



UNIVERSIDADE SÃO JUDAS

Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Civil

**Desenvolvimento de aditivos para misturas
cimentícias a partir da reciclagem química
de polímeros e metais**

Caroline de Araújo Cardoso

SÃO PAULO

2021



CAROLINE DE ARAÚJO CARDOSO

Desenvolvimento de aditivos para misturas cimentícias a partir da reciclagem química de polímeros e metais

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade São Judas Tadeu como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Renan Pícolo Salvador.

SÃO PAULO

2021

Ficha catalográfica

Cardoso, Caroline de Araújo

Desenvolvimento de aditivos para misturas cimentícias a partir da reciclagem química de polímeros e metais / Caroline de Araújo Cardoso. - São Paulo, 2021.

f. 72: il.; 30 cm.

Orientador: Renan Pícolo Salvador

Dissertação (mestrado) - Universidade São Judas Tadeu, São Paulo, 2021.

1. Reciclagem química. 2. Aditivos para concreto. 3. Cimento. 4. Hidratação I. Salvador, Renan Pícolo. II. Universidade São Judas Tadeu, Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Civil. III. Título.

UNIVERSIDADE SÃO JUDAS

Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Civil

Defesa de mestrado da **Caroline de Araújo Cardoso**, intitulada: **“Desenvolvimento de aditivos para misturas cimentícias a partir da reciclagem química de polímeros e metais”**, orientada pelo professor **Renan Pícolo Salvador**, apresentada à banca examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, no dia 14 de abril de 2021.

Os membros da Banca Examinadora consideraram a candidata aprovada.

Banca examinadora

Renan Pícolo Salvador

Professor Doutor Renan Pícolo Salvador - Universidade São Judas Tadeu

Cláudia T. Kn

Professora Doutora Cláudia Terezinha Kniess - Universidade São Judas Tadeu

CMH

Doutor Carlos Manuel Herrera-Mesén - Universitat Politècnica de Catalunya

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade de me permitir realizar tantos sonhos nesta vida. Obrigado por me permitir errar, aprender e crescer, por sua eterna compreensão e tolerância, por seu infinito amor e por ter me permitido concluir mais uma etapa.

Ao Prof. Dr. Renan Pícolo Salvador, pela orientação, competência, profissionalismo e dedicação tão importantes. Obrigada por acreditar em mim e por me incentivar a concluir este trabalho. Tenho certeza de que não chegaria neste ponto sem o seu apoio. Agradeço por todos os ensinamentos compartilhados de forma admirável, e por me guiar nos primeiros passos da pós-graduação. Muito obrigada por tudo!

À minha mãe Débora e à minha avó Ruth deixo um agradecimento especial, por todas as lições de amor, companheirismo, amizade, dedicação e compreensão que vocês me dão a cada novo dia. Sinto-me orgulhosa e privilegiada por ter vocês na minha vida.

Ao meu chefe, André Hahne, pela oportunidade concedida para a realização deste curso. Foi um grande incentivador e um dos responsáveis pelo meu ingresso no programa de mestrado.

Aos meus amigos, técnicos do laboratório de engenharia civil da Universidade São Judas Tadeu, Clayton Marinho Nogueira e Fernando Nestor Santana, por terem me ajudado, com muito carinho e paciência, na preparação das amostras e realização de todos os ensaios.

À minha parceira Regina Célia Alves da Silva França pela ajuda em diversos ensaios realizados no Laboratório de Farmácia da Universidade São Judas Tadeu e por todo apoio e incentivo.

Aos meus amigos, Iago Portolani de Araújo, Eline de Andrade Cruz de Araújo, José Antônio de Queiroz e Fernando Russo Júnior pelo apoio durante toda a realização da pesquisa.

À Sheila Aparecida Virgílio Barreto de Alcântara e à Mariana Santos de Oliveira por toda ajuda com assuntos acadêmicos.

Aos alunos de iniciação científica, Adriana, Juliana e Gabriel pela ajuda com a realização dos ensaios.

Em memória dos meus queridos padrinhos, Reny e Nelson, que sempre torceram e me incentivaram a seguir no caminho da educação. Infelizmente não puderam presenciar mais esta conquista.

Ao Instituto de Pesquisa Tecnológica, IPT, pela realização dos ensaios de difração por raios-x (DRX) e termogravimetria (TGA).

À Escola Politécnica da USP pela realização do ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigada!

“A persistência é o caminho do êxito”.

(Charles Chaplin)

RESUMO

O Brasil recicla apenas 15% dos 54 milhões de toneladas de resíduos plásticos e metálicos sólidos gerados a cada ano. A falta de políticas consistentes e fluxos de reciclagem economicamente viáveis com capacidade de processamento suficiente são causas primárias de uma taxa de reciclagem baixa, o que leva a graves consequências ambientais. Este trabalho visou viabilizar fluxos alternativos de reciclagem de plásticos e metais por meio de novos processos para converter resíduos em aditivos químicos para matrizes cimentícias. Tal desenvolvimento pode acarretar um duplo impacto ambiental positivo: aumento significativo na capacidade de reciclagem de plástico e metal (30% das quantidades de PET e PS produzidas anualmente podem ser recicladas quimicamente para esse fim) e produção de aditivos que contribuam para reduzir a demanda de cimento (responsável por 7% das emissões mundiais de carbono). O alumínio metálico contido em embalagens cartonadas foi solubilizado em uma solução de hidróxido de sódio para produzir um acelerador à base de aluminato de sódio. A despolimerização de garrafas de politereftalato de etileno em soluções alcalinas foi utilizada para a fabricação de um aditivo incorporador de ar à base de oligômeros PET. Resíduos de poliestireno foram sulfonados e então convertidos em um polieletrólito sulfonado solúvel para produzir um agente dispersante. Os produtos obtidos foram testados em pastas de cimento, argamassas e concretos para avaliar sua influência nas propriedades de estado fresco e endurecido das matrizes. A pesquisa pode trazer benefícios diretos para a população, reduzindo potencialmente a quantidade de resíduos descartados em aterros sanitários e oferecendo novas oportunidades de emprego e negócios. Considera-se que essa pesquisa tem aderência significativa com os objetivos de desenvolvimento sustentável ODS 6, ODS 9 e ODS 11, propostos pela ONU.

Palavras-chave: Reciclagem química, aditivos para concreto, cimento, hidratação, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Brazil recycles only 15% of the 54 million tons of solid plastic and metallic waste generated every year. Lack of consistent policies and economically viable recycling streams with sufficient processing capacity are primary causes of such a low recycling proportion, which leads to severe negative environmental consequences. This research aimed to enable alternative plastic and metal recycling streams via new processes to convert waste into added value chemical admixtures to enhance the performance of cementitious matrices. Such development could entail a twofold positive environmental impact: significant increase in plastic and metallic recycling capacity (30% of the PET and PS amounts produced yearly may be chemically recycled for that purpose considering admixture demand) and production of admixtures that contribute to reduce cement demand (accounting for 7% of world carbon emissions). Metallic aluminum contained in carton packages was solubilized in a sodium hydroxide solution to produce an accelerator based on sodium aluminate. The depolymerization of polyethylene terephthalate bottles in alkaline solutions was used to manufacture an air entraining admixture based on PET oligomers. Polystyrene residues were sulfonated and then converted into a soluble sulfonated polyelectrolyte to produce a dispersing agent. The admixtures were tested in cement pastes, mortars and concretes to evaluate their compatibility with cementitious materials and their influence on the fresh- and hardened-state properties of the matrix. This research may bring direct benefits to the population, reducing the amount of residues disposed in landfills and offering new business and job opportunities. It may be inferred that this research is significantly related to the sustainable development goals SDG 6, SDG 9 and SDG 11 proposed by UNO.

Keywords: Chemical recycling, concrete admixtures, cement, hydration, mechanical properties.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	13
2. Revisão Bibliográfica	17
2.1. Geração de lixo no Brasil.....	17
2.2. Reciclagem de Plásticos.....	18
2.3. Reciclagem de metais	20
2.4. Aditivos químicos para concreto	22
2.4.1. Aditivo acelerador de pega	23
2.4.2. Aditivo incorporador de ar	25
2.4.3. Aditivo dispersante	27
3. Desenvolvimento de aditivo acelerador	29
3.1. Introdução	29
3.2. Metodologia experimental	29
3.2.1. Materiais	29
3.2.2. Processo de reciclagem do alumínio	32
3.2.3. Dosagem e preparação de pastas de cimento.....	34
3.2.4. Dosagem e preparação de argamassas.....	35
3.2.5. Ensaio realizados.....	36
3.3. Resultados e discussão.....	37
3.3.1. Calorimetria isotérmica	37
3.3.2. Microscopia eletrônica de varredura	39
3.3.3. Determinação do índice de consistência.....	43
3.3.4. Resistência à compressão	43
3.4. Conclusões parciais.....	44
4. Desenvolvimento de aditivo incorporador de ar.....	47
4.1. Introdução	47
4.2. Metodologia experimental	47
4.2.1. Materiais	47
4.2.2. Processo de reciclagem de garrafas PET.....	47
4.2.3. Dosagem e preparação de pastas de cimento e argamassas.....	49
4.2.4. Ensaio realizados.....	49
4.3. Resultados e discussão.....	50

4.3.1.	Calorimetria isotérmica	50
4.3.2.	Caracterização das argamassas no estado fresco	52
4.3.3.	Caracterização das argamassas no estado endurecido	52
4.4.	Conclusões parciais.....	53
5.	Síntese de aditivo dispersante.....	55
5.1.	Introdução	55
5.2.	Metodologia experimental	55
5.2.1.	Materiais	55
5.2.2.	Processo de reciclagem de poliestireno	55
5.2.3.	Dosagem e preparação de pastas de cimento e argamassas.....	57
5.2.4.	Dosagem e preparação de concreto	57
	Ensaio realizado.....	58
5.2.5.	58
5.3.	Resultados e discussão.....	59
5.3.1.	Calorimetria isotérmica	59
5.3.2.	Caracterização das argamassas no estado fresco	61
5.3.3.	Caracterização das argamassas no estado endurecido	61
5.3.4.	Caracterização de concreto no estado fresco	62
5.3.5.	Caracterização de concreto no estado endurecido	62
5.4.	Conclusões parciais.....	63
6.	Considerações finais	65
7.	Produção técnica e científica	67
	Referências bibliográficas	69

1. Introdução

1.1. Prólogo

A pesquisa desta dissertação de mestrado foi realizada no Departamento de Engenharia Civil da Universidade São Judas Tadeu (USJT), em São Paulo, Brasil. O trabalho foi dirigido pelo Professor Doutor Renan Pícolo Salvador membro e coordenador do programa de Mestrado Profissional *Stricto Sensu* em Engenharia Civil desta universidade.

O programa experimental foi realizado no laboratório de Materiais de Construção Civil e no Laboratório de Química da Universidade São Judas Tadeu. Termogravimetria e análises mineralógicas por difração de raios-X foram realizadas no Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo. Análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

O estudo tem como finalidade desenvolver aditivos para misturas cimentícias a partir da reciclagem química de polímeros e metais. A primeira etapa do estudo se concentra no processo de fabricação de um aditivo acelerador a partir da reciclagem química de alumínio metálico contido em embalagens cartonadas. A segunda etapa do estudo focou na produção de um aditivo incorporador de ar através da reciclagem química de polietileno tereftalato. Para finalizar, foi sintetizado um aditivo dispersante por meio da reciclagem de poliestireno expandido.

O assunto abordado apresenta interesses acadêmicos e práticos. Do ponto de vista acadêmico, desenvolver aditivos químicos e empregá-los em matrizes cimentícias para aprimorar seu desempenho é bastante complexo, porque ocorrem fenômenos interdependentes. Portanto, a pesquisa oferece desafios científicos significativos que requerem esforços substanciais na durante a campanha experimental.

Do ponto de vista prático, compreender a influência dos aditivos em misturas cimentícias pode levar à melhoria da composição de concretos com propriedades do estado fresco e endurecido otimizadas para determinadas aplicações. Além disso, pode servir de referência para fabricantes de aditivos para a formulação de produtos com melhor eficiência com

cimentos de diferentes fontes. Como resultado, uma melhoria na tecnologia de materiais cimentícios e aditivos pode ser obtida.

1.2. Objetivos

O objetivo geral é desenvolver aditivos para argamassas e concretos a partir da reciclagem química de alumínio contido em embalagens cartonadas, polietileno tereftalato (PET) e poliestireno (PS). Para alcançar estes objetivos, foram elaborados os cinco objetivos específicos descritos a seguir:

- Produzir um acelerador de pega para concreto a partir da oxidação alcalina do alumínio metálico contido nas embalagens cartonadas.
- Desenvolver um aditivo incorporador de ar pela despolimerização alcalina do polietileno tereftalato.
- Sintetizar um aditivo dispersante a partir da sulfonação do poliestireno expandido.
- Avaliar a influência dos aditivos obtidos na cinética e nos mecanismos de hidratação de pastas de cimento.
- Analisar a influência dos aditivos nas propriedades do estado fresco e endurecido de misturas cimentícias.

1.3. Justificativa

O Brasil recicla apenas 15% dos 54 milhões de toneladas de resíduos plásticos e metálicos sólidos gerados a cada ano (G1, 2015). A falta de políticas consistentes e fluxos de reciclagem economicamente viáveis com capacidade de processamento suficiente são as principais causas de uma proporção de reciclagem tão baixa, o que contribui para consequências ambientais negativas graves. Como a geração de resíduos sólidos aumenta 5 vezes mais rápido que o crescimento populacional, os problemas já alarmantes relacionados ao processamento e gerenciamento de resíduos podem atingir elevadas magnitudes em um futuro próximo (GUERRERO; MAAS; HOGGLAND, 2013).

Poliestireno (PS), tereftalato de polietileno (PET) e resíduos de alumínio metálico são particularmente prejudiciais ao meio ambiente, causando problemas de saúde e impactos

negativos à fauna e flora. Uma estratégia para reduzir o impacto ambiental causado pelo poliestireno é a sua conversão por funcionalização química em compostos com propriedades satisfatórias para aplicação em outras indústrias (ASSUNÇÃO et al., 2005). Essa área desafiadora de pesquisa requer uma abordagem multidisciplinar que englobe processos de reciclagem química e tecnologia.

Estudos nesta área podem ter uma repercussão significativa ao fornecer novos fluxos de reciclagem que reduzirão a quantidade de resíduos descartados em aterros sanitários. Avaliações preliminares feitas pela equipe de pesquisa sugerem que cerca de 30% de PS produzidos anualmente (14,7 milhões de toneladas) podem ser reciclados quimicamente através dessas rotas alternativas considerando as misturas empregadas com os 5 bilhões de toneladas de cimento consumidos a cada ano (CIMENTO, 2018).

O projeto trará benefícios diretos para a população e podem oferecer novas oportunidades de emprego e negócios. Os fluxos alternativos de reciclagem podem contribuir para o alcance das metas estabelecidas pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) brasileira para promover a remoção seletiva e a destinação de resíduos sólidos (BRASIL, 2010). Além disso, os resultados obtidos com este projeto podem ajudar os fabricantes de concreto a projetar formulações especiais para obter "certificados verdes" para construções.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Geração de lixo no Brasil

No Brasil, em 2018, foram geradas 79 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos, um aumento de pouco menos de 1% em relação ao ano anterior. Desse montante, 92% (72,7 milhões) foram coletados, representando uma alta de 1,66% em comparação a 2017, o que mostra que a coleta aumentou num ritmo um pouco maior que a geração. Apesar disso, 6,3 milhões de toneladas de resíduos ficaram sem ser recolhidos nas cidades (AGÊNCIA BRASIL, 2019).

Para reduzir o impacto dos resíduos sólidos no meio ambiente, em 2010 foi instituída no Brasil a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (BRASIL, 2010). Esta política é uma Lei Federal que determina uma série de diretrizes e metas de gerenciamento ambiental que devem ser cumpridas em todo o território nacional. Segundo o Art. 9º da Lei 12.305:

"Na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada aos rejeitos" (Lei 12.305, p.15).

O fluxo de reciclagem estabelecido nessa lei segue a ordem de prioridade apresentada na Figura 1. Vários tipos de resíduos são contemplados no PNRS, como os industriais, resíduos de saneamento público, da construção civil, da saúde, agropecuários, domiciliares e até os perigosos, como corrosivos e tóxicos. Os únicos tipos não abrangidos pelo PNRS são os radioativos, que possuem uma legislação própria. Isso significa que todo resíduo deve ser processado adequadamente antes da destinação final, como a sua reciclagem.



Figura 1 - Ordem de prioridade para gestão e gerenciamento de resíduos sólidos (BRASIL, 2010).

As empresas são responsáveis por evitar que resíduos sejam descartados de maneira incorreta ou transformados em lixo quando poderiam ser reutilizados, assim como também devem criar estratégias para minimizá-los. Além dos impactos diretos para as organizações, a falta de um gerenciamento apropriado pode prejudicar tanto o meio ambiente quanto a população (TERA, 2019).

A lei prevê que os responsáveis pela gestão de resíduos e de cumprimento das exigências da PNRS sejam todos os que participam do ciclo de vida de um produto. Isso significa que desde a produção até o consumo, todos os atores desse ciclo, fabricantes, importadores, distribuidores comerciantes e consumidores, possuem diferentes responsabilidades (TERA, 2019). Algumas indústrias já utilizam o sistema de logística reversa, que faz com que os resíduos retornem para serem reaproveitados. Nesse caso, o consumidor final deve destinar corretamente os resíduos gerados para que possam ser reutilizados e reciclados.

