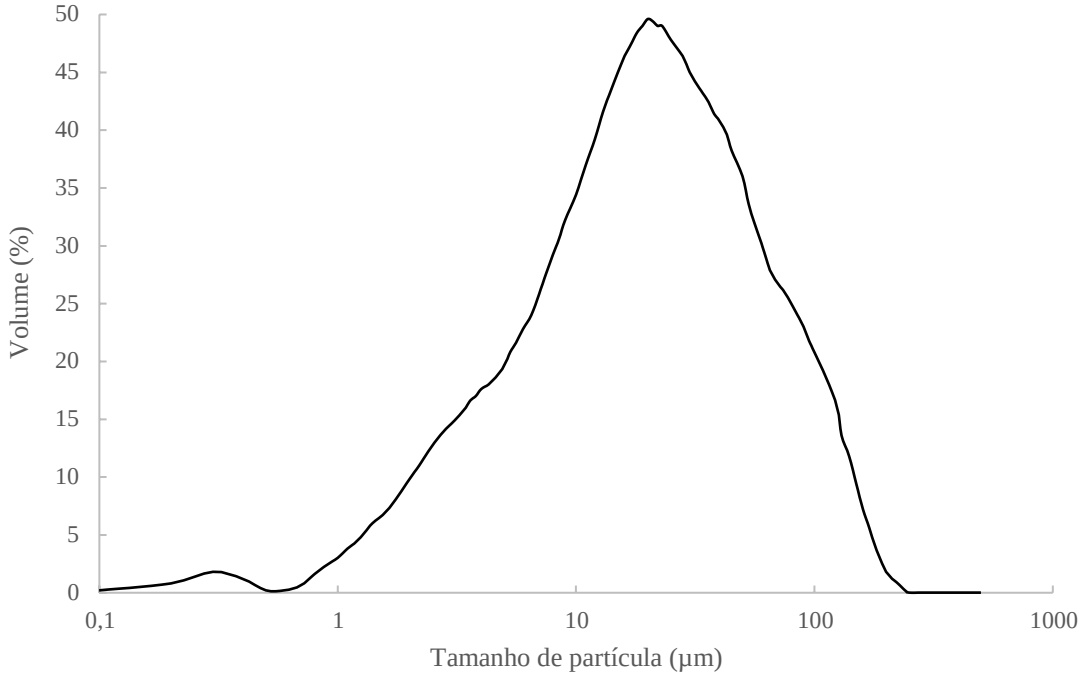
Pó de gesso			
Média (µm)	**D_{10} (µm)**	**D_{50} (µm)**	**D_{90} (µm)**
30,47	3,16	18,93	75,82

Fonte: Próprio autor.

A curva da distribuição granulométrica, Figura 12, demostra de forma mais detalhada a distribuição do tamanho das partículas de gesso. Nota-se uma curva unimodal e larga, com pico central em aproximadamente 20 µm.

A distribuição do tamanho de partículas afeta diretamente a cinética da reação de formação da pasta e de endurecimento do molde, ou seja, com a diminuição do tamanho das partículas (aumento da área específica) ocorre o aumento da taxa de hidratação. Esse aumento da área superficial específica torna o gesso mais reativo com a água, fazendo com que a pega seja mais rápida e, como consequência, a obtenção de um molde com maior resistência (KARNI; KARNI, 1995). Entretanto, partículas de gesso com dimensões maiores têm uma menor velocidade de hidratação devido ao fato de o processo de hidratação ocorrer da superfície externa do grão para o seu interior, demandando uma maior quantidade de água para a formação da pasta (BARDELA, 2011; YE et al., 2011).

Figura 12 - Curva da distribuição granulométrica para o pó de gesso.



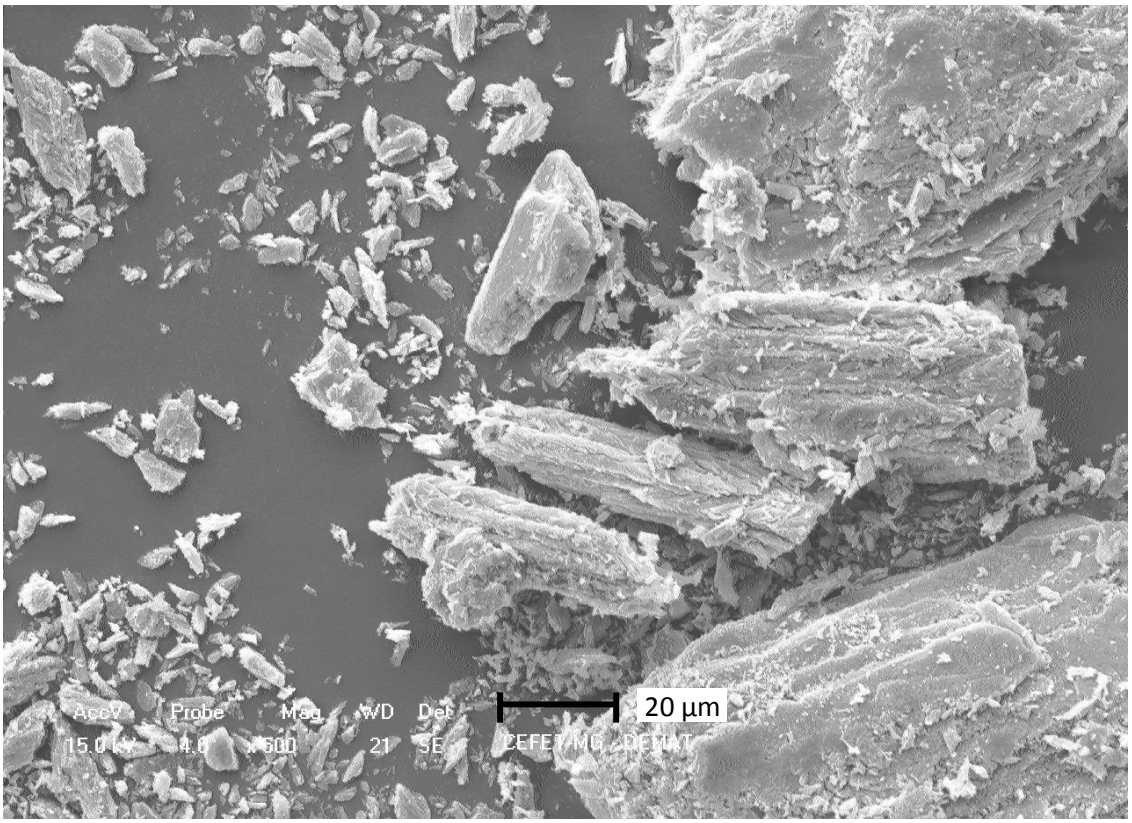
Fonte: Próprio autor.

Portanto, pode-se afirmar que o gesso comercial adotado no gesso apresenta tamanho de partículas adequado para a produção dos moldes de gesso, tendo em vista que a matéria-prima é capaz de forma uma pasta de gesso consistente, homogênea e trabalhável.

5.1.2. Análise morfológica das partículas

As Figuras 13 e 14 ilustram a morfologia das partículas de pó de gesso hemi-hidratado e do gesso di-hidratado. Pode-se observar que, as partículas de gesso hemi-hidratado são caracterizadas por partículas com tamanho e forma variadas (Figura 13). Singh (2007) em sua análise sobre a morfologia das partículas de gesso hemi-hidratado também encontrou a sua estrutura formada por partículas com irregularidade de tamanho e forma.

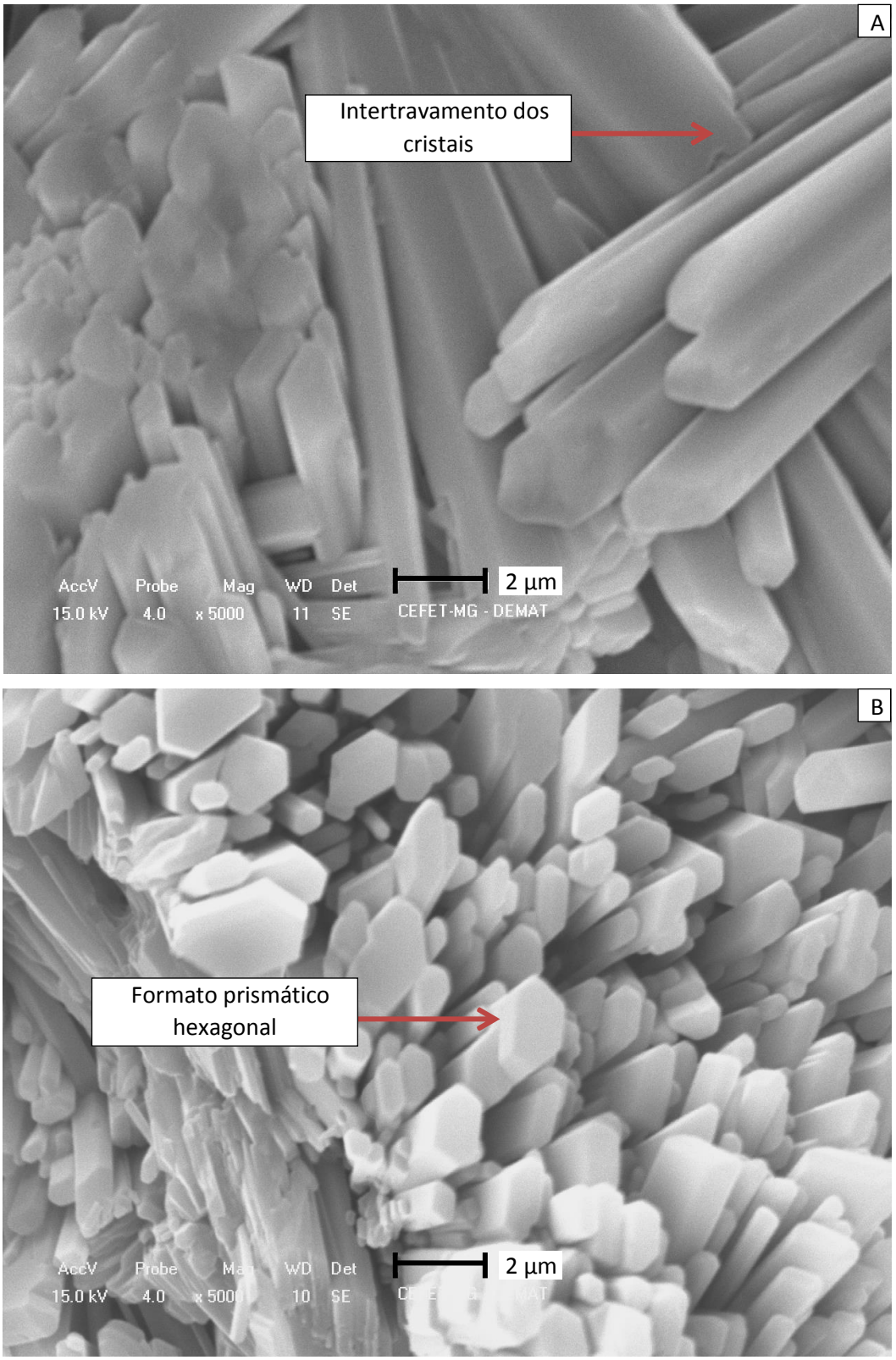
Figura 13 - Análise morfológica das partículas de pó de gesso hemi-hidratado.



Fonte: Próprio autor.

Por outro lado, os cristais que compõem as peças de gesso (di-hidratado) apresentam formato prismático hexagonal e o seu crescimento acontece em todas as direções do molde (Figura 14), provocando o intertravamento dos cristais. A formação desde tipo de cristal ocorre devido ao fato do gesso quando em contato com a água recupera sua água de hidratação, transformando sua estrutura hemi-hidratada em di-hidratado (conforme descrito na equação 4).

Figura 14 - Análise morfológica da estrutura do pó de gesso di-hidratado.



(A) Intertravamento dos cristais de gesso.

(B) Identificação da forma do cristal.

Fonte: Próprio autor.

5.1.3. Fluorescência de raios X

A Tabela 4 mostra os resultados do balanço de massa elementar realizado com os dados da análise química semiquantitativa obtida por FRX (fluorescência de raios X), em termos de oxido, para a amostra de gesso hemi-hidratado. Pode-se observar que a amostra é formada essencialmente por oxigênio (O), cálcio (Ca) e enxofre (S). Estes resultados são corroborados pelos estudos realizados por Pinheiro *et al.* (2009) e Barbosa *et al.* (2014). Existe a presença de pequenos traços de outros elementos, além dos que compõem o sulfato de cálcio ($CaSO_4$), dentre os quais se encontram o fósforo (P) e o ferro (Fe). No entanto, as presenças desses elementos (P e Fe) não influenciaram na produção dos moldes de gesso por estarem contidos em quantidade não representativa, quando comparados com os outros elementos.

Tabela 4 - Análise química semiquantitativa por FRX para as amostras de pó de gesso.

Pó de gesso	
Elemento	**(%) em massa**
O	45,7
Ca	33,5
S	20,3
P	0,4
Fe	0,1

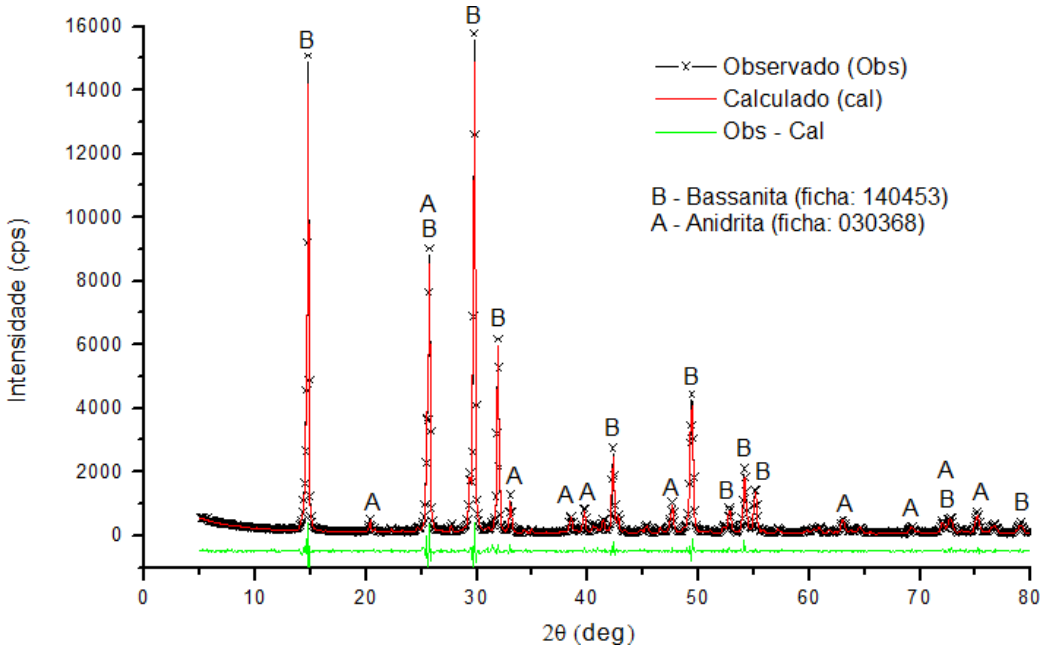
Fonte: Próprio autor.

5.1.4. Análise mineralógica

De acordo com a análise de DRX (difração de raios X) e a quantificação pelo método Rietveld (Figura 15 e Tabela 5) nota-se que a amostra é composta essencialmente por hemi-hidratado, pois foram identificados os picos característicos de bassanita (B) e anidrita (A), sendo a quantidade presente no gesso de bassanita (64,9%) e anidrita (35,1%). Estes resultados também demonstram o que foi salientado anteriormente na FRX, visto que o gesso é composto essencialmente de

sulfato de cálcio. Além disso, é possível indicar a pureza da matéria-prima utilizada para a produção dos moldes de gesso a terem suas propriedades avaliadas no trabalho.

Figura 15 - Difratograma de raios X do pó de gesso mostrando o refinamento de Rietveld.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 - Quantificação das fases pelo método Rietveld o gesso.

Fases	Amostras/ quantificação
	Gesso
Bassanita	64,9% (0,3)
Anidrita	35,1% (0,4)

Fonte: Próprio autor.

5.2. Moldes de Gesso

5.2.1. Análise morfológica dos moldes de gesso

A Figura 16 (A, B, C e D) apresenta a morfologia estrutural dos moldes de gesso produzidos com variação da consistência de 50, 60, 70 e 80, respectivamente. Pode-se observar que toda a sua estrutura é formada por cristais

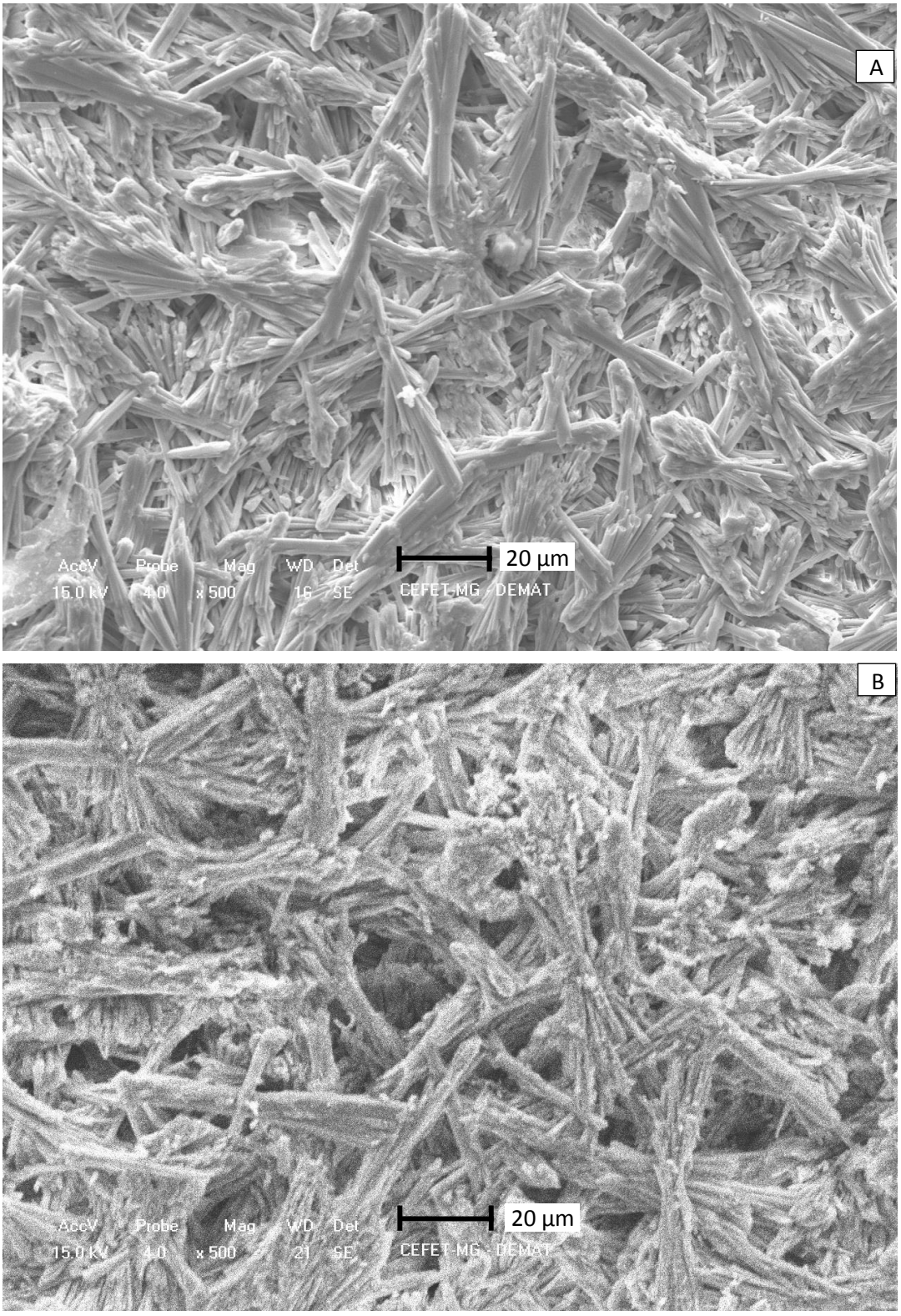
em forma de agulhas, que é uma característica do gesso na fase di-hidratada, conforme demonstrado na Figura 14. Observa-se ainda o entrelaçamento desses cristais ao longo de sua estrutura, bem como a presença de poros ao longo da estrutura de todas as amostras analisadas.

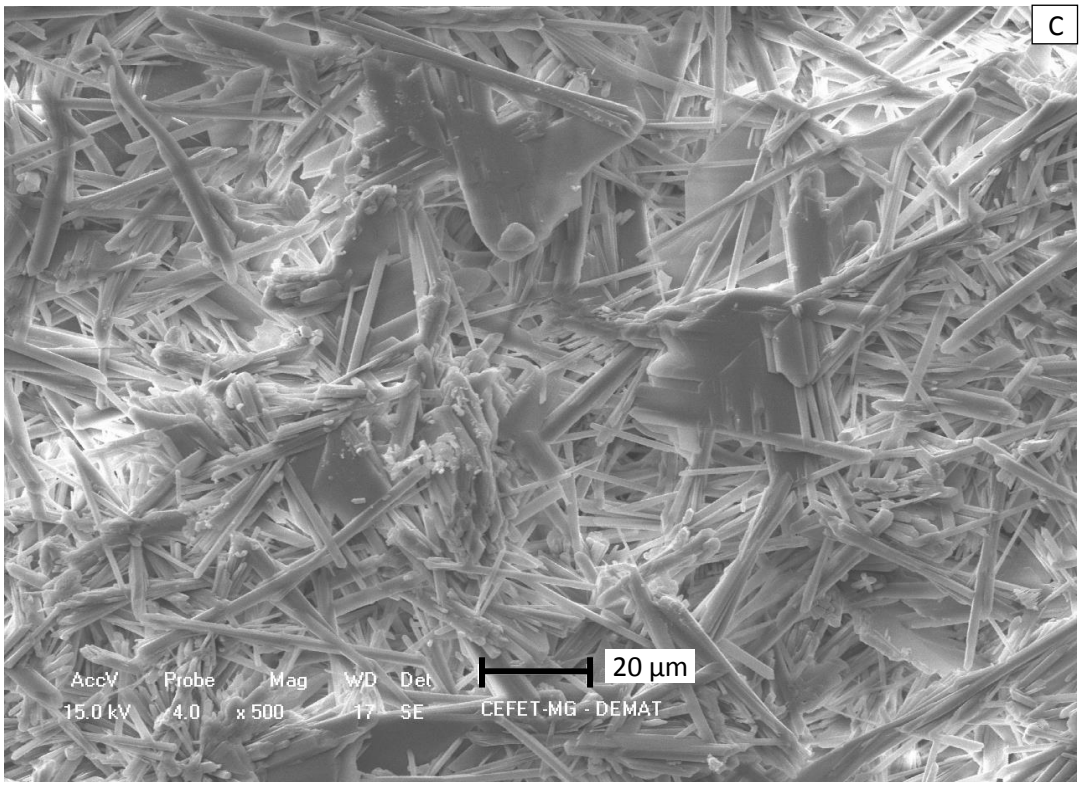
Nota-se que os moldes de gesso confeccionados com a pasta mais viscosa, consistências de 50 e 60 (Figura 16 (A e B)), possuem formação de uma densa malha de cristais interconectados em forma de agulhas. Para os moldes de gesso produzidos com consistências de 70 e 80 (Figura 16 (C e D)) verifica-se a formação de cristais maiores, decorrente da facilidade de troca de matéria entre as fases líquida e sólida (BERNSTEIN, 2008).

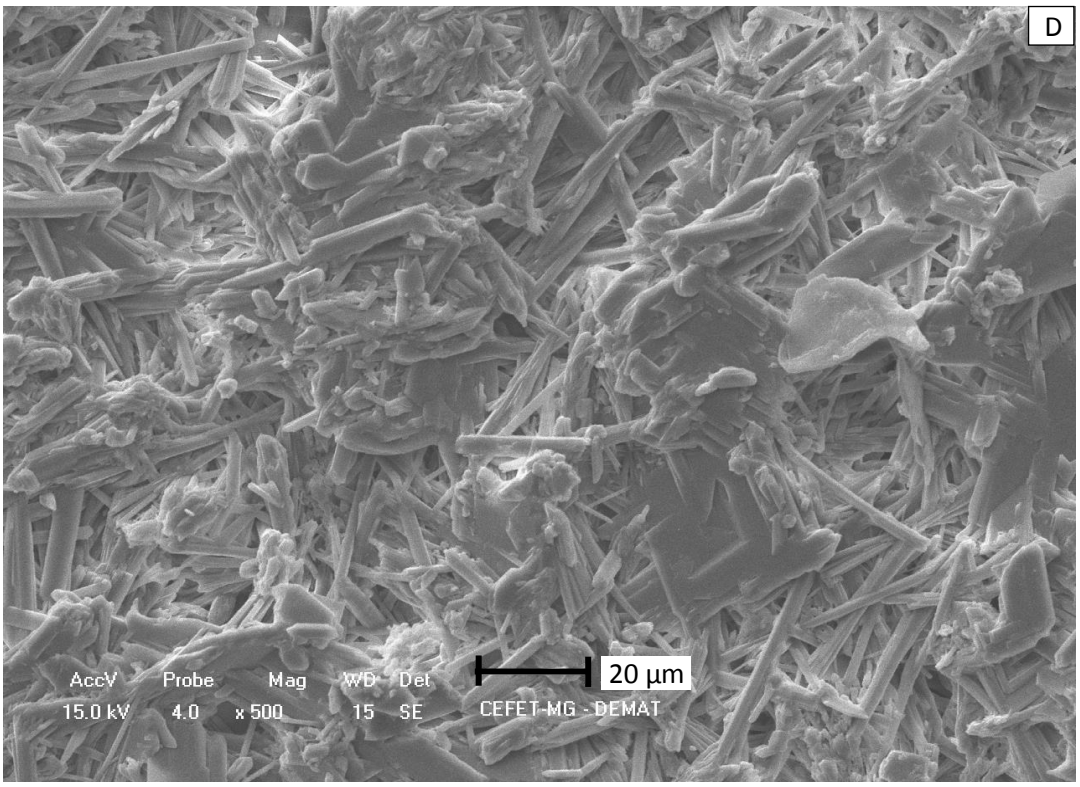
Outro aspecto importante de ser ressaltado é que nos moldes gesso feitos com consistência de 70 e 80 ocorre à diminuição do entrelaçamento dos cristais em comparação com as de 50 e 60. Sendo assim, é de se esperar que essas amostras apresentem menores valores de resistência mecânica.

