

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AMBIENTE CONSTRUÍDO**

**Clarissa Dias de Sousa**

**Análise de Biopolímero derivados da proteína do leite bovino para confecção  
de aditivo para produção de concreto**

Juiz de Fora  
2020

**Clarissa Dias de Sousa**

**Análise de Biopolímero derivados da proteína do leite bovino para confecção de aditivo para produção de concreto.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Stricto Sensu, Mestrado Ambiente construído da Faculdade de Engenharia civil da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Ambiente Construído. Área de concentração: Ambiente construído.

Orientadora: Prof. Dr. Maria Teresa Gomes Barbosa

Co-orientador: Prof. Dr. Nelson Luís Gonçalves D. Souza

Juiz de Fora

2020

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo (a) autor (a)

Dias de Sousa Clarissa.

Análise de Biopolímero derivados da proteína do leite bovino para confecção de aditivo para produção de concreto / Clarissa Dias de Sousa. -- 2020.

90 f.

Orientadora: Dr. Maria Teresa Gomes Barbosa

Coorientador: Dr. Nelson Luís Gonçalves Dias Souza

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Faculdade de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Ambiente Construído, 2020.

1. Aditivo plastificante. 2. Biopolímero. 3. Ecoeficiência. 4. Tecnologia do concreto. 5. Sustentabilidade. I. Gomes Barbosa, Dr. Maria Teresa, orient. II. Gonçalves Dias Souza, Dr. Nelson Luís, coorient. III. Título.

**Clarissa Dias de Sousa**

**Análise de Biopolímero derivados da proteína do leite bovino para confecção de aditivo para produção de concreto.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Stricto Sensu, Mestrado Ambiente construído da Faculdade de Engenharia civil da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Ambiente Construído. Área de concentração: Ambiente construído

Aprovada em 29 de março de 2019

**BANCA EXAMINADORA**

---

Dr. Maria Teresa Gomes Barbosa, Dra. (Orientadora)  
Universidade Federal de Juiz de Fora

---

Dr. Nelson Luís Gonçalves D. Souza (Co-orientador)  
Universidade Federal de Tocantins

---

Dr. Camila Guimarães de Almeida.  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)

---

Dr. Samuel Rodrigues Castro  
Universidade Federal de Juiz de Fora

*Trabalho dedicado a toda minha família e amigos que estiveram ao meu lado me incentivando e apoiando e que de alguma forma fizeram possível à conclusão desse trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

À *minha mãe Patrícia*, pela dedicação, incentivo, paciência e amor que teve durante toda minha vida, que fez com que pudesse crescer e realizar meus sonhos, objetivos e concluir mais essa etapa.

Ao *meu Pai Severino*, pelo amor, incentivo e por sempre acreditar em mim tornando possível a conclusão dos meus estudos, serei eternamente grata.

Ao *meu irmão Nelson*, que sempre esteve presente e me incentivou, sendo além de irmão amigo, ajudando na obtenção dos meus objetivos, agradeço de coração.

À *toda minha família*, pelo amor e apoio dado durante minha trajetória, que a tornou mais fácil.

À *amiga Belayne*, por ter feito parte da minha vida nesse momento, agradeço pelos inúmeros momentos de alegria e felicidade que passamos juntos e pela amizade e compreensão incondicional.

À *amiga Camila*, um agradecimento especial, pela ajuda científica no trabalho de laboratório, sempre agradável e prestativa.

Ao *meu noivo Eduardo*, pela amizade incondicional, paciência, por sempre estarem dispostas a me ouvir e pelos momentos essenciais de descontração.

Ao *professor Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira*, pela paciência, incentivo, compreensão e disponibilização dos laboratórios para o estudo.

A *professor Dr. Teresa Gomes Barbosa*, pela excelente orientação, pela paciência, incentivo, compreensão, amizade. Pelo exemplo que é como pessoa e pesquisadora, muito obrigado por ter me dado esta oportunidade e ter acreditado na pesquisa.

A Universidade Federal de Juiz de Fora por possibilitar a realização deste trabalho. À órgão CAPES pelo financiamento.

A todos os professores e funcionários do Programas de Pós-Graduação em Ambiente Construído, que contribuíram para minha formação.

Aos parceiros e todos os colegas do NEEM e do Laboratório de concreto da engenharia, por estarem sempre disposto a ajudar e pelos necessários momentos de descontração.

A Deus, por permitir o cumprimento de mais uma etapa.

## RESUMO

A utilização e o desenvolvimento de materiais são cruciais no crescimento sócio-econômico do país, no setor da construção temos que os aditivos químicos para os compostos cimentícios são elementos imprescindíveis para o atual patamar de inovação, entre um dos materiais mais promissores estão os polímeros biodegradáveis e biopolímero. Desta forma, o trabalho objetiva o estudo de um polímero biodegradável com função de aditivo para compostos cimentícios satisfazendo exigências técnicas, ambientais, econômicas e com maior desempenho e sustentabilidade. No estudo realiza-se a análise do emprego de um polímero biodegradável (complexo de proteínas do soro do leite e  $\kappa$ -caseína) extraída do leite deteriorado, impróprio para consumo, como um agente colaborador nas propriedades de compostos cimentícios. No estudo visou-se analisar a interação dos materiais empregados e identificar os fenômenos químicos relacionados a hidratação que se sucedem à adição de água ao sistema, para caracterizar as amostras se usa a espectroscopia Raman. Como resultado, observou-se que o uso das soluções dos complexos de proteína de soro de leite com  $\kappa$ -caseína favorece o processo de hidratação do cimento, o que pode retardar a fixação do aglutinante; esse resultado é desejável, pois fornece uma maior flexibilidade ao tempo de endurecimento, aumentando o tempo de trabalhabilidade do aglutinante. Ocorreu uma redução da água significativa nas misturas com 1% e 1,5% das dosagens de aditivo, assim, como a dilatação do tempo de pega ocorreu em todas as dosagens testadas em relação à amostra de referência, tal fato beneficia a aplicação dos compostos cimentícios campo em caso de obras especiais. As amostras apresentaram um sobrenadante branco que não reagi com cimento provocando danos a reação de hidratação e as amostras também apresentaram uma camada lisa e brilhante que colaborou com a desforma das amostras. Por fim, o polímero biodegradável devido sua simples produção gera um agente de baixo custo, cabendo ressaltar que o reaproveitamento de rejeitos viabiliza o produto além de possibilitar a obtenção de materiais ecoeficientes.

Palavras-chave: Aditivo plastificante. Biopolímero. Ecoeficiência. Tecnologia do concreto. Sustentabilidade.

## ABSTRACT

The use and development of materials are crucial in the socio-economic growth of the country, in the construction sector we have that chemical additives for cementitious compounds are essential elements for the current level of innovation, among one of the most promising materials are biodegradable polymers and biopolymer. Thus, the work aims the study of a biodegradable polymer with additive function for cementitious compounds satisfying technical, environmental, economic and with greater performance and sustainability. The study analyzes the use of a biodegradable polymer (complexes of whey protein with  $\kappa$ -casein) extracted from unhealthy deteriorated milk as a collaborative agent in the properties of cementitious compounds. The study aimed to analyze the interaction of the materials used and identify the chemical phenomena related to hydration that follow the addition of water to the system, to characterize the samples using Raman spectroscopy. The obtaining of eco-efficient materials applicable in the construction industry. As a result, it was observed that the use of the solutions of the complexes of whey protein with  $\kappa$ -casein favors the cement hydration process, which can retard the setting of the binder; such result is desirable, as it provides a greater flexibility to the setting time, increasing the workability time of the binder. Significant water reduction occurred in the mixtures with 1% and 1.5% of the additive dosages, thus, as the dilation of the grip time occurred in all dosages tested in relation to the reference sample, this fact benefits the application of the compounds cementitious field in case of special works. The samples presented a white supernatant that did not react with cement causing damage to the hydration reaction and the samples also presented a smooth and shiny layer that contributed to the deformation of the samples. Finally, due to its simple production, the biodegradable polymer generates a low cost agent, and it is worth mentioning that the reuse of tailings makes the product viable as well as enabling the obtaining of eco-efficient materials applicable in the construction industry.

Keywords: Plasticizer additive. Biopolymer. Eco-efficiency. Concrete Technology. Sustainability.



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>8</b>
1.2	OBJETIVO.....	11
1.3	METODOLOGIA.....	11
1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	13
<b>2</b>	<b>DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. ....</b>	<b>15</b>
2.1	CONCEITO E DIMENSÕES DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL....	20
2.2	DIRETRIZES PARA MATERIAIS ECOEFICIENTES. ....	25
<b>3</b>	<b>INOVAÇÕES TECNOLÓGICAS E MATERIAIS ALTERNATIVOS.....</b>	<b>31</b>
3.1.	ADITIVOS QUÍMICOS PARA PRODUTOS CIMENTÍCIOS. ....	34
3.2.	BIOPOLÍMEROS E POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS APLICAÇÕES. .	41
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS. ....</b>	<b>45</b>
4.1.	MATERIAIS UTILIZADOS. ....	45
4.2.	PRODUÇÃO DO ADITIVO SUSTENTÁVEL. ....	48
4.3.	MÉTODOS E ENSAIOS. ....	51
4.3.1.	Ensaio para pasta de cimento no estado fresco.....	52
4.3.2.	Análise com espectrometria Raman. ....	53
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES. ....</b>	<b>55</b>
5.1.	ENSAIOS DA PASTA DE CIMENTO.....	55
5.2.	ANÁLISE COM ESPECTROMETRIA DA PASTA DE CIMENTO. ....	63
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>76</b>
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS. ....	80
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>81</b>

## 1 INTRODUÇÃO.

O crescente progresso tecnológico dos últimos anos, sobretudo na construção, ocorre devido à alta demanda de pesquisas sobre novos materiais. Dando início a uma nova era tecnológica com ampla visão multidisciplinar, se orientando com base em conceitos como o desenvolvimento sustentável e durabilidade. Assim, busca-se o emprego de produtos ecológicos atendendo não exclusivamente às requisições ambientais como, também, a viabilidade econômica.

O atual desafio em tecnologia do concreto é desenvolver novos materiais, embora pouco aplicados no Brasil, concretos contendo polímeros vêm sendo amplamente usados em países desenvolvidos. A utilização desses aditivos poliméricos proporciona melhora no desempenho, tanto no estado fresco como no endurecido, incrementando suas propriedades e prolongando sua vida útil. Assim como, que a incorporação de resíduos na produção de novos materiais gera uma redução nas taxas de emissão de CO<sub>2</sub> e gasto de energia. (GONÇALVES, 2006).

Sendo assim, pesquisa com materiais têm sido foco em diversas áreas de conhecimento e produzindo os mais variados produtos e compostos químicos. Neste sentido, a tecnologia de polímeros contribui para o desenvolvimento maciço de novos materiais com aplicações em diferentes áreas tecnológicas, como na medicina (ULERY; NAIR *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2013), nas engenharias (BASTANI; ESMAEILI; ASADOLLAHI, 2013), e agricultura (KANGO *et al.*, 2013). Este desenvolvimento é estimulado devido às vantagens dos polímeros em comparação aos materiais convencionais. De forma geral, os polímeros são facilmente processados e quimicamente modificados, mostram propriedades desejáveis e, em alguns casos, são economicamente acessíveis. Entre os materiais poliméricos mais promissores que têm atraído interesse nas últimas três décadas, estão biopolímeros e os polímeros biodegradáveis (GUILHERME *et al.*, 2015).

Cabe ressaltar, que os polímeros biodegradáveis são aqueles cuja degradação ocorre sob a ação de microrganismos naturais como as bactérias, fungos entre outros, podendo ser decomposto em curto ou longo intervalo de tempo (BUGGY, 2006). Esses materiais podem ser originários de fontes naturais e renováveis como a celulose, batata, milho, cana-de-açúcar, serem produtos de

metabolismo de bactérias (PHB e PHB-HV) ou provenientes de fonte animal (quitina, quitosana e proteínas) (SINHA RAY; BOUSMINA, 2005).

O consumo de polímeros durante décadas tem produzido resíduos em grande volume, sem destino ambiental correto (KUMAR *et al.*, 2010). Os principais problemas gerados estão relacionados à difícil reciclagem e ao longo tempo necessário para sua degradação. Dessa forma, o desenvolvimento de modernos polímeros tende a avançar junto com a visão de um futuro sustentável. A obtenção e utilização polímeros biodegradáveis, verdes e biopolímeros surge como uma opção aos produtos sintéticos, devido a seu poder de degradação rápida no meio ambiental, e sua efetividade técnica e econômica. Esses materiais enquadram-se bem no conceito de sustentabilidade, que diz que um avanço econômico, social e ecológico correto atende às necessidades do presente sem comprometer as gerações futuras (GANDINI; LACERDA, 2015).

Nesse sentido os biopolímeros podem ser utilizados com grandes vantagens também para construções, nos últimos 25 anos o mercado de polímero tem recebido atenção considerável. O primeiro composto polimérico a receber atenção foi o concreto impregnado de polímero (PIC), tendo excelentes propriedades de resistência e durabilidade, mas poucas aplicações comerciais. Nos anos 70 se desenvolveram concreto de polímero (PC) utilizado para reparos, finalização de pisos e pontes e para componentes pré-fabricados. Subsequente temos a criação do concreto modificado por polímero (PMC) muito usado principalmente para reparos e sobreposições, vários obstáculos têm impossibilitado o uso desses materiais poliméricos.

Contudo, existem muitos usos atuais e futuros para esses materiais que irão efetivamente proporcionar propriedades únicas, como melhoras dos métodos de reparo automatizados, materiais avançados, substituições metálicas, aplicações estruturais e componentes para fachada, provarão ser usos populares de materiais de concreto-polimérico no futuro. (CUI *et al.*, 2017).

O Brasil devido à grande dimensão territorial, atributos de clima, solo, diversidade ambiental tem como principal atividade econômica a agropecuária, dessa forma, apresentando um enorme potencial a ser explorado na área de biopolímero. Estima-se que os estudos com biopolímeros nacionais, aliados a competências complementares, permitirão a utilização racional, o aproveitamento comercial e a ampliação das áreas de aplicação.

Um dos campos do agronegócio que mais cresce no Brasil é a pecuária de leite e o mercado de laticínios, no que lhe concerne influência na produção dos resíduos sólidos, líquidos e emissões atmosféricas. Desta forma, o agronegócio tem um grande potencial de impactar o meio ambiente e, tal impacto tende a avançar com o crescimento desse mercado (DA SILVA, 2011).

Independentemente do tamanho e capacidade poluidora da indústria, a legislação ambiental determina que todas as empresas tratem e disponham de forma apropriada seus resíduos. A forma mais racional e viável de fazer o controle ambiental é minimizar a geração dos resíduos pelo controle dos processos e buscar alternativas de reciclagem e reutilização dos resíduos gerados reduzindo ao máximo as despesas com tratamento e disposição final.

A utilização dos recursos naturais pela humanidade e algo essencial para sua subsistência, por outro lado, se faz necessário pensar no uso desses recursos de forma ampla e sustentável de modo a não causar danos ao planeta. Contudo, a percepção para um consumo que não agrida o meio ambiente e aproveite ao máximo os benefícios das fontes naturais ainda está longe dos requisitos desejáveis para atualidade, ou seja, é algo que têm sucedido de forma lenta.

Normalmente a preservação ambiental são deixados de lado, quando há decisões que requerem investimentos e/ou perdas financeiras. Assim, a proteção do meio ambiente torna-se uma condição da estabilidade econômica, considerado sua flexibilidade para responder aos desafios sociais e ambientais (ROCHA, 2011).

Diversas inovações são introduzidas e um grande número de adições minerais e orgânicas são empregadas em compostos especiais, destinados a aplicações cada vez mais específicas (GOMES, 2005). Nesse sentido, a utilização do leite inutilizado e impróprio para a ingestão pode ser usado na fabricação de biopolímeros para aplicação no setor de construção civil, podendo ser uma alternativa de aproveitamento do resíduo da indústria láctea de maneira econômica e que agregue valor comercial.

Desta forma, apesar ser um assunto contraditório a viabilidade econômica dos biopolímeros, se faz necessário expandir nossa visão sobre esse material em relação à utilização e não somente com afinidade aos lucros imediatistas. Por fim, considerando o ponto de vista ambiental e social, é perceptível que o aumento do uso e por consequência da produção de biopolímeros produz benefícios. Assim, haverá maior geração de renda, estimulando o mercado local e recuperar/aproveitar

fontes naturais por vezes ignorada, ou ainda atribuir valor ao produto e contribuir para manutenção de um ambiente saudável.

## 1.2 OBJETIVO.

O tema preconizado tem por objetivo estudar a extração de um biopolímero à base de um complexo proteico, fosfoproteína encontrada no leite bovino, e aplicá-lo, como aditivo na produção de materiais cimentícios, como um agente facilitador da cura do mesmo. A pesquisa visa abranger o conceito de sustentabilidade considerando o aproveitamento do rejeito do leite bovino e assim no final possa ser desenvolvido um produto ecoeficiente.

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, foram desenvolvidos os seguintes objetivos específicos:

- Extração do complexo proteico a partir da reutilização do leite bovino descartado propondo alternativas de dosagens para uso do mesmo como aditivo, assim como realizar a caracterização físico-química do mesmo.
- Propor parâmetros e dosagens para composição da pasta de cimento, com objetivo de apreciar as propriedades da pasta.
- Avaliar o mecanismo de ação do biopolímeros dentro das dosagens de para pasta de cimento proposta.

## 1.3 METODOLOGIA.

Esse trabalho investiga a aplicabilidade de um biopolímero a base de um complexo de proteínas (soro do leite e  $\kappa$ -caseína) como aditivo para produtos cimentícios. Sendo assim faz-se necessário as separações do complexo proteico da solução, que pode ocorrer por dois processos: a precipitação no pH isoeletrico (pH 4,6; 20 °C) e a coagulação pela ação da enzimática.

Optou-se por realizar o processo de precipitação do leite bovino para obtenção do complexo proteico, restando o soro que contém os outros componentes do leite bovino. O processo de co-precipitação ocorre quando o pH do leite abaixa até atingir o pHi (ponto isoeletrico) do complexo proteico, que é:  $\text{pHi} = 4,6$ , onde as cargas elétricas da molécula do complexo proteico existem em igual quantidade de

cargas elétricas positivas e negativas e nesta condição o complexo se precipita (ROMAN; SGARBIERI, 2005).

Vale ressaltar que, para Ramon 2005, cada proteína tem o seu ponto isoelétrico característico, a redução do pH pode se processar de dois modos:

- Quimicamente: pela adição de ácidos (acético, cítrico, láctico, etc.) ao leite, lentamente (gota a gota) até que se verifique a formação do coágulo. Isto deve ser feito com agitação e a uma temperatura de 42 °C.

- Microbiologicamente: pela contaminação do leite com uma cultura de microrganismos que produzem ácidos, qualquer microrganismo que produza ácidos para a precipitação do complexo proteico.

Nesse contexto, para o emprego do biopolímeros propomos, primeiramente, o desnatamento do leite bovino para retirada da gordura e posteriormente a precipitação do complexo proteico por redução de pH, o precipitado formado então é filtrado, as partes sólida e líquida obtidas são reservadas para produção do aditivo, como apresentado na figura 1.

A pasta de cimento empregada no programa experimental foi confeccionada com cimento Portland V-ARI, devido sua alta resistência inicial que demanda cautela no processo de produção e cura, na qual o biopolímero pode influenciar. Assim, traços convencionais e com a inclusão do biopolímero com concentrações variadas (1,0 a 2,5% m/m do biopolímeros em relação ao cimento) foram avaliados e o processo de cura adotado foi o estabelecido segundo a NBR 9062 (ABNT, 2006).

