



UNISINOS

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS

CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**CONCRETO POLÍMERO COM RESINA RECICLADA DE PET: INFLUÊNCIA NA
COMBUSTIBILIDADE FRENTE À ADIÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UNISINOS como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

Orient. Prof^a. Dr^a. Jane Proszek Gorninski

KARINA GUERRA TONET

SÃO LEOPOLDO

2009

CONCRETO POLÍMERO COM RESINA RECICLADA DE PET: INFLUÊNCIA NA COMBUSTIBILIDADE FRENTE À ADIÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

KARINA GUERRA TONET

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração: Gerenciamento de Resíduos, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

SÃO LEOPOLDO

Abril 2009

T664c Tonet, Karina Guerra
Concreto polímero com resina reciclada de pet: influência na combustibilidade frente à adição de resíduos industriais/ por Karina Guerra Tonet. -- 2009.
153 f. : il. ; 30cm.

Dissertação (mestrado) -- Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, São Leopoldo, RS, 2009.
“Orientação: Prof^a. Dr^a. Jane Proszek Gorninski, Ciências Exatas e Tecnológicas”.

1. Construção civi - Resina reciclada de PET. 2. Concreto polímero. 3. Cinza volante. 4. Alumina de polimento. 5. Combustibilidade. I. Título.

CDU 624

Catálogo na Publicação: Bibliotecária Eliete Mari Doncato Brasil - CRB 10/1184

TERMO DE APROVAÇÃO

CONCRETO POLÍMERO COM RESINA RECICLADA DE PET: INFLUÊNCIA NA COMBUSTIBILIDADE FRENTE À ADIÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

KARINA GUERRA TONET

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada e aprovada pela banca examinadora no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UNISINOS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL.

Aprovado por:

Prof^a. Jane Prozek Gorninski
Dra. pela UFRGS
Orientadora

Prof. Claudio de Souza Kazmierczak
Dr. pela Universidade de São Paulo
Coordenador do PPGEC/UNISINOS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Cláudio de Souza Kazmierczak
Dr. pela Universidade de São Paulo

Prof^a. Denise Carpena C. Dal Molin
Dra. pela Universidade de São Paulo

Prof. João Marciano Laredo dos Reis
Dr. pela Universidade do Porto

SÃO LEOPOLDO, RS – BRASIL
Março/2009

FONTES FINANCIADORAS E COLABORADORAS

A presente pesquisa teve apoio da CAPES e da empresa Reichhold S/A, a qual contribuiu com o aglomerante reciclado e com o retardante de chamas comercial. O agregado utilizado foi adquirido junto às indústrias da construção civil da região, bem como o resíduo utilizado como retardante de chamas, que foi doado pela Leitz Ferramentas Para Madeira Ltda., com sede em São Sebastião do Caí/RS. A cinza volante, originada nas termelétricas de Candiota/RS, foi concedida pela empresa de cimentos Votorantin, com sede em Esteio/RS.

Os ensaios mecânicos e de durabilidade foram realizados com equipamentos disponíveis no Laboratório de Materiais de Construção da Unisinos. Os ensaios de combustibilidade foram realizados no LABELO (Laboratórios Especializados em Eletro-eletrônica) da Pontifícia Universidade Católica (PUC-RS), bem como o ensaio de análise da microestrutura (MEV), realizado no Centro de Microscopia e Microanálises da mesma universidade. O ensaio de fluorescência de raios-x foi executado no GEPSI (Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces – PUC-RS), e a distribuição granulométrica por difração a laser no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental na UFRGS, campus do vale.

*Dedico este estudo a minha ainda
não nascida mas já muito amada afilhada
Mariana e ao meu afilhado Luccas,
com o meu sincero
desejo de que eles possam usufruir
de um mundo melhor, meu humilde
objetivo com este trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha querida e dedicada orientadora, professora Dra. Jane Proszek Gorninski, que acreditou nesta idéia desde nosso primeiro encontro e que me transmitiu, de forma doce e gentil, seu precioso conhecimento.

À coordenação do Programa de Pós-graduação da Engenharia Civil da UNISINOS, pela realização deste lindo curso.

A CAPES, pela bolsa de estudos que me permitiu iniciar neste mundo da pesquisa.

À empresa Leitz, especialmente ao Eng. João Batista, pela confiança e disponibilidade em incentivar a pesquisa.

Ao pessoal do laboratório de Materiais de Construção da UNISINOS, Daiana, Jefferson, Maurício, Angélica pela grande compreensão e à Catiane e ao Matheus pela ajuda tão importante.

Ao Sr. João da maquetaria pela ajuda e disponibilidade.

Ao Luis Dalbem e toda equipe do LABELO (PUC) pela incansável dedicação e entender e executar meus ensaios.

À Solange e ao Luiz do LMT da UFRGS pela imensa ajuda e atenção.

Ao professor Dr. Carlos Moraes e Rodrigo pela permissão e auxílio no uso de seus equipamentos no laboratório de Metalurgia.

À Geilma, por permitir que eu “atrapalhasse” as suas férias e tivesse acesso ao seu precioso conhecimento.

À Christa e à Cristiane Pauletti as quais, mesmo à distância, foram de extrema importância para a concretização de etapas importantes desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Roberto Huber e ao André Vargas do GEPSI (PUC-RS) pela incrível seriedade, conhecimento e disponibilidade em auxiliar o presente estudo.

Ao CEMM (PUC-RS), especialmente à profa. Berenice Dedavid, ao Eduardo e ao Maurício pela grande contribuição a este estudo.

Ao Prof. Renato Carlson da Unisinos pela ajuda na compreensão de algumas análises para a versão final deste trabalho.

À minha amiga Vanessinha, que eu vi crescer e brilhar dentro deste mundo da pesquisa, o que acabou “contagiando” a mim de forma tão especial.

Às minhas amigas de coração, Nani, Carin, Lisi e Ro que participaram e aplaudiram cada etapa desta conquista, desde o dia da aprovação do projeto de pesquisa até a apresentação.

À Dra. Sandra R. S. M. Wolffenbuttel, por ter me ajudado a levantar em um momento tão difícil, e a quem eu devo o mérito de ter chegado ao final desta conquista.

De maneira muito especial, agradeço a Deus por me dar a oportunidade de realizar este sonho. Ao meu grande pai, que literalmente vibrou com cada passo desta caminhada e à minha mãe, que sempre foi incansável em não me deixar esquecer que todo este esforço valeria a pena. E aos meus amados irmãos, com o desejo de ter plantado a “sementinha” da sustentabilidade em vocês.

E, por fim, ao meu amado companheiro felino Chivas de muitas noites, feriados e finais de semana, o qual trouxe muita vida e esperança para os momentos mais difíceis.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 <i>Relevância da pesquisa</i>	1
1.2 <i>Objetivos</i>	6
1.3 <i>Estrutura da Pesquisa</i>	7
2. REVISÃO DA LITERATURA	8
2.1 <i>Processo de resistência ao fogo</i>	8
2.1.1 <i>Conceituações e aspectos relevantes</i>	8
2.1.2 <i>Normatização mundial</i>	12
2.2 <i>Compósitos Poliméricos</i>	15
2.2.1 <i>Histórico e aplicações</i>	15
2.2.1.1 <i>Concreto Impregnado por Polímeros</i>	16
2.2.1.2 <i>Concreto Modificado por Polímeros</i>	18
2.2.1.3 <i>Concreto Polímero</i>	18
2.3 <i>Polímeros</i>	22
2.3.1 <i>Nomenclatura e histórico</i>	22
2.3.2 <i>Tipos de polímeros – quanto ao tipo de aplicação</i>	24
2.3.2.1 <i>PET</i>	26
2.3.3 <i>Processo de combustão em polímeros</i>	28
2.3.4 <i>Resinas poliméricas em composições de PC</i>	31
2.3.4.1 <i>Resina poliéster e epóxi</i>	31
2.3.4.2 <i>Resina poliéster reciclada do PET</i>	34
2.3.4 <i>Aditivação em polímeros</i>	40

2.3.4.1 Retardantes de chamas	41
<i>2.4 Sustentabilidade Ambiental</i>	46
2.4.1 Aspectos gerais	46
3. PESQUISA EXPERIMENTAL	49
<i>3.1 Escolha e caracterização dos materiais</i>	49
3.1.1 Materiais	49
3.1.1.1 Resina	49
3.1.1.2 Agregado	51
3.1.1.3 Filer	52
3.1.1.4 Adições	55
3.1.2 Massa unitária – areia e cinza volante	62
<i>3.2 Mistura, moldagem e cura</i>	63
<i>3.3 Metodologia dos ensaios para o PC</i>	64
3.3.1 Ensaio de resistência mecânica	64
3.3.1.1 Resistência à compressão axial	64
3.3.1.2 resistência à tração na flexão	65
3.3.2 Ensaio de Combustibilidade	65
3.3.2.1 Ensaio de resistência ao calor	65
3.3.2.2 Ensaio de propagação de chama	66
3.3.3 Ensaio de microestrutura	68
3.3.3.1 Porosimetria por intrusão de mercúrio	68
3.3.3.2 Análise de imagens em microscópio eletrônico de varredura (MEV)	69
<i>3.4 Análises preliminares para determinação das composições do PC</i>	72
3.4.1 Considerações gerais	72
3.4.2 Resultados obtidos nas análises preliminares do PC	74
<i>3.5 Dosagens do programa experimental</i>	75
4. PROGRAMA EXPERIMENTAL – Apresentação e análise dos resultados	77
<i>4.1 Ensaio de resistência mecânica</i>	78

4.1.1 Resistência à compressão – Resultados e discussão	78
4.1.1.1 Resistência à compressão – Análise estatística	81
4.1.2 Resistência à tração na flexão – Resultados e discussão	84
4.1.2.1 Resistência à tração na flexão – Análise estatística	86
<i>4.2 Ensaio de combustibilidade</i>	88
4.2.1 Ensaio de resistência ao calor – Resultados e discussão	88
4.2.1.1 Ensaio de resistência ao calor – Análise estatística	90
4.2.1.2 Ensaio de resistência ao calor – Aspecto físico e análise das densidades antes e pós calor	95
4.2.2 Ensaio de propagação de chama – Resultados e discussão	98
4.2.2.1 Ensaio de propagação de chama – Análise estatística	102
<i>4.3 Ensaio de microestrutura</i>	104
4.3.1 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) – Resultados e discussão	104
4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) – Resultados e discussão	108
5. CONCLUSÕES	120
<i>5.1 Referente aos resultados obtidos nos ensaios de resistência mecânica</i>	120
5.1.1 Resistência à compressão	120
5.1.2 Resistência à tração na flexão	121
<i>5.2 Referente aos resultados obtidos nos ensaios de combustibilidade</i>	121
5.2.1 Ensaio de resistência ao calor	121
5.2.2 Ensaio de propagação de chama	122
<i>5.3 Referente aos resultados obtidos nas análises de microestrutura</i>	123
5.3.1 Porosimetria por intrusão de mercúrio	123
5.3.2 Análise de imagens obtidas através do MEV	123
<i>5.4 Considerações gerais</i>	124
<i>5.5 Sugestões para trabalhos futuros</i>	124
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIPET	Associação Brasileira da Indústria do PET
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	Alumínio
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANOVA	Análise de Variância
BHET	Tereftalato de 2-hidroxietila
BS	British Standards
C	Carbono
Ca	Cálcio
CEMM	Centro de Microscopia e Microanálises
Cl	Cloro
CLP	Controlador Lógico Programável
CV	Coefficiente de Variação
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDS	Energy Dispersive x-ray Detector
EDXRF	Energy dispersive X-ray fluorescence
EMC	Cimento Energeticamente Modificado
EN	European Normatization
EPA	Environmental Protection Agency
Fe	Ferro
GEPSI	Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces
GNFSC	Global Natural Fire Safety Concept
ISO	International Standards Organization
K	Potássio
LABELO	Laboratórios Especializados em Eletro-eletrônica
LMT	Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
Na	Sódio
NBR	Norma Brasileira Registrada
O	Oxigênio
P	Fósforo
PC	Concreto Polímero
PEEK	Poli-éter-éter-cetona
PMEK	Peróxido de metil etil cetona
PET	Poli (Tereftalato de Etileno)
PPO	Polióxido de Fenileno
PPS	Polissulfeto de Fenileno
PTFE	Politetrafluoretileno
PVC	Policloreto de vinila
S	Enxofre
Si	Silício
Sr	Estrôncio
TGA	Análise Termogravimétrica
THA	Alumina Trihidratada
Ti	Titânio
Zr	Zircônio
WCED	World Commission on Environment and Development
WDXRF	Wavelength dispersive X-ray fluorescence

RESUMO

A reciclagem e a reincorporação de um rejeito em um processo produtivo são as soluções mais indicadas para o manejo da grande maioria dos resíduos, reduzindo assim custos, além de preservar recursos naturais não renováveis. A construção civil tem absorvido parte destes resíduos, transformando-os em subprodutos importantes, os quais podem ser igualmente eficientes, além de ecologicamente corretos. Dentre as aplicações mais comuns, destacam-se a incorporação de rejeitos em matrizes cimentícias e poliméricas. O concreto polímero, o qual tem como aglomerante uma resina polimérica, tornou-se uma boa opção para construção civil em aplicações onde são solicitados alto desempenho mecânico, durabilidade e cura rápida, propriedades importantes para materiais que visam a sustentabilidade das edificações. Apesar dos já comprovados elevados valores mecânicos encontrados nestes compósitos, torna-se necessário estimar e adequar as propriedades de combustibilidade com os tipos de demandas do mercado, pois tal propriedade pode comprometer sua aplicação. Para tanto, esta pesquisa tem como objetivo produzir compósitos de concreto polímero de elevada resistência mecânica, durabilidade e resistentes à ação do fogo. Os compósitos serão produzidos com uma resina poliéster insaturada reciclada a partir do PET, com incorporação de resíduos industriais, comparando-os com componentes comerciais. Para tanto, as propriedades dos compósitos serão estudadas através de ensaios de caracterização mecânica, durabilidade e microestrutura, compreendendo: resistência à compressão, resistência à tração na flexão, porosimetria por intrusão de mercúrio e MEV. Além disso, os corpos-de-prova foram submetidos a ensaios de análise térmica, com a finalidade de avaliar o comportamento das adições frente à ação do fogo e sua contribuição para a redução da flamabilidade destes compósitos. Os resultados obtidos mostraram que, as composições com 60% de adição de retardante de chamas resíduo apresentaram uma redução de 85% em relação ao tempo de propagação da chama dos compósitos sem adição de retardantes, bem como um acréscimo na sua resistência mecânica em comparação aos mesmos.

Palavras-chave: resina reciclada de PET, concreto polímero, cinza volante, alumina de polimento, combustibilidade.

Abstract

POLYMER CONCRETE WITH RECYCLED PET RESIN: COMBUSTIBILITY INFLUENCE IN ADDITION OF INDUSTRIAL WASTES.

Recycling and the reincorporation of a waste in a production process are the most indicated for the management of the vast majority of waste, thus reducing costs, and, of course, preserving non-renewable natural resources. The civil construction has absorbed these wastes, turning them into important products, which can also be efficient, and environmentally correct. Among the most common applications, it can emphasize the incorporation of tailings in cementations and polymer matrices. The polymer concrete, which binder is a polymeric resin, has become a good option for construction where are required applications with high mechanical performance, durability and rapid healing, important properties for materials aimed at the sustainability of buildings. Despite the already proven high mechanical values found in these composites, it is necessary to estimate and adjust the properties of combustibility to the kinds of demands of the market, once this property may jeopardize your application. Thus, this research aims to produce polymer concrete composites of high mechanical strength, durability and resistance to the action of fire. The composites were produced with an unsaturated polyester resin from recycled PET, with the addition of industrial waste in comparison to commercial items, making them more attractive economically, and environmentally sustainable. Thus, the properties of the composites were studied by mechanical tests durability, including: compressive strength test, tensile strength, mercury intrusion porosimetry and SEM. Moreover, the samples were tested for thermal analysis in order to know the behavior of the action items with the fire and its contribution to reducing the flammability of these composites. The results obtained in the tests described above showed that, the composites with 60% in addition of waste had a reduction of 85% in the time of spread of flame, and an increase in its mechanical resistance in comparison to composite reference, with no addition of retardants.

Keywords: recycled PET resin, polymer concrete, fly ash, alumina polishing, combustibility.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Relevância da pesquisa

A interdependência dos conceitos de meio ambiente, saúde e saneamento é hoje bastante evidente, o que reforça a necessidade de integração das ações do setor da construção civil em proveito da melhoria da qualidade de vida. O desenvolvimento de novos materiais que possuam maior resistência, durabilidade e melhor ciclo de vida está se tornando uma das principais exigências deste crescente mercado.

Segundo a EPA (*Environmental Protection Agency – USA*), a avaliação do ciclo de vida é uma das principais ferramentas para avaliar, de forma holística, um produto ou uma atividade durante todo o seu processo, desde a extração da matéria-prima, produção, distribuição, consumo, uso até sua transformação em resíduo (VIGON et al., 1993). Esta análise envolve não somente o impacto que este produto gera no momento de sua utilização, mas até mesmo a energia que demanda a sua produção e transporte (CARMODY et al., 2007). Com base nesta visão global do processo, pode-se avaliar a magnitude do impacto gerado e, até mesmo, adaptá-lo a nova demanda de mercado.

O concreto polímero, de sigla PC (Polymer Concrete), pode ser considerado um exemplo de material com alta durabilidade devido ao fato de apresentar bons resultados frente a esforços mecânicos, intempéries e a meios agressivos (GORNINSKI et al., 2004), reduzindo a necessidade de manutenção, freqüentemente requerida pelo concreto convencional, princípio importante na análise do ciclo de vida de um produto. O concreto polímero, no que diz respeito à composição química, difere-se do tradicional pela substituição do aglomerante, cimento Portland, por uma resina que vai polimerizar com o auxílio de aditivos (UNITED NATIONS, 2002). O PC consiste, via de regra, em agregados ligados por uma resina polimérica, e suas propriedades estão diretamente ligadas às características dos seus componentes, como o tipo e quantidade de resina e de adições utilizadas.

Os compósitos produzidos a partir de matrizes poliméricas podem ser alternativas eficientes ao uso do concreto convencional e ao aço, produtos que geram impactos ambientais importantes na sua fabricação, além de grande extração

de recursos naturais. Entretanto, os compósitos obtidos com resinas poliméricas apresentam uma propriedade que limita sua utilização em determinadas aplicações na construção civil, a sua combustibilidade (TYBERG et al., 1999; MARÍN et al., 2003; DAVIES et al., 2006). Esta preocupação se deve ao fato de que o desenvolvimento e duração de um incêndio são influenciados, entre outros fatores, pela quantidade e natureza dos materiais combustíveis na edificação (IT 02/2001 – Instrução Técnica).

Apesar da intensa aplicação do concreto polímero em diversos países, no Brasil ele não tem tido uma utilização considerável. Isso se deve, provavelmente, ao custo do compósito final pela utilização do aglomerante resina e o desconhecimento de suas propriedades e aplicações (GORNINSKI et al., 2004). Em função disso, alguns estudos estão sendo desenvolvidos visando a disponibilização de alternativas mais econômicas. Uma destas alternativas baseia-se na substituição da resina virgem por composições que utilizam resíduos, como é o caso da resina reciclada a partir do PET (REBEIZ, 1995; JO et al., 2007; MAHDI et al., 2007).

Segundo Fowler (2001), os poliésteres insaturados produzidos a partir da reciclagem do PET podem ser uma fonte de resina com custo mais baixo, além de contribuir para a economia de energia. A utilização da reciclagem deste polímero para tal fim é bastante vantajosa, pois sua limpeza e a separação por cores de garrafas não precisa ser tão criteriosa, já que o produto final absorve estes componentes. Além disso, podem-se aproveitar até mesmo as unidades já depositadas nos lixões e que, por apresentarem sinais de sujeira, não serão recicladas, pois o processo de limpeza pré-reciclagem é oneroso (IGNÁCIO, 2003).

As principais propriedades do PET que justificam a sua grande utilização em embalagens são: alta transparência, boa vedação e barreira a gases e alta resistência mecânica. O processo de injeção-estiramento-sopro, ao qual a resina é submetida na produção das embalagens, promove uma bi-orientação molecular, contribuindo para aumentar suas características físicas. Por tais propriedades, o PET também se insere no mercado das resinas com maiores índices de crescimento nacional nos últimos anos. Segundo estatísticas da Associação Brasileira da Indústria do PET (Abipet), este crescimento aumentou cerca de 350%, de 1994 a 2007. Primeiramente, substituiu o vidro nas bebidas carbonatadas, conquistando, a partir deste marco, aplicações em diferentes segmentos de mercado e, hoje, é

responsável por índices importantes de consumo como: 95% das embalagens de maionese, cerca de 90% das de vinagre e 100% dos isotônicos (RETO, 2008).

O considerável aumento de utilização do PET acaba por acarretar um incremento no descarte pós-consumo, gerando problemas ambientais severos. Segundo a Abipet, o consumo de PET para embalagens foi estimado em 348.000 toneladas no ano de 2006. Destes, apesar de estar crescendo a cada ano, 51,3%, ou seja, 194.000 toneladas, passaram por um processo de reciclagem. O restante ainda tem como destino final os aterros sanitários (ABIPET, 2007). Neles, os produtos plásticos, como é o caso do PET, acabam por prejudicar a decomposição dos produtos orgânicos, criando uma “camada” que impede a aeração e a infiltração de água necessária para o processo de compostagem.

Quanto à fase inorgânica do PC, o agregado frequentemente utilizado é a areia de rio (ORAK, 2000; MARÍN et al., 2003; GOPAL, 2006; JO et al., 2007; GORNINSKI et al., 2007; JO et al., 2008). A areia é um material já consagrado na utilização em matrizes cimentícias e poliméricas, especialmente por apresentar partículas arredondadas, o que proporciona uma melhor interação entre aglomerante e agregado (MEHTA e MONTEIRO, 1994), além de ser facilmente encontrada na maioria das regiões.

A adição de fillers é normalmente associada aos compósitos poliméricos, principalmente, porque contribui tanto no aspecto mecânico quanto no químico, pois o filler colabora para a redução da porosidade do produto final (GORNINSKI, 2002). Dentre os materiais incorporados para este fim, destacam-se o carbonato de cálcio e a cinza volante.

De acordo com Jo et al. (2008), a incorporação das partículas finas e esféricas do carbonato de cálcio na composição do PC garante ao composto fresco uma maior plasticidade e lubrificação. Além disso, os autores afirmam que, no estado endurecido, o compósito produzido apresenta maiores propriedades de resistência mecânica e superfície com melhor acabamento.

A cinza volante já é considerada um resíduo com utilização consagrada na indústria da construção civil, principalmente em matrizes cimentantes. Sua incorporação em substituição ao cimento na produção do concreto já se tornou uma

prática comum, agregando um aspecto ambiental menos impactante à indústria produtora do cimento Portland.

Segundo Isaia e Gastaldini (2004), para diminuir o impacto ambiental da fabricação do cimento, desde a segunda metade do século XX, parte deste aglomerante tem sido substituída por uma ou mais adições minerais, geralmente subprodutos industriais inicialmente depositados como rejeito, como é o caso da cinza volante. A indústria da construção civil é o setor que mais emprega subprodutos da combustão do carvão, onde se destacam, além da incorporação no cimento, aplicações em concretos e argamassas, em processos de estabilização sob pressão, aterro sem funções estruturais, solos modificados para rodovias, pistas e edificações, além de ser utilizado como filer em misturas betuminosas (ROCHA, 1999).

Apesar de ser um subproduto da queima do carvão, este rejeito apresenta características constitucionais propícias para incorporação em compostos poliméricos, reduzindo a sua porosidade, o que torna o compósito mais durável (GORNINSKI, 2002). No caso dos compósitos poliméricos, a inserção de cinza volante em detrimento ao carbonato de cálcio, normalmente utilizado, contribui para a produção de concretos poliméricos igualmente eficientes, porém com caráter ecológico.

Além destas adições, os compósitos poliméricos podem conter outros tipos de aditivos de acordo com as suas aplicações e propriedades. Quanto à resistência ao fogo, por exemplo, sabendo-se que os compósitos poliméricos em geral são suscetíveis à propagação de chamas, a adição de compostos como alumina e sulfato de cálcio a matrizes poliméricas propiciam, além de um melhor desempenho mecânico e resistência química, uma melhor performance frente às situações de incêndio, pois reduz a flamabilidade do material (CORREIA, 2007).

Relacionado ao assunto em foco, o estudo de Grijó e Baasch (2008) investigou a possibilidade de recuperar resíduos provenientes da indústria do surfe (polímeros) utilizando-os como substituto parcial da areia média lavada, em traços de concreto de cimento Portland, para produção de artefatos. Com o avanço dos estudos, constatou-se a necessidade de se incorporar um antichama, a fim de se reduzir a sua flamabilidade e ser possível utilizá-lo com segurança. O componente

adicionado neste estudo foi a alumina hidratada, a qual garantiu que as amostras submetidas a temperaturas acima de 100°C ficassem úmidas, inibindo a chama-piloto do aparelho.

A alumina trihidratada é um produto comercialmente utilizado como retardante de chamas para polímeros. Quando adicionada ao polímero e em contato com o fogo, a alumina se decompõe em uma reação que absorve calor e contribui com a redução da temperatura do material. A água liberada dilui os gases combustíveis na chama. A formação de óxido de alumínio (Al_2O_3) age como uma camada protetora na superfície do material, reduzindo a difusão do oxigênio para o meio reativo, o que dificulta a troca de calor e, portanto, a propagação do fogo (RABELLO, 2000).

Frente ao exposto, e sabendo-se da existência no mercado de produtos patenteados que, quando adicionados à resina, tornam o material mais resistente ao fogo, esta pesquisa se propõe a avaliar a eficiência da adição do resíduo alumina de polimento (Al_2O_3) para análise da combustibilidade em compósitos poliméricos (PC). A possível utilização de um resíduo como retardante de chamas, além de dar destinação a um rejeito atualmente descartado em aterros industriais, irá proporcionar à empresa geradora a possibilidade de transformá-lo em um co-produto e assim, comercializá-lo. Além disso, a empresa deixará de ter um custo mensal para o descarte deste rejeito, já que a indústria local fornecedora tem enviado cerca de 1 tonelada/mês a um aterro industrial.

Os resultados obtidos com a incorporação do resíduo alumina de polimento serão então comparados com as amostras contendo retardante de chamas de uso comercial (alumina trihidratada), a fim de obterem-se parâmetros de eficiência confiáveis.

Desta forma, os compósitos propostos neste estudo serão elaborados com elementos residuários, como é o caso do PET (resina), cinza volante (filer) e alumina de polimento (retardante de chamas), acreditando-se que esta composição possa contribuir para os estudos de novos materiais, os quais venham a colaborar para o desenvolvimento sustentável da indústria da construção civil.

1.2 Objetivos

a) Geral:

Esta pesquisa tem como objetivo geral produzir compósitos de concreto polímero de elevada resistência mecânica, durabilidade e resistentes à ação do fogo. Os compósitos serão produzidos com uma resina poliéster insaturada reciclada a partir do PET, com incorporação de resíduos industriais em substituição a adições comerciais (retardante de chamas), tornando-os economicamente mais atrativos, além de ambientalmente sustentáveis.

b) Específicos:

- 1º) Estudar a viabilidade de utilização do resíduo industrial alumina de polimento como retardante de chamas em substituição à alumina trihidratada comercial;
- 2º) determinar as propriedades mecânicas das composições propostas através dos ensaios de resistência à compressão e tração na flexão;
- 3º) relacionar a porosidade obtida nos compósitos de concreto polímero com estas adições, analisando-se a influência desta nas propriedades mecânicas das diferentes composições;
- 4º) analisar a velocidade de propagação da chama nas amostras compostas pelos dois retardantes propostos neste estudo, bem como em amostra referência, sem adições de retardantes;
- 5º) avaliar a influência do calor nas resistências mecânicas dos compósitos após permanência em forno nas temperaturas de 125°C, 225 °C e 325°C;
- 6º) determinar parâmetros comparativos gerais de eficiência entre os dois retardantes de chamas do estudo, através da análise microscópica em MEV, analisando a interação entre o aglomerante, agregado e adições antes e após o contato com o fogo.

1.3 Estrutura da pesquisa

Este trabalho foi estruturado em cinco capítulos, os quais apresentam os seguintes conteúdos:

O capítulo 1 apresenta uma introdução do assunto desta pesquisa, com ênfase na relevância do estudo em questão e da utilização de resíduos em compósitos poliméricos, bem como os objetivos e estrutura da pesquisa proposta.

O segundo capítulo é composto pela revisão da literatura a qual trata dos processos de resistência ao fogo dos materiais, sobre o histórico e as aplicações dos compósitos poliméricos, bem como o processo de combustão em polímeros e os aditivos habitualmente utilizados nestes compósitos. Por fim, a última parte deste capítulo trata da sustentabilidade ambiental e sua relação com a indústria da construção civil.

O capítulo 3 apresenta a pesquisa experimental, onde são abordadas a escolha e caracterização dos materiais sugeridos para esta pesquisa, bem como os processos de mistura, moldagem e cura dos compósitos e a metodologia de ensaios adotada para o PC. Por fim, este capítulo trata das análises preliminares para a determinação das composições do programa experimental definitivo, onde foram então propostas as dosagens estudadas.

No capítulo 4 são apresentados e analisados os resultados obtidos no programa experimental para os ensaios de resistência mecânica, de combustibilidade e da microestrutura dos compósitos.

O capítulo 5 mostra as conclusões obtidas nesta pesquisa, além das sugestões para os trabalhos futuros com relação ao tema proposto neste estudo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão revisados os conceitos de concreto polímero, os componentes e especificações da composição, bem como as suas propriedades gerais e aspectos de resistência ao fogo, reciclagem e aproveitamento de resíduos sólidos.

2.1 Processo de resistência ao fogo

2.1.1 Conceituações e aspectos relevantes

Assim como o concreto produzido a partir de um aglomerante convencional, cimento Portland, necessita ser estruturado com barramento metálico para resistir aos esforços de tração, o PC também apresenta suas deficiências. Seu excelente comportamento mecânico fica prejudicado em caso de incêndio, devido a sua baixa resistência a chamas e tendência a propagar o fogo. Sendo esta característica comum a grande maioria dos polímeros, já existem produtos patenteados (retardantes de chamas) que, quando adicionados à matriz do polímero, conferem ao produto final uma maior resistência à ignição e propagação de chamas (Han et al., 2001).

A combustibilidade dos polímeros abrange também uma questão ecológica indiretamente, pois a maioria dos retardantes comerciais adicionados aos polímeros são compostos aromáticos, os quais contêm halogêneos (clorados e bromados) e metais pesados, podendo ser poluentes. Quando acontece a combustão dos polímeros com estas adições, estes produtos, como os dioxanos, emitem gases tóxicos para a atmosfera (LOMAKIN et al., 1999).

A tabela 2.1 apresenta o consumo de alguns tipos retardantes de chamas em algumas regiões do mundo (TROMBINI, 2004), o que demonstra a grande preocupação das principais potências mundiais em relação à segurança e prevenção de incêndios.

Tabela 2.1: consumo de retardante de chamas por região e tipo de componente e valores investidos.

TIPO DE COMPONENTE	Estados Unidos	Leste Europeu	Japão	Asia	Quantidade total	Valor (milhões de dólares)
Compostos bromados	68,3	51,5	47,8	97	264,6	790
Compostos organofosforados	57,1	71	26,0	19	175,1	435
Compostos clorados	18,5	24,7	2,1	20	65,4	116
Alumina trihidratada (ATH)	259	160	42	>9	>470	260
Oxidos de antimônio	28	23	15,5	>20	>86,5	327,5
outros	42,7	29,8	10,5	>83	>149,5	-
TOTAL	474,6	360	143,9	>165	1.444,5	2.078

FONTE: TROMBINI, 2004

Segundo Berto (1988), para que se conheça o verdadeiro perigo que cada elemento construtivo oferece à integridade da edificação, é necessário qualificar estes elementos, determinando seu desempenho e sua resistência frente ao fogo. Dentre outros fatores determinantes para a segurança contra o incêndio, a escolha dos materiais de construção e acabamentos torna-se essencial, pois a grande maioria dos acabamentos e mobiliários necessitam de um nível baixo de calor para iniciar o seu processo de ignição (KATO et al., 1988).

Além da ignição, a evolução do incêndio depende de outros fatores determinados pelas condições locais, como o tamanho da edificação, a existência ou não de aberturas ou passagens de ar, visto que sem o oxigênio, a reação térmica cessa, acabando-se o fogo (KATO et al., 1988). De acordo com Berto (1988), os fatores que influenciam na evolução da temperatura e no desenvolvimento do fogo são:

- a) quantidade, tipo e distribuição dos materiais de construção (carga térmica);
- b) suprimento de ar no ambiente, conforme já citado;
- c) porosidade e forma dos materiais combustíveis;
- d) formato do recinto;
- e) características térmicas dos materiais empregados neste projeto.

Para prevenir estes fatores, é necessário entender-se o processo do incêndio. Na medida em que o fogo se espalha sobre a superfície do material após a ignição, o processo de combustão torna-se cada vez mais influenciado pela ambiente como um todo. O calor necessário para que o incêndio se propague é proveniente do fogo dos objetos constituintes, aumentando a razão da queima dos materiais. À medida que uma camada de gases e fumaça se armazena próxima ao teto, surgem fluxos de energia radiante. O autor garante que se a razão de queima for suficiente para elevar o nível de radiação de entre 1,7 e 2,1 W/cm², todos os materiais combustíveis do ambiente irão entrar em ignição. Este momento é chamado de *flashover* ou estado de inflamação generalizada, conforme esquematizado na figura 2.1. O tempo que decorre até que ocorra o *flashover* é extremamente importante, pois indica o tempo máximo de escape para os ocupantes do prédio (KATO et al., 1988).

A figura 2.1 apresenta a elevação da temperatura através do tempo, determinando uma curva-padrão para um incêndio genérico.

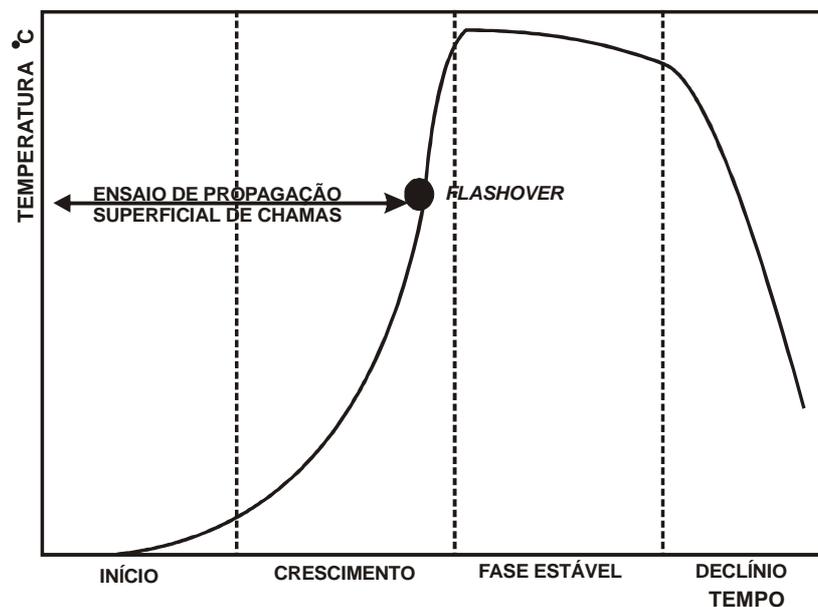


Figura 2.1 – curva-padrão tempo x temperatura para um incêndio genérico.
Fonte: KATO et al., 1988.

Nesta figura, determinada para um incêndio genérico, está posicionado o momento de *flashover*, o qual está relacionado com o ensaio de propagação superficial de chamas, realizado em laboratório. Estes tipos de ensaios demonstram o comportamento do material ensaiado, determinando se o mesmo será ou não contribuinte para o aumento do incêndio.

Os estudos iniciais que determinaram a curva-padrão de elevação da temperatura em função do tempo de incêndio foram criados, no início do século XX, no *National Bureau Standards* e no *British Fire Prevention Committee* (BERTO, 1988). Estes estudos constituíram-se de uma série de experimentos de fogo em verdadeira grandeza. Com as temperaturas encontradas nestes experimentos e com os valores observados em incêndios reais, foi então estabelecida uma curva de elevação padronizada de temperatura em função do tempo, que se trata de uma simplificação das reais condições de um incêndio.

A figura 2.2 mostra a elevação padronizada da temperatura em função do tempo (curva-padrão), em comparação com as características de incêndios reais.

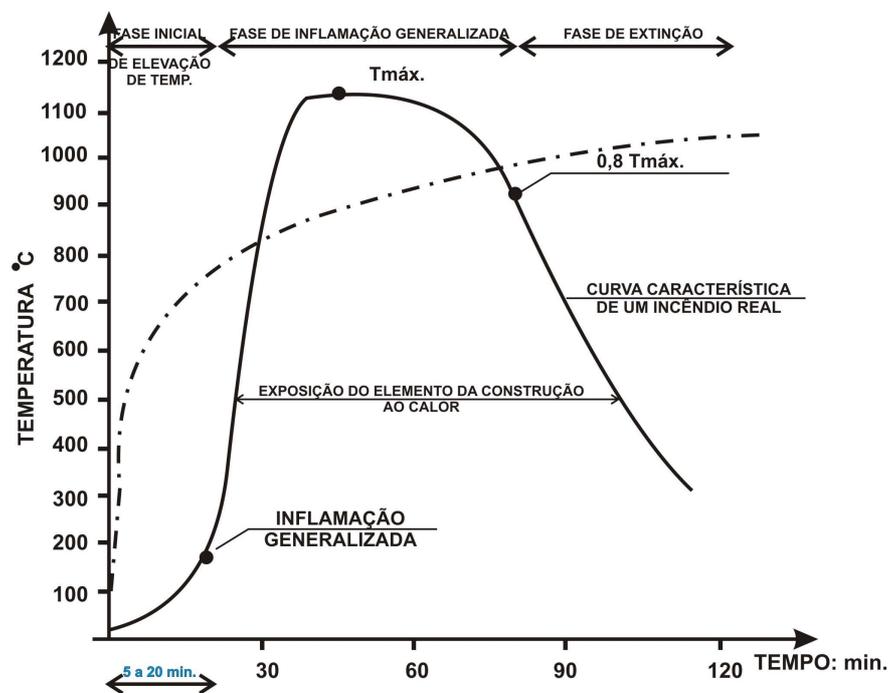


Figura 2.2 – comparação entre a curva padronizada de temperatura (— · — · —) x tempo e uma curva típica de um incêndio real (—).
 FONTE: BERTO, 1988.

Segundo Berto (1988), a área sob a curva padrão representa a quantidade de calor transferida da superfície exposta ao fogo para o interior do elemento, isso se tomando como parâmetro que a troca de calor entre dois corpos é proporcional à diferença de temperatura entre eles e à duração do fenômeno.

Braun (2007) explica que, em uma situação real de incêndio, na primeira fase do fogo, após a ignição e anteriormente ao *flashover*, existe a propagação do fogo e

a temperatura aumenta e atinge entre 300°C e 500°C. Na segunda etapa, após o *flashover*, a temperatura do ambiente aumenta rapidamente, chegando a atingir 1000 °C, tornando-se uniforme pelo compartimento. Depois desta fase, o fogo regride, o que reduz a temperatura do ambiente como um todo.

Atualmente, discute-se, mundialmente, a questão dos códigos e regulamentações baseados em desempenho (*performance-based codes*), entre os projetistas e especialistas em segurança contra incêndio. O atual desenvolvimento tecnológico disponibiliza a adoção de novos materiais e sistemas construtivos, novas alternativas e soluções técnicas, que não estão descritos nos tradicionais códigos prescritivos, o que prejudica a sua avaliação de desempenho (Ono, 2007).

2.1.2 Normatização mundial

A flamabilidade dos materiais de construção tornou-se uma preocupação latente dos órgãos governamentais, afinal esta propriedade pode ser responsável por acidentes fatais, tanto por gerar colapsos na estrutura da edificação quanto pela emissão de possíveis gases tóxicos, impedindo o escape dos ocupantes da edificação.

O *National Building Code* (NBC) do Canadá apresenta restrições importantes relacionadas ao controle da ignição do fogo em materiais de construção. Segundo a norma CBD 249 – *Control of ignition in Building Materials* (CLARK, 2008), algumas definições são importantes de serem esclarecidas para que se conheça a dinâmica do processo de incêndio. Dentre elas, pode-se destacar:

- ignição: a iniciação de uma combustão sustentada;
- combustibilidade: consiste na propensão de um material a queimar;
- temperatura de ignição: temperatura mínima onde uma amostra irá inflamar-se espontaneamente sem a presença de chamas ou faíscas;
- ponto de *flash*: temperatura onde um material inflama-se e mantém combustão;
- chama: fonte de ignição mais comum. Quanto maior a chama, maior se torna radiativa a sua ignição. Uma chama de partida transfere o calor primeiramente por convecção¹. Chamas maiores, com 0,5 metros ou mais, transferem o calor em

um primeiro momento por radiação e pode provocar ignição em materiais sem entrar em contato diretamente com eles.