Vale ressaltar que, a elevada consistência da pasta favorece a formação de cristais grandes e com maior volume de poros de poros (como pode ser observado na Figura 16 (A e B)) e este aumento na porosidade pode diminuir a resistência mecânica dos moldes. Por outro lado, as pastas com menores consistências formam cristais pequenos, aumentado dessa forma à densidade dos moldes e, consequentemente, produzindo moldes mais resistentes mecanicamente (Figura 16 (C e D)).

Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras de gesso.







(A) Consistência 50

(B) Consistência 60

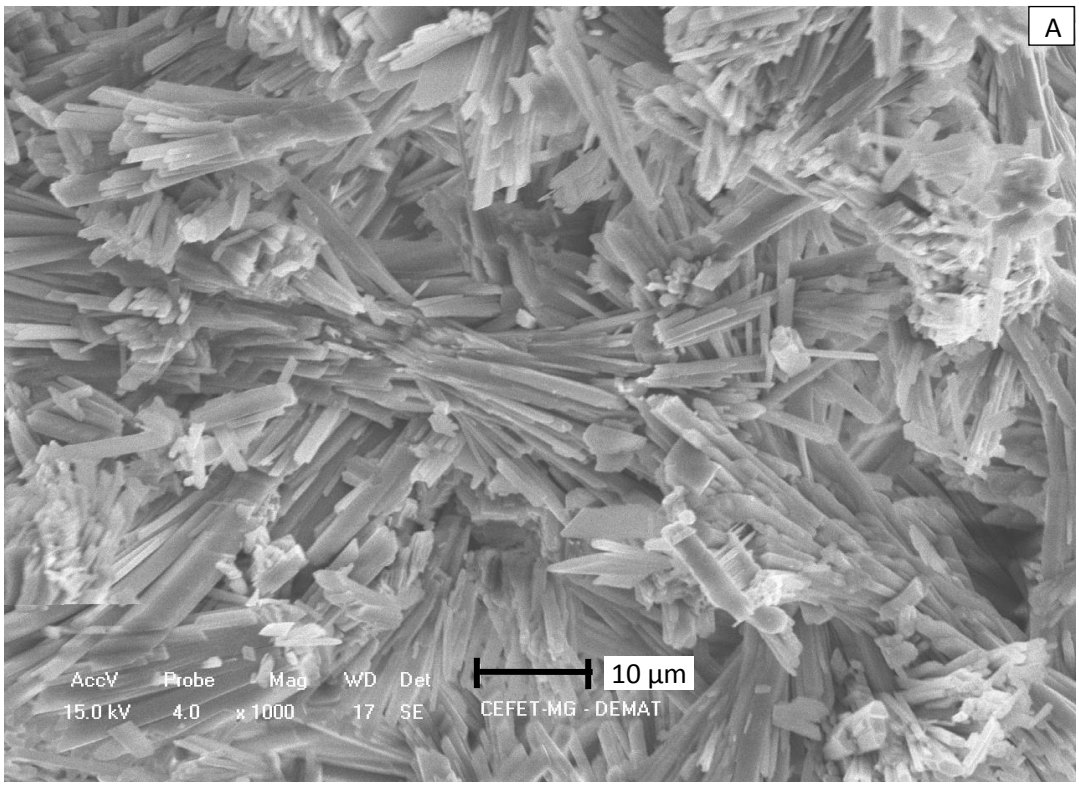
(C) Consistência 70

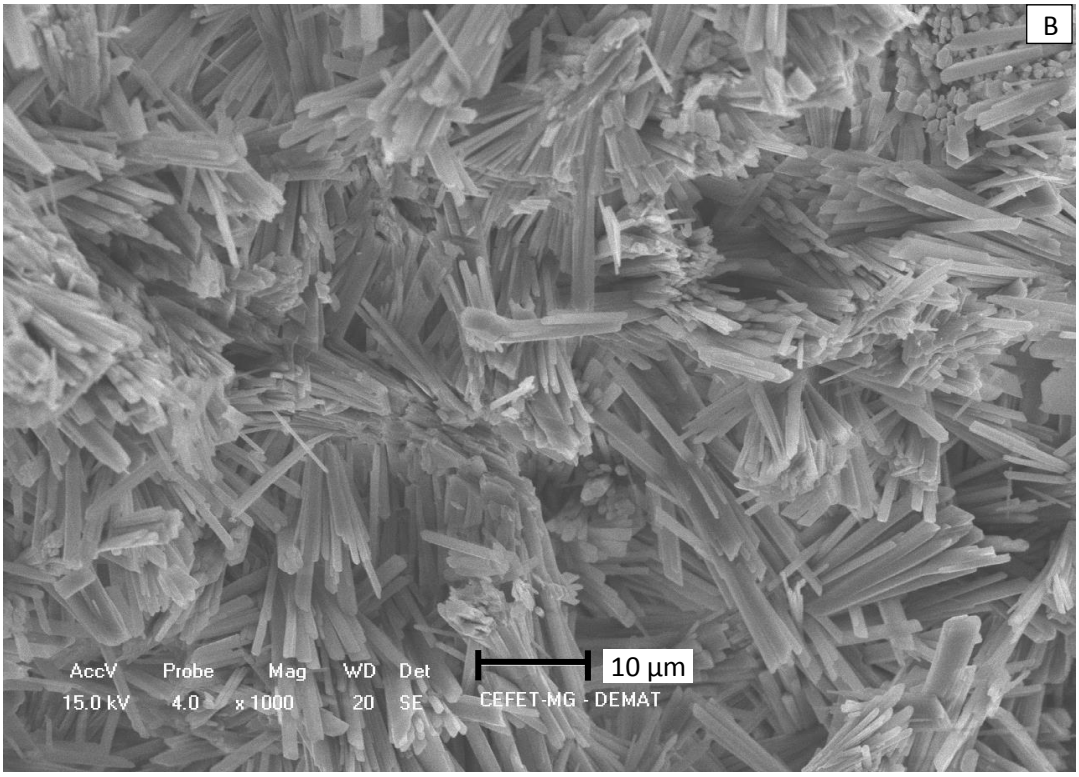
(D) Consistência 80.

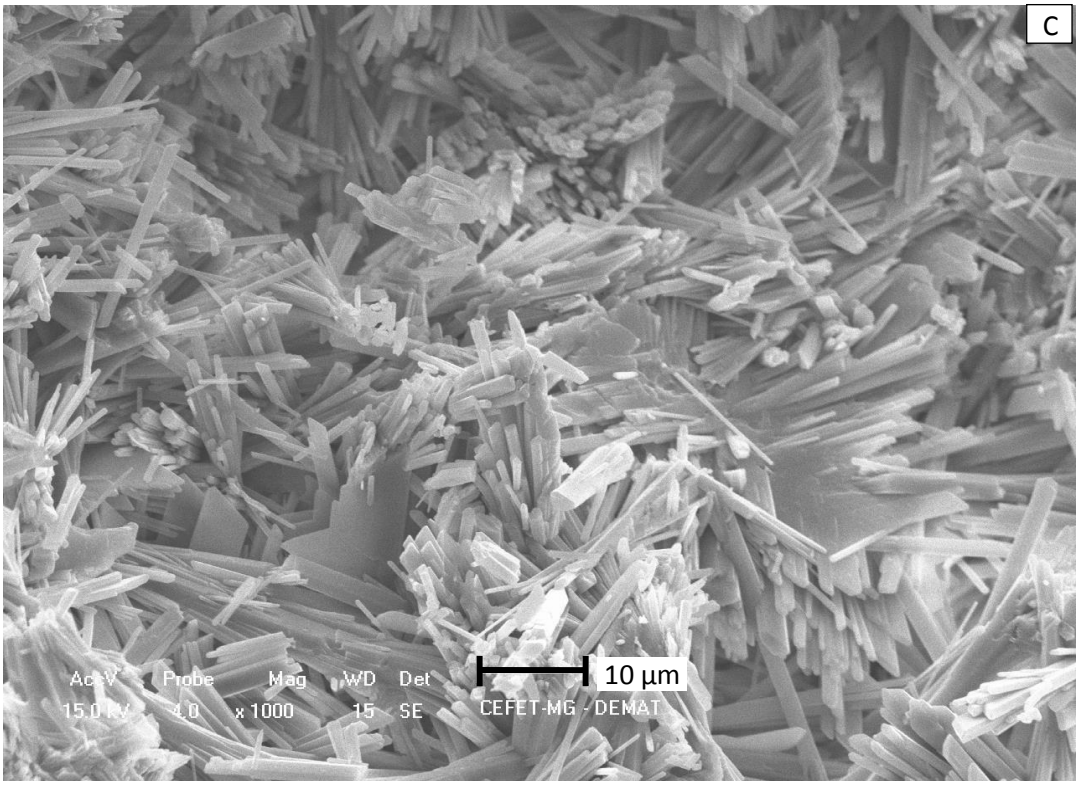
Fonte: Próprio autor.

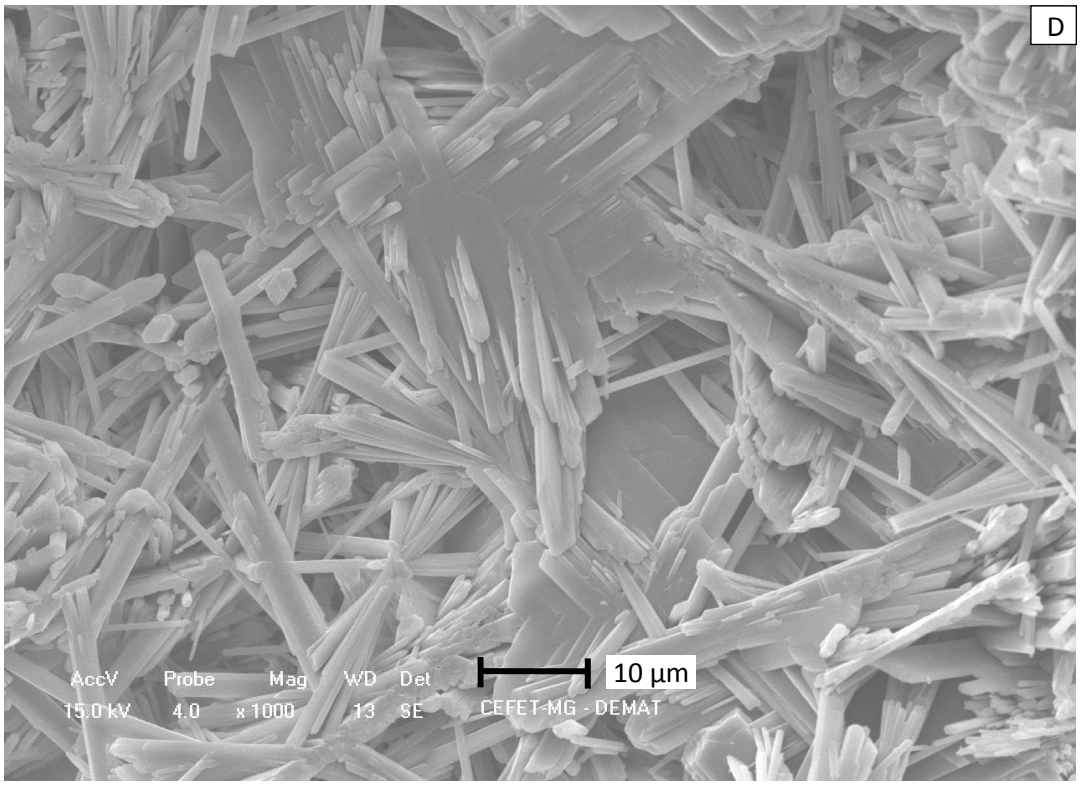
A Figura 17 (A, B, C e D) apresenta a região de fratura dos moldes de gesso com as variações de consistência de 50, 60, 70 e 80, respectivamente. Verifica-se que os cristais apresentam formato hexagonal e que seu crescimento acontece em todas as direções na rede cristalina do material. Além disso, pode-se verificar uma tendência de propagação da fratura entre os cristais e não através deles. Geralmente, os cristais de gesso sofrem microfissuras que são emitidas ao longo do material, levando à formação e propagação de trincas (MEILLE et al., 2003).

Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura da região de fratura das amostras de gesso.




B
AccV Probe Mag WD Det
15.0 kV 4.0 x 1000 20 SE
10 µm
CEFET-MG - DEMAT


C
AccV Probe Mag WD Det
15.0 kV 4.0 x 1000 15 SE
10 µm
CEFET-MG - DEMAT

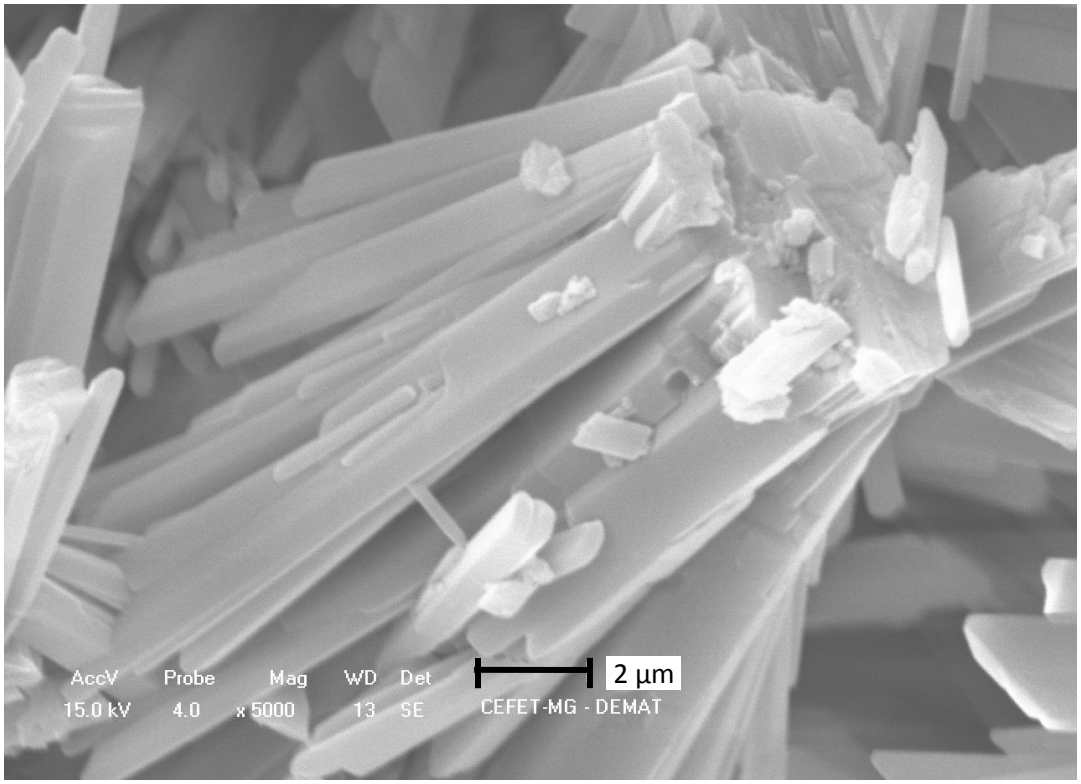


(A) Consistência 50
(B) Consistência 60
(C) Consistência 70
(D) Consistência 80.
Fonte: Próprio autor.

A análise da Figura 17 permite ainda revelar que os cristais de gesso estão distribuídos aleatoriamente na estrutura sólida do molde e que alguns deles estão completamente embutidos em seus vizinhos, evidenciando o entrelaçamento, enquanto outros estão somente em contato com eles. Estes arranjos, provavelmente, contribuem para promover boas propriedades mecânicas ao molde (COQUARD et al., 1994).

As imagens de MEV (Figura 16) ainda revelaram uma tendência de fratura dos cristais de agulha na interface do material, visto que a fratura se propagou principalmente entre os cristais e não através dos cristais. Entende-se que os cristais de gesso sofrem microfissuras ao longo do molde, levando a propagação de trincas (MEILLE et al., 2003), comportamento que pode ser evidenciado na Figura 18.

Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura evidenciando a região de fratura da amostra de gesso.



Fonte: Próprio autor.

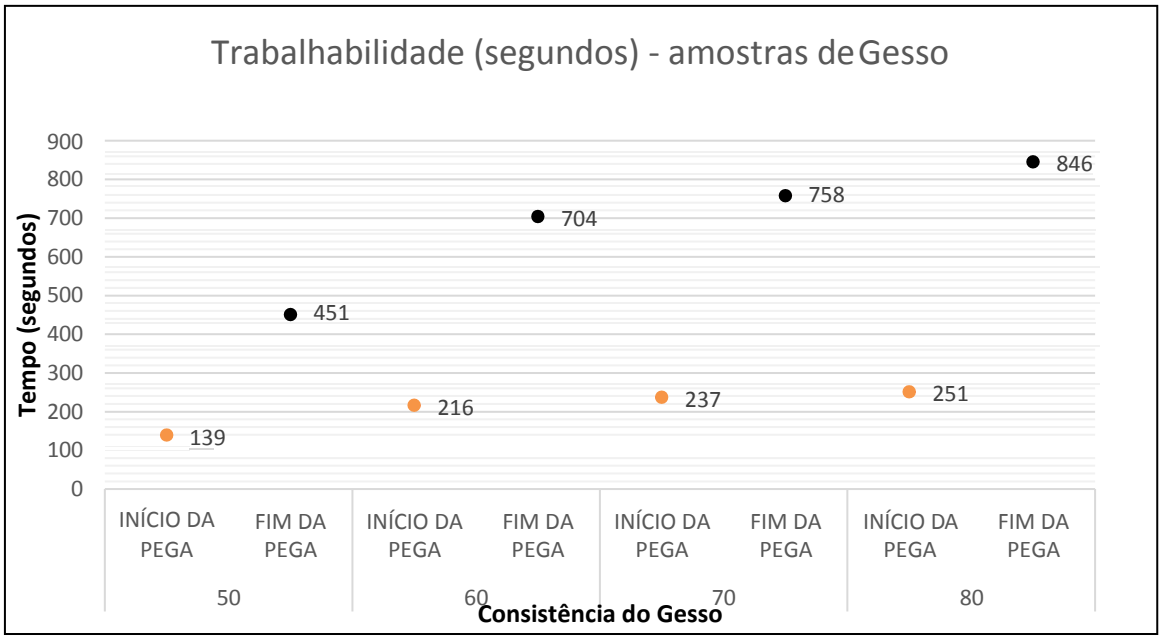
5.2.2. Trabalhabilidade dos moldes de gesso

Os resultados da trabalhabilidade dos moldes de gesso estão apresentados na Figura 19. Pode-se observar que ocorre um aumento do tempo de trabalhabilidade final das pastas de gesso com o aumento da quantidade de água empregada no preparo dos moldes. Comparando os resultados, nota-se que a variação do tempo final de pega foi de 451s a 846s, para consistências de 50 a 80, respectivamente. Enquanto, o tempo de início de pega variou entre 139s e 251s. Os tempos de início e fim de pega das amostras de gesso analisadas foram semelhantes aos encontrados por Bardella (2011), Peres; Benachour e Dos Santos (2001) e Cincotto (1988).

Os resultados (Figura 19) apontam a dependência de aumento do tempo de endurecimento da pasta de gesso com o aumento da consistência, pois quanto maior a relação água/gesso maior é o tempo exigido para promover a pega da mistura. Isto ocorre porque, para misturas com maiores consistências, existe um excesso de água não reagida ocupando espaço na estrutura do material que leva a

um maior tempo de crescimento dos cristais, sendo estes cristais os responsáveis por originarem a resistência mecânica do gesso.

Figura 19 - Relação entre os tempos iniciais e finais do processo de cura e a variação da consistência para as amostras de gesso.



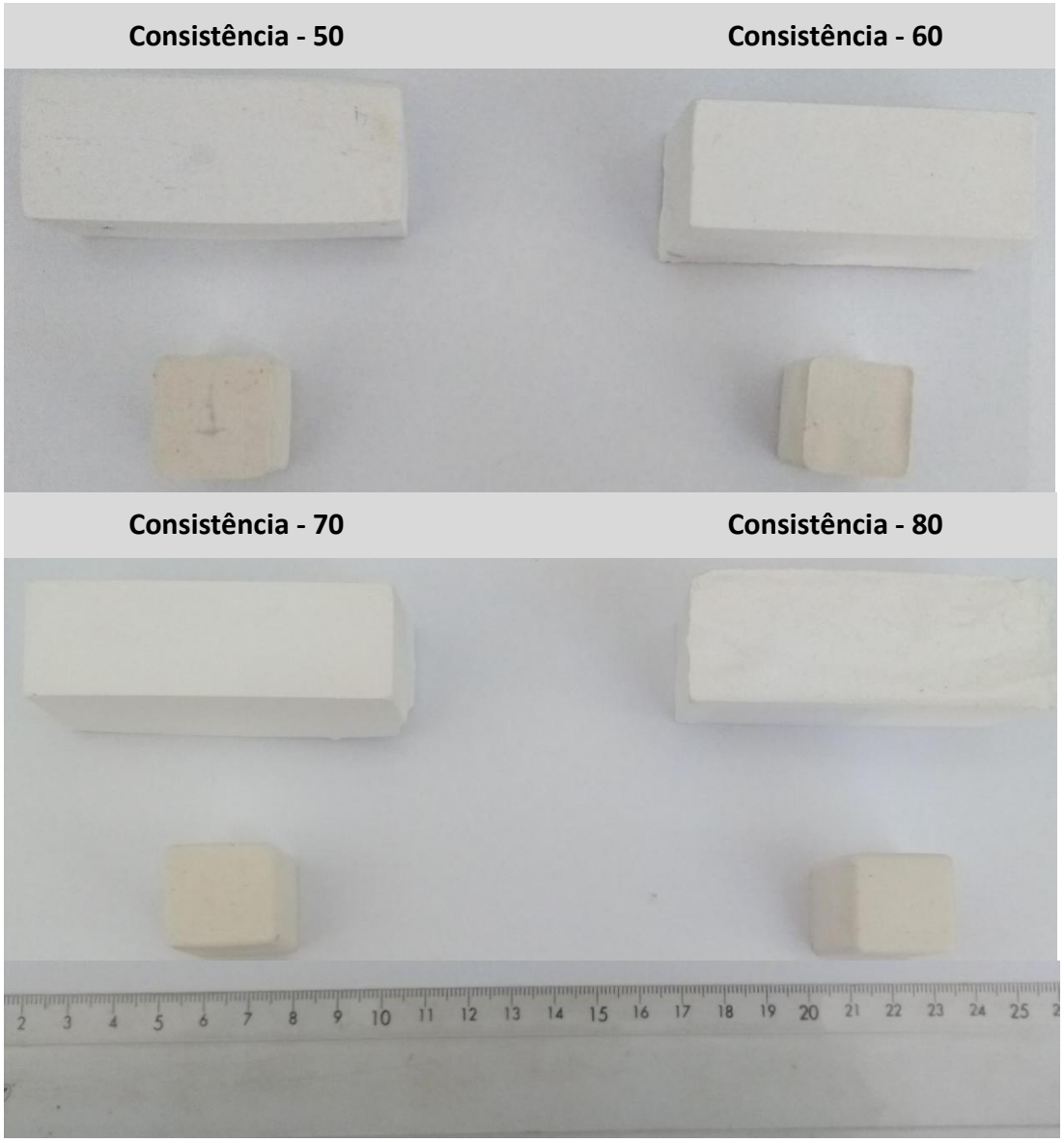
Fonte: Próprio autor.

A consistência da pasta começa a ser alterada no final do período de indução (tempo inicial de pega) pela presença maciça dos núcleos de cristalização e vai aumentando progressivamente com a formação da microestrutura adquirindo cada vez mais resistência mecânica até o seu completo endurecimento (tempo final de pega) (JOHN, 2000). Quando os teores de água na mistura são elevados às distâncias entre as partículas aumentam fazendo com que exista maior espaço para os cristais de di-hidrato crescerem, dessa forma, o tempo de pega aumenta, pois o crescimento dos cristais vai ser mais lento (KARNI; KARNI, 1995). Portanto, pode-se presumir que o tempo de cura dos moldes foi promovido essencialmente pela quantidade de água presente em sua estrutura.

5.2.3. Ensaios físicos dos moldes de gesso

Os corpos de provas de gesso, confeccionados com as consistências de 50, 60, 70 e 80, utilizados nos testes físicos de porosidade, absorção de água e densidade e nos testes mecânicos de resistência à compressão com medidas de 20x30x20mm e resistência à flexão com medidas de 20x70x20mm, estão apresentados na Figura 20.

Figura 20 - Corpos de provas de gesso utilizados nos testes físicos e mecânicos.

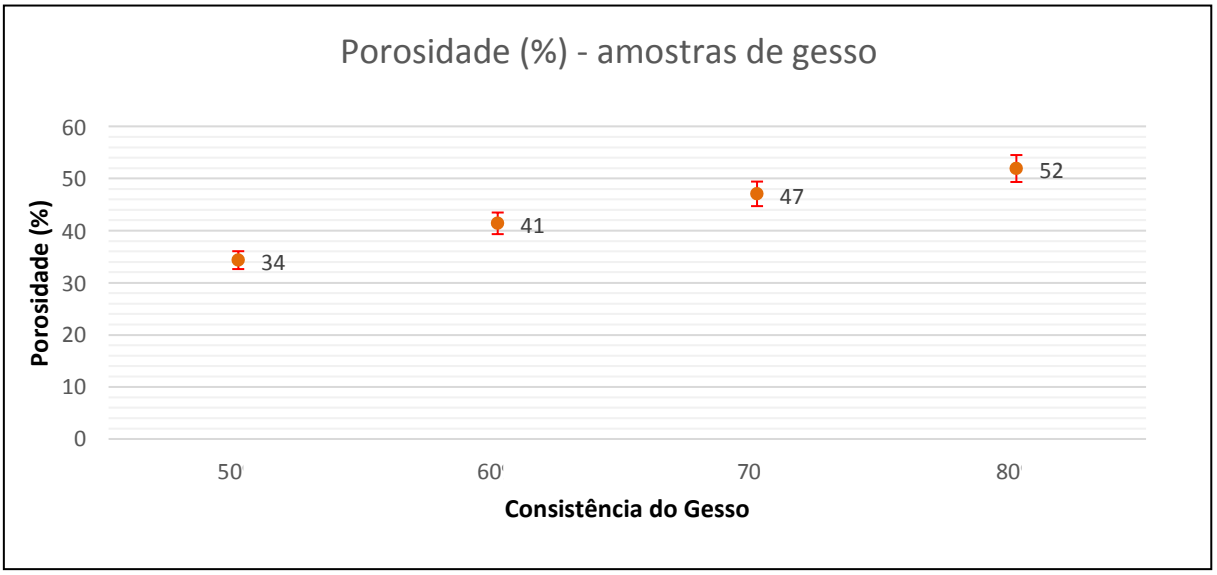


Fonte: Próprio autor.