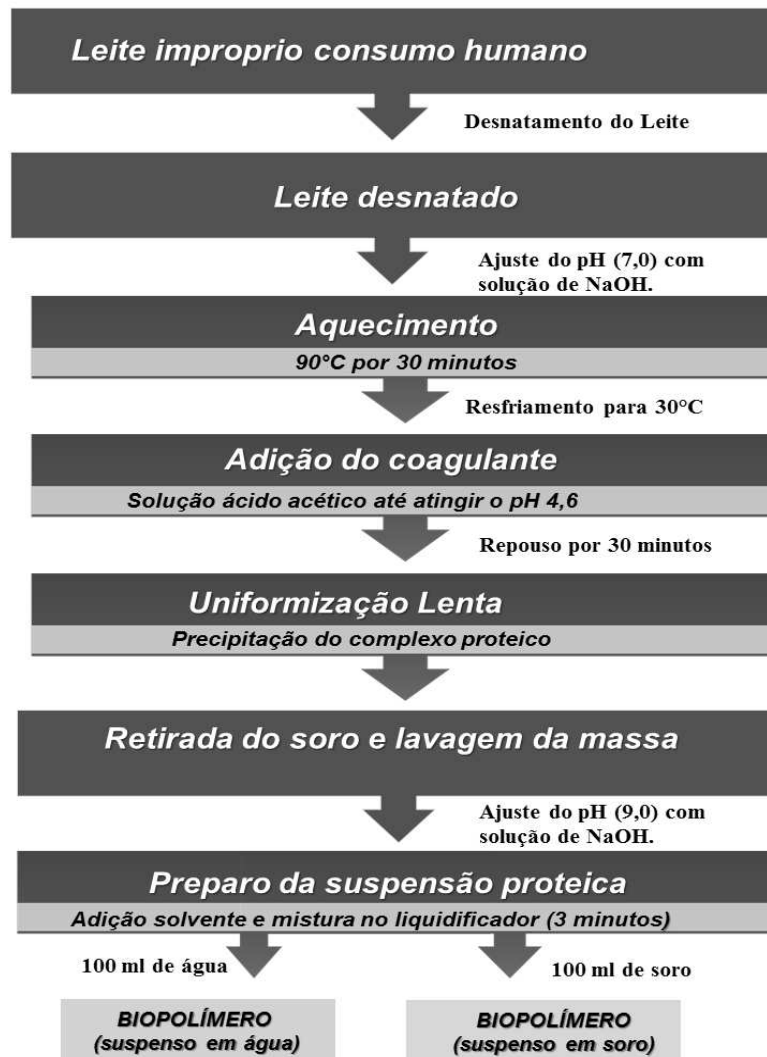
Dessa forma, a partir das amostras produzidas com diferentes concentrações do biopolímeros se realizaram as seguintes avaliações:

- (1) determinação da pasta de consistência normal no estado fresco de acordo com NBR 16.606 (ABNT, 2017), podendo verificar se a característica plástica do material produzido influenciou na consistência da pasta de cimento;

- (2) Reações de hidratação do cimento relacionando o início e fim da pega da pasta.

- (3) espectroscopia vibracional Raman para avaliação do biopolímero na cura da pasta. O procedimento de espectroscopia vibracional Raman foi realizado no laboratório do NEEM (Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular) da Universidade Federal de Juiz de Fora com equipamento FT-Raman Brucker RF-100.

Figura 1– Fluxograma da produção do biopolímero co-precipitação com ácido.



Fonte: Furtado (2001).

Na sequência, foram obtidas algumas imagens das amostras por Raman dos padrões de referência e das amostras dosadas com o biopolímeros, no mesmo núcleo de pesquisa. A partir destas imagens se apura a distribuição desse biopolímeros na pasta cimentícia, e verifica sua influência na morfologia do mesmo associando esses dados com as propriedades físicas das amostras obtidas.

#### 1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO.

Este trabalho é fundado em oito capítulos onde no primeiro é feita a introdução ao tema, generalidades sobre o assunto explorado e demonstrando a sua relevância para o campo da tecnologia e inovações na construção. Na sequência é

justificado o tema abordado e definidos também os objetivos do trabalho e a sua metodologia.

No segundo capítulo é feita uma evolução histórica do termo sustentabilidade até aos dias atuais e são definidas e exploradas as diferentes dimensões do mesmo. Sendo também apresentado as principais diretrizes para matérias ecoeficientes explicando a importância e aplicação.

No terceiro capítulo é apresentado uma exposição rápida sobre resíduos em geral e sua aplicação como materiais de construção, o que seriam os biopolímeros considerando um contexto amplo e as características dos aditivos para concreto a base de polímeros sintéticos, assim como suas funções.

Na sequência, o quarto capítulo debruça-se sobre os materiais utilizados na produção do estudo, assim como esclarece a metodologia de extração do biopolímeros derivado do rejeito do leite bovino. Todos estes processos e funcionalidades são apresentados mais detalhadamente no capítulo relacionado a cada item e técnica. Nos mesmo também se descreve os ensaios e métodos que foram abordados na caracterização do material.

No quinto capítulo, apresentam-se os resultados e discussões sobre os resultados obtidos em laboratório e as análises gráficas da espectrometria Raman. Seguido das conclusões do que foi exposto ao longo do trabalho. Por fim, segue-se sugestão para trabalhos futuros e a lista de referências bibliográficas para consulta.



## 2 DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL.

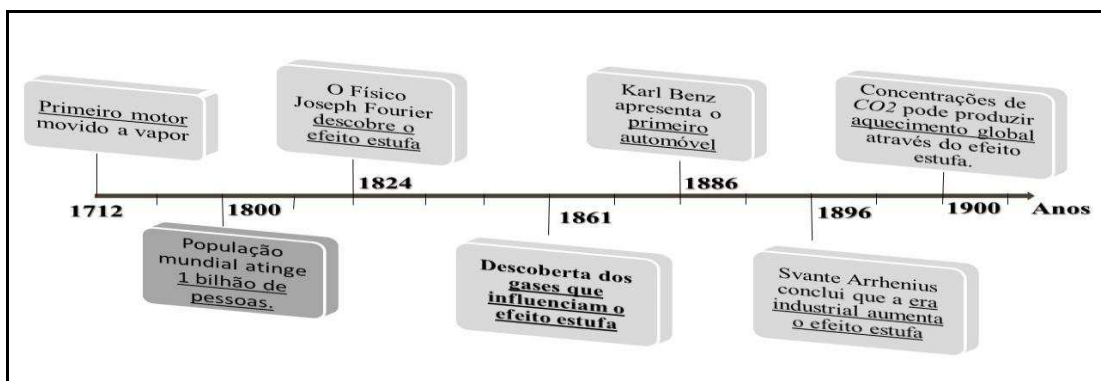
A Revolução Industrial se expande mundialmente a partir do século XIX gerando crescimento econômico, qualidade de vida, porm, para proporcionar estes benefícios apresentaram consequências, como o consumo excessivo de recursos naturais, a poluição do ar, da água e do solo, além da concentração populacional e dos problemas sociais oriundos dela.

Desde então o conceito de aquecimento global surge como realidade nas pesquisas. Podemos ressaltar que a Revolução Industrial, anunciada pela ação do carvão e do motor à combustão, representou o início das mudanças climáticas induzidas pelo homem (ANDRADE, 2014).

Os cientistas descrevem projeções sobre o futuro do planeta e a influência humana no clima, em 1824 o francês Joseph Fourier descreve o evento nomeado atualmente como “efeito estufa” seguido de John Tyndall, físico irlandês que em 1861 prova que o vapor d'água e outros gases criam o efeito estufa.

Em 1896 o químico sueco Svante Arrhenius conclui que a era industrial movida a carvão colabora para o aumento do efeito estufa natural (PEREIRA,2009). Nesse contexto inicia os primeiros estudos da evolução histórica do conceito de desenvolvimento sustentável no mundo, como mostra figura 2 com a evolução do século XIX.

Figura 2 – Fatos do século XIX que contribuiriam para desenvolvimento sustentável.



Fonte: Pereira (2009).

No início do século XX, o pesquisador americano Hans Suess, em 1955, verifica que o carbono fóssil ficava retido na atmosfera, e com ajuda de Roger Revelle em 1957 se descobre que caso combustão industrial continuasse a subir

exponencialmente, o aquecimento provocado pelo efeito estufa poderia tornar-se significativo durante as décadas futuras. Inicialmente os estudos de Suess e Revelle não foram amplamente recebidos pela comunidade científica, que continuava a negar que não havia nenhum problema com o efeito estufa (DE CARVALHO, 2015).

Meados dos anos 60, preocupava-se em assegurar uma utilização que não exaurisse alguns recursos naturais, que começavam a ser disputados como fontes de produção e como bens de consumo. Esse período foi marcado com a publicação do livro *Primavera Silenciosa* de Rachel Carson no ano de 1962, dando início ao movimento ambientalista, e a criação do Clube de Roma em 1968.

O objetivo principal do Clube de Roma era relacionar assuntos como à política, economia, meio ambiente e desenvolvimento sustentável; sendo também nesse ano elaborado pela UNESCO a primeira conferência intergovernamental na cidade de Paris com o objetivo de harmonizar o ambiente e o desenvolvimento, aquilo a que hoje nomeamos de desenvolvimento sustentável (ARAUJO, 2012).

Durante os anos 70, os conceitos ambientalistas mudam sua base para uma perspectiva antropocêntrica, onde o ambiente seria o suporte para a vida humana como fonte de matérias-primas e as preocupações com os impactos ambientais passam a centrar-se essencialmente nas consequências para as populações.

Depois desse período, as preocupações ambientais foram anexadas a agenda política internacional com a “Conferência das Nações Unidas sobre Ambiente Humano” realizada em Estocolmo, em 1972, e o pensamento ambiental da época, centrou-se então nas questões da poluição, da saúde humana e do homem.

As adversidades ambientais e seus efeitos eram ainda entendidos de forma introdutória e não existia um compromisso assumido com a sua solução. Como tal, as soluções apresentadas para a resolução de problemas específicos consistiam apenas em sugestões que deveriam ser cumpridas sempre que possível e não possuíam caráter de obrigatoriedade. (PINHEIRO, 2006).

Nos finais dos anos 80 observou-se o crescimento dos problemas globais, como o aquecimento global, o aumento da poluição sobre o meio ambiente, a elevada produção de resíduos, assim como o alto ritmo de exploração e destruição dos recursos naturais que acabavam gerando impactos negativos resultantes das atividades humanas e motivando a atenção da sociedade.

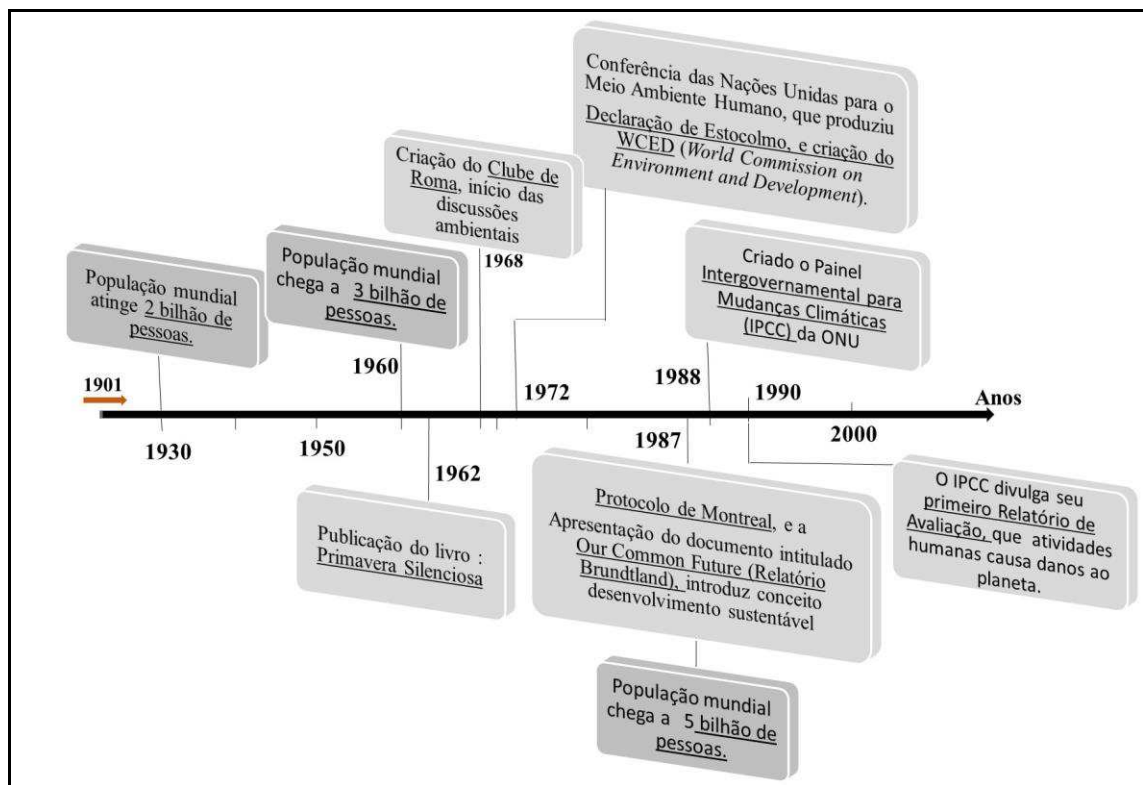
Desta forma, de modo a gerar maior tomada de consciência sobre a fragilidade do planeta e do seu ecossistema, em 1987 no relatório de *Bruntland* (*Our*

*Common Future*) foi apresentado o conceito de “desenvolvimento sustentável” que se baseia em atender as necessidades das gerações presentes sem comprometer a capacidade das gerações futuras.

Compreendeu-se então que o impacto de uma atividade resultava do processo produtivo: materiais, resíduos, emissões e tecnologias utilizadas, propondo-se então a possibilidade de compatibilizar estes elementos ao conceito de desenvolvimento sustentável (PINHEIRO, 2006).

A evolução histórica do conceito de desenvolvimento sustentável ganha forma nesse século devido aos grandes números de eventos e discussões sobre o tema como mostra a figura 3 com a evolução no início do século XX.

Figura 3 – Evolução Histórica do desenvolvimento sustentável início do século XX.



Fonte: Pinheiro (2006).

As repercussões do aquecimento global tomaram grandes proporções e, ao mesmo tempo, preocupações enormes, criando inúmeras discussões e ações sobre as questões climáticas ao longo da década 90, onde foram desenvolvidas várias convenções para discutir os pontos ambientais, e principalmente o suposto aumento na temperatura global.

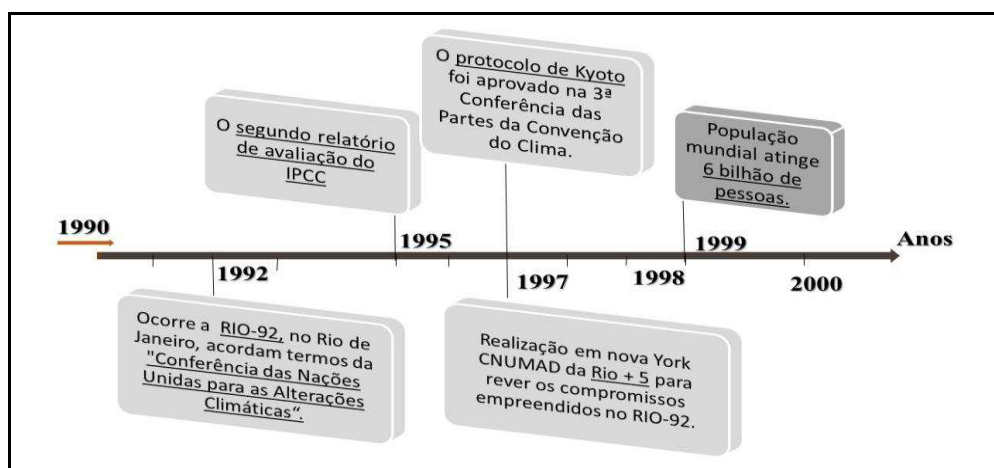
A Comissão Mundial se dedicou à elaboração de documentos que viriam a ser as sementes da Conferência RIO-92, como o relatório *Nosso Futuro Comum* (*Our Common Future*) que instituiu a convocação do evento RIO-92. Sendo assim, em 1992 é realizado no Rio de Janeiro, o evento conhecido como RIO-92 onde a perspectiva do meio ambiente passou a ser o componente principal, objetivando avaliar como os países haviam promovido a proteção ambiental até o momento e discutir os encaminhamentos futuros (ANDRADE, 2014).

Como resultado, tivemos a adoção de 179 países aos seguintes instrumentos: a Agenda 21 que sistematizou o plano de ações objetivando alcançar o desenvolvimento sustentável (TORGAL; JALALI, 2011).

Na sequência em 1997 é convocada pela comunidade internacional em Nova York a Conferência das Nações Unidas para Meio Ambiente e Desenvolvimento (CNUMAD), chamada Rio + 5 para rever os compromissos empreendidos no Rio de Janeiro em 1992. O resultado do evento proporcionou uma visão sobre o avanço da agenda 21, que embora tivesse progresso não seria suficiente para atingir as metas.

Então no mesmo ano o protocolo de Kyoto foi aprovado na 3.<sup>a</sup> Conferência das Partes da Convenção do Clima realizada em Kyoto no Japão, contudo apenas entrou em vigor em 2005 definindo metas obrigatórias de redução nas emissões de gases-estufa para 38 países industrializados e a União Europeia (DA SILVA; DE OLIVEIRA, 2011). Tais eventos marcaram o fim do século XX como destaca a figura 4.

Figura 4– Metas para sustentabilidade e a evolução no fim do século XX.



Fonte: Andrade (2014) e Da silva et al (2011).

Seguindo o contexto histórico, temos o início do século XXI o evento conhecido por Rio+10, por ter ocorrido 10 anos após a RIO-92, sediado em Joanesburgo na África do Sul em 2002. Objetivando debater o acordado até o momento e renovar o compromisso, avaliando os avanços e traçar meios de alcançar os objetivos. Assim, a Rio+10 destacou-se também por incluir em suas discussões os aspectos sociais e a qualidade de vida das pessoas (VALENTINI, 2015).

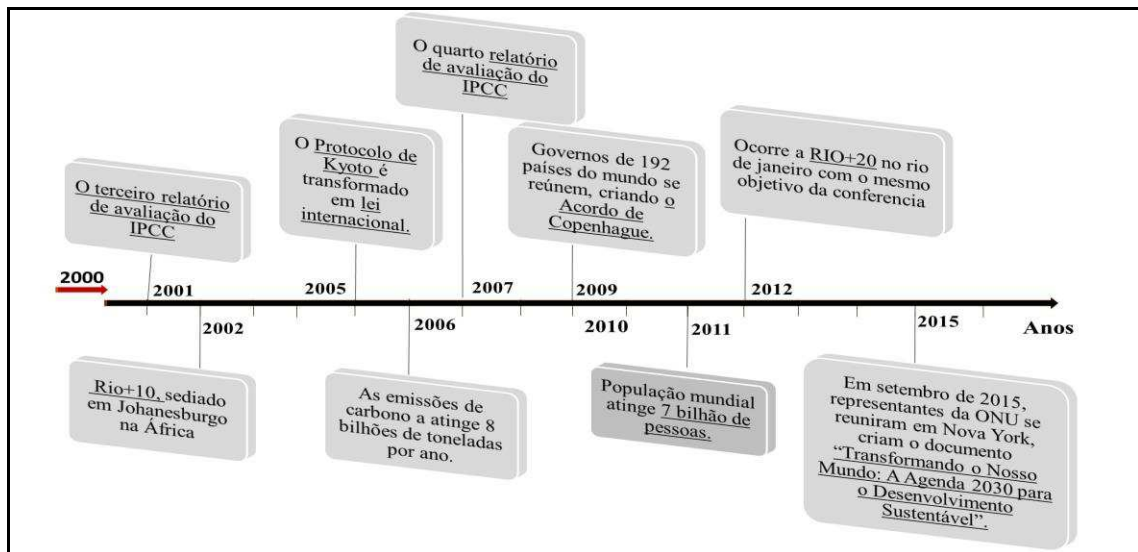
Em 2012 vinte anos após a RIO-92 temos a RIO+20 no Rio de Janeiro com o mesmo objetivo da conferência anterior com dois temas principais: economia verde no contexto do desenvolvimento sustentável e da erradicação da pobreza e estrutura institucional para o desenvolvimento sustentável (DA SILVA; DE OLIVEIRA, 2011).