- faíscas: geram temperaturas muito altas em pequenos espaços de tempo, principalmente quando provoca ignição em contato com um gás;

- tempo de exposição: este tempo é bastante crítico para o processo de incêndio, já que o fogo pode ser gerado por uma intensa fonte de calor em um curto espaço de tempo, ou também, por um calor bem menos intenso, mas por um longo espaço de tempo;

- ignição secundária: propagação do fogo gerado pela ignição dos materiais que circundam o elemento que primeiro foi inflamado. Nesta segunda ignição, a fonte de calor é maior que a primeira, o que torna o ambiente ainda mais perigoso.

Segundo esta norma, as estratégias de prevenção de incêndio podem ser divididas em duas classes:

a) proteção ativa: trata-se de técnicas de prevenção ativadas após a ignição do fogo. Dentre as mais utilizadas, podem ser citadas: os *sprinklers*, os extintores a base de dióxido de carbono, por exemplo, ajudando a dissipar o oxigênio necessário para propagar o fogo;

b) proteção passiva: são medidas tomadas durante o processo de construção da edificação as quais não necessitam ativação. São exemplos destas técnicas: salas corta-fogo, revestimentos para proteção de materiais combustíveis, retardantes de chamas e, cuidado com a localização dos elementos construtivos combustíveis.

De acordo com as orientações da CBD-249, a adição de substâncias químicas a materiais pode controlar o comportamento do fogo. Estes retardantes, segundo a sua tipologia, podem simplesmente absorver o calor ou causar a liberação de vapores de água.

¹ **CONVECÇÃO:** A convecção é um processo de transporte de massa caracterizado pelo movimento de um fluido devido à sua diferença de densidade, especialmente por meio do calor. Outras formas de transmissão de calor são a condução térmica e a irradiação térmica. Disponível em: < <http://pt.wikipedia.org/wiki/Convec%C3%A7%C3%A3o> > acesso em 12/abril/2008.

Esta norma cita como exemplo de material geralmente utilizado para estes fins, a alumina. Outros retardantes com fósforo em sua composição, por sua vez, derretem com a presença do calor, formando uma “camada” sobre o material, dificultando a passagem deste calor para o interior do material (CLARK, 2008).

De acordo com Berto (1988), os ensaios de resistência ao fogo, onde amostras representativas dos elementos avaliados são submetidas a altas temperaturas, são capazes de prever o desempenho do material em questão frente às condições de um incêndio real. Desta forma, os ensaios propõem que os materiais apresentem parâmetros comparativos entre si, classificando os materiais de construção, neste caso, quanto a sua estabilidade (elementos estruturais), integridade (elementos sem função portante), estanqueidade e isolamento térmico.

No Brasil, segundo a NBR 14432:2001, os elementos estruturais devem atender a certas condições para que, em situação de incêndio, seja evitado o colapso estrutural, atendendo requisitos de estanqueidade e isolamento, para que possa possibilitar a fuga dos ocupantes da edificação em condições de segurança. Além disso, a edificação deve suportar os danos do fogo por tempo suficiente para que as operações de combate ao incêndio possam ser efetuadas de forma segura e para que as edificações do entorno e a área pública sejam resguardadas.

Nesta norma, para a análise das estruturas, o incêndio é baseado na relação entre a temperatura dos gases produzidos e o tempo, expressa por uma curva, a qual permite determinar a temperatura máxima do elemento estrutural que este deve suportar. Já a severidade do incêndio depende da geometria e do uso da edificação, variando de acordo com os tipos de ocupação e dos materiais empregados.

As instruções técnicas (IT) do corpo de bombeiros de São Paulo, referentes ao decreto 46.076/2001 cita, em diversas situações, a necessidade de controle nas utilizações de materiais que possuam baixa combustibilidade, a fim de minimizarem-se os danos e a propagação do incêndio. Dentre as IT, destaca-se:

- IT 02/2001: Esta instrução técnica ressalta que as medidas passivas de prevenção de incêndio incluem o controle e a escolha correta dos materiais especificados para a edificação. Além disso, enfatiza que estes materiais são os responsáveis pelo tempo que o incêndio gasta até alcançar o *flashover*, momento crítico do incêndio. Esta norma aponta ainda que a possibilidade de um foco de

incêndio extinguir-se ou evoluir depende de três fatores principais: natureza, distribuição e quantidade de materiais combustíveis.

Na Europa, por outro lado, o GNFSC (*Global Natural Fire Safety Concept*), desenvolvido em 1994, e estabelecido por 11 países europeus e hoje agregado às normas européias, destaca princípios de segurança para os ocupantes da edificação. Estes princípios baseiam-se na otimização do uso dos materiais e no comportamento de cada material frente à sua resistência ao fogo, acreditando-se, com isso, reduzir os investimentos em ações preventivas de incêndios nas edificações. Desta forma, de acordo com a análise de incêndios reais para a criação de modelos de fogo, as normas européias apresentam maneiras de se conhecer o real efeito das medidas de segurança adotadas para as construções na prevenção ao fogo (BRAUN, 2007).

Conforme a harmonização de ensaios feita pela Comissão de Normalização Européia, o desempenho dos materiais de construção em relação ao fogo é dividido em três classes: (a) a reação ao fogo; (b) a resistência ao fogo; (c) a reação à exposição externa à chama. No primeiro grupo, o parâmetro escolhido para caracterizar a reação ao fogo dos materiais é a sua combustibilidade, medido por várias grandezas que, em geral, visam à determinação do tempo de um processo de combustão e da velocidade de propagação superficial de chama (INEGI, 2007). Dentre elas, destacam-se as normas EN ISO 1182:2002 e a ISO 9705, as quais verificam a capacidade dos materiais sofrerem a ignição e contribuírem para o desenvolvimento do incêndio.

Frente ao exposto, e com base nas normas referidas, verifica-se que o conhecimento das propriedades dos materiais empregados na construção civil torna-se essencial para a avaliação geral da segurança, tanto como medida de conservação da edificação, quanto para a vida do usuário.

2.2 Compósitos Poliméricos

2.2.1 Histórico e aplicações

De acordo com Silva Filho e Garcez (2007), o desenvolvimento de compósitos de alto desempenho é considerado uma das áreas de maior interesse do século XXI,

segundo pesquisa desenvolvida em 2001 pela *National Science Foundation*. Os compósitos são considerados como produtos formados pela combinação inteligente de dois ou mais materiais, com propriedades diferentes, que podem ser facilmente identificáveis, mesmo após a combinação.

Os concretos poliméricos têm recebido uma considerável atenção pelo mercado da construção civil nos últimos 60 anos. Estes compósitos, basicamente, são constituídos pela substituição parcial ou total do aglomerante, cimento Portland, por resinas poliméricas. De acordo com suas propriedades, composições e conseqüentes aplicações, os compósitos podem ser classificados em três categorias diferentes: PIC (concreto impregnado por polímero) e PIM (argamassa impregnada por polímero, PMC (concreto modificado por polímero) e PMM (argamassa modificada por polímero), PC (concreto polímero) e PM (argamassa polimérica).

2.2.1.1 Concreto impregnado por polímero

O PIC foi o primeiro compósito polimérico divulgado para o mercado da construção civil, após pesquisas realizadas pelo *Brookhaven National Laboratory* e pelo *Bureau of Reclamation* nos Estados Unidos, em 1965, apesar dos russos garantirem tê-lo inventado anteriormente. Este tipo de compósito consiste em um concreto de cimento hidratado e curado, o qual recebe um monômero de baixa viscosidade, geralmente metil metacrilato, que polimeriza por radiação ou catálise térmica. Via de regra, o PIC apresenta resistência à compressão de 3 a 4 vezes maior do que o concreto convencional, além de excelente resistência à tração na flexão, ótima durabilidade, resistência frente a meios ácidos, por conta, principalmente, da sua baixa permeabilidade (FOWLER, 1999).

Por se tratar de um compósito de alta resistência mecânica e grande durabilidade frente a meios agressivos, até mesmo abrasivos, este material tem sido bastante aplicado em dormentes para estradas de ferro, pavimentação de pontes e fábricas, tubulações de esgoto, flutuadores, tanques de armazenagem para água do mar, piscinas, entre outros (UNITED NATIONS, 2002).

O processo produtivo do PIC consiste, basicamente, na secagem e cura do concreto de cimento Portland no seu método convencional, e após, a remoção a vácuo do ar nos poros da superfície do produto e a posterior injeção de monômeros

de baixa viscosidade. Estes monômeros serão polimerizados por meio de radiação, calor ou iniciação química, resultando na formação de uma segunda matriz, se os poros forem interconectados através do material (GEMERT et al., 2005).

O processo de impregnação do concreto pode ser completo ou parcial. Segundo Gorninski (1996), a impregnação completa consiste em 4 etapas: secagem, remoção de ar aprisionado no concreto, saturação com o monômero e impermeabilização final do compósito.

A secagem do concreto, neste caso, determina a quantidade de água livre que ocupa os vazios incorporados, os quais serão preenchidos pelos monômeros. Desta forma, é importante que a secagem seja realizada por vácuo ou através da indução com calor, para a remoção desta água.

A remoção do ar incorporado também é uma etapa importante para ampliar a eficiência da penetração do monômero, pois este ar pode reduzir a sua velocidade de penetração, prejudicando a saturação de concreto convencional, a qual consiste em envolver a peça totalmente pelo monômero utilizado.

Após o processo de impregnação do concreto, as peças são impermeabilizadas, recebendo um filme de polietileno ou sendo envolvidas por folhas de alumínio, a fim de reduzir a evaporação do monômero durante o seu processo de polimerização. Esta evaporação ocorre quando os monômeros utilizados na impregnação são aqueles de alta pressão de vapor.

Já o processo de impregnação parcial é normalmente utilizado em situações onde a durabilidade do composto é prioritária para o produto final, e não a resistência mecânica. Com esta técnica de impregnação, obtem-se um produto impermeável à água e muito resistente a meios ácidos e à abrasão (GORNINSKI, 1996).

Neste caso, para garantir-se a proteção desejada com menor quantidade de impregnação de monômeros, a sua viscosidade e pressão de vapor são determinantes na escolha do monômero. O poliéster e o epóxi, por exemplo, apresentam baixa velocidade de difusão, o que torna o processo de penetração mais controlável, pois a profundidade desta penetração é, normalmente, determinada pela viscosidade deste monômero e da superfície da peça onde será aplicado.

Apesar de ser de 60 a 80% mais caro do que o concreto convencional, o PIC aumenta a qualidade do concreto, podendo ter alta resistência mecânica com peças mais esbeltas e, portanto mais leves. Além disso, a alta durabilidade reduz seu processo de manutenção, além de viabilizar o uso do concreto em ambientes deteriorantes (UNITED NATIONS, 2002).

2.2.1.2 Concreto modificado por polímero

O PMC consiste em um concreto convencional com adição de monômero antes da sua cura, ou seja, um compósito que possui dois tipos de aglomerantes, o cimento Portland e um polímero. Geralmente, os monômeros utilizados são o SBR (borracha de butadieno-estireno), o acetato polivinílico e o polimetil metacrilato. Além disso, o PMC assemelha-se ao processo produtivo do concreto convencional, podendo ser moldado *in loco*, o que aumenta a sua aceitação no mercado da construção civil (FOWLER, 1999).

O processo de produção do PMC consiste na adição de um polímero (dispersão polimérica em água) à mistura do concreto no seu estado fresco, o qual fica assim formado por dois aglomerantes ativos. Desta forma, durante a hidratação e cura do cimento, ocorre a formação do filme polimérico (GEMERT et al., 2005).

Segundo Fowler (1999), se comparado a outros compósitos, como o concreto polímero, este tipo de concreto torna-se mais viável economicamente, já que utiliza componentes poliméricos em menor quantidade. Além das questões econômicas, a utilização de monômeros como o poli metil metacrilato permite ainda que o compósito fique colorido, o que o torna atrativo para acabamentos e composições arquitetônicas.

2.2.1.3 Concreto polímero

Primeiramente, o concreto polímero foi utilizado para fazer reparos em estruturas de concreto convencional, sendo então inserido no mercado norte americano por volta de 1950. Hoje, o concreto polímero tem diversas aplicações, principalmente nos países desenvolvidos. Segundo alguns autores, (TYBERG et al., 1999; FOWLER, 1999), os compostos de matrizes poliméricas podem ser

alternativas eficientes no futuro para a substituição ao concreto armado, ao aço e em muitos elementos estruturais da construção civil.

O concreto polímero difere-se dos outros compósitos poliméricos, pois neste caso, ocorre a substituição total do aglomerante, cimento Portland, por uma resina polimérica. Esta resina aglomerante é um monômero catalisado, podendo ser do tipo poliéster, epóxi, acrílico, poliuretano, entre outros. Dentre estas, as resinas comumente utilizadas na indústria da construção civil são a resina epóxi e a poliéster, sendo esta mais economicamente vantajosa (CZARNECKI et al., 1999).

Muitas são as aplicações possíveis do concreto polímero, até mesmo para a produção de bases para máquinas industriais. Isso se deve, principalmente, ao seu alto poder de amortecimento da vibração, o que torna a estrutura mais durável, resistente, e, principalmente, o ambiente muito menos ruidoso, agregando qualidade ao trabalho dos operários. Podem-se citar, entre outras aplicações, os blocos resistentes para pisos, devido sua alta resistência ao impacto, resistência química, e baixa permeabilidade, proporcionando grande resistência ao tráfego pesado, aos agentes químicos e à água (ORAK, 2000; BIGNOZZI et al., 2000).

Sabe-se que o concreto polímero apresenta, além do bom desempenho mecânico e resistência à oxidação se comparado ao concreto armado, uma maior durabilidade para estruturas que sofrem processo de congelamento, diferente do concreto convencional. Além das propriedades citadas, as quais reduzem a necessidade de manutenção das estruturas em concreto polímero, o seu rápido tempo de cura também pode ser considerado como uma grande vantagem na produção de pré-moldados, já que as peças podem ser retiradas das fôrmas em poucas horas. Quando a utilização é destinada aos revestimentos e aos reparos, a estrutura pode voltar ao uso de um dia para o outro, pois estudos mostraram que com um dia de cura, argamassas poliméricas adquiriram mais de 90% da resistência final (GORNINSKI et al., 2004).

Nos Estados Unidos, por exemplo, o concreto polímero está sendo utilizado em pavimentações, pontes e indústrias petroquímicas. Já no Canadá e Japão, o PC vem sendo aplicado nas construções subterrâneas e em pavimentações. Na Europa, destina-se, principalmente, para a produção de estruturas pré-moldadas, reservatórios, tubulações e revestimentos para as indústrias químicas e de

alimentos. Além disso, por se tratar de um material com capacidade de reproduzir o acabamento proposto em sua forma, incluindo texturas e possibilitando até o uso de cores através dos pigmentos, o concreto polímero também vem sendo aplicado em lajes, painéis para fachadas e balcões para estabelecimentos comerciais (FOWLER, 1998; DAVIES et al., 2006).

De acordo com Czarnecki (1999), o PC é um material heterogêneo, portanto, suas propriedades podem ser variáveis. Esta variabilidade se deve, principalmente, pela heterogeneidade das partículas dos agregados, polidispersão do agente aglomerante (distribuição de cadeias longas), interface entre aglomerante e agregados, entre outros.

Em geral, o desempenho dos compósitos de PC está diretamente ligado às propriedades da resina utilizada. Entre outros fatores, a resina por si somente é responsável pelo melhor desempenho mecânico do compósito. Entretanto, é com a incorporação dos agregados que o PC adquire um melhor módulo de elasticidade, além de torná-lo viável para a comercialização, já que a resina é responsável pelo alto custo do produto final (GORNINSKI et al., 2004).

Quanto aos agregados, eles devem ser razoavelmente resistentes, atribuindo rigidez e resistência ao PC (ORAK, 2000). Além disso, a sua granulometria e a forma das partículas são muito importantes, pois irão determinar o consumo de resina no compósito, o que poderá torná-lo mais ou menos acessível (SILVA et al., 2005).

Outro componente normalmente incorporado ao PC é o filer, o qual se trata de um agregado de baixa granulometria, pulverulento. O filer é responsável pela melhor união entre os agregados e a resina, os quais possuem massas específicas substancialmente diferentes, além de conferir ao compósito uma maior resistência mecânica. No estado fresco, entretando, o filer é responsável por uma melhora considerável na trabalhabilidade da mistura (GORNINSKI et al., 2008).

Na tabela 2.2, pode-se conferir as propriedades comuns aos compósitos de concreto polímero formados pelos aglomerantes polimetilmetacrilato, epóxi e poliéster.

Tabela 2.2: Propriedades dos PC produzidos com as resinas poli metil metacrilato, epóxi e poliéster.

RESINA	Densidade (kg/dm ³)	Absorção de água (%)	Resistência à compressão (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistencia a tração na flexão (MPa)
POLI METIL METACRILATO	2,0-2,4	0,05-0,60	70-210	35-40	30-35
EPÓXI	2,0-2,4	0,02-1,0	50-150	20-40	15-50
POLIÉSTER	2,0-2,4	0,30-1,0	50-150	20-40	15-45

FONTES: UNITED NATIONS, 2002.

Frente às propriedades apresentadas, fica claro que o PC possui características próprias para aplicações onde são solicitados materiais de alto desempenho e grande durabilidade.

Na tabela 2.3, pode-se observar as propriedades do PC em comparação ao PIC e ao PMC.

Tabela 2.3: Tabela de propriedades típicas do PIC, PMC, PC.

COMPÓSITO	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à compressão (MPa)	Absorção de água (%)
PIC	10,5	42	140	0,6
PMC	5,6	14	38	-
PC*	22	28	120	-

FONTES: UNITED NATIONS, 2002.

Notas: - indica os dados não disponíveis.

** fonte: (GORNINSKI et al., 2004 e 2007).*

Nesta tabela, observa-se que o comportamento mecânico dos compósitos poliméricos apresentados pode ser considerado elevado, principalmente nas resistências à compressão apresentadas pelo PIC e pelo PC. Estes tipos de materiais são boas alternativas em situações onde são solicitadas maiores resistências, principalmente na tração à flexão, propriedade não favorável do concreto de cimento Portland. Por conta destas diferenças entre o concreto polimérico e o concreto de cimento Portland, as avaliações referentes aos custos devem ser avaliadas em função das propriedades e aplicações requeridas para cada material.

2.3 Polímeros

2.3.1 Nomenclaturas e histórico

Polímeros são materiais compostos por macromoléculas, as quais se constituem de cadeias compostas pela repetição de uma unidade básica, chamada mero. O mero, por sua vez, é originado a partir de uma unidade chamada monômero, matéria-prima rica em carbono, obtida do petróleo, gás natural, madeira, álcool, carvão, e até do CO₂. A polimerização trata-se das reações onde estas moléculas se agrupam, onde seu grau determina o número de meros presentes na cadeia polimérica (GORNINSKI e KAZMIERCZAK, 2007).

Segundo Callister (2002), os polímeros podem ser classificados quanto a quantidade de tipos de meros na sua composição, sendo assim chamados de copolímero, se for formado por mais de um tipo de mero, ou homopolímero, quando a cadeia é constituída por apenas um tipo de mero.

Os copolímeros são ainda classificados quanto a sua ordenação, sendo chamados estatísticos, quando não possuem qualquer ordenação. Por outro lado, quando existe uma repetição de meros, porém de modo alternado, este é chamado copolímero alternado. Entretanto, se no caso alternam-se seqüências de unidades químicas iguais, denomina-se copolímero em bloco. Porém, quando estes blocos são ramificações ligadas à raiz da macromolécula, este copolímero é chamado grafitizado ou enxertado, conforme ilustra a figura 2.3 (GORNINSKI e KAZMIERCZAK, 2007).

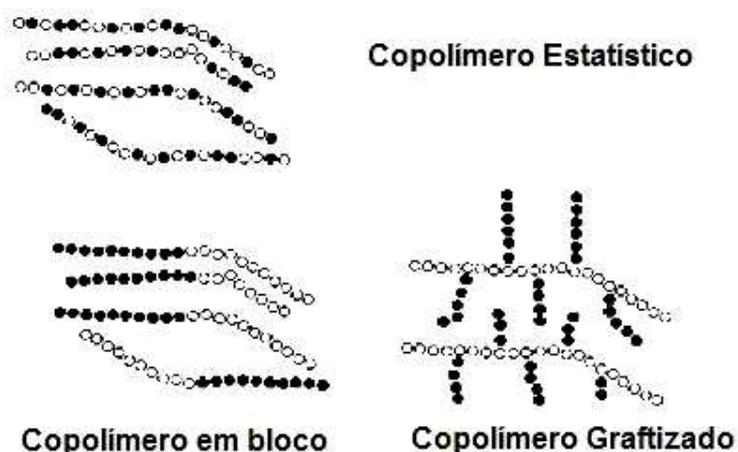


Figura 2.3 – desenho ilustrativo dos tipos de copolímeros.
FONTE: ORÉFICE, 2008.

Quanto ao processo de polimerização, as reações se dividem em: por adição ou por condensação ou policondensação. As polimerizações por adição são aquelas formadas pelas reações sucessivas de monômeros contendo dupla ligação carbono-carbono, chamados monômeros vinílicos. São exemplos deste tipo de reação, o PVC (policloreto de vinila), o PP (polipropileno), PE (polietileno), entre outros (CALLISTER, 2002).

Na policondesação, por sua vez, as reações químicas acontecem por etapas, e, na maioria das vezes, envolvem mais de um tipo de monômero. Além disso, este tipo de polimerização sempre gera uma pequena molécula que é eliminada durante o processo, normalmente água, álcool, entre outros. São exemplos deste tipo de reação: PET (poli tereftalato de etileno), ER (resina epóxi), PU (poliuretano), entre outros (GORNINSKI e KAZMIERCZAK, 2007).

De acordo com as características referentes à fusibilidade, os polímeros podem ainda ser divididos em dois grupos distintos: os termoplásticos, os quais possuem cadeias lineares ou ramificadas, e os termofixos, os quais apresentam uma estrutura tridimensional.

- Polímeros termoplásticos: Os termoplásticos são formados com moléculas lineares as quais possuem uma ligação forte entre si, mas as forças de ligação intermoleculares com as cadeias adjacentes são fracas, tipo Van der Waals, as quais podem ser rompidas facilmente. Por conta desta estrutura, este tipo de polímero acaba torna-se frágil com processos de aquecimento e resfriamento (CALLISTER, 2002).

De acordo com estas propriedades, tais materiais possuem a capacidade de amolecerem e fluírem quando submetidos à certa temperatura e pressão, permitindo a sua moldagem. Após este ciclo, este tipo de polímero apresenta a vantagem de poder ser remoldado, sendo assim recicláveis (ANDRADE, 2007).

De acordo com Gorninski e Kazmierczak (2007), os polímeros termoplásticos podem possuir estrutura cristalina (estrutura química das cadeias em forma regular, organizada) ou estrutura amorfa (moléculas com menor grau de orientação). Naturalmente, seria muito difícil moldar-se um polímero com estrutura totalmente cristalina, por conta da sua complexa natureza física. O grau de cristalinidade de um polímero pode variar desde completamente amorfo, até 95% cristalino. O *Nylon* é

considerado um exemplo de sistema semicristalino. Já o polimetilmetacrilato é um exemplo de polímero termoplástico de estrutura amorfa.

Para Andrade (2007), os polímeros termoplásticos são materiais de baixo custo, alta produção, com fácil processamento, quando comparados a outros grupos de materiais poliméricos.

São exemplos deste tipo de polímeros: o polietileno (PE), usado em embalagens de brinquedos, vasilhames para líquidos corrosivos, entre outros; o polipropileno (PP), usado em pára-choques de automóveis, carpetes, eletrodomesticos, etc.; poli (cloreto de vinila) (PVC), vastamente utilizado na construção civil, em esquadrias, tubulações, revestimentos; poli (acetato de vinila) (PVA), componente principal de tintas de paredes e diversos adesivos, entre outros exemplos.

- Polímeros termofixos: Este grupo de polímeros são materiais fluídos e que podem ser moldados quando submetidos à certa temperatura e pressão, formando ligações cruzadas entre as cadeias, e conseqüente solidificação. Porém, após atingir sua rigidez, novas aplicações de calor e pressão não exercem influência sobre o material, o que os torna infusíveis, insolúveis e, portanto, não capazes de sofrer reciclagem para a produção de novos polímeros (ANDRADE, 2007).

O poliéster insaturado (UP) é um exemplo clássico deste tipo de polímero. Este polímero é muito utilizado em embarcações (cascos), piscinas, resinas aglomerantes para concreto polímero, entre outros. Além deste, a resina epóxi também é um exemplo de polímero termofixo muito utilizado na indústria da construção civil. Esta resina também tem sido utilizada para compósitos de concreto polímero, além de ser empregada em tintas com alta resistência a ambientes agressivos, como em banheiros, em substituição a azulejo e cerâmicas (GORNINSKI e KAZMIERCZAK, 2007).

2.3.2 Tipos de polímeros – quanto ao tipo de aplicação

Os polímeros, naturais ou sintéticos, dividem-se, quanto a sua aplicação, em 3 grandes grupos: os elastômeros, as fibras e os plásticos. Os elastômero, comumente conhecidos por borrachas, são materiais macromoleculares que exibem

elasticidade mesmo em temperatura ambiente. As fibras, por sua vez, são compostas por macromoléculas lineares que, sendo estiradas, formam longos filamentos. Já o termo plástico vem do grego e significa “adequado à moldagem”, conforme será exposto abaixo (GORNINSKI e KAZMIERCZAK, 2007).

a) Elastômeros: Segundo Andrade (2007), nos elastômeros (borracha), para sua melhor utilização, é necessário submetê-lo a um processo de vulcanização, ou seja, a formação de cadeias cruzadas, o qual torna o material mais resistente a deformações. A adição de enxofre (maioria das vulcanizações), o qual liga-se às cadeias poliméricas “amarrando-as”, tornando-as menos deslizantes, e por isso, menos pegajosas e moles. As principais propriedades das borrachas vulcanizadas são: a flexibilidade em baixas temperaturas, a resiliência e a alta resistência a óleos, graxas, ácidos e bases.

A estrutura dos elastômeros é similar àquelas dos plásticos termofixos, porém com menor quantidade de ligações cruzadas entre as cadeias. Existem também as borrachas termoplásticas, as quais são compostas de partículas de borracha em matriz termoplástica, possuindo características de flexibilidade e ainda, facilidade para sofrerem processo de reciclagem (GORNINSKI e KAZMIERCZAK, 2007).

b) Fibras: As fibras são macromoléculas orientadas longitudinalmente, tendo relação entre seu comprimento e diâmetro bastante elevada. As fibras são normalmente adicionadas aos compósitos para aumentar propriedades da sua matriz. No caso da construção civil, a fibra mais comumente utilizada é a fibra de polipropileno. A fibra de carbono também tem vasta utilização neste setor, também em compósitos híbridos, em conjunto com a fibra de vidro. Esta adição garante maior rigidez ao compósito (SILVA FILHO e GARCEZ, 2007), visto que auxiliam na resistência à ruptura da matriz.

As fibras de carbono são produzidas através do estiramento para que as cadeias moleculares possam ficar alinhadas paralelamente ao eixo das fibras, que deve ser preservado durante o processo de carbonização. Para Hollaway (1990), o seu processo de produção inicia com um aquecimento das fibras a 250°C para prevenir a sua retração. Durante este aquecimento, dentro de uma atmosfera inerte, as fibras

absorvem oxigênio, mudando sua coloração de branca para amarela, e então para marrom. Esta etapa é conhecida por carbonização e deixa a fibra livre de átomos de hidrogênio e nitrogênio.

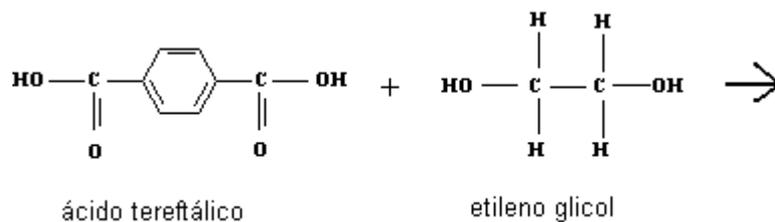
c) Plásticos: O plástico é, hoje em dia, a principal matéria-prima de muitos produtos, embalagens e recipientes que utilizamos diariamente (CHÁVEZ et al., 2002). Os plásticos são materiais compostos, principalmente, por um polímero orgânico sintético que, mesmo apresentando solidez em temperatura ambiente, são fluídos no momento do seu processamento, permitindo a sua moldagem, por ação do calor e pressão (GORNINSKI e KAZMIERCZAK, 2007).

Dentre os diversos polímeros utilizados no mundo, o PET (poli tereftalato de etileno) se destaca pela sua vasta utilização na indústria, principalmente na fabricação de garrafas de refrigerante descartáveis, por sua leveza, transparência e resistência a impactos. Sendo um polímero termoplástico, quando reciclado se destaca por produzir resinas de poliéster não saturadas quimicamente que, segundo Rebeiz (1994), Mahdi et al., (2007) e Jo et al., (2007) se corretamente formuladas, podem ser misturadas com agregados inorgânicos para produzir concretos de excelentes propriedades mecânicas.

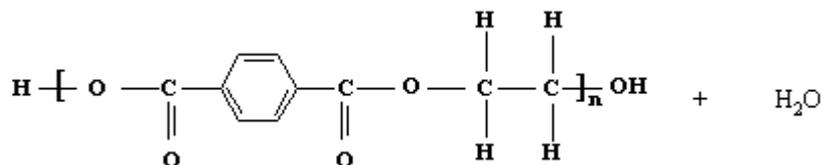
2.3.2.1 PET

O PET apresenta boa resistência mecânica e química, além de ser excelente barreira para gases e odores, preocupação básica da indústria de alimentos. Com estas propriedades e massa específica (peso) menor que as embalagens tradicionais, o PET mostrou ser o recipiente ideal para a indústria de bebidas em todo o mundo, reduzindo custos de transporte e produção.

A equação 1 apresenta a formação do PET.



(1)



(Equação 1). – Equação de formação do PET

Fonte: ORÉFICE, 2008.

Na equação 1 acima, percebe-se que a seqüência entre colchetes se repete como uma função do número de moléculas reagidas. Essa seqüência é usualmente chamada de unidade de repetição (mero) e é uma característica básica de cada polímero. O número de unidades de repetição n é denominado de grau de polimerização e define a massa molar (ou peso molecular) da cadeia polimérica (GORNINSKI e KAZMIERCZAK, 2007).

A primeira amostra do PET foi desenvolvida pelos ingleses Whinfield e Dickson, em 1941. As pesquisas que levaram à produção em larga escala do poliéster começaram somente nos anos 50, em laboratórios dos EUA e Europa e baseavam-se, quase totalmente, nas aplicações têxteis. Em 1962, surgiu o primeiro poliéster pneumático. No início dos anos 70, o PET começou a ser utilizado pela indústria de embalagens e sua chegada ao Brasil foi em 1988, primeiramente na indústria têxtil. A partir de 1993, o PET passou a ser empregado em diversas embalagens, mas principalmente em refrigerante (ABIPET, 2007). Atualmente, o PET tem sido o principal polímero utilizado na indústria de alimentos para uso em embalagens. Sua produção mundial foi estimada em 26 milhões de toneladas no ano de 2000, com previsão de alcançar a marca de 55 milhões de toneladas em 2010 (FRADET e TESSIER, 2003). No Brasil, a produção de PET para garrafas vem crescendo consideravelmente. Segundo a ABIPET (2007), a atividade de reciclagem é crescente no país (tabela 2.4) apesar de recente, pois acontece somente a cerca

de 10 anos. Hoje, 30% dos mais de 5 mil municípios brasileiros não contam com nenhum tipo de coleta e cerca de 200 possuem um sistema de coleta seletiva. Estes, entretanto, são responsáveis pelo crescente índice de reciclagem apresentado na tabela a seguir.

Tabela 2.4: Percentual de reciclagem de PET pós-consumo por ano no Brasil.

ANO	RECICLAGEM PÓS-CONSUMO (mil ton)	ÍNDICE (%)
1994	13	18,8
1995	18	25,4
1996	22	21,0
1997	30	16,2
1998	40	17,9
1999	50	20,42
2000	67	26,27
2001	89	32,9
2002	105	35,0
2003	141	43,0
2004	167	47,0
2005	174	47,0
2006	194	51,3%

FONTE: ABIPET, 2007.

Segundo estimativas, em 2004, as embalagens de refrigerantes absorveram 70% da demanda nacional de PET (FERRO, 2002). Com isso, o PET tornou-se um problema ambiental, por conta da grande quantidade produzida e de sua alta descartabilidade. Sua reconstituição é de extrema necessidade, mas por muitas vezes o PET deixa de chegar à indústria da reciclagem por ser descartado de forma inadequada no meio ambiente, unindo-se ao lixo orgânico em aterros sanitários, tornando estas áreas impossibilitadas de serem reaproveitadas para agricultura ou construção (SISSINO e OLIVEIRA, 2000).

2.3.3 Processo de combustão em polímeros

Os materiais poliméricos são vastamente utilizados na indústria da construção civil, transporte, alimentos, entre outros, onde a segurança em relação ao fogo é crucial para a sua utilização. Para isso, estes polímeros muitas vezes recebem adições que irão alterar e interferir em propriedades essenciais a formação do fogo, como calor, combustível e oxigênio (TROMBINI, 2004).

De acordo com Rabello (2000), a combustão pode ser considerada como uma seqüência de reações físicas e químicas onde substâncias reagem com o oxigênio, liberando calor e formam produtos como a água e gás carbônico. O processo de combustão dos polímeros envolve cinco estágios: aquecimento, pirólise, ignição, propagação e extinção.

A figura 4 apresenta uma representação esquemática do processo de combustão nos polímeros, em relação ao tempo e a temperatura.

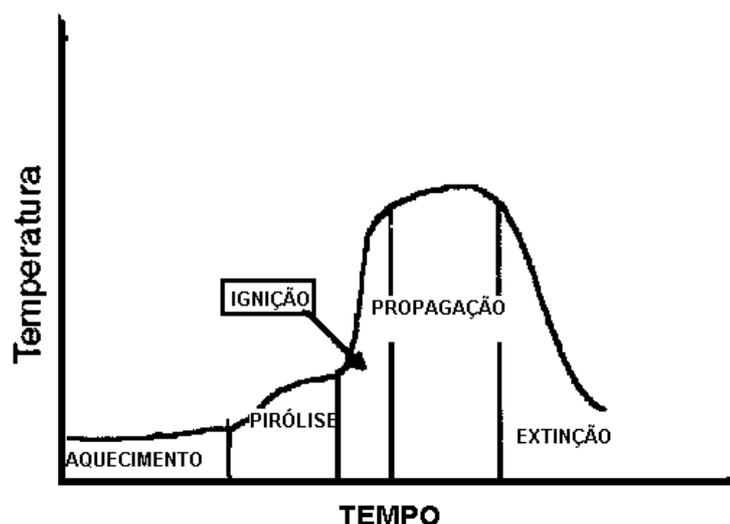


Figura 2.4: Representação esquemática do processo de combustão.

Fonte: GALLO e AGNELLI, 1998 (apud RABELLO, 2000).

De acordo com o esquema representado na figura 7, as 5 fases apresentadas possuem características diferentes, são elas:

a) aquecimento: a evolução desta etapa depende, basicamente, da temperatura da chama e do tipo de polímero exposto. A velocidade do aumento da temperatura do material depende do calor específico, da condutividade térmica, do

calor latente e do calor de vaporização. Neste estágio, polímeros termoplásticos, por exemplo, amolecem ou fundem-se e começam a fluir.

b) pirólise: também chamada de decomposição, na pirólise ocorrem liberações de pequenas moléculas, formando-se gases combustíveis (hidrocarbonetos e hidrogênio), e gases não combustíveis, como dióxido e monóxido de carbono. A decomposição térmica é um processo exotérmico, o que acaba por elevar a temperatura do material polimérico.

c) ignição: a ignição poderá ocorrer se a produção de gases combustíveis for suficiente e com isso, possivelmente, haverá a propagação da chama formada pela superfície do produto. A combustão ocorre pela liberação de radicais livres, e a velocidade de sua propagação depende do aumento da temperatura. Para tal, a temperatura de ignição depende da temperatura do ar ambiente, da exotermia da decomposição e velocidade de fluxo do ar.

Além disso, a temperatura de auto-ignição sempre é maior do que a temperatura de decomposição, e depende do tipo de polímero empregado. São exemplos de materiais poliméricos e suas temperaturas de decomposição (TD) e auto-ignição (TI):

- polipropileno: TD= 320°C e TI= 350°C;
- polietileno: TD= 340°C e TI= 350°C;
- PVC: TD= 200°C e TI= 450°C;
- PET: TD= 400°C e TI= 500°C.

d) propagação: a propagação do fogo no material depende da fonte de calor e do suprimento de oxigênio. Por tanto, a propagação da chama não irá ser mantida se o polímero necessitar de mais calor do que o disponível para manter o seu processo de decomposição (produção de gases combustíveis) ou se houverem substâncias não inflamáveis na superfície do polímero que impeçam o contato do material com a fonte de calor.

e) extinção: com a propagação da chama, a disponibilidade de material polimérico e oxigênio são reduzidos, até que o calor gerado pelo processo de combustão não seja mais suficiente para manter a temperaturas elevada. Com isso, a chama se reduz, até sua extinção.

Segundo Davies et al. (2006), em termos qualitativos, os compósitos poliméricos, como é o caso do concreto polímero, reagem ao fogo de maneira similar a madeira, a qual apresenta relação de resistência ao fogo direta com suas dimensões. Quando o material é muito esbelto, o fogo se propaga de maneira rápida, necessitando, via de regra, de alguma proteção contra incêndio.

Desta forma, para que se possa modificar o comportamento dos compósitos poliméricos frente à ação do fogo e adequá-los às exigências das normas de segurança vigentes, são necessários o uso de retardantes de chamas. Com este sistema preventivo, estará reduzindo-se assim as possibilidades destes materiais contribuírem para o aumento da temperatura do local, o que aumenta, de forma gradativa, o foco do incêndio.

2.3.4 Resinas nas composições do PC

Os aglomerantes poliméricos apropriados para uso em concreto polímero são escolhidos a partir do uso que será dado a este material. Em geral, as resinas utilizadas para compósitos poliméricos são: poliéster, epóxi, fenólica, poli metil metacrilato, resina de uréia-formaldeído, entre outras (GORNINSKI e KAZMIERCZAK, 2007). Porém, por serem mais utilizadas em PC, as resinas tratadas neste item serão: poliéster e epóxi. Além destas resinas virgens e industrialmente processadas, alguns trabalhos já apresentam resultados promissores com aglomerantes reciclados.

2.3.4.1 Resina epóxi e poliéster

Algumas propriedades dos compostos de concreto polímero estão relacionadas ao tipo de resina utilizada, sendo as mais comuns: resina epóxi e a resina poliéster.

a) resina epóxi: a resina epóxi é formada basicamente pela reação do bisfenol e da epícloridrina. Quimicamente, os epóxidos se caracterizam por possuírem um grupo epóxi, onde um átomo de oxigênio é ligado lateralmente a átomos de carbono da cadeia polimérica. Desta forma, a quantidade de epóxi

existente na composição irá determinar a sua viscosidade, podendo variar de muito líquida até o estado sólido (MORRISON e BOYD, 1990).

De acordo com Silva Filho e Garcez (2007), as resinas de base epóxi são as mais utilizadas na formação de compósitos da construção civil, pelas suas consideráveis resistências mecânicas e elétricas, grande adesividade, elevada rigidez e resistência a ambientes agressivos, bem como a possibilidade de cura em temperatura ambiente. Por outro lado, mesmo com todas estas propriedades atraentes, esta resina apresenta um custo elevado e, como a maioria das resinas poliméricas, uma suscetibilidade a altas temperaturas.