2.2. Reciclagem de Plásticos

O principal constituinte dos plásticos é o polímero (formado pela união de vários monômeros). O termo “plástico” é de origem grega, cujo significado é “próprio para ser moldado e modelado”. O petróleo é a matéria-prima fundamental para a produção dos polímeros. Em razão do uso tão abrangente dos plásticos, grande parte do lixo que produzimos diariamente é composto por esse material (BRUICE, 2017).

Estes materiais levam anos para se decompor no ambiente e vêm acarretando diversos problemas ambientais. Além de poluir e contaminar o solo, o descarte incorreto do lixo plástico pode causar entupimentos de valas e bueiros, agravando enchentes e desabrigando

peças, principalmente em regiões de risco. A poluição visual também é outro mau causado pelos resíduos plásticos. A Tabela 1 retrata o tempo de decomposição dos principais materiais no meio ambiente (ECYCLE, 2019).

Tabela 1 - Tempo de decomposição dos materiais no meio ambiente. Destaque para o plástico que leva mais de 400 anos (ECYCLE, 2019).

Materiais	Tempo de Decomposição
Papel	De 3 a 6 meses
Tecido	De 6 meses a 1 ano
Filtro de cigarro	Mais de 5 anos
Náilon	Mais de 20 anos
Metal	Mais de 100 anos
Alumínio	Mais de 200 anos
Plástico	Mais de 400 anos
Vidro	Mais de 1000 anos
Borracha	Tempo indeterminado

O Brasil é o 4º maior produtor de lixo plástico do mundo produzindo aproximadamente 11 milhões de toneladas por ano, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, China e Índia, como mostra a Tabela 2. E apesar disso, é um dos países que menos recicla este tipo de material: somente 1,2% é reciclado, ou seja, 145.043 toneladas (G1, 2019).

Tabela 2 - Países maiores produtores de lixo plástico do mundo (G1, 2019).

País	Total de lixo plástico gerado	Total incinerado	Total reciclado	Relação produção e reciclagem
Estados Unidos	70.782.577	9.060.170	24.490.772	34,60%
China	54.740.659	11.988.226	12.000.331	21,92%
Índia	19.311.663	14.544	1.105.677	5,73%
Brasil	11.355.220	0	145.043	1,28%
Indonésia	9.885.081	0	362.070	3,66%
Rússia	8.948.132	0	320.088	3,58%
Alemanha	8.286.827	4.876.027	3.143.700	37,94%
Reino Unido	7.994.284	2.620.394	2.513.856	31,45%
Japão	7.146.514	6.642.428	405.834	5,68%
Canadá	6.696.763	207.354	1.423.139	21,25%

O polietilenotereftalato, PET, se tornou um dos plásticos mais importantes das duas últimas décadas, devido ao rápido crescimento de sua utilização. As embalagens do tipo PET são muito utilizadas no setor de alimentos, pois apresentam propriedades específicas capazes de manter as características originais dos produtos envasados. As embalagens PET foram introduzidas no Brasil em 1988 e a partir daí trouxe inúmeras vantagens aos consumidores. Apesar de serem 100% recicláveis, as metodologias empregadas para transformá-las em materiais com maior valor agregado ainda é um desafio a ser alcançado (BRUICE, 2017).

Alternativas de baixo custo podem ser aplicadas ao realizar a reciclagem química desses materiais. As garrafas PET podem ser convertidas em ácido tereftálico a partir da hidrólise básica e atuar como aditivo dispersante. E o poliestireno expandido contido nos copos descartáveis pode ser transformar em um aditivo plastificante composto por polinaftaleno sulfonado a partir da sulfonação heterogênea com ácido sulfúrico concentrado (BRUICE, 2017).

2.3. Reciclagem de metais

Atualmente, os metais são utilizados de várias formas devido à sua versatilidade, além de ser símbolo de durabilidade e resistência, se tornando essencial em diversos produtos e processos da indústria. Contudo, os descartes inadequados desse material causam vários danos aos recursos naturais do planeta, de modo que se torna a reciclagem se torna fundamental (FACILES, 2017).

Além da economia, é possível observar diversos benefícios da reciclagem de metais para o meio ambiente. A reciclagem e o correto descarte desses itens são ações essenciais, uma vez que 25 milhões de toneladas de lixo vão para os oceanos todos os anos - 2 milhões gerados apenas no Brasil (FACILES, 2017) .

A maior vantagem do processo com de metais é que eles são 100% recicláveis, e esse processo pode ser feito inúmeras vezes, sem que o material perca a maioria das suas propriedades (FACILES, 2017). Não há limite para a reutilização do metal e essa atitude ainda pode ser muito proveitosa para a indústria, além de proteger o meio ambiente.

A reciclagem de alumínio no Brasil funciona com altíssimos índices de eficácia, acima da média mundial, reciclando praticamente toda sucata disponível. Em 2015, o país reciclou 602 mil toneladas de alumínio. Desse total, 292,5 mil toneladas referem-se à sucata de latas de alumínio para bebidas, o que corresponde a 97,9% do total de embalagens

consumidas em 2015, índice que mantém o Brasil entre os países líderes em reciclagem de latinhas desde 2001 (ABAL, 2019).

A sustentabilidade e a reciclagem caminham juntas porque os metais são materiais que levam muito tempo para se decompor na natureza. Dependendo das condições do local de descarte, esses compostos podem levar muitos anos para desaparecer. O alumínio, por exemplo, pode levar de 200 anos para se degradar no meio ambiente (ABAL, 2019).

Portanto, a correta destinação do metal traz grandes benefícios quando se aplica à reciclagem de metais, pois o material pode ser reciclado por tempo indeterminado. Por meio da reciclagem, os metais são transformados em novos produtos, o que evita que sejam eliminados no meio ambiente, em que podem causar grandes danos à natureza.

Um dos materiais que contém alumínio são as embalagens cartonadas. Como mostra a Figura 2, essa embalagem é composta por várias camadas e diversos materiais, que, além de proteger, ajuda a conservar o produto por bastante tempo. São duas camadas de plástico (protege o produto e evita contato com as demais camadas); uma camada de alumínio (evita a passagem de oxigênio, luz e a contaminação do meio externo); a quarta camada também é de plástico, seguida da quinta camada de papel, que sustenta a embalagem e permite a inscrição das informações e descrição da marca fabricante. Por último, têm-se uma camada de plástico que protege esta quinta camada de papel (ESPAÇO ECOLÓGICO, 2015).

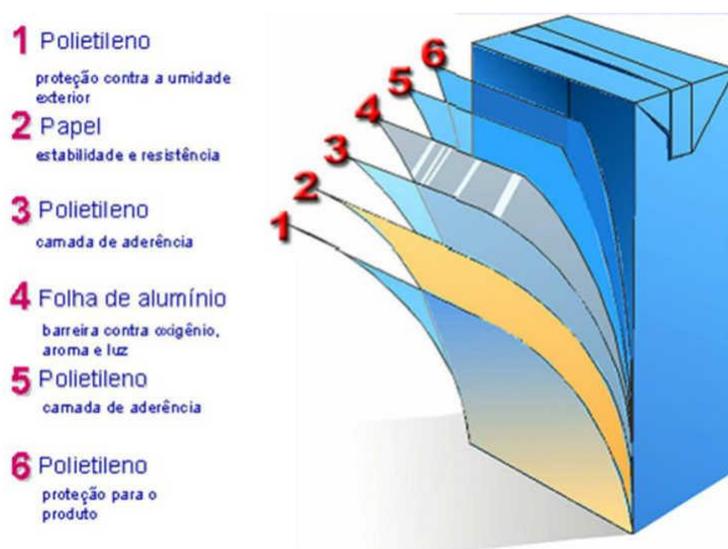


Figura 2 - Camadas da embalagem cartonada (ESPAÇO ECOLÓGICO, 2015).

De acordo com o Relatório de Sustentabilidade da Tetra Pak® em 2020, 50 bi de embalagens da Tetra Pak® foram recicladas no mundo em 2019, representando 26% do total de embalagens Tetra Pak produzidas (CEMPRE, 2019). Em 2019, no Brasil, 31,3% foi o

percentual de produtos reciclados na categoria embalagens longa vida pós-consumo e é previsto um aumento constante da reciclagem dessas embalagens devido à expansão das iniciativas de coleta seletiva com organização de municípios, cooperativas e comunidade e ao desenvolvimento de novos processos tecnológicos, como por exemplo, a reciclagem química (CEMPRE, 2019).

Rotas de baixo custo podem ser aplicadas para realizar a reciclagem química desse material. O alumínio contido nas embalagens cartonadas pode ser utilizado em misturas cimentícias a partir da sua oxidação alcalina com solução de hidróxido de sódio concentrado.

2.4. Aditivos químicos para concreto

O uso de aditivos no concreto também tem um histórico antigo, pois os romanos adicionavam clara de ovo, sangue, banha ou leite aos concretos para melhorar a trabalhabilidade das misturas (AÏTCIN; FLATT, 2016). Nas últimas décadas, os estudos e funções dos aditivos evoluíram devido ao seu benefício à trabalhabilidade e durabilidade de misturas cimentícias.

As substâncias empregadas como aditivos são classificadas em dois tipos: substâncias que começam a agir instantaneamente sobre o sistema água/cimento, por meio da modificação da tensão superficial da água e pela sua adsorção na superfície das partículas de cimento; e substâncias que se dissociam em seus íons constituintes, afetando as reações químicas entre os compostos do cimento e a água, de alguns minutos até algumas horas após sua adição (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Com a necessidade de melhorar algumas características de concretos e argamassas, o desenvolvimento de novos aditivos se tornou muito importante e incentivou a busca por outros tipos de materiais que, quando adicionados ao concreto ou argamassas, tornasse ainda melhor seu desempenho. Os aditivos têm a capacidade de alterar as propriedades de argamassas e concretos seja no estado fresco como no endurecido, podendo atuar somando ou substituindo parcialmente o cimento, dadas as suas propriedades semelhantes e, em geral, adiciona-se teor maior ou igual a 5% em relação ao peso do cimento (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Existem vários tipos de aditivos, segundo a NBR 11768-1 (ABNT, 2019a). Eles são classificados de acordo com sua principal função. Alguns deles estão relacionados abaixo:

- Acelerador de pega: promove a redução do tempo de pega do cimento;

- Acelerador de pega para concreto projetado: altera imediatamente a reologia do concreto projetado, promovendo aderência ao substrato e acelera a hidratação do cimento aumentando as resistências iniciais;
- Incorporador de ar: promove a incorporação de ar intencional de microbolhas de ar na matriz cimentícia durante o amassamento. As microbolhas são separadas entre si, uniformemente distribuídas, estáveis e mantém essas características no estado endurecido;
- Incorporador de ar para concreto leve: promove a incorporação de ar intencional de bolhas de ar na matriz para produzir concretos com densidade abaixo de 2.000 kg/m³;
- Dispersante: permite reduzir o conteúdo de água, sem modificar a consistência do concreto. Ainda, pode modificar a consistência do concreto melhorando a trabalhabilidade sem redução do conteúdo de água.

2.4.1. Aditivo acelerador de pega

Os aceleradores de pega são, geralmente, à base de:

- Sais inorgânicos: Cloretos, brometos, fluoretos, carbonatos, tiocianatos, nitritos, tiosulfatos, silicatos, aluminatos e hidróxidos alcalinos;
- Compostos orgânicos solúveis: Trietanolamina (TEA), formiato de cálcio, acetato de cálcio, propionato de cálcio e butirato de cálcio.
- Aceleradores de pega: Silicato de sódio, aluminato de sódio, cloreto de alumínio, fluoreto de sódio, e cloreto de cálcio;
- Aceleradores de resistência: Aluminato de cálcio, carbonato de magnésio finamente dividido, silicatos e carbonato de cálcio.

Eles agem por precipitação dos compostos químicos do cimento com o aditivo. Ao adicionar aluminatos na mistura cimentícia, eles se combinam com sulfatos para formar etringita (fases AFt – $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$), como mostram as Figura 3 e Figura 4. Se não houver sulfatos suficientes presente na mistura, ao adicionar aluminatos, tende a formação de monosulfoluminatos, denominado fases AFm (SALVADOR et al., 2016a).

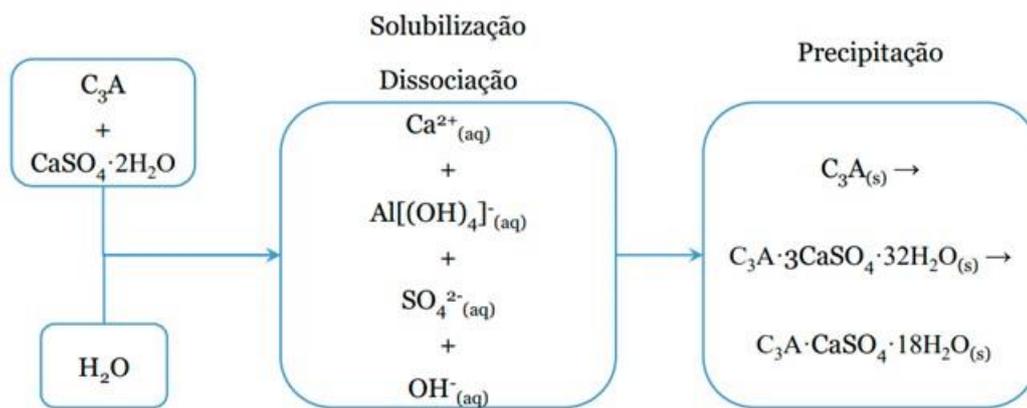


Figura 3 - Reação de formação de etringita (TAYLOR, 1997).

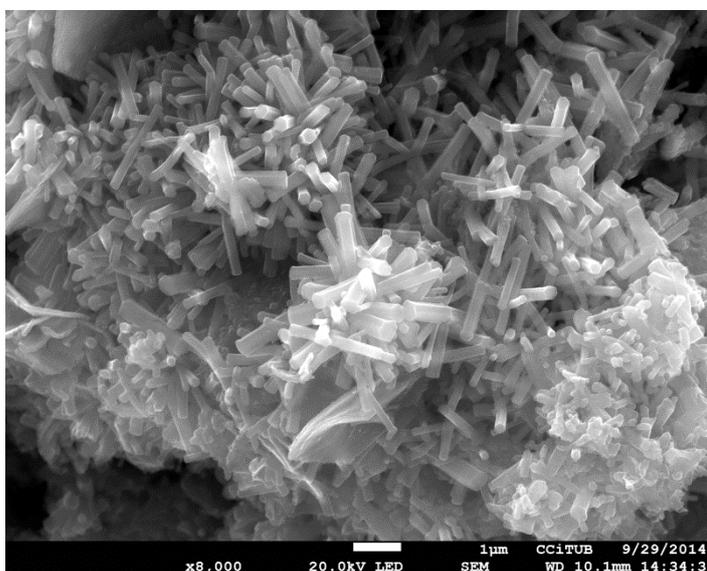


Figura 4 - Formação de cristais de etringita após a adição de um acelerador (SALVADOR et al., 2016a).

São muito utilizados no preparo de argamassas de pega rápida, em concretos para a fabricação de pavimentos e elementos pré-moldados. Os aceleradores de endurecimento são utilizados quando se deseja nas peças concretadas, resistência mecânica mais elevada nas primeiras horas, ou quando a concretagem ocorre em condições climáticas adversas, com temperaturas muito baixas (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Os aditivos aceleradores alteram a taxa de hidratação do cimento por diversos mecanismos. Tais aditivos aceleram a taxa de hidratação da alita e do C_3A no cimento, resultando no aumento da liberação de calor e formação do gel C-S-H e Aft nas idades iniciais. Entretanto, a hidratação acelerada do C_3A pode ter efeitos negativos, tais como a diminuição da resistência à compressão a longo prazo, assim como o aumento do calor de hidratação que pode gerar fissuras e influenciar na sua durabilidade (SALVADOR et al., 2016a).

2.4.2. Aditivo incorporador de ar

Concretos convencionais contém em seu interior, mesmo sem uso de aditivos incorporadores de ar, teores entre 1% e 3% de seu volume na forma de ar aprisionado. Os agentes incorporadores de ar e os redutores de água podem ser classificados como tensoativos (MEHTA; MONTEIRO, 2014), que possuem em sua estrutura molecular grupos com características antagônicas, ou seja, em todas as moléculas existe um grupo polar que possui afinidade com água e um grupo apolar que não possui tal afinidade. A diferença entre o incorporador de ar e o dispersante é dada pela orientação da molécula. Basicamente, os aditivos incorporadores de ar, consistem em uma cadeia de hidrocarbonetos com extremidade terminada em um grupo polar.

Os aditivos incorporadores de ar reduzem a tensão superficial da água, favorecendo a formação de pequenas bolhas esféricas, e evitam a coalescência de bolhas dispersas (MEHTA; MONTEIRO, 2014), como mostra a Figura 5. A inclusão de ar em concreto por meio de aditivos foi descoberto acidentalmente e utilizado como artifício para se obter um concreto mais durável frente aos efeitos do gelo e degelo (MEHTA; MONTEIRO, 2014). A dimensão, o espaçamento e o número de microbolhas dispersas no concreto são parâmetros que regulam sua resistência a ciclos de congelamento e descongelamento.