Em setembro de 2015, representantes dos 193 Estados-membros da ONU se reuniram em Nova York e reconheceram que a erradicação da pobreza em todas as suas formas e dimensões, incluindo a miséria extrema, é o maior desafio global e um requisito indispensável para o desenvolvimento. Portanto, dotarem o documento “Transformando o Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável”, onde os países comprometeram-se a tomar medidas ousadas e transformadoras para promover o desenvolvimento sustentável nos próximos 15 anos sem deixar ninguém para trás (ONU, 2015).

Em setembro de 2015, representantes dos 193 Estados-membros da ONU se reuniram em Nova York e reconheceram que a erradicação da pobreza em todas as suas formas e dimensões, incluindo a pobreza extrema, é o maior desafio global e um requisito indispensável para o desenvolvimento. Portanto, dotarem o documento “Transformando o Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável”, onde os países comprometeram-se a tomar medidas ousadas e transformadoras para promover o desenvolvimento sustentável nos próximos 15 anos sem deixar ninguém para trás (ONU, 2015).

O século XXI inicia buscando colocar em prática todas as discussões dos anos passados e tendo a responsabilidade de buscar soluções técnicas para aplicação de um desenvolvimento sustentável, como mostra a figura 5. Para alcançarmos um desenvolvimento mais sustentável precisamos desenvolver características como responsabilidade, ética e compromisso em prol de uma única causa independente das diferenças sociais, econômicas e ambientais.

Figura 5 – Evolução histórica do século XXI e acordos futuros.



Fonte: ONU (2015).

Considerando os episódios históricos, é possível afirmar que atualmente o conceito de desenvolvimento sustentável se consolidou expandindo sua abrangência para vários aspectos da vida contemporânea. Esse modo de desenvolvimento visa apurar as condições da vida da população humana minimizando a pobreza e a desigualdade sem desprezar a preservação de sistemas ecológicos dos quais toda a vida do planeta depende.

Contudo, vale ressaltar que as convergências gerais do desenvolvimento sustentável da maioria de países são bem reveladas, o diferencial de cada país está nas atitudes dos governos, empresas, instituições e cidadãos perante os desafios do desenvolvimento sustentável.

Para aumentar o índice da sustentabilidade para o Brasil, buscando atender as metas propostas será necessário acrescer a sua participação em cooperação e projetos internacionais relativa à questão ambiental e expandir estudo na área de inovação e tecnologia voltados para sustentabilidade. Podemos dizer que o país ainda possui pouca tecnologia desenvolvida, portanto isso facilita a implantação do processo voltado para desenvolvimento sustentável.

## 2.1 CONCEITO E DIMENSÕES DO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL.

Dentro desse contexto histórico, compreendemos que a preocupação com o meio ambiente, bem como as mudanças climáticas que contribuem na geração dos acidentes exagerados da natureza, não são mais um questionamento, mas um fato.

A literatura está repleta de definições de desenvolvimento sustentável, o mais citado é o conceito de desenvolvimento sustentável instaurado em 1987, no Relatório *Brundtland*, ao fim da Convenção Mundial sobre Meio Ambiente, patrocinada pelas Nações Unidas, sob o nome Nosso Futuro Comum. Segundo o mesmo, é sustentável o desenvolvimento que atende às necessidades do presente sem comprometer a possibilidade de as gerações futuras acatarem às suas próprias necessidades (CMMAD, 1987).

Sendo assim, Estender (2008) aponta outra definição interessante para o termo desenvolvimento sustentável, onde ele assume ser um processo de transformação onde a exploração dos recursos, os investimentos, a novas tecnologias e a mudança institucional se harmonizam e revigoram o potencial presente e futuro, de modo a atender às necessidades humanas.

Podemos ressaltar que mesmo sendo um assunto atual o conceito e aceitação da sustentabilidade e desenvolvimento sustentável são ainda pouco notórios e só recentemente difundidos e aplicados. Segundo De Almeida (2018), não existe uma visão única do assunto, sendo para alguns, o aumento econômico ininterrupto baseado no uso de recursos naturais e da tecnologia de modo eficiente e não poluente. Para outros, é antes de tudo uma concepção social e político que busca extirpar a pobreza, aumentar a qualidade de vida e satisfazer as necessidades básicas da humanidade, oferecendo orientações e princípios para se apropriar dos recursos ambientais de maneira sustentável.

Mesmo tendo o conceito formulado, inicialmente, a concepção de desenvolvimento sustentável era percebida pela interação entre a questão financeira e ambiental somente alguns anos após verificou-se a resolução de questões ambientais não resolveria os problemas de uma economia global sustentável. Deste modo seria necessário apreender outros meios para alcançar a sustentabilidade. (ELKINGTON, 1998).

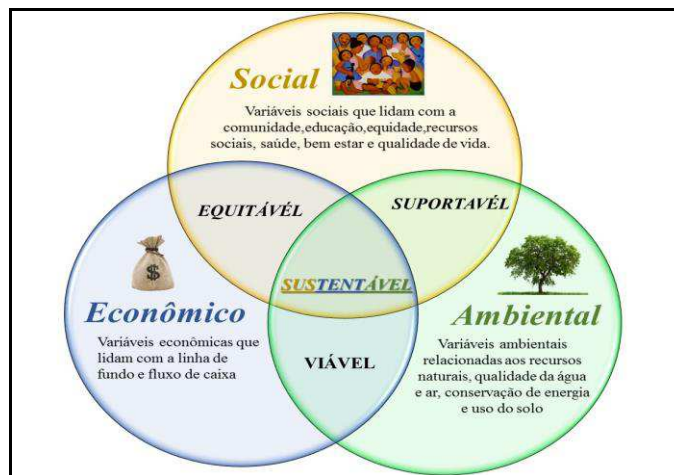
Compreendeu-se então que o fato não apenas se relacionava com questões ambientais e econômicas, mais abrangia também uma questão social. Hart confirma a ideia de que “ (...) será cada vez mais difícil para as empresas fazerem negócios, tendo em vista o empobrecimento dos clientes, a degradação do meio ambiente, a

falência dos sistemas políticos e a dissolução da sociedade” (HARTMANN apud ELKINGTON, p.75, 2002).

Logo que a interpretação prossegue o escopo do desenvolvimento sustentável ganha configuração ganhando um conceito de preservação da riqueza global, se relacionando com ativos financeiros, recursos naturais e qualidade de vida da população (ESTENDER, 2008).

Diante desse panorama atual, torna-se claro não ser viável pensar, apenas no avanço econômico, uma vez que esse não se dará se não forem respeitadas a igualdade social e a preservação do meio ambiente, sendo assim, é impraticável não buscarmos integração para otimizar os recursos. Segundo Arantes (2018), o modelo de negócio tradicional se expande, para um modelo mais sustentável derivado da expressão tripé da sustentabilidade (*triple bottom line*), originalmente cunhada por John Elkington (1998), para descrever às três dimensões do desenvolvimento sustentável: ambiental, econômico e social. Como mostra figura 6.

Figura 6– Correlação entre os três pilares do desenvolvimento sustentável.



Fonte: Arrantes (2018).

Por sua vez, o IBGE (2015), estabelece em consonância com a Comissão de Desenvolvimento Sustentável – CDS, das Nações Unidas, as seguintes dimensões de desenvolvimento sustentável:

- **Ambiental:** são fatores de relacionados a princípios de preservação e conservação do meio ambiente, considerados essenciais para a propriedade de vida das gerações atuais e em benfeitoria das gerações futuras.



- **Social**: fatores relacionados a necessidades humanas, qualidade de vida e justiça social, trabalho, educação, habitação e segurança e ainda melhor distribuição de renda;

- **Econômica**: consiste no desempenho financeiro do país e impactos no consumo dos recursos naturais, produção e gerenciamento do mesmo. O uso de energia e nos aspectos dos processos produtivos com alterações nas estruturas de consumo orientadas a uma reprodução econômica sustentável a longo prazo;

- **Institucional**: considera a orientação política, capacidade e esforço despendido por governos e pela sociedade na implementação das mudanças requeridas para um desenvolvimento suportado.

A sustentabilidade não é estática, mas dinâmica, e assim como a sociedade e as pessoas que a compõem geram fatores que influenciam diretamente nela, nos últimos anos foram realizados estudos sobre o tema empregando técnicas de Ontopsicologia. Tais técnicas utilizam de metodologia e instrumentos próprios na compreensão integral do ser humano (SCHUTEL, 2010). A partir disto, o conceito de sustentabilidade pode ser apresentado a partir de sete dimensões sociais, a saber: cultural, ecológica, ambiental, territorial, econômica, política (nacional) e política (internacional), (veja quadro 1).

Estas dimensões refletem o desenvolvimento dentro de uma nova proposta, como uma estratégia alternativa à ordem econômica internacional, enfatizando a importância de modelos locais baseados em tecnologias apropriadas. A Sustentabilidade propõe-se a ser um meio de esculpir a sociedade, de tal forma que os seus membros e as suas economias preencham necessidades no presente, e, ao mesmo tempo, preservando a biodiversidade e os ecossistemas naturais.

Quadro 1– Dimensões de Sustentabilidade.

<b>DIMENSÕES DE SUSTENTABILIDADE</b>	
<b>Item</b>	<b>Descrição</b>
Social	Objetiva alcançar um patamar razoável de homogeneidade social, com distribuição de renda justa, emprego pleno e/ou autônomo com qualidade de vida decente e igualdade no acesso aos recursos e serviços sociais.
Cultural	Expressa a preservação e a divulgação da história das tradições e dos valores regionais, bem como acompanhamento de suas transformações; incentiva a valorização das culturas tradicionais, divulgação da história da cidade, garantia de oportunidades de acesso à informação.
Ecológica (Ambiental)	Está relacionada à preservação do potencial do capital natural na sua produção de recursos renováveis e à limitação do uso dos recursos não renováveis; respeita e realça a capacidade de autodepuração dos ecossistemas naturais.
Territorial	Refere-se a configurações urbanas e rurais balanceadas, melhoria do ambiente urbano, superação das disparidades inter-regionais e estratégias de desenvolvimento ambientalmente seguras para áreas ecologicamente frágeis.
Econômica	Significa a aplicação eficiente de recursos naturais em um mercado competitivo, no qual as distorções no mercado que devem ser corrigidas pela internacionalização de custos ambientais e/ou reformas fiscais.
Política (Nacional)	Democracia definida como apropriação universal dos direitos humanos, desenvolvimento da capacidade do Estado para implementar o projeto nacional, em parceria com todos os empreendedores e um nível razoável de coesão social.
Política (Internacional)	Essa dimensão tem estreita relação com o trabalho incessante da ONU, tencionando a defesa e a prevenção de guerras, em busca da paz e na promoção da cooperação científica e tecnológica entre os países, assim como a manutenção do sistema internacional financeiro e de seus negócios.

Fonte: Schutel (2010).

Em resumo o desafio atual é produzir mais produtos com menos recursos e gerando menos resíduos, sendo necessário, portanto, avaliar todos os impactos ambientais causados por um determinado material desde o início da extração de matérias-primas até o final da sua vida útil. Assim, considerar a possibilidade de reaproveitamento/incorporação de resíduos de diversos tipos na produção de novos materiais.

Por fim, podemos conceituar a Sustentabilidade como um termo usado para designar o bom uso dos recursos naturais no planeta e relacioná-la com os aspectos econômicos, sociais, culturais e ambientais entre outros, portanto alcançar a sustentabilidade implica em caminhar rumo ao desenvolvimento sustentável.

## 2.2 DIRETRIZES PARA MATERIAIS ECOEFICIENTES.

No momento que as questões ambientais surgem no mundo e contraem importância, devido a conscientização das consequências dos problemas gerados por um modelo de desenvolvimento econômico que não pauta o gerenciamento de recursos naturais, torna-se imperioso propor soluções para os impasses apresentados. Nessa perspectiva a padronização do processo produtivo através de definições e requisitos se torna necessária para conter os atuais problemas e evitar futuras adversidades ambientais ainda maiores.

Dessa forma, com o intuito de atender a proposta de sustentabilidade as empresas e a sociedade precisam cuidar da extração dos recursos naturais não-renováveis, através de uma adequada administração, que considere também os ecossistemas envolvidos e inclua sua capacidade de reabilitação, conciliando uma relação benéfica junto ao meio-ambiente. Portanto, a questão chave atual, é: como definir e aplicar estratégias para garantir seu desenvolvimento sustentável? Nesta concepção, como os problemas ambientais estão associados à produção industrial, torna-se necessário laborar e aplicar conceitos de ecoeficiência.

O conceito de ecoeficiência relaciona competitividade e sustentabilidade sendo proposto em 1991 pelo *World Business Council for Sustainable Development (WBCSD)*. Sendo conceituado como: desenvolvimento de produtos e serviços, com preços competitivos que satisfazem as necessidades da espécie humana com qualidade de vida, enquanto progressivamente reduzem o seu impacto ecológico e o consumo de matérias-primas ao longo do seu ciclo de vida, até um nível compatível com a capacidade do planeta (BIDOKI *et al.*, 2006).

Dito de outra forma, Saling (2002), ressalta que a eficácia inserida nos materiais e produtos da atualidade visa minimizar o impacto ao meio ambiente e pode ser vista como uma relação entre a produção econômica e o impacto ambiental resultando dos produtos ou atividades. Na prática, consiste na maneira de ultrapassar o desempenho da concorrência, tendo como principais objetivos o

aumento do valor do produto ou serviço, a otimização do uso de recursos e a redução do impacto ambiental.

Portanto, a inserção de práticas de ecoeficiência é uma maneira de se adequar as exigências futuras. Produtos ecoeficientes são aqueles feitos para ajudarem o consumidor a usar menos recursos naturais, sendo necessário que três conceitos básicos sejam aplicados: a redução de consumo de recursos naturais, redução de impactos na natureza e aumento da produtividade agregando valor ao produto (PORTUGAL, 2004).

Além disso, as empresas com a ecoeficiência agregam valor aos subprodutos e resíduos e redirecionam o desperdício a zero, ou seja, possibilita produtos com maior rentabilidade e funcionalidade, mercados mais sustentáveis e incentivos as inovações tecnológicas. Desta forma, beneficiam o setor privado possibilitando o crescimento da economia, da qualidade de vida humana, a redução do consumo de recursos não renováveis e da poluição (JONH, 2016).

Contudo, não podemos fixar esse conceito dentro do espaço único, a ecoeficiência segue além, e trata-se de uma ação multidisciplinar, os rejeitos ou resíduos de uma indústria podem ser a matéria-prima de outra, permitindo uma escala muito maior que a alcançada apenas pelos empenhos individuais de cada parte. Portanto, o resultado ambiental adquirido é maior que o montante das vantagens ambientais individuais. Para tornar viável essa questão faz-se necessário a criação de indicadores de ecoeficiência que funcionam como um instrumento direcionador da sustentabilidade das empresas.

Os produtos ditos ecoeficientes passaram a receber rótulos ambientais evidenciando que o produto possui padrões ambientais certificados por entidades regulamentadoras (TORGAL, 2011). Os programas de rotulagem cresceram rapidamente entre os países da OCDE (Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico) que os utilizam como instrumento para políticas ambientais e para incentivo de mudanças nos padrões de consumo e produção, assim, cria-se uma comunicação do mercado com o consumidor (veja quadro 2).

Portanto, a ecoeficiência torna a gestão ambiental proativa e não mais reativa, fortalecendo a multidisciplinaridade em prol do meio ambiente e da sociedade. Contudo, faz-se necessário a utilização de o máximo de instrumentos técnicos de controle e monitoramento, além do desenvolvimento e estabelecimento de uma larga

base de conhecimento sobre meio ambiente e recursos naturais para tornar possível a avaliação da ecoeficiência.

Quadro 2 – Relação de Rotulagens para produtos ecoeficientes.

Tipo de Rotulagem	Norma ISO	Descrição:
<b>Tipo I</b>	<i>NBR ISO 14024</i>	Esta Norma relaciona princípios e procedimentos para o desenvolvimento de programas de rotulagem ambiental (Rótulos ecológicos certificados), são programas independentes e voluntários, baseado em critérios para atribuir rótulos aos produtos permitindo relacionar produtos da mesma categoria com base no desempenho ecossistêmico em consideração ao ciclo de vida procedido.
<b>Tipo II</b>	<i>NBR ISO 14021</i>	Esta Norma especifica os requisitos para auto declarações ambientais, São declarações desenvolvidas pelos fabricantes, importadores ou distribuidores de modo a comunicar informação sobre um único aspecto ambiental dos seus produtos, ou serviços.
<b>Tipo III</b>	<i>NBR ISO 14025</i>	Esta Norma informa declarações ambientais de produtos EPD, disponibilizam informação normalizada de ACV sobre um produto ou serviço, através de diagramas que apresentam um conjunto de indicadores ambientais relevantes (aquecimento global, consumo de recursos, produção de resíduos, entre outros), acompanhado de uma interpretação da informação.

Fonte: Lemos e Barros (2006).

Durante a avaliação da ecoeficiência medem-se impactos ambientais deste, do berço ao túmulo, fazendo uso do procedimento conhecido como Análise do ciclo de vida (ACV) empregado pela primeira vez nos Estados Unidos. O método avalia recursos requisitados para emissões e produção de resíduos causados por diferentes pacotes de bebidas, realizado pela empresa Midwest Research Institute para a Coca-Cola Company em 1969 (HUNT *et al.*, 1996).

A análise do ciclo de vida (ACV), apesar de ser ampla e complexa, pode ser considerada uma das mais apropriadas, pois através destas ferramentas podemos coletar dados e interpretar resultados buscando soluções para problemas ambientais globais, uma vez que inclui todas as etapas do ciclo (HINZ, 2008).

A aplicação da ACV foi regulamentada internacionalmente em 1996 sob ISO 14040, detalhes adicionais relativos aos métodos são fornecidos nas normas complementares: ISO 14041, ISO 14042 e ISO 14043, em relação às várias fases da ACV (NBR 14040, 2014).

Algumas das maiores desvantagens da ACV é a dependência de uma grande disponibilidade de tempo, implicando em grandes quantidades de dados sobre os impactos ambientais dos materiais para todas as fases do ciclo (TORGAL, 2011).

Para que se dê início a avaliação de ciclo de vida (ACV) se faz necessário caracterizar as etapas descritas no fluxograma ilustrado pela figura 7, especificando todos os fluxos de material e energia que entram e saem do sistema. O diagrama simplificado mostra as principais fases do ciclo de vida do produto.

O primeiro passo é a aquisição de matéria-prima (extração de recursos naturais) (1). Na segunda fase a matéria-prima é processada para obtenção dos materiais ou peças, estes materiais já processados são então transformados em produtos, no estágio de manufatura do produto (2). Em seguida ocorre a embalagem e o transporte (3), que podem ou não ser de responsabilidade do fabricante, na etapa do uso (4) deve ser previsto o reuso ou serviços de manutenção para prolongar a vida útil, e no seu descarte deve-se considerar, sempre, a possibilidade de reciclagem (5) (RIBEIRO, 2003).

Salienta-se que o último estágio da ACV (reciclagem), usualmente não é considerado pelo fabricante, enquanto a aquisição da matéria-prima e a manufatura são consideradas de responsabilidade ambiental da indústria. Entretanto, deve-se produzir um produto ambientalmente responsável minimizando seus impactos ambientais nos estágios.

Figura 7 – Fluxo do processo da análise do ciclo de vida (ACV).



Fonte: Ribeiro (2003).

A análise do ciclo de vida, portanto propõe uma análise bastante complexa, com muitas variáveis, pois necessita um inventário de entradas e saídas de energia e materiais relevantes para o sistema. Propõem avaliar os impactos devidos às emissões identificadas e ao consumo de recursos naturais, para que após a interpretação dos resultados seja possível propor melhorias no processo (BRIBIÁN *et al.*, 2011).

No entanto, é importante enfatizar que cada categoria de impacto analisada possui sua importância que é variável de região para região, por exemplo, existem regiões em que aumento do consumo de água tem um impacto ambiental superior a outras. Como visto em países que possuem regiões áridas esse impacto se torna importante, sendo assim o impacto ambiental tem peso diferente dependendo do local onde um produto ou material é produzido (TORGAL, 2011).