A resina epóxi é uma das mais importantes classes de polímeros termofixos usados para aplicações estruturais ou como adesivos, pois mostra alta força de tensão e módulo, fácil processamento, boa resistência química e térmica. Entretanto, em muitas aplicações, sua baixa resistência à fratura é a sua maior deficiência. Após a cura, os sistemas epóxi apresentam pequena contração, em média na ordem de 2%. Este comportamento indica que para formar o sistema curado é necessário um baixo grau de rearranjo molecular. Quanto à estabilidade química, o epóxi é um dos termofixos mais inertes e possui boa estabilidade dimensional em suas aplicações (PIRES et al., 2005).

b) resina poliéster: Segundo Morrison e Boyd (1990), os poliésteres podem ser adquiridos por esterificação de um diácido com um diol ou pela própria condensação de um ácido hidróxi-carboxílico. Desta forma, podem-se dividir os poliésteres em 4 diferentes tipos:

- poliésteres saturados termoplásticos: obtidos pela policondensação de ácidos dibásicos saturados à 200°C;
- poliésteres saturados termoestáveis: processados através da condensação de um diácido saturado;
- poliésteres insaturados curados por condensação: obtidos pela policondensação de um glicol saturado com um diácido não saturado, dissolvidos em um monômero do tipo vinílico;
- poliésteres insaturados curados por copolimerização: obtidos por meio de polimerização, formando uma estrutura molecular tridimensional;

Em concreto polímero, normalmente, utiliza-se resina do tipo poliéster insaturada dissolvida em estireno. A tabela 2.5 apresenta, sinteticamente, as características gerais e as aplicações dos concretos poliméricos produzidos com as resina acima citadas, a resina epóxi e a poliéster.

Tabela 2.5: Tabela de propriedades gerais e aplicações do PC, produzidos com aglomerantes do tipo poliéster insaturado ou epóxi.

AGLOMERANTE	Características gerais	Aplicações comuns
Epóxi	<ul style="list-style-type: none"> • Alta resistência química; • Ótima aderência a outros materiais; • Baixo índice de retração; • Baixa absorção de água e alta resistência mecânica; • Custo alto. 	Utilizado em situações especiais, como pisos para indústria e rodovias, para restauração de estruturas deterioradas e como recobrimento para paredes internas.
Poliéster	<ul style="list-style-type: none"> • Boa aderência a outros materiais; • Alta resistência química e ao processo de gelo-degelo; • Alto índice de retração; • Custo relativamente baixo; • Alta resistência a meios agressivos. 	Vastamente utilizado em painéis, pisos e em pré-moldados e moldados no canteiro de obras para diversos fins na construção civil. Além disso, tem sido empregado em cascos de barcos, silos e tubulações industriais.

FONTE: UNITED NATIONS, 2001.

Sendo a resina a maior responsável pelo custo dos compósitos poliméricos, estão surgindo no mercado algumas soluções com melhor relação custo/benefício, além de menor consumo de energia de produção. Um novo reagente está sendo obtido através do processo de reciclagem a partir do PET, permitindo a produção de uma resina poliéster insaturada, com propriedades similares às encontradas nas resinas poliésteres virgens.

2.3.4.2 Resina poliéster reciclada a partir do PET

A resina poliéster reciclada a partir do PET já está sendo investigada em diversos países onde o uso do concreto polímero se tornou consagrado. Rebeiz (1995) e Jo et al. (2007) afirmam ser possível obter-se um PC de alta qualidade utilizando-se esta resina reciclada e, além da redução no custo de produção e na energia empregada, contribui-se para a redução do grande volume de plásticos descartados.

Atualmente, diversas indústrias utilizam poliésteres reciclados, algumas destas, já realizam a reciclagem química, obtendo a resina que é utilizada como matéria-prima na produção. Dentre os produtos que apresentam o PET reciclado na composição, encontram-se:

- Indústria automotiva e de transportes – estofamentos, carpetes, peças de barcos, carrocerias;
- Indústria de pisos – carpetes, capachos, pisos;
- Indústria da construção civil – divisórias, esquadrias;
- Indústria de embalagens – garrafas, containers, bandejas;
- Indústria têxtil – calçados, mochilas, malas;
- Indústria de piscinas e reservatórios
- Indústria química – resinas alquídicas. A Basf, por exemplo, utiliza o “flake” de PET e outras matérias primas e transforma em resina alquídica, substituindo o anidrido ftálico, matéria-prima não renovável. Em cada galão de tinta de 3,6 litros retira das ruas, em média, seis garrafas de PET de dois litros. Na produção de tintas nos últimos 3 anos, após desenvolvimento da tecnologia de reciclagem química, a Basf garante ter economizado cerca de R\$ 3 milhões (PLÁSTICO MODERNO, 2007).

A reciclagem do PET ocorre através de um processo químico, baseada na sua despolimerização, a qual permite reutilizar os monômeros obtidos como matéria-prima para reproduzir novos produtos em PET ou para produzir resina, como é o caso da poliéster insaturada (UP). Para aplicar esta técnica em PET, direcionado para a construção civil, é necessário decompô-lo quimicamente, rompendo a sua cadeia e separando as moléculas. A nova cadeia, chamada de poliéster insaturado, diferente da anterior, possui algumas moléculas que podem unir-se a outras três (ao

invés de apenas duas). Esta nova cadeia possui a característica de se ligar formando uma espécie de rede tridimensional, resultando em uma estrutura grande, interconectada e resistente (CHÁVEZ et al., 2002).

De acordo com Spinacé e Paoli (2005), a reciclagem química ocorre através de processos de despolimerização por solvólise (hidrólise, alcoólise, amilose), ou por métodos térmicos (pirólise à baixa e alta temperatura, gaseificação, hidrogenação) ou ainda métodos térmicos/catalíticos (pirólise e a utilização de catalisadores seletivos). Os processos de despolimerização por hidrólise e glicólise de polímeros foram patenteados nos anos 60 e 70 e, de modo geral, a solvólise é utilizada para polímeros como os poliésteres, as poliamidas e as poliuretanas. Estes métodos se caracterizam da seguinte forma:

a) Hidrólise: Este método conduz à recuperação dos monômeros de partida através de uma reação com excesso de água à alta temperatura na presença de um catalisador. No caso do PET, através da reação de hidrólise, é possível obter os reagentes: o etileno glicol e o ácido tereftálico, os quais podem ser utilizados para obtenção do polímero novamente (MANCINI e ZANIN, 2002).

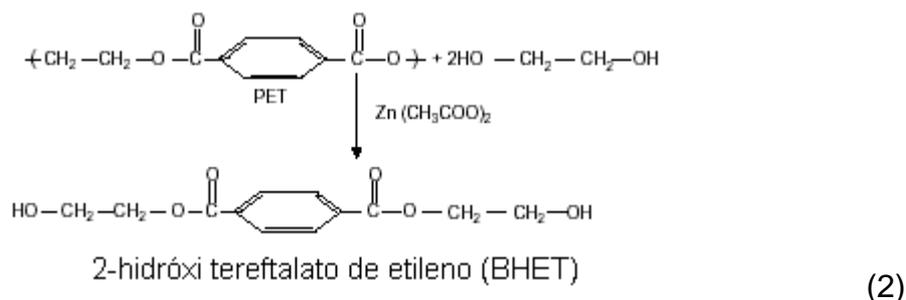
b) alcóólise: o material é tratado com excesso de metanol. Em um típico processo de metanólise o PET fundido é misturado com metanol na presença de um catalisador ácido ou básico, aquecendo-se a mistura entre 160 e 240 °C por 1 h, a pressão de 2,03 a 7,09 MPa. Neste método, também é possível obter-se a despolimerização do PET até a obtenção dos monômeros, utilizando o metanol no seu estado supercrítico². O grau de despolimerização e a seletividade do tereftalato de dimetila aumentam com o aumento da razão metanol/PET e com a temperatura e tempo da reação (SPINACÉ e PAOLI, 2005).

c) glicólise: a glicólise ocorre quando o polímero é tratado com excesso de glicol, através de uma reação de transesterificação. Neste caso, a quebra da cadeia do PET com excesso de etileno glicol é realizada em atmosfera de nitrogênio a 4 MPa de pressão e na presença de acetato de zinco como catalisador.

² **SUPERCRÍTICO:** Os fluídos supercríticos são produzidos pelo aquecimento de um gás, acima de sua temperatura crítica ou compressão de um líquido acima de sua pressão crítica. A temperatura crítica de uma substância é a temperatura acima da qual a fase líquida não pode existir, independente da pressão. Sob pressões e temperaturas superiores, porém próximas de sua temperatura e pressão críticas, ou seja, o ponto crítico, uma substância é conhecida como fluído supercrítico (DAMBISKI, 2007).

O principal produto formado é o oligômero de tereftalato de 2-hidroxi etila (SPINACÉ e PAOLI, 2005). A resina poliéster insaturada reciclada (POLYLITE 10316 – 10) utilizada nesta pesquisa foi concedida pela empresa Reichhold, a qual produz a mesma através deste processo.

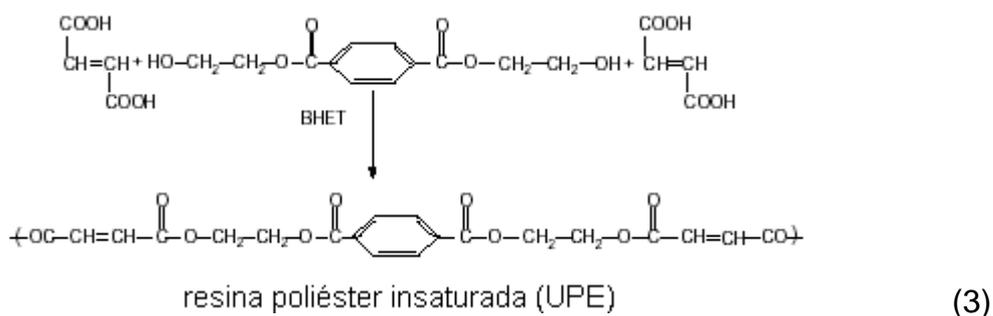
No estudo conduzido por Mahdi et al. (2007), a resina reciclada a partir das garrafas de PET pelo método da glicólise foi obtida com uso do catalisador acetato de zinco, em uma temperatura de 190°C. A despolimerização do PET pelo uso do catalisador produziu 2-hidróxi tereftalato de etileno (BHET), conforme equação 2 abaixo:



(Equação 2). – Equação de formação do BHET

FONTE: MAHDI et al., 2007.

Com a inserção de anidridos maleicos e ftálicos, ocorre a polimerização por condensação, originando assim a resina poliéster insaturada (UPE), conforme equação 3.

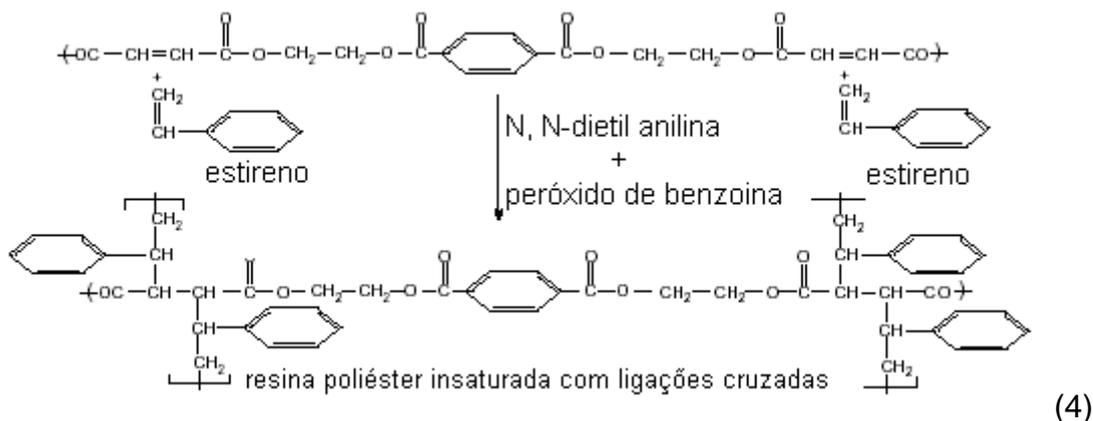


(Equação 3). – Equação de formação da UPE

FONTE: MAHDI et al., 2007.

As resinas utilizadas em compósitos poliméricos são obtidas pelas reações entre a resina acima obtida e o estireno. A reação é iniciada pela adição de um

radical orgânico livre, com é o caso do peróxido de benzoina ou o peróxido de metil etil cetona (PMEK), como iniciador e N, N-dietil anilina ou naftenato de cobalto (NC), como promotor. O PMEK e o NC são os aditivos utilizados no estudo proposto por esta dissertação. A cura da resina insaturada acontece porque o estireno é combinado com as cadeias da resina, formando uma estrutura tridimensional, característica dos polímeros termofixos, conforme equação abaixo:



(Equação 4). – Equação de formação da cadeia da resina poliéster insaturada
 FONTE: MAHDI et al., 2007.

Esta reação completa está representada, de forma esquemática, na figura 2.5 abaixo:

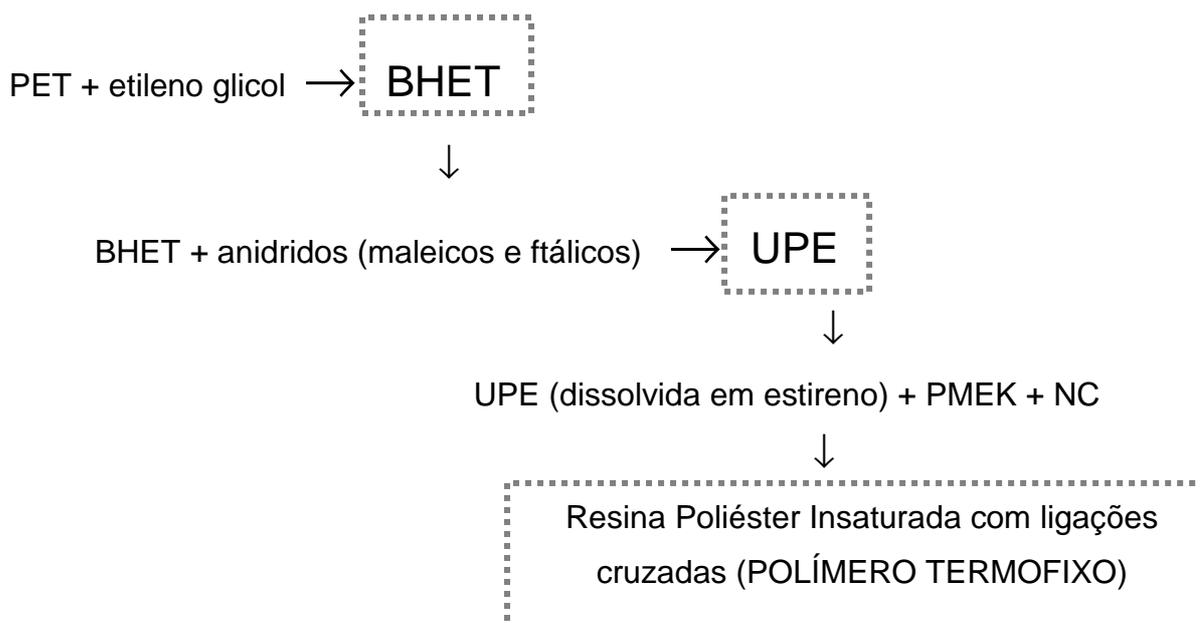


Figura 2.5 – Representação esquemática do processo de obtenção da resina reciclada a partir do PET por glicólise e de formação do poliéster termofixo.

d) pirólise: a pirólise é uma reação endotérmica, portanto é necessária a adição de calor, que pode ser fornecido diretamente (oxigênio-ar) ou indiretamente (troca de calor). Quando ocorre em baixa temperatura se trata da degradação térmica onde ocorre, principalmente, a despolimerização e formação de pequena quantidade de compostos aromáticos e gases leves, como o metano, obtendo-se líquidos de alta temperatura de ebulição, como ceras. Na pirólise à alta temperatura ocorre a decomposição térmica na ausência de ar ou deficiência de oxigênio, obtendo-se óleos e gases que, posteriormente, serão purificados por métodos petroquímicos padrões. Em poucos casos é possível recuperar os monômeros como produto principal. A vantagem da pirólise em relação à combustão é a redução de 5 a 20 vezes no volume do produto gasoso, conduzindo a uma considerável economia na purificação do gás obtido. Além disso, é possível obter hidrocarbonetos e, em alguns casos, produtos químicos brutos com alto valor comercial (SPINACÉ e PAOLI, 2005).

e) gaseificação: a gaseificação é um processo onde é inserido oxigênio insuficiente para que ocorra a combustão completa, ocorrendo simultaneamente a pirólise e a combustão no interior do leito. Neste processo que ocorre na presença de oxigênio e vapor d'água em temperaturas entre 1200 e 1500 °C são recuperados CO e H₂ e pequenas quantidades de CH₄, CO₂, H₂O e alguns gases inertes (BRANDUP et al., 1996).

f) hidrogenação: na hidrogenação, a qual ocorre em temperaturas entre 440 a 480 °C e pressão de 15 a 25 GPa, a quebra das cadeias poliméricas é inicialmente feita termicamente, resultando em radicais livres altamente reativos, os quais são posteriormente saturados com hidrogênio, obtendo-se hidrocarbonetos leves como metano, etano, propano e mistura de hidrocarbonetos na faixa de gasolina e diesel (BRANDUP et al., 1996).

Independente dos métodos existentes, os resultados já obtidos com o uso da resina poliéster insaturada obtida a partir da reciclagem do PET comprovam que a sua utilização, em comparação ao uso de resinas virgens, pode produzir concretos poliméricos com propriedades mecânicas e de durabilidade igualmente eficientes, com um menor custo final para o produto (REBEIZ et al., 1994).

Algumas pesquisas já foram realizadas com a resina reciclada do PET em substituição à resina virgem, como é o caso de Rebeiz (1995), Jo et al. (2007),

Mahdi et al. (2007). De acordo com Rebeiz (1995), a grande vantagem da reciclagem do PET em resina é o fato de não necessitar processos de purificação, incluindo remoção de cores, podendo ainda ser utilizados resíduos que já foram desprezados há muito tempo, 30 anos, por exemplo, o que limitaria a sua reciclagem para outros fins. Além disso, o autor afirma que, quando comparada ao processamento da resina poliéster virgem, a resina reciclada necessita de 50% menos tempo para sua produção.

No trabalho de Rebeiz (1995) foi utilizado como agregado areia e, como filer, cinza volante em amostras de concreto reforçadas e não reforçadas com barras de aço. Os resultados obtidos para os ensaios de resistência mecânica (compressão, tração na flexão e módulo de elasticidade) demonstraram ser semelhantes aos obtidos com resina poliéster insaturada virgem.

Além dos ensaios de resistência mecânica em temperatura ambiente, o autor ainda procedeu os mesmos ensaios após os corpos-de-prova terem sido submetidos a temperaturas de 25°C e 60°C por 28 dias. Os ensaios foram realizados imediatamente após a retirada das amostras de dentro do forno. Com isso, foi observado que as amostras tiveram seu desempenho mecânico reduzido por volta de 40%(REBEIZ, 1995).

Segundo Mahdi et al. (2007), as análises térmicas do PC favorecem não somente o conhecimento do comportamento dos compósitos, mas também como auxílio na seleção de materiais adequados para cada uso específico. Sabe-se que este comportamento está diretamente ligado aos tipos de agregados, fillers e adições que compõem o compósito, podendo apresentar variações importantes na propriedade de resistência ao fogo.

Finalmente, vale salientar que os estudos citados foram realizados em outros países. No Brasil, ainda não existem registros de trabalhos desenvolvidos com esta resina poliéster reciclada como alternativa para aglomerante em compósitos de concreto polímero, onde este estudo pretende contribuir.

2.3.5 Adituações em polímeros

Com a ampliação do volume de aplicações possíveis para os polímeros, os aditivos têm exercido uma função técnica importante na criação destes novos produtos, desde a etapa da sua polimerização até a alteração de propriedades finais em polímeros existentes (ANDRADE, 2007).

De acordo com Moraes (2008), os estabilizantes térmicos como aditivos em polímeros são responsáveis pela movimentação de 15 mil toneladas por ano em volumes consumidos.

Para a sua aplicação, os tipos e quantidades de aditivos adicionados dependem, diretamente, do polímero em si, do processo de transformação desejado e da aplicação a que se destina o produto final. De modo geral, os aditivos existentes no mercado para atender a indústria dos polímeros podem ser divididos em quatro categorias:

a) auxiliares de polimerização: aditivos que alteram a velocidade das reações de polimerização ou ainda como fontes de radicais livres. São exemplos:

- catalisadores;
- iniciantes;
- agentes de reticulação.

b) auxiliares de processamento: empregados para facilitar o processamento dos polímeros, auxiliando no processo de mistura. São exemplos:

- lubrificantes;
- auxiliares de fluxo poliméricos;
- solventes.

c) estabilizantes: são aqueles adicionados aos polímeros-base para aumentar a sua resistência à degradação resultante da ação do tempo ou por microrganismos. São exemplos:

- antioxidantes;
- estabilizantes térmicos;
- desativadores de metais;

- estabilizantes de ultravioleta;
- preservativos.

d) aditivos modificadores de propriedades: esta categoria inclui aditivos responsáveis por alterações em diversas propriedades dos polímeros, conforme exemplos abaixo:

- antiestáticos: aumentam a extinção de cargas elétricas na superfície do produto;
- pigmentos: responsáveis por cores e brilho no produto final;
- plastificantes: aumentam a flexibilidade, ductilidade e tenacidade dos polímeros frágeis;
- cargas: responsáveis por melhorar as propriedades finais dos produtos com custo reduzido;
- agentes de reticulação: aumentam a temperatura de uso dos polímeros e sua resistência química;
- agentes de expansão: conferem ao produto final, geralmente plástico, poros para a liberação de voláteis durante o seu processamento;
- nucleantes: aceleram a velocidade de cristalização e alteram a estrutura cristalina dos polímeros;
- retardantes de chama: reduzem a combustibilidade dos polímeros, conforme será tratado no item 2.3.5.1. (ANDRADE, 2007; CALLISTER, 2002; RABELLO, 2000; TROMBINI, 2004).

2.3.5.1 Retardantes de chamas em polímeros

Como a maioria dos produtos orgânicos, os polímeros são, com maior ou menor intensidade, inflamáveis, visto que, com a presença do calor, ocorre a liberação de pequenas moléculas que atuam como combustíveis. Desta forma, diversos produtos estão sendo desenvolvidos para reduzir a probabilidade de combustão em produtos poliméricos, bem como com a finalidade de diminuir a velocidade de propagação das chamas (ANDRADE, 2007).

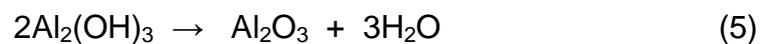
Segundo Rabello (2000), alguns polímeros possuem baixa velocidade de queima e rápida extinção da chama quando a fonte de calor é removida, sendo chamados então de polímeros intrinsecamente auto-extinguíveis. Estes polímeros são os halogenados, como o PVC (poli cloreto de vinila) e o PTFE (Politetrafluoretileno), e os polímeros de alta aromaticidade, como o PEEK (Poli-éter-éter-cetona), PPO (Polióxido de Fenileno), PPS (Polissulfeto de Fenileno) e polisulfonas. Sendo assim, nos demais tipos, esta característica pode ser adquirida com a adição de retardantes de chamas à sua composição. Para o autor, os incêndios comprovaram que os polímeros com adição destes retardantes apresentam tempo de escape 15 vezes mais longo, geração de calor 75% menor, além de 67% menor de geração de monóxido de carbono, altamente tóxico para os ocupantes da edificação.

No entanto, a incorporação de retardantes de chama aos polímeros deve obedecer a algumas exigências básicas:

- ser de fácil incorporação ao produto base;
- não apresentar efeitos corrosivos aos equipamentos de mistura e processamento;
- fornecer um efeito duradouro com adição de pequenas quantidades;
- não reagir ou decompor quando em processamento com o polímero base;
- não apresentar características de migração dos componentes químicos para fora do compósito, para evitar uma contaminação química (ROSA et al., 2006);
- não alterar a estabilidade do produto base;
- não apresentar propriedades tóxicas, nem tampouco gerar grande quantidade de fumaça quando em combustão (TROMBINI, 2004).

Conforme suas propriedades, microestruturas e composições, os retardantes podem ser divididos em 3 grupos principais: os inorgânicos, os retardantes orgânicos não reativos e os orgânicos reativos.

- a) retardantes inorgânicos: este tipo de retardante é basicamente representado por 3 exemplos principais, os quais representam mais de 50% do consumo mundial. São eles:
- alumina trihidratada (THA): este composto é largamente empregado em materiais cujo processamento ocorre abaixo de 200°C, pois na faixa entre 250-300°C, a alumina se decompõe endotermicamente, conforme equação 5 abaixo:



(Equação 5) – Equação da reação endotérmica da THA

FONTE: TROMBINI, 2004.

Por tratar-se de uma reação que absorve calor (cerca de 1,17J/Kg), acaba contribuindo com a redução da temperatura do material. A água liberada, em torno de 35% dos produtos da reação, acaba por diluir os gases combustíveis na chama. A formação de óxido de alumínio (Al_2O_3) age como uma camada protetora na superfície do substrato polimérico, reduzindo a difusão do oxigênio para o meio reativo, o que dificulta a troca de calor e, portanto, a propagação do fogo (TROMBINI, 2004).

No entanto, deve-se ter cuidado com a quantidade incorporada ao polímero base, pois pode acabar prejudicando a sua resistência mecânica. Desta forma, Rabello (2000) sugere tratamentos químicos, com silanos ou titanatos, antes mesmo da adição do retardante, para aumentar a aderência ao polímero. Segundo Souza et al. (2006), os retardantes de chama convencionais, tais como alumina trihidratada ou os compostos contendo halogênios são muito eficientes. Entretanto, as propriedades mecânicas e o processamento dos polímeros com retardantes de chama são geralmente influenciados negativamente pelas grandes quantidades que são necessárias. Além deste aspecto, o alto teor de reforço pode trazer desvantagens nas propriedades do compósito, tais como, aumento na densidade do produto e perda de tenacidade devido à possível incompatibilidade interfacial entre o polímero e o reforço inorgânico. Além disso, a processabilidade do material com o elevado

teor de aditivo inorgânico torna-se mais difícil, necessitando de equipamentos de mistura mais potentes, gerando maior dificuldade de dispersão do reforço inorgânico, e maior desgaste de equipamento.

Comercialmente já consagrada, a alumina trihidratada confere ao produto polimérico uma boa resistência ao fogo. Segundo a Alcoa, fornecedora do aditivo retardante de chama comercial chamado Hydrogard GP, por exemplo, o efeito retardante do produto deve-se principalmente à reação de decomposição endotérmica do hidróxido de alumínio, que elimina o calor necessário para a pirólise dos polímeros e conseqüentemente a formação dos gases combústiveis. A eficiência do uso desta adição em polímeros pode ser conferida na figura 2.6.

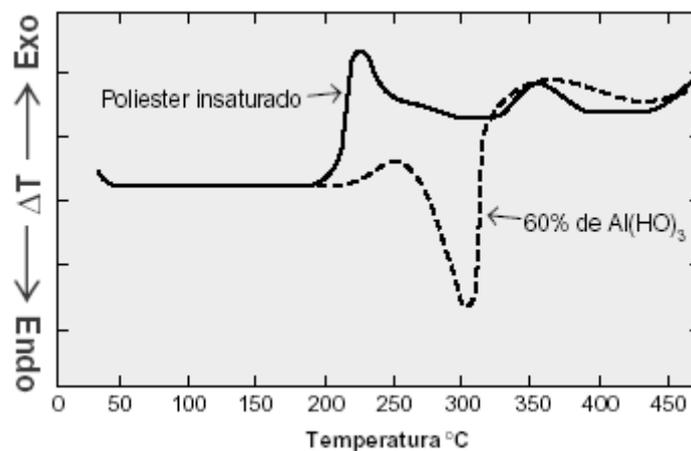


Figura 2.6 - Termogramas de compostos de poliéster insaturado com e sem retardante de chama do tipo Hydrogard GP.
FONTE: ALCOA, 2004.

- hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_3$): possui comportamento semelhante ao hidróxido de alumínio, porém com a vantagem de apresentar uma temperatura de decomposição superior ($330^{\circ}C$), sendo adequado para polímeros com altas temperaturas de processamento.
- trióxido de antimônio (Sb_2O_3): normalmente, adicionado a compostos halogenados, porém em grandes quantidades, o que o deixa economicamente em desvantagem. Sua composição formada por trióxido de antimônio e compostos de bromo acabam formando o tribrometo de antimônio que, durante o processo de combustão, se decompõe em oxibrometo de

antimônio (SbOBr) e ácido bromídrico, que reage com os radicais livres propagadores, reduzindo o processo de combustão. O antimônio, dentro desta mesma composição, ainda pode ser substituído por outros óxidos, como: dióxido de titânio, óxido de zinco e óxido de molibdênio (RABELLO, 2000; ROCHA e CIMINELLI, 2001).

b) retardantes orgânicos não reativos: trata-se de compostos orgânicos que não se ligam quimicamente com a cadeia do polímero base. Podem ser divididos em 2 grupos:

- compostos halogenados: já que para ocorrer a combustão continua é necessário a presença de radicais livres³ e oxigênio suficientes, com o bloqueio destes radicais, função dos compostos halogenados, a combustão será interrompida ou retardada. Sendo que a atuação do retardante ocorre somente através da reação com os gases gerados na combustão, o funcionamento independe do tipo de polímero, podendo ser aplicado em poucas quantidades, alterando minimamente as propriedades mecânicas do polímero base. Porém, apresentam conseqüências corrosivas aos equipamentos de processamento, bem como a geração de vapores tóxicos (TROMBINI, 2004).

São exemplos consagrados, comercialmente, os compostos de cloro e de bromo que, em forma de dibromo pentaeritritol (alifático), é normalmente utilizado em adições com resinas poliéster e PU (poliuretano).

- compostos com fósforo: segundo Rabello (2000), o processo de atuação do retardamento deste tipo ainda não é muito bem compreendido, mas acredita-se que este se decompõe e o ácido fosfórico obtido, no caso não volátil, reage com o polímero base, formando uma camada protetora superficial, liberando ainda gases não inflamáveis e água. Geralmente, este tipo de aditivo é adicionado ao PVC, pois atuam também como plastificantes primários.

³ **RADICAIS LIVRES:** Frente ao processo de combustão, ocorre a decomposição da cadeia polimérica, e conseqüentemente, a liberação de radicais livres que, associados ao oxigênio do ar, são responsáveis pelo processo de combustão do produto (RABELLO, 2000).

c) retardantes orgânicos reativos: neste caso, os componentes são os mesmos dos não reativos, porém são quimicamente ligados a cadeia polimérica. Sendo assim, não apresentam características de migração e melhores propriedades mecânicas. Estes tipos de retardantes são normalmente associados a polímeros como poliuretano, epóxi e poliéster insaturado, e possuem um custo mais elevado além de poder interferir no processamento do polímero.

2.4 Sustentabilidade ambiental

2.4.1 Aspectos gerais

O conceito de desenvolvimento sustentável tornou-se conhecido em 1987, com a publicação de um estudo chamado “*Our common future*”, o qual defendia o avanço do progresso, porém com a redução dos impactos ao meio ambiente (WCED apud GONZÁLEZ e KERN, 2007). Analisado através de três aspectos básicos, ambiental, econômico e social, o desenvolvimento sustentável visa um equilíbrio entre os diversos setores da economia, do qual é parte integrante a indústria da construção civil. Na Europa, segundo o GNFS, as edificações sustentáveis são aquelas que utilizam de maneira otimizada materiais naturais e energia durante todo o seu ciclo de vida, reduzindo ao mínimo os efeitos agressivos ao meio ambiente (BRAUN, 2007).

De acordo com Brown (2003), no início do século XXI, nossa economia apresenta sinais de destruição lenta dos sistemas de apoio da sociedade, consumindo as reservas de capital natural. Isso ocorre porque as demandas da economia em expansão estão se sobrepondo à produção sustentável dos ecossistemas. Com isso, o desafio preeminente das novas gerações é planejar uma eco-economia, onde haja uma relação estabilizada entre estes dois focos, permitindo que o progresso econômico continue, mas com respeito aos princípios da ecologia.

O setor da construção civil é um grande explorador dos recursos naturais e, além disso, um gerador importante de resíduos e desperdícios, tanto no canteiro de obras como também nos agentes fornecedores de produtos e serviços. Este setor de beneficiamento de produtos, em especial, já está em processo de adaptação do

novo mercado, procurando otimizar seus processos e fabricar produtos cada vez mais baratos e melhores (KLOTTER, 2000).

De acordo com John (2007), a indústria da construção civil, por seu grande potencial gerador de resíduos, tem como desafio diminuir a intensidade de uso de materiais de construção, especificando corretamente os produtos para cada tipo de solicitação. Para tal, torna-se importante conhecer as suas propriedades com base em um conhecimento sistêmico da questão ambiental. Sabe-se que uma obra civil pode envolver centenas de materiais distintos na sua execução, o que demonstra que, dentro deste sistema, os materiais fornecidos e seu processo produtivo têm grande impacto nesta indústria.

De acordo com Placet e Fowler (2002), alguns produtos da indústria da construção podem ser considerados como inovações, do ponto de vista da atual preocupação mundial com a sustentabilidade ambiental. Com intuito de auxiliar na minimização dos impactos gerados pela indústria do cimento, o livro “Como as inovações podem ajudar a indústria do cimento a aproximar-se das práticas sustentáveis”, dos autores acima citados, apresenta diversas práticas que, de modo geral, trariam benefícios para a indústria da construção civil. Dentre elas, destacam-se:

a) reutilização de resíduos como cinza volante e cinza de casca de arroz, além de resíduos de componentes para concreto, como superpozolânicos;

b) produção de cimentos com maior reatividade e menor conteúdo de cálcio, como o Cimento Energeticamente Modificado (EMC) e cimento com maior conteúdo de belita;

c) concretos de alto desempenho com maior durabilidade, visando possibilitar uma menor manutenção da estrutura, gerando menos resíduos e menos emissões na produção do clínquer;

d) utilização de métodos que potencialmente reduzam a necessidade de reparo ou troca das estruturas existentes, como a criação de películas protetoras, como bases poliméricas;

e) criação de materiais produzidos através de novos processos, como geopolímeros ou concretos polímeros feitos a partir de resina reciclada do PET;

f) desenvolvimento de produtos mais baratos e técnicas que utilizam cimentos alternativos, como estruturas de bambu-cimento e uso de produtos locais, entre outros.

Nesta abordagem, observa-se que o concreto polimérico está sendo apontado como alternativa para substituir o concreto de cimento Portland, em determinadas aplicações, principalmente com a resina reciclada a partir do PET, como será utilizada neste estudo. Além disso, os autores destacam a importância da inserção de resíduos na composição destes novos materiais, a fim de priorizar o consumo de subprodutos das indústrias, os quais são, na maioria das vezes, simplesmente descartados em aterros específicos.

Segundo Brown (2003), além dos materiais utilizados, a adaptação aos novos tempos será na estrutura do setor propriamente dito, ao sair do modelo econômico linear, em que os materiais vão da mina ou floresta para os lixões, para o modelo da reutilização e reciclagem. O autor acredita que, nesse sistema de ciclo fechado, que espelha a natureza, as indústrias de reciclagem substituirão, em grande parte, as indústrias extrativas. Desta forma, além da preservação dos recursos naturais, o reaproveitamento estará colaborando para a redução do volume de descartes em aterros.

A gestão de resíduos, responsável pela qualidade de vida e pela consciência de preservação ambiental está assegurada por lei, conforme demonstra o artigo 225 da Constituição da República Federativa do Brasil de 1988 (1995:100):

“... todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações...”

Desta forma, observa-se que esta pesquisa deverá contribuir para o desenvolvimento sustentável, procurando desenvolver conhecimento no que tange o uso de resíduos para a geração de novos materiais, os quais possuam propriedades aprimoradas de durabilidade e resistência, a fim de aumentar seu ciclo de vida.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1 Escolha e caracterização dos materiais

Neste capítulo são apresentados os materiais que fazem parte da composição do concreto polímero deste estudo, além de suas caracterizações. Logo após, são descritos os parâmetros adotados para mistura, moldagem e cura, bem como os ensaios que foram realizados no concreto polímero. Por fim, são apresentadas as análises preliminares desenvolvidas para a determinação dos teores definitivos (traços) das composições do programa experimental.

Neste item foram estudados os seguintes materiais empregados na composição do PC: areia natural utilizada como agregado, cinza volante como filler, alumina de polimento como resíduo retardante de chamas e alumina trihidratada da empresa Reichhold, como retardante de chamas comercial adotado como referência. O aglomerante utilizado neste estudo foi a resina poliéster insaturada reciclada a partir do PET, também fornecida pela Reichhold.

3.1.1 Materiais

3.1.1.1 Resina

Para a realização deste trabalho foi utilizada a resina poliéster insaturada obtida a partir da reciclagem do PET. De acordo com Marín et al. (2003) e Gorninski et al. (2007), a resina poliéster é um dos polímeros mais utilizados na produção de compostos poliméricos devido ao seu alto desempenho, além de resultar em um material com grande resistência mecânica e durável frente a meios agressivos, com baixa permeabilidade e de custo inferior ao da resina epóxi, também comumente utilizada em PC.

A utilização de resina reciclada a partir do PET na produção do PC tem mostrado resultados semelhantes aos compósitos de resina poliéster virgem, porém com a vantagem de apresentar um custo reduzido na sua produção e na energia empregada para seu processamento além, é claro, de contribuir para a redução do grande volume de plásticos descartados (MAHDI et al., 2007, KARAYANNIDIS et al., 2005).

Para a composição de concreto polímero com resina reciclada, uma das propriedades a ser considerada no aglomerante é a sua viscosidade. Esta propriedade proporciona um maior poder aglomerante à resina a qual tem bom poder de malhabilidade e aglomeração ao agregado e filler, tornando a composição menos porosa, portanto com maior durabilidade e mecanicamente mais resistente. Para tal, é de fundamental importância que a resina tenha viscosidade similar à das resinas já adotadas anteriormente para este tipo de estudo. Neste caso, a viscosidade da resina obtida do resíduo PET é igual à da resina ortoftálica utilizada em estudos por Gorninski et al. (2007). As principais propriedades da resina reciclada a partir do PET que será utilizada como aglomerante neste estudo podem ser observadas na tabela 3.1, cujos dados foram fornecidos pelo fabricante Reichhold.

Tabela 3.1 - Características da resina poliéster insaturada reciclada (POLYLITE 10316 – 10)

CARACTERÍSTICAS	MÉTODO DE ANÁLISE	ESPECIFICAÇÃO
Viscosidade Brookfield à 25°C – (60 rpm, Sp3 / cp)	PP 01 – 124	250 – 350
Índice de Tixotropia	PP 01 – 124	1,15 – 1,40
Densidade (g/cm ³)	ASTM D1475	1.0955
Índice de Acidez (mgKOH/g)	PP 01 – 003	30 máx.
* Curva Exotérmica à 25°C		
<i>Tempo de gel</i> (minutos)	PP 01 – 296	9 – 13
<i>Intervalo simples</i> (minutos)		8 – 13
<i>Temperatura máxima</i> (°C)		140 – 180

* 100,0 g de Resina + 1,0 ml de Peróxido de Metil Etil Cetona (PMEK – iniciador)

FONTE: REICHHOLD, 2004.

Nas resinas, grande parte dos monômeros contém algum tipo de inibidor que evita a polimerização prematura, o qual desativa o radical livre (impedindo o crescimento da cadeia polimérica) e também previne a polimerização por oxidação durante a estocagem ou transporte. Para que ocorra a polimerização, são então adicionados à resina os iniciadores, os quais são agentes que iniciam a reação de formação da cadeia polimérica por decomposição dos radicais livres. Os iniciadores (catalisadores) mais utilizados nas polimerizações são os peróxidos orgânicos ou

compostos nitrogenados (GORNINSKI, 2002). Neste estudo, o sistema de catálise será feito a partir da adição de Peróxido de Metil Etil Cetona.

3.1.1.2 Agregado

Como agregado, selecionou-se para este estudo a areia de rio, pois seu emprego já é consagrado em concretos poliméricos em diversas pesquisas pelo mundo (ORAK, 2000; GOPAL, 2006; JO et al., 2007; GORNINSKI et al., 2007; JO et al., 2008). Nestes trabalhos, fica claro que, devido à forma arredondada dos seus grãos, a interação entre o aglomerante polimérico e o agregado é evidenciada. Esta interação será responsável pelo desempenho mecânico apresentado pelo concreto polimérico, além da presença de mais ou menos poros, aos quais está diretamente ligada a questão da sua durabilidade e, conseqüentemente, do seu comportamento frente à sua resistência ao fogo, foco desta pesquisa.

A areia utilizada neste estudo é proveniente da região metropolitana de Porto Alegre/RS. Esta areia foi classificada através do ensaio de determinação da composição granulométrica, de acordo com a norma NBR NM 248:2001, e então trabalhada até obter-se uma areia classificada dentro da zona ótima, conforme sugere a NBR 7211:2005. Este procedimento foi adotado para que o agregado apresentasse uma boa distribuição granulométrica, pois se acredita que, deste modo, a avaliação do comportamento dos parâmetros em estudo, como a resina reciclada do PET e as adições retardantes fiquem melhor demonstradas.

A figura 3.1 mostra a distribuição granulométrica da areia a ser utilizada neste estudo, após a correção da distribuição granulométrica, além da zona utilizável, a zona ótima sugeridas pela norma NBR 7211:2005.