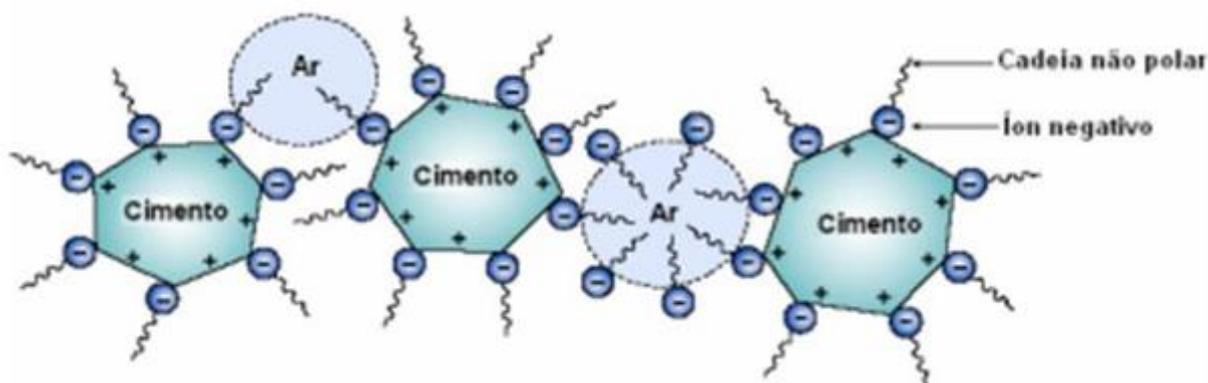


Figura 5 - Mecanismo de incorporação de ar (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Pode ser usado em concretos e argamassas e preparadas no local da obra, inclusive ser adicionado na betoneira durante o amassamento. O principal efeito provocado pela adição do incorporador de ar no concreto é o aumento da resistência nos ciclos de congelamento e descongelamento e o aumento da trabalhabilidade. Esses benefícios se devem às bolhas de ar, que são incorporadas durante a mistura.

Contudo, a presença dessas bolhas vem acompanhada de uma redução significativa na resistência à compressão do concreto, pois a resistência está relacionada diretamente com a porosidade dos materiais. Nesse caso, há preocupações quando a concretagem será de grandes estruturas como elementos viadutos e pontes (MEHTA; MONTEIRO, 2014). O concreto com ar incorporado não é indicado em construções desse porte, pois este tipo de concreto não protege a armadura da estrutura e tem uma resistência baixa à compressão. Além disso, a resistência está baseada na parte sólida de um material e os vazios devido à incorporação do ar são prejudiciais à resistência. Ao incorporar ar no concreto, sem qualquer outra alteração nas proporções dos materiais da mistura, há uma redução na resistência, como é possível observar na Figura 6. Essa redução é proporcional ao volume de ar presente.

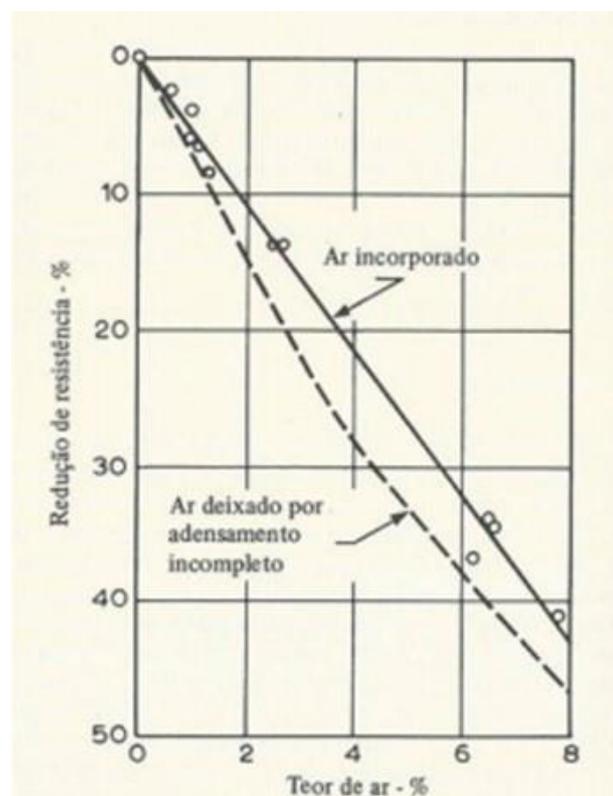


Figura 6 - Efeito do ar incorporado e do ar acidental sobre a resistência do concreto (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Contudo, o ar incorporado melhora a trabalhabilidade do concreto, reduzindo a quantidade de água necessária à mistura, o que leva um aumento de resistência que compensa em partes a perda provocada pela presença de vazios. Desta forma, as bolhas presentes no concreto tem um efeito muito melhor em concretos de resistência elevada (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

2.4.3. Aditivo dispersante

Aditivos plastificantes, ou dispersantes como também são chamados, são tensoativos constituídos por longas cadeias de moléculas orgânicas, as quais possuem partes hidrofílicas e partes hidrofóbicas (GELARDI; FLATT, 2015). Quando o aditivo, que contém parte da cadeia hidrofílica, é adicionado ao sistema água-cimento, a parte polarizada da cadeia carbônica é adsorvida e envolve a partícula de cimento, reduzindo a tensão superficial da água. Desta forma, a partícula torna-se hidrofílica. Como resultado de inúmeras camadas de dipolos de água circundando as partículas hidrofílicas de cimento, um sistema com ótima dispersão é alcançado (Figura 7).

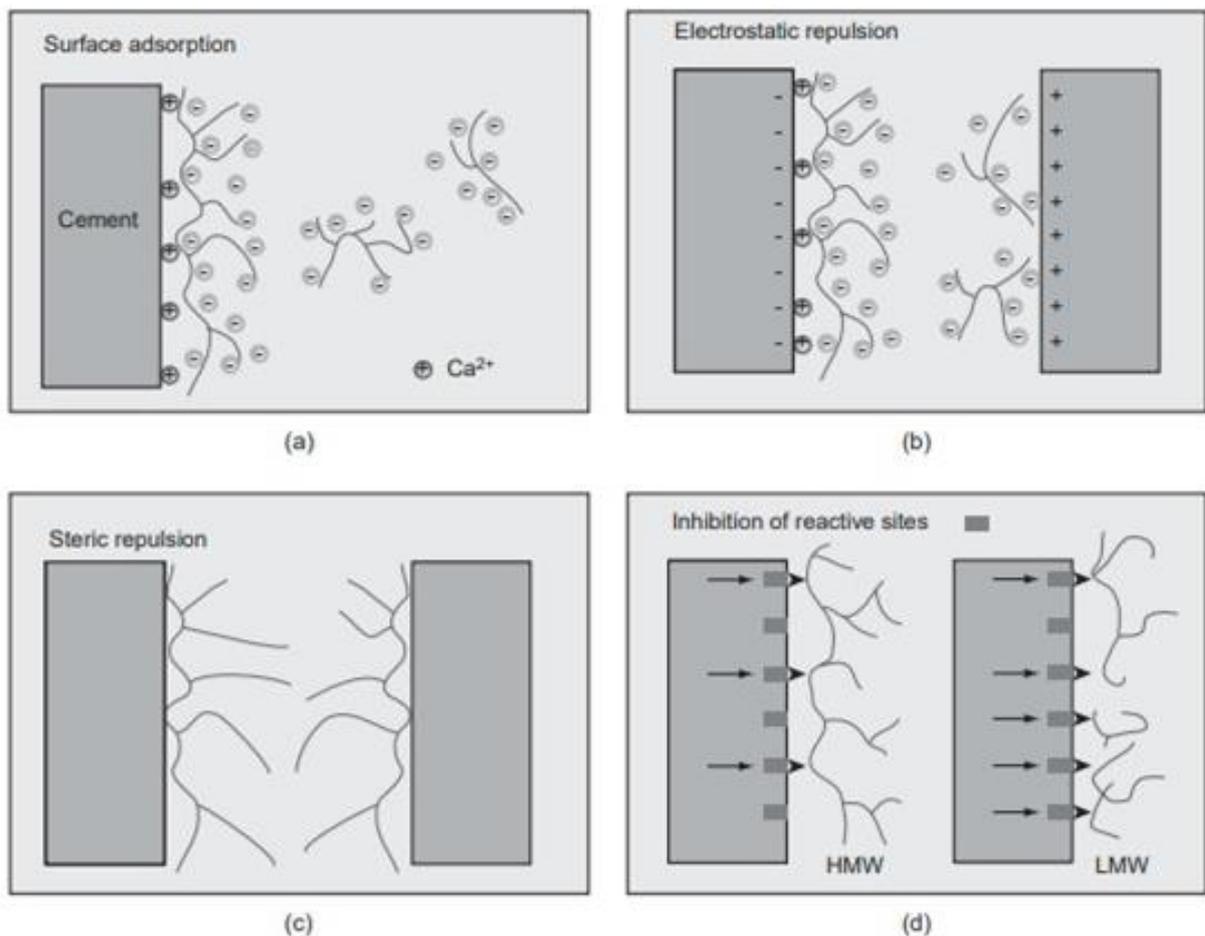


Figura 7 - Ilustração diagramática de mecanismos pelos quais superplastificantes podem dispersar partículas de cimento no sistema cimento-água (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

O uso desse tipo de aditivo interfere diretamente nas características da pasta, como a trabalhabilidade, cinética de hidratação, comportamento reológico, resistência mecânica e durabilidade, cujo princípio geral desta influência está ligado às cargas elétricas na superfície

da partícula de cimento em contato com a água. Sobre o efeito proporcionado pelo aditivo dispersante, a habilidade de dispersão dos aditivos redutores de água resulta em uma grande superfície de contato do cimento exposta à hidratação, e, por esta razão, há um aumento da resistência nas primeiras idades, quando compara-se com uma mistura sem o aditivo e mantida a mesma relação água/aglomerante (GELARDI; FLATT, 2015). De maneira semelhante, a resistência a longas idades também pode aumentar devido a melhor distribuição do cimento disperso ao longo da matriz do concreto, como mostra a Figura 8.

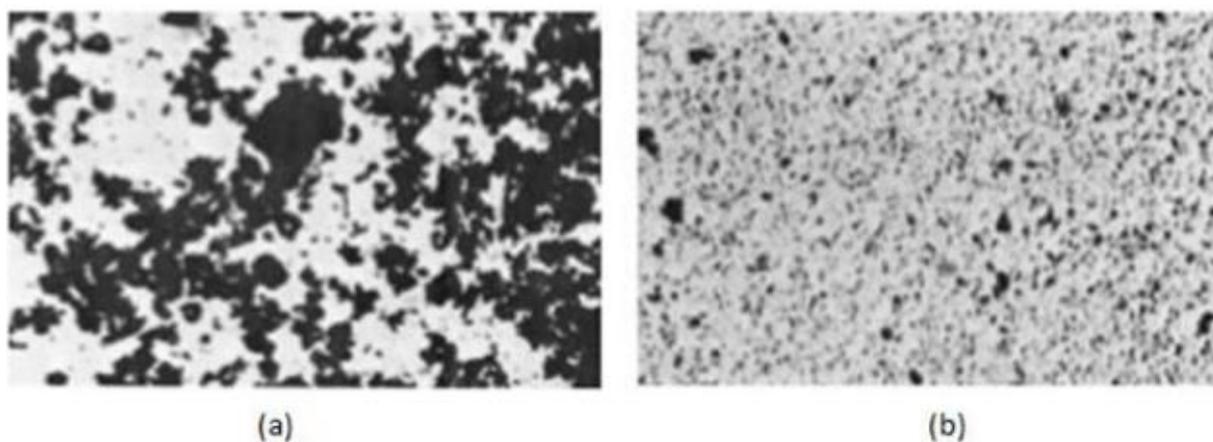


Figura 8 - (a) Floculação da mistura contendo cimento e água (b) Dispersão do sistema após a inserção de aditivo superplastificante (GELARDI; FLATT, 2015).

O uso de superplastificantes reduz significativamente o impacto ambiental da construção civil, tais como a redução do consumo de água, a redução da quantidade de concreto necessário para atingir uma capacidade de carga definida. Além disso, os dispersantes são componentes essenciais do concreto moderno, pois tornam a matriz menos permeável diminuindo a possibilidade de entrada de agentes agressivos, melhorando assim sua durabilidade (GELARDI; FLATT, 2015).

3. Desenvolvimento de aditivo acelerador

3.1. Introdução

No Brasil, as embalagens cartonadas, tipo Tetra Pak®, começaram a ser utilizadas pela indústria de alimentos em 1957 (FOGAÇA, 2018). Essa tecnologia contribuiu com um avanço significativo na produção de itens perecíveis, pois proporciona um ambiente asséptico para os produtos pasteurizados. Portanto, alimentos e bebidas podem ser armazenados por períodos mais longos e transportados para longas distâncias com segurança, sem a necessidade de refrigeração.

Essas embalagens são compostas por várias camadas de papel, alumínio e polietileno de baixa densidade (CEMPRE, 2019). Devido à sua estrutura complexa, a sua reciclagem é difícil porque cada material deve ser separado um do outro para ser destinado a processos de reciclagem adequados. Apesar do grande esforço das empresas manufactureiras, apenas 20-25% dessas embalagens são recicladas a cada ano e o restante é depositado em aterros sanitários (CEMPRE, 2019; ECYCLE, 2019). A parte mais difícil é a separação da folha de alumínio do filme de polietileno, o que torna sua reciclagem economicamente proibitiva.

Uma estratégia para reduzir o impacto ambiental causado pelas embalagens cartonadas é a sua conversão em compostos com propriedades satisfatórias para aplicação em outras indústrias. As fibras de celulose são facilmente separadas das outras partes, através de seu corte. Após este processo, estas fibras podem ser destinadas à produção de papel reciclado (ECYCLE, 2019). No entanto, não foram encontradas referências sobre a separação da folha de alumínio do filme de polietileno.

3.2. Metodologia experimental

3.2.1. Materiais

Os materiais selecionados para a realização da campanha experimental estão descritos na Tabela 3. Foram utilizados cimento CP V ARI, areia normal, água deionizada e aditivo superplastificante composto por uma solução de éter de policarboxilato com 34% de sólidos.

Além disso, foi utilizado o aditivo acelerador produzido a partir da reciclagem química do alumínio metálico das embalagens cartonadas.

Tabela 3 - Materiais selecionados para a realização da campanha experimental.

Material	Tipo
Cimento	CP V ARI
Agregado miúdo	Areia normal
Água	Deionizada
Aditivo dispersante	Superplastificante composto por éter de policarboxilato
Aditivo acelerador	Produzido a partir da reciclagem das embalagens cartonadas

Cimento

Foi utilizado o cimento CP V ARI Plus da Lafarge Holcim. A Tabela 4 mostra sua composição química determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), a Tabela 5 apresenta a composição mineralógica determinada por difração de raios-X (DRX) com refinamento de Rietveld e as propriedades químicas e físicas estão resumidas na Tabela 6.

Tabela 4 - Composição química do cimento determinado por FRX.

Composto	Quantidade (% em massa)
LOI	3,08
CaO	64,30
SiO ₂	19,76
Al ₂ O ₃	4,68
Fe ₂ O ₃	3,01
SO ₃	2,49
MgO	1,33
K ₂ O	0,86
Na ₂ O	0,32
Componentes minoritários	0,17
Total	100,0

Tabela 5 - Composição mineralógica do cimento determinada por DRX.

Composto	Quantidade (% em massa)
C ₃ S	66,4
C ₂ S	8,9
C ₃ A _C	3,4
C ₃ A _O	0,7
C ₄ AF	10,8
CaO	0,4
CaCO ₃	5,4
CaSO ₄ .2H ₂ O	1,1
CaSO ₄ .0,5H ₂ O	2,9
Total	100,0

Tabela 6 - Propriedades químicas e físicas do cimento.

Propriedades	Resultados
Calor total de hidratação (J/g)	451,2
C ₃ A / SO ₃ razão molar	0,58
Resíduos insolúveis (%)	0,80
Área específica BET (m ² /g)	1,39
d ₁₀ (µm)	2,34
d ₅₀ (µm)	15,71
d ₉₀ (µm)	41,49

Agregado miúdo

Foi utilizada areia normal segundo ABNT NBR 7214 (ABNT, 2015a), obtida no Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo. A areia foi seca em estufa (umidade < 0,2% em massa) e era composta por 95% de SiO₂. Tal agregado foi fornecido em 4 faixas de tamanho de partícula (0,15 a 0,30 mm; 0,30 a 0,60 mm; 0,60 a 1,20 mm; 1,20 a 2,40 mm). Para sua utilização, cada fração foi utilizada na proporção de 25,0% em massa.

Água

A água utilizada era deionizada (Milli-Q, condutividade igual a 0,055 µS/cm, resistividade igual a 18,2 MΩ.cm e teor de carbono orgânico a 10 ppb).

Superplastificante

O utilizado foi o ADVA 525 da GCP, composto à base de éter de policarboxilato. Apresenta teor de sólidos igual a 34% e massa específica igual a 1,05 g/cm³.

3.2.2. Processo de reciclagem do alumínio

O processo de reciclagem de alumínio das embalagens cartonadas foi desenvolvido durante a pesquisa e está esquematizado na Figura 9. Primeiramente, as embalagens cartonadas foram lavadas com água e detergente neutro para remover qualquer contaminante. Depois disso, as embalagens foram picadas em pedaços de 1 cm x 1 cm e trituradas em um liquidificador por 2 min, obtendo-se uma mistura de fibras de celulose e alumínio coberto por um filme de polietileno, como apresentado na figura 3. Essa mistura foi separada por flotação em água, onde o alumínio coberto com filme de polietileno flutuou e foi separado das fibras de celulose manualmente por catação.