Análise do ciclo de vida objetiva auxiliar a tomada de decisão, pois um produto aparentemente barato em médio prazo poderá possuir altos custos de gerenciamento e manutenção. Ao contrário, materiais com emissões significativas de CO<sub>2</sub>, como o cimento, podem ter suas emissões reduzidas ao longo de sua vida útil, resultando numa “segunda vida” (reaproveitamento de rejeito) como um material de preenchimento em infraestrutura, conseqüentemente, um duplo efeito (BRIBIÁN *et al.*, 2011).

Seja qual for o produto examinado, a durabilidade está relacionada com as tecnologias e processos de produção e com o consumidor considerando as decisões que também tem relação ao fim de vida do artefato. A influência do comportamento do consumidor sobre a durabilidade do produto é decisiva, na medida em que o produto é usado podemos comprometer ou limitar a vida útil do mesmo, em comparação com o que é esperado pelo produtor. (DE SAXCE *et al.*, 2012; MU~NOZ *et al.*, 2009).

Pode-se descrever a durabilidade como a capacidade do material ou componente desempenhar sua função ao longo do tempo, considerando uso e manutenção adequada. Com essa definição é possível perceber que não existe uma relação específica entre a natureza do material e/ou produto e a sua durabilidade. Assim, as condições que caracterizam os itens estão ligadas às classes de exposição que podem determinar os mecanismos pelos quais ocorre a degradação dos materiais (JESWANI *et al.*, 2010).

Dentro deste sistema existem fatores que precisam ser considerados para avaliar completamente os potenciais benefícios da durabilidade prolongada do produto. Como os limites práticos a partir dos atuais métodos de produção, custos das alterações nos materiais, componentes e fabricação, taxas de inovação para prolongar a vida útil de produtos obsoletos e ineficientes, e mudanças no hábito de compra dos consumidores, suas expectativas sobre o desempenho para diferentes categorias de produto. (IRALDO, 2017).

O aumento da durabilidade é uma opção para desvincular o consumo do desenvolvimento e abreviar as cargas ambientais, é também uma forma de aumentar a vida útil dos produtos o que resulta em uma diminuição de consumo de matérias-primas e reduz a quantidade de resíduos (JOHN *et al.*, 2016). Vale ressaltar uma comum confusão entre os conceitos de durabilidade e vida útil. Na verdade, a vida útil é quantificação da durabilidade, podendo ser avaliada como o tempo em que o material se comporta de forma significativa, desempenhando adequadamente sua função.

Atualmente precisamos nos atentar mais para a durabilidade dos materiais do que com a resistência, e premente alterar esta situação, pois com pequenos investimentos nas fases de concepção pode-se aumentar o ciclo de vida. A durabilidade dos materiais consiste numa característica que abrange diversas dimensões da sustentabilidade, atingimos socialmente quando o produto durável origina acesso aos recursos e consumo consciente na comunidade e, posteriormente, sua extensão de vida gera preservação e divulgação da história trabalhando a dimensão cultural. Pode considerar que a dimensão ecológica e abordada pela durabilidade como uma opção para desvincular o consumo do desenvolvimento e abreviar as cargas ambientais, outra dimensão importante que a durabilidade trabalha e a econômica onde a sustentabilidade seria alcançada pela racionalização econômica com aplicação eficiente de recursos naturais.



### 3 INOVAÇÕES TECNOLÓGICAS E MATERIAIS ALTERNATIVOS.

Nos dias atuais o avanço tecnológico se tornou um comprometimento em todos os setores industriais, se fazendo necessária na atualidade devido ao ambiente assinalado por rápidas mudanças no quadro mundial econômico. Sendo assim, esse ambiente institui uma realidade que transforma a indústria num meio mais inovador e competitivo no mercado de atuação da construção.

Para que o avanço da tecnologia ocorra precisamos desenvolver novas técnicas ou/e produtos através da ampliação de pesquisas de inovação. Para Barbosa (2014), as novas inovações tecnológicas são baseadas em princípios que norteiam produtos e processos com características técnica e de qualidade adequada à sociedade, sendo compatíveis com meio ambiente, dando importância a análise científica, a sustentabilidade, a análise do ciclo de vida, certificação e divulgação do produto ou processo.

A atual disputa por mercado não admite mais que empresas negligenciem questões como desperdício de materiais, gestão ineficiente dos processos de produção e, mais recentemente, a emissão, controle e reciclagem dos seus resíduos.

Atualmente vemos empresas filiadas a grande centro de estudo em busca de novos materiais sustentáveis ou novas técnicas para aplicação de antigos materiais, como é o caso dos pesquisadores da Universidade de *Exeter* do Instituto de Meio Ambiente e Sustentabilidade situado em Londres. Os pesquisadores desenvolveram blocos de vidros com pequenas células solares integradas e nomearam o novo material de “*Solar Squared*” (veja figura 8-a).

Os blocos contam com isolamento térmico e também permitem que a luz natural atue na construção, sua tecnologia consente que blocos de vidro solar com célula óptica individual se conectem. Desta forma o conjunto capta a radiação solar e alimenta toda a rede elétrica dos edifícios como também baterias de carros elétricos comumente utilizados na Europa (MALLICK; BAIG, 2017).

Os pesquisadores expõem que o bloco de vidro solar se encaixa na cadeia produtiva da construção civil, por ter uma produção simplificada e não causar alteração nas técnicas construtivas. Outro aliado consiste no formato dos blocos,

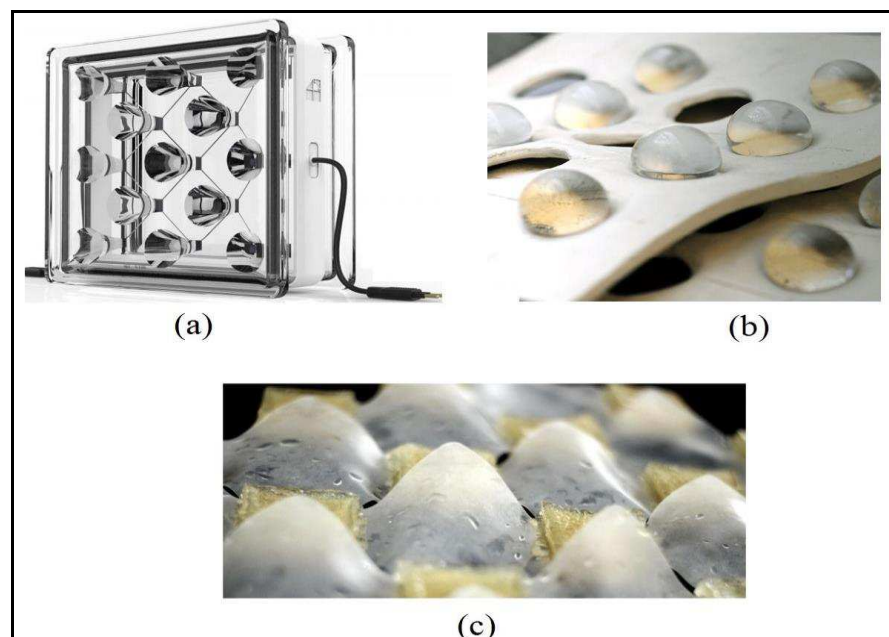
que amplia a coleta de luz solar em qualquer plano que for instalado, além disso, o seu formato modular favorece a integração arquitetônica.

Na sequência temos, o Instituto de Arquitetura Avançada da Catalunha (IAAC) em Barcelona, uma fundação aberta independente sem fins lucrativos, voltada para a criação de novas tecnologias. O Instituto de Arquitetura Avançada da Catalunha desenvolveu algumas alternativas bioclimática se baseando em processos orgânicos, bem como estruturas adaptativas para regular a temperatura interna e criar microclimas, desta forma, promovem uma eficiência energética significativa ao resfriarem os ambientes.

De modo a atuar nas fachadas das construções, o IAAC desenvolveu dois novos materiais: as hidrocerâmicas e as hidromembranas (veja figura 8-b). A hidrocerâmica são painéis compostos de argila e hidrogel, capaz de resfriar um espaço em até 5 graus, as cápsulas de hidrogel absorvem até 500 vezes o seu próprio volume de água, criando um sistema de evaporação e transpiração (SANTAYANON, 2017).

As hidromembrana utilizam um sistema diferente do anterior, são baseadas em materiais compostos por membranas finas e tecidos inteligentes, atuando como uma segunda pele para respiração do edifício, regulando a umidade, bem como o clima interno e externo, veja figura 8-c (ROTH, 2017).

Figura 8 – Novos materiais para construções sustentáveis.



Fonte: Roth (2017) e Santayanon (2017).

Assim, as pesquisas atuais seguem reforçando o conceito de desenvolvimento sustentável, explorando as relações entre os parâmetros econômicos, ambientais e sociais, bem como suas relações e seu reuso. Logo, uma nova área de estudo relacionada com a reciclagem de resíduos para criação de novos materiais, se inicia seguindo o conceito ambiental atual.

Contudo, vale ressaltar, que a reciclagem assim como qualquer atividade humana, também pode causar impactos ao meio ambiente, variáveis como: a categoria do resíduo, a tecnologia empregada, e a utilização proposta para o material reciclado, podem tornar o processo de reciclagem mais impactante que o próprio resíduo.

Desta forma, o principal papel da reciclagem das industriais é evitar problemas de contaminação e degradação do meio ambiente, em função da natureza dos resíduos. Evitando dessa forma gerar danos na atmosfera, solo, lençol freático e rios, durante todo seu ciclo de vida, seja nas dependências da empresa ou no destino.

Baseado no conceito de utilização de resíduo com matéria-prima, Andrade (2016) propôs um compósito a base de resíduos industriais como cinzas de madeira, lodo de estação de tratamento de água (ETA) e resíduos de produção de cal. O autor objetiva a utilização do compósito como material para construção civil de modo sustentável para confecção de blocos estruturais.

Outro material atualmente estudado objetivando reciclagem são os compósitos produzidos a partir de resíduos de construção civil (RCC), tais resíduos possuem grandes taxas de emissão de  $CO_2$  e alto gasto de energia agregado a produção, se reutilizados em novos materiais proporciona grande ganho para o meio ambiente.

Sendo assim, Garcia (2018) estudou a possível aplicação técnica dos resíduos de blocos de concreto em substituição aos agregados minerais para pavimentação asfáltica do tipo concreto betuminoso usinado a quente (CBUQ). O mesmo demonstrou que os compósitos com substituições de agregados minerais, de até 40% em massa, atendem aos requisitos estabelecidos e podem ser utilizados na pavimentação asfáltica.

Aquilo que, no passado, era identificado pelas indústrias como um grande problema ambiental e economicamente caro devido ao destino correto aos resíduos

produzidos, está se tornando uma premissa básica para todos os setores que esperam ter seus produtos e processos otimizados.

Novos produtos podem ser criados e suas propriedades garantidas seguindo as normas estabelecidas, materiais alternativos possuem a capacidade de custo final reduzido devido ao reuso, comparado com os materiais utilizados atualmente. Como existe uma infinidade de possibilidades para a utilização dos resíduos, é indicado que se trabalhe seguindo alguns parâmetros já estabelecidos, buscando alternativas já estudadas por outros pesquisadores.

De modo a contribuir com as pesquisas em desenvolvimento no país, o estudo proposto visa dentro desse panorama, utilizar o conceito de desenvolvimento sustentável, através da interação entre às duas indústrias com grande potencial poluidor, a indústria de laticínios e a da construção. Agregando o resíduo da indústria láctea, como matéria-prima, para extração de um aditivo químico para confecção de concretos aditivados.

### 3.1. ADITIVOS QUÍMICOS PARA PRODUTOS CIMENTICIOS.

Os aditivos são grandes aliados nos estudos da tecnologia do concreto, sendo meios imprescindíveis ao atual patamar de inovação em que se encontra a construção civil. Os aditivos são adicionados aos ingredientes normais de compostos cimentícios, durante a mistura, para obter propriedades desejáveis, tais como: aumento da plasticidade, controle do tempo de pega, controle do aumento da resistência, redução do calor de hidratação, etc. (PIERNAS, 2002).

O uso de aditivos é tão antigo quanto a própria descoberta do cimento. Coutinho (1997) relata que, no antigo império romano, era comum utilizar albumina (sangue, clara de ovo), leite ou banha nas misturas cimentícias, objetivando melhorar a trabalhabilidade das misturas para realização das grandes obras. No Brasil, há relatos da utilização, no século XIX, de óleo de baleia como aditivo em rebocos de argamassas, objetivando efeito impermeabilizante na mistura (COUTINHO, 1997).

Por serem capazes de atribuir vantagens físicas e econômicas ao cimento os aditivos ganham o espaço, constituindo capacidade de beneficiar a utilização do cimento em situações em que antes existiam dificuldades consideráveis ou mesmo insuperável, assim possibilitam o uso de uma maior variedade de componentes na

mistura. Embora nem sempre sejam baratos, não representam necessariamente uma despesa adicional, já que seu uso pode resultar em economia, no custo da mão de obra necessária para o adensamento, no consumo de cimento ou, ainda, na melhoria da trabalhabilidade sem o emprego de medidas adicionais.

Deve ser destacado que, quando adequadamente utilizados, os aditivos proporcionam benefício às misturas cimentícias. Entretanto, eles não são uma solução para a má qualidade dos componentes da mistura nem para o uso de proporções incorretas na mistura, tampouco para a mão de obra deficiente no transporte, no lançamento e no adensamento (NEVELLI, 2016).

Podemos ressaltar, que cada aditivo varia dependendo de sua concentração na mistura, grupo de material cimentício, temperatura ambiente dos materiais inseridos, energia de mistura, tempo de adição e variação dos constituintes. Podendo ainda apresentar algum efeito secundário, modificando certas propriedades da mistura cimentícia.

Os aditivos químicos para Mehta (2014), se organizam em duas categorias: em substâncias químicas que agem no sistema água-cimento diretamente influenciando a tensão superficial da água e fixando na superfície das partículas de cimento, no outro caso se desagregam e afetam as reações químicas da mistura.

Aditivos químicos são incorporados em pequenas quantidades a mistura cimentícia para fins de incorporar ar, dar plasticidade ao material no estado fresco, reduzir a retração ou controlar o tempo de endurecimento da mistura (tempo de pega). Quando aumentamos a plasticidade da mistura cimentícia com aditivos é possível aumentar a consistência sem elevar o consumo de água, ou ainda, reduzir o consumo de água em relação a uma determinada consistência (MEHTA 2014).

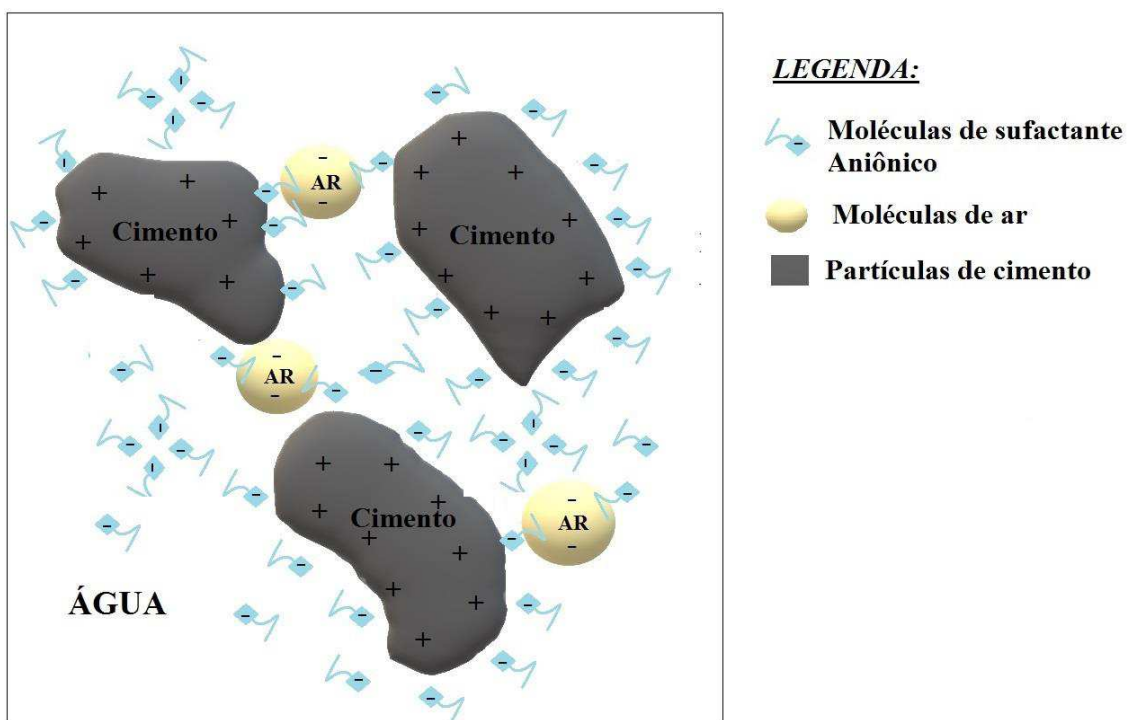
Os aditivos químicos tensoativo, ou ainda conhecidos como surfactantes, são empregados para incorporação de ar e redução de água em misturas cimentícias. Esses aditivos são compostos por moléculas orgânicas com extremidades hidrofílicas (atraem a água) e/ou hidrofóbicas (repelem a água), os aditivos aniônicos que usam as cadeias apolares servem como incorporadores de ar, e os que utilizam cadeias polares consentem redução de água na mistura (MEHTA 2014).

O mecanismo de ação do aditivo incorporador de ar possui uma estrutura química com uma cadeia hidrocarbônica apolar com um grupo polar na extremidade (MEHTA 2014). Nesse mecanismo, o ar existente no concreto se encontra volúvel, tanto o ar quanto a matriz cimentícia contém energia superficial livre, cuja tendência

termodinâmica é de reduzir as áreas de superfície interfaciais ao longo do tempo, e por consequência reduzir o número de vazios na mistura. A função do aditivo incorporador de ar e estabilizar os bolsões de ar de modo a não emergirem a superfície, garantindo um sistema de vazios estáveis homogeneamente distribuídos no concreto endurecido (DU; FOLLIARD, 2005).

Nesse sistema ocorre a interação da fase ar-água, onde os grupos polares se organizam próximo da fase aquosa reduzindo a tensão e contribuindo para formação dos bolsões de ar. Na sequência, a interação da fase cimento-água onde os grupos polares se ligam a cimento, tornando a superfície do cimento hidrofóbica e assim o ar pode movimentar na água e permanecer ligado às partículas sólidas em forma de bolsões, como mostra figura 9 (HEWLETT, 1998).

Figura 9 – Mecanismo de ação dos surfactantes como aditivos incorporador de ar.



Fonte: Mehta (2014).

Por outro lado, o mecanismo de ação do aditivo redutor de água possui uma estrutura química onde o grupo polar aniônico se liga a uma cadeia de hidrocarbonetos hidrofílicos, nesse sentido o princípio do sistema é promover uma maior dispersão dos grãos de cimento através da redução da tensão superficial da água de amassamento, por sequência redução da força de coesão entre as moléculas (MEHTA 2014).

Ao entrar em contato com a água (polar) as partículas de cimento tendem a aglomerar, tal fato ocorre devido a forças de coesão de Van der Waals. As forças coesivas impedem o livre deslocamento da água por entre os grãos, que devido sua alta finura tende a se aglomerar. Outro fato importante, é a retenção de parte da água de amassamento na rede de canais formados pelos aglomerados, que fica incapacitada de hidratar a superfície das partículas e fluidificar a mistura (DE CASTRO, 2009).

O sistema de aglomerado formado influencia nas reações de suspensões e intervém no empacotamento e, conseqüentemente, na microestrutura do material. Desta forma, segundo De Castro (2009), temos a formação de materiais com maior incidência de defeitos e microestrutura heterogenia.

Para evitar a aglomeração do sistema as forças de repulsão das partículas devem superar as forças de atração, possibilitando suspensões dispersas e homogêneas com alta concentração de sólidos. Uma maneira impedir a formação dos aglomerados é adicionando surfactantes redutores de água na mistura, são compostos com alta carga negativa que contribui para formação do mecanismo eletrostático favorável a desaglomeração (DALTIM, 2011).