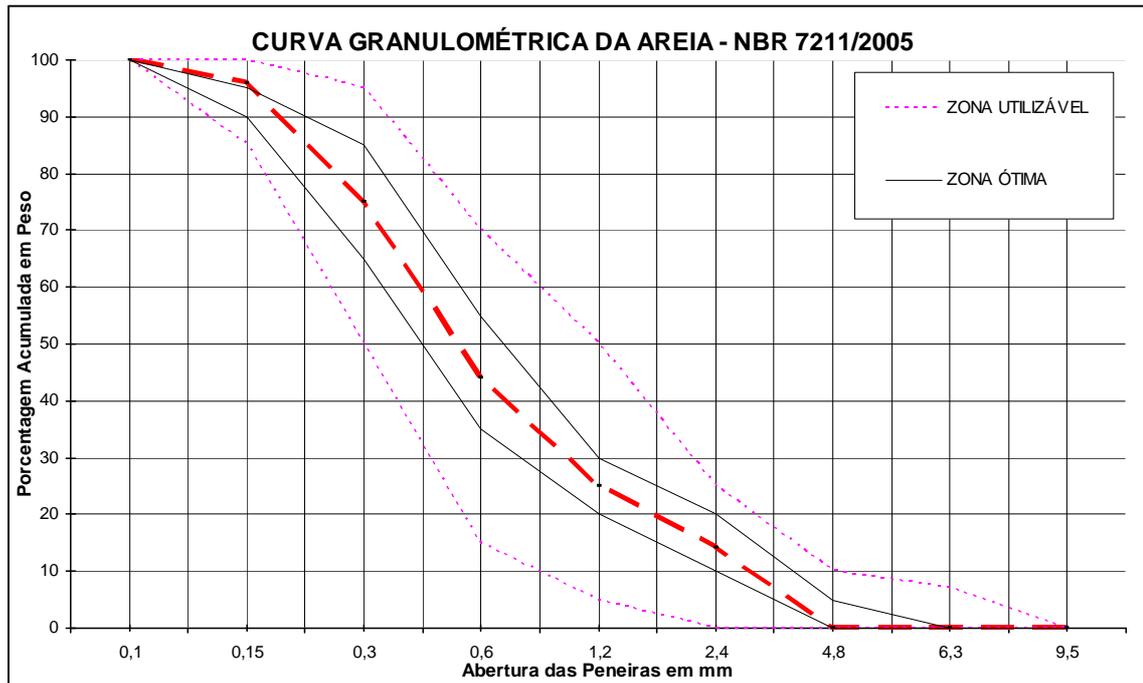


Figura 3.1: Curva granulométrica da areia (- - - -) que foi utilizada como agregado das composições do PC.

Além desta análise, a areia foi submetida ao ensaio de massa específica, de acordo com a NM 52:2002, o qual determinou o valor de $2,72 \text{ g/cm}^3$.

3.1.1.3 Filer

A cinza volante, sugerida neste estudo como filer, é um resíduo gerado pela combustão do carvão mineral em usinas termoelétricas, separados e recolhidos em precipitadores eletrostáticos ou coletores mecânicos. A combustão do carvão pulverizado, geralmente para a produção de energia elétrica, se dá em altas temperaturas, entre 1200 e 1600 °C, em um ambiente gasoso oxidante, condição suficiente para a fusão total ou parcial da matéria mineral, formando dois tipos de cinza: a cinza pesada e cinza volante (SILVA et al., 1999).

As propriedades das cinzas podem variar consideravelmente em função da sua procedência e até mesmo, entre diferentes remessas da mesma central termelétrica. Estas diferenças devem-se, fundamentalmente, aos diferentes tipos de carvão utilizados na queima, aos diferentes procedimentos de combustão e ao modo como as cinzas são recolhidas e armazenadas (AZEVEDO, 2002). Além disso, para que o mesmo possa ser incorporado no concreto polímero, este resíduo precisa ter

propriedades uniformes e baixa umidade. As cinzas de carvão compõem-se basicamente por óxidos de silício e alumínio, baixos teores em ferro e menores quantidades de Mg, Ca, Ti, P, S, Na e K (SILVA et al., 1999).

De acordo com Rocha (1999), a utilização das cinzas para fins de aplicações na construção civil deve-se às boas propriedades físico-químicas, caracterizadas por uma alta capacidade de reação com aglomerantes do tipo cal. As cinzas também podem ser utilizadas sem função aglomerante, como material inerte, em cerâmicas, concretos e compostos poliméricos, onde auxilia na compacidade do agregado, diminuindo os vazios deste material.

Segundo Zowonok et al. (2006), quase 100% do carvão fóssil já conhecido localizam-se nos estados do sul do Brasil, gerando em torno de 4.000.000 toneladas/ano de cinza, das quais são aproveitadas em torno de 50%. Com o provável início da operação de usinas de Seival-RS, Cachoeira do Sul-RS e de Treviso-SC, estima-se que a geração de cinza volante poderá ficar superior a 10.000.000 t/ano até 2010. Além disso, outro fator a ser considerado é que, embora a cinza volante não apresente toxicidade, a grande quantidade originada a partir da queima do carvão nas usinas geradoras de energia elétrica ocasiona problemas relacionados ao seu custo de destinação e armazenamento (ATZENI et al., 1990).

O interesse pela utilização destas cinzas cresce com o investimento no setor termoelétrico nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, anunciados pelo governo federal através da ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica). Estão previstos investimentos, ainda nesta década, para criação de novas unidades térmicas de carvão que devem gerar cerca de 2000 MW a mais de potência (ZOWONOK et al., 2006).

De acordo com os estudos de GORNINSKI e KAZMIERCZAK (2008), a adição da cinza volante em concretos polímeros resulta em ganhos substanciais nas propriedades mecânicas deste material. A cinza volante melhora a trabalhabilidade da mistura fresca do concreto polímero e a resistência do material endurecido, além de produzir concretos com superfície de bom acabamento superficial. Estas características são provenientes do seu formato esférico que contribui com um maior fator de empacotamento entre os agregados, reduzindo a porosidade, que inibe a penetração de agentes agressivos.

Considerando-se os aspectos relevantes acima dissertados, a cinza volante foi adotada neste estudo. Para tal, e por se tratar de um resíduo de baixa granulometria, a cinza volante foi submetida ao ensaio de distribuição granulométrica por difração a laser, no equipamento Cilas 1064, do Laboratório de tecnologia mineral e ambiental, da UFRGS.

A figura 3.2 ilustra o resultado obtido no ensaio de distribuição granulométrica da cinza volante utilizada neste estudo.

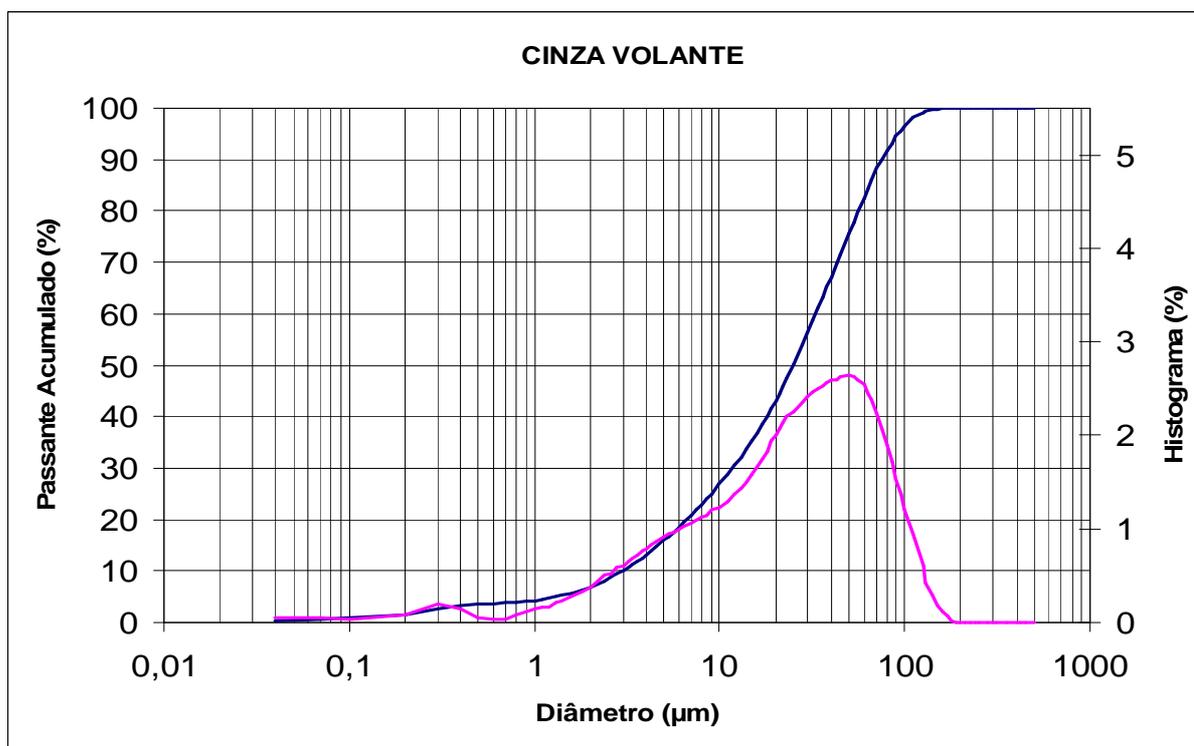


Figura 3.2 - Distribuição granulométrica do filler cinza volante.

A cinza volante adotada neste trabalho foi concedida pela empresa de cimentos Votorantin, e é proveniente da queima do carvão mineral das termelétricas de Candiota-RS. Conforme sua distribuição granulométrica apresentada na figura 3.2, observa-se que a cinza volante apresenta maior concentração de grãos na faixa entre 10 e 100 µm, o que a caracteriza como um material pulverulento.

A cinza volante teve sua massa específica determinada conforme a norma NM 23:2000, cujo valor é 2,11 g/cm³.

3.1.1.4 Adições

a) Retardante de chamas Alumina Trihidratada (referência comercial)

A incorporação do retardante de chama do tipo hidróxido de alumínio em matrizes poliméricas inibe a sua ignição, bem como a formação de gases combustíveis, os quais cooperam para a propagação do incêndio. Além disso, este produto garante a redução de formação de fumaça e monóxido de carbono, pois o hidróxido de alumínio apresenta uma degradação endotérmica. De acordo com Fu et al. (2008), a alumina trihidratada em matrizes poliméricas com base epóxi, por conter partículas pequenas, além do poder retardante, apresenta ainda uma maior proteção e resistência a fraturas, atuando como filler na composição.

Quanto ao retardante comercial que fará parte da análise comparativa deste estudo, segundo a ficha técnica disponibilizada pelo fabricante, trata-se de um hidróxido de alumínio ($2\text{Al}_2(\text{OH})_3$) desenvolvido, especificamente, para ser incorporado em sistemas poliméricos como retardante de chama e supressor de fumaça, servindo simultaneamente como material de enchimento, em substituição às cargas minerais convencionais. Além disso, este produto também apresenta significativo efeito inibidor da degradação em sistemas poliméricos utilizados como isoladores elétricos (ALCOA, 2004).

A composição e propriedades disponibilizadas pelo fabricante podem ser conferidas na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Propriedades do retardante de chamas referência (Albemarle - Reichhold).

ANÁLISE QUÍMICA	%
CARACTERÍSTICAS	TÍPICO
Al(OH) ₃	99,6
Na ₂ O – solúvel	0,04
Umidade (105°C)	0,25
Perda ao fogo (1200°C)	34,5

FONTE: ALBEMARLE, 2007.

Além destas características, o hidróxido de alumínio apresenta massa específica de $2,40 \text{ g/cm}^3$, e distribuição granulométrica conforme figura 3.3.

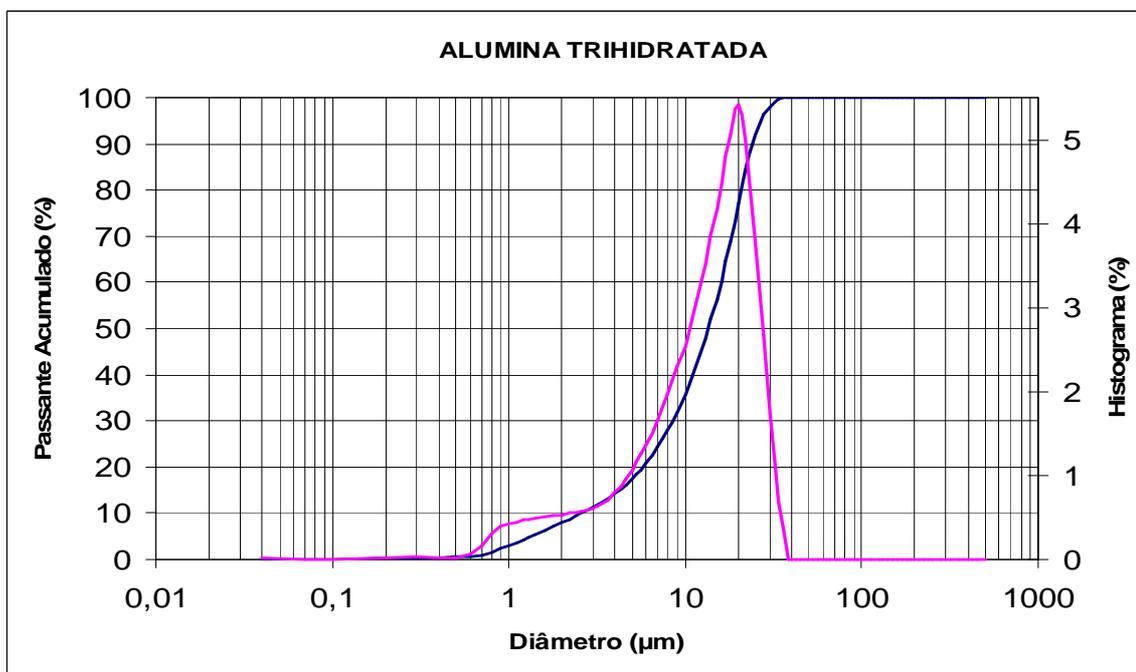


Figura 3.3: Distribuição de granulométrica da alumina trihidratada.

Conforme figura 3.3, observa-se que a alumina trihidratada apresenta uma faixa de distribuição granulométrica ainda menor do que a cinza volante, entre 1 e 50 μm , o que justifica o seu uso como filer, conforme estudo de Fu et al. (2008) e sugestão do fabricante.

b) Resíduo Retardante de Chama Alumina de Polimento

A alumina (Al_2O_3), obtida por meio de um processo controlado de calcinação do hidróxido de alumínio, apresenta grande inércia química, sendo considerada um óxido refratário pela sua capacidade de resistir a elevadas solicitações térmicas, mantendo sua natureza química. Na indústria, a alumina é utilizada em diversas aplicações, como: na indústria de refratários, cerâmicas e como elemento abrasivo utilizado para polimentos (ALCOA, 2007).

A alumina de polimento, propriamente dita, é composta por pequenas esferas utilizadas, principalmente, pela indústria siderúrgica, na etapa de polimento dos seus produtos (Figura 3.3). No entanto, essa etapa do processamento gera grande

quantidade de resíduo, pois ao longo da sua utilização, estas esferas vão se desgastando, adquirindo um tamanho menor do que o recomendado para o processo. Além disso, as esferas acabam perdendo seu formato arredondado, criando arestas e sendo então inapropriadas para o processo de polimento. Com isso, a alumina torna-se um resíduo e necessita ser descartada adequadamente em aterros industriais.

A figura 3.3 demonstra as peças metálicas produzidas na indústria siderúrgica antes e após o processo de polimento com a alumina.



Figura 3.3 - Peças metálicas antes e após o polimento com a alumina de polimento.

De uso consagrado como retardante de chamas, a alumina trihidratada ($2\text{Al}_2(\text{OH})_3$) é adicionada a polímeros para reduzir sua combustibilidade, umas das propriedades limitantes do uso deste tipo de material em aplicações estruturais. Dentro da composição deste retardante, segundo Rabello (2000), formado por água e óxido de alumínio (Al_2O_3), este elemento, quando em contato com o calor em uma situação de incêndio, age formando uma camada protetora na superfície do substrato a ser protegido, reduzindo a difusão do oxigênio para o meio reativo, o que dificulta a troca de calor e, portanto, a propagação do fogo.

A alumina utilizada para este estudo foi cedida pela empresa Leitz que a utiliza para polimento de seus produtos, mas que, após o desgaste das esferas, capta este material residuário por um filtro (figura 3.4), armazenando-o em caixas (figura 3.5) e então encaminha este resíduo para um aterro industrial. Segundo a empresa, somente a sua atual produção é capaz de gerar cerca de 1 tonelada por

mês deste resíduo, o qual acaba sendo descartado, gerando ainda mais despesas para a empresa.



Figura 3.4 - Sistema de captação do resíduo da alumina de polimento que suga o resíduo após o polimento das peças metálicas.



Figura 3.5 - Container com resíduo de alumina de polimento gerado na empresa Leitz que será encaminhado para aterro industrial.

Frente ao exposto, o resíduo da alumina de polimento foi então adicionado aos compósitos poliméricos propostos neste estudo, para testar sua eficiência como retardante de chamas. Para tal, este resíduo foi submetido a ensaios de

caracterização física de análise granulométrica e caracterização química. A sua distribuição granulométrica foi executada por difração a laser no mesmo equipamento utilizado para a realização deste ensaio para a cinza volante, Cilas 1064, do Laboratório de tecnologia mineral e ambiental, da UFRGS. O resultado obtido está demonstrado na figura 3.6.

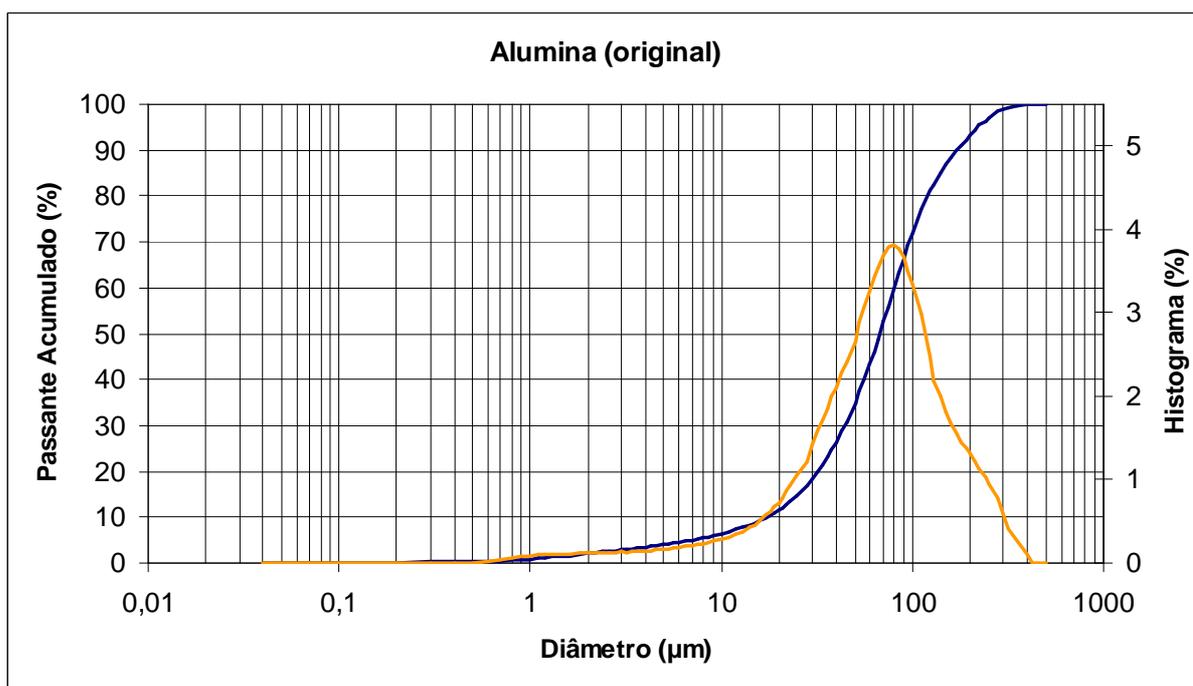


Figura 3.6: Distribuição granulométrica do resíduo alumina de polimento antes da peneiração.

Em comparação com a granulometria da alumina trihidratada (referência comercial) apresentada na figura 3.3, fica claro que, apesar de ser um material muito fino, o resíduo da alumina de polimento apresenta uma maior fração de grãos concentrados em uma faixa granulométrica maior, neste caso, entre 50 e 500 μm . Considerando-se esta diferença entre as granulometrias apresentadas pelos dois retardantes, o resíduo e o comercial, optou-se por peneirar a alumina de polimento. Com isso, somente o volume passante pela peneira de 75 μm . Esta peneira foi adotada para que fosse possível ampliar a semelhança entre os retardantes de chama que foram comparados, bem como com o filler, com a intenção de gerar o menor volume possível de resíduo não utilizado, e que foi então descartado (acima de 75 μm).

Após o processo de peneiramento, o resíduo alumina de polimento foi submetido novamente à distribuição granulométrica por difração a laser, no mesmo equipamento supracitado, e apresentou a seguinte curva, conforme figura 3.7.

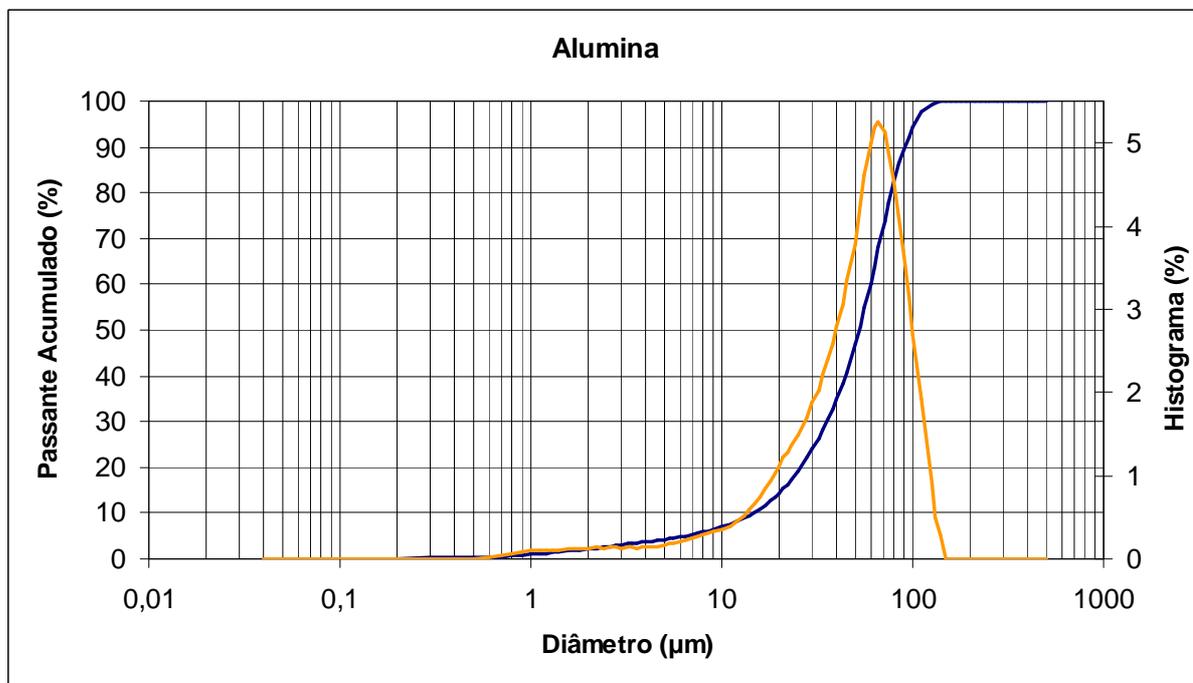


Figura 3.7: Distribuição granulométrica do resíduo alumina de polimento após peneiramento.

Após o peneiramento, a curva granulométrica da alumina de polimento apresentou maior concentração de grão entre 10 e 100 μm , ainda maior que a alumina trihidratada, mas similar à distribuição granulométrica da cinza volante.

Além deste, a alumina de polimento teve sua massa específica determinada conforme a norma NM 23:2000, cujo valor é $4,54 \text{ g/cm}^3$. Em comparação com a alumina trihidratada, cujo valor obtido é de $2,40 \text{ g/cm}^3$, observa-se que o valor da massa específica da alumina de polimento é consideravelmente maior. Esta diferença pode estar relacionada à presença de metais na composição deste resíduo.

Para conhecimento da composição química do resíduo alumina de polimento, este componente foi submetido ao ensaio de fluorescência de raios X. A fluorescência de raios X é um método analítico quali-quantitativo, o qual baseia-se nas medidas das intensidades dos raios X emitidos pelos elementos que constituem

a amostra. Os raios incidentes excitam os átomos constituintes da amostra, os quais emitem linhas de espectro com energias características dos elementos, e cujas intensidades estão então relacionadas com as suas concentrações. Estas energias podem ser medidas por dois sistemas: dispersão por energia (EDXRF) ou dispersão por comprimento de onda (WDXRF), o qual, quando comparado com o sistema EDXRF, apresenta uma maior sensibilidade aos elementos leves, tais como: cloro, enxofre, fósforo, silício, alumínio, magnésio, flúor, oxigênio, carbono e boro (SCAPIN, 2004).

No caso desta pesquisa, este ensaio foi realizado pelo sistema de dispersão por comprimento de onda, no laboratório do GEPSI (Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces) da PUC-RS. A preparação das amostras foi realizada em bolachas sinterizadas em resina epóxi (aralditeTM), e então analisadas no aparelho Shimadzu Lab Center XRF 1800 Spectrometer.

Os resultados obtidos no ensaio de fluorescência de raios X está demonstrado na tabela 3.3, onde são apontados os elementos componentes do resíduo, bem como as quantidades encontradas neste.

TABELA 3.3: Análise química da alumina de polimento antes e após o processo de polimento, obtida através do ensaio de fluorescência de raios X.

Elemento químico	% ANTES do processo de polimento	% APÓS o processo de polimento
Alumínio	54,5	63,2
Zircônio	18,9	10,9
Sódio	13,8	8,9
Enxofre	0,8	3,9
Silício	1,7	3,6
Ferro	0,8	3,3
Potássio	1,9	2,2
Cloro	4,2	1,9
Titânio	1,4	1,1
Cálcio	0,6	0,6
Estrôncio	1,4	0,4

Observa-se na tabela 3.3 que os elementos encontrados nas amostras de antes do processo e depois do processo de polimento das ferramentas nas máquinas da empresa Leitz são os mesmos. Porém, alguns elementos como alumínio, enxofre, ferro, silício e potássio apresentaram um aumento de quantidade após o processo de polimento, o que corresponde, provavelmente, à incorporação no resíduo dos elementos presentes nas ligas metálicas ou impurezas das ferramentas polidas. Vale salientar que as percentagens dos elementos apresentados neste ensaio referem-se aos metais constituintes do resíduo, mas que, na sua composição, aparecem na forma de óxidos, como por exemplo: alumínio (Al_2O_3), sódio (Na_2O), ferro (Fe_2O_3), etc.

De acordo com o fabricante da alumina de polimento, este material apresenta 0,2% de umidade (300°C) e perda ao fogo de 0,5% (30 0-1000°C) (ALCOA, 2004).

Em comparação com as propriedades da alumina trihidratada apresentada na tabela 3.2, observa-se que ambos são compostos por óxido de alumínio em grande parte, e por outros óxidos em menor quantidade. Porém, a alumina trihidratada apresenta água em sua composição, diferente da alumina de polimento que não a possui. A água existente na composição da alumina trihidratada é responsável pela alto valor obtido no ensaio de perda ao fogo em comparação com o resultado da alumina de polimento.

3.1.2 Massa unitária – areia e cinza volante

As misturas entre a areia e a cinza volante levaram à determinação da massa unitária em estado compactado seco, a qual determinou sua compactidade máxima, segundo a NBR 7810:1983. A compactidade máxima auxilia a escolha do teor de cinza volante a ser adotado para os compósitos, a fim de propiciar o melhor fechamento dos vazios entre os grãos de areia utilizada.

Os resultados obtidos no ensaio de compactidade máxima estão relacionados na tabela 3.4.

TABELA 3.4: Massa unitária da areia x cinza volante em estado compactado seco.

% de cinza em relação à massa do agregado	Massa unitária (g/cm ³)
0	2,76
2	2,83
4	2,86
6	2,89
8	2,87
10	2,81

De acordo com o resultado demonstrado na tabela 3.4, observa-se que a maior compacidade entre o agregado e o filer ficou estabelecida com a adição de 6% de cinza volante em relação à massa da areia. Desta forma, pode-se presumir que o uso de um teor maior do que 6% de cinza volante não irá contribuir para aumentar o preenchimento dos vazios entre os grãos do agregado, passando a promover um possível afastamento entre os grãos de areia (GORNINSKI, 2002). Este afastamento poderá interferir na resistência mecânica dos compósitos, bem como na geração de vazios e poros, prejudicando a durabilidade dos mesmos.

3.2 Mistura, moldagem e cura

Primeiramente, o agregado, filer e adições foram mantidos em estufa à 60°C por 24 horas para secagem. Após, iniciaram-se as misturas das composições as quais foram realizadas no laboratório de materiais de construção da Unisinos, com o auxílio de uma argamassadeira de eixo vertical, modelo: Emic, 5 litros, por 120 segundos. No processo de mistura, inicialmente foram misturados todos os materiais inorgânicos (agregado, filer e adição) e então foi colocada a resina a qual já foi previamente misturada ao catalisador.

A moldagem foi executada em corpos-de-prova cilíndricos (5x10cm) e prismáticos (4x4x16cm), confeccionados em aço, os quais foram previamente tratados com cera carnaúba e desmoldante PVA (álcool polivinílico), a fim de facilitar a desmoldagem. Estas moldagens seguiram as especificações da NBR 5738:1994, onde o adensamento manual foi executado com auxílio de um soquete metálico de

17cm de comprimento. Para os corpos-de-prova cilíndricos, a compactação foi feita em 4 camadas iguais, cada uma submetida a 30 golpes, e os prismáticos em 2 camadas, com 25 golpes cada.

Neste estudo, utilizou-se a estufa para processo de cura a fim de manterem-se controlados os parâmetros de temperatura e umidade, descartando-se a cura em temperatura ambiente. Após moldagem, os corpos-de-prova foram colocados em estufa a 50°C por 3 horas, e então foram desmoldados. Voltando à estufa, os corpos-de-prova foram mantidos por mais 7 dias, e então retirados e mantidos em temperatura ambiente ($\pm 23^\circ\text{C}$) até serem então ensaiados. Esta metodologia baseou-se em Gorninski e Kazmierczak (2008) a qual concorda com Rebeiz (1995), que comprovou em seu estudo que o concreto polímero atinge mais de 80% da sua resistência final em um dia. Entretanto, para este estudo, optou-se por manter as amostras por 7 dias em estufa a fim de garantir-se uma cura completa dos corpos-de-prova.

3.3 Metodologia dos ensaios para o PC

Para atingir os objetivos deste estudo, principalmente no que diz respeito ao comportamento dos compósitos poliméricos frente à ação do fogo, foram selecionados os seguintes ensaios que compuseram o programa experimental desta pesquisa: ensaios de resistência mecânica (resistência à compressão axial e à tração na flexão), ensaios de combustibilidade (ensaio de resistência ao calor e à propagação de chamas) e ensaios de microestrutura (porosimetria por intrusão de mercúrio e MEV).

O programa experimental foi desenvolvido nos seguintes laboratórios: Materiais de Construção (UNISINOS), LABELO (PUC/RS), e na CEMM (PUC/RS).

3.3.1 Ensaios de resistência mecânica

3.3.1.1 Resistência à compressão axial

Os corpos-de-prova foram submetidos ao ensaio de resistência à compressão no laboratório de materiais da Unisinos, executado em uma prensa (modelo: Emic,

cap. 2.000 KN), de acordo com a norma brasileira NBR 5739:1980. O resultado foi obtido da média de três amostras individuais.

3.3.1.2 Resistência à tração na flexão

Este ensaio foi executado no mesmo laboratório e prensa (modelo: Emic, cap. 2.000 KN), de acordo com a norma NBR 12142:1990. Para cada teor de adição investigado foram ensaiadas três amostras.

3.3.2 Ensaio de combustibilidade

3.3.2.1 Ensaio de resistência ao calor

Para que as composições de concreto polímero fossem avaliadas frente à ação do calor progressivo, conforme ocorre em um incêndio real, os corpos-de-prova foram submetidos ao calor, onde se obteve como resposta a perda de resistência mecânica, conforme metodologia proposta por Hammell et al. (2000). Neste estudo, o autor expôs os compósitos poliméricos a temperaturas altas por 1 hora, neste caso à 800°C, por estar trabalhando com geopolímeros de alta resistência. Após este período, mediu a resistência mecânica remanescente. Com o conhecimento prévio das resistências à tração na flexão dos compósitos, pode-se ter conhecimento da influência do calor nestas estruturas, bem como obterem-se parâmetros comparativos entre eles.

Para a determinação das temperaturas de exposição do concreto polímero, realizaram-se ensaios preliminares em forno. Primeiramente, foram ensaiadas amostras representativas em temperaturas intervaladas, a cada acréscimo de 100°C, até estabelecerem-se as temperaturas máximas de suporte ao calor imediatamente antes de apresentarem sinais de degradação ou emissão de fumaça e gases. Desta forma, a amostra de referência, sem adições de cargas retardantes, iniciou a propagação de fumaça aos 350°C. Apesar das amostras com adições terem suportado temperaturas maiores (aproximadamente 470°C), para que nenhuma amostra apresentasse sinais evidentes de combustão, as temperaturas adotadas para este ensaio foram: 125°C, 225°C e 325 °C, sendo que para cada temperatura, foram ensaiadas duas amostras de cada composição.

O ensaio preliminar e o ensaio definitivo foram conduzidos no laboratório de metalurgia (UNISINOS), em um forno tipo câmara, marca Brasimet, modelo K250n2. A velocidade de aquecimento utilizada foi de 10 a 15°C por minuto, e uma potência de 7,7 Kw.

3.3.2.2 Ensaio de propagação de chama

O ensaio baseou-se em estudos onde foram analisados os comportamentos de compósitos poliméricos frente a temperaturas elevadas e à ação do fogo, propriamente dito. Adotou-se a metodologia utilizada por Marín et al. (2003), os quais avaliaram um compósito polimérico frente à ação do fogo, com base nas normas espanholas UNE 23.721 -1990 (Ensaio de reação ao fogo dos materiais de construção – Teste de radiação aplicado a materiais rígidos) e UNE 23.727 – 1990 (Ensaio de reação ao fogo dos materiais de construção – Classificação para materiais de construção).

A norma UNE 23.727:1990 é solicitada para aprovação das construções na Espanha, pois necessariamente os materiais empregados devem apresentar a sua classificação que indica o quanto o material pode cooperar no desenvolvimento do fogo em caso de incêndio. Na pesquisa de Marín et al. (2003), os materiais podem ser classificados da seguinte forma:

- M0 – material não combustível em condições térmicas correspondentes ao ensaio da norma UNE 23.721- 1990;
- M1 – material combustível, mas não inflamável, o que significa que a chama cessa após a interrupção da chama externa;
- M2, M3 e M4 – os materiais assim classificados são, respectivamente, moderadamente, medianamente e altamente inflamáveis.

Segundo a pesquisa, as amostras de concreto polímero ensaiadas, compostas por resina poliéster insaturada e agregado areia natural, foram classificados como M4, podendo somente ser utilizado como material de revestimento, sem função estrutural. Ainda segundo os autores, o material necessita de algum tipo de adição de retardante de chamas para que possa ter então uma variedade maior de utilização.

Para a execução do ensaio desta pesquisa, o qual foi realizado em um protótipo reduzido do equipamento especificado pela norma 23.721:1990, foram moldados corpos-de-prova no formato prismático, nas mesmas medidas das amostras adotadas para o ensaio de resistência à tração na flexão.

A norma UNE 23.721 - 1990 avalia o tempo de propagação da chama após contato de 20 segundos diretamente com a chama produzida com gás propano. Este parâmetro foi avaliado para todas as composições propostas, no LABELO, na PUC/RS. A figura 3.8 abaixo mostra o equipamento utilizado para a execução do ensaio.



Figura 3.8 - Protótipo para realização do ensaio de propagação de chama (LABELO – PUC/RS).

A amostra foi colocada em contato com a chama e, após 20 segundos em contato direto, a chama é afastada. O tempo de propagação da chama é então medido. Assim que o fogo é extinto, a chama foi colocada novamente em contato com a amostra e o procedimento foi então repetido por 3 vezes.

3.3.3 Ensaios de microestrutura

Para o conhecimento da morfologia e porosidade dos compósitos, as amostras foram analisadas em ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio realizados no laboratório de materiais de construção da Unisinos e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio este realizado na CEMM (PUC/RS).

3.3.3.1 Porosimetria por intrusão de mercúrio

De acordo com Amianti e Botaro (2008), estes ensaios são, normalmente, aplicados aos compósitos para conhecimento de sua durabilidade, já que a redução de poros é um indício importante de menor permeabilidade e, portanto, menor degradação dos materiais. Além disso, a porosidade do material é um dos fatores que influencia na evolução da temperatura e no desenvolvimento do fogo (BERTO, 1988).

Mesmo considerando que a porosidade total em compósitos poliméricos seja muito menor se comparada aos concretos convencionais de cimento Portland, a distribuição de poros complementa a análise das variáveis estudadas, neste caso, as adições de retardante de chamas propostos. Esta afirmação baseia-se no estudo de Mehta e Monteiro (1994), os quais afirmam não ser a porosidade total, mas a distribuição do tamanho de poros que controla efetivamente a resistência e a durabilidade do compósito. Segundo os autores, para estudos em pastas de cimento endurecidas, os poros grandes geram influência na resistência à compressão e na permeabilidade, enquanto os poros menores influenciam na retração e na fluência. Consideram-se macro poros aqueles maiores do que 50 μm .

Para este ensaio, os corpos-de-prova foram cortados com serra diamantada, marca Buehler, modelo Isomet 1000, nas dimensões do porta-amostra (aproximadamente 7mmx7mmx25mm), para a realização do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio. Após o corte, as amostras passaram por um processo de limpeza por imersão em álcool isopropílico, e secagem em estufa sob 50 °C por 24h, sendo então mantidas no dessecador. As amostras foram ensaiadas no porosímetro, marca Pore Master 33.

O tamanho equivalente dos poros preenchidos pelo mercúrio durante o ensaio pode ser associado à pressão aplicada pela equação de Washburn (CNUdde et al., 2009), onde:

$$d = \frac{4 \cdot Y \cdot (\cos \theta)}{p} \quad (6)$$

d = diâmetro do poro

Y = tensão superficial do mercúrio = 0,485 N/m

θ = ângulo de contato entre o mercúrio e a parede do poro 140°

p = pressão aplicada, neste caso: 250 MPa

(Equação 6) – Equação de Washburn

FONTE: CNUdde et al., 2009.

A pressão vai sendo aplicada sobre a amostra, podendo chegar a 400 MPa. A cada mudança de pressão, o volume de mercúrio introduzido é registrado. Assim são realizadas as leituras de pressurização e intrusão. Com o contínuo aumento da pressão, o volume de mercúrio introduzido e a pressão absoluta são registrados. Com o uso da equação 6, a pressão absoluta é convertida em diâmetro do poro aparente introduzido.

3.3.3.2 Análise de imagens em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

A análise microscópica de imagens é um instrumento importante para análise qualitativa e comparativa dos componentes e de suas interações nas diferentes composições estudadas.

Neste estudo, as amostras utilizadas para a visualização em microscópio foram retiradas dos corpos-de-prova utilizados no ensaio de propagação de chamas, de dimensões 4x4x16cm. As amostras foram cortadas com serra diamantada, nas dimensões de aproximadamente 1x1x0,5cm, uma correspondente ao local que teve contato com a chama (borda), e outra no centro do corpo-de-prova, a qual se

apresenta na sua forma original. O esquema de corte está apresentado na figura 3.9 abaixo.