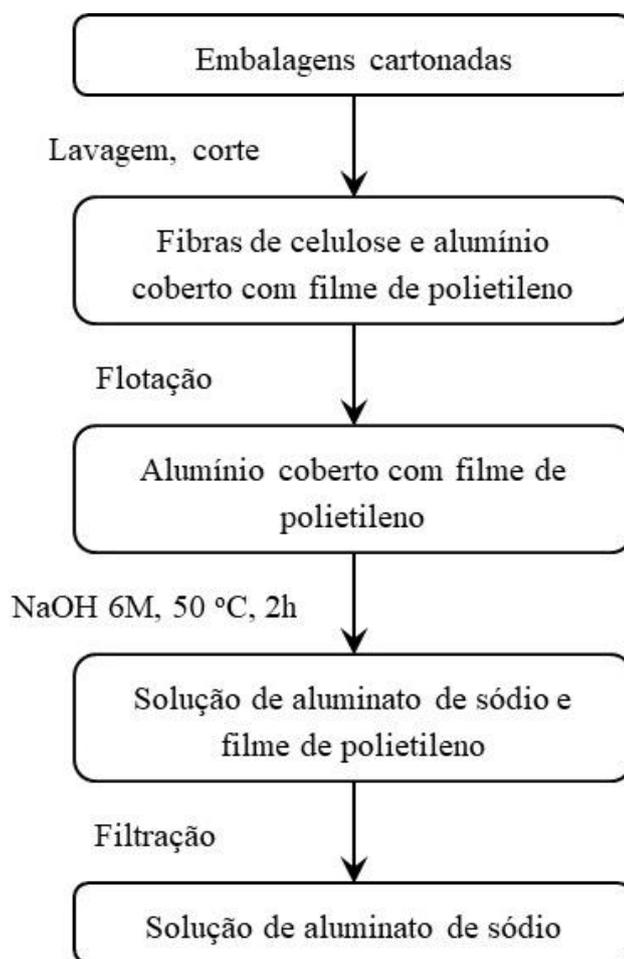


Figura 9 - Esquema do processo de reciclagem do alumínio metálico contido em embalagens cartonadas.

O material obtido continha 20% em massa de alumínio metálico e 80% em massa de filme de polietileno. Uma amostra de 50 g desse material (10 g de alumínio) foi transferida para um Erlenmeyer, onde foram adicionados 100 mL de uma solução de hidróxido de sódio 6M, conforme Figura 10. A mistura foi mantida sob agitação constante a 50 °C por 2 h. Esse processo oxidou o alumínio, produzindo uma solução de aluminato de sódio, representado pela equação 1, separando o filme de polietileno que flutuou na solução (Figura 11). Essa mistura foi filtrada para remover o filme de polietileno e a solução obtida apresentou 35,3% de teor de sólidos, pH igual a 13,2 e concentração de sódio igual a 0,19 g/L (ABNT, 2019b).

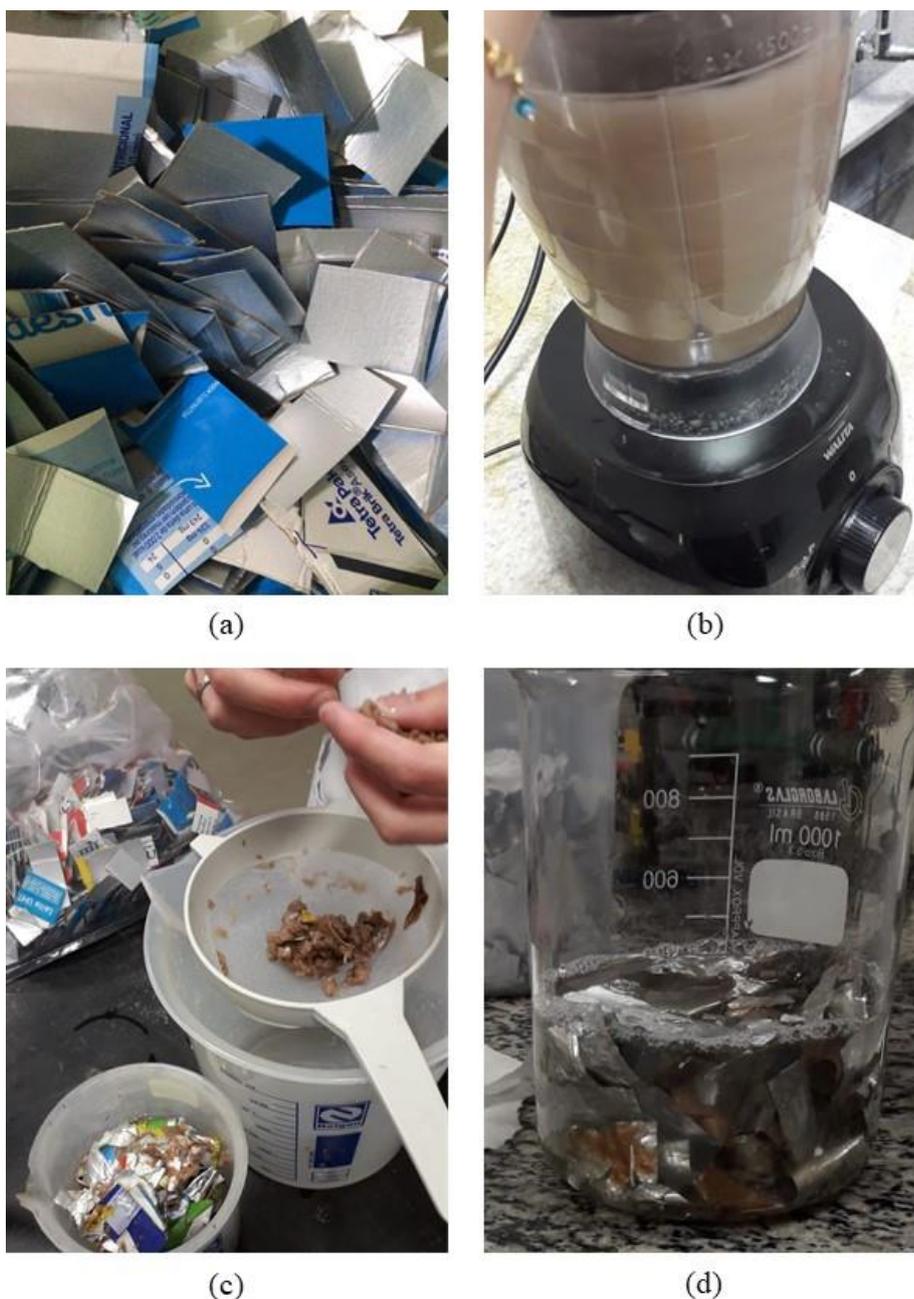


Figura 10 - Processo de reciclagem do alumínio: (a) Corte das embalagens cartonadas; (b) Embalagens trituradas em um liquidificador; (c) Filtração para retirar o excesso de celulose; (d) Película de alumínio limpa e pronta para ser utilizada na reação.

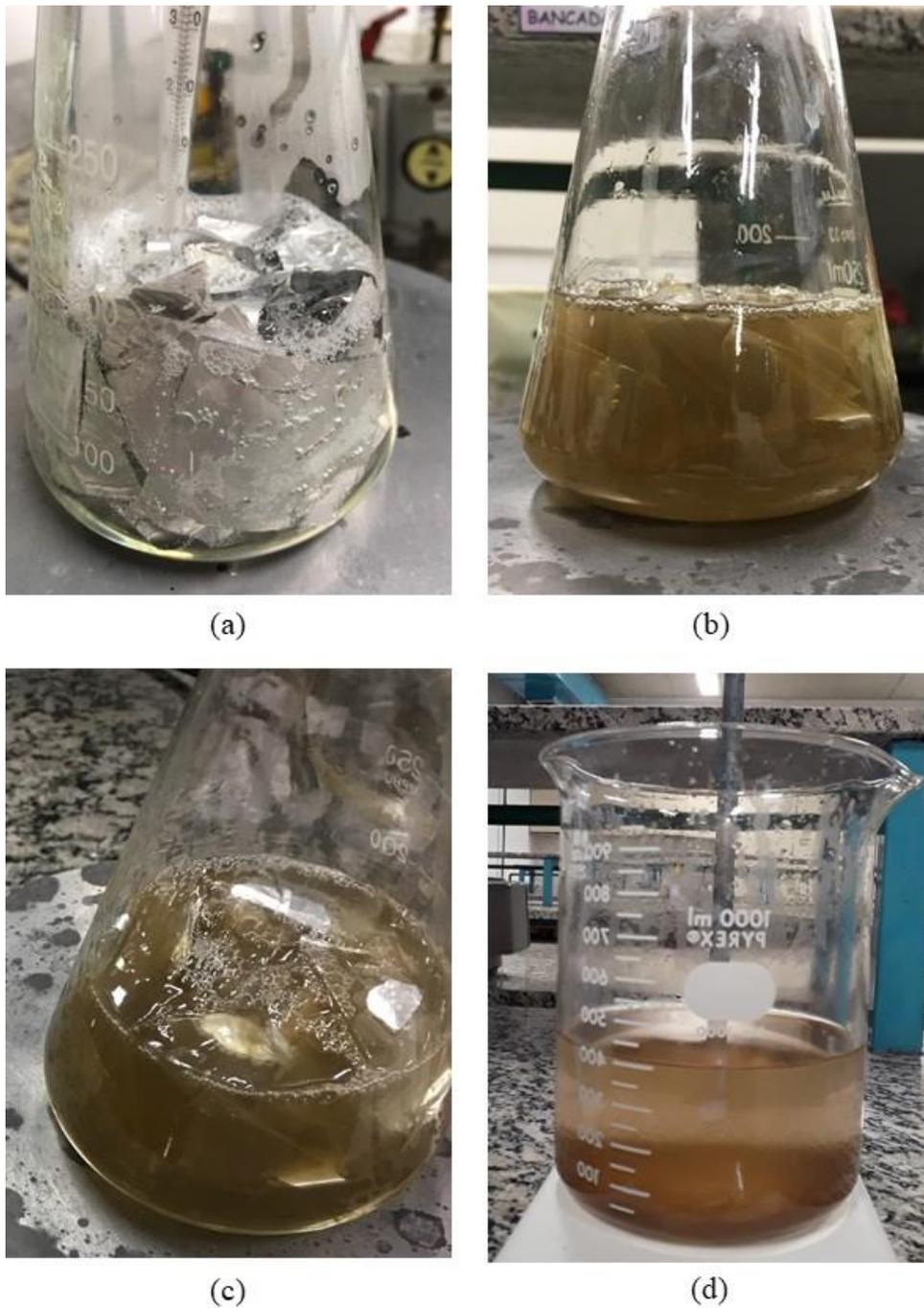
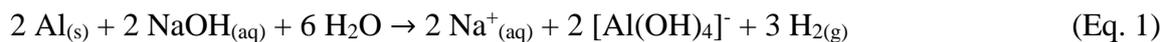


Figura 11 - Processo de reciclagem do alumínio: (a) Película de alumínio em solução de hidróxido de sódio; (b) Solução de aluminato de sódio após 1 h de reação; (c) Solução de aluminato de sódio após 2 h de reação; (d) Solução de aluminato sendo de sódio sendo filtrada e pronta para caracterização.



3.2.3. Dosagem e preparação de pastas de cimento

As pastas de cimento foram produzidas com uma relação água/cimento (a/c) igual a 0,45, com 0,30% de superplastificante sobre a massa de cimento (% smc). A solução de

aluminato de sódio foi adicionada à pasta nos teores de 2,0 e 4,0% smc. É importante ressaltar que o teor de água de cada aditivo foi reduzido do teor de água adicionado à pasta, para manter a relação a/c constante. As pastas foram denominadas como pasta REF (com superplastificante e sem aluminato de sódio), pasta 2% e pasta 4%.

Foram fabricados lotes de 200 g de cada pasta, pela adição do cimento à água e sua posterior mistura em um misturador IKA RW 20 acoplado com uma hélice de 4 pás modelo R1342 por 1 min a 1500 rpm. Depois disso, o superplastificante foi adicionado à pasta e mistura foi realizada por mais 1 min a 1500 rpm. Então, 8,70 g de pasta foram transferidos para um frasco de vidro, destinado para o ensaio de calorimetria isotérmica. Para finalizar, a solução de aluminato de sódio foi adicionada ao frasco 1 h depois da mistura de cimento e água, misturando a pasta por 30 s utilizando uma bagueta de vidro e um misturador de vórtice. Cabe ressaltar que o processo de preparação foi conduzido em laboratório com temperatura constante a 23 °C e umidade igual a 60%.

3.2.4. Dosagem e preparação de argamassas

As argamassas eram compostas de cimento, areia normal e água, na proporção em massa 1,0 : 3,0 : 0,50, utilizando 25,0 % em massa de cada fração de areia normal, segundo a norma NBR 16738 (ABNT, 2019c). As dosagens do superplastificante e da solução de aluminato de sódio foram as mesmas que as utilizadas nas pastas de cimento. O teor de água de cada aditivo foi reduzido do teor de água adicionado à argamassa, para manter a relação a/c constante. As argamassas foram denominadas como argamassa REF (com superplastificante e sem aluminato de sódio), argamassa 2% e argamassa 4%.

As argamassas foram preparadas adaptando os procedimentos da norma NBR 16738 (ABNT, 2019c). Primeiramente, 450 g de cimento foram misturados com 225 g de água por 30 s na velocidade baixa (velocidade rotacional igual a 140 rpm e velocidade planetária igual a 62 rpm). Depois disso, o superplastificante foi adicionado e a mistura foi realizada por 30 s na velocidade baixa. Após essa etapa, a areia foi adicionada durante 30 s, realizando a mistura por 30 s na velocidade baixa.

Então, a argamassadeira foi desligada, mantendo a mistura em repouso por 90 s. Depois disso, a argamassa foi misturada por 60 s na velocidade alta (velocidade rotacional igual a 285 rpm e velocidade planetária igual a 125 rpm). Depois da mistura da areia, a argamassa foi mantida em repouso por 1 h, seguindo o mesmo procedimento das pastas de cimento. Para finalizar, a solução de aluminato de sódio foi adicionada e misturada por 30 s

na velocidade alta. Após a preparação, a argamassa foi destinada para preparação de 3 corpos de prova prismáticos de 40 mm x 40 mm x 160 mm (altura x largura x comprimento), segundo a norma NBR 16738 (ABNT, 2019c).

3.2.5. Ensaios realizados

Os ensaios realizados são citados na Tabela 7 e suas descrições estão apresentadas subsequentemente.

Tabela 7 - Ensaios realizados para caracterizar pastas de cimento e argamassas produzidas com o composto à base de aluminato de sódio.

Ensaio	Amostra	Idade / período	Referência
Calorimetria isotérmica	Pasta no estado fresco	0 - 96 h	(SALVADOR <i>et al.</i> , 2016a)
Microscopia eletrônica de varredura	Pasta no estado endurecido	24 h	(SCRIVENER <i>et al.</i> , 2015)
Índice de consistência	Argamassa no estado fresco	5 min após adição do aditivo	(ABNT, 2016)
Resistência à compressão	Argamassa endurecida	1, 7 e 28 dias	ABNT NBR 16738 (ABNT, 2019c)

Calorimetria isotérmica

Calorimetria isotérmica foi realizada a 23 °C durante 24 h com 8,0 g de pasta de cimento, utilizando um calorímetro isotérmico TAMAir. Esse ensaio foi realizado para analisar como o aditivo influencia a cinética de hidratação de pastas de cimento.

Microscopia eletrônica de varredura

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para analisar a influência do aditivo acelerador na microestrutura das pastas de cimento. A hidratação das pastas foi paralisada às 24 h após sua preparação pelo método da troca de solvente. Esse método foi empregado porque não afeta a estabilidade e a cristalinidade de aluminatos hidratados (MACIEL *et al.*, 2018).

O procedimento de troca de solvente consiste em 6 passos: primeiramente, a pasta foi imersa em isopropanol (razão solvente/pasta igual a 10) por 1 hora a -4 °C. Em segundo lugar, o solvente foi substituído por um novo volume de isopropanol (razão solvente/pasta igual a 10) e a pasta foi mantida imersa por 1 h a -4 °C. Em terceiro lugar, o solvente foi substituído

por um novo volume de isopropanol (razão solvente/pasta igual a 50) e a imersão ocorreu por 24 horas a -4 °C. Em quarto lugar, o isopropanol foi substituído por éter dietílico (razão solvente/pasta igual a 25) e a pasta foi mantida imersa por 24 h a -4 °C. Em seguida, o solvente foi removido e a amostra foi seca por 30 min a 40 °C. Finalmente, a pasta foi triturada e moída até um tamanho máximo de 63 µm em um almofariz de ágata.

Os testes foram executados em um microscópio Quanta FEG 650 na voltagem de 20 kV. As amostras foram recobertas com carbono. A morfologia dos hidratos precipitados foi avaliada por feixe de elétrons secundários e sua composição química foi avaliada por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS).