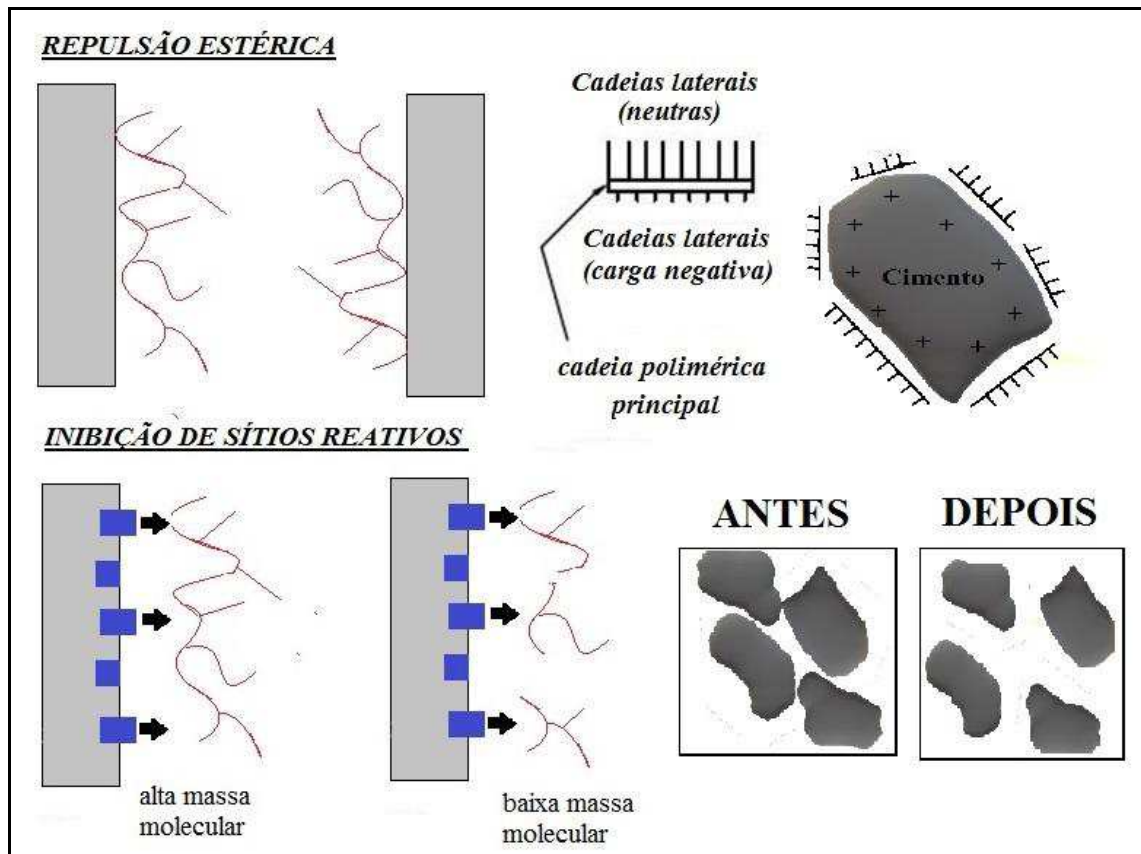
Essas moléculas são bipolares negativas, ou seja, as bordas da molécula estão ocupadas pelas fortes cargas negativas. Os íons cátions do cimento são atraídos por uma das extremidades íon negativa, gerando uma aproximação, e a outra extremidade negativa fica exposta formando uma cadeia polar negativa no entorno. Esse sistema de defloculação eletrostático gera repulsão entre os grãos de cimento, por todos estarem envolvidos por essa forte carga negativa.

Em resumo, o aditivo teve sua tensão superficial reduzida com predominância de cargas negativas, a cadeia negativa formada promove uma repulsão do cimento em relação água criando um sistema aditivado. Essa predominância das cargas negativas alimenta o sistema repulsivo permitindo uma maior dispersão entre o cimento, agregados e a água, e aumentando a plasticidade, até que o sistema eletrostático se esgota, termina o efeito do dispersante do aditivo e se inicia o processo de hidratação do cimento.

Atualmente, uma nova geração de aditivos redutores de água a base de policarboxilato, poliacrilatos e copolímeros a base de polietileno, com cadeias ramificadas e longas, que induz a dispersão por meio do mecanismo de repulsão por efeito estérico (veja figura 10). Na repulsão estérica são formadas pequenas

barreiras entre as partículas de cimento, de um lado da cadeia polimérica é adsorvido pela superfície do cimento enquanto o outro lado cria a repulsão estérica. Desta forma, as cadeias ramificadas se estende dos sítios de adsorção ocasionando o afastamento das partículas de cimento até fora do raio de atuação das forças de Van der Waals (MEHTA 2014).

Figura 10 – Mecanismo superplastificantes dispersantes das partículas de cimento.



Fonte: Mehta (2014).

Na obtenção de um concreto durável aos agentes e ambientes agressivos precisamos reduzir a porosidade por meio da redução de água, visto com uma menor quantidade de água podemos obter um concreto com menor permeabilidade de água e assim reduzir drasticamente a migração por cloretos e a carbonatação do concreto, evitando o surgimento de manifestações patológicas. Sua utilização, porém, requer cuidados, além do prazo de validade e demais precauções que se devem ter com a conservação dos aditivos é importante estar devidamente informados sobre o momento certo da aplicação, a forma de se colocar o produto e a dose exata.



Para regulamentar o uso de aditivos químicos a ABNT criou a NBR 11768:2011 aditivos para Cimento Portland (ABNT, 2011), a qual classifica os aditivos em função de sua finalidade, nas seguintes categorias:

- **Plastificante**: aumenta o abatimento e fluidez de argamassas ou concretos frescos sem adicional de água; e para um mesmo abatimento permite reduzir a número de água necessária à mistura, sendo a redução de água mínima de 6%;
- **Superplastificante** (tipo I): aumenta o abatimento e a fluidez de argamassas ou concretos frescos sem adicional de água; para um mesmo abatimento permite reduzir significativamente quantidade de água necessária à mistura, sendo a redução de água mínima de 12%;
- **Superplastificante** (tipo II): aumenta consideravelmente o abatimento e fluidez de argamassas ou concretos frescos sem adição de água; para um mesmo abatimento permite uma elevadíssima redução de água para à mistura, sendo a redução de água mínima de 20%;
- **Acelerador de pega** (AP): reduzem o tempo de transição entre o estado plástico e o estado endurecido do concreto, sendo a redução do tempo de pega inicial entre 1 min e 3:30 min;
- **Retardador de pega** (RP): aumentam o tempo de transição entre o estado plástico e o estado endurecido do concreto, aumento do tempo de pega inicial entre 1 min e 30 min;
- **Acelerador de resistência** (AR): maior taxa de desenvolvimento nas resistências iniciais, podendo ou não modificar o tempo de pega. Resistência à compressão será acima 120% na idade de 24 h e superior a 90% na idade de 28 dias, em relação ao sistema de referência;
- **Incorporador de ar** (IA): aditivo que permite incorporar, durante o amassamento do concreto, uma quantidade controlada de pequenas bolhas de ar. Exsudação de água máxima de 2%.

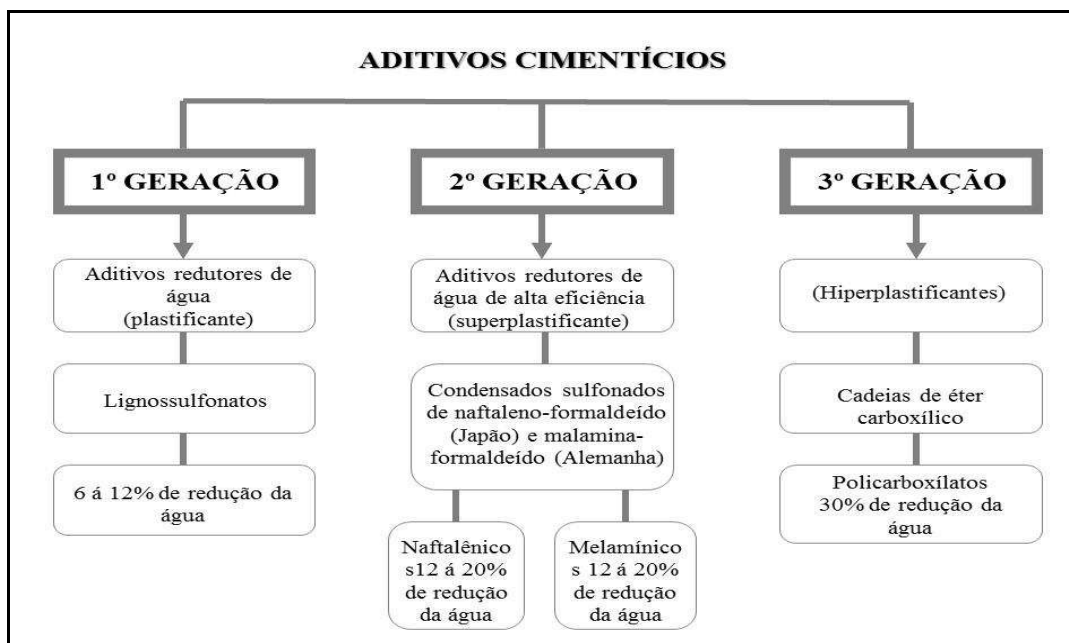
Além dos aditivos mencionados na norma NBR 11768:2011 existem outros chamados de aditivos especiais, utilizados em casos mais específicos como: modificadores de viscosidade, inibidores de corrosão, redutores de permeabilidade capilar, retentores de água, aceleradores para concreto projetado, redutores de reação álcali-agregado, para preparação de concreto extrusado e vibro-prensado,

controladores de hidratação, expansores, redutores e compensadores de retração por secagem.

Os primeiros aditivos redutores de água foram os plastificantes, apresentavam uma capacidade de redução de água > 5% com relação ao concreto sem aditivo, contudo com o avanço da tecnologia do concreto e a indústria química surgiram a segunda geração de aditivos redutores de água de alta eficiência. Os superplastificante tipo I que permitem maior redução da quantidade de água > 12%, e podem ser utilizados em dosagens mais elevadas sem comprometer significativamente a hidratação do cimento (HARTMANN, 2002).

A última geração de aditivos superplastificante são os classificados de superplastificante tipo II (Hiperplastificantes), oferecem altas taxas de redução de água > 20% e, dependendo da base química do aditivo e a dosagem utilizada, apresentam grande manutenção de trabalhabilidade, sem o comprometimento de pega e até favorecendo significativamente as resistências mecânicas, segue abaixo resumo das gerações e suas composições (veja figura 11) (ALMEIDA, 2015; ZHANG, 2010).

Figura 11 – Geração de aditivos químicos para misturas cimentícias.



Fonte: Gandini (2015).

Outro importante aspecto a ser abordado sobre o uso dos aditivos nos últimos anos é a sua relação com o desenvolvimento sustentável, aditivos além de

possibilitarem reduções consideráveis no consumo de cimento Portland e/ou água adicionada, também são utilizados com a finalidade de aumento da resistência à compressão. Desta forma, com a consecutiva redução na quantidade de água adicionada, temos a diminuição considerável das seções mínimas portantes, reduzindo o volume total da estrutura e dos materiais utilizados.

Precisamos criar uma visão futurista sobre esse produto, os aditivos contribuem para a durabilidade do concreto, item muito importante que garante a extensão da vida útil do produto e garante um desenvolvimento sustentável. A baixa relação água/cimento obtida com os aditivos superplastificante contribuem com a durabilidade, e reduzindo a ocorrência de manutenções inesperadas, tanto no estado fresco quanto no estado último endurecido (BASTO, 2016; MONFARDINI, 2014).

Algumas bases químicas com efeito redutor, como a malamina, usados em aditivos de segunda geração, devido ao custo elevado tem sido pouco empregada nos polifuncionais em substituição ao polinaftaleno sulfonato, ou ainda o ácido cítrico ou o bórax e outras bases, que também são pouco usadas (MEHTA, 2014).

Por fim, vale lembrar que os aditivos químicos usados na construção são compostos em sua maioria por substâncias tóxicas tanto para o meio ambiente quanto para o homem. Os manuais de uso desses produtos exigem o uso, de luvas e máscaras para sua manipulação como meio de proteção, além disso, essas substancias após a concretagem ou limpeza da obra podem entrar em contato com o solo e seguir em direção ao curso d'água causando danos ambientais.

Portanto, a busca por substâncias químicas atóxicas e sustentáveis cresce expandindo a pesquisa na área, uma grande alternativa para atender essa demanda se encontra nos biopolímeros processados através de matérias-primas renováveis e biodegradáveis. Atualmente o mercado de polímeros tem crescido bastante e vários produtos à base de plásticos tóxicos são substituídos por polímeros biodegradáveis.

### 3.2. BIOPOLÍMEROS E POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E APLICAÇÕES.

Os biopolímeros são polímeros produzidos com base em matérias-primas de fontes renováveis, como o milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, leite entre outras. As fontes renováveis são assim conhecidas por possuírem um ciclo de vida mais curto comparado com fontes fósseis cujo tempo de degradação é longo.

Devemos ressaltar que no momento atual, onde a população mundial busca um desenvolvimento sustentável, alguns fatores ambientais e socioeconômico estão ampliando o interesse pelos biopolímeros.

Alguns fatores de grandes impactos ambientais causados pelos processos de extração e refino utilizados para produção dos polímeros provenientes do petróleo, a escassez do petróleo e aumento do seu preço, fatos que ampliam o interesse. (BRITO, 2011).

Posto que, não há nenhuma definição fixa para a palavra biopolímero, devido aos muitos conceitos diferentes sobre o que é um biopolímero. Termos e expressões como biopolímeros, e biodegradáveis são empregados como sinônimos algumas vezes; porém, cada um deles tem significado único. Produtos biodegradáveis constituem materiais que se degrada devido à ação de organismos vivos, como micróbios e fungos. Por outro lado, o biopolímeros pode ser definido como um polímero manufaturado concebido a partir de uma fonte natural ou recurso renovável (RUDIN, 2016).

Sendo assim vale ressaltar a importância de se distinguir entre biopolímeros e biodegradabilidade. Nesse contexto podemos ratificar que biopolímeros são biodegradáveis, no entanto, os polímeros biodegradáveis podem não ser biopolímeros, temos como exemplo os polímeros como policaprolactona (PCL) utilizado para fabricação de protótipos, reparação de peças plásticas e de artesanato, são biodegradáveis, porém derivados de petróleo (AVEROUS 2008).

A aplicabilidade dos polímeros é extensa, o que torna acentuado o avanço de estudos desses materiais, para elaboração dos mesmos em escala maior, a partir de fontes naturais. Alguns polímeros derivados de plantas possuem grande utilidade para indústria, como realça a quadro 3, onde se relaciona os biopolímeros orgânicos e suas diferentes aplicações em alguns casos até substitui os sintéticos.

Quadro 3 – Permuta de polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros.

Polímeros	Aplicações	Biopolímeros			
		AMIDO	PLA	PHB	PHBHx
PVC (policarbonato de vinila)	Embalagens de alimentos, cosméticos e medicamentos; tubos e conexões, em esquadrias e janelas; como “couro sintético” dentre outras diversas aplicações.	Não substitui	Não substitui	Não substitui	Parcial
PEAD (polietileno de alta densidade)	Embalagens de produtos de limpeza e produtos químicos e na fabricação de autopeças.	Parcial	Parcial	Parcial	Completa
PEBD (polietileno de baixa densidade)	Embalagens flexíveis para alimentos.	Parcial	Não substitui	Não substitui	Completa
PP (polipropileno)	Fabricação de peças com dobradiças, autopeças, embalagens para alimentos, fibras e monofilamentos, etc.	Parcial	Parcial	Completa	Completa
PS (poliestireno)	Produtos descartáveis, brinquedos, autopeças, eletroeletrônicos.	Parcial	Parcial	Parcial	Parcial
PMMA (poli metil metacrilato)	Luminosos (propaganda), telhas transparentes, lanternas de automóveis, lentes de contato, dentaduras/próteses, entre outras.	Não substitui	Não substitui	Não substitui	Não substitui
PA (poliamida)	Indústria alimentícia, automobilística, eletroeletrônica, têxtil, eletrodomésticos, química	Não substitui	Parcial	Não substitui	Não substitui
PET (poetileno)	Filamentos, fitas magnéticas, filmes para radiografias, laminados para impressão, embalagens para cozimento de alimentos, garrafas para bebidas carbonatada	Não substitui	Parcial	Não substitui	Parcial
PC (policarbonato)	Engrenagens, peças de cintos de segurança, feiras para extrusão de macarrão, carcaças de isqueiros, bombas de gasolina etc.	Não substitui	Não substitui	Não substitui	Não substitui

Fonte: Britto (2011).

Apesar de todas as vantagens, os biopolímero possuem algumas limitações técnicas que tornam difícil sua processabilidade e seu uso como produto final. Muitos estudos se desenvolvem nessa área para viabilizar os produtos, contudo a

biodiversidade do planeta ainda e muito subaproveitada afetando a busca por desenvolvimento sustentável de modo a contribuir para melhoria da qualidade de vida.

Ainda, com todas essas vantagens, um material biodegradável não elimina toda a hipótese de que um problema ambiental seja causado, alguns demoram longo tempo para se degradar e geram metano e  $H_2S$  no processo. Portanto uma educação ambiental e de suma importância para criar uma consciência contra o uso irracional e inconsciente, num futuro os biopolímeros terão um impacto próximo à zero no ambiente, isso pode ser justificado pelas suas aplicações: podem se tornar adubo ou mesmo ração para peixes e gados (SCOTT, 2000; CHENG, 2010).

Recentemente o adjetivo “verde” tem sido usado para se referir a polímeros que produzem menor impacto ambiental derivado de fontes renováveis. A produção dos polímeros verdes, além de absorver  $CO_2$  da atmosfera, também reduz a dependência de matérias-primas de origem fóssil para fabricação de produtos (CHENG, 2010; DE FARIAS, 2016). Após o final de sua vida útil, os produtos verdes podem ser reutilizados, reciclados ou enviados para sistemas de reciclagem energética.

Cada vez mais se intensifica a busca por produtos naturais com propriedades poliméricas que possam contribuir para a sustentabilidade, há uma tendência mundial por produtos que não causem impacto negativo ao meio ambiente. Os biopolímeros sustentáveis devem seguir um desenvolvimento econômico, social e ambiental, ou seja, seguir a tríade do desenvolvimento sustentável.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.

A relação de materiais usados para execução do estudo proposto segue na sequência, assim como suas caracterizações e especificações técnicas dos ensaios aplicados para análise do material.

### 4.1. MATERIAIS UTILIZADOS.

Nesse estudo empregou-se O cimento Portland CPV-ARI, fabricado da marca LafargeHolcim que é empregado no preparo de misturas cimentícias e argamassa em obras, desde as pequenas construções até as edificações de maior porte e em todas as aplicações que necessitem de resistência inicial elevada e desforma rápida. AS propriedades físicas e químicas destes cimentos, estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1 -Caracterização do Cimento CPV-ARI fornecido pelo fabricante.

<b>ENSAIOS FÍSICOS</b>			
<b>Resistencia a Compressão</b>		<b>Dias</b>	<b>Fc (Mpa)</b>
		1	30
Cimento Portland CPV-ARI		3	40,8
		7	45,5
		28	52,3
		Características e Propriedades	
Massa Unitária (NBR 7251)		Kg/dm <sup>3</sup>	1,01
Ensaio de Finura (NBR 11579:1991)	Finura #200	%	0,8
	Finura #325	%	7,4
Tempo de pega (11581:2002)	Início de pega	min.	125
	Fim de pega	min.	165
Relação A/C		%	29,8
Superfície específica		cm <sup>2</sup> /g	4.619
Expansão a quente		mm	0
RI (%)		%	0,38
Ponto de fusão		1000 °C	2,7

Fonte: fabricante Holcim S.A (2018).

No estudo empregou-se o leite impróprio para consumo humano (rejeito), ou seja, material de descarte das indústrias de laticínio. O leite bovino apresentou-se como uma emulsão líquida em que a fase contínua é formada de água e substâncias hidrossolúveis ao passo que a fase interna ou descontínua é formada, principalmente, de micelas de caseína e de glóbulos de gordura (SGARBIERI, 1996; LOURENÇO, 2000).