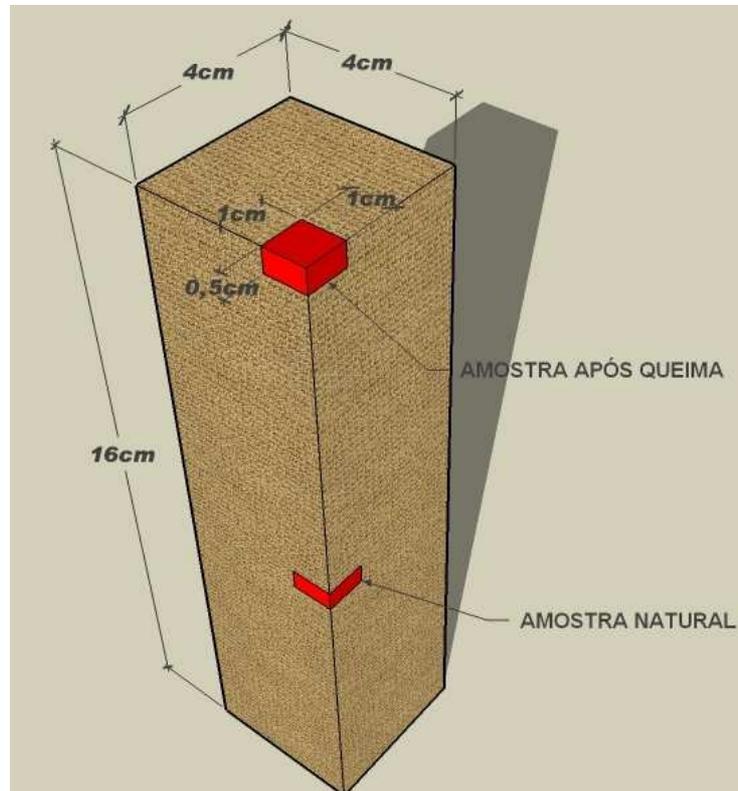


Figura 3.9 - Esquema demonstrativo do local onde foram cortadas as amostras para análise em MEV em cada corpo-de-prova.

Após o corte, as amostras foram mantidas em estufa por 12 horas à 50°C, e então submetidas ao processo de metalização com ouro para obtenção de uma superfície condutora, necessária para visualização no MEV.

A figura 3.10 apresenta, resumidamente, um diagrama esquemático dos ensaios realizados nesta pesquisa.

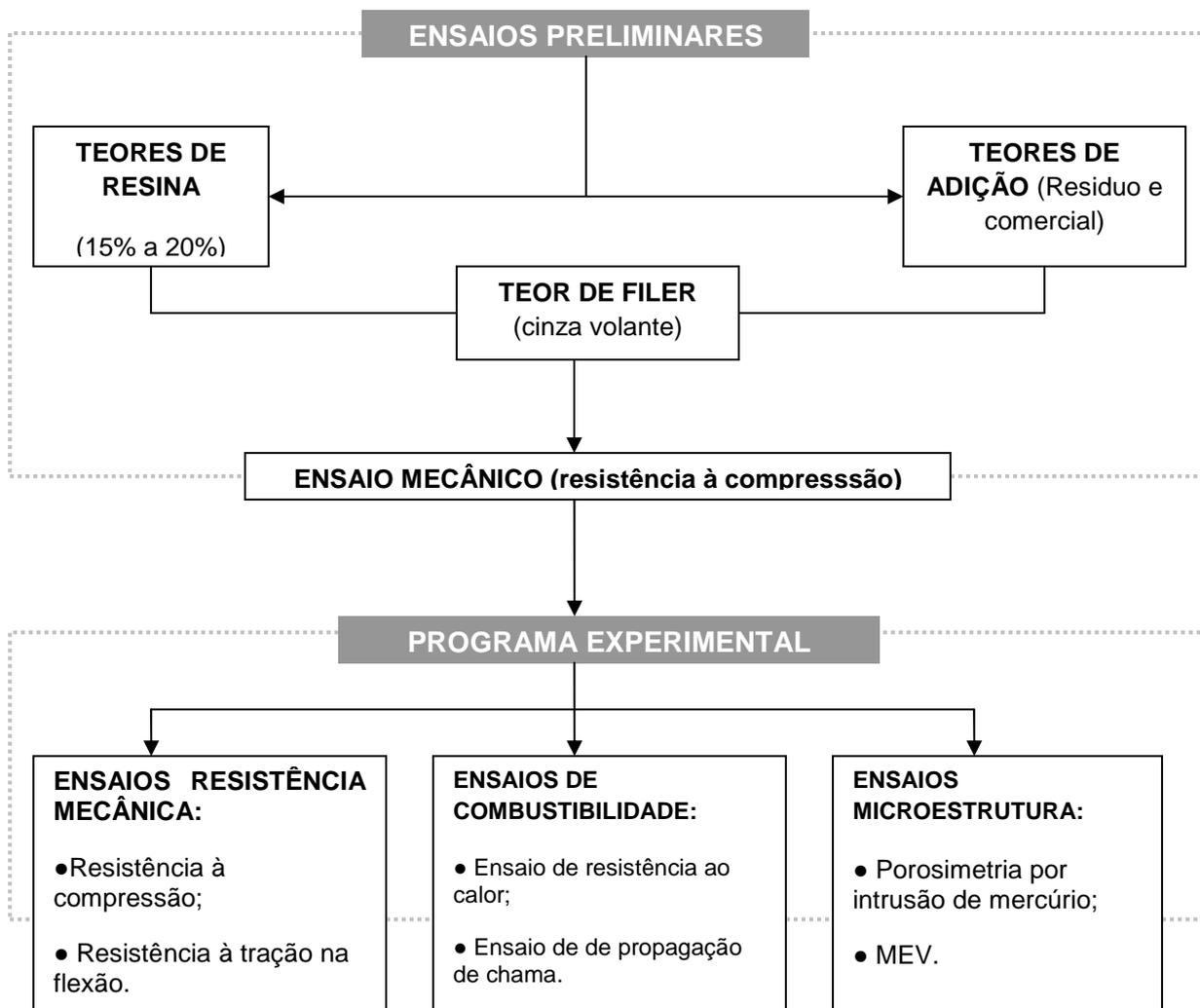


Figura 3.10 - Organograma da execução dos ensaios propostos.

Através dos ensaios preliminares foram estudados os teores de resina, filer e adições para a definição das composições a serem utilizadas no programa experimental.

Os resultados obtidos nos ensaios do programa experimental foram analisados, estatisticamente, com aplicação de software específico para análise estatística (SPSS), utilizando o método Tukey HSD para análise de variância (ANOVA). Esta análise compara, de forma estatística, a influência de cada fator estudado na experiência, ao mesmo tempo em que confere qualquer interação existente entre eles. Neste estudo, a análise estatística adotou-se um nível de confiança de 95%.

3.4 Análises preliminares para determinação das composições do PC

3.4.1 Considerações gerais

Após a caracterização física e a preparação do agregado para enquadramento na zona ótima, foram desenvolvidas as análises preliminares para a determinação dos traços (teor de resina e aditivos) utilizados no programa experimental deste estudo. Estes traços foram testados através de um ensaio de resistência mecânica, parâmetro usualmente utilizado na avaliação do desempenho dos materiais de construção. As composições foram moldadas em corpos-de-prova cilíndricos e submetidas ao ensaio mecânico de resistência à compressão, segundo a NBR 5739:1994.

De acordo com estudos realizados em concretos poliméricos, os teores comumente empregados para o aglomerante variam entre 10 e 20% em relação à massa total do agregado e filer (ATZENI et al., 1990; REBEIZ, 1995; GORNINSKI, 1996; ORAK, 2000; ABDEL-FATTAH e EL-HAWARY, 1999; BINOZZI, et al., 2000; GOPAL, 2006; MAHDI et al., 2007; GORNINSKI et al., 2007). Porém, sendo o aglomerante polimérico o maior responsável pela inflamabilidade do PC, quanto menor o teor utilizado na composição, melhor deverá ser seu desempenho frente à ação do calor. Desta forma, os teores selecionados para os ensaios preliminares partiram do parâmetro de 15% de resina em relação à massa do agregado + filer, levando-se em consideração a capacidade máxima de 6% do filer em relação à massa do agregado. O teor de resina foi sendo acrescido em 1% até apresentar uma trabalhabilidade aceitável em estado fresco e um provável bom desempenho mecânico no concreto endurecido, já que a perda da resistência mecânica de um PC é um indicativo importante na avaliação das adições empregadas, para conhecimento e então escolha dos teores adequados.

Além da determinação do teor de aglomerante, para que ocorra o processo de polimerização da resina e seu consequente endurecimento, é necessário adicionar-se o iniciador (catalisador). Neste caso, o produto a ser adicionado ser o Peróxido de Metil Etil Cetona (PMEK), cujo teor de 1% foi escolhido conforme adotado em pesquisas semelhantes (REBEIZ, 1995; ORAK, 1999; BIGNOZZI et al., 1999; JO et al., 2007; GORNINSKI et al., 2004 e 2007). Este teor deve ser adequado, conforme citam as pesquisas supracitadas, para que a mistura dos componentes e a sua

moldagem possam ocorrer sem que inicie o processo de gelatinização do aglomerante prematuramente.

De acordo com as dosagens de adições já estudadas na metodologia apresentada por Trombini (2004), os teores de adição dos retardantes de chama não devem ultrapassar a porcentagem de 60% (no caso da resina pura) em relação à massa do aglomerante para que não comprometa a resistência mecânica do compósito. Porém, como não se tem registros do comportamento do residuo alumina de polimento em PC, o valor máximo adotado para este estudo preliminar foi de 40%, visto que no caso do PC existem outros componentes inorgânicos além da adição do retardante de chamas. Para que se comprove a função filer da cinza volante, o estudo preliminar também averiguou o desempenho mecânico de compósitos sem sua adição.

A tabela 3.5 apresenta, de forma esquemática, as dosagens das composições adotadas para o programa experimental. Para este estudo foram adotadas as seguintes siglas:

R – Resíduo retardante de chamas alumina de polimento

F – Composição com filer cinza volante

N – Agregado areia de rio

C – Filer cinza volante

P – Aglomerante resina reciclada à partir do PET

Os valores 10 e 40 correspondem aos teores de adição de retardante resíduo em relação à massa da resina.

Tabela 3.5: Dosagens das composições de PC propostas para o programa experimental.

COMPOSIÇÃO	AGLOMERANTE(P)	AGREGADO (N)	FILER (C)	ADITIVO RETARDANTE (R)
R10 - F	15 à 20% da massa total (N) + (C)	Massa referência (N)	6% da massa referência (N)	10% da massa do aglomerante (P)*
R40 - F	15 à 20% da massa total (N) + (C)	Massa referência (N)	6% da massa referência (N)	40% da massa do aglomerante (P)*
R10	15 à 20% da massa total (N) + (C)	Massa referência (N)	-	10% da massa do aglomerante (P)*
R40	15 à 20% da massa total (N) + (C)	Massa referência (N)	-	40% da massa do aglomerante (P)*

* valores utilizados em outros estudos, conforme Trombini (2004).

3.4.2 Resultados obtidos nas análises preliminares do PC

A tabela 3.6 apresenta os resultados e as médias obtidas dos ensaios preliminares para determinação dos teores de adição a serem incorporados e da influência da incorporação do filer na resistência mecânica dos compósitos. As siglas **S** e **CV** apresentadas na tabela correspondem, consecutivamente, a desvio padrão e coeficiente de variação.

TABELA 3.6 - Resistência à compressão em MPa – ensaios preliminares.

CP	Amostra 01 (MPa)	Amostra 02 (MPa)	Amostra 03 (MPa)	MÉDIA (MPa)	S (MPa)	CV (%)
R10 - F	79,2	80,1	82,1	80,5	1,48	2,20
R40 - F	71,9	69,7	69,5	70,4	1,33	1,77
R10	65,5	67,6	66,9	66,7	1,07	1,14
R40	61,8	60,9	60,0	60,9	0,90	0,81

Primeiramente, em virtude da trabalhabilidade da massa fresca, o teor de resina adotado para todos os compósitos foi fixado em 17% referente à massa de agregados + filer. Esta porcentagem refere-se à menor quantidade de resina necessária para obter-se uma mistura homogênea, visto que, quanto menor a quantidade de resina (material orgânico) incorporada melhor sugere ser o desempenho do compósito frente aos ensaios de resistência ao calor.

Conforme análise dos dados obtidos para este ensaio de resistência à compressão, observa-se que os resultados nos compósitos de PC com uso do filer apresentaram um melhor desempenho, o que sugere que, mesmo com a granulometria pulverulenta do resíduo, a cinza volante atuando como filer tem um papel importante na resistência mecânica dos compósitos. O filer, neste caso, ocupa o espaço entre os grãos de agregado, o que torna o conjunto mais compacto e, portanto, mais resistente.

Constatou-se também que o aumento da adição do retardante de 10% para 40% fez com que os compósitos apresentassem uma perda aproximada de 10% na resistência à compressão. Entretanto, o valor obtido de 70,4 MPa ainda apresenta-

se dentro dos limites já obtidos em outras pesquisas com componentes semelhantes (REBEIZ et al., 1991 e 1992; JO et al., 2008).

Com a constatação de que os valores da resistência mecânica encontram-se dentro dos limites apresentados pela literatura consultada, optou-se por averiguar o comportamento do PC com a adição máxima sugerida pelo fabricante do retardante de chamas comercial e por Trombini (2004), os quais sugerem que as dosagens deste tipo de adição devam ser de até 60%, para casos onde é utilizada a resina pura. Sendo assim, estabeleceu-se que os compósitos para o programa experimental sejam testados nas seguintes dosagens de adições de retardantes de chama: 15, 30, 45 e 60% referente à massa da resina.

Após determinado o teor de resina e de adição de retardante de chamas a ser empregado nesta pesquisa, bem como a confirmação do uso da cinza volante como filer, iniciou-se o programa experimental. Esta etapa tem como objetivo principal avaliar os compósitos com incorporação de resíduos industriais em substituição a adições comerciais em sua resistência frente à ação do fogo.

Com isso, os compósitos propostos foram compostos por 17% de resina em relação à massa do agregado + filer e avaliados quanto a sua eficiência frente à variação dos teores de retardantes de chama (resíduo ou comercial) entre 15 e 60%. As amostras foram submetidas aos ensaios de resistência à compressão, tração na flexão, porosimetria por intrusão de mercúrio, ensaios de resistência calor e de propagação de chama, além de MEV.

3.5 Dosagens do programa experimental

Após análises preliminares apresentadas no item 3.4, o programa experimental se propôs a avaliar as seguintes composições do PC, conforme demonstra a tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Composições de concreto polímero utilizadas

Componentes do concreto polímero	Composição	Massa (%)
a) Resina	Poliéster não saturado de PET reciclado	17 ^b
Promotor	Naftenato de cobalto	1.0 ^a
Iniciador	Peróxido de metil etil cetona (PMEK)	1.0 ^a
b) Agregado	Areia de rio	100% dos demais materiais
c) Filer	Cinza volante	6 ^c
d) Adições	Resíduo Alumina de polimento	0,15, 30, 45 e 60 ^a
	Alumina trihidratada	0,15, 30, 45 e 60 ^a

a – representa a percentagem em massa do aglomerante

b – representa a percentagem em massa do total de agregado + filer

c – representa a percentagem da massa do agregado

4. PROGRAMA EXPERIMENTAL - Apresentação e análise dos resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de resistência mecânica, de combustibilidade e a análise da microestrutura, bem como a discussão destes dados e análise estatística dos mesmos. Para a compreensão dos valores obtidos, serão utilizadas as seguintes convenções:

- **REF.** – amostras produzidas sem adições de retardantes, somente com agregado e filer.
- **R** – amostras produzidas com agregado, filer e adição de Resíduo alumina de polimento.
- **A** – amostras produzidas com agregado, filer e adição de Alumina trihidratada.

Nas tabelas que apresentam os resultados, os números **15**, **30**, **45** e **60** correspondem ao percentual de adição em relação à massa da resina empregados nas composições. As siglas **S** e **CV** correspondem a desvio padrão e coeficiente de variação, consecutivamente.

Neste item, são também discutidos os resultados dos dados analisados estatisticamente com aplicação de software específico para estatísticas (SPSS), utilizando o método Tukey HSD para análise de variância (ANOVA).

O método de análise de variância (ANOVA) baseia-se em dividir a variância total de uma determinada resposta (variável dependente) em duas partes: a primeira devida ao modelo de regressão e a segunda devida aos resíduos (erros). Se forem efetuadas replicações de determinadas experiências, a ANOVA também permite decompor a variação dos resíduos numa parte relacionada com o erro do modelo e outra parte relacionada com o erro de replicação. A magnitude numérica destas variâncias é comparada formalmente através do teste de Fisher (teste F), geralmente utilizado para comparar variâncias e decidir se são ou não significativamente diferentes (LOPES, 2004).

Neste trabalho, são consideradas variáveis dependentes os dados gerados nos ensaios de resistência mecânica, na avaliação de perda de resistência e densidade após a permanência das amostras em forno, bem como o tempo de propagação de chamas. Para a análise, foi adotado um nível de significância (α) igual a 0,05. Nas tabelas apresentadas a seguir, são utilizadas as siglas abaixo:

- **SQ** = soma quadrada
- **GDL** = grau de liberdade
- **MQ** = média quadrada (= SQ/GDL)
- **F** = MQ/MQErro (efeito da interação entre os fatores)
- **S** = significância
- **SI** = significativo
- **NS** = não significativo

Através do fator **S** pode-se conhecer a significância dos fatores ou da interação entre os mesmos. Se o valor obtido para este fator for menor do que 0,05, a interação é considerada significativa, exercendo então um efeito sobre a resposta.

4.1 Ensaio de resistência mecânica

4.1.1 Resistência à compressão – Resultados e discussão

Na tabela 4.1 são apresentados os três resultados parciais e as médias obtidas para os ensaios de resistência à compressão das composições de concreto polímero com os 4 teores de retardantes de chamas (15, 30, 45 e 60%) para o resíduo e o comercial e o compósito referência, bem como o desvio padrão e os coeficientes de variação encontrados.

TABELA 4.1 - Resistência à compressão – programa experimental

CP	01	02	03	MÉDIA	S (MPa)	CV (%)
R-15	70,9	69,7	70,4	70,3	0,60	0,36
R-30	74,7	72,4	74,9	74,0	1,38	1,93
R-45	69,1	68,8	67,7	68,5	0,73	0,54
R-60	81,1	79,1	80,6	80,3	1,04	1,08
A-15	66,2	65,5	64,6	65,4	0,80	0,64
A-30	77,6	77,8	77,1	77,5	0,36	0,13
A-45	71,6	71,1	70,6	71,1	0,50	0,25
A-60	79,1	76,9	78,3	78,1	1,11	1,24
REF.	70	70,3	70,3	70,2	0,17	0,03

A figura 4.1 ilustra as médias apresentadas na tabela 4.1 para os compósitos com adição de retardante resíduo, retardante comercial e sem retardante de chamas (REF.), em seus correspondentes teores.

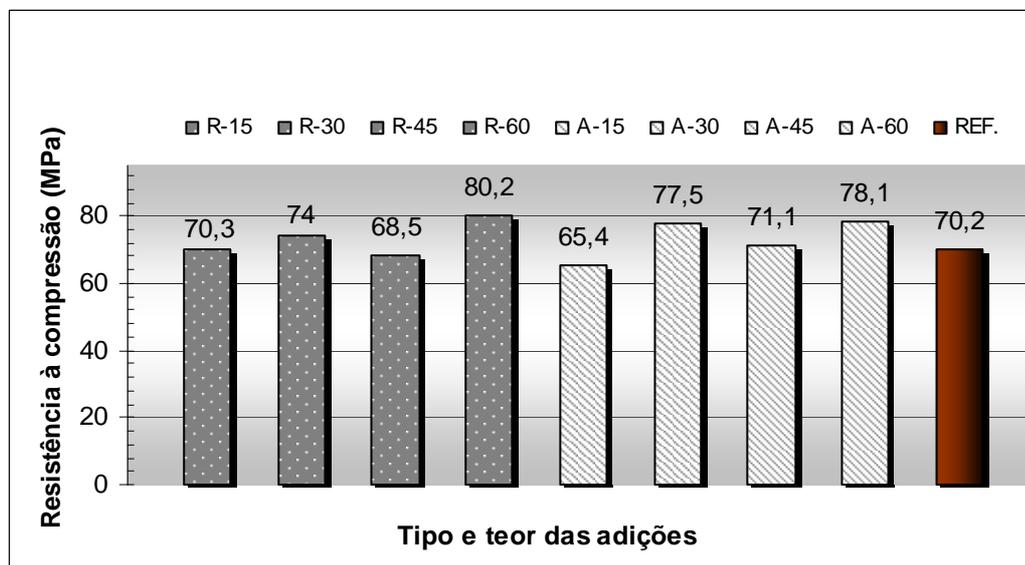


Figura 4.1 – Resistência à compressão de acordo com o tipo e teor da adição.

De acordo com os resultados obtidos para o ensaio de resistência à compressão, constata-se que os maiores valores foram observados para os compósitos que possuem a maior adição de retardante, independente do tipo de adição utilizada. Este acréscimo de resistência deve-se, provavelmente, ao maior empacotamento dos grãos do compósito, onde a adição pode ter atuado como um filer.

No estudo de Gorninski et al. (2007), os valores encontrados para a resistência à compressão com 13% de resina poliéster ortoftálica virgem (mesma viscosidade da resina de PET) e 8% de cinza volante foram similares aos encontrados neste estudo. A autora obteve o valor de 72,5 MPa, similar ao valor do compósito de referência deste estudo, o qual apresentou resistência de 70,2 MPa. Conforme os autores aumentaram os teores de cinza volante na composição do PC, a resistência aumentou para 86,8 MPa, neste caso, com 20% de cinza volante em relação à massa do agregado. Desta mesma maneira, os valores de resistência mecânica encontrados neste estudo para os compósitos com 60% de adição de retardante também foram superiores ao compósito referência, sendo 80,2 MPa e 78,1 MPa, para os compósitos com retardante resíduo e para os compósitos com

retardante comercial, consecutivamente. Desta forma, sugere-se que as adições contribuíram para o aumento do desempenho mecânico em relação à resistência à compressão por proporcionarem ao conjunto um maior empacotamento dos grãos, confirmando o efeito filer das adições nas composições.

Deste modo, observa-se que os compósitos com resina poliéster reciclada a partir do PET comportaram-se de forma similar aos compósitos com resina poliéster virgem, sugerindo que seu uso é viável em concreto polímero. Com o uso da resina reciclada, além de obterem-se compósitos com boa resistência mecânica, pode-se colaborar para o desenvolvimento sustentável da indústria da construção civil, através da produção de materiais ecologicamente corretos e adaptados à realidade do mercado e às necessidades do meio ambiente.

Os valores de 80,2 MPa e 78,1 MPa encontrados para os compósitos com 60% de adição de retardante residuo e retardante alumina trihidratada, consecutivamente, podem ser considerados satisfatórios quando comparados aos valores encontrados por Rebeiz et al. (1991 e 1992), os quais também utilizaram a resina poliéster reciclada a partir do PET em seus experimentos. Os autores relatam terem utilizado seis diferentes composições contendo diferentes resinas comercialmente recicladas de diferentes empresas. Os valores obtidos variaram entre 42,1 MPa e 87,3 MPa no ensaio de resistência à compressão. A pesquisa concluiu que esta diferença de valores na resistência final das composições pode ser atribuída à diferença de pesos moleculares das resinas. De acordo com os autores, a preparação da resina reciclada em escala industrial certamente induz a uma maior distribuição do peso molecular quando comparadas às resinas obtidas em escala de laboratório. De acordo com Montserrat et al. (2004), as propriedades finais dos polímeros dependem diretamente dos seus pesos moleculares médios, da largura da distribuição de peso molecular, o qual normalmente é expressa através da polidispersão e também da forma desta distribuição. Desta forma, esta característica específica de cada resina utilizada poderá sugerir o comportamento mecânico final dos concretos poliméricos.

Jo et al. (2008), em sua pesquisa com a mesma porcentagem de resina poliéster reciclada a partir do PET (17%), agregado natural e 17% de filer carbonato de cálcio encontrou resultados de resistência à compressão na média de 62 MPa e para a tração na flexão, 20 MPa. Sendo assim, constatou-se que os valores

encontrados nesta pesquisa foram superiores aos observados por Jo et al. (2008), principalmente para os compósitos com 60% de adição de resíduo retardante de chamas, o qual apresentou resistência de 80,2 MPa no ensaio de resistência à compressão.

4.1.1.1 Resistência à compressão – Análise estatística

Com os dados apresentados na tabela 4.1, foi realizada a análise de variância para o conhecimento dos fatores significativos (efeito do tipo e teor da adição) na análise da resistência à compressão. Os resultados estão relacionados na tabela 4.2 e na figura 4.2.

TABELA 4.2 – Análise de variância da resistência à compressão axial.

VARIÁVEL	GLD	SQ	MQ	F	S	SIGNIFIC.
Teor de adição (A)	4	42,94969	5,94277763	7,227208	0,04073	SI
Tipo de adição (B)	2	3,952161	31,2775917	0,126358	0,883584	NS
Interação (AB)	5	23,64611	7,88204	0,376653	0,639536	NS
Erro	12	21,94312	3,45841	-	-	-

A análise estatística para a resistência à compressão mostra que somente existe significância no teor de adição de retardante ($\alpha= 0,04073$), e não no tipo de adição ($\alpha= 0,883584$) ou na interação entre os fatores ($\alpha= 0,639536$). Este fato pode ser facilmente observado na figura 4.2, onde se constata que tanto os compósitos com retardante de chamas resíduo como os compósitos com retardante comercial apresentaram um comportamento similar, e a variação entre os resultados obtidos, não se mostrou significativa.

Quanto aos teores utilizados, os dados estatísticos mostraram que a variação do percentual de adição é significativa no efeito sobre o comportamento mecânico dos compósitos. Aqueles com adição de retardante resíduo alumina de polimento com adição de 15%, por exemplo, exibiram a resistência mecânica de 70,3 MPa. Já para os compósitos com 60% de adição do mesmo retardante resíduo, o valor obtido foi 80,2 MPa, representando um aumento de aproximadamente 12% na resistência final do PC.

No caso do aditivo retardante de chamas alumina trihidratada (comercial), observa-se que os compósitos apresentaram resistência à compressão de 65,4 MPa quando produzidos com 15% deste material. No caso dos compósitos com 60% do mesmo retardante comercial, o valor obtido aumentou para 78,1 MPa, representando um acréscimo de aproximadamente 16% na resistência à compressão.

Entretanto, este aumento de resistência não se mostrou linear. O percentual de 45% de adição apresentou uma redução no seu desempenho mecânico quando comparado aos compósitos com adição de 30 e 60%, conforme se observa na figura 4.2.

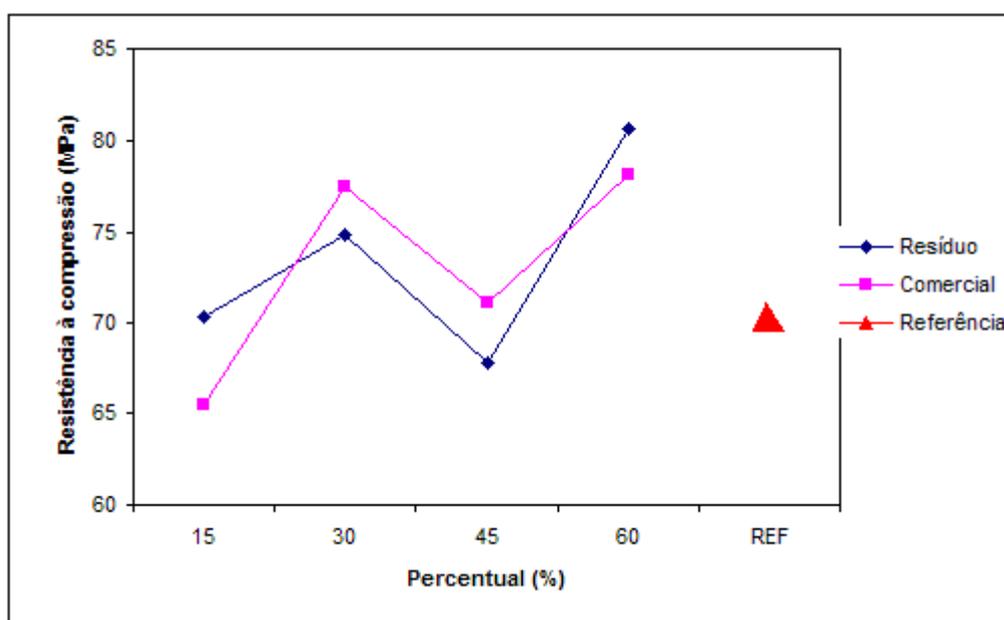


Figura 4.2 – Médias obtidas no ensaio de resistência a compressão dos compósitos com adição de resíduo, retardante comercial e amostra referência.

De acordo com a figura 4.2, constata-se que compósitos com adição dos dois tipos de retardante de chamas apresentaram um comportamento semelhante em relação à resistência à compressão. Observa-se que, mesmo com a redução da resistência mecânica nos compósitos com 45% de adição de retardante de chamas, os valores das composições apresentaram-se satisfatórios e superiores se comparados ao estudo de Jo et al. (2008), independente do tipo de adição utilizado.

Além disso, vale salientar que, apesar das adições terem sido incorporadas no PC com objetivo de retardar a sua combustibilidade, bem como reduzir a

propagação das eventuais chamas em caso de incêndio, estas adições também trouxeram benefícios à resistência mecânica do concreto polímero. Este fato sugere que este tipo de adição pode ser empregado no PC para melhorar seu desempenho mecânico além de contribuir para sua resistência ao fogo e, conseqüentemente, aumentar sua durabilidade, fator importante nas questões de sustentabilidade.

Em relação aos tipos de adição empregados, observa-se que o comportamento apresentado pelos compósitos com adição de retardante resíduo alumina de polimento apresentou-se similar aos compósitos com adição de retardante alumina trihidratada (comercial), conforme constatado na análise estatística relacionada na tabela 4.2. Desta forma, sugere-se que a adição retardante resíduo alumina de polimento pode ser utilizado no PC, pois apresenta a mesma tendência de comportamento apresentada pela alumina trihidratada, já consagrada e de vasto uso comercial.

A figura 4.3 ilustra a tendência de comportamento dos compósitos através da análise múltipla das médias dos mesmos.

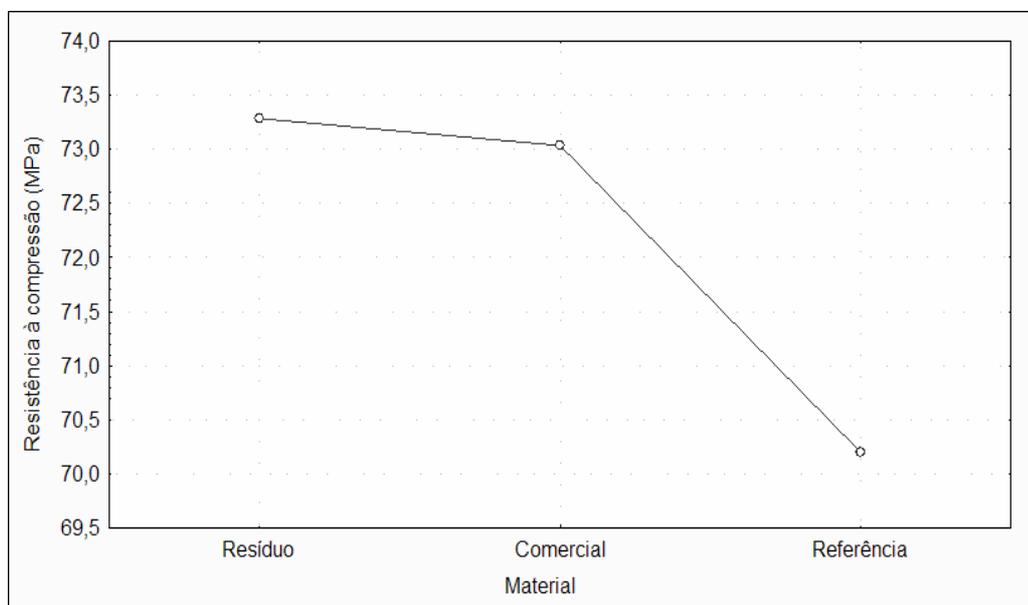


Figura 4.3 – Tendência de comportamento da resistência à compressão dos compósitos deste estudo de acordo com ANOVA.

De acordo com a análise estatística de comparação múltipla das médias, a tendência de comportamento dos compósitos deste estudo mostra que as adições

influenciaram positivamente na resistência mecânica, com incremento nesta propriedade, apesar de não ser esta a função principal das adições.

Desta forma, salienta-se a importância da utilização de um resíduo em detrimento a um material industrializado tanto pela contribuição para a vazão de um subproduto sem atual destinação, como para a criação de um compósito ecologicamente correto para o emprego na construção civil.

4.1.2 Resistência à tração na flexão – Resultados e discussão

Na tabela 4.3 e na figura 4.4 estão apresentados os três resultados parciais e as médias para os ensaios de resistência à tração na flexão, bem como o desvio padrão e os coeficientes de variação encontrados.

TABELA 4.3 - Resistência à tração na flexão – programa experimental.

CP	01	02	03	MÉDIA	S (MPa)	CV (%)
R-15	34,8	29,2	30,7	31,6	2,89	8,40
R-30	23,6	29,6	24,4	25,9	3,25	10,61
R-45	31,9	31,9	31,1	31,6	0,46	0,21
R-60	32,2	32,2	29,2	31,2	1,73	3,00
A-15	31,5	31,5	29,6	30,9	1,09	1,20
A-30	25,5	22,5	25,5	24,5	1,73	3,00
A-45	31,5	31,9	31,2	31,9	0,35	0,12
A-60	31,9	*	39,2	30,5	1,90	3,64
REF.	30,4	31,1	30,0	30,5	0,55	0,31

* falha na ruptura do corpo-de-prova

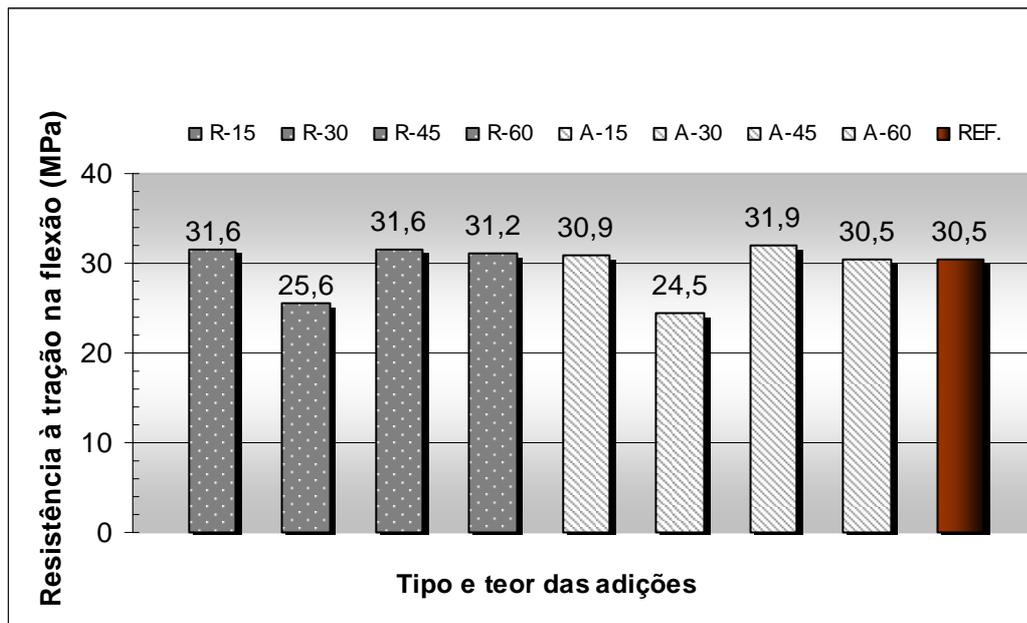


Figura 4.4 – Dados obtidos no ensaio de resistência à tração na flexão de acordo com o tipo e teor da adição.

Assim como apresentado nos resultados de resistência à compressão, os compósitos apresentaram comportamentos semelhantes independente do tipo de adição empregado neste ensaio de tração na flexão. Em geral, os valores encontrados na literatura pesquisada para esta resistência apresentam-se em torno dos 20 MPa, dependendo da composição proposta (REBEIZ, 1995; GORNINSKI et al., 2007; RODRIGUES, 2007; GORNINSKI e KAZMIERCZAK, 2008, JO et al., 2008). Observa-se, entretanto, que os valores encontrados neste estudo foram superiores aos encontrados na literatura, inclusive para os compósitos com 30% de retardante, os quais neste caso, apresentaram os menores valores para os esforços de tração na flexão.

No estudo de Gorninski et al. (2007), os compósitos com 13% da resina poliéster ortoftálica virgem (mesma viscosidade da resina de PET) e 8% de cinza volante apresentaram valores inferiores (17,9 MPa) para a resistência à tração na flexão se comparado aos resultados obtidos neste estudo. Conforme os autores foram adicionando cinza volante ao PC, a resistência de tração na flexão aumentou para 20,5 MPa, com 20% de adição deste filer. De qualquer maneira, observa-se que, no caso deste estudo, os valores apresentaram-se, na média, em 30 MPa, exceto pelos compósitos com 30% de adição de retardante, os quais mostraram

uma resistência mecânica aproximadamente 15% inferior. Apesar deste fato, nota-se que, mesmo demonstrando 15% a menos de resistência à tração na flexão, tanto os compósitos com adição de retardante resíduo alumina de polimento quanto os PC com adição de retardante comercial obtiveram resultados superiores aos encontrados na literatura pesquisada (REBEIZ, 1995; GORNINSKI et al., 2007; GORNINSKI e KAZMIERCZAK, 2008, JO et al., 2008).

Bignozzi et al. (2000) desenvolveram um estudo com concreto polimérico composto por resina poliéster ortoftálica, agregado areia natural, carbonato de cálcio e resíduos poliméricos para utilização como filer. Neste estudo, os autores obtiveram valores similares aos apresentados nesta pesquisa, variando entre 25 e 31 MPa, conforme o tipo de material polimérico utilizado como filer. De qualquer maneira, vale salientar que, no caso do presente estudo, além de tratar-se de uma composição com uso de uma resina reciclada, a qual colabora para o desenvolvimento de materiais ecologicamente corretos para a indústria da construção civil, os compósitos ainda apresentam uma resistência à ação do calor e do fogo, propriedade deficitária dos concretos poliméricos.

4.1.2.1 Resistência à tração na flexão – Análise estatística

A tabela 4.4 apresenta os resultados originados na análise de variância onde puderam ser conhecidos os fatores significativos na propriedade de resistência à tração na flexão.

TABELA 4.4 – Análise de variância da resistência à tração na flexão.

VARIÁVEL	GLD	SQ	MQ	F	S	SIGNIFIC.
Teor de adição (A)	4	14,25844	0,35434029	40,23939	0,001735	SI
Tipo de adição (B)	2	0,631285	9,53142357	0,066232	0,936588	NS
Interação (AB)	5	0,646493	0,21549769	0,596872	0,894872	NS
Erro	12	8,713628	1,002373	-	-	-

A figura 4.5 ilustra o comportamento dos compósitos com adição de retardante resíduo e retardante comercial, bem como o compósito referência no ensaio de resistência à tração na flexão.

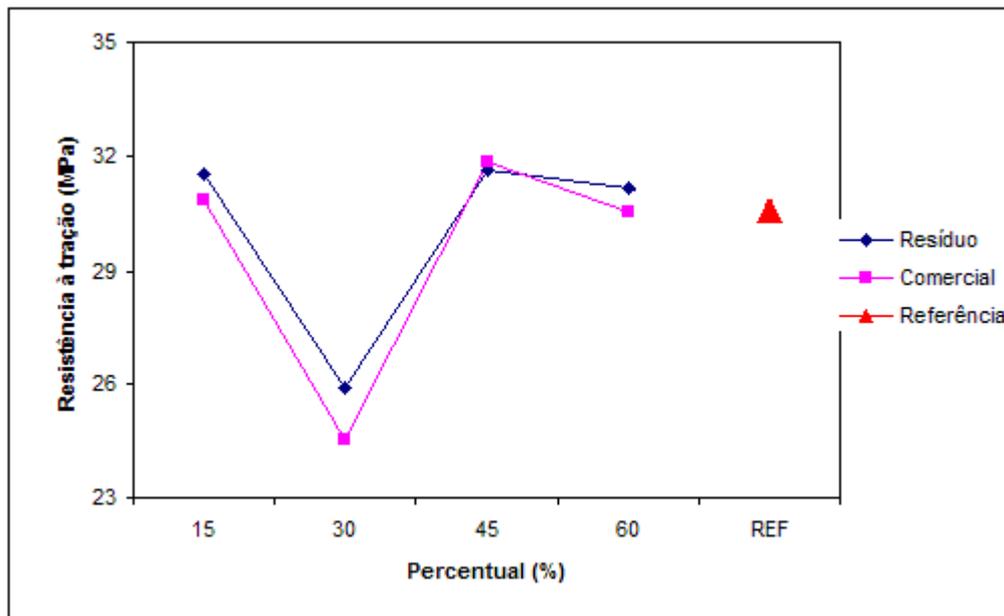


Figura 4.5 – Médias observadas no ensaio de resistência à tração na flexão dos compósitos com adição de resíduo, retardante comercial e amostra referência.