Determinação do índice de consistência

O índice de consistência foi determinado utilizando uma mesa de consistência, de acordo com a norma ABNT NBR 13276 (ABNT, 2016). O molde foi preenchido com argamassa fresca 5 min após a adição do acelerador. Para sua compactação, foram aplicados 30 golpes à mesa em 30 s, seguido da remoção do molde verticalmente para cima. Após essa operação, os diâmetros ortogonais da argamassa assentada foram medidos. Esse ensaio foi realizado 3 vezes para cálculo do resultado médio.

Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão tem o intuito de verificar a influência do uso do aditivo na resistência mecânica da argamassa. O ensaio foi realizado com 6 corpos de prova de 40 mm x 40 mm x 40 mm, na idade de 24 h. Foi utilizada uma prensa Kratos com capacidade de 20 tf. A velocidade de aplicação de pressão foi igual a 0,45 MPa/s, seguindo as recomendações da ABNT NBR 16738 (ABNT, 2019c).

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Calorimetria isotérmica

A Figura 12 apresenta as curvas de fluxo de calor obtidas com pastas de cimento preparadas com a solução de aluminato de sódio. A Tabela 8 mostra os pontos característicos dessas curvas, determinados de acordo com (SALVADOR et al., 2016b). As conclusões derivadas dessa análise estão apresentadas subsequentemente.

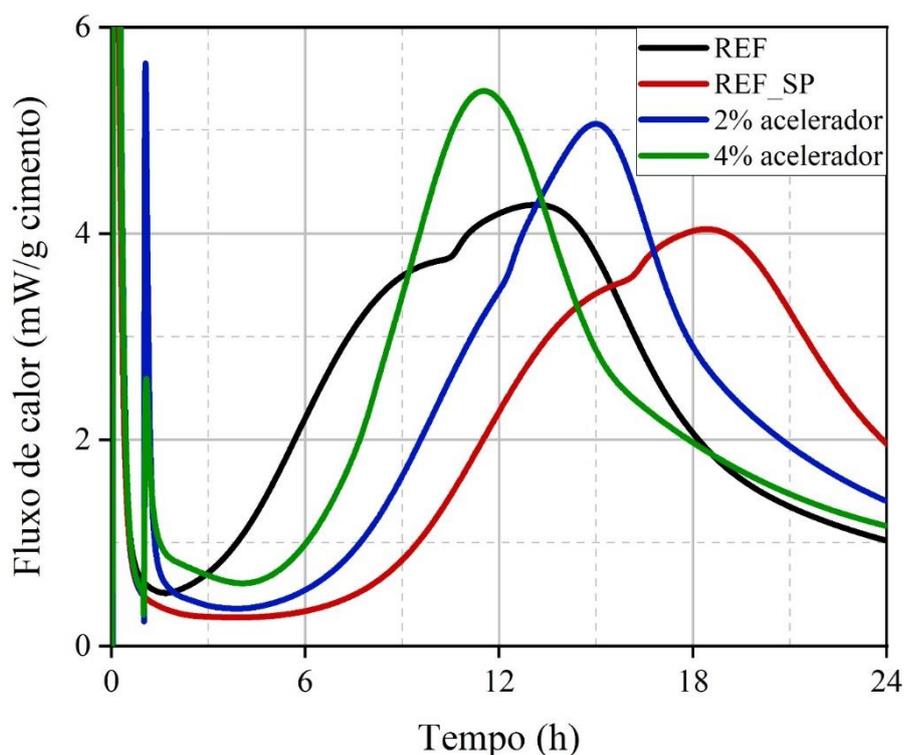


Figura 12 - Curvas de fluxo de calor das pastas de cimento preparadas com a solução de aluminato de sódio.

Tabela 8 - Análise das curvas de fluxo de calor das pastas de cimento preparadas com a solução de aluminato de sódio.

Pasta	Tempo de indução (h)	Taxa de reação (mW/g.h)	Máximo de fluxo de calor (mW/g)	Energia liberada em até 24 h (J/g)
REF	3,6	0,63	4,27	211
REF_SP	8,2	0,53	4,04	180
2% acelerador	5,8	0,62	5,06	200
4% acelerador	5,4	1,1	5,38	207

Na pasta REF_SP, o período de indução dura 8,2 h devido ao efeito retardador do superplastificante. A taxa de reação e o valor máximo do fluxo de calor alcançados no pico principal são 0,53 mW/g.h e 4,04 mW/g, respectivamente. A energia liberada até 24 h de hidratação equivale a 180 J/g. Um ombro pode ser observado no pico principal ao redor das 18 h, correspondente à formação de etringita secundária (SCRIVENER; NONAT, 2011).

As pastas produzidas com 2% e 4% smc de solução de aluminato de sódio apresentam um pico de liberação de calor na idade de 1 h. Esse pico corresponde à adição e à mistura da solução na pasta. Esse processo é exotérmico pois a adição de aluminatos dissolvidos em sistemas cimentícios promove a formação de etringita e de fases AFm (SALVADOR et al., 2016a, 2016b).

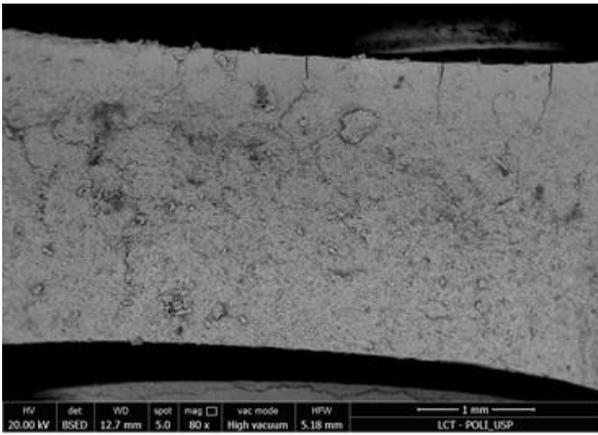
Os períodos de indução em pastas aceleradas são bastante reduzidos. Devido à formação de etringita e fases AFm pela reação causada pelo aluminato de sódio, íons cálcio e sulfato são consumidos. Tal fato contribui para favorecer a dissolução da gipsita e da alita para equilibrar a concentração de cálcio e de sulfato na fase líquida. Portanto, a concentração de íons de silicato também aumenta na fase líquida, favorecendo o processo de nucleação de C-S-H, diminuindo os períodos de indução e acelerando o início do pico principal de hidratação (SALVADOR et al., 2016a).

As intensidades máximas atingidas no pico principal são mais altas nas pastas contendo a solução de aluminato de sódio. Os valores máximos do fluxo de calor observados nas pastas 2% e 4% são 0,62 e 1,1 mW/g, respectivamente. Além disso, a energia liberada até 24 h na pasta 2% é 200 J/g e na pasta 4% a energia é igual a 207 J/g. Tais valores são superiores quando comparados aos valores determinados na pasta REF_SP.

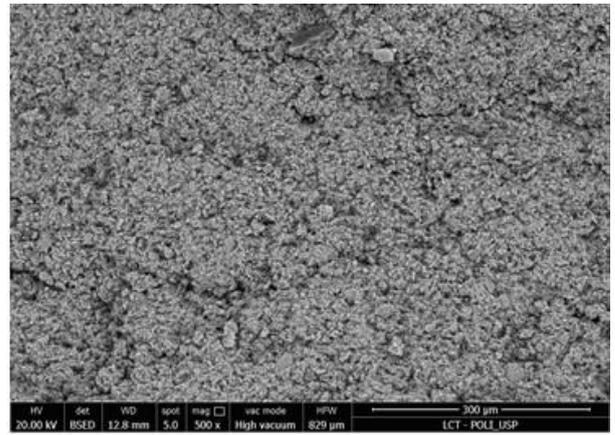
Considerando que a relação Al_2O_3/SO_3 nas pastas 2% e 4% são aumentados devido à adição da solução de aluminato de sódio, a hidratação do C_3A é acelerada (HERRERA-MESEN et al., 2019; SALVADOR et al., 2016c). Esse processo contribui para aumentar a taxa de reação e a intensidade do pico principal de hidratação. Além disso, observa-se aumento no valor da energia liberada até 24 h de hidratação.

3.3.2. Microscopia eletrônica de varredura

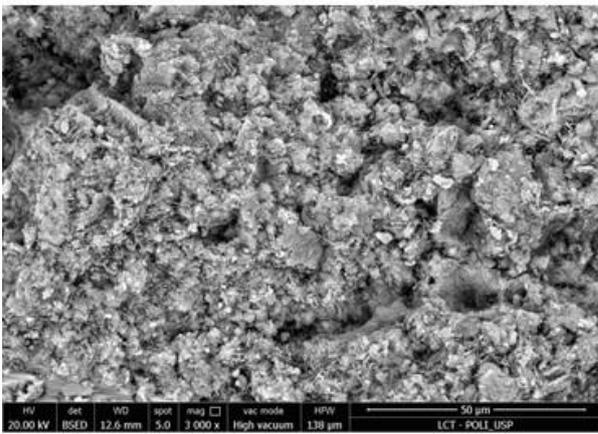
As Figura 13, Figura 14 e Figura 15 apresentam as imagens obtidas por MEV com as pastas de cimento REF, 2% e 4%, respectivamente. Todas as figuras contêm 4 imagens de cada pasta na idade de 24 h. As regiões analisadas por EDS são indicadas por um asterisco na imagem correspondente. Os resultados obtidos nos espectros EDS são representados como as intensidades relativas de cada elemento, colocados acima de cada imagem. Os picos considerados para medir a intensidade de Ca, Si, Al e S correspondem às energias de 3,73, 1,78, 1,52 e 2,33 keV, respectivamente.



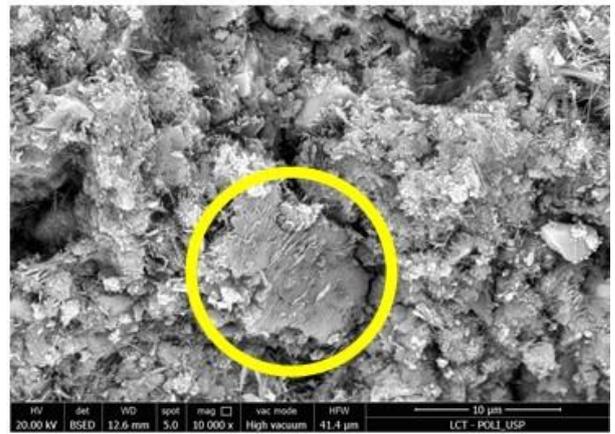
(a)



(b)

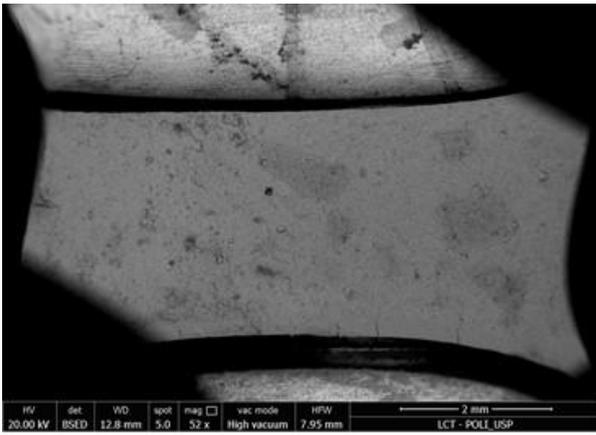


(c)

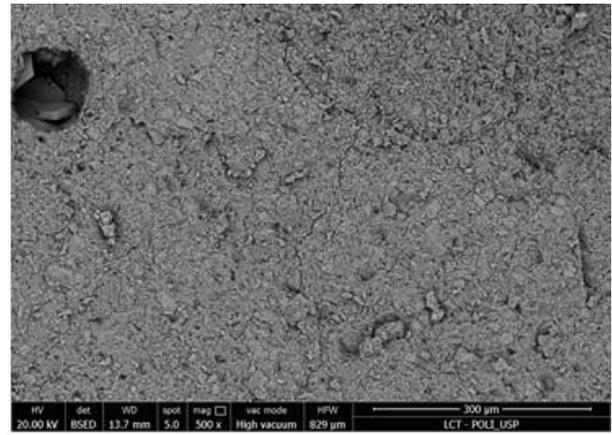


(d)

Figura 13 - Imagens da microestrutura da pasta REF: (a) escala 1 mm; (b) escala 300 μm ; (b) escala 50 μm ; (b) escala 10 μm .



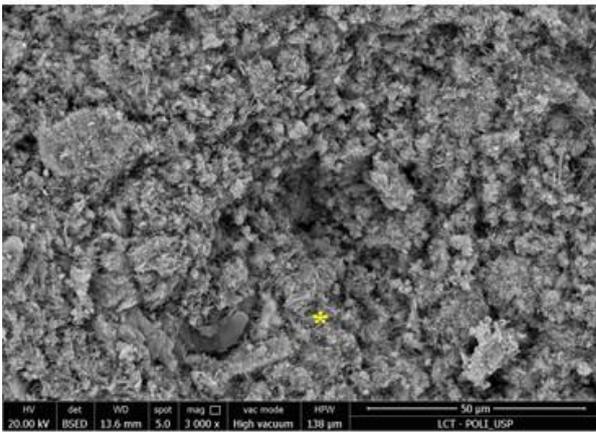
(a)



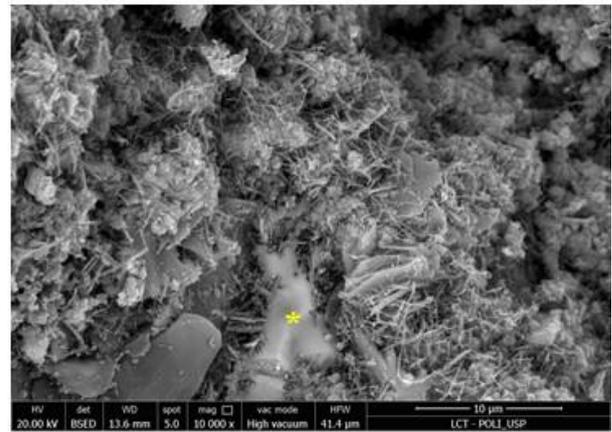
(b)

*Ca : Si : Al : S = 100 : 28 : 17 : 28

*Ca : Si : Al : S = 100 : 22 : 22 : 19



(c)



(d)

Figura 14 - Imagens da microestrutura da pasta produzida com 2% do aditivo acelerador: (a) escala 1 mm; (b) escala 300 μm; (c) escala 50 μm; (d) escala 10 μm.

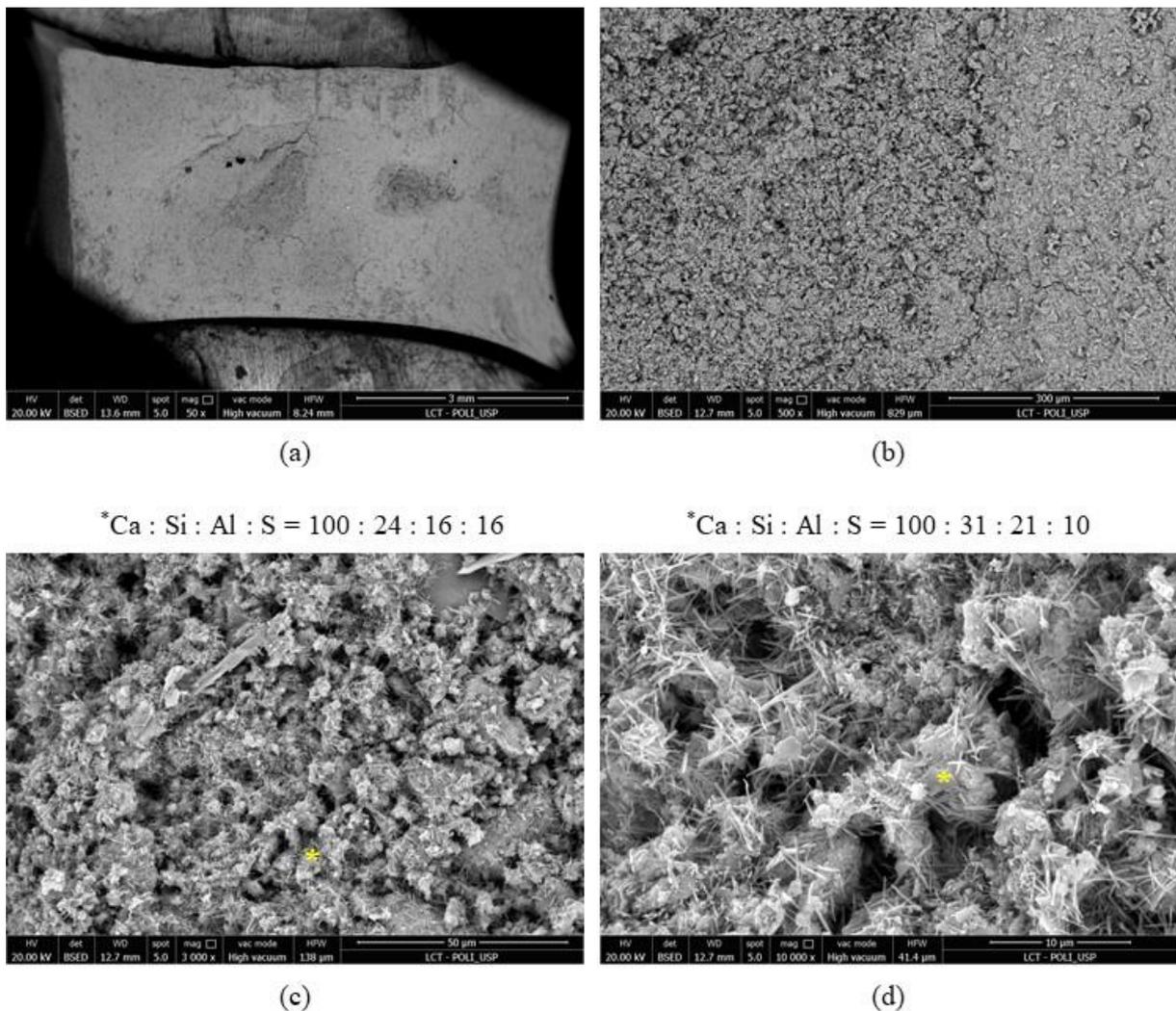


Figura 15 - Imagens da microestrutura da pasta produzida com 4% do aditivo acelerador: (a) escala 3 mm; (b) escala 300 μm ; (c) escala 50 μm ; (d) escala 10 μm .