(A) Porosidade

As amostras de gesso apresentaram aumento da porosidade com o aumento da relação água/gesso na sua confecção, conforme demonstrado na Figura 21. Pode-se observar que, as amostras de gesso com variação da consistência de 80 apresentaram os maiores valores de porosidade, 52% e os menores valores de porosidade foram encontrados para as amostras de gesso com variação da consistência 50, 34,32%.

Figura 21 - Relação entre porcentagem de poros e a variação da consistência para as amostras de gesso.



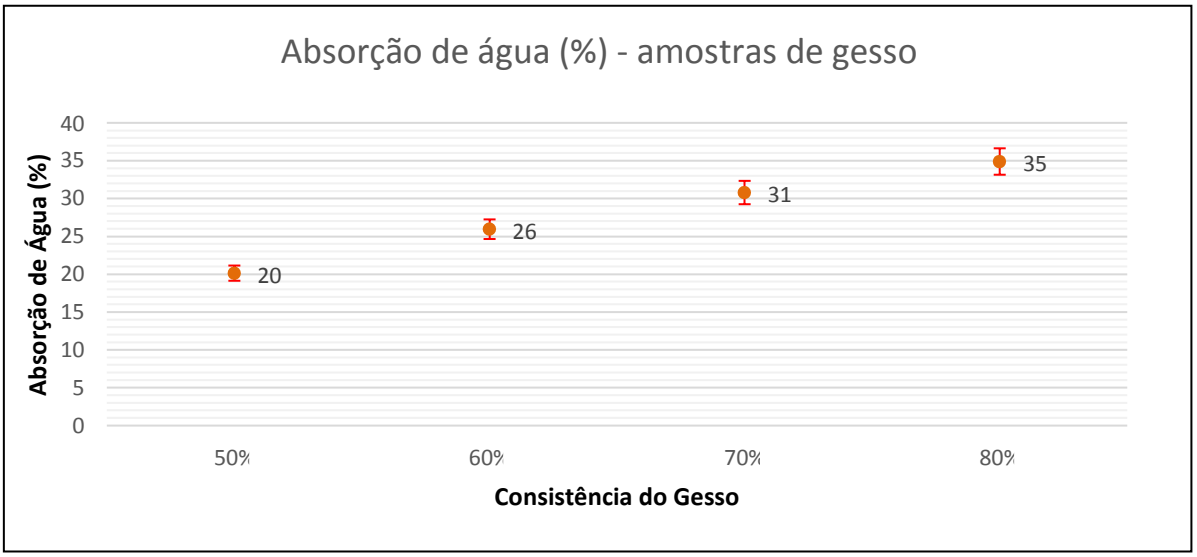
Fonte: Próprio autor.

O aumento de porosidade das amostras de gesso com aumento da consistência ocorre porque quando uma maior quantidade de água é utilizada no processo de fabricação do molde a água em excesso não reage e ao ser eliminada no processo de secagem leva à formação de grande número de vazios, gerando poros no arranjo do material (ZENDRON; GOUVÊA; TOFFOLI, 2000; OCHOA et al., 2018). E a maior presença de poros nos moldes pode diminuir drasticamente a sua resistência.

(B) Absorção de água das amostras de gesso

A capacidade de absorção de água das amostras de gesso está representada na Figura 22. Assim como observado para os resultados de porosidade, é possível notar um aumento da taxa de absorção de água dos moldes de gesso com o aumento da variação da consistência do gesso. Sendo que para a consistência de 50 foram constatados os menores valores de absorção de água (20%), enquanto para a consistência de 80 as amostras de gesso apresentaram os maiores valores de absorção de água (35%).

Figura 22 - Relação entre porcentagem de absorção de água e a variação da consistência para as amostras de gesso.



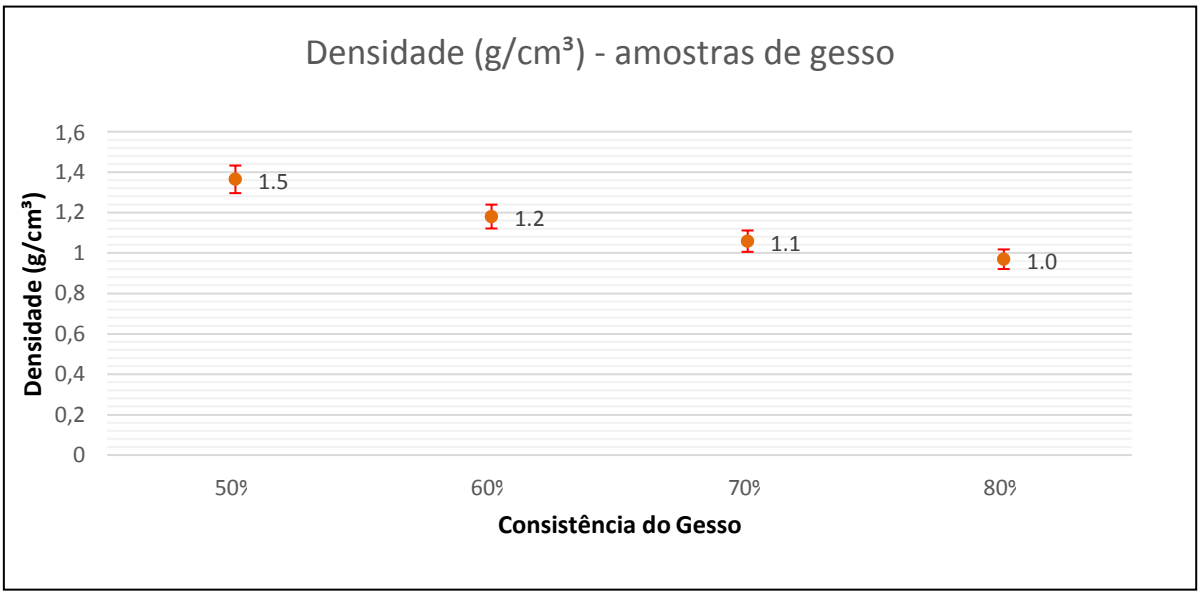
Fonte: Próprio autor.

A taxa de absorção de água do gesso pode ser correlacionada com o volume de poros, pois para que esse fenômeno ocorra é necessário que existam na estrutura do material espaços vazios que permitam a penetração do líquido a ser absorvido. Portanto, amostras de gesso com maiores consistências, por apresentarem maiores valores de porosidade, possuem maior capacidade de absorção de água.

(C) Densidade aparente das amostras de gesso

O resultado de densidade aparente (Figura 23) mostra que as amostras de gesso com consistência de 50 apresentam maiores valores de densidade quando comparadas com as outras amostras de gesso com consistência de 60, 70 e 80.

Figura 23 - Relação entre a densidade aparente e a variação da consistência para as amostras de gesso.



Fonte: Próprio autor.

A diminuição da densidade com o aumento da consistência de gesso está diretamente relacionada com a porosidade do molde. Pois, a densidade é a razão entre a massa da amostra por seu volume total exterior, as amostras com maior consistência possuem menor volume total exterior e, portanto, menor densidade. Portanto, quanto maior a quantidade de poros na estrutura do material, menor a sua razão massa/volume e, consequentemente, menor sua densidade aparente (ZENDRON; GOUVÊA; TOFFOLI, 2000; FARIAS et al., 2014; WAHAB et al., 2017).

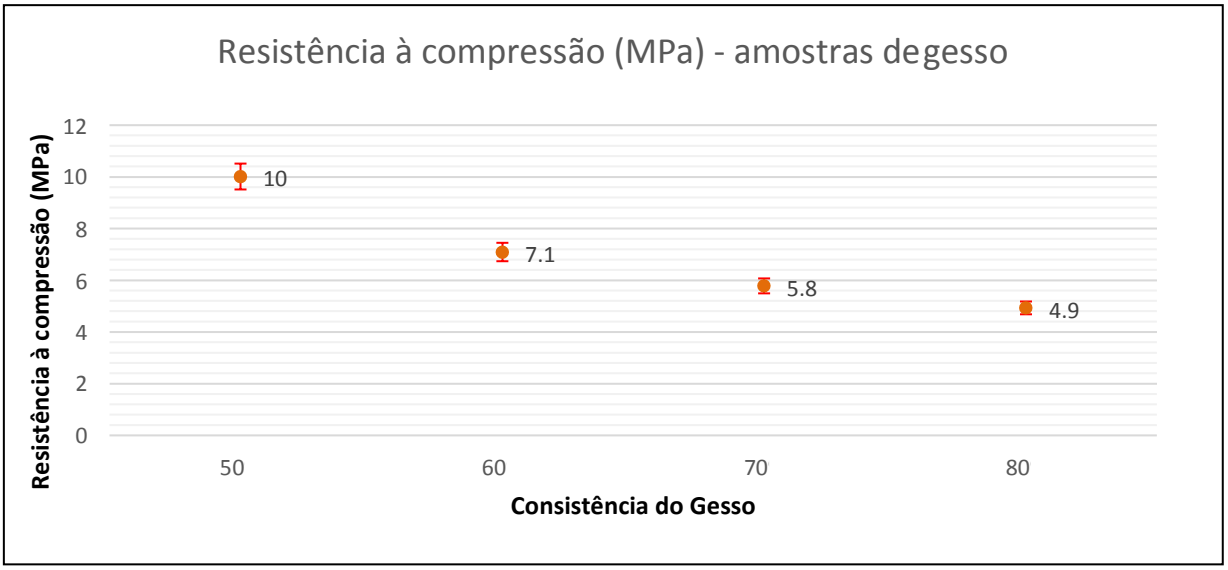
Os resultados apresentados para os testes físicos realizados nos moldes de gesso evidenciaram que a variação da consistência leva a fabricação de peças com propriedades físicas distintas, tendo em vista que, com o aumento da razão de água/gesso na mistura, há um aumento da porosidade, da absorção de água e diminuição da densidade aparente.

5.2.4. Testes mecânicos dos moldes de gesso

(A) Resistência à compressão

O maior valor de resistência a compressão (Figura 24) foi encontrado para o molde com consistência 50 (10 MPa) e o menor valor foi para o molde com consistência 80 (4,9 MPa). Para as amostras de gesso a diminuição da resistência à compressão está relacionada com razão de água/gesso (a/g), pois quanto maior a quantidade de água na mistura maior o número de poros na estrutura do material, uma vez que, os poros são concentradores de tensão e quando submetidos a esforços mecânicos levam ao rompimento do corpo de prova. Esses resultados são corroborados por Farias et al., (2014), onde os autores encontraram o mesmo comportamento mecânico para os moldes produzidos com consistências variando entre 50, 70 e 90.

Figura 24 - Relação entre a resistência à compressão e a variação da consistência para as amostras de gesso.



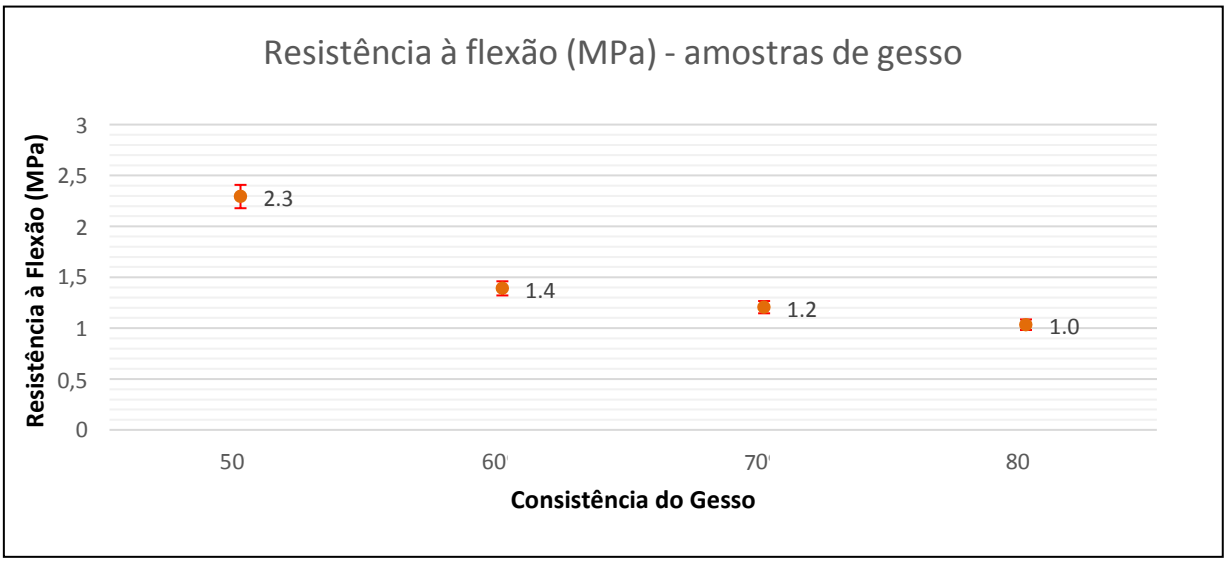
Fonte: Próprio autor.

(B) Resistência à flexão

Assim como nos resultados obtidos no ensaio de compressão, os moldes de gesso produzidos com menores consistências apresentaram maiores valores de resistência à flexão quando comparadas com as amostras de maiores consistências

(Figura 25). O maior valor de resistência à flexão foi de 2,3 MPa para a amostra com consistência 50 e o menor de 1,0 MPa para as amostras com consistência 80. Também é possível observar uma queda da capacidade do material de resistir a esforços mecânicos de flexão de 45% quando empregada uma variação da consistência de 50 para 80.

Figura 25 - Relação da resistência à flexão e a variação da consistência para as amostras de gesso.



Fonte: Próprio autor.

Observou-se que a diminuição da capacidade do molde gesso de resistir ao esforço mecânico está associada ao menor intertravamento causado pelos cristais na forma de agulha, como pode ser observado nas Figuras 17 e 18, visto que a propagação das trincas no gesso ocorre entre os cristais de agulha e não por seu interior. Assim, quanto maior for a malha formada, maior a sua capacidade de dissipar o esforço mecânico exercido atenuando a propagação da trinca no material.

5.3. Resíduo de Ardósia

5.3.1. Distribuição granulométrica

Os resultados da análise de distribuição granulométrica, por difração a laser, para o pó de resíduo de ardósia (obtido após o processo de britagem, em britador de mandíbulas, e moagem, em moinho de bolas), em função dos valores dos

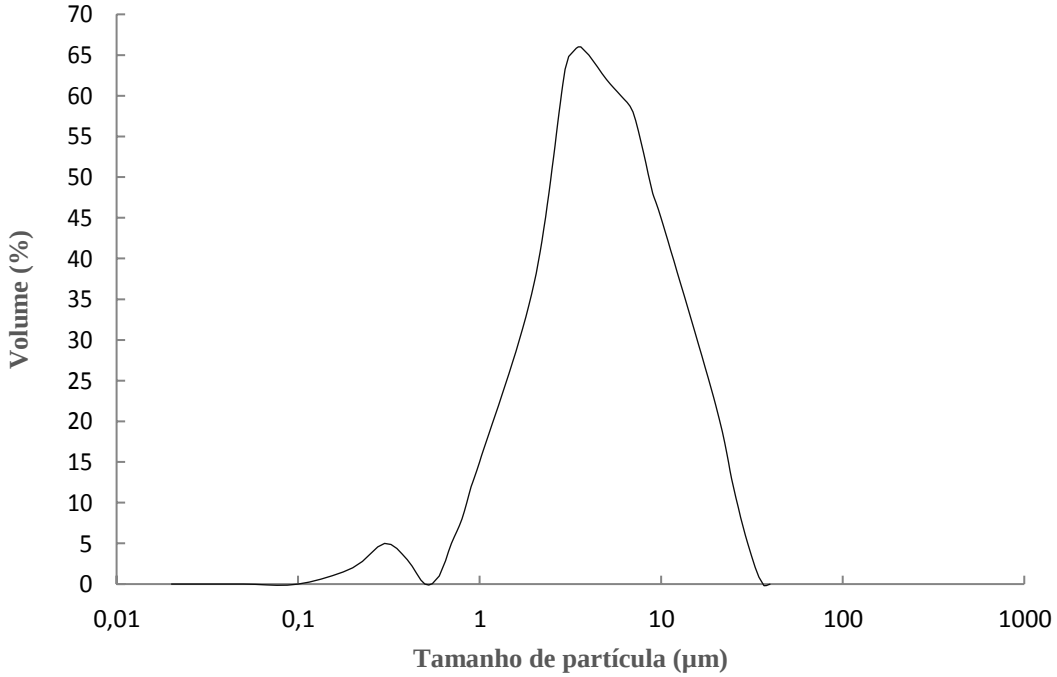
diâmetros médios das partículas, D10, D50 e D90, estão apresentados na Tabela **6.** Pode-se observar que o pó de resíduo de ardósia utilizado para a produção das peças exibiu diâmetro médio de 6,51 µm. Sendo que, 10% das partículas apresentaram diâmetro abaixo de 1,41 µm, 50% das partículas possuem diâmetro inferior a 4,51 µm e 90% têm diâmetro menor que 14,72 µm. Enquanto na Figura 26 é possível verificar a representação granulométrica do pó de ardósia em formato gráfico.

Tabela 6 - Diâmetros equivalentes para o pó de resíduo de ardósia.

Pó de resíduo de ardósia			
Média (µm)	**D_{10} (µm)**	**D_{50} (µm)**	**D_{90} (µm)**
6,51	1,41	4,51	14,72

Fonte: Próprio autor.

Figura 26 - Curva da distribuição granulométrica do pó de ardósia.



Fonte: Próprio autor.

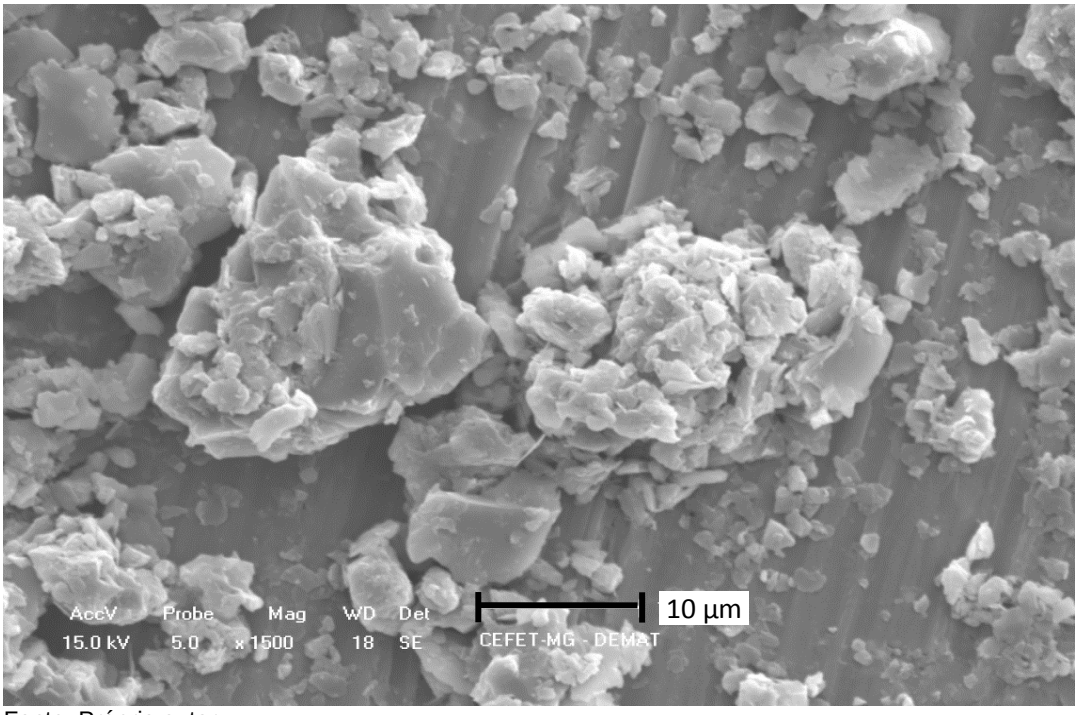
A Figura 26 aponta distribuição granulométrica larga, composta por uma curva unimodal para o pó de ardósia, com tamanhos de partículas variando de 0,7 a 40 µm e pico principal em 4 µm. Observa-se, também, uma porcentagem de partículas na faixa submicrométrica próxima a 0,1 µm. O resultado evidencia que o pó de resíduo de ardósia empregado na produção das peças cerâmicas possui granulometria adequada para o processo de colagem de barbotina.

É fundamental avaliar a granulometria, pois o tamanho de partícula pode afetar a formação de aglomerados na suspensão, bem como o processo de sinterização (MANSUR et al., 2006; CATAFESTA et al., 2007).

5.3.2. Análise morfológica das partículas

Nota-se, através do resultado da análise morfológica do pó de resíduo de ardósia, Figura 27, que as partículas de ardósia apresentaram heterogeneidade de tamanho e irregularidade de forma.

Figura 27 - Análise morfológica das partículas de ardósia.



Fonte: Próprio autor

5.3.3. Fluorescência de raios X para o pó de ardósia

O resultado da fluorescência de raios X para o pó de ardósia, Tabela 7, mostra que a amostra é composta em maior porcentagem pelo óxido de silício (61,6%) e pelo óxido de alumínio (16,6%). O maior teor desses compostos na estrutura da ardósia ocorre pela presença elevada de silicatos hidratados de alumínio. Pode verificar também a presença em menores quantidades dos óxidos de ferro, potássio, cálcio e magnésio. A composição química do resíduo de ardósia apresenta valores semelhantes aos encontrados por Palhares (2017), Carrusca (2001) e Oliveira e Rodrigues (2001).

Tabela 7 - Resultado de fluorescência de raios X para o resíduo de ardósia.

Constituinte	**% em massa**
SiO_2	61,6
Al_2O_3	16,6
Fe_2O_3	5,9
K_2O	10,8
CaO	2,6
MgO	2,5

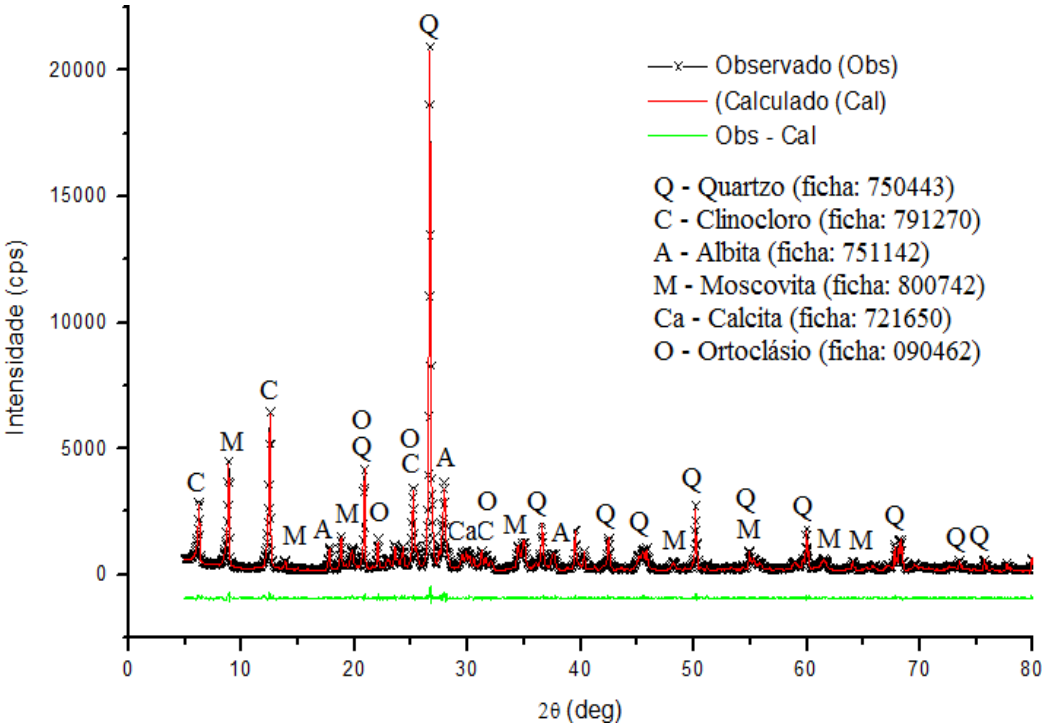
Fonte: Próprio autor.

5.3.4. Análise mineralógica do pó de ardósia

O resultado da difração de raios X e a quantificação das fases mineralógicas, pelo método Rietveld, para o resíduo de ardósia estão apresentados na Figura 28 e na Tabela 8. Foram identificados os minerais de quartzo muscovita, albita, clinocloro, calcita e ortoclásio. Sendo a moscovita um hidróxi-silicato potássico de alumínio pertencente à classe das micas, o clinocloro um hidróxi-silicato de potássio de magnésio ferro e alumínio responsável pela cor verde da ardósia e a albita e o ortoclásio são silicatos pertencentes à série dos feldspatos plagioclásios.

O resultado tem concordância com a análise de FRX realizada, indicando a inexistência de impurezas no pó de resíduo de ardósia utilizado para produção das peças cerâmicas. Além disso, em pesquisas desenvolvidas com ardósias da mesma região, os autores Oliveira e Rodrigues (2001), Souza (2000) e Mansur et al. (2004) e Palhares (2017) também encontraram as fases acima citadas.

Figura 28 - Difratograma de raios X para o pó de ardósia.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 - Quantificação das fases pelo método Rietveld a ardósia.