A análise estatística apresentada na tabela 4.4 indica que há diferenças significativas entre os teores das adições utilizadas ($\alpha = 0,001735$), porém demonstra que não há significância quanto ao tipo de adição utilizado ($\alpha = 0,936588$), bem como na interação entre estes fatores ($\alpha = 0,894872$). Este comportamento também pode ser notado no caso da resistência à compressão dos compósitos, conforme explanado no item 4.1.1.

Conforme se observa na figura 4.5, as duas adições de retardantes de chama utilizadas, tanto o resíduo alumina de polimento quanto o retardante comercial (alumina trihidratada) apresentaram um comportamento semelhante, sem muita variação entre os teores, exceto no teor de 30%. Por este motivo, acredita-se que a análise de variância tenha apresentado significância quanto ao teor de adição empregado, independente do tipo de adição utilizado.

Desta forma, e tendo-se em vista a similaridade de comportamento apresentada pelos compósitos com os dois diferentes tipos de adição, sugere-se que o retardante resíduo alumina de polimento possa ser utilizado em substituição ao retardante comercial alumina trihidratada, mantendo a eficiência do mesmo, no que diz respeito ao comportamento mecânico do PC.

4.2 Ensaios de combustibilidade

4.2.1 Ensaio de resistência ao calor – Resultados e discussão

Após ensaios preliminares para a determinação das temperaturas limites de exposição dos compósitos neste estudo apresentado no item 3.2.2.1, os corpos-de-prova foram submetidos às temperaturas de 125°C, 225°C e 325°C, sendo ensaiadas duas amostras de cada composição para cada temperatura. Cada duas amostras de cada composição (R15, R30, R45, R60, A15, A30, A45, A60 e REF.) foram mantidas em cada uma das temperaturas por uma hora. Após serem retirados, os corpos-de-prova foram colocados em sala climatizada por 72 horas e então avaliados no ensaio de resistência à tração na flexão. A tabela 4.5 e a figura 4.6 apresentam as médias obtidas neste ensaio de resistência mecânica para cada composição após permanência em forno nas temperaturas supracitadas. A figura 4.6 apresenta ainda a média obtida para o ensaio de resistência à tração na flexão para os compósitos não submetidos ao forno, apenas mantidos em sala climatizada, os quais foram denominados, na legenda, como tração na flexão ambiente.

TABELA 4.5 – Médias obtidas para a resistência à tração na flexão de cada composição após as amostras serem submetidas às temperaturas de 125°C, 225°C e 325°C – programa experimental.

CP	MÉDIA EM TEMP. AMBIENTE	MÉDIA À 125°C	MÉDIA À 225°C	MÉDIA À 325°C	Perda de Ft da temperatura ambiente para 325°C (%)
R-15	31,6	31,1	20,8	18,7	40,8
R-30	25,9	29,2	22,5	22,9	11,5
R-45	31,6	32,6	24,7	21,4	32,2
R-60	31,2	34,5	29,1	23,0	26,3
A-15	30,9	31,5	25,7	20,4	33,9
A-30	24,5	31,5	26,8	17,2	29,8
A-45	31,9	28,9	27,3	25,9	18,8
A-60	30,5	35,2	27,0	22,8	25,2
REF.	30,5	29,2	22,3	16,3	46,5

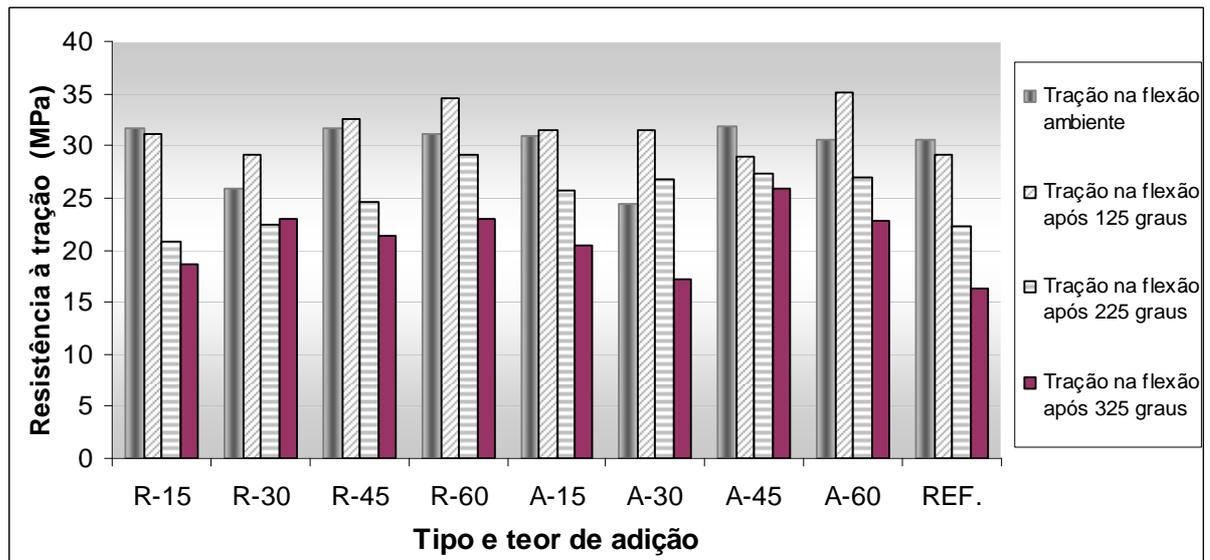


Figura 4.6 – Médias obtidas no ensaio de resistência tração na flexão dos compósitos com adição de resíduo, retardante comercial e amostra referência antes e após permanência em forno nas temperaturas de 125, 225 e 325°C.

De acordo com a tabela 4.5 e a figura 4.6, observa-se que os compósitos R30, R45, R60, A15, A30 e A60 apresentaram um aumento na resistência à tração na flexão após terem sido expostos à temperatura de 125°C por 1 hora. Sugere-se esta temperatura tenha submetido as amostras a um processo de pós-cura, o que geralmente favorece o aumento da resistência dos polímeros. Esta conclusão também foi apresentada na pesquisa de Pinto et al. (2005) o qual observou que a exposição térmica de seus compósitos poliméricos, em estufa de circulação forçada de ar operando a 110 °C em tempos curtos (até 4 dias), promoveu aumentos na resistência mecânica, os quais foram atribuídos a reações de pós-cura⁴.

Os fabricantes de resinas poliésteres insaturadas sugerem que o processo de pós-cura nos compósitos deva ser feito, via de regra, à temperatura de 60 a 80°C (ARAASHLAND, 2008; REICHHOLD, 2004). Esta especificação dos fabricantes aplica-se à resina quando utilizada de forma pura, sem agregados, diferente do caso do PC. Neste estudo, os elementos inorgânicos, incluindo agregado, filler e adições, elevam a temperatura de pós-cura dos compósitos. De qualquer maneira, observa-se que na temperatura de 125 °C, este processo de ganho de resistência mecânica ocorreu somente nos compósitos com adição de retardante, pois o mesmo manteve a temperatura dos compósitos reduzida, tornando a condição ideal para que

ocorresse a pós-cura nestes casos. Este fato não ocorreu no compósito referência, o qual apresentou perda de resistência já após a exposição à 125°C.

A partir da temperatura de 225°C constata-se que a perda da resistência mecânica inicia-se, apresentando uma perda ainda maior na temperatura de 325°C. Observando a tabela 4.5, exceto pelos compósitos R30 e A45, nota-se que a perda de resistência mecânica aumenta nas amostras que apresentam menores quantidades de retardante de chamas, tanto no caso do retardante resíduo, como no caso do retardante comercial. Sugere-se que esta redução considerável da perda de resistência mecânica à temperatura de 325°C deva-se à volatilização do aglomerante polimérico, maior responsável pelo desempenho mecânico dos compósitos, entretanto o material mais suscetível à ação do calor.

Além disso, sugere-se que as adições de retardante de chamas agregaram aos compósitos uma resistência maior frente à ação do calor, especialmente quando comparados ao compósito referência.

De qualquer maneira, vale salientar que, apesar das perdas de resistência à tração na flexão ocorridas após a submissão das amostras à temperatura de 325°C, os valores remanescentes, após permanência em forno, encontram-se próximos aos valores apresentados nos estudos consultados (REBEIZ, 1995; GORNINSKI et al., 2007; RODRIGUES, 2007; GORNINSKI e KAZMIERCZAK, 2008, JO et al., 2008), salientando-se que os mesmos não foram submetidos ao calor nestas pesquisas.

4.2.1.1 Ensaio de resistência ao calor – Análise estatística

Os dados da análise estatística, cujos resultados foram apresentados no item 4.2.1, estão demonstrados na tabela 4.6 e nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9. Os resultados foram analisados quanto à influência do teor e do tipo de adição nos compósitos utilizados no estudo, bem como quanto às temperaturas as quais as amostras foram submetidas. Além disso, avaliou-se a interação entre as variáveis acima listadas, a fim de conhecerem-se os fatores significativos para o comportamento dos compósitos neste ensaio.

⁴ **PÓS-CURA** Segunda cura ao qual o polímero é submetido, em uma temperatura alta, para aumentar propriedades específicas como resistência, impermeabilização, entre outras. (<http://www.whitfordww.com.br/glossary.html>, acessado em abril/2009).

TABELA 4.6 – Análise de variância da resistência à ação do calor, conforme dados apresentados na tabela 4.5.

VARIÁVEL	GLD	SQ	MQ	F	S	SIGNIFIC.
Teor de adição (A)	3	118,240	39,413	10,924	0,000	SI
Tipo de adição (B)	1	11,455	11,455	3,175	0,081	NS
Temperatura (C)	3	1021,571	340,524	94,380	0,000	SI
Interação (AB)	3	6,127	2,042	0,566	0,640	NS
Interação (AC)	9	153,228	17,025	4,719	0,000	SI
Interação (BC)	3	30,289	10,096	2,798	0,050	NS
Erro	49	176,793	3,608	-	-	-

De acordo com a tabela 4.6, os resultados indicam que os fatores variação da temperatura, do teor de adição e a interação entre estes fatores exerceram influência sobre as composições em estudo ($\alpha= 0,000000$) no que se refere ao ensaio de resistência ao calor. Os tipos de adição de retardante de chamas inseridos nos compósitos não mostraram ser influentes neste ensaio. Além disso, as interações entre os fatores, tipo de adição e temperatura e tipo de adição e teor de adição não se mostraram significativos no comportamento das amostras.

As figuras 4.7 e 4.8 demonstram o comportamento dos compósitos com adição de retardante de chamas resíduo e retardante comercial consecutivamente, em todas as temperaturas trabalhadas e sem exposição ao calor, aqui denominado ambiente.

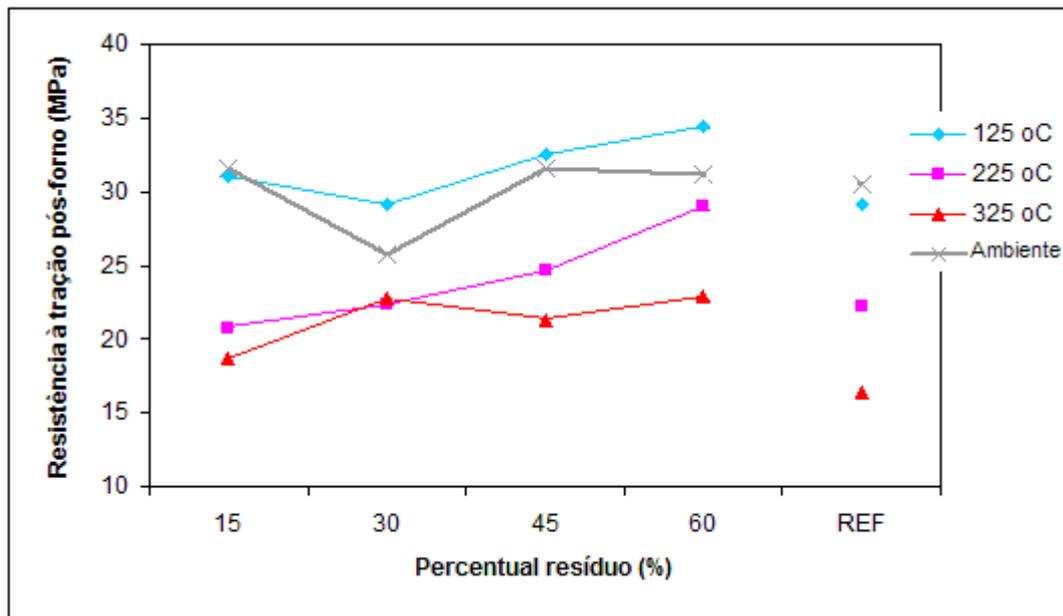


Figura 4.7 – Médias obtidas no ensaio de resistência tração à flexão dos compósitos com adição de retardante de chamas resíduo e amostra referência após permanência em forno nas temperaturas de 125, 225 e 325°C, bem como em temperatura ambiente.

Através da figura 4.7, verifica-se que, com relação ao PC com retardante resíduo, ocorreu um aumento de resistência mecânica referente ao processo de pós-cura, principalmente nos compósitos com maior teor de adição: 30, 45 e 60%. Desta forma, e quando comparado com o comportamento do compósito referência, nota-se que o retardante resíduo apresentou influência importante na proteção dos compósitos frente ao calor, visto que, sem adição de retardante, o mesmo perdeu resistência, como já era esperado. Este fato ocorreu também em pesquisa de Browne et al. (1975), onde os autores expuseram amostras de concreto polimérico a longos períodos de exposição a altas temperaturas e concluíram que o limite seguro, sem perdas de resistência, seria em torno de 60°C e em caso de exposição contínua. Temperaturas entre 100 e 120°C seriam aceitáveis para períodos curtos, ou poderiam apresentar perda de resistência mecânica.

Davies et al. (2006) testaram a influência da temperatura em painéis de plástico reforçado com fibras de vidro, produzidos com resina fenólica, e os submeteram as temperaturas de 60, 90, 120, 150, 200 e 250°C. Da temperatura ambiente para a temperatura de 250°C, a perda de resistência mecânica ficou na ordem de 91%. De acordo com este estudo que incluía um comparativo com um

modelo numérico de comportamento deste tipo de compósitos, os autores comprovaram que ocorreu uma concordância entre os resultados obtidos dos ensaios e os resultados calculados. No caso desta pesquisa, a perda de resistência mecânica não foi tão expressiva, pois os compósitos apresentam uma quantidade maior de elementos inorgânicos, agregado e filler, que conferem a eles uma maior eficiência frente à ação do calor.

Nesta pesquisa, com base nos dados apresentados na tabela 4.5, observa-se que o compósito referência apresentou uma perda de 46,5% na sua resistência mecânica à temperatura de 325°C, quando comparado com o resultado obtido em temperatura ambiente. Em relação às composições com o retardante resíduo, a menor perda de resistência mecânica foi observada para o compósito R30, o qual sofreu um decréscimo de apenas 11,5% na sua resistência. Sugere-se que este fato possa ser devido a sua ausência de poros maiores do que 10µm (figuras 4.16 e 4.17), os quais seriam responsáveis pela condução do calor ao interior da estrutura, enfraquecendo-a. Entretanto, observa-se que a maior perda de resistência mecânica observada nos compósitos com adição de retardante resíduo foi apresentada pelo compósito com 15% de adição. De qualquer maneira, o compósito R15 teve uma perda de resistência ainda inferior à apresentada pelo compósito referência, o que comprova a eficiência da adição do retardante resíduo para o fim proposto.

A figura 4.8 apresenta um gráfico comparativo entre o comportamento do PC com adição de retardante comercial nas três temperaturas estudadas em comparação com o seu comportamento em temperatura ambiente.

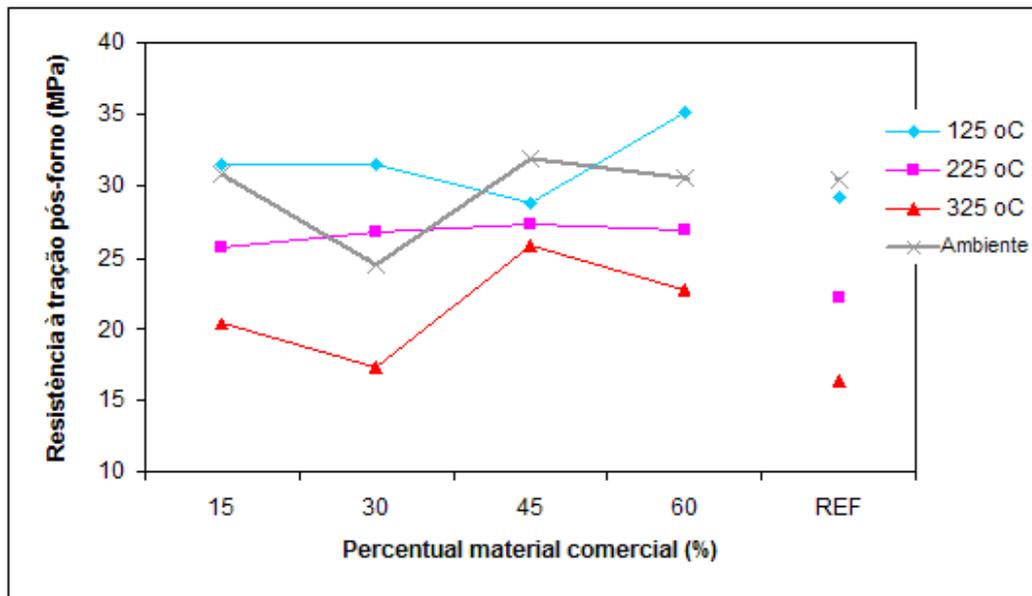


Figura 4.8 – Médias obtidas no ensaio de resistência tração na flexão dos compósitos com adição de retardante comercial e amostra referência após permanência em forno nas temperaturas de 125, 225 e 325°C, bem como em temperatura ambiente.

Conforme comprovado pela análise estatística, o tipo de adição de retardante de chamas, resíduo ou comercial, não se mostrou significativo. Desta forma, observa-se que ambas as adições apresentaram um comportamento semelhante frente à ação do calor, principalmente quando comparadas ao compósito referência. No caso do retardante comercial, exceto pelo teor de 45% de adição, as outras composições também apresentaram um acréscimo de resistência mecânica após serem submetidas à temperatura de 125°C, como foi o caso dos compósitos com adição de retardante resíduo.

Conforme ocorrido com o PC com adição de retardante resíduo, os compósitos com 15% de adição de retardante comercial também apresentaram a maior perda de resistência mecânica, o que confirma a significância apresentada pela análise estatística em relação à influência dos teores de retardante de chamas adicionados aos compósitos. Porém, conforme também ocorrido com a adição retardante resíduo, a perda de resistência do A15 (33,92%) também foi inferior à perda do compósito referência, o qual apresentou 46,5% de perda em relação ao seu comportamento sem submissão ao calor.

A figura 4.9 mostra, segundo os resultados obtidos pela comparação múltipla das médias, a tendência de comportamento geral dos compósitos frente à ação do calor, onde a análise utiliza como base para cálculo as médias obtidas neste ensaio entre todos os compósitos, independente do tipo ou teor de adição empregado.

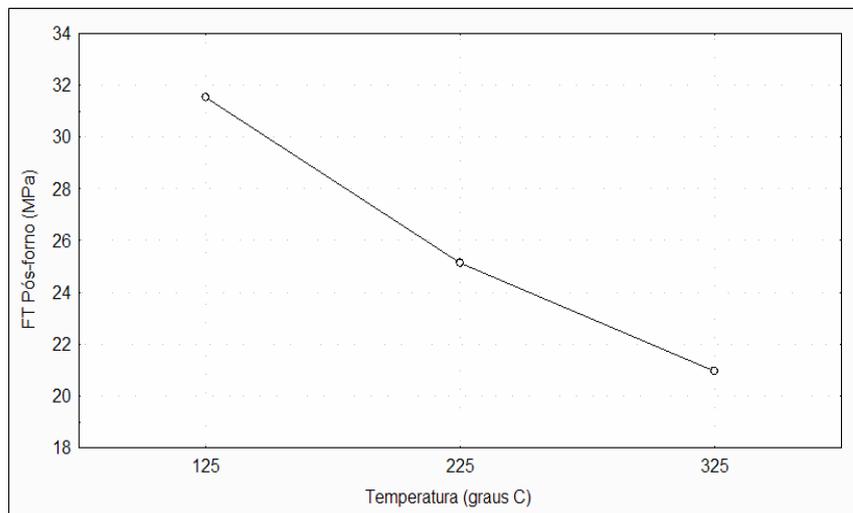


Figura 4.9 – Tendência de comportamento da tração na flexão dos compósitos após a submissão às temperaturas de 125, 225 e 325°C obtida na análise estatística.

De forma geral, a figura 4.9 demonstra que a resistência mecânica diminui com o aumento da temperatura, fato também concluído na pesquisa de Rebeiz (1995). Neste estudo, onde o autor também utilizou a resina reciclada a partir do PET, areia e cinza volante, os corpos-de-prova foram submetidos às temperaturas de -10°C, 25°C e 60°C. O autor observa que, no aumento da temperatura de 25 para 60°C, a resistência à compressão dos compósitos sem nenhuma adição de retardantes apresentou um decréscimo de 40%, o que comprova a importância das adições de retardantes de chamas nas composições com resinas poliméricas.

4.2.1.2 Ensaio de resistência ao calor – Aspecto físico após exposição ao calor

Além dos fatores de resistência mecânica medidos neste ensaio de resistência ao calor, o aspecto físico superficial das amostras também apresentaram diferenças consideráveis após terem sido mantidas no forno. As figuras 4.10 (a), (b), (c), (d) mostram, nesta ordem, as amostras antes de ir ao forno, depois de submetidas à temperatura de 125°C, após 225°C e após 325°C.

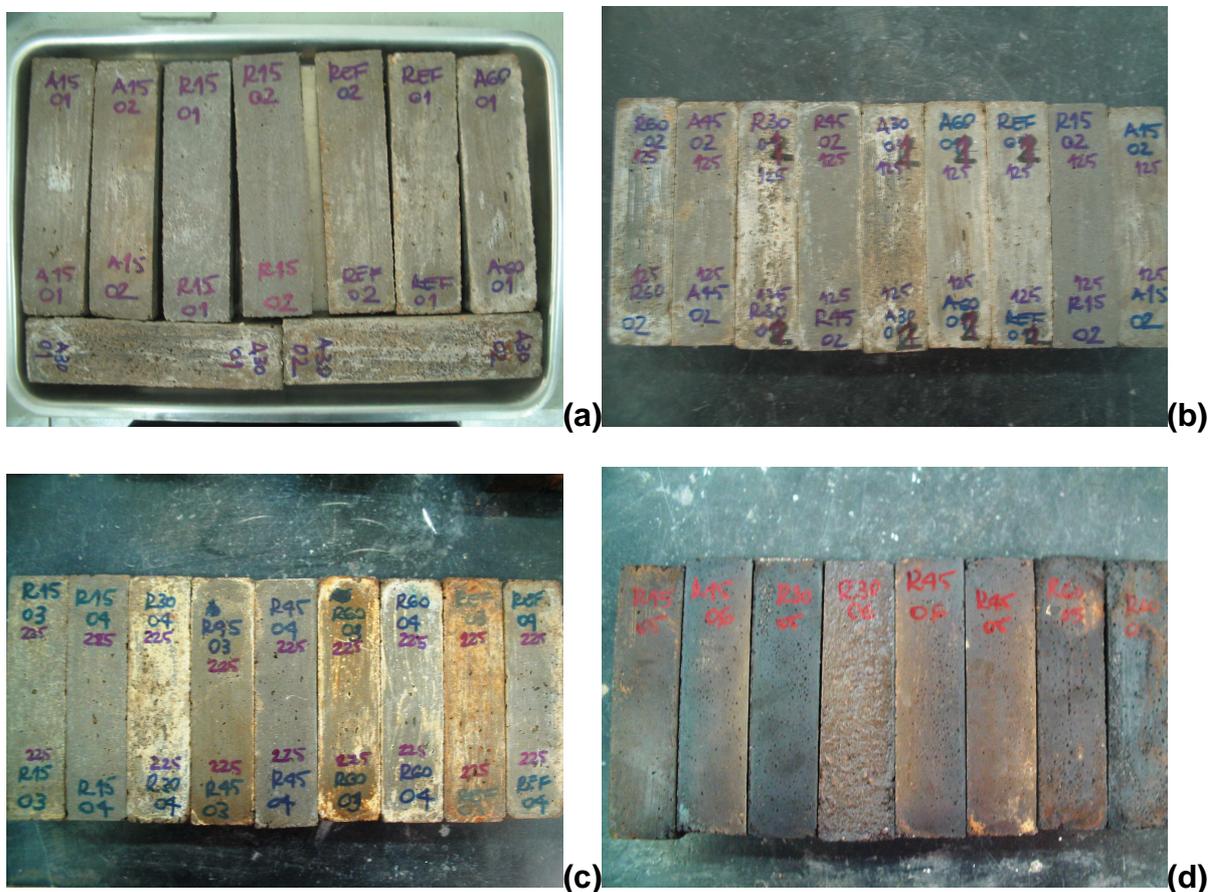


Figura 4.12 – Aspecto físico dos compósitos com adição de retardante resíduo, retardante comercial e amostra referência antes (a) e após permanência em forno nas temperaturas de 125°C (b), 225°C (c) e 325°C (d).

De acordo com a figura 4.10, é possível observar que, em relação às amostras antes de ir ao forno, independente do tipo de adição ou sem ela, no caso da amostra referência, as amostras que foram submetidas às temperaturas de 125°C e 225°C, aparentemente, não apresentaram sinais de degradação ou queima. As amostras apresentadas na figura 4.10 (d), em compensação, apresentaram sinais de queima, tendo sua superfície escurecida e parte de suas bordas consumidas, com aparência de desgastadas, como se pode observar em detalhe na figura 4.11. Durante o ensaio, somente os corpos-de-prova que ficaram no forno a 325°C apresentaram liberação de fumaça.

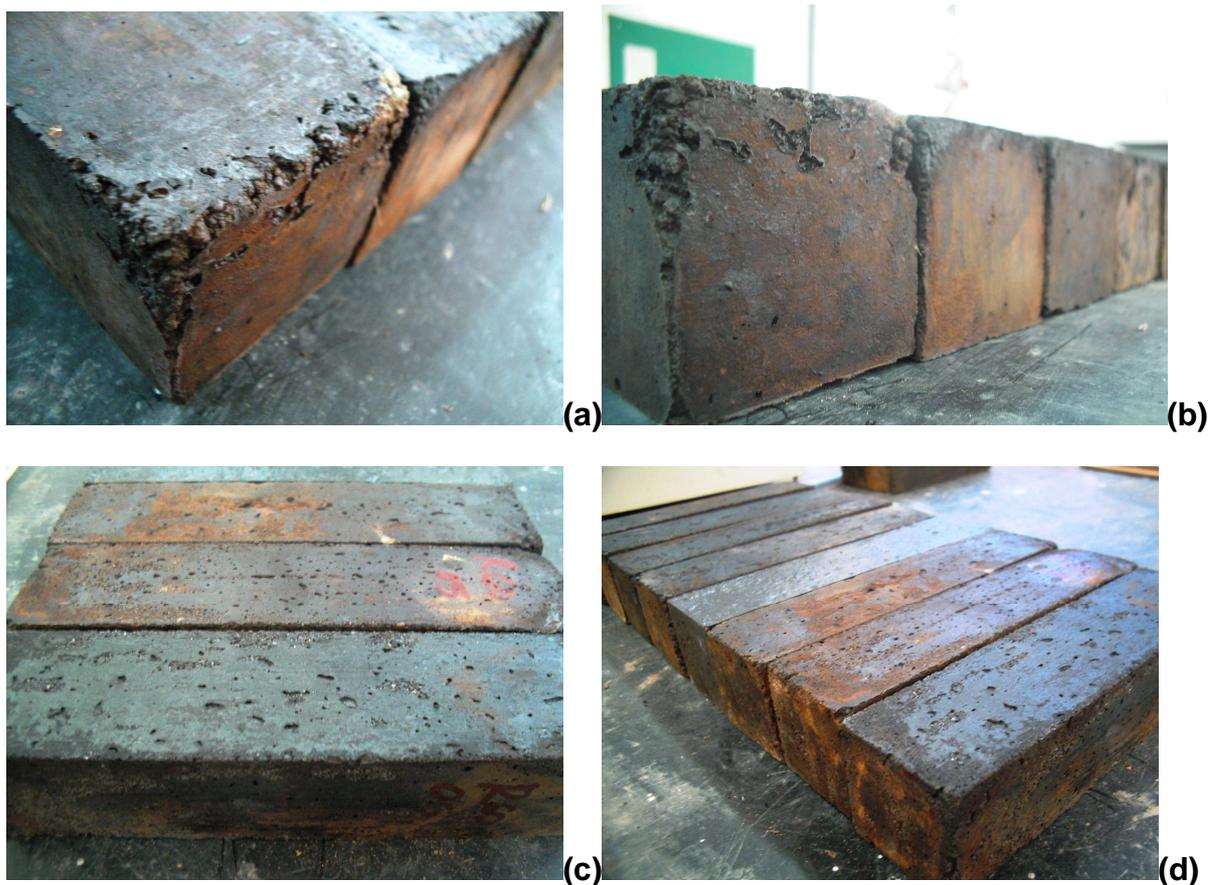


Figura 4.11 – Aspecto físico dos compósitos após permanência em forno nas temperaturas de 325°C (a), (b), (c) e (d).

Todas as amostras, independente do tipo ou teor de adição apresentaram algum tipo de queima nas bordas (figura 4.11 (a) e (b)) e superfície com “buracos” (figura 4.11 (c) e (d)), o qual provavelmente deve-se à volatilização da resina concentrada em alguns pontos. Notou-se, também, que as amostras mais queimadas, com aspecto mais escurecido, foram os compósitos referência, sem adições de retardante.

Desta forma, sugere-se que ambos os retardantes adicionados ao PC, independente do tipo, contribuíram para a preservação dos compósitos, tanto na manutenção da sua resistência mecânica após submissão ao calor, como no aspecto físico, mantendo um pouco mais a integridade da estrutura.

4.2.2 Ensaio de propagação de chama – Resultados e discussão

Primeiramente, para uma análise preliminar do comportamento do aglomerante polimérico em contato com o fogo, submeteu-se uma amostra moldada somente com resina pura, sem qualquer adição de agregado, filer ou retardante de chamas ao ensaio de contato com a chama no equipamento apresentado no item 3.3.2.2. A figura 4.12 mostra a reação da amostra após 20 segundos em contato com a chama.



Figura 4.12 – Ensaio de propagação da chama em andamento em uma amostra de resina reciclada a partir do PET pura.

A amostra de resina pura entrou em ignição nos primeiros 20 segundos, mantendo a propagação da sua chama até o consumo final de todo o corpo-de-prova. A figura 4.12 demonstra que a altura da chama produzida é maior que o dobro da altura da amostra, comprovando o seu alto poder de flamabilidade, pois mesmo após o afastamento da chama, o fogo manteve sua propagação pela amostra.

Logo após, os compósitos referência (compostos por agregado e filer, sem adição de retardantes de chama) e os PC com as duas adições sugeridas neste estudo, retardante residuo alumina de polimento e retardante comercial alumina trihidratada foram submetidos ao mesmo ensaio. A tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos para o ensaio de propagação de chamas para estes compósitos, em segundos. Conforme item 3.3.2.2, as amostras foram expostas por 20 segundos à chama, e então afastadas para a contagem dos tempos de propagação da chama formada. No decorrer do ensaio, observou-se que, para a maioria dos compósitos, a primeira aplicação da chama não foi suficiente para formação de uma chama concisa, duradoura. Desta forma, a tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos para as três etapas do ensaio, porém, para que fossem obtidos dados mais homogêneos, a média apresentada nesta tabela corresponde aos tempos medidos na segunda e terceira etapas.

TABELA 4.7 – Tempo de propagação de chama, em segundos, nos compósitos.

CP	1ª etapa	2ª etapa	3ª etapa	MÉDIA EM SEGUNDOS	S (s)	CV (%)
R-15	4	9	9	9	0	0
R-30	2	5	6	5,5	0,71	0,5
R-45	4	8	9	8,5	0,71	0,5
R-60	1	3	4	3,5	0,71	0,5
A-15	1	7	12	9,5	3,53	12,5
A-30	1	4	5	4,5	0,71	0,5
A-45	0	3	6	4,5	2,12	4,5
A-60	0	2	3	2,5	0,71	0,5
REF.	0	23	24	23,5	0,71	0,5

Observa-se que, tanto os compósitos com a adição do retardante resíduo como os compósitos com retardante comercial reduziram consideravelmente o tempo de propagação de chamas das amostras, independente do teor utilizado, quando comparados com o compósito referência. Do corpo-de-prova referência para o menor teor de adição, 15%, observa-se que a redução foi de aproximadamente 60% do tempo de propagação da chama, o que comprova a eficácia e a relevância do uso das adições à base de alumínio nos compósitos poliméricos.

Além disso, diferente da amostra produzida com a resina pura, fica comprovado que o concreto polimérico é um material combustível, mas não

inflamável, pois o fogo se extingue após cessar o contato com a chama, fato também concluído na pesquisa de Marin et al. (2003). De qualquer maneira, a redução do tempo de propagação do fogo é importante para que a estrutura em chamas não seja um fator agravante para o processo de incêndio, e por consequência, auxilie no aumento do tempo de escape das vítimas.

A figura 4.13 apresenta o comportamento dos compósitos em relação ao tempo de propagação do fogo, conforme dados da tabela 4.11.

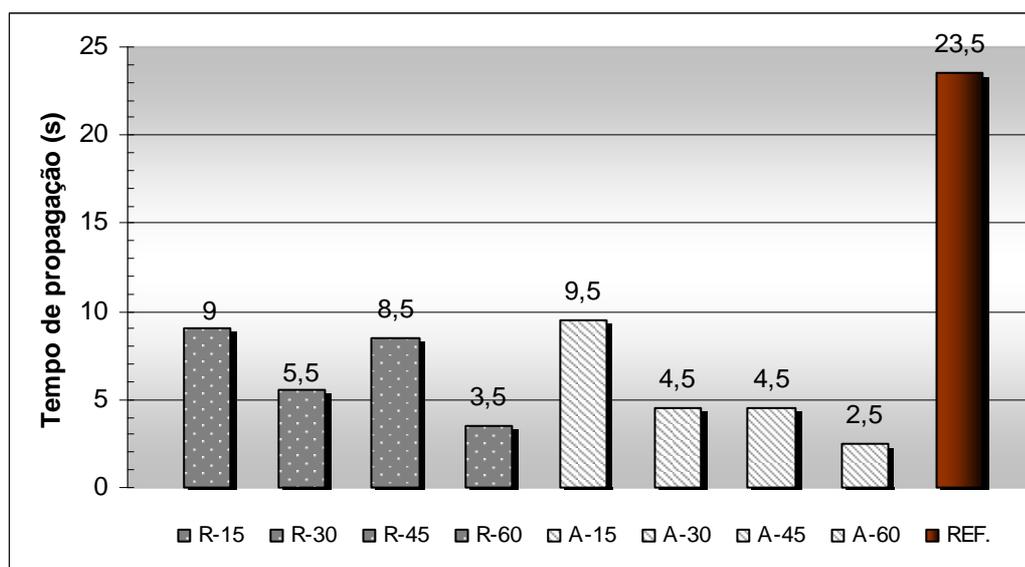


Figura 4.13 – Média de tempo de propagação de chama entre os compósitos.

Comparando o comportamento entre os compósitos com os dois diferentes retardantes de chamas, o resíduo e o comercial, constatou-se que eles apresentam uma tendência similar de reação frente ao fogo. Conforme se aumenta o teor de adição, reduziu-se o tempo de permanência da chama na amostra. Apesar da eficiência apresentada com o menor teor de adição do retardante, 15%, independente do tipo de adição empregado, observam-se que, em relação aos compósitos referência, os compósitos com adição de 60% de retardante apresentaram uma redução de, aproximadamente, 87% no tempo de propagação da chama.

A figura 4.14 apresenta os resultados referentes à resistência à compressão demonstrados no item 4.1.1 e sua relação com os tempos de propagação de chama

das composições com retardante resíduo, retardante comercial e no compósito sem uso de adições retardantes (referência).

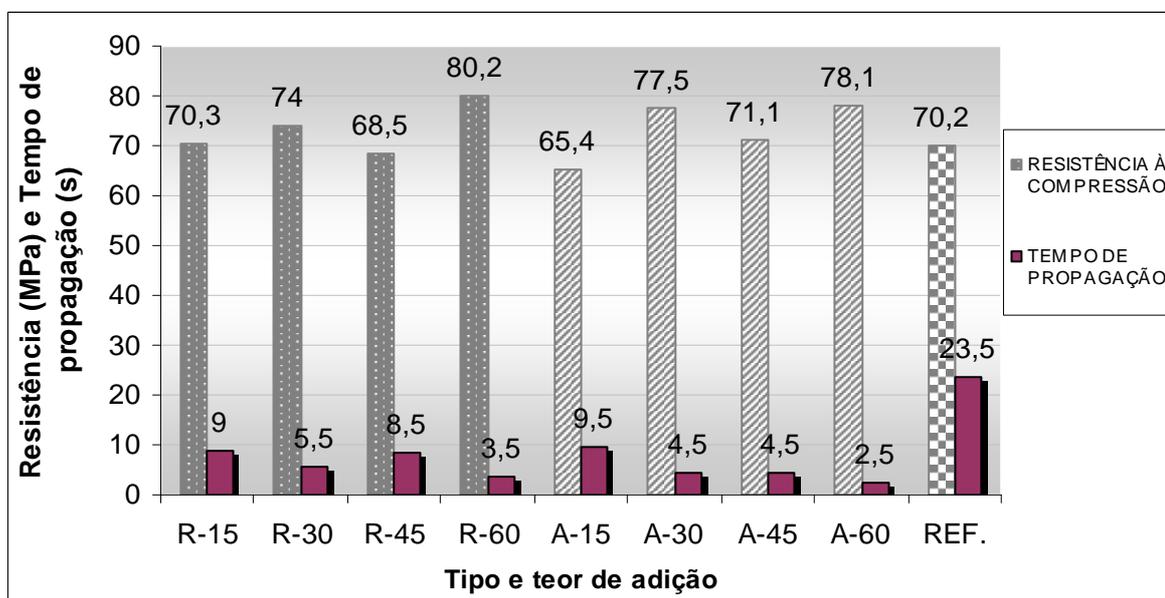


Figura 4.14 – Médias obtidas para resistência à compressão e tempo de propagação de chama para os compósitos.

Na figura 4.14 constata-se que os maiores valores obtidos para a resistência à compressão foram para os compósitos R60 e A60, os quais também apresentaram os melhores resultados em relação ao menor tempo de propagação de chama. Desta forma, sugere-se que a adição dos retardantes agiu como elementos de densificação do compósito, ou seja, como filler. Além disso, como a quantidade de aglomerante nestas composições (R60 e A60) é menor do que nos outros compósitos, acredita-se que esta redução de elemento orgânico (resina) tenha também favorecido para a redução do tempo de propagação da chama.

Finalmente, é importante salientar que, com o uso do retardante resíduo em detrimento ao uso do retardante comercial no PC, pode-se garantir ao compósito, além da eficiência frente à ação do fogo comprovada neste ensaio, um material com caráter ecológico.

4.2.2.1 Ensaio de propagação de chama – Análise estatística

A tabela 4.8 apresenta a análise estatística desenvolvida a partir dos dados obtidos na ensaio de propagação de chama, onde foram verificadas as influências dos fatores: tipo de adição e teor de adição das amostras, bem como a interação entre estes.

TABELA 4.8 – Análise de variância do ensaio de propagação de chama.

VARIÁVEL	GLD	SQ	MQ	F	S	SIGNIFIC.
Teor de adição (A)	4	78,94097	2,28125	34,60426	0,002322	SI
Tipo de adição (B)	1	3,78125	7,822917	0,483356	0,512918	NS
Interação (AB)	4	42,88764	5,33459	1,333877	0,82545	NS
Erro	20	46,9375	1,236546	-	-	-

De acordo com a análise de variância apresentada na tabela 4.8, observa-se que as duas adições utilizadas neste estudo, tanto o retardante resíduo quanto o retardante comercial, apresentaram um comportamento semelhante no ensaio de propagação de chama. Este fato comprovou-se, pois a análise estatística constatou que o tipo de adição empregado nos compósitos não se mostrou significativo no seu desempenho frente à ação do fogo.

Entretanto, na tabela 4.8, nota-se que o teor de adição de retardante tem influência significativa no aspecto de resistência térmica das amostras, conforme também demonstrado na figura 4.14. Observa-se que, quanto maior o teor de adição empregado, menor o tempo de propagação apresentado pelo compósito, ficando claro, principalmente, no caso da adição do resíduo. A figura 4.15 ilustra a tendência de comportamento de todos os compósitos ensaiados, onde foram consideradas as médias obtidas por todas as amostras, independente do tipo de adição empregado, em comparação com o comportamento apresentado pelo compósito referência, ou seja, sem adição de retardante de chamas.