Na pasta REF, a microestrutura da pasta é densa e uniforme, conforme observado nas Figura 13.a e 13.b. São encontradas diversas fases hidratadas, como cristais aciculares de etringita, placas hexagonais de portlandita e fases amorfas correspondentes ao C-S-H. Uma baixa quantidade de fases AFm podem ser vistas na Figura 13.d, precipitadas sobre uma partícula de cimento (área identificada com um círculo).

A pasta produzida com 2% de aditivo acelerador apresenta microestrutura densa, com regiões relativamente porosas, como observado nas Figura 14.a e 14.b. Essas regiões são encontradas devido à precipitação de fases aluminato hidratadas, formadas pela reação do acelerador. Essas fases aumentam a relação sólido/líquido da pasta e dificultam sua compactação, promovendo aumento de sua porosidade. Tal fato já foi observado por Salvador et. al. (SALVADOR et al., 2016a, 2017).

Conforme resultados de EDS, essas fases apresentam relação Al/S igual a 0,61 (Figura 14.c) e 1,2 (Figura 14.d). Portanto, essas fases podem ser identificadas como etringita

e fases AFm, respectivamente (SALVADOR et al., 2016a, 2016c). Essas fases são formadas pela rápida reação dos aluminatos do acelerador com íons cálcio e sulfato da fase líquida, além do processo de hidratação do C₃A em meio com concentração limitada de sulfatos.

Com a adição de maior quantidade de acelerador, a pasta 4% apresenta microestrutura com maior presença de poros, como pode ser observado nas Figura 15.a e 15.b. Além disso, é encontrada maior concentração de cristais aciculares de etringita e placas de fases AFm. Os resultados de EDS indicam que essas fases contêm maior relação Al/S que a pasta produzida com 2% de aditivo. Tal fato ocorre porque o acelerador não contém sulfatos em sua formulação, promovendo a formação de fases AFm em maior quantidade quando a dosagem do aditivo aumenta (SALVADOR et al., 2016b).

3.3.3. Determinação do índice de consistência

O índice de consistência das argamassas REF, 2% e 4% estão apresentadas na Tabela 9. Pode ser observado que o aditivo acelerador promove diminuição do índice de consistência da pasta e que essa redução é maior para maiores dosagens de aditivo. Isso ocorre porque o acelerador promove a formação de fases hidratadas, que consomem água de amassamento e, conseqüentemente, aumentam a relação sólido/líquido da pasta. Com isso, a pasta apresenta menor fluidez e menor índice de consistência.

Tabela 9 - Índice de consistência das pastas.

Argamassa	Índice de consistência (mm)
REF	188 ± 13
2% acelerador	172 ± 19
4% acelerador	112 ± 5

3.3.4. Resistência à compressão

Os resultados médios de resistência à compressão das argamassas preparadas com a solução de aluminato de sódio na idade de 24 h na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados médios de resistência à compressão de argamassas preparadas com a solução de aluminato de sódio na idade de 24 h.

Argamassa	Resistência à compressão (MPa)
REF	19,1 ± 1,2
2% acelerador	15,3 ± 0,2
4% acelerador	12,3 ± 0,4

A resistência à compressão varia significativamente nas argamassas, sendo o valor determinado na argamassa REF superior aos encontrados nas argamassas com 2% e 4% do aditivo acelerador. Como as argamassas produzidas com a solução de aluminato de sódio apresentam as maiores relações Al_2O_3/SO_3 , a hidratação do C_3A é acelerada. Esse processo conduz à formação de etringita e fases AFm, preenchendo o espaço disponível na matriz. Além disso, a precipitação de fases AFm na superfície das partículas de cimento reduz sua solubilidade. Consequentemente, a taxa e extensão da hidratação de alita em idades posteriores é reduzida, resultando em resistências à compressão mais baixas.

3.4. Conclusões parciais

A partir dos resultados obtidos na campanha experimental, pode ser concluído que:

- Foi possível realizar a produção de uma solução de aluminato de sódio a partir da reciclagem química de alumínio metálico contido em embalagens cartonadas.
- A solução obtida apresentou efeito acelerador nos processos de hidratação de pastas de cimento. Seu efeito foi a formação de etringita e fases AFm, que promoveu o consumo de íons cálcio e sulfato da fase líquida, reduzindo o tempo de indução e aumentando a velocidade de hidratação do C_3A .
- A microestrutura das pastas produzidas com acelerador é composta por etringita, fases AFm, portlandita e C-S-H. As fases aluminato hidratadas são formadas pela rápida reação do acelerador e pela hidratação do C_3A . É encontrada maior concentração de fases AFm com maiores teores de acelerador, pois esse aditivo não contém sulfatos em sua formulação.
- A formação das fases aluminato hidratadas consome água de amassamento e aumenta a relação sólido/líquido da pasta. Com isso, as pastas produzidas com acelerador apresentam menor índice de consistência que a pasta REF.

- Devido ao preenchimento dos espaços da matriz pelas fases aluminato formadas pela reação do acelerador e pela hidratação do C₃A, a hidratação da alita foi inibida a curtas idades. Devido a isso, os valores de resistência à compressão de argamassas produzidas com a solução de aluminato de sódio foram inferiores ao da argamassa referência.

4. Desenvolvimento de aditivo incorporador de ar

4.1. Introdução

No Brasil, processos de reciclagem de plásticos e metais ainda são incipientes. Tal fato é alarmante, visto que plásticos demoram mais de 100 anos para se decompor (SAIKIA; BRITO, 2013). Se forem descartados inadequadamente, geram grande impacto ambiental, aumentando o risco de enchentes em cidades e afetando negativamente a biodiversidade da fauna e flora.

Garrafas PET representam 13% dos plásticos contidos em resíduos sólidos (SAIKIA; BRITO, 2013). Existem diversos processos mecânicos, físicos e químicos para reciclagem de PET em escala industrial. A reciclagem química é um dos processos mais aceitos (LÓPEZ-FONSECA et al., 2010; SAIKIA; BRITO, 2013; TAWFIK; ESKANDER, 2010), visto que o PET pode ser despolimerizado para obtenção de oligômeros de tereftalato de etileno. A proposta desse capítulo da campanha experimental é produzir tais oligômeros, para verificar seu potencial como agente incorporador de ar em misturas cimentícias. Estudos nessa área são escassos e desafiadores, pois requerem uma abordagem multidisciplinar que envolve processos químicos de reciclagem e tecnologia de concreto.

4.2. Metodologia experimental

4.2.1. Materiais

Os materiais selecionados para a realização da campanha experimental são os mesmos descritos na seção 3.2.1.

4.2.2. Processo de reciclagem de garrafas PET

O processo de reciclagem do PET está esquematizado nas Figura 16 e Figura 17. A fonte principal de polietileno tereftalato foram garrafas PET descartadas, que foram lavadas para eliminar resíduos e cortadas para aumentar sua área superficial. O processo químico

para a produção dos oligômeros envolve a hidrólise básica, utilizando hidróxido de sódio em temperatura de ebulição por 4 h, conforme equação 2 (LÓPEZ-FONSECA et al., 2010).

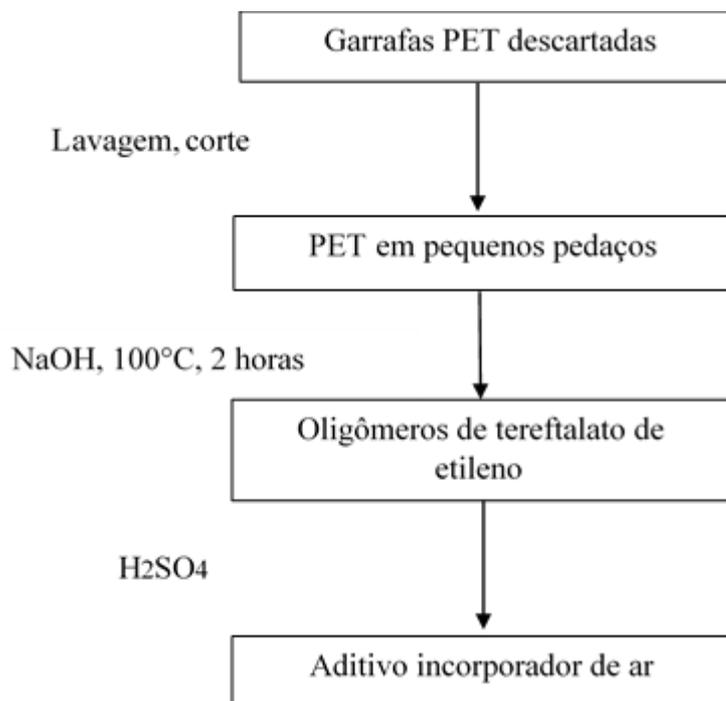
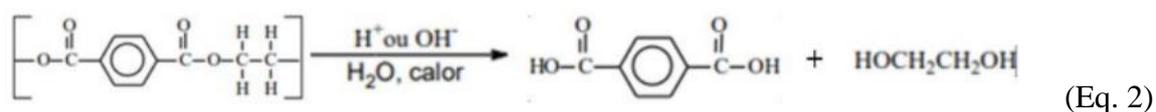


Figura 16 - Esquema do processo de reciclagem de garrafas PET.



Figura 17 - Processo de reciclagem do PET: (a) Corte das garrafas; (b) PET em reação com NaOH; (c) Filtração do material obtido; (d) Material obtido.



Depois disso, o material foi filtrado em um sistema de filtração simples para reter PET não hidrolisado. O tereftalato obtido na reação de hidrólise é solúvel em meio alcalino, sendo necessário acidificar a solução hidrolisada adicionando 50 mL de ácido sulfúrico ao filtrado para recuperar o ácido tereftálico (precipitado branco). O processo foi finalizado com a filtração à vácuo utilizando um funil de Büchner para reter o precipitado branco. Na sequência foi seco em estufa a 60 °C por 1 h, obtendo-se um material sólido em pó.

4.2.3. Dosagem e preparação de pastas de cimento e argamassas

As pastas de cimento e as argamassas foram produzidas com as composições e processos descritos nos itens 3.2.3 e 3.2.4. Para as pastas, foram utilizadas as dosagens do polímero obtido pela reciclagem do PET iguais a 0,25%, 0,50% e 1,0% sobre a massa de cimento. Para as argamassas, a única dosagem avaliada foi de 0,50% sobre a massa de cimento, pois foi obtida pequena quantidade de material.

4.2.4. Ensaios realizados

Os ensaios realizados para caracterizar pastas e argamassas estão apresentados na Tabela 11 e suas descrições estão apresentadas subsequentemente.

Tabela 11 - Ensaios realizados para caracterizar pastas e argamassas produzidas com o derivado de PET.

Ensaio	Amostra	Idade / período	Referência
Calorimetria isotérmica	Pasta no estado fresco	0 - 72 h	(SALVADOR et al., 2016a)
Índice de consistência	Argamassa no estado fresco	5 min após adição do aditivo	(ABNT, 2016)
Massa específica	Argamassa no estado fresco	10 min após a adição do aditivo	(ABNT, 2008)
Resistência à tração por flexão	Corpo de prova prismático	28 dias	(ABNT, 2019c)
Resistência à compressão	Fragmento gerado após ensaio de flexão	28 dias	(ABNT, 2019c)
Porosidade acessível à água	Fragmento gerado após ensaio de flexão	28 dias	(ABNT, 2009)

Calorimetria isotérmica, índice de consistência e resistência à compressão

Ensaio realizado conforme procedimento descrito na seção 3.2.5.

Massa específica

O ensaio tem o intuito de verificar a massa específica da argamassa com o aditivo no estado fresco. Foi utilizado um cilindro metálico de capacidade igual a 1 L, seguindo as recomendações das ABNT NBR 9833 (ABNT, 2008).

Resistência à tração por flexão

O ensaio de resistência à flexão tem o intuito de verificar a influência do uso do aditivo na resistência mecânica da argamassa. O ensaio foi realizado com 3 corpos de prova prismáticos de 40 mm x 40 mm x 160 mm na idade de 28 dias, seguindo as recomendações das ABNT NBR 16738 (ABNT, 2019c). Foi utilizada uma prensa Kratos, com capacidade de 20 tf e velocidade de aplicação de carga igual a 50 N/s.

Porosidade acessível à água

O ensaio tem o intuito de verificar a absorção de água na argamassa. O ensaio foi realizado com 2 corpos de prova gerados a partir da ruptura do corpo de prova prismático no ensaio de flexão, na idade de 28 dias seguindo as recomendações das ABNT NBR 9778 (ABNT, 2009).

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Calorimetria isotérmica

A Figura 18 apresenta as curvas de fluxo de calor obtidas com pastas de cimento preparadas com o composto derivado da despolimerização do PET. A Tabela 12 mostra os pontos característicos dessas curvas, determinados de acordo com (SALVADOR et al., 2016b). As conclusões derivadas dessa análise estão apresentadas subsequentemente.

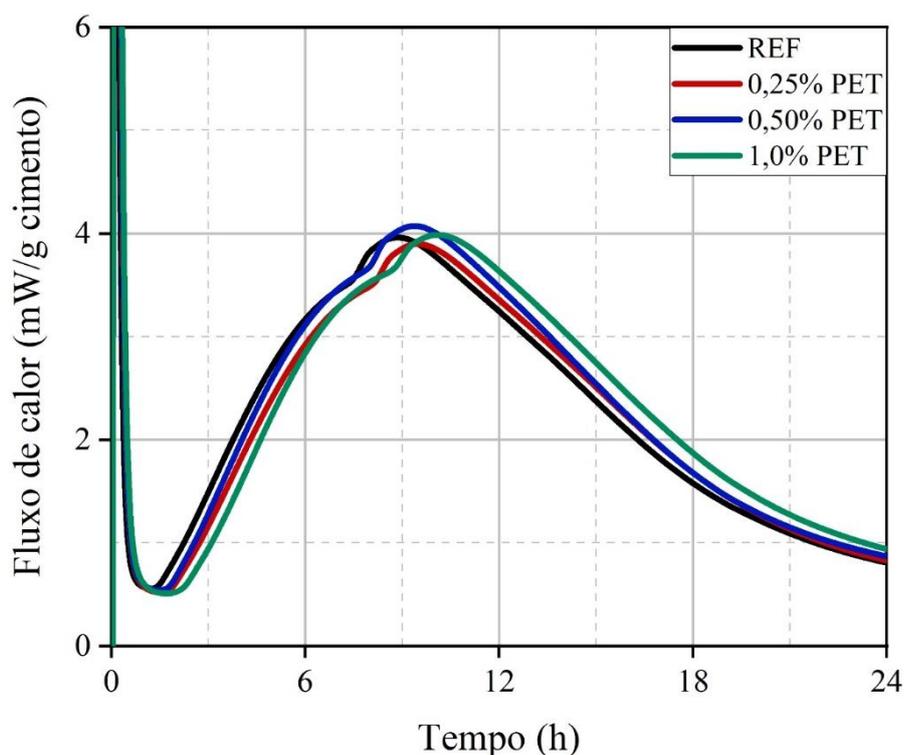


Figura 18 - Curvas de fluxo de calor das pastas de cimento preparadas com o composto derivado da despolimerização do PET.

Tabela 12 - Análise das curvas de fluxo de calor das pastas de cimento preparadas com o composto derivado da despolimerização do PET.

Pasta	Tempo de indução (h)	Taxa de reação (mW/g.h)	Máximo de fluxo de calor (mW/g)	Energia liberada em até 24 h (J/g)
REF	1,4	0,64	3,96	203
0,25% PET	1,5	0,65	3,96	203
0,50% PET	1,9	0,67	4,06	214
1,0% PET	2,4	0,66	3,99	217

Analisando conjuntamente todas as curvas, observa-se que o formato da curva e o mesmo em todas as pastas. Isso indica que a adição do polímero não afetou os mecanismos de hidratação do cimento. Tal fato pode ser observado pela semelhança nos valores obtidos na taxa de reação, máximo fluxo de calor e energia liberada.

O único fator alterado foi o tempo de indução, que aumentou ligeiramente com a adição do polímero, indicando que esse composto retardou o início do processo de hidratação do cimento. Isso pode ser decorrente do processo de quelagem de íons cálcio pelo grupo funcional tereftalato presente nos oligômeros. Com isso, é necessário um maior tempo para que a concentração de íon cálcio atinja a supersaturação na solução e para que a precipitação de C-S-H e portlandita se inicie de forma significativa.