Fases	Porcetagem em peso (%)
Quartzo	28,7 (0,6)
Clinocloro (grupo da clorita)	18,7 (0,5)
Moscovita (grupo da mica)	28,0 (0,3)
Albita (grupo dos feldspatos)	16,5 (0,8)
Calcita (grupo dos carbonatos)	1,6 (0,5)
Ortocásio (grupo dos feldspatos)	6,5 (0,9)

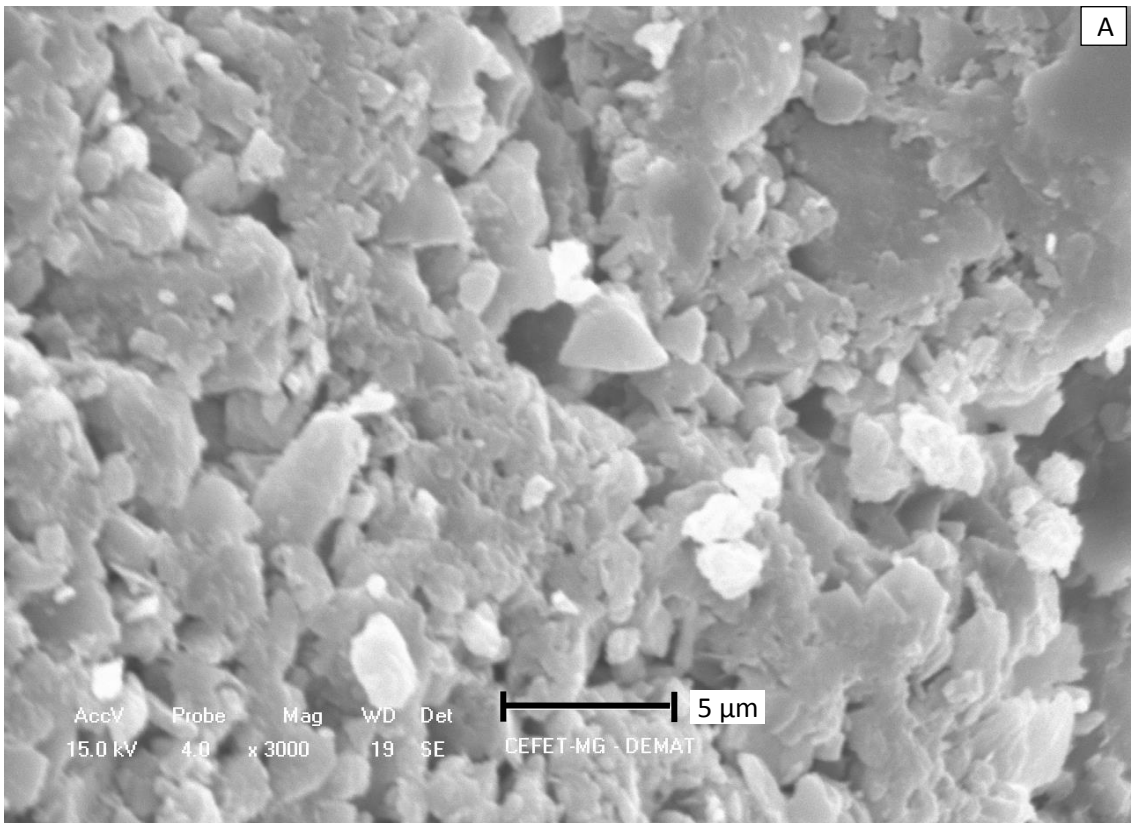
Fonte: Próprio Autor.

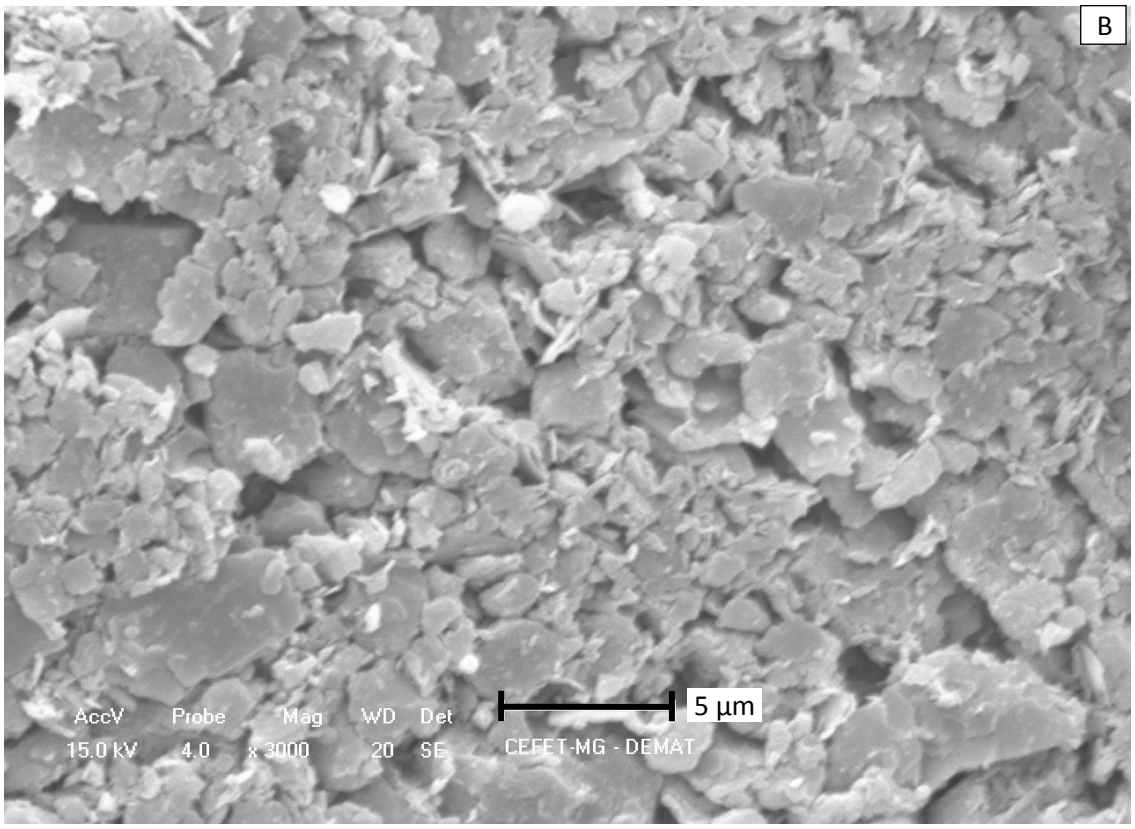
5.4. Análises das peças produzidas por colagem de barbotina com o resíduo de ardósia

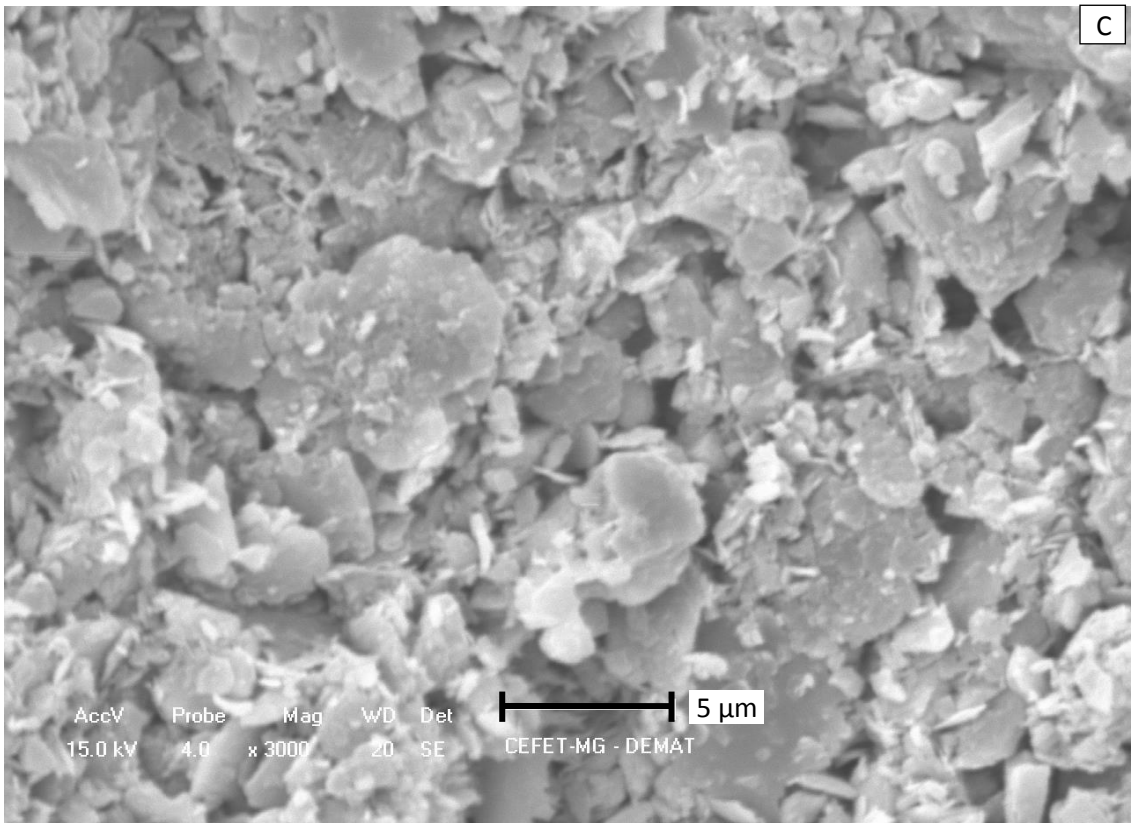
5.4.1. Análise morfológica das peças

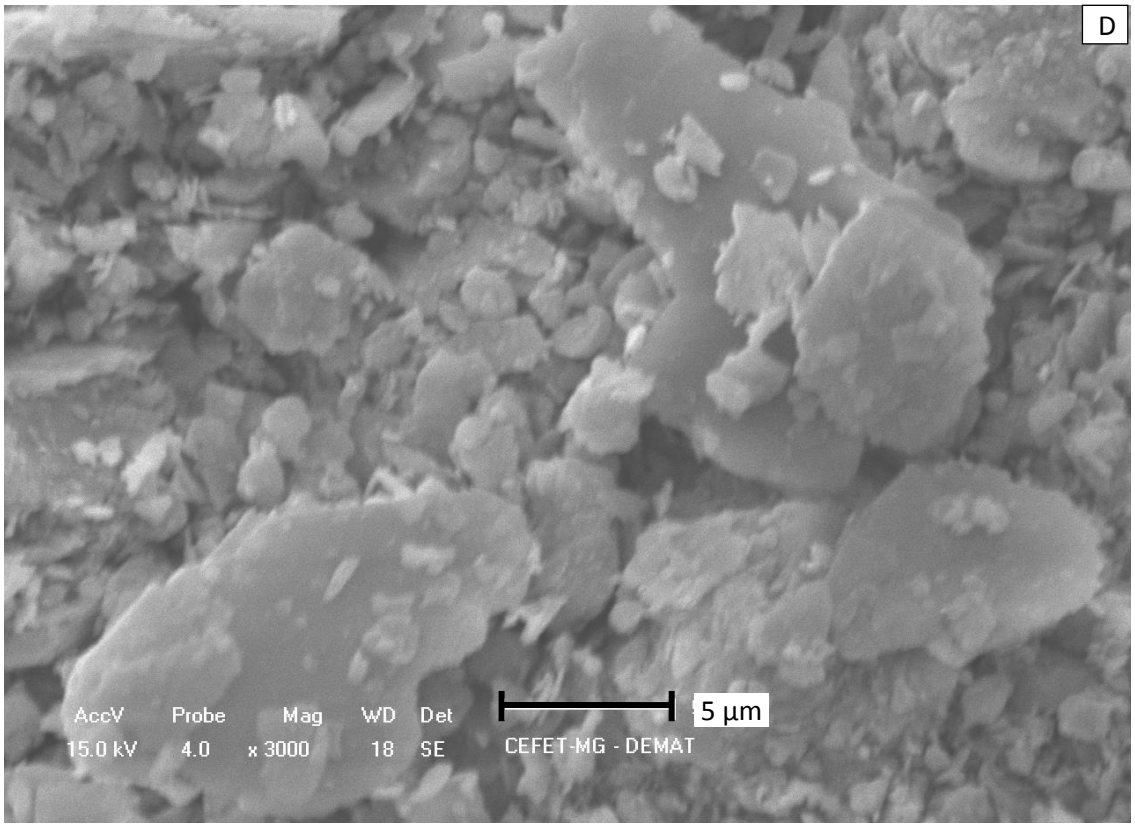
A Figura 29 (A, B, C e D) ilustra a morfologia da parede externa das peças de ardósia, ou seja, a parede da peça em contato com a superfície do molde de gesso (confeccionados com consistência de 50, 60, 70 e 80), produzida com suspensão com pH 8,36.

Figura 29 - Morfologia da parede externa da peça de ardósia produzida com suspensão cerâmica com pH 8,36 e utilizando os moldes confeccionados com consistência (A) 50 (B) 60 (C) 70 e (D) 80.




B
AccV Probe Mag WD Det
15.0 kV 4.0 x 3000 20 SE
5 µm
CEFET-MG - DEMAT


C
AccV Probe Mag WD Det
15.0 kV 4.0 x 3000 20 SE
5 µm
CEFET-MG - DEMAT



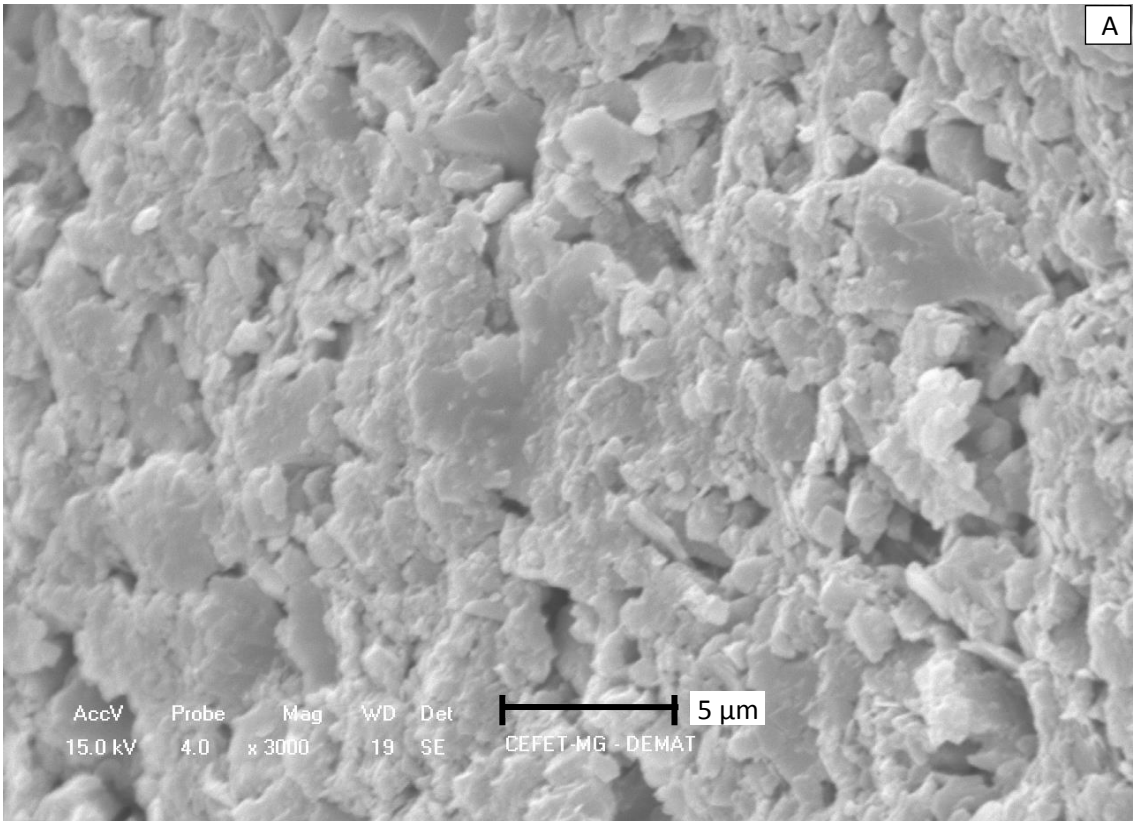
Fonte: Próprio autor.

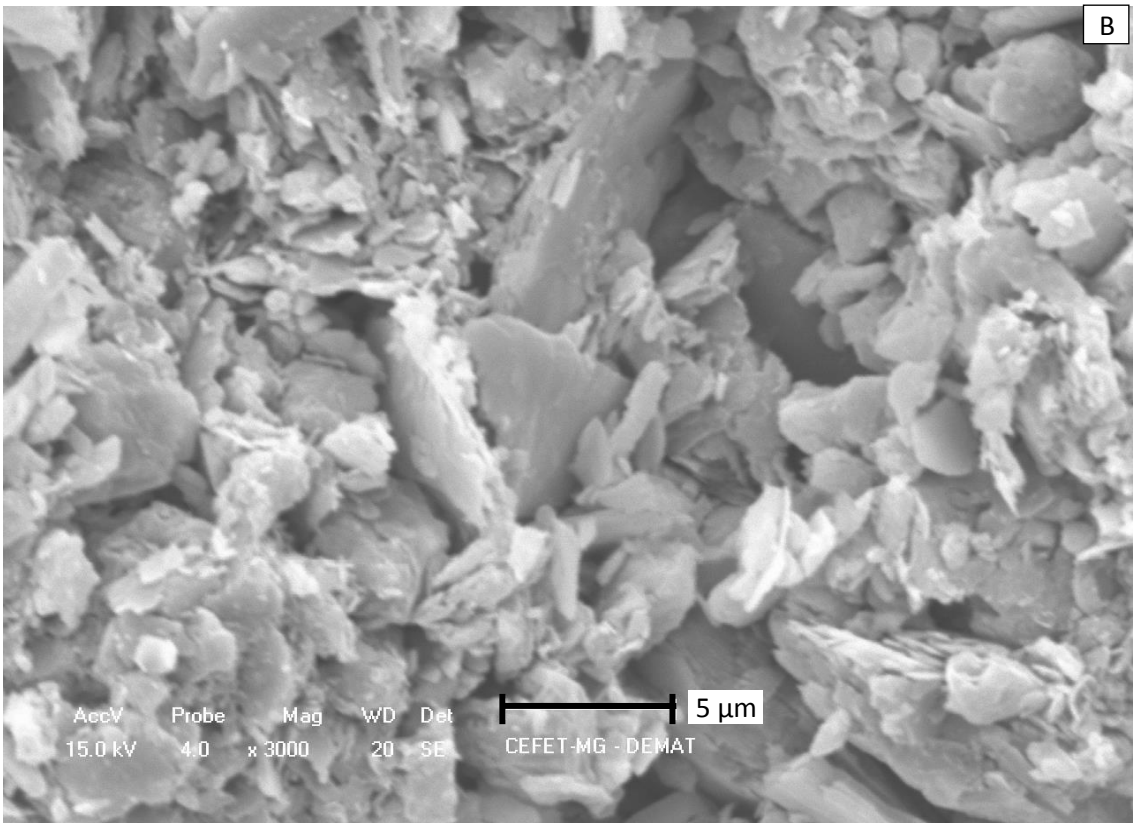
É possível verificar que a parede das peças produzidas com moldes com maior variação de consistência (70 e 80) é composta por partículas maiores, esse fenômeno é decorrente da maior força de sucção desses moldes, que apresentam a capacidade de consolidar partículas com tamanhos maiores que 5 µm (Figura 29 (C e D)). Para os moldes com consistências menores (50 e 60) por apresentarem menor força de capilaridade o arraste de partículas maiores é dificultado, pois elas estão dispersas ao longo da suspensão, sua consolidação preferencial será de partículas com tamanhos menores (Figura 29 (A e B)).

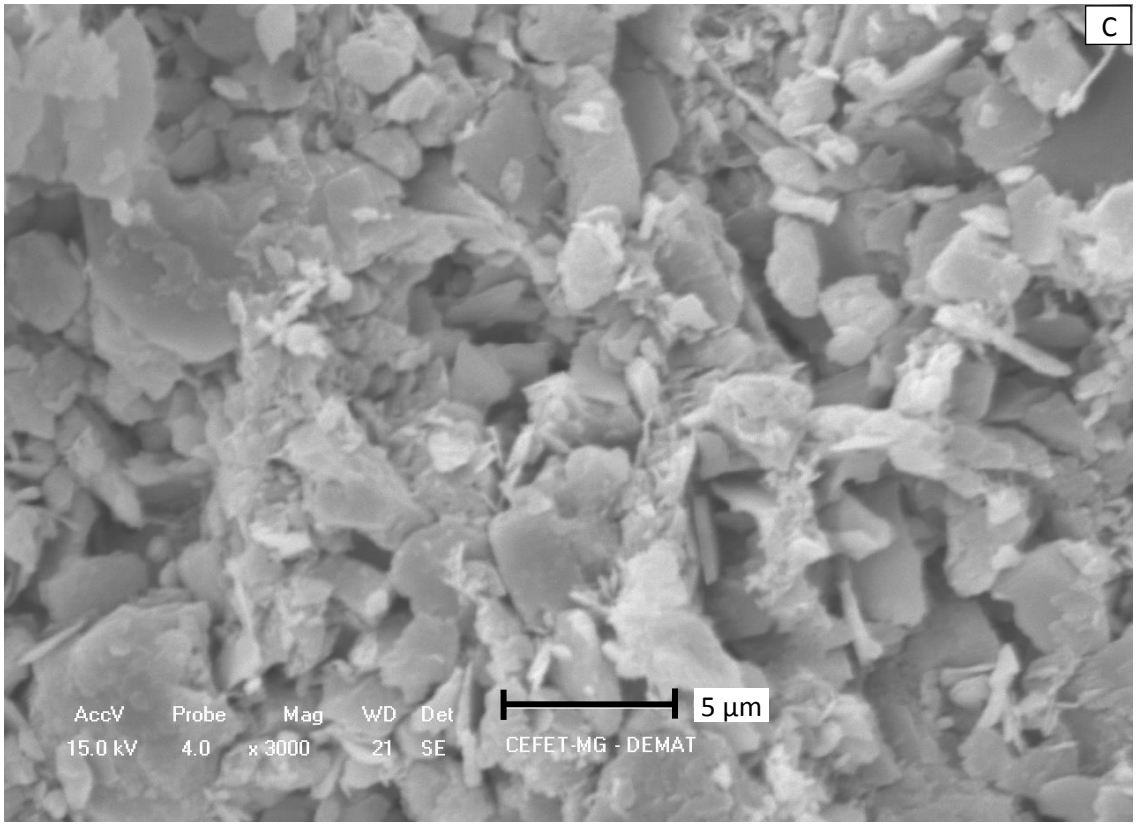
Outro fato que deve ser salientando é que a deposição de partículas pequenas na parede do molde tende a provocar o efeito do entupimento (*clogging effect*) do mesmo, descrito por Ferreira 1998, fazendo com que a taxa de deposição das partículas seja prejudicada não conseguindo arrastar partículas maiores, aumentando o tempo de formação da parede das peças (taxa de colagem). Além disso, o fluxo de passagem de água para o interior do molde e a capacidade de arraste das partículas de ardósia para a parede é dificultado o aumento da espessura das camadas de ardósia formadas.

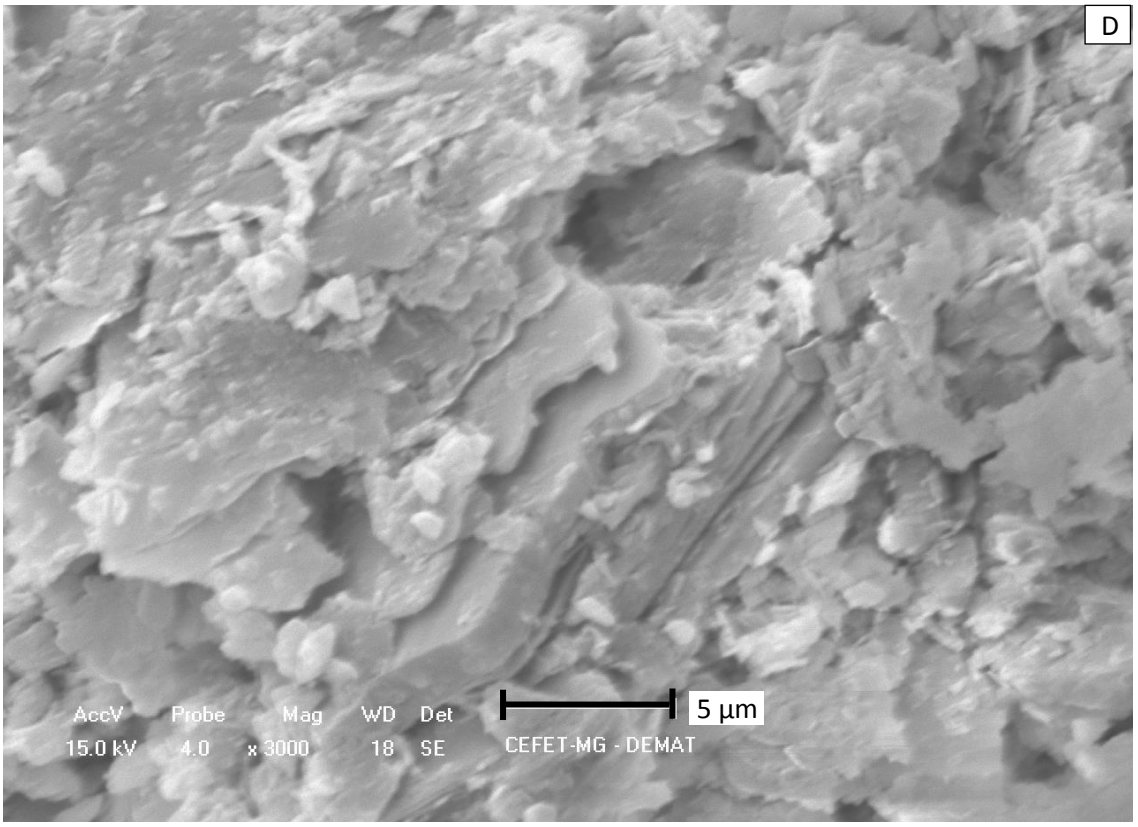
A Figura 30 (A, B, C e D) apresenta a análise para a parede interna em contato com a suspensão cerâmica para as amostras produzidas com pH 8,36, nas diferentes consistências do molde de gesso.

Figura 30 - Morfologia da parede interna da peça de ardósia produzida com suspensão cerâmica com pH 8,36 e utilizando os moldes confeccionados com consistência (A) 50 (B) 60 (C) 70 e (D) 80.