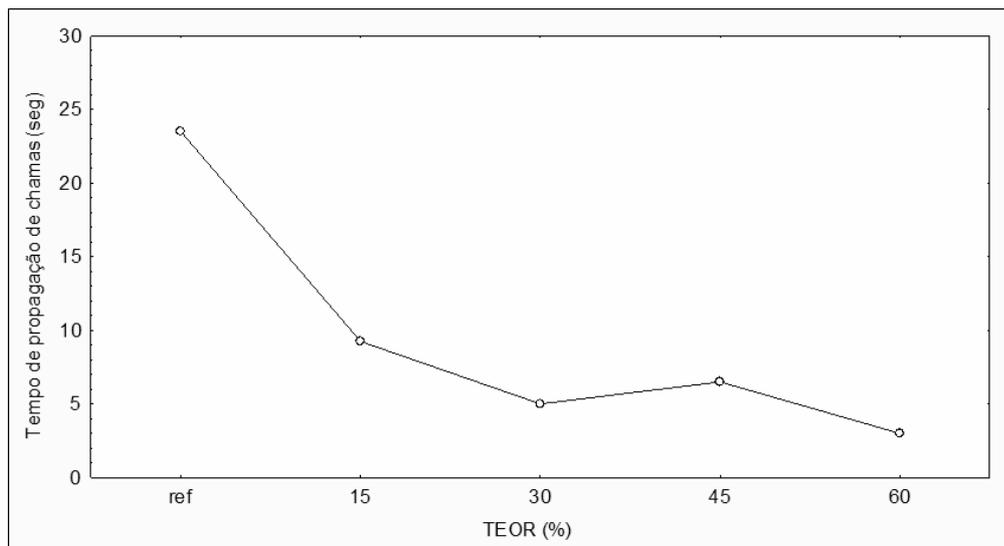


Figura 4.15 – Tendência de comportamento dos compósitos com adição em comparação com compósito referencia, através das médias obtidas nos resultados de tempo de propagação de chama.

Através da figura 4.15, fica clara a tendência de comportamento dos compósitos com a adição de retardante de chamas, o que demonstra que, o aumento da segurança das estruturas contra o incêndio e à propagação do fogo é maior com a adição de retardantes, neste caso, independente do tipo, resíduo alumina de polimento ou comercial alumina trihidratada. Além disso, observa-se que o menor teor de adição de retardante de chamas empregado, 15%, já atribuiu aos compósitos uma redução considerável na sua tendência de propagar as chamas em caso de incêndio.

Por fim, destaca-se que não foram encontrados na literatura trabalhos referentes ao uso de retardantes alternativos além dos já comercialmente utilizados. Com o uso de resíduos para este fim, além da eficiência frente à ação do fogo comprovada neste estudo, pode-se contribuir para a vazão de materiais descartados em aterros sanitários, bem como colaborar para o aumento da produção de materiais ecologicamente corretos, necessários para o desenvolvimento sustentável da indústria da construção civil.

4.3 Ensaios de microestrutura

4.3.1 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) – Resultados e discussão

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam as relações entre a distribuição do tamanho dos poros e o volume dos poros para os quatro tipos de compósitos estudados com a adição do retardante resíduo alumina de polimento em relação ao compósito referência. As figuras 4.18 e 4.19, por sua vez, demonstram estas mesmas relações supracitadas, porém para os compósitos com adição de retardante comercial alumina de polimento em relação ao compósito referência.

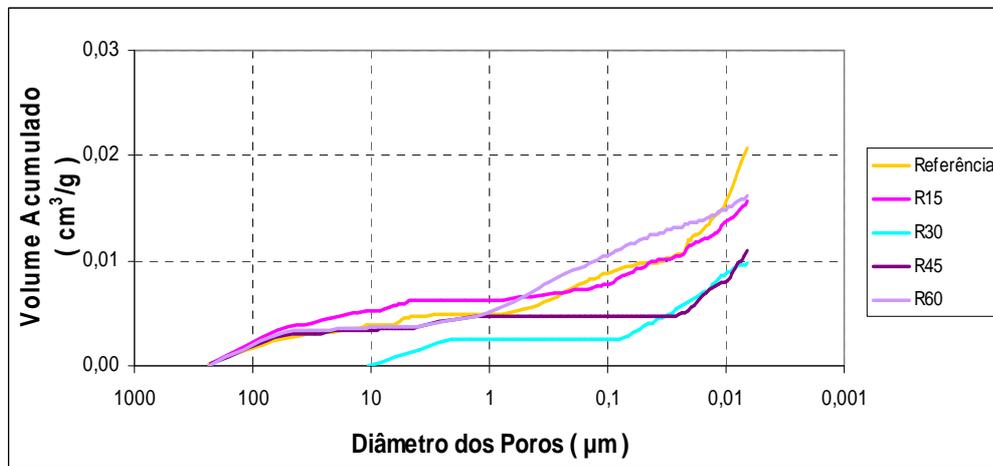


Figura 4.16 - Relação entre o diâmetro de poros e o volume acumulado obtido por PIM para compósitos com adição de resíduo alumina de polimento e compósito referência.

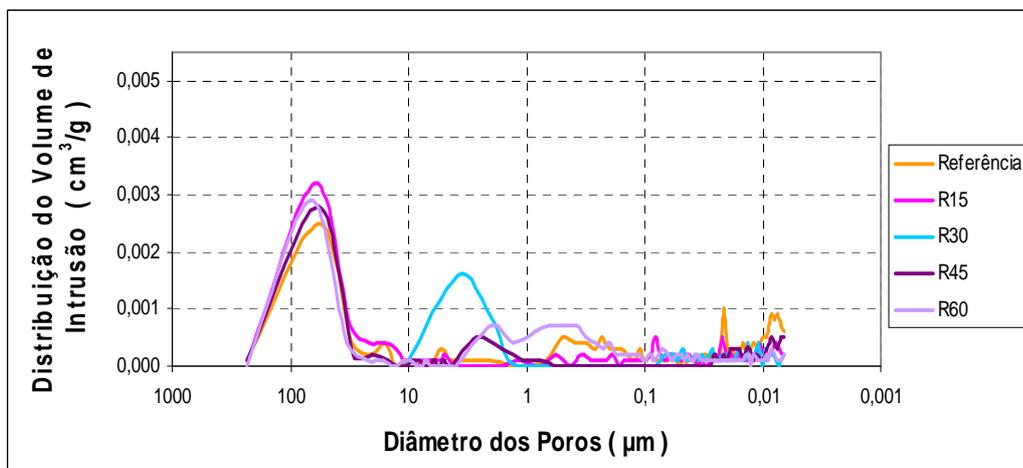


Figura 4.17 - Relação entre o diâmetro de poros e a distribuição do volume obtido por PIM para compósitos com adição de resíduo alumina de polimento e compósitos referência.

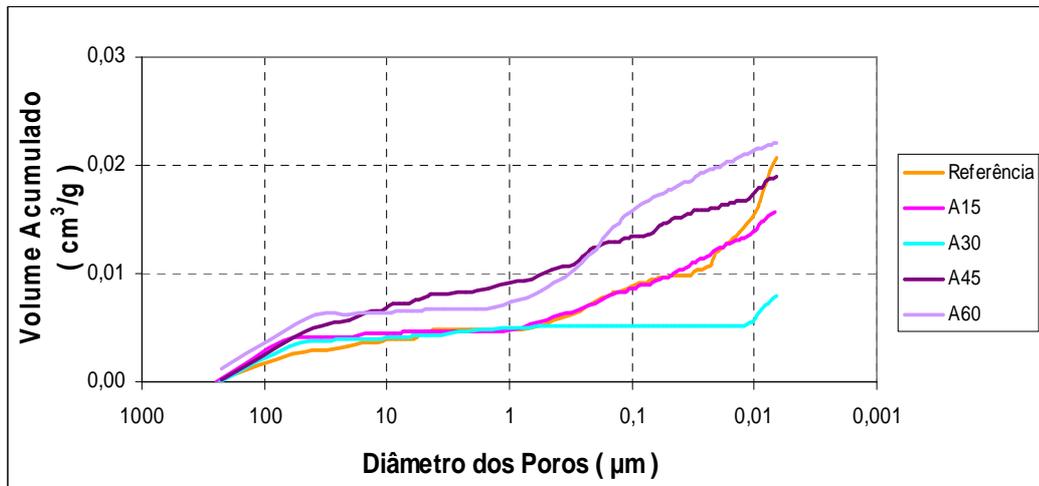


Figura 4.18 - Relação entre o diâmetro de poros e o volume acumulado obtido por PIM para compósitos com adição de alumina trihidratada e compósito referência.

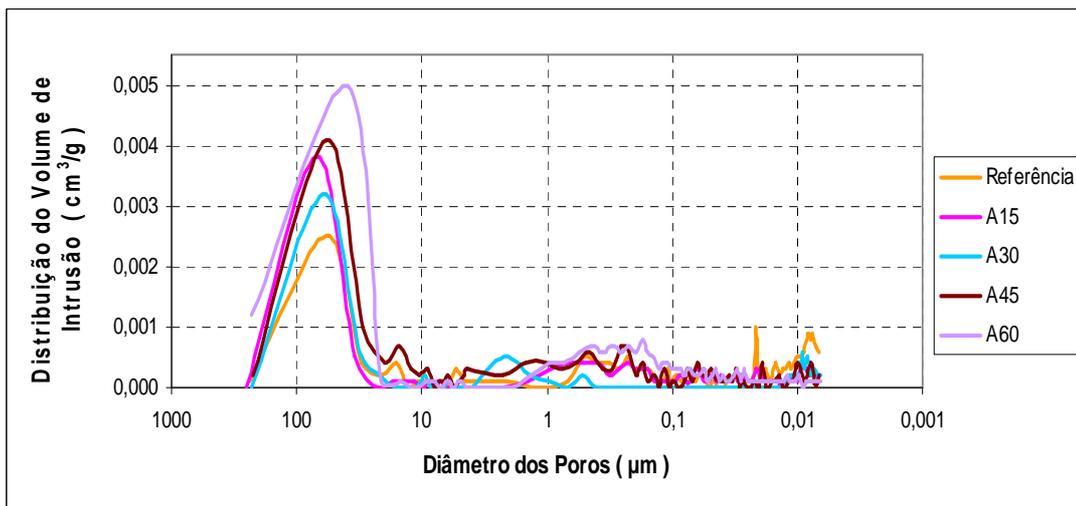


Figura 4.19 - Relação entre o diâmetro de poros e o volume acumulado obtido por PIM para compostos com adição de alumina trihidratada.

A análise de poros é um dado importante para o entendimento do comportamento mecânico e, conforme já citado no capítulo 2, é uma propriedade fundamental para o controle da maior ou menor propagação das chamas nos compósitos em situação de incêndio. A porosidade por ser um caminho para o acesso do calor ao interior das estruturas compromete-as mecanicamente.

Não foram encontrados na literatura pesquisa dados a respeito da análise da porosimetria em concretos poliméricos, provavelmente devido ao baixo teor de poros normalmente observados neste tipo de concreto. Sabe-se, porém, que a

conformação dos compósitos e a sua maior ou menor permeabilidade pode comprometer não somente sua resistência mecânica, durabilidade, além de torná-lo mais suscetível ao ataque do fogo em caso de incêndio.

Nas figuras 4.16 e 4.18, observa-se que, independente da adição empregada no compósito, as composições com 60% de adição apresentaram uma maior quantidade de volume intrudido e, portanto, maior quantidade de poros. Acredita-se que este comportamento deve-se ao fato destas composições terem, no seu total, uma quantidade menor de resina para recobrimento dos elementos inorgânicos incorporados. Isto porque a quantidade de resina foi adotada como fixa em 17% em relação à massa total do agregado + filler, independente da quantidade de adição incorporada.

De qualquer maneira, vale salientar que a quantidade de poros apresentada pelos compósitos A60 e R60 não foram suficientes para comprometer a sua resistência mecânica. Isso se comprova com os próprios resultados obtidos para os ensaios de comportamento mecânico, os quais indicaram os teores de 60% como maiores, independente do tipo de adição incorporada. Esta comprovação também pode ser observada no ensaio de propagação de chama, onde os compósitos com 60% de adição apresentaram os menores tempos de propagação do fogo.

Dentre os compósitos pesquisados, destaca-se a composição com 30% de adição de retardante resíduo, que apresentou um comportamento diferenciado dos demais compósitos, conforme observado na figura 4.16 e 4.17. Este compósito apresentou um menor volume acumulado de intrusão de mercúrio, concentrado, principalmente, nos poros de diâmetro entre 1 e 10 μ m, não apresentando, diferente dos outros compósitos, poros com diâmetros maiores que este. De acordo com os resultados apresentados no item 4.2.1, onde o compósito R30 apresentou a menor perda de resistência após exposição à 325 $^{\circ}$ C, sugere-se que deva-se ao fato deste compósito apresentar uma menor concentração de poros, e ausência de poros maiores do que 10 μ m, o que dificultaria a entrada do calor ao interior da amostra.

As figuras 4.20 e 4.21 demonstram um comparativo entre os compósitos R60, A60 e o compósito referência, na análise das relações entre a distribuição do tamanho dos poros e o volume dos poros obtidos nos ensaios de PIM.

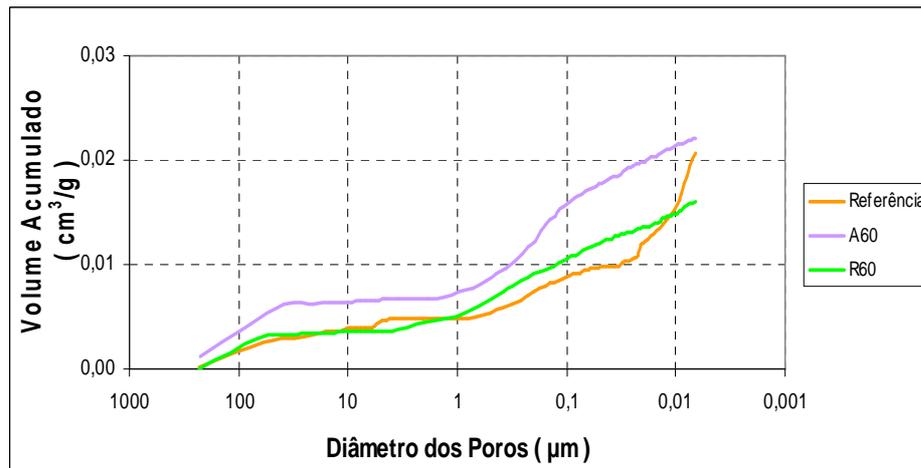


Figura 4.20 – Relação entre o diâmetro de poros e o volume acumulado obtido por PIM para compostos com adição de resíduo, retardante comercial e referência.

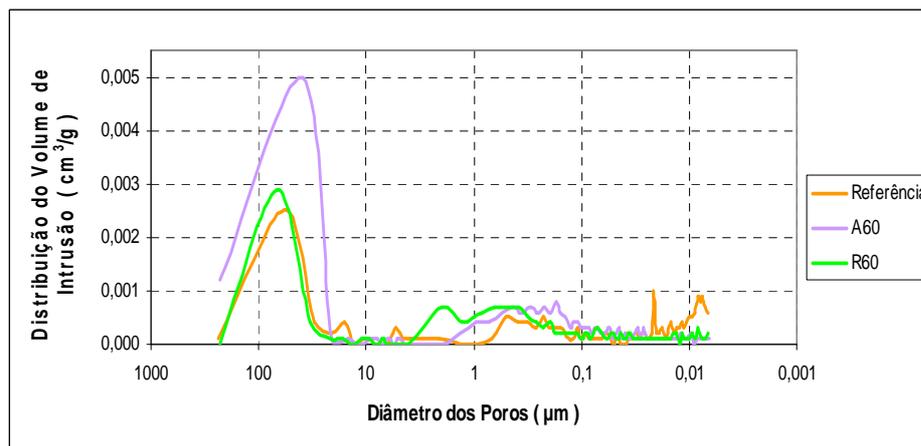


Figura 4.21 - Relação entre o diâmetro de poros e a distribuição do volume de intrusão obtido por PIM para compostos com adição de resíduo, retardante comercial e referência.

As figuras 4.20 e 4.21 mostram que o compósito com maior presença de poros foi a composição com 60% de retardante alumina comercial. Observa-se também que o compósito R60 apresentou um comportamento similar ao compósito referência em relação à porosidade. Acredita-se que este fato deva-se à quantidade de retardante incorporado, já que ambos foram adicionados 60% em relação à massa da resina, que por sua vez teve seu teor fixado em 17%. Porém, como os retardantes possuem massas específicas diferentes, a quantidade de retardante comercial, por apresentar menor densidade, foi maior para a mesma quantidade de

aglomerante, o que pode ter gerado uma maior porosidade às composições com este tipo de adição.

Recentemente, Pipilikaki e Beazi-Katsiot (2009) investigaram a porosidade das argamassas de cimento Portland, avaliando a influência da substituição de parte do aglomerante por calcário. Esta alternativa, que visa minimizar a emissão de CO₂ da indústria do cimento, teve como parâmetro de avaliação a porosimetria do compósito gerado, pois o aumento da porosidade implica, entre outras coisas, na redução da durabilidade do mesmo. Com substituições de 0%, 15%, 25% e 35%, os autores concluíram que as amostras apresentaram um aumento linear de poros capilares (0,02 µm a 0,04 µm) conforme se aumentou o teor de substituição por calcário.

Desta forma, o melhor resultado obtido no estudo dos autores foi para a amostra com 0% a qual apresentou um volume de 0,8 cm³/g. Vale salientar que para as amostras do presente estudo os valores ficaram entre 0,016 cm³/g (R60) e 0,022 cm³/g (A60), ou seja, consideravelmente menores. Quanto à análise dos poros capilares, no estudo de Pipilikaki e Beazi-Katsiot (2009), os autores obtiveram, para a amostra com 0%, 1 cm³/g, sendo que, no presente estudo, os valores se aproximaram a 0,0005 cm³/g, ou seja, visivelmente inferiores.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) – Resultados e discussão

Além dos aspectos analisados, os parâmetros obtidos através da análise da microestrutura dos compostos são importantes para o entendimento do comportamento apresentado pelos mesmos. Dentre estes fatores, o uso do auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) torna possível o conhecimento da morfologia das partículas adicionadas aos compostos, bem como das suas interações com os outros elementos constituintes. Além disso, as partículas foram analisadas pelo EDS (*Energy Dispersive x-ray Detector*) do equipamento, cujos gráficos gerados serão apresentados a seguir.

Segundo Degeo (2009), o EDS é um acessório de identificação dos compostos analisados no MEV. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a

energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar o mineral que está sendo observado.

As figuras 4.22 e 4.23 apresentam a morfologia da partícula de cinza volante, utilizado como filer, bem como a sua caracterização química efetuada pelo EDS.

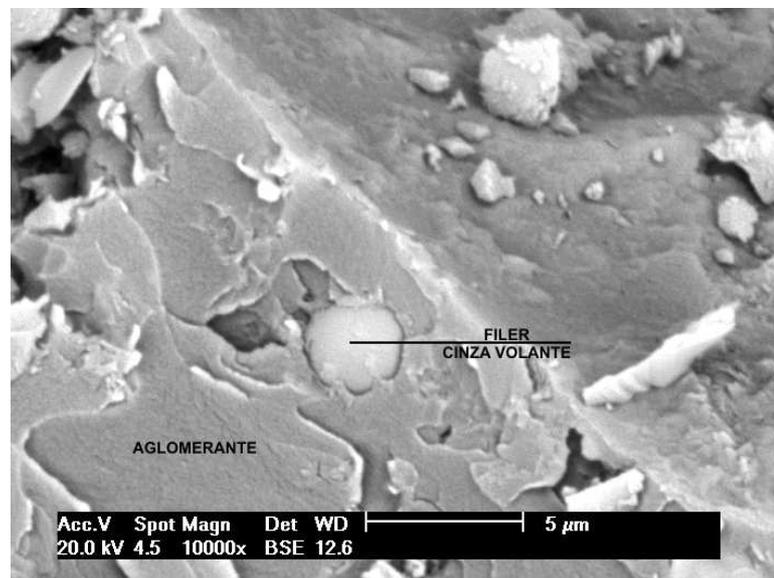


Figura 4.22 – Imagem obtida por MEV do PC com 60% de adição retardante resíduo, com magnitude de 10000x.

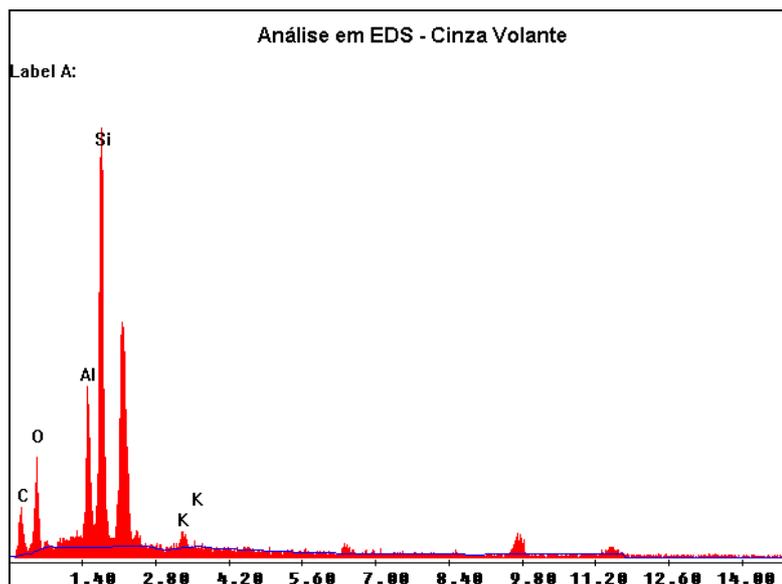


Figura 4.23 – Gráfico originado após caracterização química do MEV na partícula de cinza volante.

De acordo com a figura 4.22, observa-se que a cinza volante apresenta um formato esférico, conforme citado no estudo de Gorninski et al. (2007). A pesquisa de Fu et al. (2008) aponta que o efeito dos tamanhos das partículas esféricas, como é o caso do filler cinza volante, está diretamente ligado ao comportamento mecânico dos compósitos. De acordo com os autores, as partículas menores têm uma maior área superficial total, o que aumenta a eficiência de transferência do mecanismo de tensão aplicado no compósito. Esta afirmação está em conformidade com os resultados obtido no ensaio preliminar de resistência à compressão, onde se observou que os compósitos com adição de cinza volante apresentaram um aumento médio de 15% na resistência mecânica quando comparado aos compósitos sem adição deste filler.

A figura 4.23 demonstra o gráfico gerado pelo EDS para a identificação da cinza volante, cuja composição indicada está de acordo com a caracterização química conhecida e relatada por Silva et al. (1999), o qual observa que as cinzas volantes provenientes da queima do carvão mineral compõem-se, basicamente, por óxidos de silício e alumínio, baixos teores em ferro e menores quantidades de Mg, Ca, Ti, P, S, Na e K.

As figuras 4.24 e 4.25 apresentam a morfologia da partícula de alumina de polimento, utilizado como retardante de chamas nos compósitos deste estudo, bem como a sua caracterização química efetuada pelo EDS.

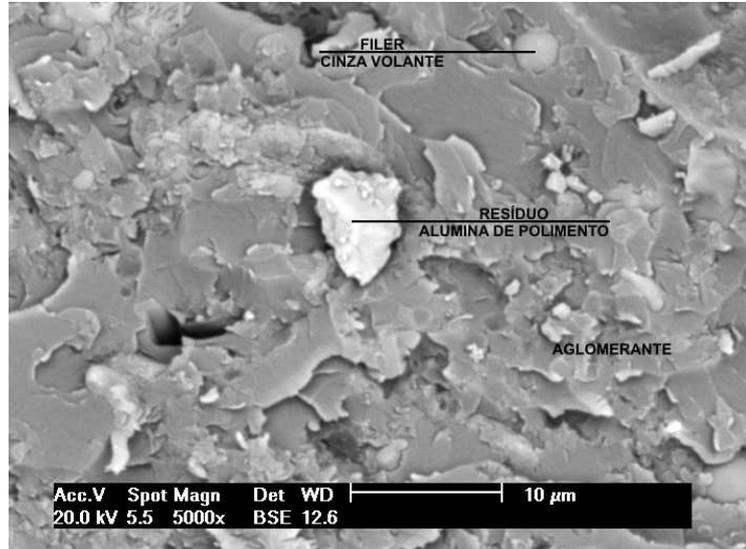


Figura 4.24 – Imagem obtida por MEV do PC com 60% de adição retardante resíduo, com magnitude de 5000x.

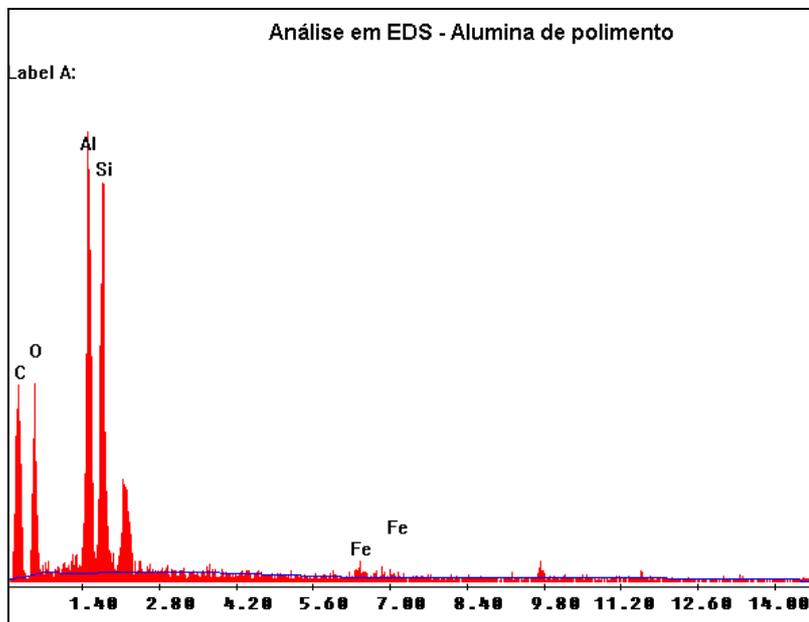


Figura 4.25 – Gráfico originado após caracterização química do MEV na partícula de alumina de polimento.

Conforme se observa na figura 4.24, o resíduo alumina de polimento apresenta um grão irregular, com a presença de arestas. Este formato de partícula deve ser reponsável pelo bom empacotamento dos grãos nos compósitos elaborados com esta adição e, conseqüentemente, com seus bons resultados mecânicos. De acordo com San-José et al. (2008), os formatos irregulares dos agregados aumentam o efeito de ancoragem e aderência a aglomerantes como a resina, o que torna a estrutura mais resistente e durável.

De acordo com a análise apresentada pelo EDS na figura 4.25, concluiu-se que o componente está de acordo com a composição encontrada no ensaio de fluorescência de raios X, portanto trata-se de alumina de polimento, composta por altos teores de óxidos de alumínio, bem como silício e ferro.

As figuras 4.26 e 4.27 apresentam a morfologia da partícula de alumina trihidratada, utilizado como retardante de chamas comercial nos compósitos deste estudo, bem como a sua caracterização química efetuada pelo EDS.

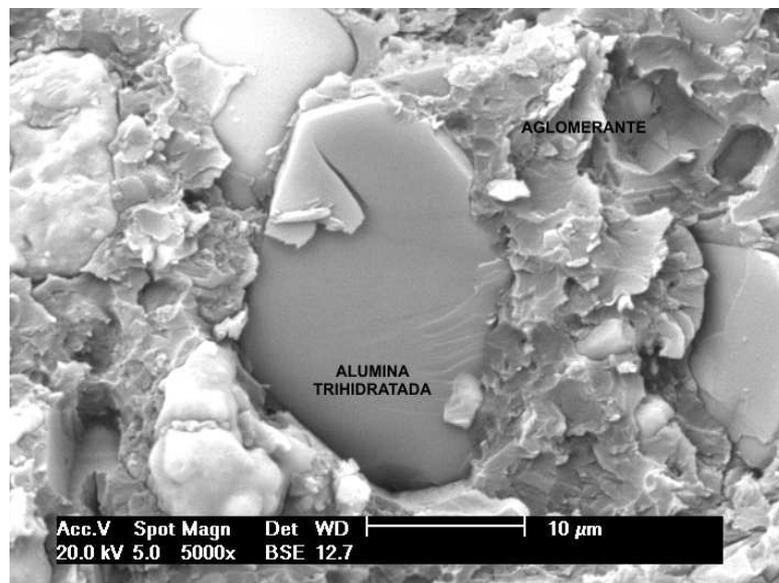


Figura 4.26 – Imagem obtida por MEV do PC com 60% de adição retardante comercial, com magnitude de 5000x.

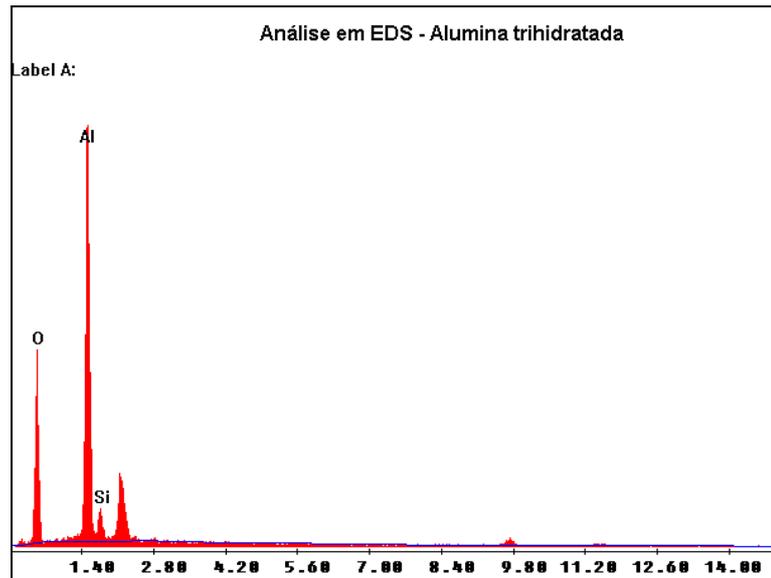


Figura 4.27 – Gráfico originado após caracterização química do MEV na partícula de alumina trihidratada.

Conforme Fu et al. (2008), a aderência e interface entre a matriz e as partículas que compõem o PC é um dos fatores mais importantes que podem afetar as propriedades mecânicas. Além deste, o tamanho das partículas da adição também interferem na resistência mecânica dos compósitos. Desta forma, por sua distribuição granulométrica similar à cinza volante, a alumina trihidratada pode atuar como filer ao compósito, agregando trabalhabilidade no estado fresco do concreto e maior compacidade do compósito no estado endurecido.

Além disso, conforme demonstrado na figura 4.26, a partícula de alumina trihidratada apresenta um formato irregular, porém com bordas arredondadas, de acordo com especificação da ficha técnica da alumina trihidratada *Hydrogard* (ALCOA, 2004).

A figura 4.27 apresenta o gráfico gerado pelo EDS, o qual comprova a identificação do componente alumina trihidratada, pois sua caracterização está de acordo com a ficha técnica fornecida pelo fabricante, a qual determina que a composição deste material é de 99,6% de hidróxido de alumínio.

As figuras 4.28, 4.29 e 4.30 apresentam, nesta ordem, imagens obtidas no MEV para os compósitos referência, compósito com 60% de retardante resíduo (R60) e com 60% de retardante comercial (A60), antes de serem expostas ao contato com a chama do ensaio de combustibilidade.

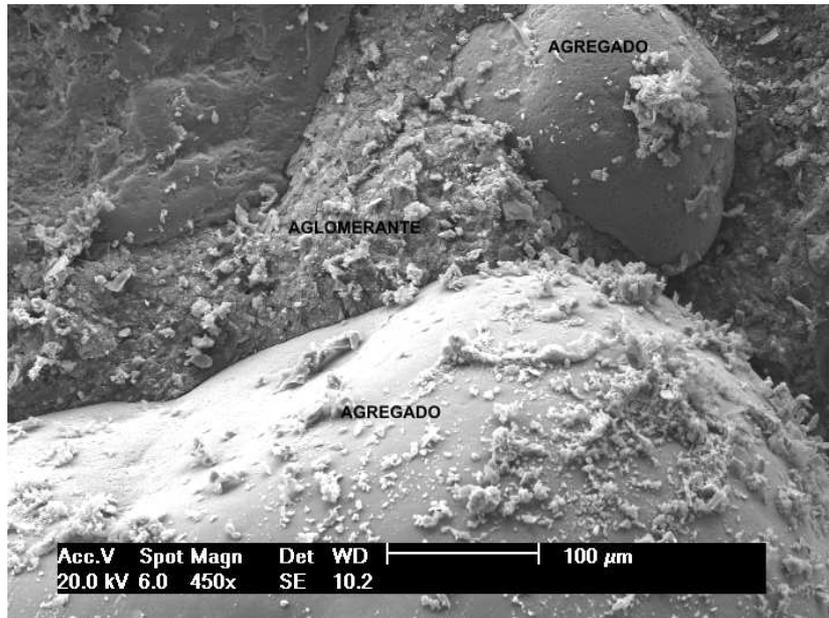


Figura 4.28 – Imagem obtida por MEV do PC referência antes do contato com o fogo, com magnitude de 450x.

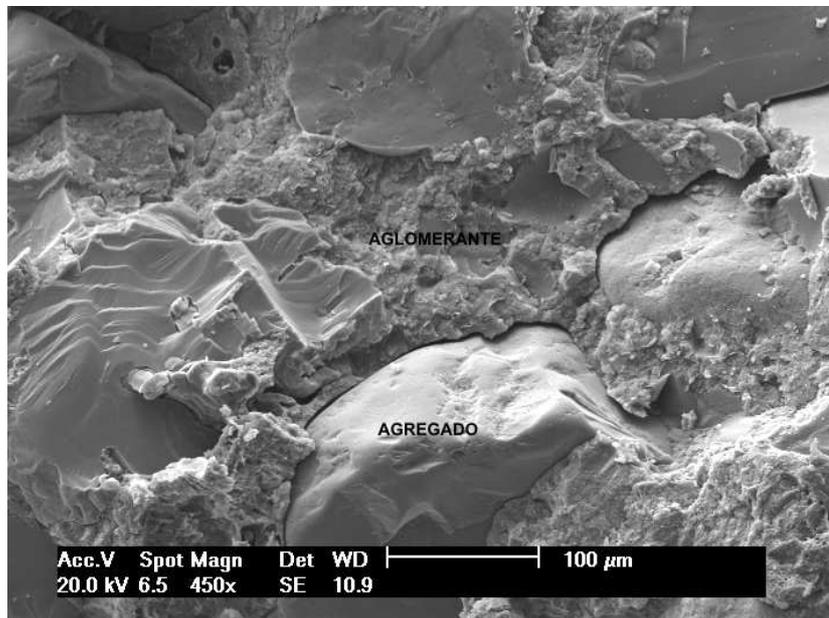


Figura 4.29 – Imagem obtida por MEV do PC com 60% de adição de retardante de chamas resíduo antes do contato com o fogo, com magnitude de 450x.

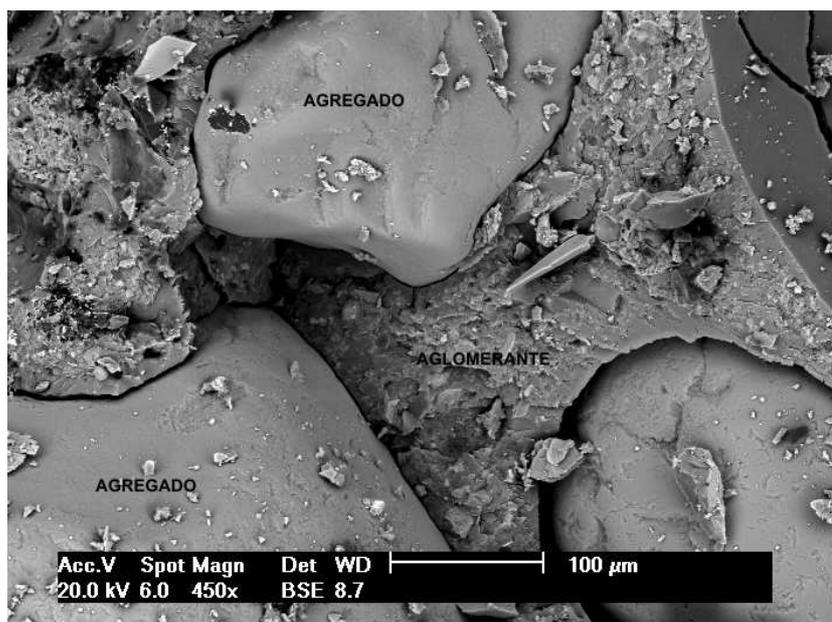


Figura 4.30 – Imagem obtida por MEV do PC com 60% de adição de retardante de chamas comercial antes do contato com o fogo, com magnitude de 450x.

Em relação aos compósitos, a uniformidade da microestrutura apresentada pelo concreto polímero, por conta do aglomerante polimérico e do elemento filer, proporciona à estrutura uma proteção contra as condições atmosféricas, corrosões e ataques químicos, e é claro, um melhor comportamento mecânico (SAN-JOSÉ et al., 2008). Desta forma, com base na aderência e nas interfaces entre os elementos inorgânicos e o aglomerante pode-se entender o bom comportamento mecânico e a baixa porosidade apresentados pelos compósitos.

De acordo com as figuras 4.28, 4.29 e 4.30 observa-se que, em relação à aderência do agregado com o aglomerante polimérico, os compósitos apresentam, aparentemente, uma ligação forte entre o agregado e a resina, o que confere ao compósito uma boa resistência mecânica, conforme comprovado com os resultados apresentados no item 4.1.

No caso da presença das adições de retardantes de chamas, comercial e resíduo, e com a conseqüente redução da quantidade de resina em relação ao total do PC, quando comparado com o compósito referência, sugere-se que estas adições possam ter atuado como fillers nos compósitos, compensando a “falta” do aglomerante, ocupando os espaços entre os grãos do agregado, contribuindo assim

para uma maior compactação do PC e um conseqüente bom comportamento mecânico.

As figuras 4.31, 4.32 e 4.33 apresentam, nesta ordem, imagens obtidas no MEV para os compósitos referência, compósito com 60% de retardante resíduo (R60) e com 60% de retardante comercial (A60), após serem expostas ao contato com a chama do ensaio de combustibilidade.

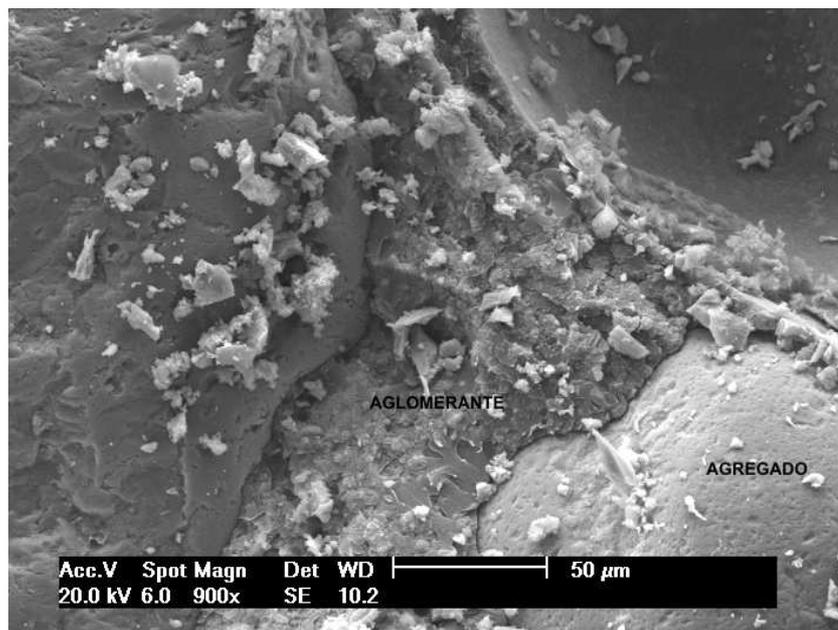


Figura 4.31 – Imagem obtida por MEV do PC referência após contato com o fogo, com magnitude de 900x.