O leite de bovino é composto de água, 87,3%, e sólidos totais, 12,7%, assim distribuídos: proteínas totais, 3,3 a 3,5%; gordura, 3,5 a 3,8%; lactose, 4,9%; além de minerais, 0,7%, e vitaminas (AUDIC et al,2003). Devido ao seu alto valor nutricional o leite e seus componentes são amplamente utilizados em alimentos de várias formas.

Assim como acontece com muitos outros polímeros produzidos naturalmente, como amido, lignina e argilas, o leite possui componentes proteicos que exibem excelentes propriedades adesivas, e têm sido usados como um dos principais ingredientes adesivos naturais por milhares de anos, até o advento dos polímeros de base sintética derivados do petróleo (AUDIC et al,2003).

Segundo Yang (2015), os antigos egípcios faziam uso da caseína, encontrada no leite, como cola além da utilização como alimento, nos dias atuais vemos aplicações como adesivos de madeira ambientalmente seguros, papéis e etiquetas adesivas (STRUBE, 2015).

Salienta-se que, as proteínas do leite bovino são categorizadas como caseínas e proteínas do soro, com base em diferentes solubilidades (DEKRUIF,2005). As proteínas do soro são um grupo de proteínas que permanecem solúveis no soro do leite após a precipitação da caseína a pH 4,6 e temperatura de 20°C (FARRELL Jr et al., 2006). A caseína existe no leite fresco sob a forma de uma estrutura micelar, como um agregado complexo de proteínas ( $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\kappa$ -caseína) e fosfato de cálcio coloidal (HOME,2006). As proteínas do soro são um grupo de proteínas globulares, que consistem principalmente de  $\beta$ -lactoglobulina ( $\beta$ -Lg),  $\alpha$ -lactalbumina ( $\alpha$ -La) e albumina sérica bovina (BSA). Tanto as caseínas quanto as proteínas do soro exibem propriedades exclusivas do polímero (QI,2007; WU,1995).

As típicas composições de proteínas do leite estão listadas no quadro 4. Em geral, as proteínas de caseína e soro têm propriedades diferentes. A caseína é principalmente uma espiral aleatória com alto teor de prolina, e grandes micelas com ligações de cálcio altamente fosforilada. A proteína do soro possui estruturas



secundárias com um baixo teor de prolina, é não fosforilada e pequenas proteínas solúveis. Além disso, a caseína é sensível ao ácido e é estável quando aquecido, enquanto a proteína do soro é estável em ácido e é sensível aquecer (GUO ,2016).

Quadro 4–Composição típica das proteínas contidas no leite bovino.

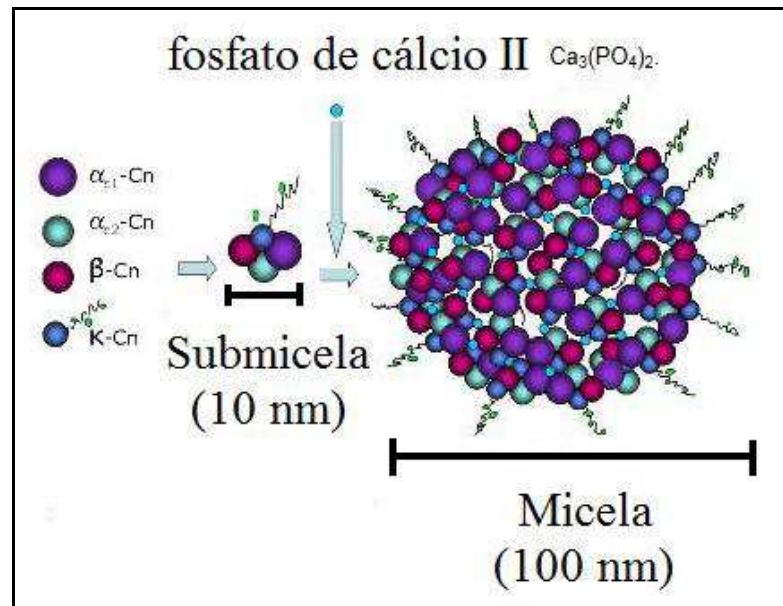
<b>Proteínas</b>	<b>Conteúdo (g/l)</b>
Caseína	25
$\alpha$ -Caseína	12
$\beta$ - Caseína	9
$\kappa$ -Caseína	3,25
Menores constituintes	0,75
Proteína do soro	5,4
$\beta$ - Lactoglobulina	2,7
$\alpha$ -Lactalbumina	1,2
Albumina sérica	0,65
Menores constituintes	0,85

Fonte: adaptado Guo (2016).

A micela de caseína é composta por submicelas que apresentam interações hidrofóbicas, hidrofílicas e pontes de fosfato de cálcio coloidal, o qual age como um “cimento” natural (MCSWEENEY, 1998). Na Figura 12 estão representadas as interações das frações hidrofóbicas  $\alpha$ s1-,  $\alpha$ s2-,  $\beta$  caseína e hidrofílicas K-caseína, unidas por fosfato de cálcio coloidal. A estabilidade da caseína pode ser afetada pela hidrólise enzimática da  $\kappa$ -caseína, pH, excesso de cálcio 2+ e adição de álcool (RECHE,2015).

Outro composto existente no leite bovino de bastante interesse nesse estudo é a lactose. A lactose é um açúcar hidrolisável presente no leite, é constituída por dois carboidratos menores, chamados monossacarídeos, sendo, portanto, um dissacarídeo. Os Dissacarídeos são moléculas formadas pela união de dois monossacarídeos. A reação de formação de um dissacarídeo é uma síntese por desidratação: um dos monossacarídeos perde um hidrogênio (- H) e o outro perde uma hidroxila (-OH); os dois monossacarídeos se unem e o hidrogênio e a hidroxila liberados formam uma molécula de água, no caso da lactose temos um dissacarídeo constituído por uma glicose ligada a uma galactose (KHAN,2002).

Figura 12 – Submicelas da Caseína.



Fonte: De Faria (2016).

Segundo Thomas (1983), o processo de retardamento da pasta de cimento corresponde ao aumentam do tempo de transição da mesma do estado plástico para o estado endurecido. Para o retardamento do cimento Portland comum, o açúcar cai em três categorias: não-retardantes, seriam sacarose e rafinose com por possuírem um anel de cinco membros, porém açúcares como a glicose, maltose, lactose e celulose são bons retardadores (rever a frase) e conseguem desempenhar a função, e quando pequenas quantidades de açúcar (1% peso de cimento) são adicionadas à pasta de cimento Portland no início da mistura, o endurecimento pode ser adiado.

A atuação do aditivo retardador no calor de hidratação é simples, ele não deixa chegar a altas temperaturas, uma das principais causas de fissuras e futuras impermeabilidades, queda de resistência e baixa durabilidade nas misturas contendo cimento de alto desempenho como é o caso do CPV-ARI. Portanto com o retardo no início da pega devido a lactose do composto, o calor de hidratação irá distribuir-se devido ao tempo maior até o final da pega.

#### 4.2. PRODUÇÃO DO ADITIVO SUSTENTÁVEL.

A produção do biopolímero ocorreu pela extração do complexo proteico através do uso de leite impróprio para consumo humano que favorece a propriedades dos produtos cimentícios e ao desenvolvimento sustentável. Por meio

de extração com ácidos apropriados, o rejeito do leite é adequado suas características (pH, composição química do leite) permitindo emprega-se o rejeito do leite através do reaproveitamento da proteína do leite na fabricação de aditivos biopolímeros empregados na produção de compostos cimentícios sustentáveis.

Esse aditivo permite controlar a reação de hidratação do cimento auxiliando a cura do produto cimentício, evitando os efeitos de retração por secagem, bem como reduzindo o calor de hidratação gerado em misturas com alto consumo de cimento, reduzindo o consumo de água para a produção de produto cimentício favorecendo a indústria da construção civil em prol do desenvolvimento sustentável.

Salienta-se que para extração do biopolímero se faz necessário o isolamento do complexo proteico encontrada na mistura do leite bovino, sendo que o primeiro elemento a ser desagregado é a gordura, pois o mesmo não pode estar em grande quantidade na composição de modo a não ocasionar prejuízos na aderência entre o concreto e o aço. Sendo assim, o leite bovino é conduzido a uma desnatadeira, que girando em alta velocidade, submete o leite a uma elevada força centrífuga. Como a gordura tem menor densidade, fixa-se próxima ao eixo da desnatadeira, escapulindo por um pequeno orifício (cano), enquanto que os outros componentes, mais densos, são lançados às paredes e escoam para o exterior, conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13 – Extração do biopolímero.



Fontes: fotos do acervo do autor.

O leite desnatado, resultante do procedimento acima descrito, ainda permanece com 0,05% a 0,10% de gordura. Em seguida efetua-se o ajuste do pH do

coloide de proteína variando entre 6,6 e 6,8, empregando-se uma solução básica e, logo após o sistema é aquecido sob agitação até a temperatura de aproximadamente 90 °C durante 30 minutos. Finalizado esse procedimento e, com o resfriamento do mesmo, adiciona-se uma solução de ácido acético (1 mol. L<sup>-1</sup>) até o pH do sistema atingir aproximadamente 4,6 onde ocorre a coagulação da proteína do leite. O precipitado formado é filtrado com auxílio de um pano de modo a separar a parte líquida (soro do leite) da parte sólida.

Dessa forma a partir do sólido obtido é preparada duas soluções, da seguinte forma: (1) ao sólido obtido é adicionando água e a mistura resultante é agitada vigorosamente e seu pH é ajustado para 9,0 (através da adição de uma solução de hidróxido de sódio 1mol.L<sup>-1</sup> e (2) ao sólido é adicionado o soro do leite, que foi gerado na etapa anterior, então a solução é agitada e seu pH ajustado para 9,0. Esse procedimento é empregado com o objetivo de se obter soluções proteicas que serão empregadas como aditivo na produção de produtos cimentícios.

Salienta-se que é necessário verificar o teor de umidade da solução precipitada a fim de se empregá-la na dosagem da pasta de cimento já que somente a quantidade de sólidos influenciará no desempenho da pasta e a parte líquida da precipitação associa-se como parte do fator água /cimento necessário à dosagem, ou seja, há redução do consumo de água para a obtenção de uma mesma trabalhabilidade.

A secagem em estufas foi o método utilizado baseado na remoção da água por aquecimento lento, que pode levar de 3 a 24 horas a temperatura de 105° C dependendo material. Consiste num método com baixo custo e simples, materiais necessários são: uma estufa, uma balança analítica e potes para colocar as amostras na estufa. A temperatura de secagem deve ser um pouco acima de 100 °C para evaporar a água à pressão atmosférica na estufa simples. Porém, na estufa a vácuo, está temperatura pode ser bastante reduzida (~70 °C), preservando a amostra e evitando a formação de crostas na superfície o que dificulta a evaporação da água.

Para a determinação do teor de umidade da solução precipitada emprega-se o método da estufa de acordo com a NBR 6457:2016 (ABNT 2016). A análise foi realizada em triplicata e os dados obtidos estão apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Teor de umidade das amostras precipitadas em água.

	<b>Amostra 01</b>	<b>Amostra 02</b>	<b>Amostra 03</b>
Amostra úmida (g)	0,9151 ± 0,01	1,3330 ± 0,01	0,9111 ± 0,01
Amostra seca (g)	0,0866 ± 0,01	0,1331 ± 0,01	0,0886 ± 0,01
Umidade (%)	90,5366 ± 0,01	90,0150 ± 0,01	90,2757 ± 0,01
Sólidos (%)	9,4634 ± 0,01	9,9850 ± 0,01	9,7243 ± 0,01
	<b>Umidade média</b>		<b>90,28</b>

Fontes: informações do acervo do autor.

Tabela 3 – Teor de umidade das amostras precipitadas em soro.

	<b>Amostra 01</b>	<b>Amostra 02</b>	<b>Amostra 03</b>
Amostra úmida (g)	1,1337 ± 0,01	1,0345 ± 0,01	1,0811 ± 0,01
Amostra seca (g)	0,1310 ± 0,01	0,1200 ± 0,01	0,1250 ± 0,01
Umidade (%)	88,4449 ± 0,01	88,4002 ± 0,01	88,4226 ± 0,01
Sólidos (%)	11,5551 ± 0,01	11,5998 ± 0,01	11,5774 ± 0,01
	<b>Umidade média</b>		<b>88,42</b>

Fontes: informações do acervo do autor.

Analisando o teor de umidade da precipitação notamos que a quantidade de sólidos, se encontrava em menor proporção na mistura, além disso, quando utilizamos o aditivo suspenso em soro estamos reutilizando um material que iria ser descartado mesmo após o aproveitamento do rejeito. Nessa situação destaca-se o aproveitamento de um resíduo altamente poluente (soro), já que mesmo possui uma alta taxa de matéria orgânica incorporada tornando um grande consumidor de oxigênio na água, portanto seu descarte não deve no sistema de esgoto comum, sua demanda bioquímica de oxigênio (DBO) entre 30.000 a 60.000 mg de O<sup>2</sup>/L e uma demanda química de oxigênio (DQO) de 50.000 a 80.000 mg de O<sup>2</sup>/L, dependendo do processo utilizado na elaboração do mesmo (COSTA, 2014). Verifica-se, portanto, que o soro possui potencial de ser 100 vezes mais poluidor que o esgoto doméstico, por tal motivo, podemos caracteriza-lo como um dos grandes poluidores da indústria de laticínios.

#### 4.3. MÉTODOS E ENSAIOS.

Nesse estudo foram realizados ensaios no estado fresco e caracterização do material com um espectrômetro, descritas na sequência.

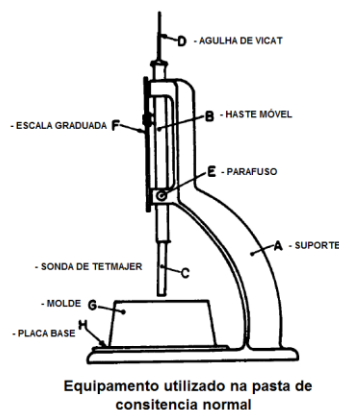
#### 4.3.1. Ensaio para pasta de cimento no estado fresco.

Nos estudos iniciais acredita-se que o soluto iria influenciar a viscosidade da pasta de cimento, o tempo de pega e a reação de hidratação. Sendo assim, inicialmente, efetuou-se o ensaio para determinar a consistência normal da pasta de cimento, que nada mais é do que a mistura padronizada do cimento e água que apresenta propriedade reológica constante, e utilizada para a verificação de duas importantes características do cimento Portland: tempo de pega e instabilidade de volume devido a cal livre.

A consistência normal da pasta de cimento e o tempo de pega corresponde ao momento final do enrijecimento ou o início do ganho da resistência mecânica, momento importante para análise da hidratação. Sendo assim, de modo a otimizar as atividades de laboratório optamos por iniciar o ensaio de consistência normal da pasta com base nos dados obtidos com o fabricante (item 4.1.1 quadros 1), portanto fixou-se a relação água/cimento em 29,8%, e iniciou-se o processo para verificar se a consistência normal seria adquirida, de forma que as condições de ensaio fossem as melhores possíveis e que certificasse todos os ensaios nas mesmas condições.

Os ensaios do material foram realizados no laboratório de materiais de construção localizado na faculdade de engenharia de Universidade Federal de Juiz de Fora, de acordo com a NBR 16606:2017 (Figura 14).

Figura 14 -Aparelho de Vicat e sonda de Tetmajer.



Fontes: fotos do acervo do autor.

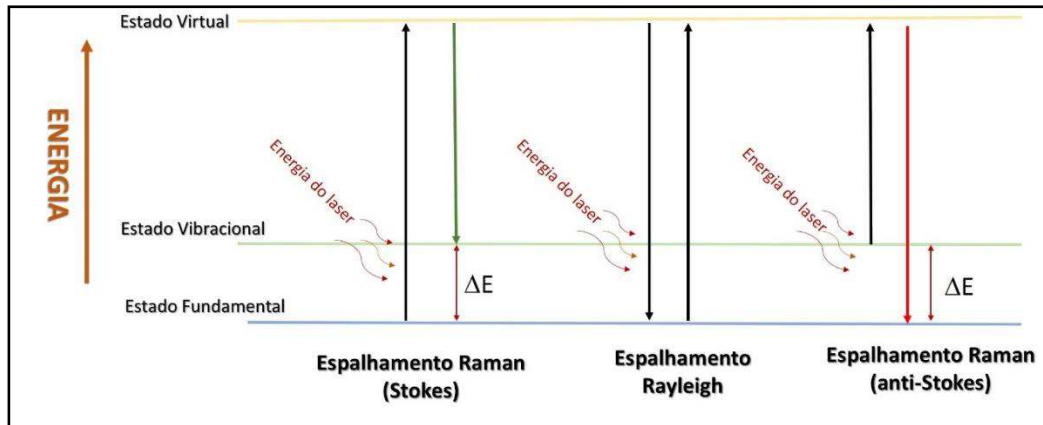
#### 4.3.2. Análise com espectrometria Raman.

A espectroscopia Raman é certamente uma das mais importantes técnicas analíticas disponíveis atualmente. É baseada na detecção de luz espalhada inelasticamente, proveniente da interação de uma radiação monocromática com a matéria sendo está relacionada com transições vibracionais e rotacionais de moléculas. A técnica pode ser utilizada para identificar substâncias desconhecidas, sendo considerada uma técnica complementar à espectroscopia no infravermelho dando informações semelhantes e/ou complementares sobre a amostra analisada (SALA 1996)

Pode ser aplicada em diversas áreas como farmacêutica, ciência forense, polímeros, filmes finos, semicondutores, mineralogia, corrosão, e análise de estruturas de formas alotrópicas de carbono entre outras. Assim, temos que uma das grandes vantagens desta técnica é que grande parte das amostras, em praticamente qualquer estado físico, pode ser estudada; líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, gases e superfícies podem ser analisados com alguma ou quase nenhuma preparação prévia (SOUZA,2015).

A figura 15 representa esquematicamente o mecanismo para o espalhamento Raman. A interação de um fóton de energia extra gerada pelo laser com a molécula no estado fundamental leva a molécula momentaneamente para um nível de energia mais elevado, ou estado virtual, que não é estável a temperatura ambiente. Se a molécula deixa este nível instável, ela pode espalhar ou interagir com um fóton e retornar ao estado fundamental. Neste caso o fóton espalhado tem a mesma energia do fóton incidente e então ocorre o espalhamento Rayleigh (SOUZA, 2015; SMITH ,2019; HAACK, 2015).

Figura 15—Esquema do mecanismo de espalhamento Raman.



Fonte: produzido pelo autor.

Os ensaios do material foram realizados no laboratório do NEEM (Núcleo de espectrometria e estrutura molecular) localizado no campus da universidade de juiz de fora na faculdade de química. As medidas Raman foram realizadas em um equipamento Brucker RFS 100 equipado com um laser Nd+3/YAG operando em 1064 nm, no infravermelho próximo e um detector Ge resfriado com nitrogênio líquido, resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>, média de 1024 acumulações e com potência de 40 mW. As imagens Raman foram obtidas equipamento Brucker SENTERRA acoplado ao microscópio utilizando uma lente de 50x, laser de excitação em 785 nm, média de 25 condições e 3 segundos de exposição para cada ponto e uma potência variando de 10 mW.

Para realização do ensaio a necessidade preparação prévia das amostras depende muito da natureza físico-química da mesma, geralmente não são necessárias preparações prévias elaboradas para a realização do ensaio de espectroscopia Raman. Antes de iniciar os ensaios de espectroscopia Raman propriamente dito é realizada a verificação da calibração do espectrógrafo com um padrão de silício, conforme recomendado pelo fabricante. As amostras são colocadas sobre placas de vidro ou em cubetas apropriadas no microscópio, após a aquisição dos espectros Raman das amostras, os mesmos são arquivados no computador com a extensão do software (. ngs) e também convertidos na extensão de arquivo .txt para posterior tratamento e análise.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.