B
AccV Probe Mag WD Det
15.0 kV 4.0 x 3000 20 SE
5 µm
CEFET-MG - DEMAT


C
AccV Probe Mag WD Det
15.0 kV 4.0 x 3000 21 SE
5 µm
CEFET-MG - DEMAT



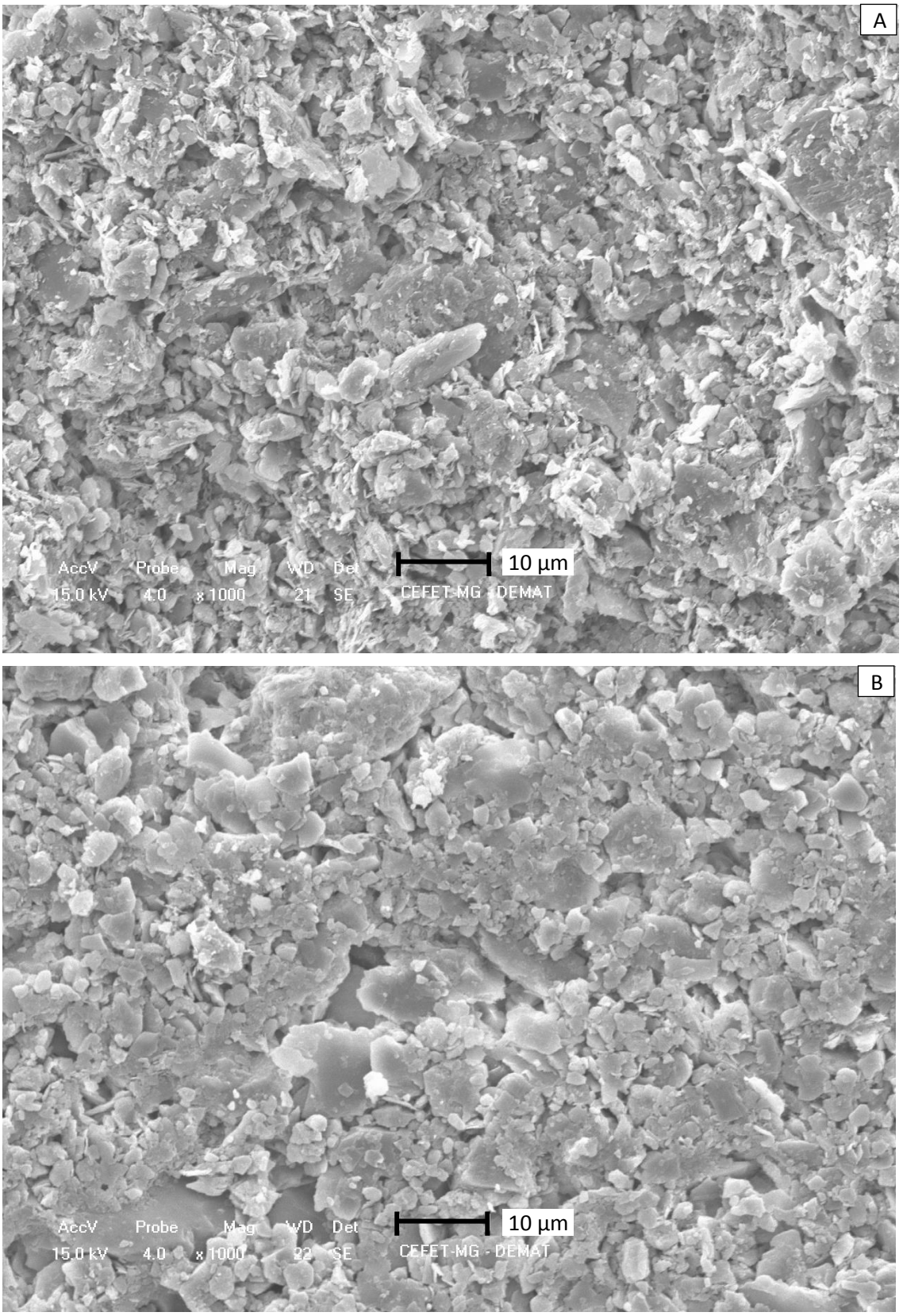
Fonte: Próprio Autor.

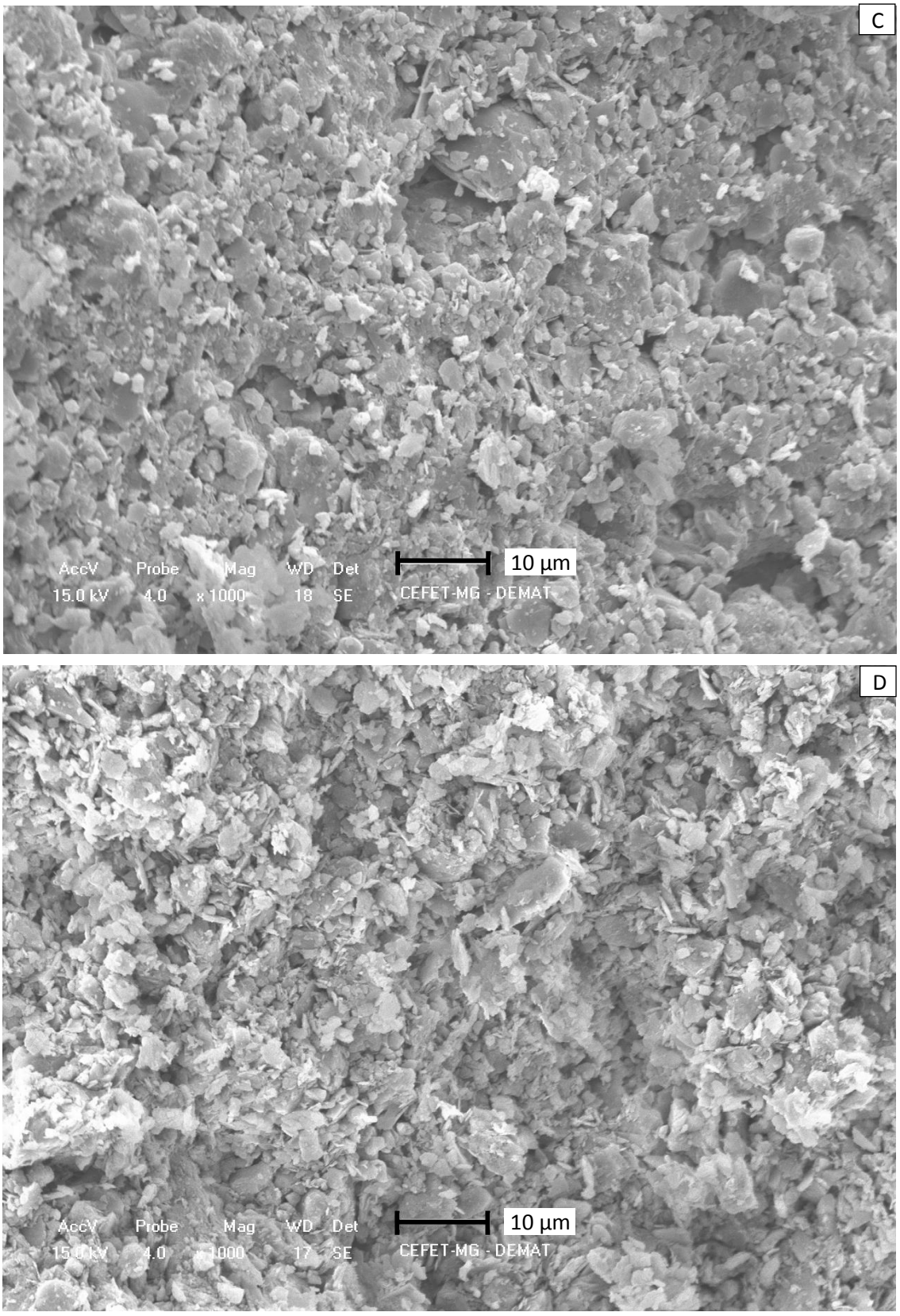
De acordo com a Figura 30 (A, B, C e D) pode-se observar que a morfologia da parede interna da peça de ardósia, (parede em contato com a suspensão cerâmica) apresenta um comportamento homogêneo, para todas as variações da consistência do molde de gesso, formado pela presença de partículas maiores e menores.

Sabe-se que, com a formação de várias camadas de ardósia somado ao efeito do entupimento a deposição de partículas maiores nas camadas internas se torna cada vez mais difícil, fazendo com que partículas menores tenham maior facilidade de penetração, juntamente com o fluxo de água, pelos espaços vazios provocados pelo empacotamento das partículas maiores.

A Figura 30 (A, B, C e D) apresenta a análise morfológica do fundo externo das peças (em contato com o molde) e a Figura 31 (A, B, C e D) mostra a análise do fundo das peças internas (em contato com a suspensão), para suspensão cerâmica com pH 8,36 e para todas as variações de consistência do molde.

Figura 31 - Morfologia do fundo externo da peça de ardósia produzida com suspensão cerâmica com pH 8,36 e utilizando os moldes confeccionados com consistência (A) 50 (B) 60 (C) 70 e (D) 80.



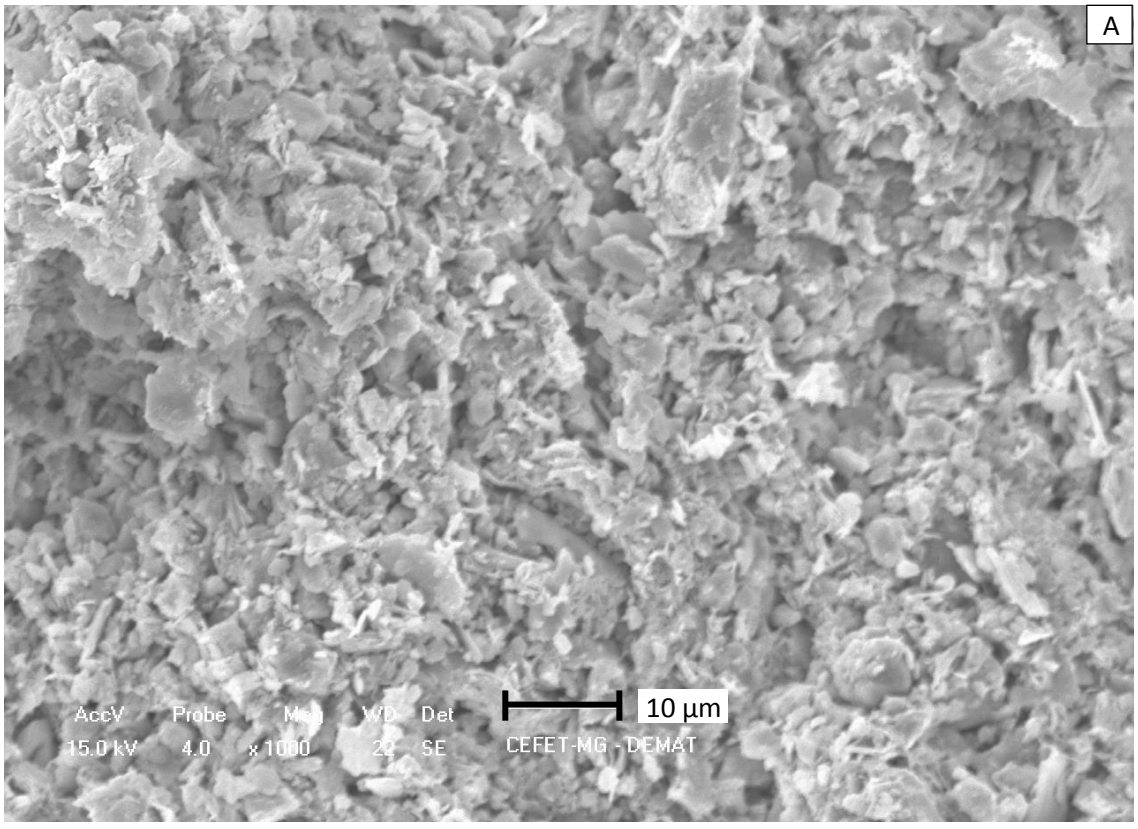


Fonte: Próprio autor.

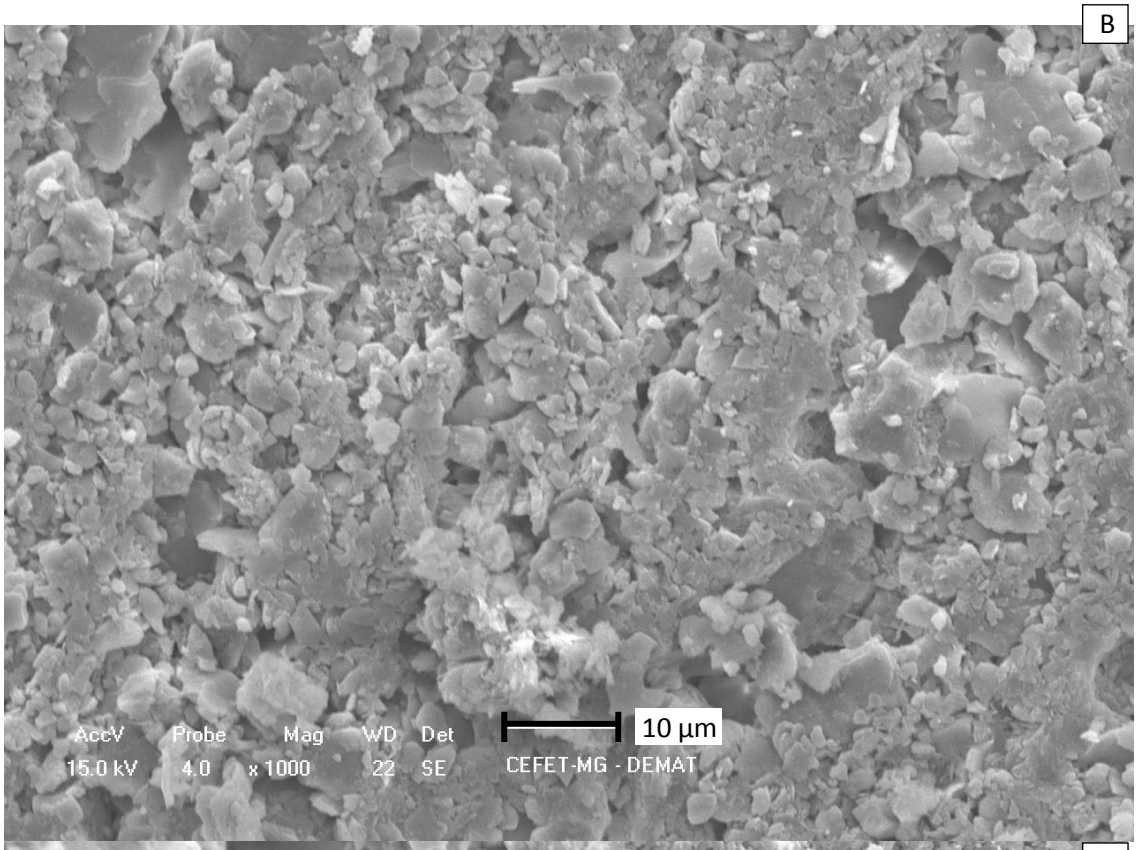
Para maior entendimento do efeito provocado no processo de sedimentação das peças de ardósia, ou seja, o resultado o estudo morfológico do fundo das peças em contato com o molde e em contato com a suspensão cerâmica, deve-se levar em consideração a atuação da força de sucção dos capilares e força da gravidade no processo, que tendem a consolidar por sedimentação.

Portanto, nota-se que os moldes de gesso com menores variações da consistência (50 e 60) a sedimentação inicial é caracterizado pela presença de partículas maiores (Figura 31 (A e B) e Figura 32 (A e B)). Esse fato demonstra que para esses moldes a ação da força da gravidade tende a ser maior que a ação da força de capilaridade dos moldes, visto que partículas maiores, de maior peso, são arrastadas com maior facilidade para o fundo da peça. Enquanto com o aumento da variação da consistência (70 e 80) e, consequente, aumento da força de sucção, partículas menores são rapidamente depositadas no molde (Figura 31 (C e D) e Figura 32 (C e D)), demonstrando uma maior capacidade de sucção dos moldes e um maior fluxo de passagem da água e, assim, de partículas de menores tamanhos.

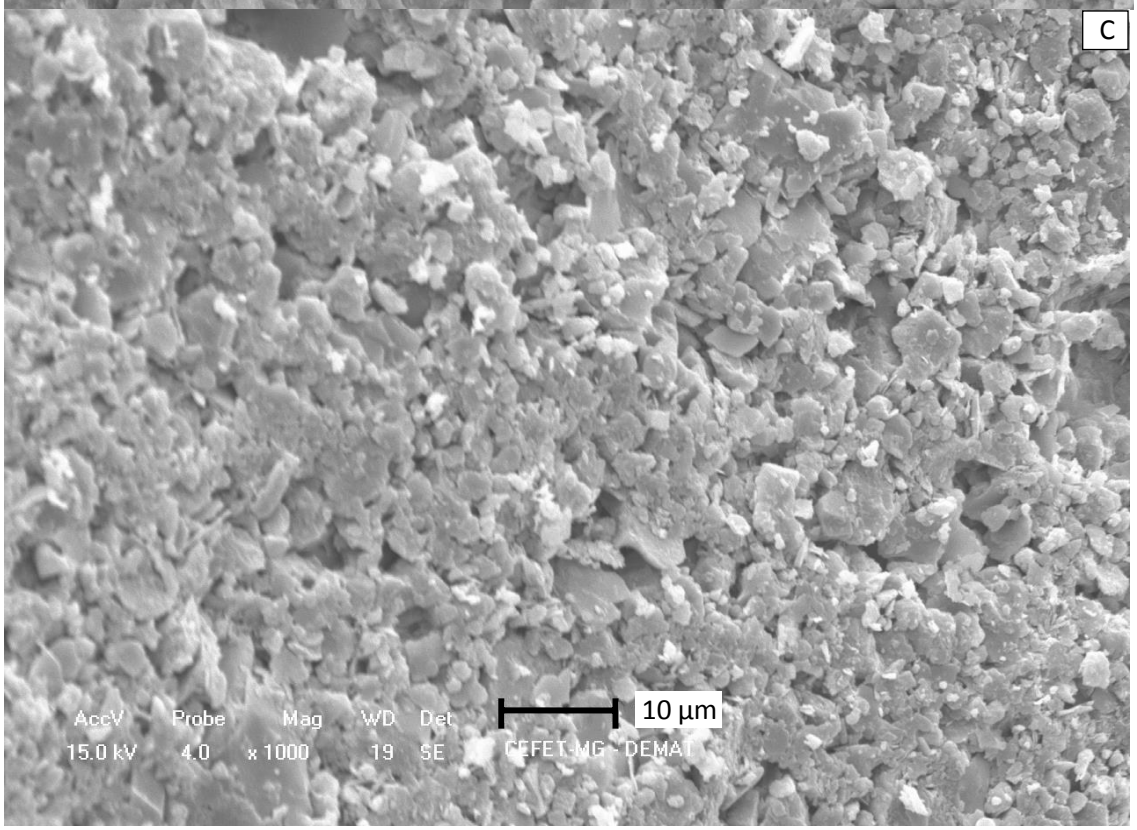
Figura 32 - Morfologia do fundo interno das peças de ardósia produzida com suspensão cerâmica com pH 8,36 e utilizando os moldes confeccionados com consistência (A) 50 (B) 60 (C) 70 e (D) 80.



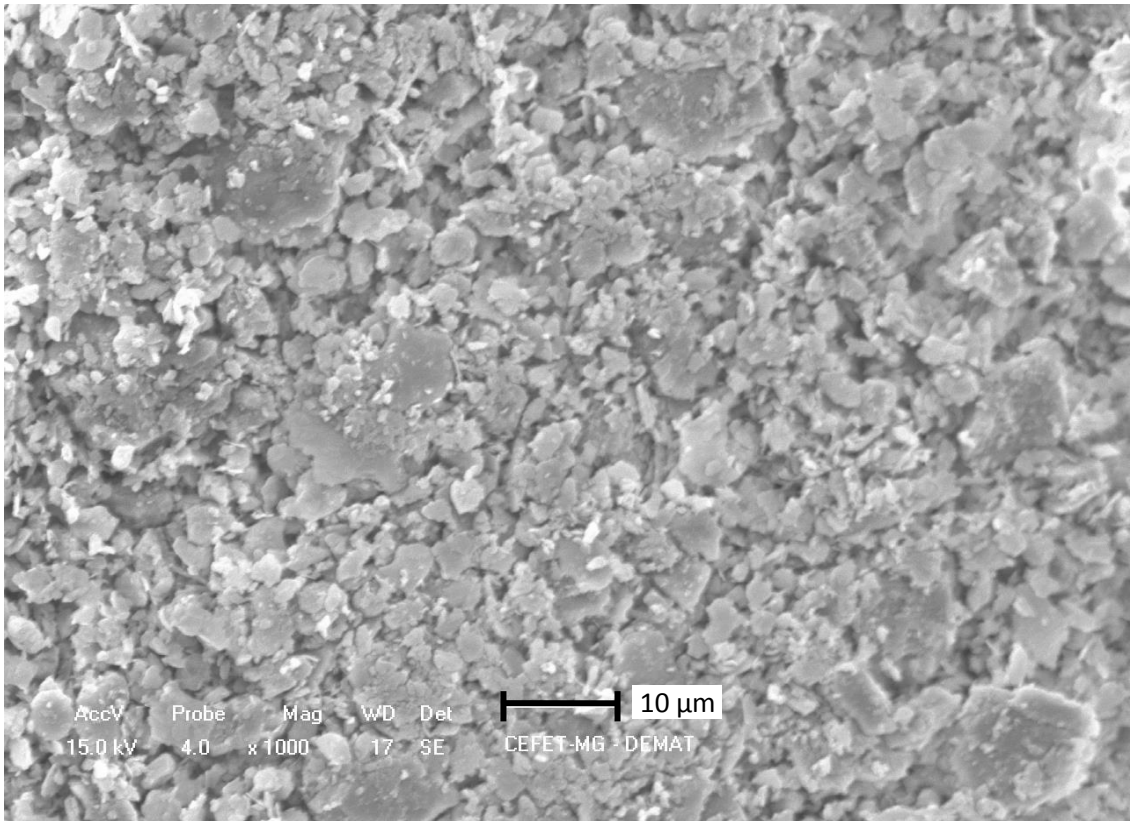
B


AccV Probe Mag WD Det
15.0 kV 4.0 x 1000 22 SE
10 µm
CEFET-MG - DEMAT

C


AccV Probe Mag WD Det
15.0 kV 4.0 x 1000 19 SE
10 µm
CEFET-MG - DEMAT

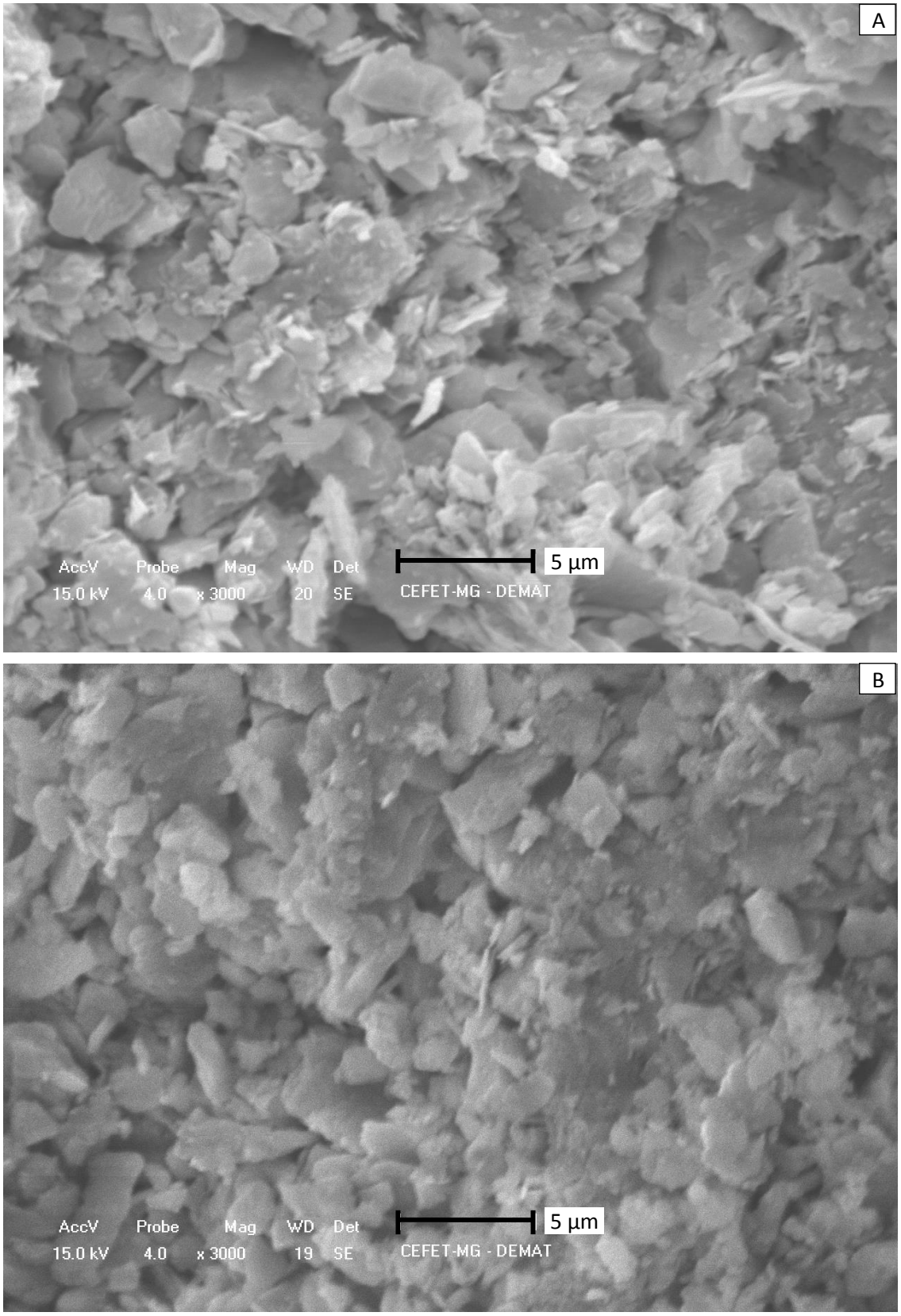
D

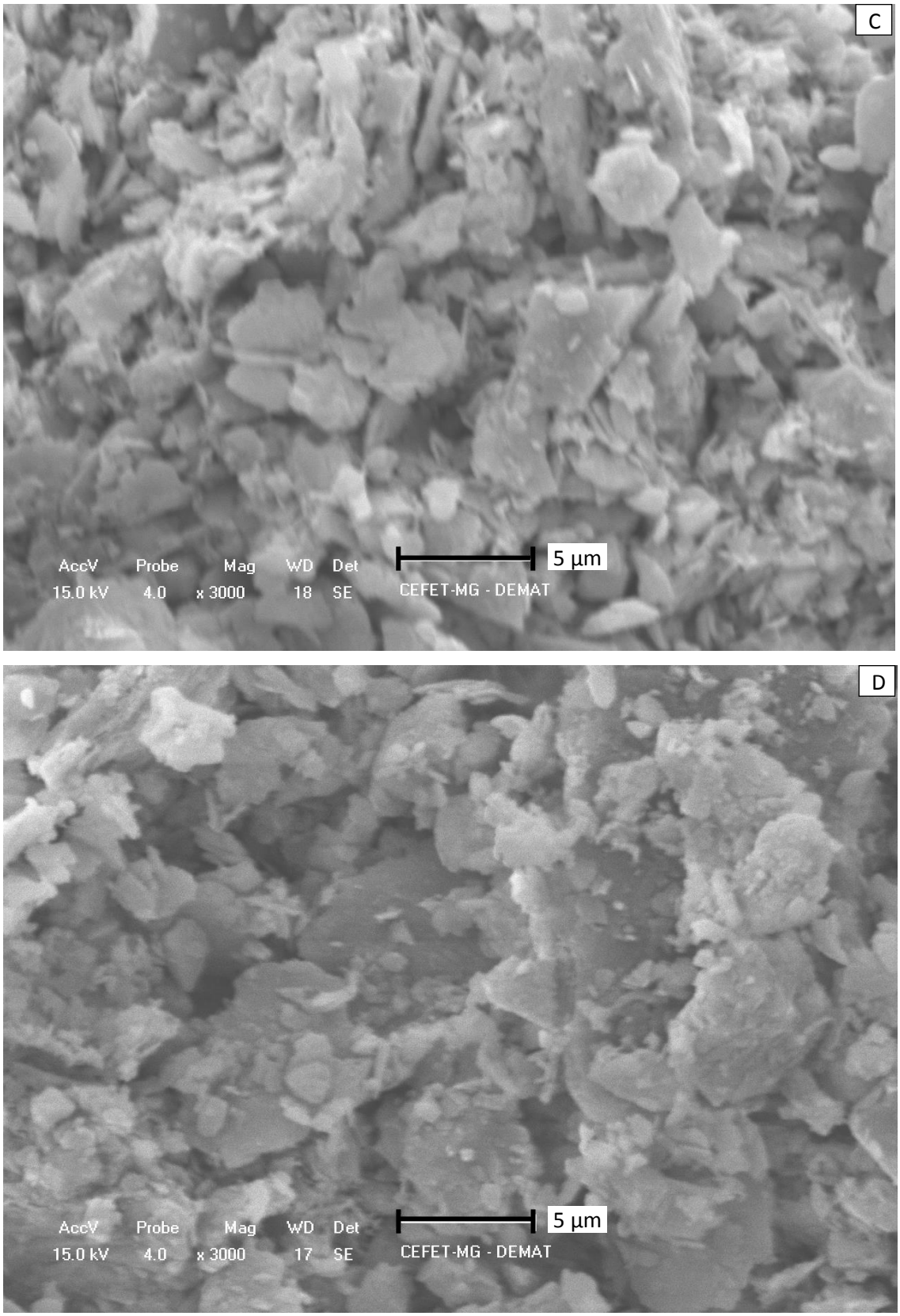


Fonte: Próprio autor.