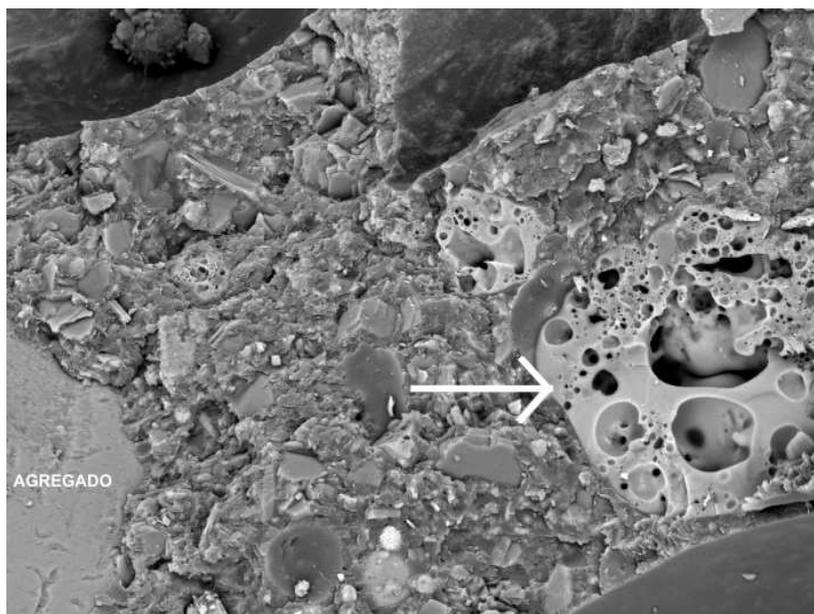


Figura 4.32 – Imagem obtida por MEV do PC com 60% de adição retardante resíduo (R60) após contato com o fogo, com magnitude de 900x.

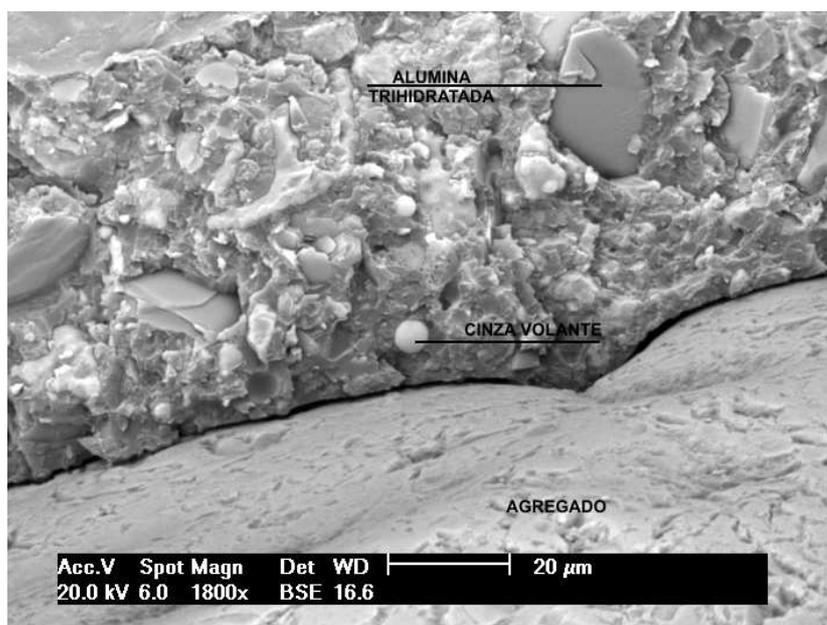


Figura 4.33 – Imagem obtida por MEV do PC com 60% de adição retardante comercial (A60) após contato com o fogo, com magnitude de 1800x.

As imagens das figuras 4.31, 4.32 e 4.33 foram obtidas em amostras submetidas ao ensaio de propagação de chamas, nos compósitos referência, R60 e A60, conforme esquema de corte demonstrado na figura 3.9. Segundo a figura 4.31, observa-se que, após o contato com o fogo, o compósito não apresenta diferenças

consideráveis se comparada à figura 4.28, que demonstra o compósito antes do contato com o fogo. Aparentemente, a resina parece estar mais uniforme, o que pode estar ligado ao fato do aglomerante ter sofrido um processo de decomposição e quebra das cadeias poliméricas com a ação do fogo. Este fato está de acordo com Laoutid et al. (2009), os quais garantem que os polímeros termofixos, no caso a resina poliéster insaturada, normalmente, apresentam um aspecto de queima e decomposição quando em contato com o fogo.

Conforme citado na revisão da literatura, os retardante de chamas podem atuar de maneira física e/ou química nos compósitos poliméricos. A alumina trihidratada, utilizada neste estudo como referência de retardante de chamas comercial, apresenta os dois tipos de atuação de proteção ao fogo, liberando vapor de água o que reduz o calor do compósito (ação física) e a criação de um filme protetor do compósito, através da decomposição do óxido de alumínio (ação química) (LAOUTID et al., 2009).

Nas figuras 4.32 e 4.33, observa-se que, aparentemente, a resina parece ter sido volatizada e que o filler e as adições parecem desagregados. Entretanto, com o auxílio do EDS, concluiu-se que matriz polimérica aderiu-se ainda mais às adições e filler, como uma massa única, similar a um filme (em destaque com a seta na figura 4.32). Considerando-se que o óxido de alumínio, responsável pela formação deste filme protetor, está presente tanto no retardante resíduo quanto no retardante comercial, acredita-se que este fenômeno químico tenha ocorrido, protegendo a estrutura da amostra, o que confirma os bons resultados obtidos no ensaio de propagação de chama, bem como no ensaio de resistência ao calor.

Finalmente, conclui-se que os retardantes de chamas são alternativas eficientes para a proteção de concretos poliméricos, visto que os mesmo são suscetíveis à ação do fogo e do calor, conforme também havia sido concluído por outros autores (BROWNE et al., 1975; SUZUKI e SUGAHARA, 1975; TROITZSCH et al., 1990). Entretanto, na presente pesquisa observou-se que se pode obter um comportamento similar ao retardante alumina trihidratada comercialmente empregada utilizando-se o resíduo alumina de polimento, proveniente, neste estudo, de uma metalúrgica da região.

Desta forma, podem-se produzir compósitos de concreto polímero adaptados às atuais necessidades da indústria da construção civil, as quais estão necessitando de materiais ecologicamente responsáveis, e igualmente eficientes. Acredita-se que, com isso, pode-se colaborar para a minimização do impacto das construções para as gerações futuras, conforme também acredita BROWN (2009), através de sua citação:

“As corporações precisam reconhecer que seu futuro é inseparável do futuro da civilização e que elas também são responsáveis pela manutenção da vida na Terra. Devem, portanto, contribuir com a construção de uma economia global sustentável. Sem isso, vamos enfrentar um colapso. Nenhuma companhia terá lucro avançando na escalada rumo à destruição. Precisamos rever rapidamente a economia global e particularmente a matriz energética por meio de políticas econômicas que reestruturem taxas e pressionem o mercado a contar a verdade ambiental.” (BROWN, 2009).

5. CONCLUSÕES

Esta pesquisa teve como objetivo avaliar, comparativamente, a viabilidade de utilização de um retardante de chamas resíduo em detrimento a um retardante de chamas comercial em compósitos de PC. Estes parâmetros foram ponderados através da análise da resistência mecânica, combustibilidade e microestrutura das composições.

As conclusões apresentadas a seguir não devem ser admitidas de forma absoluta, pois se referem somente aos dados obtidos em concretos compostos pelos mesmos materiais e executados nas mesmas condições experimentais. Sua representatividade deve ser firmada através de novos trabalhos que apresentem resultados complementares e que confirmem os obtidos nesta pesquisa.

5.1 Referente aos resultados obtidos nos ensaios de resistência mecânica

5.1.1 Resistência à compressão

- Os concretos poliméricos compostos por resina reciclada neste estudo apresentaram, em geral, valores entre 65,4 e 80,2 MPa. Estes valores aproximam-se dos valores encontrados na literatura em concretos poliméricos compostos por resina poliéster virgem, o que comprova sua viabilidade de utilização.

- A análise estatística mostrou que a variação de teores de retardante de chamas utilizados (15, 30, 45 e 60%) é significativa no efeito sobre o comportamento mecânico dos compósitos, no caso da resistência à compressão. O tipo de adição utilizado, retardante resíduo alumina de polimento ou retardante comercial alumina trihidratada, não mostrou ter influência significativa sobre a resistência à compressão dos compósitos, nem mesmo a interação entre os fatores teor e tipo de adição.

- As adições de retardante de chamas contribuíram para o aumento da resistência à compressão nos compósitos estudados. Os compósitos com 60% de adição, independente do tipo utilizado, apresentaram um acréscimo de, aproximadamente, 10% na resistência em relação ao compósito referência, sem adições.

5.1.2 Resistência à tração na flexão

- Os concretos produzidos nesta pesquisa apresentaram altos valores de resistência para o ensaio de tração na flexão, aproximando-se dos 30 MPa. Os valores obtidos foram superiores aos apresentados pela maioria dos concretos poliméricos citados na literatura, onde os valores estão em torno dos 20MPa.

- A análise estatística indicou que há diferenças significativas entre os teores das adições utilizadas, porém demonstra que não há significância quanto ao tipo de adição, bem como na interação entre estes fatores, o que viabiliza a utilização do resíduo em detrimento ao retardante comercial.

5.2 Referente aos resultados obtidos nos ensaios de combustibilidade

5.2.1 Ensaio de resistência ao calor

- As adições de retardante de chamas, resíduo e comercial, agregaram aos compósitos uma maior resistência frente à ação do calor, especialmente quando comparados ao compósito referência.

- Após a submissão ao forno em temperatura de 125°C por uma hora, as composições R30, R45, R60, A15, A30 e A60 apresentaram um aumento de resistência à tração na flexão, atribuído ao processo de pós-cura, quando comparados aos compósitos que permaneceram em temperatura ambiente.

- O aumento da temperatura para 225 e 325°C teve efeito significativo sobre a perda de resistência dos compósitos, porém os valores remanescentes após a submissão ao forno a 325°C encontram-se próximos aos valores apresentados na literatura. Os compósitos com maior adição de retardante (60%), por exemplo, independente do tipo, apresentaram resistência à tração na flexão remanescente com valores de 23,0 MPa (R60) e 22,8 MPa (A60). O maior decréscimo de resistência foi apresentado pelo compósito referência o qual apresentou uma perda de 46,5% na sua resistência à tração na flexão.

- A análise estatística indicou que os fatores variação da temperatura, do teor de adição e a interação entre estes fatores exerceram influência sobre as composições em estudo ($\alpha = 0,000000$) no que se refere ao ensaio de resistência ao calor. Os tipos de adição de retardante de chamas inseridos nos compósitos não mostraram

ser influentes neste ensaio. Além disso, as interações entre os fatores, tipo de adição e temperatura e tipo de adição e teor de adição não se mostraram significativos no comportamento das amostras.

- Independente do tipo de adição de retardante de chamas utilizado ou sem esta adição, no aspecto físico, as amostras que foram submetidas às temperaturas de 125°C e 225°C, aparentemente, não apresentaram sinais de degradação ou queima.

- As amostras expostas à temperatura de 325°C apresentaram sinais de queima, tendo sua superfície escurecida e parte de suas bordas consumidas, com aparência de desgastadas, onde as amostras mais afetadas foram as que não continham adição de retardantes de chamas de nenhum tipo.

5.2.2 Ensaio de propagação de chama

- Tanto os compósitos com a adição do retardante resíduo como os compósitos com retardante comercial reduziram, consideravelmente, o tempo de propagação de chamas das amostras, independente do teor utilizado, quando comparados com o compósito referência.

- A análise estatística não demonstrou significância quanto ao tipo de retardante utilizado, apenas demonstrou ser significativo o teor da mesma empregado nos compósitos poliméricos.

- Quando comparado ao compósito referência, os compósitos com 15% de adição de retardantes apresentaram uma redução de, aproximadamente, 60% do tempo de propagação da chama.

- Em relação ao compósito referência, os compósitos com 60% de adição de retardantes, independente do tipo utilizado, apresentaram uma redução de, aproximadamente, 87% no tempo de propagação da chama.

- Os melhores resultados obtidos no ensaio de propagação de chama foram para os compósitos com 60% de adição de retardante de chamas, os quais, independente do tipo de adição, também apresentaram os melhores resultados mecânicos de resistência à compressão.

5.3 Referente aos resultados obtidos nas análises de microestrutura

5.3.1 Porosimetria por intrusão de mercúrio

- Em geral, a porosidade dos compósitos poliméricos desta pesquisa pode ser considerada mínima se comparada ao concreto convencional de cimento Portland. Para uma pasta de cimento convencional endurecida com, por exemplo, 28 dias, e uma relação água/cimento de 0,6, o volume de mercúrio chegaria a quase 0,4 cm³/g (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Este valor pode ser considerado alto se comparado ao valor obtido pela composição de PC com maior volume de mercúrio intrudido, o qual foi de 0,022 cm³/g (A60).

- Independente da adição empregada nos compósitos, as composições com 60% de adição de retardante de chama apresentaram uma maior quantidade de volume de mercúrio intrudido e, portanto, maior quantidade de poros. Porém, a quantidade de poros apresentada pelos compósitos A60 e R60 não foram suficientes para comprometer a sua resistência mecânica, nem mesmo a sua resistência à ação do fogo ou calor, onde estes compósitos apresentaram os melhores resultados.

- O compósito com 30% de adição de retardante resíduo apresentou um menor volume acumulado de intrusão de mercúrio, concentrado, principalmente, nos poros de diâmetro entre 1 e 10µm, não apresentando, diferentemente dos outros compósitos, poros com diâmetros maiores que este. Por conta disso, este compósito apresentou a menor perda de resistência à tração na flexão após exposição do mesmo ao ensaio de resistência ao calor à 325°C.

5.3.2 Análise de imagens obtidas através do MEV

- Em relação à aderência do agregado com o aglomerante polimérico, os compósitos sem adição de retardante de chama demonstraram uma ligação forte entre o agregado e a resina.

- Os compósitos com 60% de adição de retardante de chama, tanto o retardante de chama resíduo como o comercial apresentaram um certo afastamento entre o agregado e a matriz polimérica. Neste caso, este espaçamento não pode ser considerado relevante, afinal, os mesmos compósitos apresentaram os melhores resultados no comportamento mecânico do PC.

- Após contato das amostras com o fogo, as análises obtidas no MEV mostraram que, nos compósitos com adição de retardantes, resíduo e comercial, a matriz polimérica aderiu-se mais aos elementos inorgânicos, formando uma massa única, similar a um filme, o qual, provavelmente, foi responsável por proteger os compósitos da ação do fogo, reduzindo a propagação da chama nos mesmos.

5.4 Considerações gerais

No geral, e levando-se em consideração os resultados demonstrados pela análise estatística conclui-se que, o retardante de chamas resíduo alumina de polimento apresentou-se como alternativa eficiente em substituição ao retardante comercial alumina trihidratada nos compósitos de concreto polímero com os demais componentes propostos neste estudo. Sugere-se ainda que, adotando-se os parâmetros de comportamento mecânico, durabilidade e resistência ao fogo, a melhor composição pode ser atribuída ao compósito R60, o qual utilizou retardante resíduo com 60% em relação à massa do aglomerante, o qual também apresentou um decréscimo considerável no tempo de propagação de fogo nos compósitos.

Finalmente, é de grande importância que existam mais iniciativas de estreitamento entre as empresas e as universidades, para que ambos possam usufruir do conhecimento gerado nesta parceria, e por consequência, a sociedade em geral. Este trabalho é um exemplo dos benefícios que podem ser alcançados com a união entre o conhecimento acadêmico e a iniciativa empresarial, visando o progresso de ambos, mas fundamentalmente, a mudança do comportamento da sociedade para alcançarmos um desenvolvimento sustentável para a indústria da construção civil.

5.5 Sugestões para trabalhos futuros

Os resultados apresentados nesta pesquisa em relação ao concreto polímero, a inserção de matérias-primas recicladas neste tipo de compósitos e as poucas pesquisas realizadas no Brasil sobre este material vastamente utilizado no mundo motivam o prosseguimento dos estudos nesta área. Desta forma, alguns aspectos que não fizeram parte do escopo desta pesquisa podem compor novos estudos, tais como:

- Estudos dos componentes gerados a partir da degradação da resina polimérica frente à ação do fogo;
- Estudo minucioso de caracterização do resíduo alumina de polimento, bem como da sua interação com a matriz polimérica e com os demais componentes em escala nanométrica;
- Estudo de determinação das causas do comportamento anômalo para as composições com 30% de adição do resíduo alumina de polimento em concretos poliméricos;
- Estudos sobre meios de redução da geração de fumaça dos compósitos poliméricos em situação de incêndio, bem como a avaliação da sua toxicidade;
- Estudos sobre o comportamento do retardante de chamas resíduo alumina de polimento em polímeros de uso em geral para o conhecimento da possível ampla utilização deste resíduo;
- Estudos sobre a influência de adições e resíduos retardantes de chamas sobre outros aspectos de resistência mecânica e de durabilidade, como módulo de elasticidade e comportamento em meios agressivos (hídricos e ácidos);
- Estudos da aderência das argamassas poliméricas produzidas com resina reciclada a partir do PET e resíduo alumina de polimento em diferentes substratos;
- Estudos da estabilidade dimensional dos compósitos poliméricos com resina reciclada e resíduos industriais para aplicação como produtos pré-moldados;
- Estudos relacionados ao processo de envelhecimento e comportamento frente à ação de intempéries de compósitos com resina reciclada e resíduo alumina de polimento.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-FATTAH, H., EL-HAWARY, M. M. Flexural behavior of polymer concrete. *Construction and building materials*, n. 13, p. 253-262, 1999.
- ABIPET, 2007 < <http://www.abipet.org.br/oqepet.php> > acessado em 10/04/2007.
- AGNELLI, J.A.M. Reciclagem de Polímeros: Situação Brasileira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 9-18, out/dez, 1996.
- ALBEMARLE, 2007. Ficha técnica da alumina trihidratada. Albemarle Corporation, Bélgica, 2007.
- ALCOA, 2007 < http://www.alcoa.com/brazil/pt/product_category.asp?cat_id=873 > acessado 03/01/2008.
- ALCOA, 2004. Catálogo de produtos Alcoa para indústria química e de polímeros. Alcoa Alumínio S.A., São Paulo, 2004.
- AMIANI, M., BOTARO, V. R. Recycling of EPS: A new methodology for production of concrete impregnated with polystyrene (CIP). *Cement and concrete composites*, n. 30, p. 23-28, 2008.
- ANDRADE, J. J. O. Propriedades dos polímeros. In: ISAIA, G. C. (Ed.). *Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais*. p. 1263-1292. São Paulo: IBRACON, 2007.
- ARAASHLAND <<http://www.araquimica.com.br/site2008/produtos/14.0.pdf>> acessado em jan/2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738**: Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova. Rio de Janeiro, 1994. 6p.
- _____. **NBR 5739**: Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos de concreto. Rio de Janeiro, 1994. 3p.
- _____. **NBR 7211**: Agregados para concreto – Especificação. Rio de Janeiro, 2005. 11p.
- _____. **NBR 7810**: Agregado em estado compactado seco – determinação da massa unitária. Rio de Janeiro, 1983. 3p.
- _____. **NBR 12142**: Concreto - Determinação da resistência à tração na flexão em corpos-de-prova prismáticos. Rio de Janeiro, 1991. 3p.
- _____. **NBR 14432**: Exigências de resistência ao fogo dos elementos construtivos de edificações - Procedimento. Rio de Janeiro, 2001. 14p.

_____. **NBR 10636:** Paredes divisórias sem função estrutural – Determinação da resistência ao fogo. Rio de Janeiro, 1985. 7p.

_____. **NBR NM 23:** Cimento Portland e outros materiais em pó – determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2000. 5p.

_____. **NBR NM 52:** Agregado miúdo - Determinação massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2002. 6p.

_____. **NBR NM 248:** Agregados – determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2001. 6p.

AZEVEDO, A. F. F. L. C. Betões de elevado desempenho com Incorporação de cinzas volantes. Tese (PhD Engineering) 456p., Programa de pós-graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal do Minho, Portugal, 2002.

ATZENI, C.; MASSIDA, L.; SANNA, U. Mechanical Properties of epoxy mortars with fly ash as filler. *Cement and Concrete Composites*, v.12, p.3-8, 1990.

BERTO, A. F. Resistência ao fogo. In: Tecnologia de edificações. *Projeto de Divulgação tecnológica*, IPT, Ed: Pini, p. 361-364, São Paulo: 1988.

BIGNOZZI, M. C., SACCANI, A., SANDROLINI, F. New polymer mortars containing polymeric wastes. Part 1. Microestruure and maechanical properties. *Composites: Part A*, n. 31, p. 97-106, 2000.

BRANDRUP, J.; BITTNER, M.; MICHAELI, W.; MENGES, G. Recycling and recovery of plastics. *Willenberg, B.*, ed.; Hanser Publishers ed.: Munich, 1996.

BRAUN, M. Sustainable steel buildings through Natural Fire Safety Concept. In: SB 07 Conference Sustainable Construction. Portugal, 2007.

BS EN ISO 9705: Fire tests - Full-scale room test for surface products. ISO International Organization for Standardization. 1993.

BS EN ISO 1182: Fire tests; building materials; non-combustibility test. ISO International Organization for Standardization. 2002.

BROWN, L. Eco-Economia. Universidade Livre da Mata Atlântica, p.437, 2003. <[http://www.ethos.org.br/ Uniethos/Documents/livro.pdf](http://www.ethos.org.br/Uniethos/Documents/livro.pdf)> acessado em jun/2008.

BROWN, L. Ele tem um plano B – parte 1 - *Idéia Socioambiental* <http://www.ideiasocioambiental.com.br/revista_conteudo.php?codConteudoRevista=261> – acessado em março, 2009.

BROWNE, R. D., ADAMS, M., FRECH, E. L. Experience in the use of polymer concrete in the building and construction industry. In: I International Congress on Polymers in Concrete (ICPIC), The Construction Press, Lancaster, UK, pp-433-447, 1975.

BYUNG-WAN, J., GHI-HO, T., CHANG-HYUN, K. Uniaxial creep behavior and prediction of recycled-PET polymer concrete. *Construction and building materials*, v.21, p.1552-1559, 2007.

CALLISTER JR, William D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Rio de Janeiro: LTC, p.589, 2002.

CARMODY, J., TRUSTY, W., MEIL, J., LUCUIK, M. Life cycle assessment tool for building assemblies. In: SB 07 Conference Sustainable Construction. Portugal, 2007.

CARNEIRO, E. A., LOPES, A. A. S., HILUY FILHO, J. J., MAZZETTO, S. E., CARIOCA, J. O. B. Síntese, caracterização e análise termogravimétrica de Aditivo oriundo de fonte natural e renovável. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em petróleo e gás, Salvador, 2005.

CARVALHO, E. F. T. Estudo de resistência ao fogo do concreto de alto desempenho com metacaulim e adição de fibras. Tese (PhD Engineering) 177p., Programa de pós-graduação em Engenharia de Materiais – REDEMAT, Brasil. Ouro Preto, 2006.

CHÁVEZ, J.; LAOS, R.; ROSPIGLIOSI, C.; NAKAMATSU, J. Concreto Polimérico a partir de Botellas Descartables. *Conciencia*, 2002.

CLARK, F. R. S. **CBD-249: Control of Ignition in Building**. < <http://irc.nrc-cnrc.gc.ca/pubs/cbd/cbd249e.html> > acessado em jan/2008.

CNUUDE, V.; CWIRZEN, A.; MASSCHAELE, B.; JACOBS, P.J.S. Porosity and microstructure characterization of building stones and concretes. *Engineering Geology*, n.103, 2009, p.76–83.

CORREIA, J. R. Perfis pultrudidos de fibras de vidro (GFRP) Utilização de vigas mistas GFRP-betão na construção. Dissertação (mestrado em engenharia). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Instituto superior técnico. Portugal, 2004.

CZARNECKI, L., GARBACZ, A., LUKOWSKI, P., CLIFTON, J. Optimization of polymer concrete composites: final report. *National Institute of Standards and Technology*, p. 64, 1999.

DAMBISKI, L. Síntese de Biodiesel de Óleo de Nabo Forrageiro Empregando Metanol Supercrítico, 2007, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

DAVIES, J. M., WANG, Y. C., WONG, P. M. H. Polymer composites in fire. *Composites: Part A*, n. 37, p. 1131-1141, 2006.

DEGEO, 2009 <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>> acessado em Jan– 2009.

FERRO, S. PET: Fabricantes apostam tudo no mercado das especialidades. *Plástico Moderno*, maio 2002.

FORTUNY, M.; NELE, M.; MELO, P. A.; PINTO, J. C. Distribuição de peso molecular em poliolefinas: contribuição ao estudo da bimodalidade e da desconvolução. *Polímeros*, vol.14, no.3, São Carlos - Jul/Set. 2004.

FOWLER, D. Current status of polymer concrete in the United States. In: 9 International congress on polymer in concrete. Universidade de estudos de Bolonha, Itália, p.37-44, 1998.

_____. Polymers in concrete: a vision for the 21st century. *Cement and Concrete Composites*, n.21, Texas, USA, 449 – 452, 1999.

_____. Polymers in concrete: where have we been and where are we going? In: 10 international congress on polymers in concrete and Icpic/Icri international concrete repair workshop, Honolulu, Hawaii, 2001.

FRADET, A.; TESSIER, M. Synthetic methods in Step-Growth polymers. Capítulo 2: *Polyesters*, M. E. Rogers and T. E. Long Eds, Wiley-Interscience, p.17-132, 2003.

FU, S.; FENG, X.; LAUKE, B.; MAI, Y. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites: Part B*, n.39, p.933–961, 2008.

GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. *Polímeros – ciência e tecnologia*, p. 23 – 37, jan-mar, 1998 apud RABELLO, M. S. Aditivação de polímeros. São Paulo: Artliber Editora, p. 242, 2000.

GEMERT, D. V.; CZARNECKI, L.; MAULTZSCH, M.; SCHORN, H.; BEELDENS, A.; LUKOWSKI, P.; KNAPEN, E. Cement concrete and concrete-polymer composites: Two merging worlds. In: 11 ICPIIC Congress in Berlin, 2004. *Cement & Concrete Composites*, n. 27, p. 926-933, 2005.

GONZÁLEZ, M.A.S., KERN, A.P. A framework to sustainable renewal of existing building stock in Brazil. In: SB 07 Conference Sustainable Construction. Portugal, 2007.

GOPAL, R. **Polymer** concrete composites for enhancement of mobility of troops in desert operations. *Materials science and engineering B*, n. 132, p. 129-133, 2006.

GORNINSKI J. P. Investigação do comportamento mecânico do concreto polímero de resina poliéster. Dissertação (mestrado em engenharia) 103p., Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas e Metalurgia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil. Porto Alegre, 1996.

_____. Estudo da influência das resinas poliéster isoftálica e ortoftálica e do teor de cinza volante nas propriedades mecânicas e durabilidade do concreto polímero.

Tése (PhD Engineering) 167p., Programa de pós-graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil. Porto Alegre, 2002.

GORNINSKI, J.; KAZMIERCZAK, C. Microestrutura dos polímeros. In: ISAIA, G. C. (Ed.). *Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais*. São Paulo: IBRACON, 2007.

_____. Avaliação da resistência química de concretos poliméricos em ambientes agressivos. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v.8, n.1, p. 63-71, jan.-mar. 2008.

GORNINSKI, J.; DAL MOLIN, D.; KAZMIERCZAK, C. Study of the modulus of elasticity of polymer concrete compounds and comparative assessment of polymer concrete and portland cement concrete. *Cement and Concrete Research*, n.34. p.2091 – 2095. 2004.

_____. Strength degradation of polymer concrete in acidic environments. *Cement and Concrete Composites*, 2007.

GRIJÓ, P. E. A.; BAASCH, S. S. N. Estudo avançado para uso dos resíduos sólidos da Indústria do surf como agregado alternativo na construção civil. < <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes22/dlxiv.pdf> > acessado em jan/2008.

HAMMELL, J. A., BALAGURU, P. N., LYON, R. E. Strength retention of fire resistant aluminosicate – carbon composites under wet-dry conditions. *Composites: Part B*, n. 31, p.107-111, 2000.

HAN, G., FENG, L. X., HUGHES, K. Polybrominated Styrene Polymers, A Platform for Growth in Flame Retardant Polyamide and Polyester Resins. In: 2 China Exhibition on Engineering Plastics. Maio 23-26, 2001.

HOLLAWAY, L. *Polymers and Polymer composites in construction*. Ed. Thomas. Telford, London, p.275,1990.

<http://www.whitfordww.com.br/glossary.html>, acessado em abril de 2009.

IGNACIO, C.; FERRAZ V.; ORÉFICE, R.L. Reciclagem química de PET para aplicações em concreto de poliéster. In: 7 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2003.

INEGI, 2007 <http://www.inegi.up.pt/noticias_detalhe.asp?id=179> acessado jan/2008.

ISAIA, G. C., GASTALDINI, A. L. G. Perspectivas ambientais e econômicas do concreto com altos teores de adições minerais: um estudo de caso. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v.4, numero 2, p. 19-30, abr/jun 2004.

JO, B., TAE, G., KIM, C. Uniaxial creep behavior and prediction of recycled-PET polymer concrete. *Construction and Building Materials*, n. 21, p.1552–1559p, 2007.

JO, B.; PARK, S.; PARK, J. Mechanical properties of polymer concrete made with recycled PET and recycled concrete aggregates. *Construction and Building Materials*, n.22, 2008, p.2281–2291.

JOHN, W. M. Matérias de construção e o meio ambiente. In: ISAIA, G. C. (Ed.). *Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais*. p. 95-117. São Paulo: IBRACON, 2007.

KANE, J.F. Polymer Concrete Machine Tool Components. In: International Congress on Polymer in Concrete, 1991, San Francisco. ICPC Working paper, 1991.

KARAYANNIDIS, G. P., ACHILIAS, D. S., SIDERIDOU, I. D., BIKIARIS, D. N. Alkyd resins derived from glycolized waste poly(ethylene terephthalate). *European Polymer Journal*, n. 41, Issue 2, fev.2005, p.201-210.

KATO, M. F., TOMINA, J. C., GUARALDO, E. Propagação superficial de chamas em materiais. *Tecnologia de edificações*. Projeto de Divulgação tecnológica, IPT, Ed: Pini, p. 369-372, São Paulo: 1988.

KLOTTER, P. Administração de marketing: a edição do novo milênio. Tradução Bazan Tecnologia e Linguística. São Paulo: Prentice Hall, 2000.

LAOUTID, F.; BONNAUD, L.; ALEXANDRE, M; LOPEZ-CUESTA, J-M.; DUBOIS, P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering*, n.63, 2009, p.100–125.

LOMAKIN, S. M., SHIBRYAEVA, L. S., ZAIKOV, Z. E. New types of ecologically flame retardant systems for polymers. Influence of morphology on the flammability of a system of polypropylene and an ethylene-propylene terpolymer. *International polymer science and technology*, n. 26, p. 51-53, 1999.

LOPES, J. <<http://bse.ist.utl.pt/2007/PortalQuimiometria/Contents/mlr/node11.html>>, acessado em Jan/2009.

MAHDI F., KHAN A. A., ABBAS, H. Physicochemical properties of polymer mortar composites using resins derived from post-consumer PET bottles. *Cement and concrete composites*, v. 29, p. 241-248, 2007.

MANCINI, S. D., ZANIN, M. Influência de Meios Reacionais na Hidrólise de PET Pós-Consumo. *Polímeros*, vol.12, no.1, São Carlos, 2002.

MARÍN, C. G., SANTIAGO, M. O., FERNÁNDEZ, J. R., GARCÍA, R. R. Fire reaction of a polyester polymer mortar. *Journal of Polymer Engineering*, p.353-368, 2003.

MEHTA K. P.; MONTEIRO P. J. M. *Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais*, São Paulo. PINI, 1994. 574 p.

MONTSERRAT, F.; NELE, M.; MELO, P. A.; PINTO, J. C. Distribuição de Peso Molecular em Poliolefinas: Contribuição ao Estudo da Bimodalidade e da Desconvolução. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº3, p. 194-200, 2004.

MORAES, R. Aditivos de última geração aprimoram os termoplásticos. *Plástico Moderno on-line*, edição 402, abril de 2008 <<http://www.plastico.com.br/plastico.htm>>, acessado em jun-2008.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. Química Orgânica. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1990, 4ª edição, 1639 p.

OHAMA, Y. Handbook of polymer-modified concrete and mortars. Japão, 1995.

ONO, R. Parâmetros para garantia da qualidade do projeto de segurança contra incêndio em edifícios altos. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 7, n. 1, p. 97-113, jan./mar. 2007.

ORAK, S. Investigation of vibration damping on polymer concrete with polyester resin. *Cement and concrete research*, n. 30, p. 171-174, 2000.

ORÉFICE, G. <<http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/r3.htm>> acessado em abr-2008.

PINTO, M. R. O.; A. JUNIOR, M. M.; SILVA, S. M. I.; CARVALHO, L. H. Influência da adição e da modificação química de uma carga mineral nanoparticulada nas propriedades mecânicas e no envelhecimento térmico de compósitos poliuretano/sisal. *Polímeros*, vol. 15, no. 4, p. 313-319, 2005.

PIPILIKAKI, P., BEAZI-KATSIOTI, M. The assessment of porosity and pore size distribution of limestone Portland cement pastes. *Construction and Building Materials*, n. 23, 2009, p.1966–1970.

PIRES, G., PEREIRA, D. S., DIAS FILHO, N. L., VECCHIA, G. D. Caracterização FísicoQuímica e Mecânica do Sistema Éster de Silsexquioxano/ Resina Epóxi Dgeba/ Dietilenotriamina. *Matéria*, v. 10, n. 2, pp. 317 – 330, Junho de 2005, <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10666>> acessado em junho/2008.

PLACET M., FOWLER, K. Substudy 7: How Innovation Can Help the Cement Industry Move Toward More Sustainable Practices. *Toward a Sustainable Cement Industry*. Março, 2002.

RABELLO, M. S. Aditivação de polímeros. São Paulo: Artliber Editora, p. 242, 2000.

REBEIZ, K. S., YANG, S., FOWLER, D. W. Recycling plastics in polymer concrete and polymer mortar for construction applications. In: 46 Annual Conference Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Washington, D.C.. Feb./1991.

REBEIZ, K. S., FOWLER, D. W., PAUL, D. R. Polymer concrete and polymer mortar using resins based on recycled poly (ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 1992.

REBEIZ, K. S., SERHAL, S., FOWLER, D. W. Structural Behavior of Polymer Concrete Beams Using Recycled Plastic. *Journal of Materials in Civil Engineering*, n. 6, Issue1, pp. 150-165, fev/1994.

REBEIZ, K. S.; FOWLER, D. W. Shear and Flexure behavior of reinforced polymer concrete made with recycled plastic wastes. In: Fontana Jack J, Kaeding Al O, Krauss Paul D, editors. *Properties and Uses of Polymers in Concrete*. Farmington Hills: American Concrete Institute; 1996. p. 62-77.

REBEIZ, K. S. Time-Temperature Properties of Polymer Concrete Using Recycled PET. Printed in Great Britain, 1994.

_____. Precast use of polymer concrete using unsaturated polyester resin based on recycled PET waste. *Construction and Building Materials*, n.10, EUA, p.215-220, 1995.

REGIS, P. A.; CARNEIRO, A. M. P.; MOTA, J. M. F.; OLIVEIRA, R. D.; SILVA, A. P. Análise das propriedades de concretos dosados com cimento Portland cinza e cimento branco, aditivo policarboxilatos e a fração graúda de uma composição granulométrica ternária. In: 47 Congresso Brasileiro do Concreto - Volume V - Inovações Tecnológicas para o Concreto, Setembro / 2005, p. V125-138.

REICHHOLD, 2004. Ficha técnica de produtos. Reichhold do Brasil, São Paulo, Brasil, 2004.

REIS, J.M.L., FERREIRA, A.J.M. The effects of atmospheric exposure on the fracture properties of polymer concrete. *Building and Environment*, v.41, p. 262–267, 2006.

RETO, M. A. S. Polipropileno persegue maior transparência e brilho, atinge novos segmentos e penetra no mercado do PET. *Plástico on line*, março 2008, <http://www.plastico.com.br/revista/pm401/pet_pp/xpet01.htm> acessado em mai-2008.

REVISTA PLÁSTICO MODERNO, 2007.

< <http://.plastico.com.br/revista/pm342/reciclagem 2.html> > acessado em abr/2007.

ROCHA, J. C. Reaproveitamento das Cinzas Pesadas do Complexo Jorge Lacerda na Elaboração de Materiais de Construção: Aspectos Tecnológicos e Ambientais. In: XV – SNPTEE – Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica. 1999. Foz do Iguaçu: PR.

ROCHA, S. D. F., CIMINELLI, V. S. T. Utilization of Magnesium Hydroxide Produced by Magnesia Hydration as Fire Retardant for Nylon 6-6,6. *Polímeros*, vol.11, no.3, São Carlos, Jul/Set. 2001.

RODRIGUES, G. Avaliação das propriedades mecânicas de compostos de concreto polímero produzidos com materiais reciclados. TCC, 118p., Programa de graduação em engenharia civil– Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Brasil. São Leopoldo, 2007.

ROSA, F. M. L., MONTEIRO, M., MANZOLI, J. E. Modelo matemático e simulação da migração/difusão de Componentes de embalagens plásticas para alimentos ou Medicamentos submetidas ou não à irradiação. In: 17 CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

SAN-JOSÉ, J. T., VEGAS, I. J., FRÍAS, M. Mechanical expectations of a high performance concrete based on a polymer *binder and reinforced with non-metallic rebars*. *Construction and Building Materials*, n.22, 2008, p. 2031–2041.

SCAPIN, V. O. Aplicação da fluorescência de raios X (WDXRF): determinação da espessura e composição química de filmes finos. Dissertação (mestrado em engenharia) 85p., Programa de pós-graduação em ciências da tecnologia nuclear - materiais – Instituto de pesquisa nucleares e energéticas – USP, Brasil. São Paulo, 2004.

SILVA, N. I. W., CALARGE, L. M., CHIES, F., MALLMANN, J. E., ZWONOK, O. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. *Cerâmica*, vol.45, n.296, São Paulo, nov/1999.

SILVA FILHO, L. C. P., GARCEZ, M. R. Compósitos de Engenharia de Matriz Polimérica. In: Instituto Brasileiro do Concreto - IBRACON. (Org.). *Materiais de Construção Civil*. 01 ed. São Paulo - SP: Arte Interativa, v. 02, p. 1423-1464, 2007.

SISSINO, C. L. S.; OLIVEIRA, R. M. Resíduos sólidos, ambiente e saúde, uma visão multidisciplinar. RJ, 2000.

SOUZA, M. A., PESSAN, L. A., RODOLFO JR., A. Poly(Vinyl Chloride) PVC/organoclay nanocomposites. *Polímeros: ciência e tecnologia*. Vol. 16, no. 4, p. 257-262, 2006.

SPINACÉ, M. A. S., PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*, vol.28, no.1 São Paulo, Jan./Feb. 2005.

SUZUKI, H. e SUGAHARA, S. Fire tests on models constructed of resin concrete. In: I International Congresso n Polymers in Concrete (ICPIC), The construction press, Lancaster, UK, pp.306-311, 1975.

TYBERG, C. S., SANKARAPANDIAN, M., BEARS, K., SHIH, P., LOOS, A. C., DILLARD, D., McGRATH, J. E., RIFFLE, J. S., SORATHIA, U. Tough, void-free, flame retardant phenolic matrix materials. *Construction and building materials*, v. 13, p. 343-353, 1999.

TROITZSCH, J.; BECKER, W.; BONOLD, W. International Plastics Flammability Handbook. *Hanser Publisher*, Munique, Alemanha. 1990.

TROMBINI, R. C. Desenvolvimento e caracterização de composições polipropileno/cargas retardantes de chamas. Tese, 233p., Program de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais– Universidade Federal de São Carlos, Brasil. São Carlos, 2004.

UNE 23.721: “Ensaio de reação ao fogo dos materiais de construção. Ensaio por radiação aplicável a todos os materiais rígidos e similares (materiais de revestimento) de qualquer espessura e a todos os materiais flexíveis de espessura superior a 5 mm”. 1990.

UNE 23.727: “Ensaio de reação ao fogo dos materiais de construção – Classificação para materiais de construção”. 1990.

UNITED NATIONS. Review of science and technology in ESCWA member countries. Economic and social commission for western Ásia, p. 152, 2002. <<http://books.google.com.br/books?id=0uH92LlOsIkC>> acessado em abr/ 2008.

VARUGUESE, K. T e CHATURVEDI, B. K. Fly ash as fine aggregate in polyester based polymer concrete. *Cemente an Concrete Composites*, 1996; 18: 105-8.

ZWONOK, O., CHIES, F., da SILVA, N. I. W. Cinzas de carvão fóssil no Brasil: aspectos técnicos e ambientais. Volume I. Porto Alegre: Cientec, 2006, 202p.

VIGON, B. W., TOLLE, D. A., CORNARY, B. W., LATHAN, H. C., HARRISON, C. L., BOUGUSKI, T. L., HUNT, R. G. e SELLERS, J. D. Life Cycle Assessment: inventory guidelines and principles. EPA/600/R-92/245, Cincinnati, U.S. Environmental Protection Agency, Risk Reduction Engineering Laboratory, 1993.