4.3.2. Caracterização das argamassas no estado fresco

O índice de consistência e a massa específica das argamassas REF e 0,5% estão apresentadas na Tabela 13. Pode ser observado que o aditivo incorporador de ar promove o aumento do índice de consistência da argamassa, pois a inclusão de microbolhas de ar na matriz contribui para melhorar sua trabalhabilidade. Devido à essa inclusão de microbolhas de ar, a massa específica da argamassa produzida com o polímero é ligeiramente inferior à da argamassa REF.

Tabela 13 - Índice de consistência e massa específica das argamassas.

Argamassa	Índice de consistência (mm)	Massa específica (g/cm ³)
REF	151 ± 4	2,23
0,5%	154 ± 2	2,21

4.3.3. Caracterização das argamassas no estado endurecido

Os resultados de resistência à tração por flexão, resistência à compressão e porosidade acessível à água das argamassas REF e 0,5% aos 28 dias estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Resistência à tração por flexão, resistência à compressão e porosidade acessível à água de argamassas.

Argamassa	Resistência à tração por flexão (MPa)	Resistência à compressão (MPa)	Porosidade acessível à água (%)
REF	7,1 ± 0,4	43,3 ± 4,0	6,2 ± 0,1
0,5%	7,3 ± 0,1	46,4 ± 5,2	8,4 ± 0,1

A adição do produto obtido resultou no aumento da porosidade acessível à água da matriz em 30%, devido à incorporação de ar nas argamassas. Além disso, o oligômero pode ser degradado no meio alcalino presente na argamassa, gerando mais poros. Entretanto, foi observado que as argamassas produzidas com tal polímero não apresentaram queda na resistência mecânica. Com a adição do polímero, a resistência à flexão e à compressão foram estatisticamente iguais à da argamassa REF.

Tal fato é devido a melhoria da trabalhabilidade da argamassa, conforme observado na Tabela 13. Com melhor trabalhabilidade, os corpos de prova podem ser moldados mais facilmente, com minimização significativa dos defeitos pelo processo de compactação. Tal

fato é particularmente importante quando se usa areia normal, visto que a consistência obtida na argamassa pode prejudicar o processo de fabricação dos corpos de prova.

4.4. Conclusões parciais

A partir dos resultados obtidos na campanha experimental do capítulo 4, é possível concluir que:

- Foi possível despolimerizar o PET por hidrólise alcalina a quente, utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio.
- O processo de obtenção do PET foi complicado, pois o tempo de reação gira em torno de 4 a 6 h. Pouco material foi obtido para realização de mais ensaios.
- A adição do material obtido em argamassas promoveu incorporação de ar e diminuição da massa específica da matriz, melhorando sua trabalhabilidade. Entretanto, não foi observada queda na resistência mecânica das argamassas produzidas com o polímero.
- Em resumo, o produto desenvolvido funcionou como um aditivo incorporador de ar como era esperado.

5. Síntese de aditivo dispersante

5.1. Introdução

O poliestireno (PS) é particularmente nocivo ao meio ambiente, causando problemas de saúde e impacto negativo na fauna e flora. Como a geração de resíduos sólidos aumenta 5 vezes mais rápido que o crescimento populacional, os problemas já alarmantes relacionados ao processamento e gerenciamento de resíduos podem atingir elevadas magnitudes em um futuro próximo (GUERRERO; MAAS; HOGGLAND, 2013). Para reduzir esse efeito, a cadeia PS pode ser usada para formular um agente dispersante para melhorar o desempenho de matrizes cimentícias (AMIANTI; BOTARO, 2008).

5.2. Metodologia experimental

5.2.1. Materiais

O cimento, a água e a areia normal utilizados para a realização da campanha experimental são os mesmos descritos na seção 3.2.1. Para a produção de concreto, foi utilizado um agregado miúdo composto de areia natural, com módulo de finura igual a 2,23, massa específica igual a 2,60 g/cm³, massa unitária igual a 1,42 g/cm³ e dimensão máxima característica igual a 4,75 mm. Além disso, foi empregado um agregado graúdo proveniente de pedra britada, com massa específica igual a 2,66 g/cm³, massa unitária igual a 1,47 g/cm³ e dimensão máxima característica igual a 12,5 mm.

5.2.2. Processo de reciclagem de poliestireno

O processo de reciclagem de poliestireno está esquematizado nas Figura 19 e Figura 20. A fonte primária de poliestireno foram copos descartáveis de poliestireno expandido. O processo químico para produzir um derivado de poliestireno solúvel em água compreende a sulfonação do polímero usando ácido sulfúrico concentrado e sulfato de prata à 60°C sob

agitação constante, durante aproximadamente 30 min, denominada rota heterogênea representada na Figura 21.

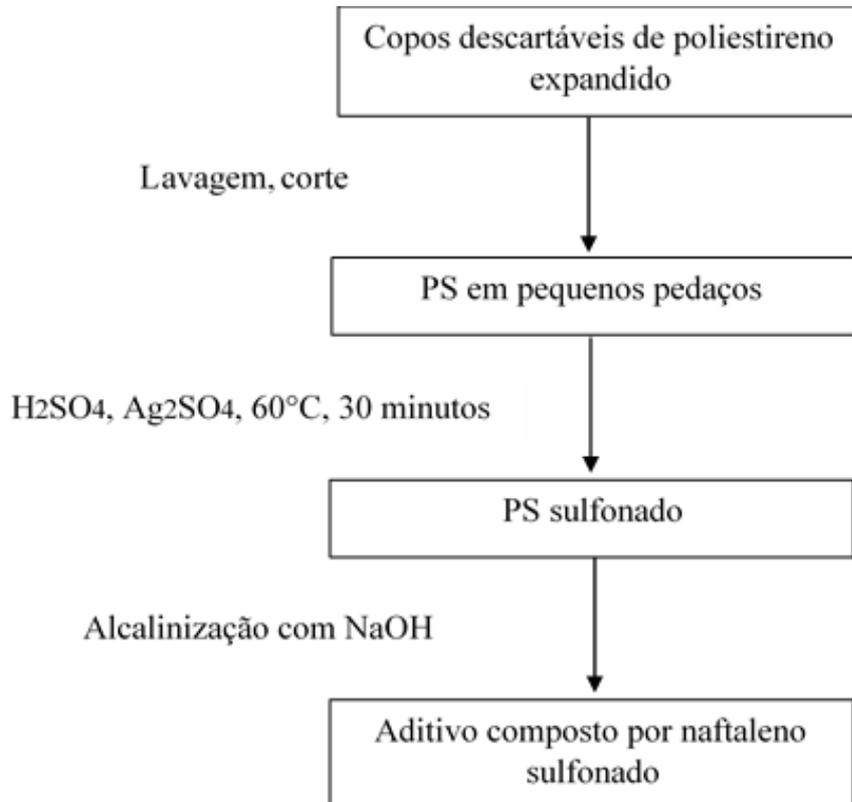


Figura 19 - Esquema do processo de reciclagem de poliestireno.

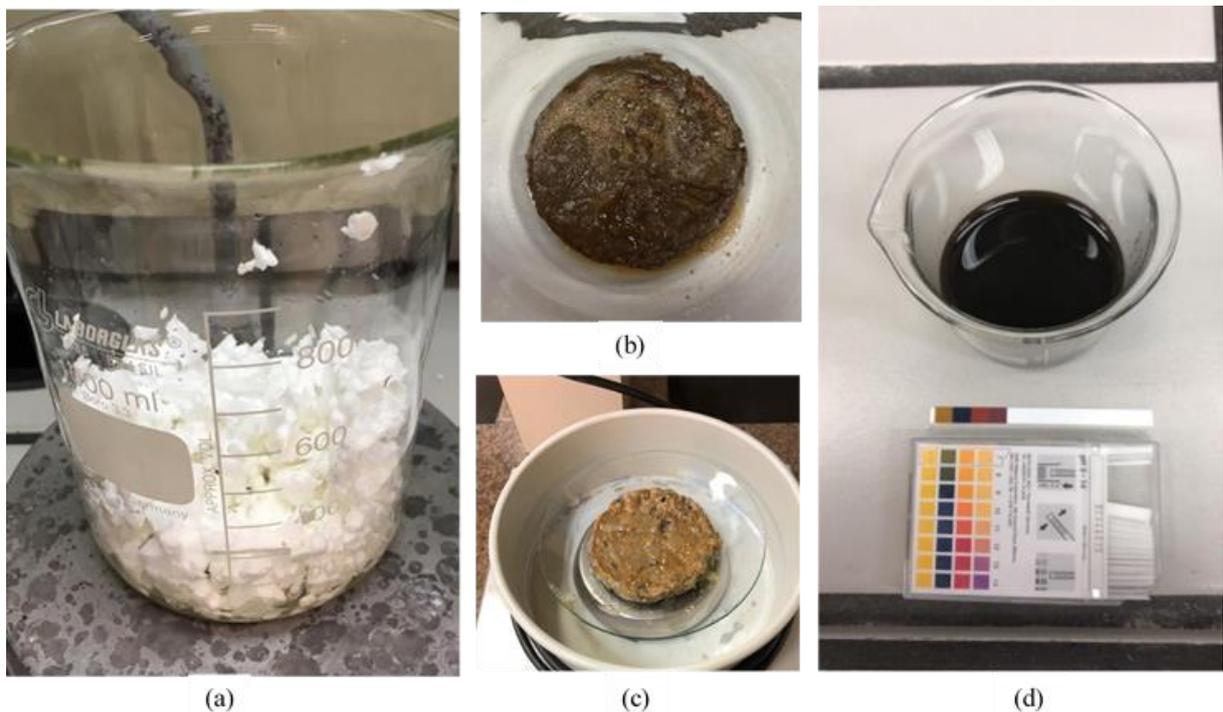


Figura 20 - Processo de reciclagem do poliestireno: (a) Corte dos copos de poliestireno expandido; (b) PS em reação; (c) Separação do poliestireno sulfonado; (d) Alcalinização e material obtido.

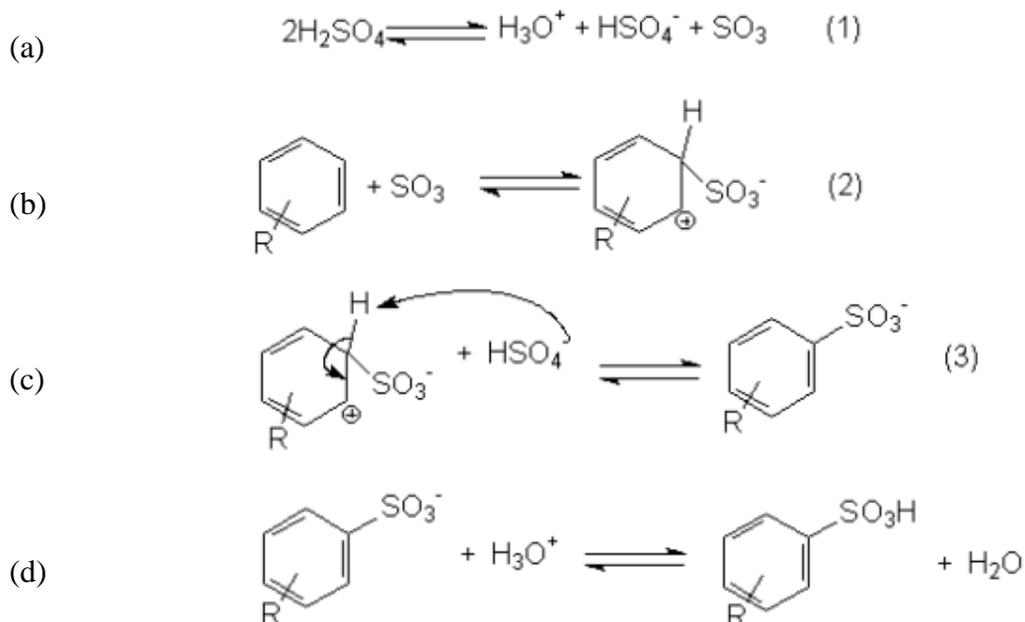


Figura 21 - (a) Dissociação do ácido sulfúrico; (b) Mecanismo de sulfonação do anel aromático; (c) Substituição eletrofílica aromática; (d) Substituição na posição 2 do anel aromático.

Ao final, foi obtida uma massa de cor marrom imersa em um líquido de mesma cor. A massa reacional, identificada como poliestireno sulfonado, foi retirada, colocada sobre um vidro de relógio e espremida com o auxílio de uma espátula para que o excesso de ácido sulfúrico fosse extraído. Para finalizar o processo, o poliestireno sulfonado foi alcalinizado com uma solução de hidróxido de sódio para preparar uma mistura à base de polinaftaleno sulfonado (ASSUNÇÃO et al., 2005).

5.2.3. Dosagem e preparação de pastas de cimento e argamassas

As pastas de cimento e as argamassas foram produzidas com as composições e processos descritos nos itens 3.2.3 e 3.2.4.

5.2.4. Dosagem e preparação de concreto

Foi preparado 1 concreto, cuja dosagem está apresentada na Tabela 15. Os concretos produzidos foram denominados como REF (sem aditivo) e como 1,0% PS e 2,0% PS (com 1,0% e 2,0% do aditivo produzido sobre a massa de cimento, respectivamente).

Tabela 15 - Dosagem do concreto.

Material	Dosagem (kg/m ³)
Cimento	358
Agregado miúdo	805
Agregado graúdo	916
Água	197

O concreto foi produzido em uma betoneira com capacidade de 250 L. O processo iniciou com a mistura 1/3 da água com o agregado graúdo por 60 s. Em seguida, foram adicionados o cimento e mais 1/3 da água, misturados por 120 s. Depois disso, foram adicionados o agregado miúdo e o restante da água, misturados por 120 s. Daí, foi adicionado o aditivo produzido a partir da reciclagem do PS e a mistura foi realizada por 120 s.

O concreto fresco foi utilizado para a moldagem de corpos de prova cilíndricos de 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura, seguindo os procedimentos da norma ABNT NBR 5738 (ABNT, 2015b). Os corpos de prova foram desformados 1 dia após a moldagem e curados em imersão em solução saturada de Ca(OH)₂ até 1 dia antes da data dos ensaios.

5.2.5. Ensaios realizados

Os ensaios realizados para caracterizar pastas, argamassas e concretos estão apresentados na Tabela 16 e suas descrições estão apresentadas subsequentemente.

Tabela 16 - Ensaios realizados na campanha experimental do PS.

Matriz	Ensaio	Amostra	Idade / período	Referência
Pasta	Calorimetria isotérmica	Pasta no estado fresco	0 - 72 h	(SALVADOR et al., 2016a)
Argamassa	Índice de consistência	Argamassa no estado fresco	5 min após adição do aditivo	(ABNT, 2016)
	Massa específica	Argamassa no estado fresco	10 min após a adição do aditivo	(ABNT, 2008)
	Resistência à tração por flexão	Corpo de prova prismático	7 e 28 dias	(ABNT, 2019c)
	Resistência à compressão	Fragmento gerado após ensaio de flexão	7 e 28 dias	(ABNT, 2019c)
	Porosidade acessível à água	Fragmento gerado após ensaio de flexão	28 dias	(ABNT, 2009)
Concreto	Abatimento de tronco de cone	Concreto no estado fresco	5 min após adição do aditivo	(ABNT, 2020)
	Massa específica	Concreto no estado fresco	10 min após a adição do aditivo	(ABNT, 2008)
	Resistência à compressão	Corpo de prova cilíndrico	7 e 28 dias	(ABNT, 2018)

Calorimetria isotérmica, índice de consistência, resistência à compressão

Ensaio realizado conforme procedimento descrito na seção 3.2.5.

Massa específica, resistência à flexão e porosidade acessível à água

Ensaio realizado conforme procedimento descrito na seção 4.2.4.

Abatimento do tronco de cone de concreto fresco

O ensaio tem o intuito de determinar a consistência do concreto fresco pela medida do seu adensamento. Foi utilizado um molde de metal com forma de um tronco de cone oco, seguindo as recomendações da ABNT NBR 16889 (ABNT, 2020). O abatimento foi medido 5 min após a adição do aditivo ao concreto

Massa específica de concreto fresco

O ensaio tem o intuito de verificar a massa específica do concreto com o aditivo no estado fresco. Foi utilizado um cilindro metálico de capacidade 3,8 L, seguindo as recomendações das ABNT NBR 9833 (ABNT, 2008). A massa específica foi medida 10 min após a adição do aditivo no concreto.

Resistência à compressão de concreto

O ensaio tem o intuito de determinar a resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos e foi realizado seguindo as recomendações da ABNT NBR 5739 (ABNT, 2018). Foi utilizada uma prensa Solotest com capacidade de 100 tf e velocidade de aplicação de pressão igual a 0,45 MPa/s. O corpo de prova foi retirado da cura 1 dia antes da realização do ensaio e retificados para regularização das faces para aplicação de carga.

5.3. Resultados e discussão

5.3.1. Calorimetria isotérmica

A Figura 22 apresenta as curvas de fluxo de calor obtidas com pastas de cimento preparadas com o aditivo derivado da sulfonação do PS. A Tabela 17 mostra os pontos

característicos dessas curvas, determinados de acordo com (SALVADOR et al., 2016b). As conclusões derivadas dessa análise estão apresentadas subsequentemente.