O mesmo procedimento foi adotado para as peças de ardósia produzidas com pH 10 nas diferentes consistências (50, 60, 70 e 80) dos moldes de gesso e os resultados estão apresentados nas Figuras 33 (A, B, C e D) 34 (A, B, C e D), 35 (A, B, C e D) e 36 (A, B, C e D). Pode-se observar que, as peças cerâmicas produzidas com suspensão com pH 10 apresentaram maior homogeneidade em sua estrutura para todas as variações de consistência do molde de gesso em comparação com as peças produzidas com suspensão com pH 8,36.

Figura 33 - Morfologia da parede externa da peça de ardósia produzida com suspensão cerâmica com pH 10 e utilizando os moldes confeccionados com consistência (A) 50 (B) 60 (C) 70 e (D) 80.

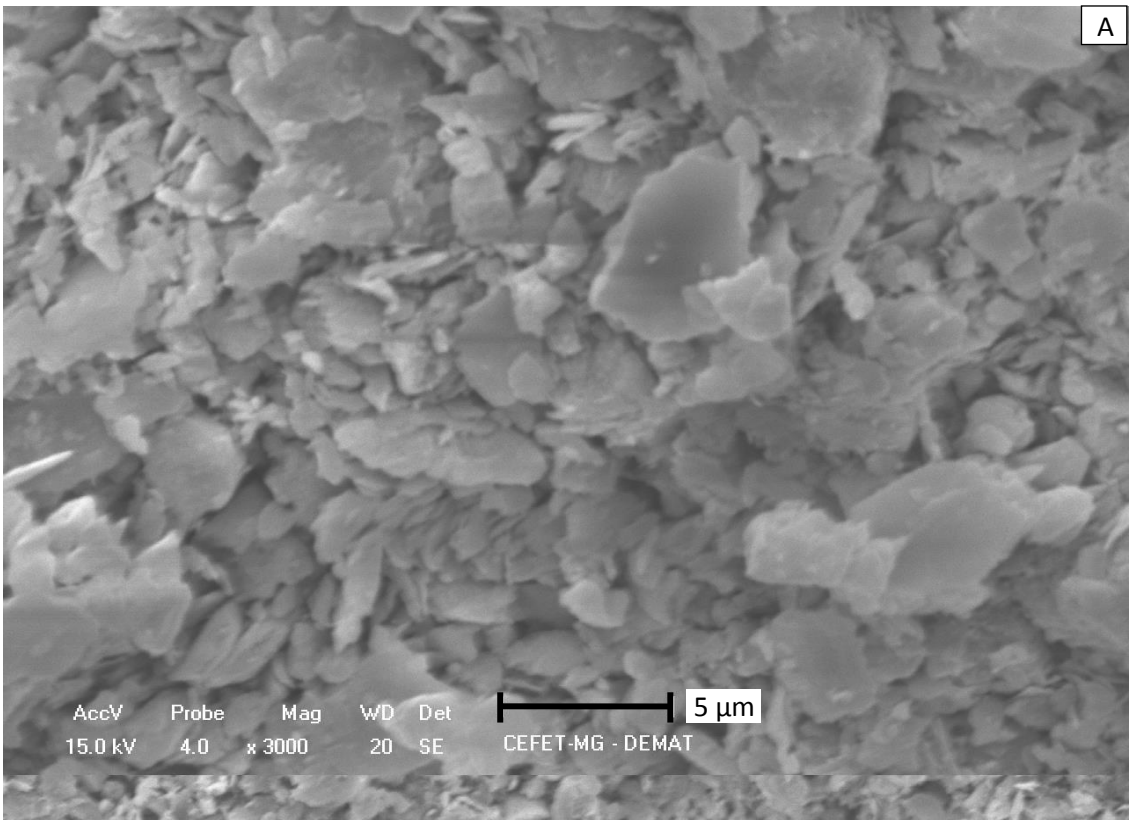


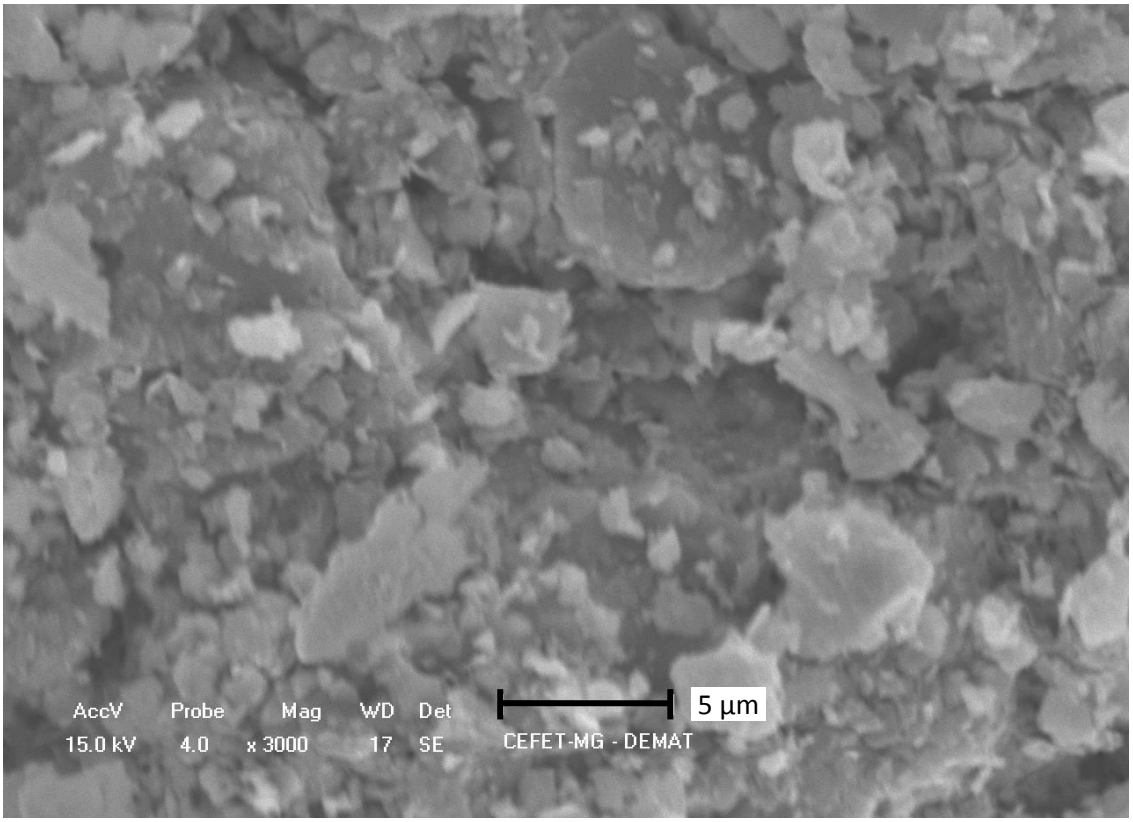


Fonte: Próprio autor.

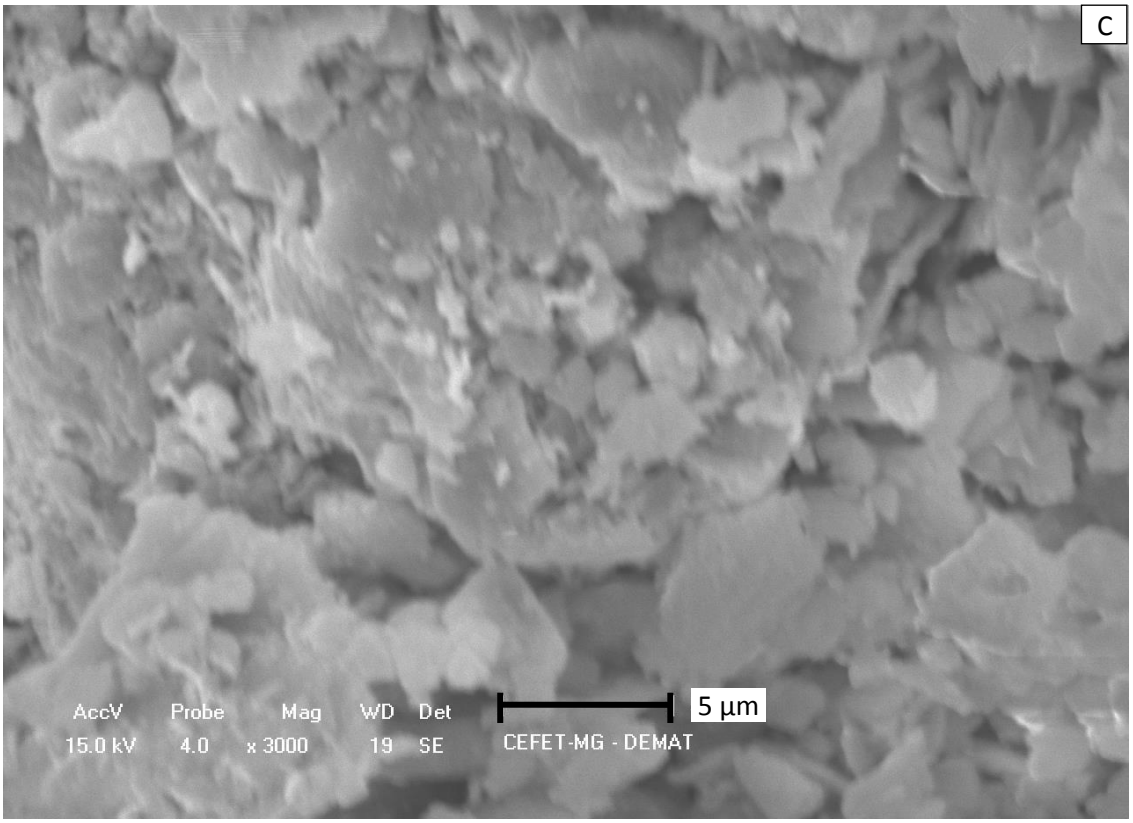
Na suspensão produzida com pH 10 a morfologia da parede externa da peça de ardósia (33 (A, B, C e D) indica que, provavelmente, ocorre uma maior dispersão das partículas, ou seja as partículas se encontravam mais afastadas uma das outras e, como consequência, a suspensão teria uma maior estabilidade e um processo de consolidação acentuado, fazendo com que a deposição de partículas não apresentasse um comportamento preferencial, havendo a fixação tanto de partículas grandes quanto a de partículas menores em sua parede. Essa maior variação de tamanho de partículas depositadas ao longo da parede da peça pode levar a um empacotamento mais eficiente, que pode gerar uma menor quantidade de vazios na estrutura do material.

Figura 34 - Morfologia da parede interna da peça de ardósia produzida com suspensão cerâmica com pH 10 e utilizando os moldes confeccionados com consistência (A) 50 (B) 60 (C) 70 e (D) 80.

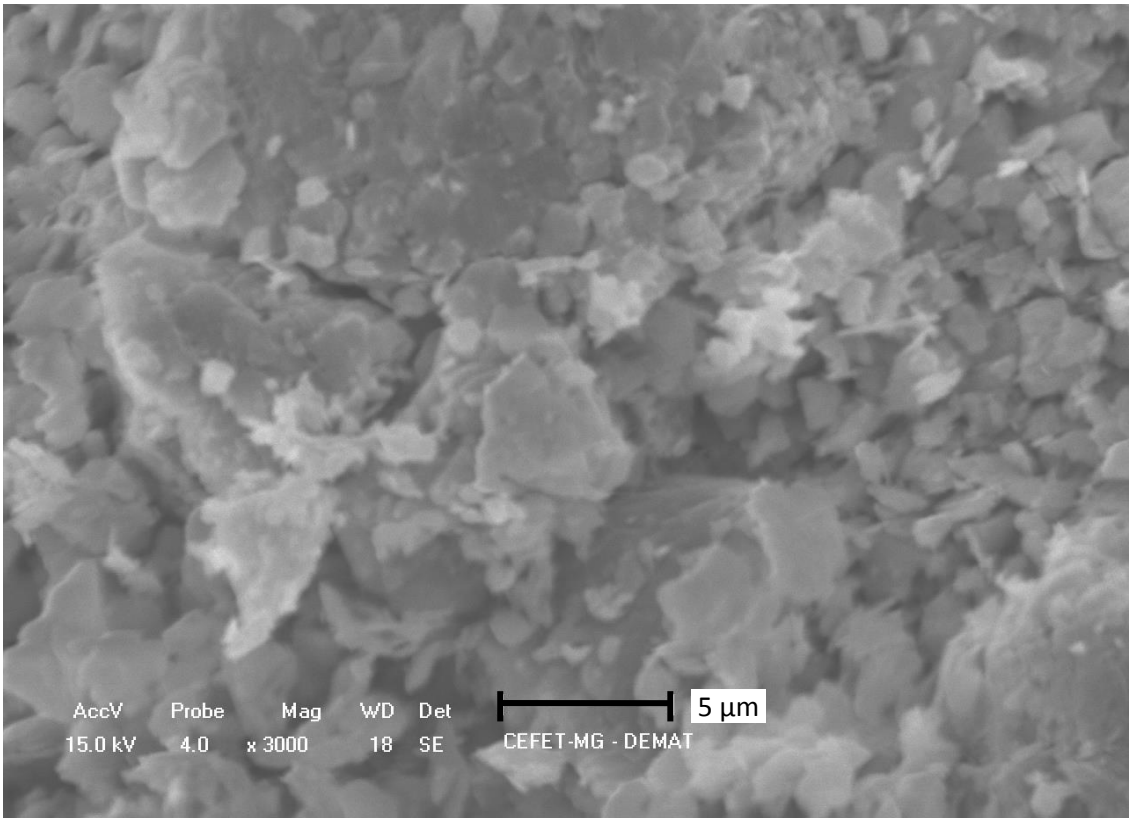



AccV Probe Mag WD Det
15.0 kV 4.0 x 3000 17 SE
5 µm
CEFET-MG - DEMAT

C


AccV Probe Mag WD Det
15.0 kV 4.0 x 3000 19 SE
5 µm
CEFET-MG - DEMAT

D



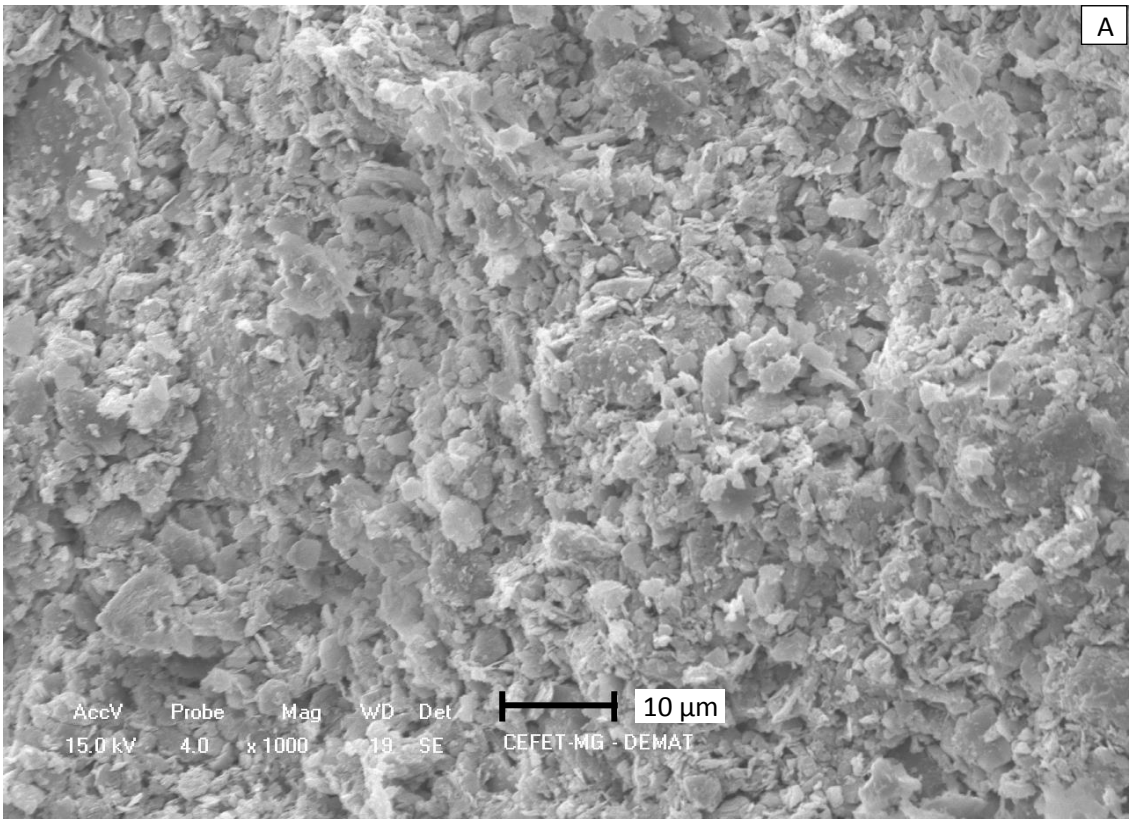
Fonte: Próprio autor.

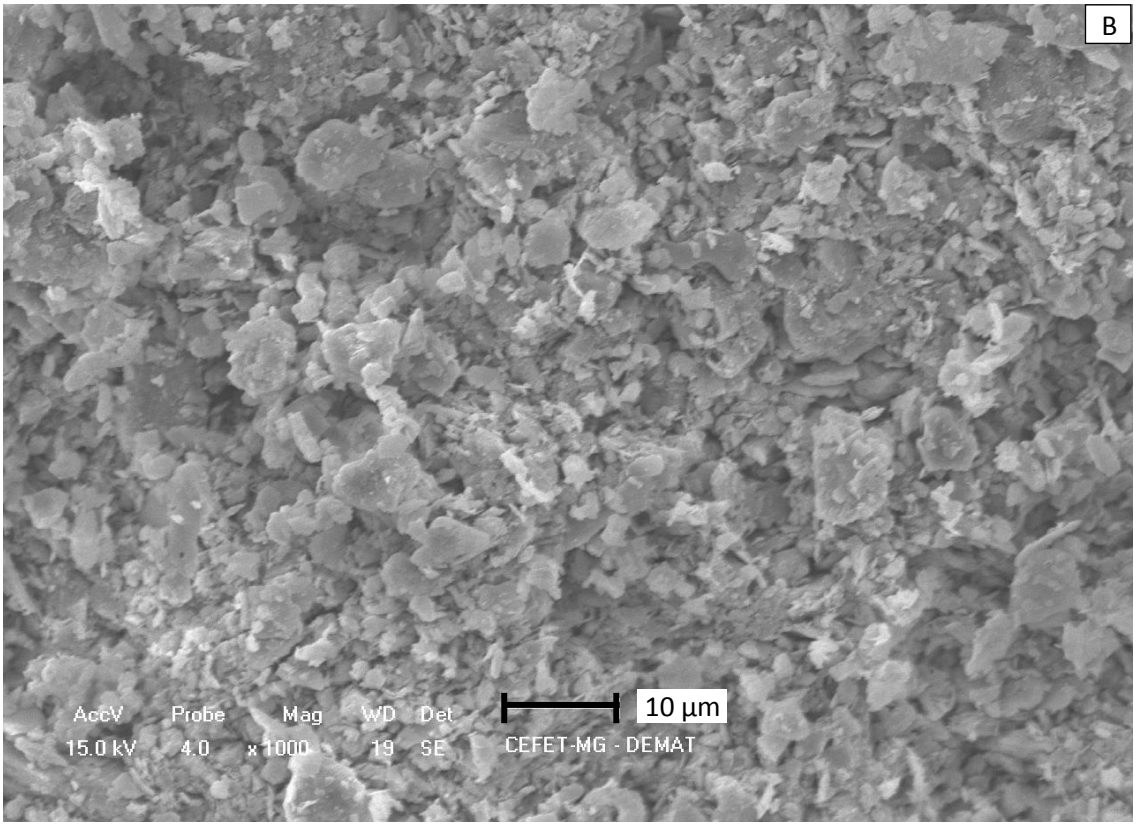
A estrutura morfológica da parede interna das peças cerâmicas, em contato com a suspensão, corrobora com o discutido na Figura 30 (A, B, C e D), ou seja, a consolidação de partículas maiores no interior das camadas fica mais difícil de ocorrer, portanto para todas as variações de consistência (Figura 34 (A, B, C e D)) é possível observar a presença de partículas maiores formando última camada das peças. Outro fato relevante é que como o sistema é mais estável e as partículas estão mais dispersas e os moldes de gesso necessitam de maior ação dos seus capilares para consolidarem as partículas e promoveram a formação da peça, assim partículas maiores apresentam maiores dificuldades de serem consolidadas ao longo de toda a parede da peça.

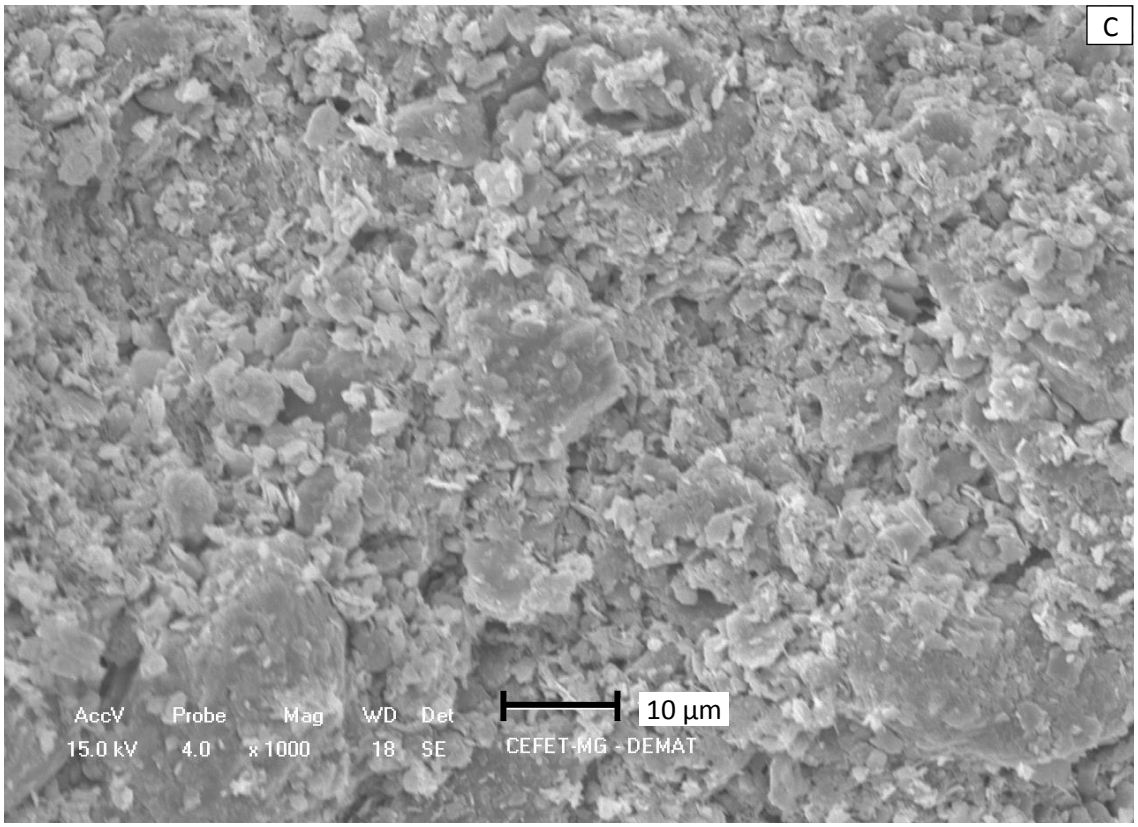
Observa-se na Figura 35 (A, B, C e D) uma maior homogeneidade da estrutura do fundo externo da peça em contato com o molde de gesso, em comparação das as peças produzidas com suspensão com pH 8,36. Isto ocorre porque, para suspensão com pH 10, o fenômeno de impedimento atuante é menor (PALHARES, 2017), ou seja, as interações entre as partículas são menores e a sedimentação não é atrasada pelas partículas vizinhas, como ocorre com mais frequência para a suspensão com pH 8,36. Esse fenômeno faz com que as

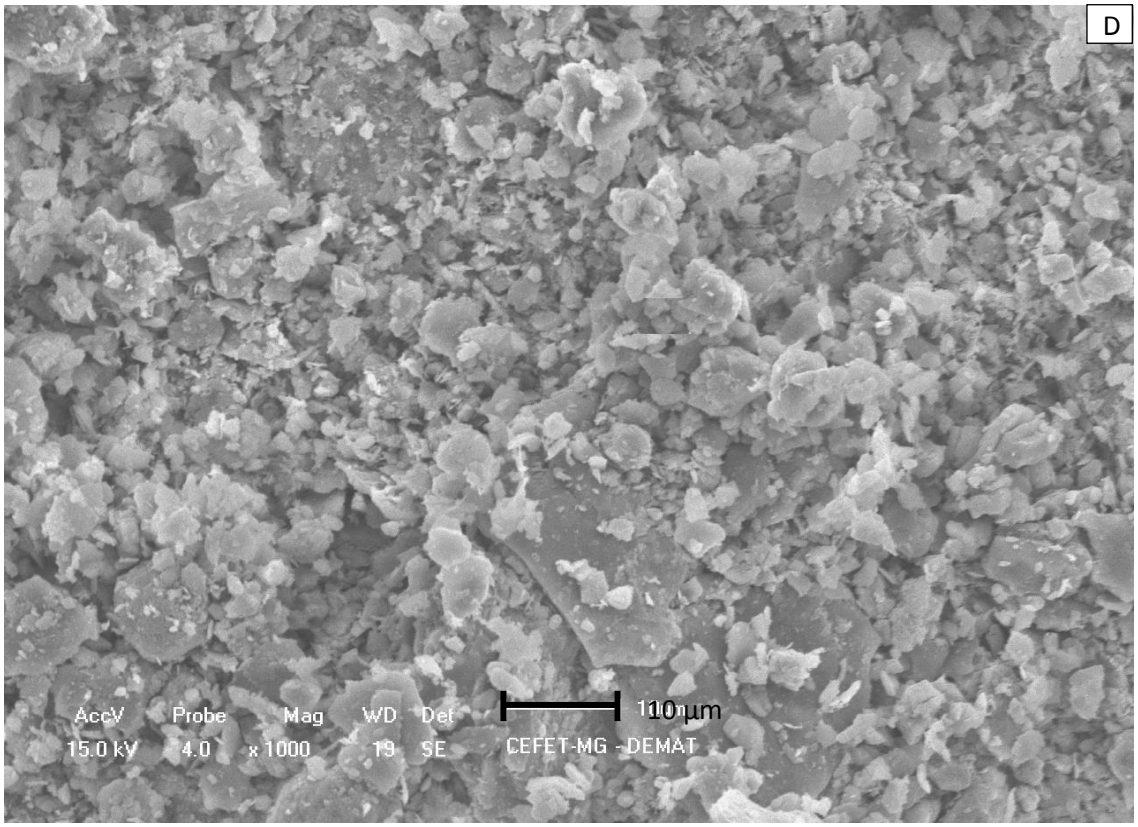
partículas se movam livremente devido a uma menor interação entre as mesmas e, assim têm-se um empacotamento de partículas mais eficiente. Nota-se ainda a presença de partículas com tamanhos maiores que 10 μm, demonstrando o efeito da ação da força de gravidade atuante no sistema.