As amostras foram avaliadas em seu estado fresco, onde se realizou ensaios para análise da pasta de cimento e verificação do processo de hidratação, numa segunda etapa usou-se a espectrometria Raman para verificar as reações de hidratação e confirma as teorias.

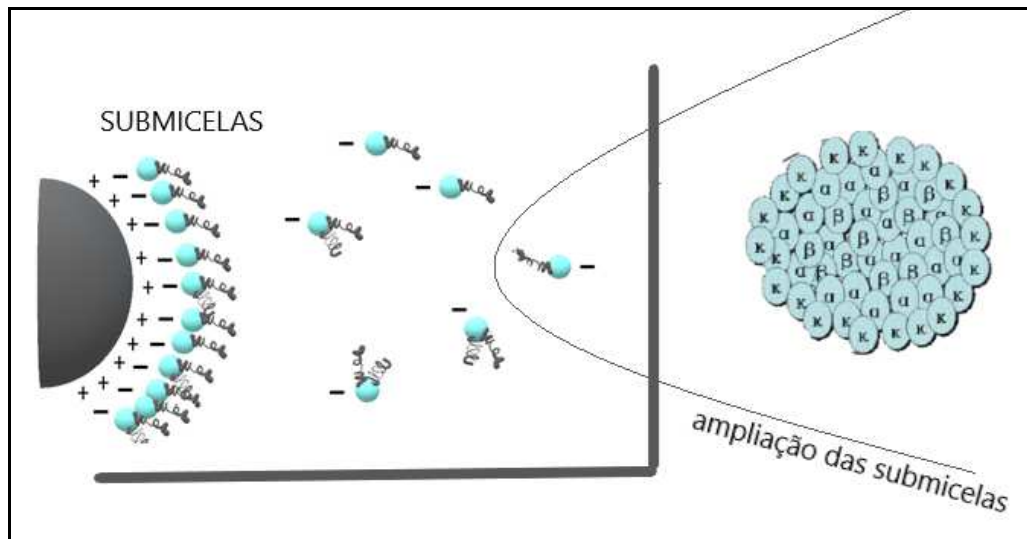
### 5.1. ENSAIOS DA PASTA DE CIMENTO.

As amostras preparadas para concepção do ensaio de consistência normal da pasta de cimento apresentaram visualmente uma alta plasticidade e viscosidade em relação à pasta sem adição do biopolímero a base de um complexo de proteínas. Tal fato proporciona ao material um ganho de aplicação, em relação ao material não aditivado, futuramente promovendo economia do material diante ao desperdício causado das aplicações nas obras.

Desta forma, temos que a eficiência de dispersão do complexo proteico como superplastificante é determinada principalmente pelas forças eletrostáticas que introduzem na superfície dos ligantes. Para Bian (2012), essa força tem seu potencial acrescido à medida que a concentração do complexo proteico cresce, tal fato pode ser atribuído a adsorção de superplastificante em partículas de cimento. A adsorção negativa do soro do leite e  $\kappa$ -caseína muda a carga na dupla camada da superfície do cimento, promovendo uma repulsão eletrostática reforçada entre as partículas de cimento, como consequência a estabilidade da dispersão e melhorada.

Em suma, Bian 2012 evidenciou que o efeito plastificante não é influenciado pelas grandes micelas do complexo proteico, mas sim pelos pequenos submicelas que adsorvem na superfície do aglutinante e proporcionam eficiente dispersão. As submicelas podem ser absorvidas em maior número na superfície do cimento e proporcionará uma camada mais densamente compactada. Assim a partir deste mecanismo, ocorre uma forte força de repulsão eletrostática entre as partículas de cimento e maior fluidez é alcançada. O mecanismo de trabalho proposto da submicelas no cimento é ilustrado na figura 16.

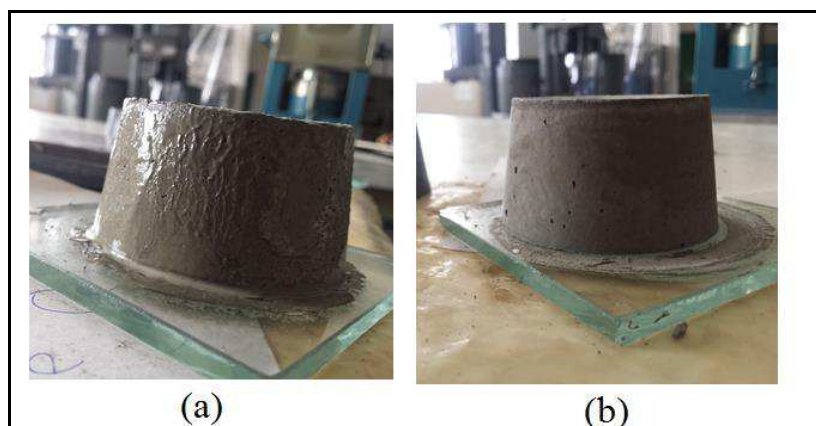
Figura 16 – Esquema da adsorção de submicelas de caseína no cimento.



Fontes: Bian (2012).

O biopolímero desenvolveu uma fina camada brilhosa e semi lisa (Figura 17) na superfície dificultando a evaporação da água na mistura, contribuindo assim para melhor desempenho da reação de hidratação da pasta. No processo de hidratação do cimento na primeira idade pode vir a ocorrer um fenômeno denominado de exsudação, o mesmo consiste numa segregação na qual parte da água da mistura tende a migrar para a superfície do cimento recém-lançado. Tal fato, é causado pela incapacidade dos constituintes sólidos da mistura em reter toda a água de amassamento quando se assentam em direção ao fundo (NEVILLE,2013).

Figura 17 –Amostra biopolímero (a) e amostra cimento Portland CPV-ARI (b).



Fontes: fotos do acervo do autor.

Por outro lado, outro fator que contribui para acelerar o processo, ocorre caso a evaporação da água da superfície da pasta de cimento seja mais rápida que a velocidade de exsudação, podendo ocorrer a fissuração por retração plástica e fissuras por assentamento plástico (MEHTA, 2014).

Nesse caso a camada identificada contribui para não evaporação da água na superfície, não acelerando o processo de exsudação e contribuindo para hidratação da pasta de cimento. Podemos comparar essa particularidade com o processo de “cura”, que desacelera a evaporação da água de amassamento e permite completa hidratação, proporcionando um aumentando a resistência e diminuir a incidência de trincas e fissuras.

O processo de “cura úmida” executado atualmente nas obras, resume-se em manter a superfície úmida, sombreada e protegida, durante um período que a norma (NBR 61118) recomenda de pelo menos 7 dias, podendo ser estendido a até 14 dias, dependendo das condições locais. Cabe relevar que a construção é um grande consumidor de água, por tanto novas tecnologias de cura sustentáveis vai em acordo com o consumo sustentável.

O biopolímero proposto comportou-se de maneira satisfatória com relação à formação de microrganismos, após 20 dias sobre condições atmosféricas adversas visualmente, o produto de origem orgânica não ocasionou formação de bolor ou mofo depois da reação com o produto cimentícios. Porém, num futuro se faz necessário o estudo do sobre proliferação do mesmo e a possibilidade de contribuição em patologias.

Todas as amostras de cimento que foram hidratadas com as soluções do complexo proteico após poucas horas formaram um sobrenadante líquido de coloração branca que após a secagem se tornou um pó branco na superfície das amostras (Figura 18). De modo a identificar qual composto se tratava e verificar se reação de hidratação não poderia estar sendo influenciada negativamente de algum modo, aplicou-se a técnica de Espectrometria Raman na amostra.

As dosagens realizadas da mistura de proteína do leite, cimento e água variaram entre 1,0 e 2,5%, com intervalo de 0,5%, e considerando sempre a proporção em relação à quantidade de cimento, como proposto anteriormente, seguindo a mesma dosagem dos aditivos convencionais de mercado. O complexo de proteína compõe soluções diferentes, a saber: a solução em água e outra em

soro que seria descartado. As precipitações contêm um pH fixo de 9,0 e inicialmente supôs que o aditivo seria capaz de reduzir 15% da parte total de água na mistura.

Figura 18– Sobrenadante branco a ser analisado por Espectrometria Raman.



Fontes: fotos do acervo do autor.

O aditivo (biopolímero) foi contabilizado considerando sua parte sólida (complexo proteico) e líquida (solvente), visto que o complexo proteico deve ser inserido em forma de solução líquida na pasta. A transformação do complexo proteico em pó através do processo de evaporação lento (desidratação) de modo a manter suas propriedades agregaria um custo elevado a produção do aditivo, a proposta e simplificar o processo de produção do biopolímero.

De forma, para analisarmos a influência do complexo proteico, usamos a % do complexo proteico na mistura proposta em gramas de proteína, em relação à quantidade total em gramas de cimento usado na dosagem do traço proposto.

Como verificado na análise do teor de umidade (item 4.2), notou-se que a parte sólida do composto se encontra em menor quantidade na solução do aditivo, assim tal fato poderia acarretar inserção de um volume muito grande do aditivo para obtenção das propriedades desejadas. Sendo o complexo proteico um constituinte sólido da mistura, podemos avaliar seu potencial de aplicação considerando sua atuação em gramas.

As tabelas a seguir 4 e 5 apresentam as proporções usadas na dosagem em gramas, e os fatores água/cimento empregados para análise da redução de água nas amostras.

Tabela 4 – Fator água /cimento amostras com aditivo suspenso em água.

<i>Amostra</i>	<i>Cimento (g)</i>	<i>Biopolímero (g)</i>				<i>Água adicionada (g)</i>	<i>Fator A/C (%)</i>
		<i>% do complexo proteico na mistura</i>	<i>Complexo proteico (g)</i>	<i>Parte líquida Aditivo (g)</i>	<i>Total Aditivo (g)</i>		
1% proteína solúvel em água <b>(CCA 1)</b>	300	1	3	27,85	30,85	58,64	<b>0,28</b>
1.5% proteína solúvel em água <b>(CCA 1.5)</b>	300	1,5	4,5	41,77	46,27	44,72	<b>0,28</b>
2% proteína solúvel em água <b>(CCA 2)</b>	300	2	6	55,7	61,7	37,79	<b>0,31</b>
2.5% proteína solúvel em água <b>(CCA 2.5)</b>	300	2,5	7,5	69,62	77,12	21,8	<b>0,30</b>
CPV -ARI sem aditivo <b>(C)</b>	300	0	0	0	0	90	<b>0,30</b>

Fontes: informações do acervo do autor.

Tabela 5 – Fator água /cimento amostras com aditivo suspenso em soro.

<i>Amostra</i>	<i>Cimento (g)</i>	<i>Biopolímero (g)</i>				<i>Água adicionada (g)</i>	<i>Fator A/C (%)</i>
		<i>% do complexo proteico na mistura</i>	<i>Complexo proteico (g)</i>	<i>Parte líquida Aditivo (g)</i>	<i>Total Aditivo (g)</i>		
1% proteína solúvel em água <b>(CCA 1)</b>	300	1	3	22,91	25,91	63,58	<b>0,28</b>
1.5% proteína solúvel em água <b>(CCA 1.5)</b>	300	1,5	4,5	34,36	38,86	52,13	<b>0,28</b>
2% proteína solúvel em água <b>(CCA 2)</b>	300	2	6	45,82	51,82	41,67	<b>0,29</b>
2.5% proteína solúvel em água <b>(CCA 2.5)</b>	300	2,5	7,5	57,28	64,78	34,21	<b>0,30</b>
CPV -ARI sem aditivo <b>(C)</b>	300	0	0	0	0	90	<b>0,30</b>

Fontes: informações do acervo do autor.

Segundo Neville (2013) expõe que em um dado grau de hidratação a relação água/cimento (A/C) determina a porosidade da pasta de cimento, o que pode influenciar no volume total de vazios e na resistência. Avaliamos as amostras considerando o fator água/cimento, lembrando que o fator A/C inicial foi de 0,3 (tabela 1 no item 4.1.1). Assim, a relação água cimento permite avaliar o consumo de líquidos necessários para homogeneização da mistura e verificar o quanto o aditivo, influência na redução de líquidos totais na mistura.

Analisando as amostras com emprego de aditivo suspenso em água (CCA) com percentuais de dosagem de 1,0% e 1,5% e comparando as mesmas a amostra não aditivada (C), compreendemos que as mesmas tiveram uma diminuição de 6,66%. Para a relação fator A/C da amostra considerada padrão (C), ou seja, houve uma redução de 3,5 g de água para cada 300 g de cimento consumido.

Analisando as amostras com emprego de aditivo suspenso em soro CCS1 e CCS1.5 comparando com a amostra padrão não aditivada (C). Avalia-se que as mesmas tiveram uma diminuição de 6,66%, o mesmo que as amostras suspensas em água CCA1 e CCA1.5. Por outro lado, as amostras CCS2 teve um pequeno diferencial de desempenho em relação à amostra CCA2, apresentando uma redução de 3,33% no fator A/C, que corresponde à metade do valor alcançado nas amostras CCA1 e CCA1.5, para a amostra CCS2 temos um desconto de 3 g de água, ou seja, decréscimo de 500g (500 ml) no consumo de água por saco de cimento.

Contudo, cabe ressaltar que uma fração da parte líquida inserida na amostra com código CCS, consiste no rejeito de soro, isto é, os “líquidos totais” inseridos na mistura constitui soro e água. O mesmo não ocorre na amostra CCA, onde temos todo processo realizado apenas com a adição de água. Assim sendo podemos considerar, que, na verdade, a quantidade total em gramas de água utilizada nas amostras CCS1, CCS1.5, CCS2 e CCS2.5 seria de aproximadamente 64 g, 52 g, 42 g e 34 g respectivamente. Considerando o fator água/cimento das amostras teríamos os seguintes fatores a/c 0,21; 0,17; 0,14 e 0,12 para as amostras anteriores respectivamente. Desse modo, teríamos reduções acima de 30% para as misturas e todas as dosagens teriam desempenho superior comparado a amostra padrão não aditivada (C).

Em sequência, temos análise do tempo de início e fim de pega das amostras dosadas em solução com água e soro, contabilizando o enrijecimento da pasta de cimento, relatando à mudança do estado fluído para o rígido. As propriedades da

pasta endurecida dependem direta ou indiretamente da água, iniciando-se pelas reações de hidratação do cimento e as consequentes transformações físico-químicas decorrentes. As Tabelas 6 e 7 apresentam os fatores os tempos de pega inicial e final em minutos para as dosagens empregadas.

Tabela 6 – Tempo de pega das amostras com *aditivo suspenso em água*.

<b>ADITIVO SUSPENSO EM ÁGUA</b>		
<b>AMOSTRAS</b>	<b>INICIO DE PEGA (min)</b>	<b>FIM DE PEGA (min)</b>
1% complexo proteico solúvel em água ( <b>CCA 1</b> )	156	324
1.5% complexo proteico solúvel em água ( <b>CCA 1.5</b> )	162	329
2% complexo proteico solúvel em água ( <b>CCA 2</b> )	162	673
2.5% complexo proteico solúvel em água ( <b>CCA 2.5</b> )	178	768
CPV -ARI sem aditivo ( <b>C</b> )	145	191

Fontes: informações do acervo do autor.

Tabela 7 – Tempo de pega das amostras com *aditivo suspenso em soro*.

<b>ADITIVO SUSPENSO EM SORO</b>		
<b>AMOSTRAS</b>	<b>INICIO DE PEGA (min)</b>	<b>FIM DE PEGA (min)</b>
1% complexo proteico solúvel em água ( <b>CCA 1</b> )	193	542
1.5% complexo proteico solúvel em água ( <b>CCA 1.5</b> )	201	564
2% complexo proteico solúvel em água ( <b>CCA 2</b> )	258	737
2.5% complexo proteico solúvel em água ( <b>CCA 2.5</b> )	258	816
CPV -ARI sem aditivo ( <b>C</b> )	145	191

Fontes: informações do acervo do autor.

A fim de avaliar a influência das soluções (aquosa e soro do leite) na trabalhabilidade do aglomerante efetuou-se uma análise estatística através da ferramenta computacional Microsoft Excel (análise de variância ANOVA) onde se verificou que  $F_{\text{calculado}} = 0,97 < F_{\text{tabelado}} = 5,98$  (para um nível de probabilidade igual a

0,05), isto é, não há uma variabilidade significativa entre os grupos (CA ou CS). Quanto a quantidade de adição constatou-se o mesmo comportamento já que  $F_{\text{calculado}} 0,01 = < F_{\text{tabelado}} = 18,97$ .

De modo geral pode-se verificar que o tempo de trabalhabilidade da pasta aditivada (CCA, e CCS) teve um acréscimo em relação a não aditivada (C). Para associação Brasileira de cimento Portland (ABCP) e a Associação Brasileira de normas técnicas (ABNT), temos requisições físicas e mecânicas mínimas a serem cumpridas de acordo com cada categoria de cimento, para o cimento CPV-ARI temos início de tempo de pega mínimo de 1 hora e para fim de pega máximo de 10 horas (ABCP, 2002).

Considerando as amostras com emprego de aditivo suspenso em água (CCA) e confrontando as mesmas a amostra padrão não aditivada (C), obtemos que todas as dosagens tiveram o tempo médio de pega inicial maior que 120 minutos. Desta forma se encontram dentro das exigências mínimas propostas para o cimento CPV-ARI pela ABNT.

Da mesma forma as amostras suspensas em soro (CCS), apresentaram um desempenho em relação ao tempo de pega inicial superior a 120 minutos, e ainda tempos superiores s amostras CCA. Tal fato, está relacionado a inserção da lactose nessas dosagens. A mesma como descrito no item 4.1.2 constitui em dissacarídeo constituído por uma glicose ligada a uma galactose, esses açúcares possuem ação de retardamento da hidratação do cimento estendendo a transição do estado plástico para o estado endurecido.

As amostras suspensas comparadas com a amostra não aditivada (C) e relacionando os tempos de pega finais, temos as amostras contendo soro tiveram um acréscimo de tempo final muito maior, tanto em relação à amostra padrão quanto as amostras suspensas em água. Tal fato ocorreu independente das dosagens de aditivo utilizado, podendo estar relacionado a maior presença da lactose.

De acordo com a normalização, as amostras ensaiadas devem apresentar tempo de pega menor ou igual a 10 hs. Contudo, nas dosagens de CCA 2,0 e CCA 2,5 % de proteína esse fato não ocorreu, prolongando os tempos de pega de final para 11,20 hs e 12,80 hs. Desta forma essas dosagens se encontram em desacordo com as exigências mínimas, da mesma maneira que as amostras CCS 2,0 e CCS 2,5 tiveram seus tempos estendidos respectivamente para 12,28 hs e 13,6 hs.



Sendo assim, cabe abordar o que todo mecanismo de hidratação do cimento resulta em uma reação altamente exotérmica com alta liberação de energia, onde tanto interno como externamente a pasta tende a equilibrar a sua temperatura com o ambiente. Assim temos como resultado um gradiente de resfriamento e sua consequente retração térmica, esse fenômeno está amplamente relacionado às movimentações higroscópicas da água no cimento e à geração de calor (NEVILLE, 2013).

No caso das dosagens 2,0 e 2,5% de aditivo, tanto em relação à suspensão em soro como em água, temos um grande prolongamento do tempo final retardando, assim a reação de hidratação contribuindo para liberação de calor de hidratação controlada. Cabe enfatizar que o cimento usado CPV –ARI de alta resistência possui liberação de calor de hidratação maior, em relação aos demais, devido à aceleração da hidratação causada pelo alto teor de alita (C3S) e de aluminato de tricálcico (C3A) na composição do cimento.

Desta forma, houve um controle da hidratação prolongado mesmo não estando dentro das normas de exigências físicas mínimas. Podemos expor que as dosagens para se trabalhar o biopolímero com relação a consistência da pasta e o tempo de pega é a faixa de dosagem de 1,0 a 1,5% da proteína dentro da norma. Contudo, a tecnologia do concreto algumas vezes trabalha com dosagens de grandes volumes de material que solicitam atenção especial e inovações de modo a facilitar a execução.