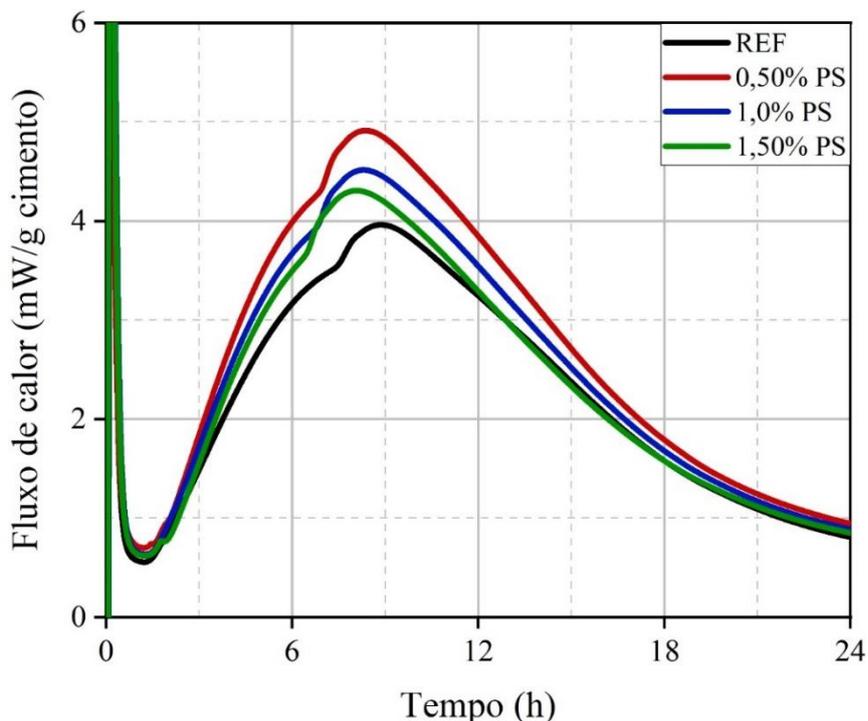


Figura 22 - Curvas de fluxo de calor das pastas de cimento preparadas com o composto derivado da sulfonação do PS.

Tabela 17 - Análise das curvas de fluxo de calor das pastas de cimento preparadas com o composto derivado da sulfonação do PS.

Pasta	Tempo de indução (h)	Taxa de reação (mW/g.h)	Máximo de fluxo de calor (mW/g)	Energia liberada em até 24 h (J/g)
REF	1,4	0,64	3,96	203
0,50% PS	1,8	0,90	4,91	238
1,0% PS	1,5	0,80	4,51	222
1,5% PS	1,9	0,76	4,31	209

Primeiramente, pode ser observado que a adição do aditivo na pasta não altera o tempo de pega significativamente. Este resultado é importante, visto que a maioria dos aditivos dispersantes promove retardo na pega e no endurecimento de matrizes cimentícias (GELARDI; FLATT, 2016). Isso pode ter ocorrido pela presença de hidróxido de sódio dissolvido no aditivo, que leva à uma aceleração da cinética de hidratação (KUMAR et al., 2012). Por esse motivo, observa-se que a adição do aditivo promove aumentos significativos na taxa de reação do pico principal, no máximo fluxo de calor atingido no pico e na energia liberada pela hidratação das pastas em relação à referência.

5.3.2. Caracterização das argamassas no estado fresco

O índice de consistência e a massa específica das argamassas REF e das produzidas com 1,0 e 2,0% do aditivo derivado da sulfonação PS estão apresentados na Tabela 18. Pode ser observado que o aditivo promoveu o aumento do índice de consistência da argamassa, devido ao seu efeito dispersante de partículas de cimento. Não foram observadas variações significativas da massa específica das argamassas, o que indica que o aditivo não promoveu a incorporação de ar na matriz.

Tabela 18 - Índice de consistência e massa específica das argamassas.

Argamassa	Índice de consistência (mm)	Massa específica (g/cm ³)
REF	151 ± 4	2,23
1,0% PS	159 ± 1	2,25
2,0% PS	169 ± 3	2,25

5.3.3. Caracterização das argamassas no estado endurecido

Os resultados de resistência à flexão, resistência à compressão e porosidade acessível à água das argamassas REF, 1,0% PS e 2,0% PS estão apresentadas na Tabela 19. É possível observar que na idade de 7 dias a resistência à flexão diminui com a adição do aditivo. O mesmo observa-se na idade de 28 dias.

Tabela 19 - Resistência à tração por flexão, à compressão e porosidade acessível à água de argamassas.

Argamassa	Resistência à tração por flexão 7 dias (MPa)	Resistência à tração por flexão 28 dias (MPa)	Resistência à compressão 7 dias (MPa)	Resistência à compressão 28 dias (MPa)	Porosidade acessível à água 28 dias (%)
REF	6,5 ± 0,5	7,1 ± 0,4	35,9 ± 2,0	43,3 ± 4,3	6,2 ± 0,1
1,0% PS	6,0 ± 0,5	6,8 ± 0,5	35,8 ± 2,9	44,0 ± 0,6	9,4 ± 0,1
2,0% PS	5,6 ± 0,2	6,9 ± 0,4	36,2 ± 5,5	38,7 ± 2,0	9,3 ± 0,1

A adição do produto obtido resultou no aumento da porosidade acessível à água da matriz em 50%, provavelmente devido à degradação do oligômero no meio alcalino presente na argamassa. Não é possível concluir que esse aumento de porosidade foi devido à inclusão de ar na matriz, conforme apresentado na seção 5.3.2. Os defeitos gerados contribuem para diminuir a resistência mecânica da argamassa, principalmente na resistência à flexão. Tal

fato era esperado pois os defeitos na matriz são pontos de propagação de fissuras quando corpos de prova de misturas cimentícias são tracionados (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

5.3.4. Caracterização de concreto no estado fresco

Os resultados de abatimento de tronco de cone e da massa específica de concretos estão na Tabela 20. Assim como observado na seção 5.3.2, a adição do aditivo promoveu uma consistência mais fluida à matriz, aumentando seu abatimento. Além disso, não foi observada inclusão de ar ao concreto, visto que sua massa específica no estado fresco não variou significativamente em relação ao concreto referência.

Tabela 20 - Abatimento de tronco de cone e massa específica de concretos no estado fresco.

Concreto	Abatimento de tronco de cone (mm)	Massa específica (g/cm ³)
REF	20	2,23
1,0% PS	35	2,25

5.3.5. Caracterização de concreto no estado endurecido

Os resultados de resistência à compressão e a porosidade acessível dos corpos de prova de concreto estão apresentados na Tabela 21. Assim como nos resultados obtidos nas argamassas (Tabela 19), observa-se aumento da porosidade acessível à água dos concretos, devido ao ataque alcalino ao polímero constituinte do aditivo. Os defeitos gerados pela decomposição do polímero contribuem para reduzir a resistência mecânica do concreto nas duas idades analisadas.

Tabela 21 - Resistência à compressão e porosidade acessível à água de corpos de prova de concreto.

Concreto	Resistência à compressão 7 dias (MPa)	Resistência à compressão 28 dias (MPa)	Porosidade acessível à água 28 dias (%)
REF	19,6 ± 0,8	26,1 ± 2,0	6,1 ± 0,1
1,0% PS	17,2 ± 3,0	23,6 ± 2,0	7,1 ± 0,5

5.4. Conclusões parciais

A partir dos resultados obtidos na campanha experimental do capítulo 5, é possível concluir que:

- A partir da sulfonação heterogênea foi possível produzir um aditivo à base de poliestireno sulfonado, que apresentou pH 13 e teor de sólidos de 60%, aproximadamente.
- A adição do material obtido em pastas de cimento aumentou a taxa da reação de hidratação do cimento.
- Em argamassas e em concretos, o aditivo promoveu uma melhoria na trabalhabilidade, sem influenciar a massa específica das matrizes.
- O polímero pode ter sido parcialmente degradado devido à sua exposição ao ambiente alcalino das misturas cimentícias. Os defeitos gerados por tal degradação levou a uma redução da resistência mecânica de argamassas e concretos.
- Em resumo, o produto desenvolvido funcionou como um aditivo dispersante para argamassas e concretos.

6. Considerações finais

Os cinco objetivos traçados na pesquisa foram cumpridos com êxito:

- Foi desenvolvido um aditivo acelerador de pega para misturas cimentícias a partir da oxidação alcalina do alumínio metálico contido nas embalagens cartonadas.
- Foi obtido um oligômero a partir da despolimerização alcalina do polietileno tereftalato, que gerou funcionou como aditivo incorporador de ar em argamassas.
- A partir da sulfonação de poliestireno, foi obtido um composto que funcionou como aditivo dispersante para argamassas e concretos.
- A influência dos produtos obtidos na cinética e nos mecanismos de hidratação de pastas de cimento foi avaliada, explicando seu efeito no processo de hidratação.
- A influência dos produtos obtidos nas propriedades do estado fresco e endurecido de misturas cimentícias foi avaliada, explicando os principais efeitos gerados nas propriedades mecânicas das matrizes.

Este trabalho de pesquisa apresentou fluxos alternativos de reciclagem de plásticos e metais por meio de novos processos para converter resíduos em aditivos químicos para matrizes cimentícias. Tal desenvolvimento pode acarretar um duplo impacto ambiental positivo, como o aumento significativo na capacidade de reciclagem de plástico e metal e para a produção de aditivos que contribuam para reduzir a demanda de cimento. A pesquisa pode trazer benefícios diretos para a população, reduzindo potencialmente a quantidade de resíduos descartados em aterros sanitários e oferecendo novas oportunidades de emprego e negócios.

7. Produção técnica e científica

A partir do trabalho realizado, foram feitos dois depósitos de pedido de patente e uma comunicação para congresso, cujas descrições estão apresentadas subsequentemente.

SALVADOR, R.P., CARDOSO, C.A. **Obtenção de aditivo acelerador para misturas cimentícias a partir da reciclagem química de embalagens cartonadas.** Depositante: Renan Pícolo Salvador. BR n. 10 2020 016193 8. Depósito: 07/08/2020.

SALVADOR, R.P.; CARDOSO, C.A.; KNISS, C.T.; MIRANDA, A.G.R. Produção de misturas cimentícias com a adição de aditivo acelerador obtido a partir da reciclagem química de embalagens cartonadas. Depositante: Renan Pícolo Salvador. BR n. 20 2020 016769 9. Depósito: 17/08/2020.

CARDOSO, C.A. et al. Produção e caracterização de aditivo acelerador para misturas cimentícias a partir da reciclagem química de alumínio contido em embalagens cartonadas. In: 62º Congresso Brasileiro do Concreto, 2020, Evento Virtual. **Anais do 62º Congresso Brasileiro do Concreto.** São Paulo: IBRACON, 2020.

Referências bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL). **Reciclagem no Brasil**. Disponível em: <[https://abal.org.br/sustentabilidade/reciclagem/reciclagem-no-brasil/#:~:text=Hoje a reciclagem de alumínio,1%25 \(base 2014\).](https://abal.org.br/sustentabilidade/reciclagem/reciclagem-no-brasil/#:~:text=Hoje a reciclagem de alumínio,1%25 (base 2014).>)>. Acesso em: 7 dez. 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 9833**: Concreto fresco - Determinação da massa específica, do rendimento e do teor de ar pelo método gravimétrico. Rio de Janeiro: ABNT, 2008.

_____. **ABNT NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

_____. **ABNT NBR 7214**: Areia normal para ensaio de cimento - especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

_____. **ABNT NBR 5738**: Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

_____. **ABNT NBR 13276**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

_____. **ABNT NBR 5739**: Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

_____. **ABNT NBR 11768-1**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland. Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

_____. **ABNT NBR 11768-3**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland. Parte 2: Ensaio de caracterização. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

_____. **ABNT NBR 16738**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova prismáticos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

_____. **ABNT NBR 16889**: Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Rio de Janeiro: ABNT, 2020.

AGÊNCIA BRASIL. **Brasil gera 79 milhões de toneladas de resíduos sólidos por ano**. Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2019-11/brasil-gera-79-milhoes-de-toneladas-de-residuos-solidos-por-ano>>. Acesso em: 14 fev. 2021.

AÏTCIN, P.-C.; FLATT, R. J. **Science and Technology of Concrete Admixtures**. 1st. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2016.

AMIANI, M.; BOTARO, V. R. Recycling of EPS: A new methodology for production of concrete impregnated with polystyrene (CIP). **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 1, p. 23–28, 2008.

ASSUNÇÃO, R. M. N. et al. Synthesis, characterization, and application of the sodium poly(styrenesulfonate) produced from waste polystyrene cups as an admixture in concrete. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 5, p. 1534–1538, 2005.

BRASIL. **Casa Civil: Lei Federal nº 12.305/10. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.** Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 1 dez. 2020.

BRUCE, P. Y. **Organic Chemistry**. 8th. ed. Pearson: London, 2017, 2017.

CEMPRE. **Embalagens longa vida**. Disponível em: <<http://cempre.org.br/artigo-publicacao/ficha-tecnica/id/9/embalagens-longa-vida>>. Acesso em: 25 abr. 2010.

CIMENTO. **O mundo do cimento**. Disponível em: <<http://cimento.org/cimento-no-mundo-2013/>>.

ECYCLE. **Embalagem Tetra Pak é reciclável?** Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/218-tetra-pak>>. Acesso em: 25 abr. 2020.

ESPAÇO ECOLÓGICO. **Aprenda como reciclar suas caixas de leite e remover o cheiro desagradável de forma sustentável.** Disponível em: <<https://espacoecologicoar.com.br/aprenda-como-reciclar-suas-caixas-de-leite-e-remover-o-cheiro-desagradavel-de-forma-sustentavel/>>. Acesso em: 8 dez. 2020.

FACILES. **Reciclagem de metais: Saiba tudo e os principais benefícios!** Disponível em: <<https://faciles.com.br/blog/reciclagem-de-metais-para-meio-ambiente-e-industria/>>. Acesso em: 7 dez. 2020.

FOGAÇA, J. R. V. **Constituição das embalagens cartonadas longa vida**. Disponível em: <<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/constituicao-das-embalagens-cartonadas-longa-vida.htm>>. Acesso em: 25 abr. 2020.

G1. **Apenas 3% de todo o lixo produzido no Brasil é reciclado**. Disponível em: <<http://g1.globo.com/jornal-hoje/noticia/2015/04/apenas-3-de-todo-o-lixo-produzido-no-brasil-e-reciclado.html>>. Acesso em: 25 ago. 2020.

G1. **Brasil é o 4º maior produtor de lixo plástico do mundo e recicla apenas 1%**. Disponível em: <<https://g1.globo.com/natureza/noticia/2019/03/04/brasil-e-o-4o-maior-produtor-de-lixo-plastico-do-mundo-e-recicla-apenas-1.ghtml>>. Acesso em: 5 dez. 2020.

GELARDI, G.; FLATT, R. J. **Working mechanisms of water reducers and superplasticizers** *Science and Technology of Concrete Admixtures*, 2015.

GELARDI, G.; FLATT, R. J. Working mechanisms of water reducers and superplasticizers. In: AİTCIN, P.-C.; FLATT, R. J. (Eds.). **Science and Technology of Concrete Admixtures**. 1st. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2016. p. 257–278.

GUERRERO, L. A.; MAAS, G.; HOGLAND, W. Solid waste management challenges for cities in developing countries. **Waste Management**, v. 33, n. 1, p. 220–232, 2013.

HERRERA-MESEN, C. et al. Effect of gypsum content in sprayed cementitious matrices: Early age hydration and mechanical properties. **Cement and Concrete Composites**, v. 95, n. May 2018, p. 81–91, 2019.

KUMAR, A. et al. The influence of sodium and potassium hydroxide on alite hydration: Experiments and simulations. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 11, p. 1513–1523, 2012.

LÓPEZ-FONSECA, R. et al. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 6, p. 1022–1028, 2010.

MACIEL, M. H. et al. Monitoring of Portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. September, 2018.

MEHTA, K. P.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: Microstructure, Properties, and Materials**. 4th. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2014.

SAIKIA, N.; BRITO, J. DE. Waste polyethylene terephthalate as an aggregate in concrete. **Materials Research**, v. 16, n. 2, p. 341–350, 2013.

SALVADOR, R. P. et al. Early age hydration of cement pastes with alkaline and alkali-free accelerators for sprayed concrete. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 386–398, 2016a.

SALVADOR, R. P. et al. Parameters controlling early age hydration of cement pastes containing accelerators for sprayed concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 230–248, 2016b.

SALVADOR, R. P. et al. Influence of spraying on the early hydration of accelerated cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 88, p. 7–19, 2016c.

SALVADOR, R. P. et al. Relation between chemical processes and mechanical properties of sprayed cementitious matrices containing accelerators. **Cement and Concrete Composites**, v. 79, p. 117–132, 2017.

SCRIVENER, K. et al. Electron microscopy. In: SCRIVENER, K. L.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (Eds.). **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. 1st. ed. Boca Raton: CRC Press, 2015. p. 351–418.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651–665, 2011.

TAWFIK, M. E.; ESKANDER, S. B. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) waste using ethanolamine. Sorting of the end products. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 2, p. 187–194, 2010.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2nd. ed. London: Thomas Telford Publishing, 1997.

TERA. **Entenda a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) e como aplicá-la em sua empresa**. Disponível em: <<https://www.teraambiental.com.br/blog-da-tera-ambiental/entenda-a-politica-nacional-de-residuos-solidos-pnrs-e-como-aplica-la-em-sua-empresa>>. Acesso em: 1 dez. 2020.