Figura 35 - Morfologia do fundo externo da peça de ardósia produzida com suspensão cerâmica com pH 10 e utilizando os moldes confeccionados com consistência (A) 50 (B) 60 (C) 70 e (D) 80.



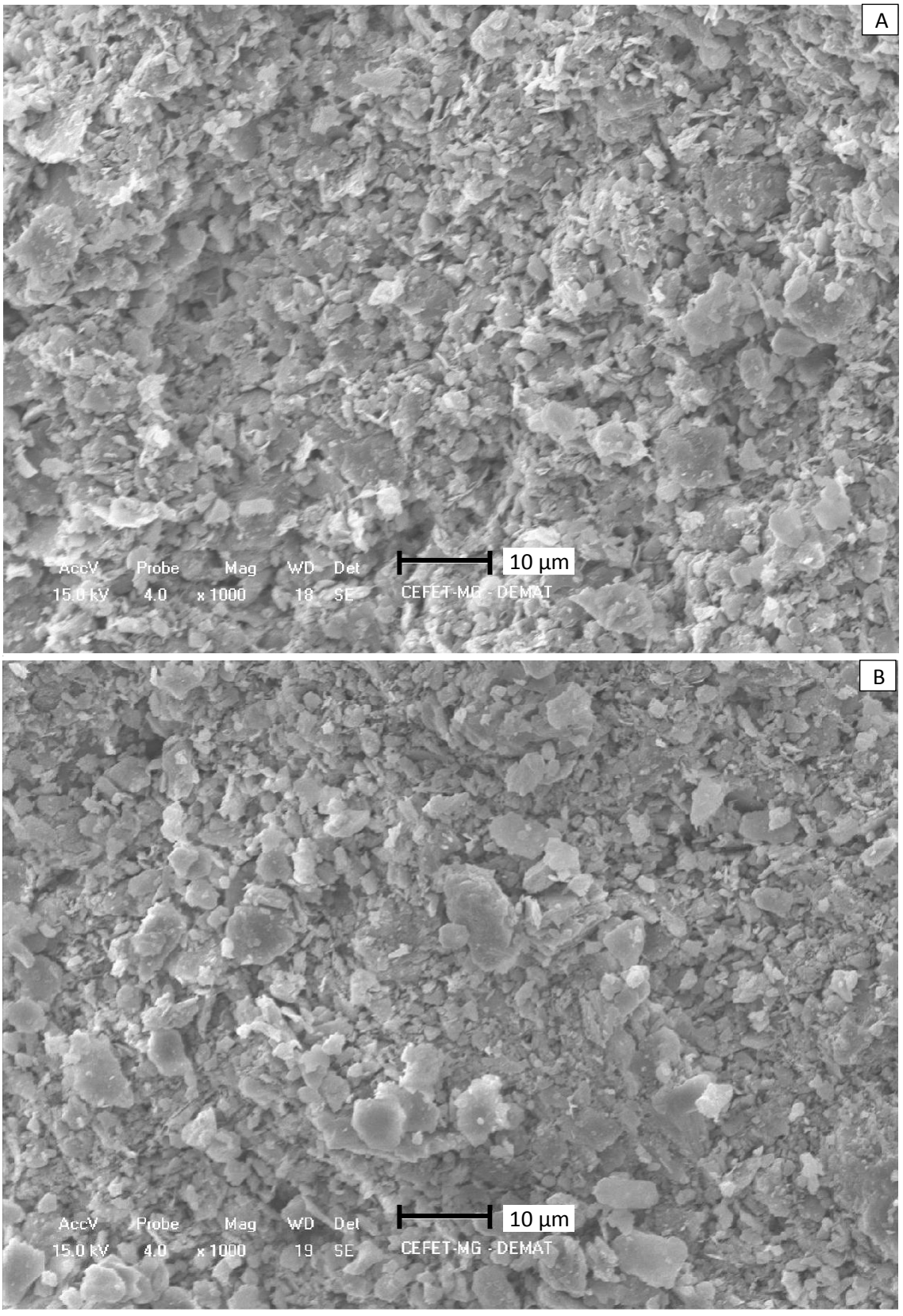

B
AccV
15.0 kV
Probe
4.0
Mag
x 1000
WD
19
Det
SE
10 µm
CEFET-MG - DEMAT

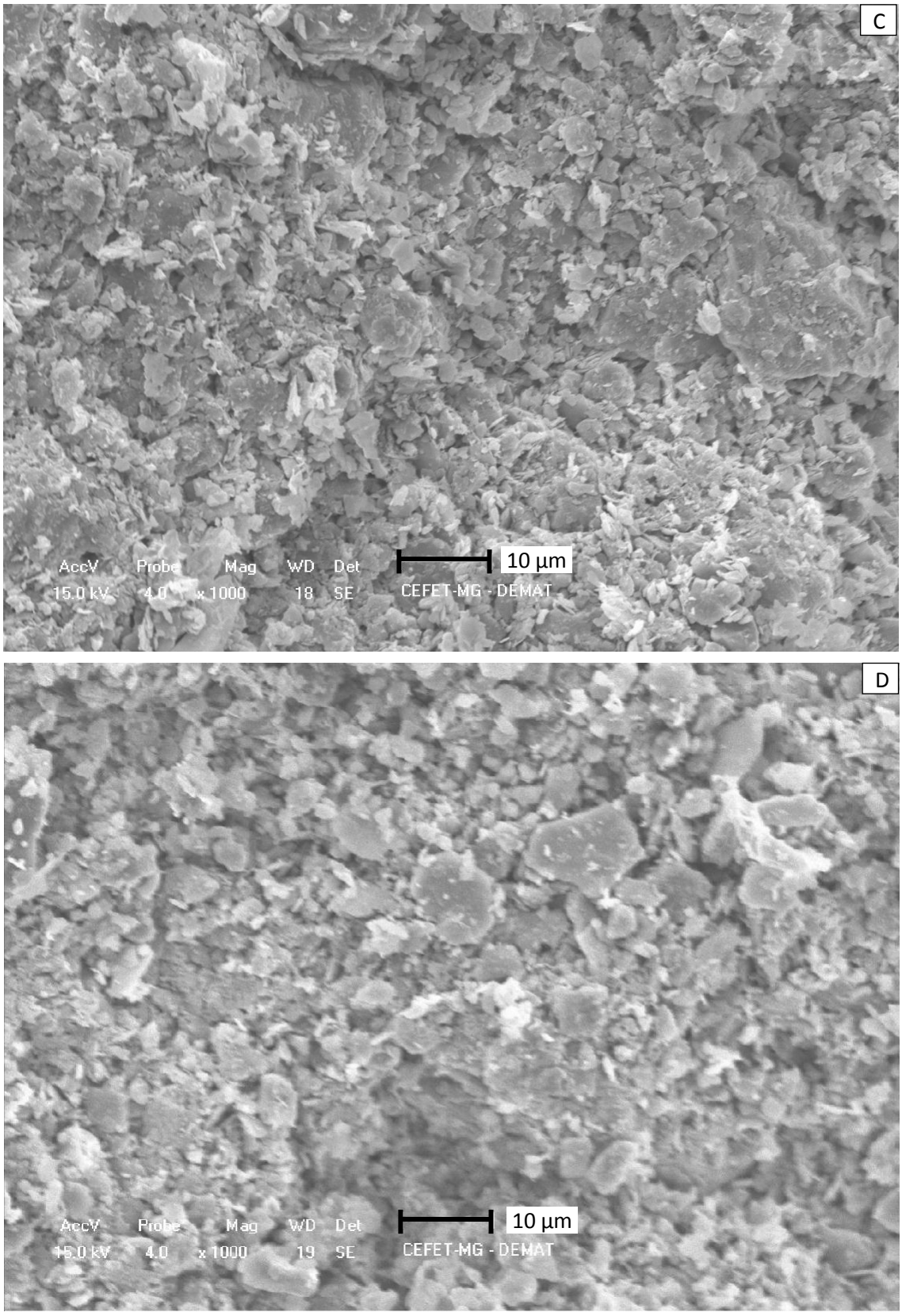

C
AccV
15.0 kV
Probe
4.0
Mag
x 1000
WD
18
Det
SE
10 µm
CEFET-MG - DEMAT



Fonte: Próprio autor.

Figura 36 - Morfologia do fundo interno da peça de ardósia produzida com suspensão cerâmica com pH 10 e utilizando os moldes confeccionados com consistência (A) 50 (B) 60 (C) 70 e (D) 80.





Fonte: Próprio autor.

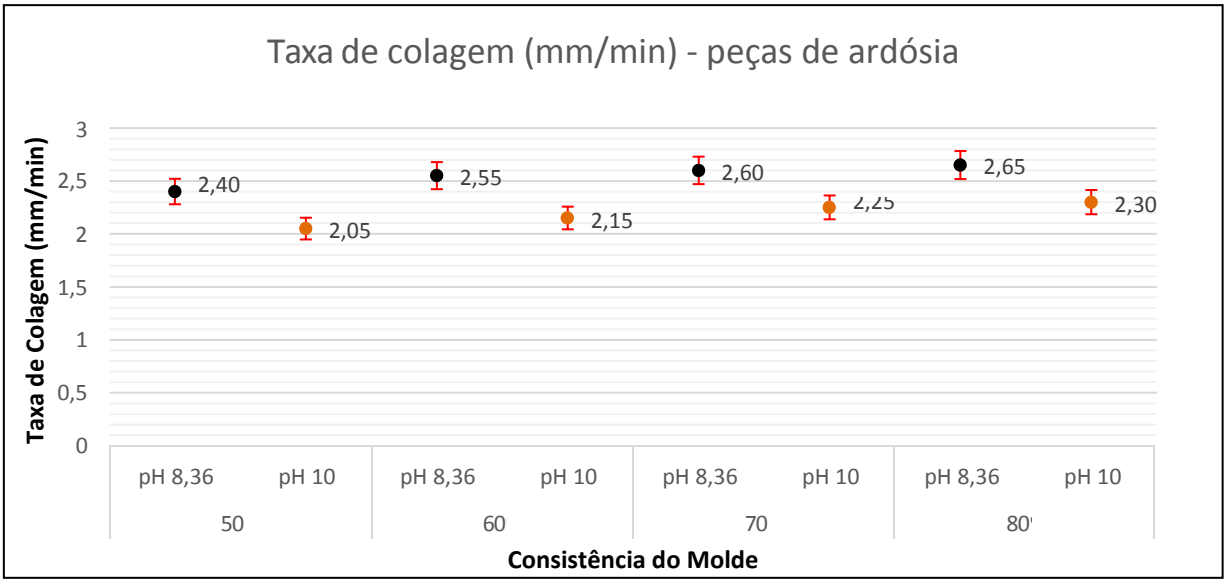
A Figura 36 (A, B, C e D) demonstra que houve uma igualdade no processo de sedimentação das partículas de ardósia para todas as variações de consistência, processo decorrente do mecanismo mais eficiente de estabilização estérica.

Por fim, pode-se pressupor que partículas com tamanhos maiores que 10 μm são dificilmente encontradas ao longo da estrutura do material, para todas as amostras analisadas, demonstrando tanto a atuação da força de gravidade quanto à atuação da força de sucção dos moldes. A atuação dessas forças é mais evidente para as suspensões com pH 10, visto que as partículas estão com menor efeito do impedimento que faz com a atuação das partículas vizinhas influencia no seu processo de sedimentação. Sabe-se também que, o pH mais básico favorece o processo de interação, pois reduz a energia do sistema, levando a uma defloculação eficiente (CESARANO, 1988).

5.4.2. Taxa de colagem das suspensões cerâmicas

É possível observar, Figura 37, a existência de um aumento da espessura da parede das peças cerâmicas (maior taxa de colagem das partículas) em decorrência da maior variação da consistência do molde de gesso. Esse fato é explicado pelo maior volume de poros contido na estrutura do molde de gesso que, como consequência, faz com que esses moldes apresentem maior força de sucção dos seus capilares, levando a consolidação de uma quantidade maior de partículas em suspensão, durante o processo de colagem de barbotina.

Figura 37 - Relação entre a taxa de colagem e a variação da consistência do molde de gesso para as suspensões cerâmicas com pH 8,36 e pH 10.



Fonte: Próprio autor.

A análise da taxa de colagem permite ainda ressaltar que suspensões cerâmicas com pH 8,36 apresentam maior quantidade de partículas consolidadas na superfície do molde quando comparadas com as amostras estudadas com suspensões com pH 10. Isto ocorre devido, ao maior tempo para que o molde de gesso consiga arrastar as partículas para a parede, promovendo a sua consolidação. Em suspensões menos estáveis, como as de pH 8,36, a maior proximidade entre as partículas gera uma maior capacidade de arraste das mesmas e, assim, maior taxa de colagem no processo de formação do material.

Além do comportamento das partículas em suspensão outro efeito que deve ser ainda salientado é o aumento da taxa de colagem das suspensões cerâmicas com o aumento da variação da consistência do molde de gesso. Entende-se que o aumento da variação da consistência do molde de gesso leva a uma elevação da sua força de capilaridade o que resulta em uma maior capacidade de consolidar as partículas de ardósia dispersas na suspensão para a parede do molde. Portanto, moldes com maiores variações da consistência apresentam elevados teores de taxa de colagem de partículas em suspensão.

Palhares (2017) afirma que uma base monovalente e seus sais derivados, com íons de metal alcalino do tipo Na+ e Li+, quando adicionados na suspensão cerâmica provocam o aumento no potencial zeta e consequente defloculação, fato

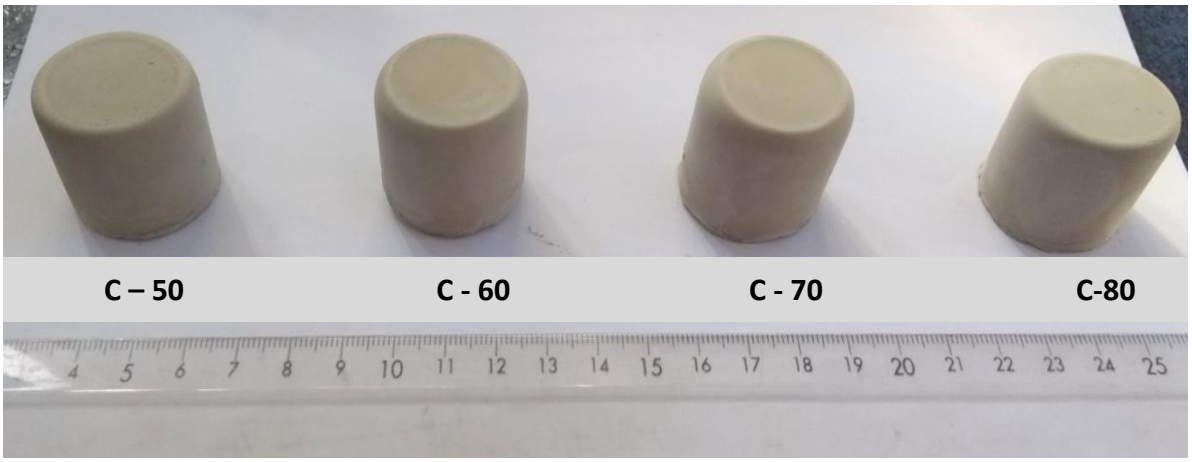
que pode ter ocorrido quando adicionado o NaOH para correção do pH da suspensão para pH 10. Os íons Na+, por serem grandes com pequenas cargas e muito hidratáveis, provavelmente, se mantiveram fracamente adsorvidos à superfície da ardósia, formando uma dupla camada muito espessa. Assim, as forças repulsivas têm um campo de atuação bastante amplo e se manifestam a uma distância onde as forças de atração são desprezíveis.

O aumento do pH da suspensão favorece a formação de cargas negativas nas arestas das partículas, auxiliando ainda mais a defloculação do sistema (POZZI; GALASSI, 1994). Com isso, a suspensão cerâmica fica mais estável, ou seja, têm-se uma maior interação repulsiva produzida de maneira mais eficiente por devido a repulsão eletrostática e a estabilização estérica. Esses dois mecanismos influenciam na dispersão das partículas na suspensão e, consequentemente, no tempo de colagem, favorecendo o empacotamento (BIGGS; DAINTREE, 2010).

5.4.3. Ensaios físicos e mecânicos das peças de ardósia

Os corpos de provas utilizados nos ensaios físicos e mecânico estão representados na Figura 38. Ressaltando que foi empregado na confecção dos mesmos o método de colagem de barbotina utilizando os moldes de gesso produzidos com as variações da consistência de 50, 60, 70 e 80.

Figura 38 - Corpos de provas das peças de ardósia.

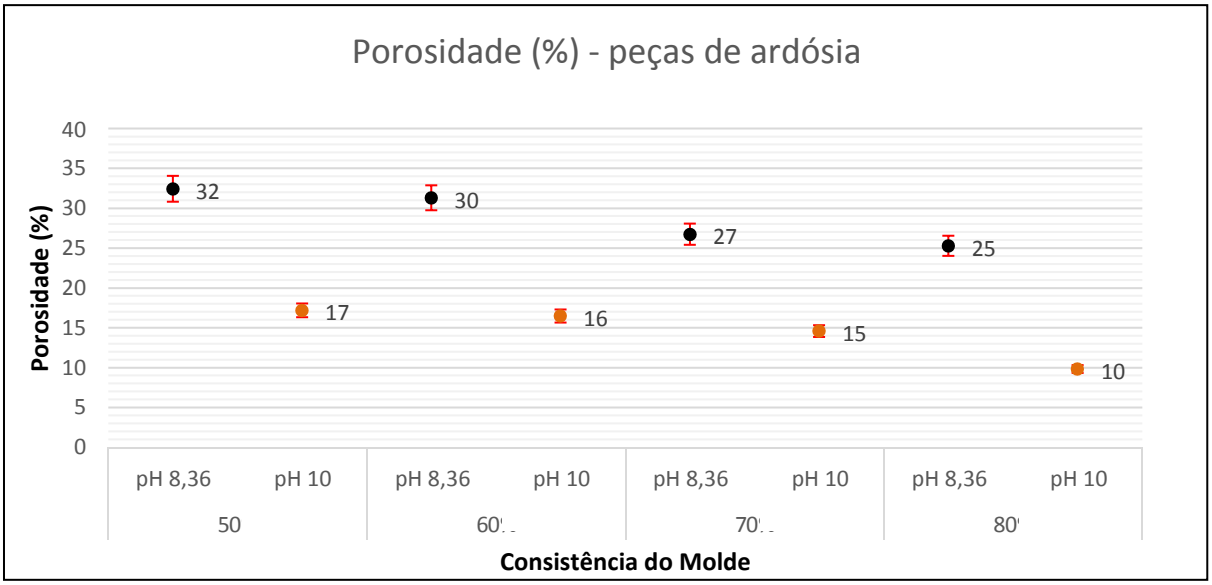


Fonte: Próprio autor.

5.4.3.1. Porosidade das peças cerâmicas

O efeito da variação da consistência do molde de gesso na porosidade das peças mostra uma tendência de decrescimento do valor da porosidade com o aumento da consistência dos moldes, Figura 39. Com isso, é possível determinar que as peças cerâmicas produzidas com moldes com consistência 80 apresentaram os menores valores de porosidade e as feitas com moldes com consistência 50 exibiram os maiores valores de porosidade, para suspensões de ardósia produzidas com pH 8,36 e pH 10. Para a suspensão cerâmica com pH 8,36 a variação da porosidade das peças foi de 32%, para consistência 50 e de 25% para consistência 80. Para a suspensão com pH 10 a variação da porosidade foi de 17% e de 10% para as variações de consistências de 50 e 80, respectivamente.

Figura 39 - Relação entre a porosidade das peças de ardósia e a variação da consistência do molde de gesso para suspensões de ardósia produzidas com pH 8,36 e pH 10.



Fonte: Próprio autor.

A diminuição da porosidade das peças cerâmicas com a elevação da consistência dos moldes de gesso é explicada pelo aumento da capacidade de absorção de água desses moldes. Como o aumento da razão a/g leva a produção de materiais mais porosos e esses, como consequência, apresentam maior capacidade de absorção da água, quando utilizados no processo de colagem de

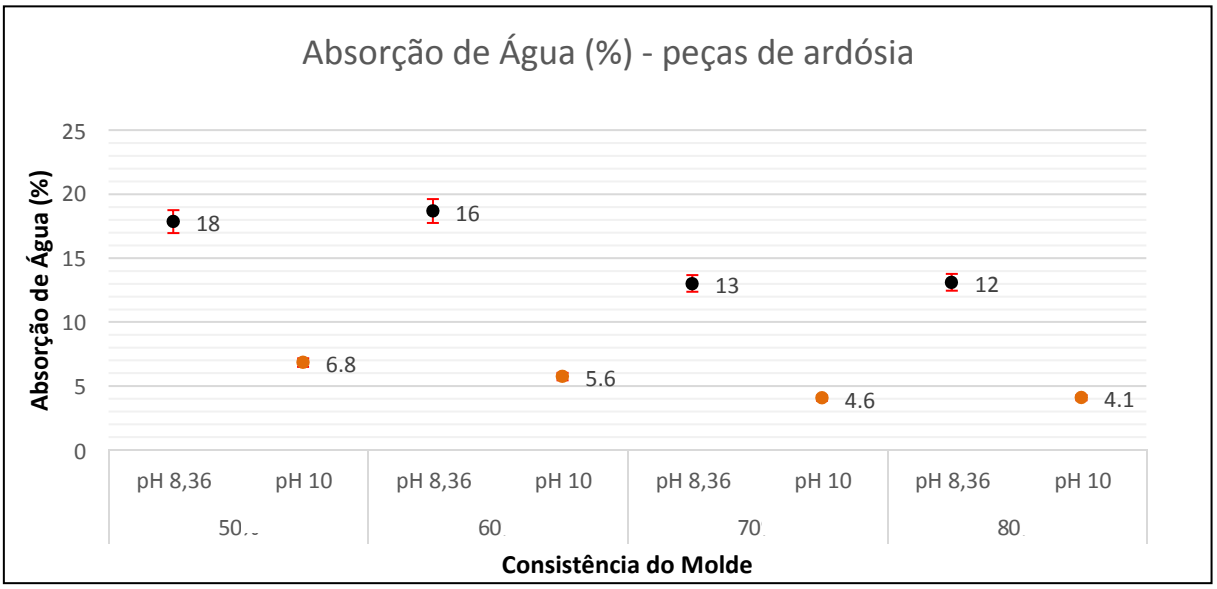
barbotina atuam como agentes filtrantes da água presente na suspensão e, quanto mais porosos, mais água eles conseguem absorver, fazendo com que a peça cerâmica resultante tenha menor quantidade de água em sua estrutura e, assim, menor porosidade. Estes resultados são corroborados por Santos (1983) e Ochoa et al., (2018).

Com relação ao efeito da variação do pH das suspensões cerâmicas, pode-se afirmar que para todas as variações das consistências do molde de gesso os valores de porosidade foram menores para peças produzidas com suspensão cerâmica com pH 10. Como demonstrado nos resultados de taxa de colagem, Figura 37, suspensões cerâmicas com pH 10 necessitam de maior tempo para promoveram a consolidação de partículas devido ao maior afastamento entre as partículas dispersas. Essa maior distância entre as partículas somado ao maior tempo de consolidação pode promover um empacotamento mais eficiente e levar a diminuição do volume de poros da estrutura do material.

5.4.3.2. Absorção de água das peças cerâmicas

O resultado do teste de absorção de água, Figura 40, seguiu o mesmo comportamento encontrado no estudo da análise de porosidade das peças de ardósia. Os valores de absorção de água variaram entre 18% e 12% para as peças produzidas com suspensão com pH 8,36 e entre 6,8% e 4,1% para as amostras cerâmicas fabricadas com suspensão com pH 10.

Figura 40 - Relação entre a absorção de água das peças de ardósia e a variação da consistência do molde de gesso para suspensões de ardósia produzidas com pH 8,36 e pH 10.



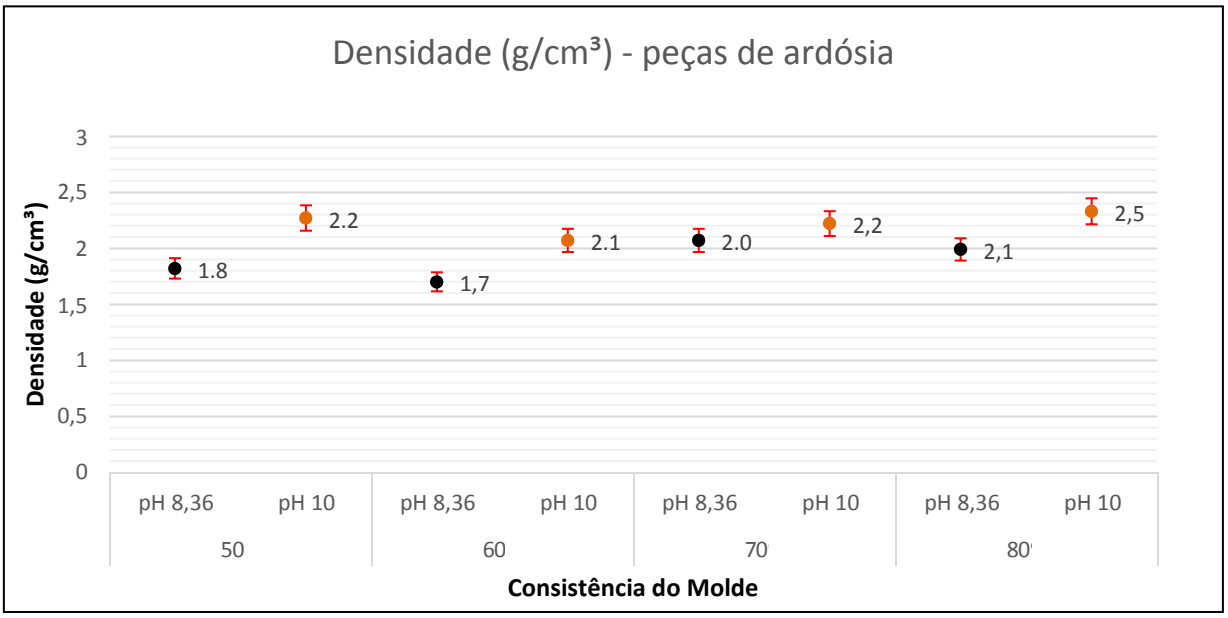
Fonte: Próprio autor.

Como a faculdade de absorver água está diretamente ligada com a quantidade de poros do material a ser empregado como agente filtrando, bem como com a sua força de sucção (BARDELA, 2011; OCHOA et al., 2018). Observa-se que molde com menor quantidade de poros apresenta menor capacidade de absorção de água, resultando em um produto final com maior quantidade de água em sua estrutura. Para as variações do pH da suspensão, o empacotamento mais eficiente das partículas em suspensão com pH 10 pode ser utilizado para explicar os menores valores de capacidade de absorção de água para as amostras produzidas com esse pH.

5.4.3.3. Densidade aparente das peças cerâmicas

Os menores valores de densidade, Figura 41, foram encontrados para os materiais produzidos por moldes com consistência 50, como essas peças apresentam maiores volumes de poros em sua estrutura, são menos densas. As amostras de consistência 80 exibiram os maiores valores de densidade aparente, por serem peças que apresentaram menores quantidades de poros (Figura 39).

Figura 41 - Relação entre a densidade aparente das peças de ardósia e a variação da consistência do molde de gesso para suspensões de ardósia produzidas com pH 8,36 e pH 10.



Fonte: Próprio autor.

Nota-se que há uma variação dos valores de densidade entre 1,8 g/cm³ e 2,1 g/cm³ para as amostras produzidas com suspensão com pH 8,36 e entre 2,2 a 2,5 g/cm³ para peças produzidas com suspensão com pH 10. Como a densidade está inversamente relacionada com o volume de poros do material, onde elevados valores de densidade são obtidos para peças mais compactas, é possível explicar a existência de valores menores de densidade para as suspensões produzidas com pH 8,36, pois neste valor pH foi obtida as peças cerâmicas mais porosas (Figura 39). Menos para as peças cerâmicas produzidas com moldes com consistência 60, que tiveram seus valores de densidade inferiores aos apresentados pelas peças cerâmicas obtidas com moldes com consistência 50, não seguindo o comportamento acima descrito. Esse fato observado pelas peças cerâmicas fabricadas com moldes com consistência 60 pode ser explicado pela presença de fissuras ou defeitos estruturais nas amostras.

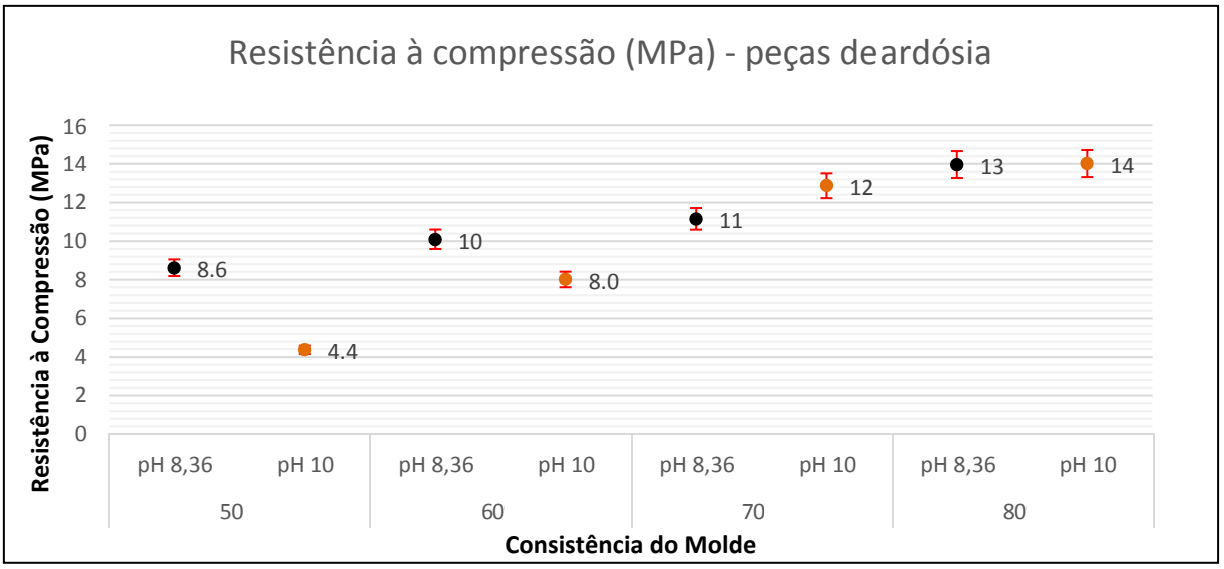
A análise da variação do pH da suspensão cerâmica de ardósia mostra uma significativa diferença nos resultados obtidos para todos os ensaios realizados (porosidade, absorção de água e densidade). Observa-se que com o aumento do pH para 10 os valores obtidos são mais relevantes, portanto, pode-se afirmar que para estudos envolvendo colagem de barbotina a avaliação do pH da suspensão é

de fundamental importância para se obter peças cerâmicas com melhores propriedades.

5.4.3.4. Ensaio de compressão das peças de ardósia

Os maiores valores de resistência mecânica foram encontrados para as peças produzidas com moldes de gesso com consistência 80, conforme mostrado na Figura 42, para ambas as suspensões cerâmicas. Sendo que esses valores de resistência à compressão foram de 13 MPa para as peças produzidas com suspensão com pH de 8,36 e 14 MPa para suspensão com pH de 10.

Figura 42 - Relação entre a resistência à compressão das peças de ardósia e a variação da consistência do molde de gesso para suspensões de ardósia produzidas com pH 8,36 e pH 10.



Fonte: Próprio autor.

Existe uma relação entre a resistência mecânica à compressão das peças cerâmicas e sua porosidade (Figura 39), visto que os poros são concentradores de tensões e iniciadores de propagação de trincas. Portanto, peças cerâmicas mais porosas apresentam os menores valores de resistência à compressão, conforme demonstrado na Figura 42. As peças produzidas por moldes com consistência 50 e por suspensões cerâmicas com pH 8,36, por serem mais porosas, exibiram os menores valores de resistência mecânica.

Como os moldes de gesso apresentam sua principal aplicação na indústria sanitária, busca-se no processo produtivo o emprego de moldes com menor tempo de confecção, que sejam capazes de serem reutilizados e, como consequência, possuam resistência mecânica. Portanto, o estudo indica que para uso comercial o molde de gesso com consistência 70 apresenta os melhores requisitos exigidos para aplicação industrial. No que diz respeito a suspensão cerâmica com resíduos de ardósia, suspensões com pH 10 levam a produção de materiais cerâmicos com melhor empacotamento e melhores propriedades físicas e mecânicas.

6. CONCLUSÕES

Com base nas análises realizadas para o gesso empregado na produção dos moldes pode-se afirmar que se trata de um gesso com diâmetro médio de 30,47 µm, com elevada pureza, formado basicamente por sulfato de cálcio, não sendo encontradas impurezas que afetariam o crescimento dos cristais, alterando a estrutura, as propriedades mecânicas e o tempo de cura dos moldes.

A morfologia das partículas de gesso indicou que a estrutura da amostra é constituída por cristais di-hidrato com forma, predominante, de agulhas prismáticas, morfologia padrão do sulfato de cálcio di-hidratado. Além disso, a morfologia dos moldes evidenciou a presença de poros na estrutura do material, principalmente com o aumento da consistência.

Os moldes de gesso produzidos com consistência de 80 apresentaram maiores porcentagens de porosidade média, de absorção de água e menores valores de densidade. Esses valores de porosidade e de absorção de água diminuíram com a diminuição da consistência, ou seja, moldes com consistência de 50 apresentaram menores valores de porosidade e absorção de água. A densidade aumentou com a diminuição da consistência do molde.

A resistência mecânica a compressão e a resistência mecânica a flexão dos moldes de gesso diminuíram com o aumento da consistência. Os maiores valores de resistência à compressão foram de 14 MPa para os moldes produzidos com suspensão com pH 8,36 e 13 MPa para suspensão com pH 10.

O pó de resíduo de ardósia, utilizado para produção das peças cerâmicas, apresentou partículas com diâmetro médio de 6,51 µm. Esse tamanho médio de partículas permitiu boa dispersão das partículas na barbotina, não havendo formação de aglomerados. Além disso, os resultados de FRX e DRX demonstraram a inexistência de impurezas no pó de resíduo de ardósia, sendo este composto por quartzo, moscovita, albita, clinocloro e calcita.

As imagens obtidas no MEV indicaram que as amostras de gesso com consistência 50, 60, 70 e 80 foram adequadas para a produção de peças de ardósia pelo processo de colagem de barbotina, por proporcionaram a fabricação de peças sem defeitos estruturais visíveis.

A avaliação da taxa de colagem demonstrou uma maior deposição de partículas na parede do molde com aumento da sua consistência. Entretanto, o

aumento do pH da suspensão promoveu uma diminuição da taxa de colagem das partículas de ardósia, decorrente da sua maior estabilidade na suspensão.

Os resultados dos ensaios de porosidade e absorção de água para as peças de ardósia mostram uma tendência de decrescimento do valor da porosidade com o aumento da consistência dos moldes. Foi possível determinar ainda que, as peças cerâmicas produzidas com moldes com consistência 80 apresentaram os menores valores de porosidade e absorção de água e as fabricadas com moldes com consistência 50 exibiram os maiores valores. Para o ensaio de densidade os resultados apresentaram comportamento inverso, houve um aumento do valor de densidade das peças cerâmicas com o aumento da consistência dos moldes. No que diz respeito à variação do pH da suspensão cerâmica, os testes físicos demonstram que as peças produzidas por suspensão com pH 10 apresentaram menor porosidade, absorção de água e maior densidade.

Para o ensaio de compressão das peças cerâmicas produzidas por moldes com consistência 50, por serem mais porosas, foi observado menores valores de resistência mecânica. Enquanto, para as peças de ardósia com consistência 80, foi verificado o maior valor de resistência à compressão.

Assim, através deste estudo evidencia-se que a variação da consistência do molde de gesso leva a produção de peças cerâmicas com diferentes propriedades físicas e mecânicas, sendo um parâmetro importante a ser levado em consideração no processo produtivo. Outro fator que gerou alteração nos valores dos testes físicos e mecânico realizados para o material foi o pH, mostrando que sua variação gera mudanças significativas nas propriedades finais das peças.

Como a gama de variáveis é muito grande para a fabricação de materiais por colagem de barbotina, pode-se na indústria aperfeiçoar processos a ponto de garantir melhores propriedades possíveis com a correção de imperfeições e utilização das melhores combinações de matérias-primas, variação da consistência e pH para cada finalidade do material, assim como as melhores técnicas de fabricação.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AMATHIEU, L.; BOISTELLE, R. Crystallization kinetics of gypsum from dense suspension of hemihydrate water. **J Cryst Growth**; v. 88, p. 183–192, 1988.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C373-17**. "Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired White Ware Products, v. 15-02, Glass and Ceramic", 2017.

ANGELERI, F. B.; CARDOSO, S. R.; SANTOS, P. S. As Gipsitas brasileiras e sua aplicação como gesso na indústria cerâmica – Parte I. **Cerâmica**, v. 28 (156), p. 471-479, 1982.

ANGELERI, F. B.; CARDOSO, S. R. F.; SANTOS, P. S. As Gipsitas brasileiras e sua aplicação como gesso na indústria cerâmica – Parte II. **Cerâmica**, v. 28 (156), p. 471 – 479, 1983.

ANTUNES, R. P. N.; JOHN, M. J. O conceito do tempo útil das pastas de gesso. São Paulo: **EPUSP**, p. 19. Boletim Técnico, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-12128-17**. Gesso para construção civil — Determinação das propriedades físicas da pasta, 2017.

BALTAR, C. A. M.; FREITAS, E. G. Produção de gesso no Brasil: mineração e processamento. **Para desenvolver a terra memórias e notícias de geociências no espaço lusófono**, 2012.

BANDIOLO, F.; FERRARI, A. M.; MISELLI, P. Deflocculant capability of sodium TPP, **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 81(11): p. 54-57, 2002.

BAOHONG GUAN, **Interaction between α-calcium sulfate hemihydrate and superplasticizer from the point of adsorption characteristics, hydration and hardening process**, 2010.

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

BARDELLA, P. S. **Análise das propriedades de pastas de gesso de construção reciclado.** Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas. Tese de Doutorado. 235 p. 2011.

BAUDÍN, C.; BENET, T.; PENA, P. Effect of graphene on setting and mechanical behaviour of tricalcium phosphate bioactive cements. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 89, p. 33-47, 2019.

BERNSTEIN, J., Crystal Polymorphism, Engineering of Crystalline Materials Properties, **Springer Netherlands**, p. 87, 2008.

BIGGS, S. and DAINTREE, L. Particle-Particle Interactions: The Link between Aggregate Properties and Rheology. **Particle Science and Technology**, v. 28, p. 404-425, 2010.

CALEGARI, F. **Fabricação e Caracterização de estruturas cerâmicas porosas, por slipcasting. Universidade Federal da Integração Latino Americana**, Paraná. 2013.

CARRUSCA OLIVEIRA, E. **Aproveitamento industrial de resíduos de ardósia como insumo mineral na fabricação de cimento.** 227 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) – Escola de Engenharia/ UFMG, Belo Horizonte, 2001.

CASTRO, A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Revista Cerâmica**, v. 55, p. 18 - 32, 2009.

CATAFESTA, J.; ANDREOLA, R.; PEROTTONI, C. A.; ZORZI, J. E. **Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais.** Universidade Federal de Caxias do Sul, Caxias do Sul,2007.

CESARANO, J.; AKSAY, I. A. Stability of aqueous α-Al2O3 suspensions with poly(methacrylic acid) polyelectrolyte, **Journal of American Ceramic Society**, v. 71, n.14, p. 250-255, 1988.

CESCONETO, F. R.; NETO, J. B. R.; ARCARO, S.; RAUPP-PEREIRA, F.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. Reologia de suspensões de precursor vitrocerâmico do sistema LiO_2-ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3, **Cerâmica,** v. 60, n. 353. São Paulo, 2014.

CHIODI FILHO, C.; RODRIGUES, E. P.; ARTUR, A. C**. Ardósias de Minas Gerais, Brasil**: Características geológicas, petrográficas e químicas. Departamento de Petrologia e Metalografia, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, 2003.

CINCOTTO, M. A.; AGOPYAN, V.; FLORINDO, M. C. "O gesso como material de construção - Composição Química (1ª Parte)"**, Tecnologia das Edificações**, Editora PINI, p. 53-56, São Paulo, 1988.

COPASA. Cia de saneamento de Minas Gerais. **Resultado das análises**. Disponível em: <www.copasa.com.br/wps/portal/internet/agua-de-qualidade/resultado-das-analises. Acesso em: 18 de novembero de 2018.

COQUARD, P. BOISTELLE, R. Water and solvent effects on the strength of set plaster. **Int. J. Rock Mech. Min. Science**, v. 31. p. 517-524, 1991.

COQUARD, P.; BOISTELLE, R.; AMATHIEU, L.; BARRIAC, P. **Journal of Materials Sciente**. v. 29. p. 4611-4617, 1994.

CORDÓN, H. C. F.; CAGNONI, F. C.; FERREIRA, F. F. Comparison of physical and mechanical properties of civil construction plaster and recycled waste gypsum from São Paulo, Brazil. **Journal of Building Engineering**, v. 22, p. 504–512, 2019.

ELGUN; D. I. **Determination the Dispersion Effects of Different Electrolytes for Different Clays**, Afyon Kocatepe University Engineering Dept., Diploma Thesis, Afyon, 2011.

ERBS, A., NAGALLI, A., DE CARVALHO, K. Q., MYMRIN, V., PASSIG, F. H., MAZER, W. Properties of recycled gypsum from gypsum plasterboards and commercial gypsum throughout recycling cycles. **J. Clean. Prod**, v. 183, p. 1314-1322, 2018.

EVCIN, A. Investigation of the effects of different deflocculants on the viscosity of slips. **Scientific Research and Essays**, v. 6, n. 11, p. 2302-2305, 4 June, 2011.

FARIAS, G. M.; FERRAZ, A. V.; SOUZA, A. L. M.; COSTA, P. G. Estudo do efeito de modificadores de pega no processo de cristalização e na microestrutura do gesso. **Evolvere Scientia**, v. 3, n. 1, 2014.

FERREIRA, J. M. F. Role of the Clogging Effect in the Slip Casting Process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 1161-1169, 1998.

FRANCIS, L. F.; ROBERTS, C. C. Dispersion and Solution Processes. **Materials Processing,** p. 415-512, 2016.

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.

GHOLAMI, M.; KHAKPOUR, Z. Manufacturing of new potential plaster molds for slip casting of alumina nanoparticles. **J Aust Ceram Soc.**, 2018.

GREEN, G. W. Gypsum analysis with the polarizing microscope. In: **THE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF GYPSUM**, 1., 1983, Atlanta. ASTM SPECIAL TECHNICAL PUBLICATION 861. Atlanta: ASTM, p. 22 - 47, 1983.

GUIMARÃES, L. K. **Singularidades Associadas ao Mecanismo de Estabilização Eletroestérico e seus Efeitos sobre o Comportamento Reológico de Suspensões Concentradas.** 2008. 142 p. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

GULER, C.; BALCI, E. Effect of some salts on the viscosity of slip casting. **Appl. Clay Sci.**, v. 13: p. 213- 218, 1998.

ICDD, **International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction File 02** (PDF-02), Release 2003. Disponível em: http://www.icdd.com/products/index.htm. Acesso em 21/03/2019.

JIA, J. et al. Development of magnesium calcium phosphate biocement for bone regeneration. **J. R. Soc. Interface**, v. 7, p. 1171–1180, 2010.

JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. Gesso de construção civil. In: **ISAIA, G. C. Materiais de construção civil**. São Paulo: Ibracon, p. 727-760, 2007.

KARNI, K.; KARNI, E. Gypsum in construction: origin and proprieties. **Materials and Structure**, n. 28. p. 92-100, 1995.

KRYUCHKOV, Y. N.; NEKLUDOVA, T. L. Structure of gypsum and polymer molds for slip casting. **Glass and Ceramics**, v. 71, n. 9 – 10, January, 2015.

LAM, S. S. Y.; PETRI, K. L.; SMITH, A. E. Prediction and Optimization of a Ceramic Casting Process Using A Hierarchical Hybrid System of Neural Networks and Fuzzy Logic. ***IIE Transactions on Design and Manufacturing***. May. 1999.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General structure analysis system (GSAS). **Los Alamos National Laboratory Report LAUR**, p. 86-748, 2001.

LEWRY, A. J.; WILLIAMSON, J. The setting of gypsum plaster - Part II - The development of microstructure and strength, **Journal of Material Science**, v. 29, p. 5524– 5528, 1994.

LIMA, P.; ZOCCA, A.; ACCHAR, W.; GÜNSTER, J. 3D printing of porcelain by layerwise slurry deposition. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 38, p. 3395-3400, 2018.

MANSUR, A. A. P.; PERES, A. E. C.; PALHARES, L.; MANSUR, H. S. Study of pore size distribution of slate ceramic pieces produced by slip casting of waste powders. **Minerals Engineering**, v. 19, p. 525–527, 2006.

MEILLE, S.; SAÂDAOUI, M.; REYNAUD, P.; FANTOZZI, G. Mechanisms of crack propagation in dry plaster. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 23, p. 3105–3112, 2003.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, **Anuário estatístico do setor de transformação de não metálicos** – 2017. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Disponível em: < http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1732813/ANU%C3%81RIO+N%C3%83O-METALICOS+2017+27.03.2018.pdf/d20dce50-bfe8-4718-8924-129038887835> Acesso em: 05 de Maio de 2018.

OCHOA, R. E.; GUTIERREZ, C. A.; RENDON, J. C.; RODRIGUEZ, J. L**.** Effect of preparation variables of plaster molds for slip casting of sanitary war. Elsevier. **Science Direct**, v. 56, p. 263-272, 2018.

OLIVEIRA, M. C.; RODRIGUES, E. P. Aproveitamento de resíduos da mineração e beneficiamento de ardósia na fabricação de cerâmica vermelha para construção civil. Florianópolis: **CBC**, 2001.

PALHARES, L. B. **Estudo da estabilidade e comportamento de suspensões aquosas de pó de ardósia para aplicação em processamento cerâmico**. Tese de Doutorado. REDEMAT UFOP / UEMG. 245 p., 2017.

PANDOLFELLI, V. C.; et al. Dispersão e Empacotamento de Partículas. **Fazendo Arte**, p. 8-54, 2000.

PERES, L.; BENACHOUR, M.; DOS SANTOS, V. A. O Gesso: **Produção e Utilização na Construção Civil.** Recife: Editora Bagaço, 2001.

PINHEIRO, S. M. M.; PEREIRA JUNIOR, M. S.; CAMARINI, G. Impacto das políticas públicas no gerenciamento de resíduos de construção: diagnóstico da região de Petrolina (PE) Juazeiro (BA). São Paulo. São Paulo: **Ibracon**, 2009.

POZZI, P; GALASSI, C. La Reología dei Materiali Ceramici Tradizionali, **Faenza Editrice**, Itália, 1994.

RAVENTÓS, J. Nueva Generación De Moldes Cerámicos. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, n. 36, p. 603-607, 1997.

REED, J. S. Principles of Ceramics Processing. 2 ed. Nova York: **John Wiley & Sons**, p. 658, 1995.

RIDGE, J. M. **Rev. Pure Applied Chemistry,** EUA, v. 10, p. 243, 1960.

SANTOS, P. S. *et al*.; As Gipsitas Brasileiras E Sua Aplicação Como Gesso Na Indústria Cerâmica: Descrição Dos Métodos Utilizados Para Seu Estudo E Caracterização. Parte IV: Estudo De Envelhecimento E De Algumas Outras Propriedades De Gesso Comercial. **Cerâmica**, n. 29, p. 177-186, 1983.

SATAVA, V. Kinetics of dehydration of gypsum in liquid water, Zem.- **Kalk-Gips**, v. 24, n. 6, p.248-252, 1971.

SATAVA V. Equilibrium in system $CaSO_4.2H_2O$-$CaSO_4.1/2H_2O$-H_2O, **Journal Am Ceram Soc.**, v. 57, n. 9, p. 385-387, 1974.

SCHMITZ, I. B. T. A.; TAVARES, Y. V. P. Estudo do desempenho da pasta de gesso com adição de seu resíduo como revestimento interno de paredes. In: **VIII Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas**, Curitiba, 2009.

SINDICATO DA INDÚSTRIA DO GESSO DO ESTADO DE PERNAMBUCO – SINDUSGESSO (Brasil). **Consumo de gesso no Brasil. Assessoria de imprensa.** Disponível em: http://www.sindusgesso.org.br/wp-content/uploads/2017/07/ESTUDO-T%C3%89CNICO-Gesseiro-Vers%C3%A3o-Final-NENI.pdf . Acesso em: 03 maio. 2019.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. **Progress in Crystal and Characterization of Materials**, v. 53, p. 57-77, 2007.

SOARES, J. P. **Estudo Microestrutural do Gesso-Alfa produzido pelo processo hidrotérmico e calcinação a seco e sua influência nas propriedades mecânicas pós hidratação.** 73 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia Mecânica) – UFP/PE, Recife. 2005.

SOUZA, L. P. F.; MANSUR, H. S. **Caracterização de pó de ardósia proveniente de resíduos quanto a cristalinidade e comportamento térmico.** UFMG, MG. 2000.

TOBY, B. H. EXPGUI. A graphical user interface for GSAS. **Journal Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.

VOLMER, M. Kinetik der phasenbildung, **Th Steinkopf Verlag**, 1939.

XU, Q. *et al.* The development of porous titanium products using slip casting. **Journal Materials Processing Technology**, p. 1440–1446, 2013.

WAHAB, N. H. A.; SAAD, N. H.; SAHAB, A. R. M.; NASIR, N.; RASHIB, A. A. The effect of water/plaster ratio variation on absorption properties and flexural strenght of gypsum plaster for ceramic slip casting. **Sci. Int.**, v. 29 n. 4, p. 843-846. 2017.

YE, Q. et al. Effect of particle size distribution on the hydration and compressive strength development of calcium sulfate hemihydrate paste. **Powder Technology**, v. 207, p. 208-214, 2011.

YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H**.** Microstructure and mechanical properties of β-hemihydrate produced gypsum: An insight from its hydration process. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 3149–3157, 2011.

ZENDRON, G. A.; GOUVÊA, D.; TOFFOLI, S. M. Estudo comparativo de técnicas de determinação da porosidade de moldes de gesso. **Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmicas**, Brasil, p. 47101-47108, 2000.