## 5.2. ANALISE COM ESPECTROMETRIA DA PASTA DE CIMENTO.

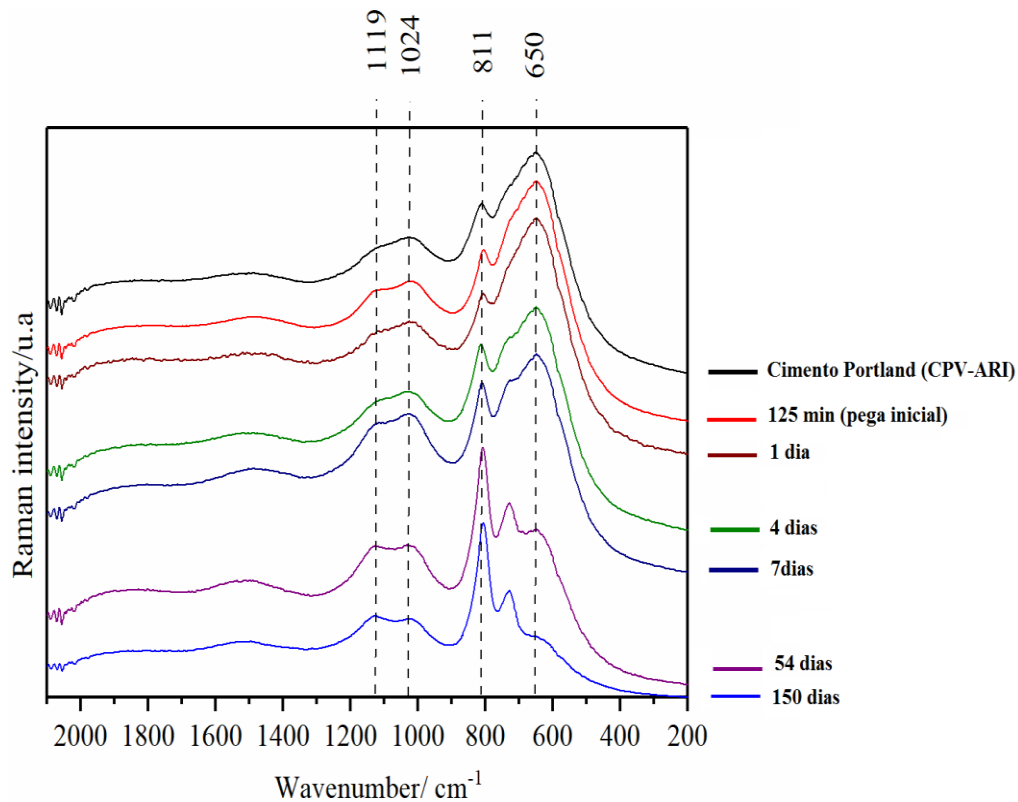
A análise inicial das amostras ocorreu após o período de pega do cimento (124 minutos), quando inicia as mudanças físicas decorrentes do processo de hidratação. No entanto, os espectros das amostras obtidas nesse período não apresentaram diferenças que sugerissem alguma influência do biopolímero na reação inicial do cimento. Os espectros Raman das amostras obtidos após 1 e 4 dias não apresentaram nenhuma alteração espectral a mesma só foi observada após o sétimo dia de idade. No espectro Raman cimento Portland CPV-ARI (Figura 19) é possível observar bandas características dos seus constituintes:

- i) A banda em  $1024\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao  $\nu_3(\text{Si-O-Si})$  referente ao componente **C<sub>2</sub>S**. Além disso, essa banda também pode ser atribuída o

$\nu(\text{SO}_4^{2-})$  referente ao gesso presente no cimento, no entanto a porcentagem do mesmo no cimento é cerca de 2.59%, logo, a contribuição do  $\text{C}_2\text{S}$  para a formação desta banda é maior (MARTINEZ-RAMIREZ; FRÍAS; DOMINGO, 2006);

- ii) A (RAMIREZ; FRÍAS; DOMINGO, 2006) banda em  $1119 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao  $\nu(\text{Si-O})$  do componente  $\text{C}_2\text{S}$ . Essa banda também está associada ao componente  $\text{C}_3\text{S}$  quando este está em seu estado oxidado ou reduzido, no entanto isso não é esperado na composição do cimento utilizado, assim tal banda é relacionada apenas a presença do  $\text{C}_2\text{S}$  (BONEN; JOHNSON; SARKAR, 1994);
- iii) A banda em  $811 \text{ cm}^{-1}$  também é atribuída ao  $\nu(\text{Si-O})$  referente ao componente  $\text{C}_2\text{S}$ , além disso essa banda também pode ser vinculada a presença de quartzo na amostra ( $\text{SiO}_2$ ) e atribuída ao  $\nu(\text{Si-O})$  (MARTÍNEZ-RAMÍREZ *et al.*, 2006);
- iv) A banda em  $650 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento simétrico da ligação Si-O do componente  $\text{C}_3\text{S}$  e ao efeito de fluorescência (MARTÍNEZ-RAMÍREZ *et al.*, 2006)(MARTÍNEZ-RAMÍREZ *et al.*, 2006).

Figura 19– Espectrometria Raman da pasta de cimento Portland CPV-ARI.



Fonte: produzido pelo autor.

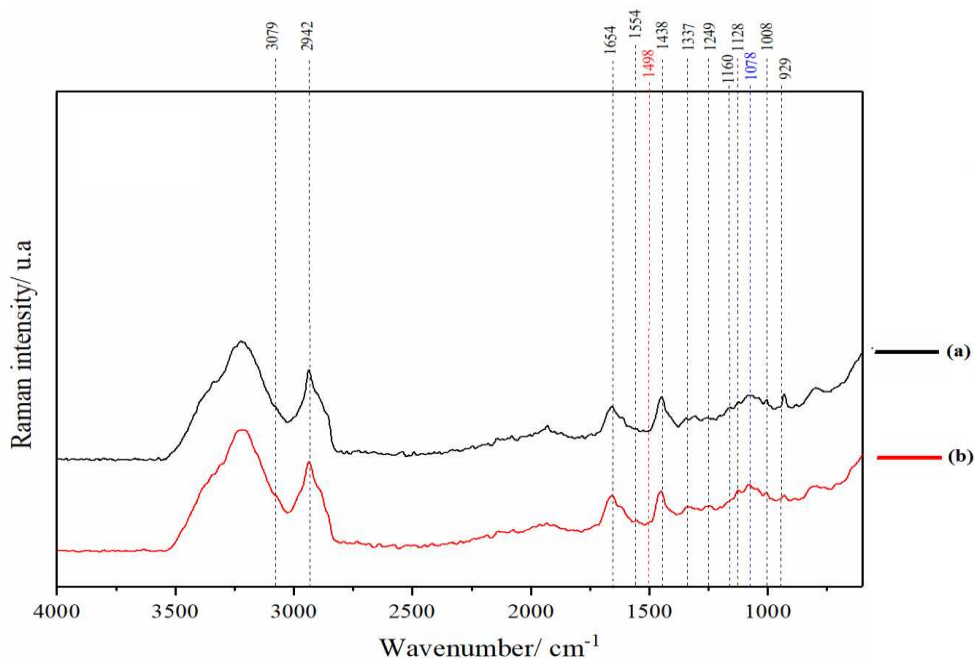
A Figura 20 mostra os espectros Raman das soluções de complexo de proteínas (soro do leite e  $\kappa$ -caseína) em água (a) e em soro bovino (b) sendo possível observar bandas características das substâncias químicas que os compõe:

- i) O ombro em  $3079\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao  $\nu(\text{N-H})$  e refere-se a caseína e soro do leite, no entanto (ZHUANG *et al.*, 2015);
- ii) (ZHUANG *et al.*, 2015) A banda em  $2942\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao  $\nu(\text{C-H})$  e sua forma alargada indica a contribuição de diferentes modos. Na amostra solubilizada com soro do leite essa banda pode ser associada a presença da caseína e proteínas do soro e ainda a lactose (ZHUANG *et al.*, 2015);
- iii) (ZHUANG *et al.*, 2015) As bandas em  $1654, 1554, 1438, 1249, 1008\text{ cm}^{-1}$ , estão associadas a caseína e a proteína do soro, e podem ser atribuídas respectivamente ao  $\nu(\text{C=O})$  de amida I em proteínas, a  $\delta(\text{N-H})/\nu(\text{C-N})$  modo amida II, a  $\delta(\text{C-H}), \delta(\text{N-H})/\delta(\text{C-N})/\nu(\text{C-C})/\nu(\text{C-O})$  e a respiração dos anéis fenilalanina e triptofano. No entanto, na amostra solubilizada com o soro do leite essas bandas também podem ser relacionadas com as

proteínas do soro (SYME *et al.*, 2002; JARVIS *et al.*, 2007; SILVEIRA *et al.*, 2016);

- iv) As bandas em 1337, 1160, 1128 e 929  $\text{cm}^{-1}$  podem ser associadas a presença tanto da lactose quanto da  $\kappa$ -caseína e são atribuídas respectivamente: a  $\delta(\text{N-H})/\delta(\text{C-H})/\delta(\text{C-N})/\nu(\text{C-C})/\nu(\text{C-O})$  em proteínas e a  $\delta(\text{C-H})$  em carboidratos, ao  $\nu(\text{C-C})/\nu(\text{C-N})$  em proteínas e ao  $\nu(\text{C-C})$  em carboidratos, ao  $\nu(\text{C-N})$  em proteínas e ao  $\nu(\text{C-O})/\nu(\text{C-C})$  em dissacarídeos e ao  $\nu(\text{C-C})$  de carboidratos e a  $\delta(\text{N-H})/\delta(\text{COOH})$  em proteína, essas mesmas bandas podem ser associadas a proteína do soro na amostra contendo a caseína solubilizada em soro de leite (SYME *et al.*, 2002; DI LELLA *et al.*, 2009; SILVEIRA *et al.*, 2016);
- v) A banda em 1498  $\text{cm}^{-1}$ , presente apenas no espectro a amostra solubilizada com complexo soro do leite e  $\kappa$ -caseína, pode ser atribuída a  $\delta(\text{CH}_2)$  em carboidratos (DI LELLA *et al.*, 2009). Por fim, a banda em 1079  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao  $\nu(\text{C-O})/\nu(\text{C-C})$  em ácidos graxos (WANG *et al.*, 2010; SILVEIRA *et al.*, 2016). Isso indica a presença de gordura nas amostras, o que era esperado, pois mesmo utilizando leite desnatado o mesmo possui uma pequena quantidade de gordura em sua composição.

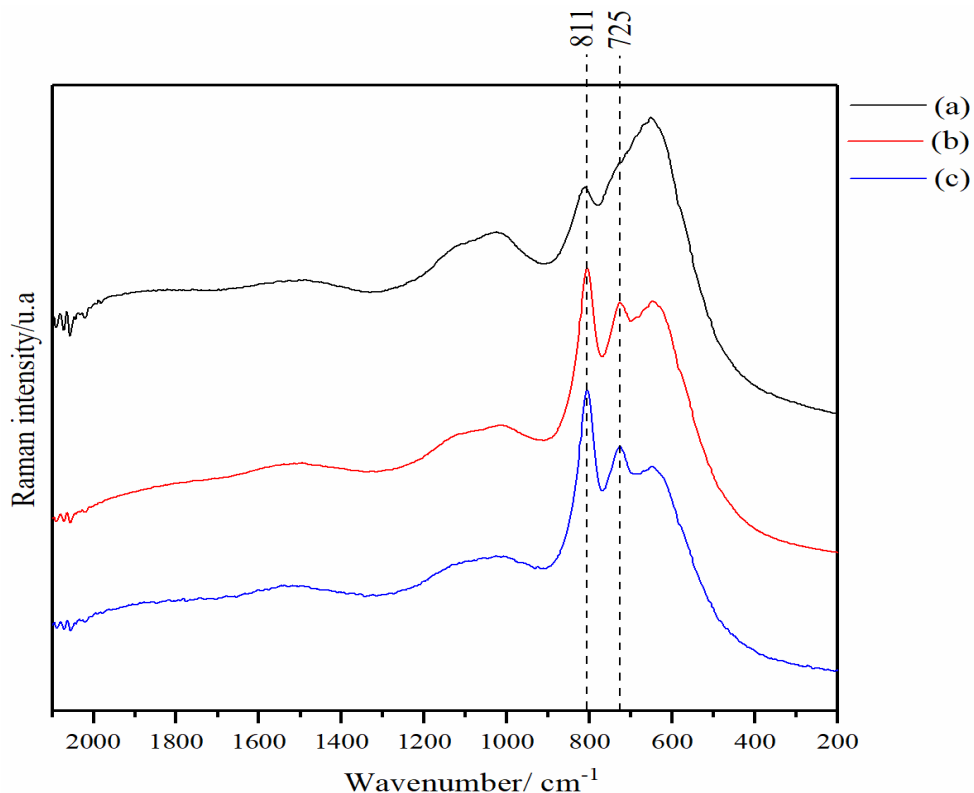
Figura 20 - Espectrometria Raman das soluções em água (a) e em soro (b).



Fonte: produzido pelo autor.

Todas as amostras de cimento que foram hidratadas com as soluções do complexo proteico de soro e k-caseína após poucas horas formaram um sobrenadante líquido de coloração branca que após a secagem se tornou um sólido branco. O espectro Raman do líquido e do sólido branco foram obtidos (Figura 21).

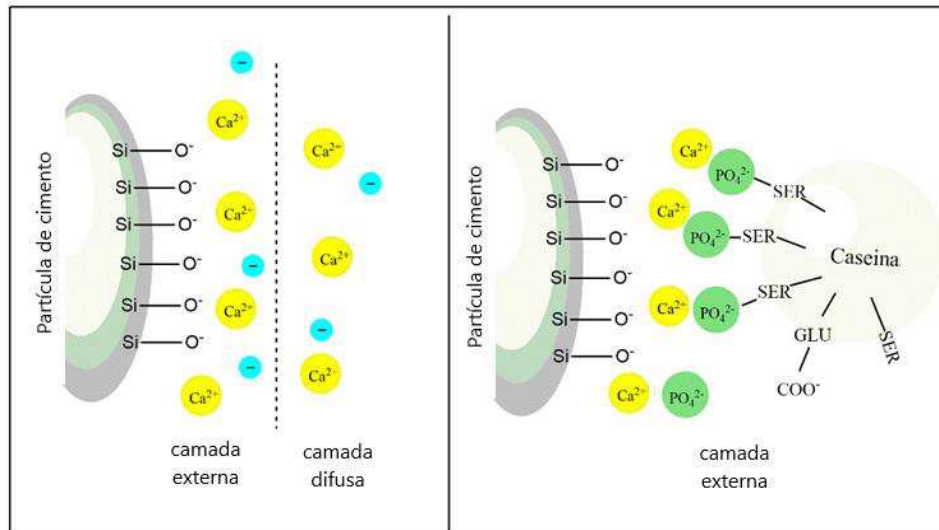
Figura 21-. Espectro Raman do cimento CPV-ARI (a), da solução branca formada após a da adição da solução proteica (b) sólido branco formado na superfície do cimento CPV-ARI com caseína após secagem (c).



Fonte: produzido pelo autor.

Esse fato pode ser explicado pela interação da caseína com as partículas que compõe o cimento Portland CPV-ARI e posterior agregação. Tal comportamento já foi verificado em trabalhos anteriores (BIAN; PLANK, 2013). No entanto, através do espectro Raman obtido podemos associar essa interação em maior grau com o componente C<sub>3</sub>A e C<sub>2</sub>S, pois as bandas em 725 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao  $\nu(\text{Al-O})$ , e 811 cm<sup>-1</sup> são relativas respectivamente a C<sub>3</sub>A e C<sub>2</sub>S e aparecem em maior intensidade no espectro Raman desta amostra (MARTÍNEZ-RAMÍREZ *et al.*, 2006). A figura 22 mostra a proposta de interação entre a caseína e a partícula de cimento.

Figura 22- Esquema da interação da caseína e partículas do cimento CPV-ARI.

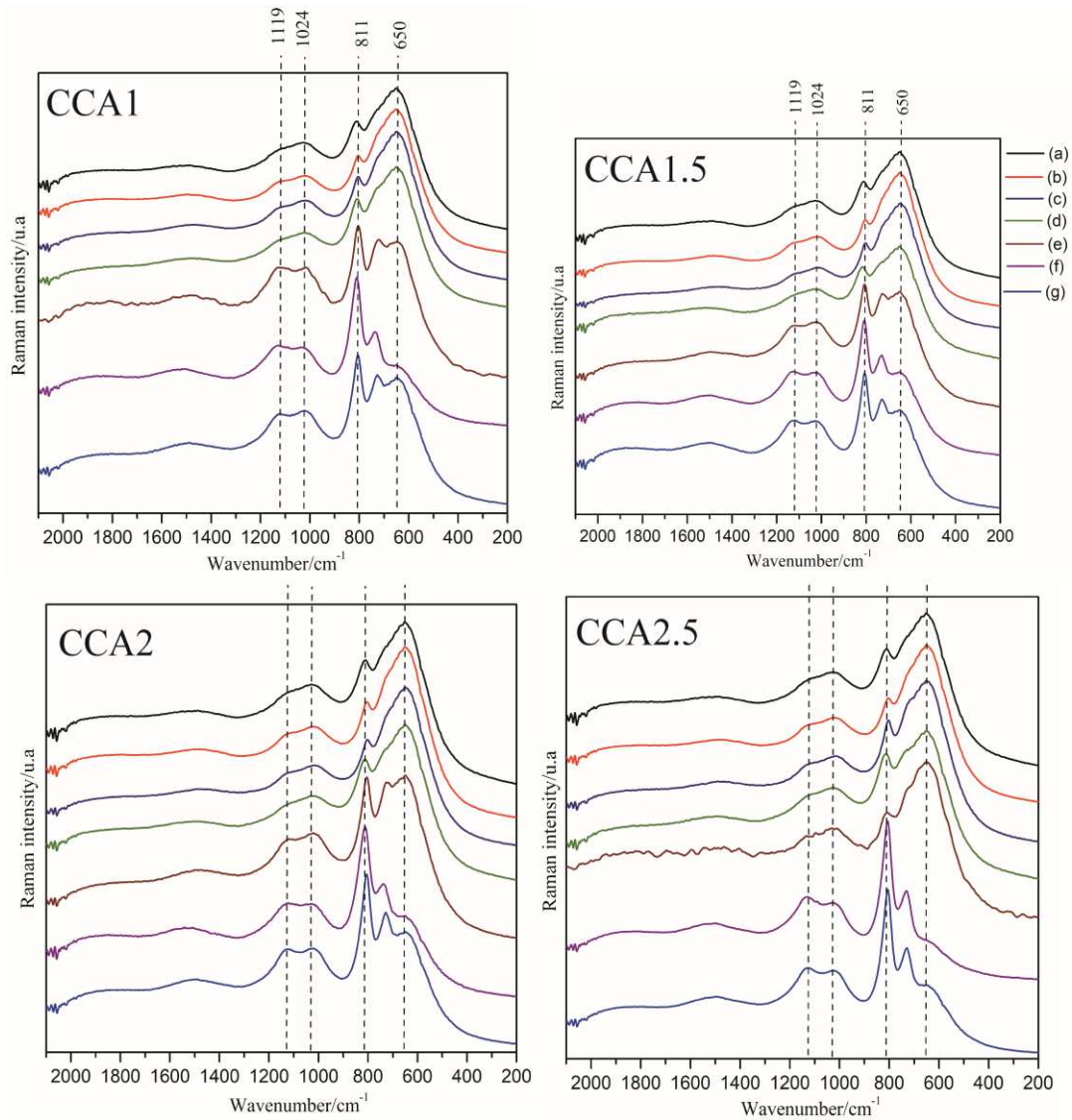


Fonte: Bian Planck (2013).

As figuras 23 e 24 mostram os espectros Raman referente às amostras hidratadas com a soluções aquosas de caseína (CA) e solução em soro (CS), respectivamente, no período de: tempo de início de pega, tempo de fim de pega, 1, 4, 7, 54 e 150 dias de hidratação. Analisando os gráficos verifica uma interação em maior grau com o componente C<sub>3</sub>A e C<sub>2</sub>S, pois as bandas em 725 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao ν(Al-O), e 811 cm<sup>-1</sup> são relativas respectivamente a C<sub>3</sub>A e C<sub>2</sub>S e aparecem em maior intensidade no espectro Raman.

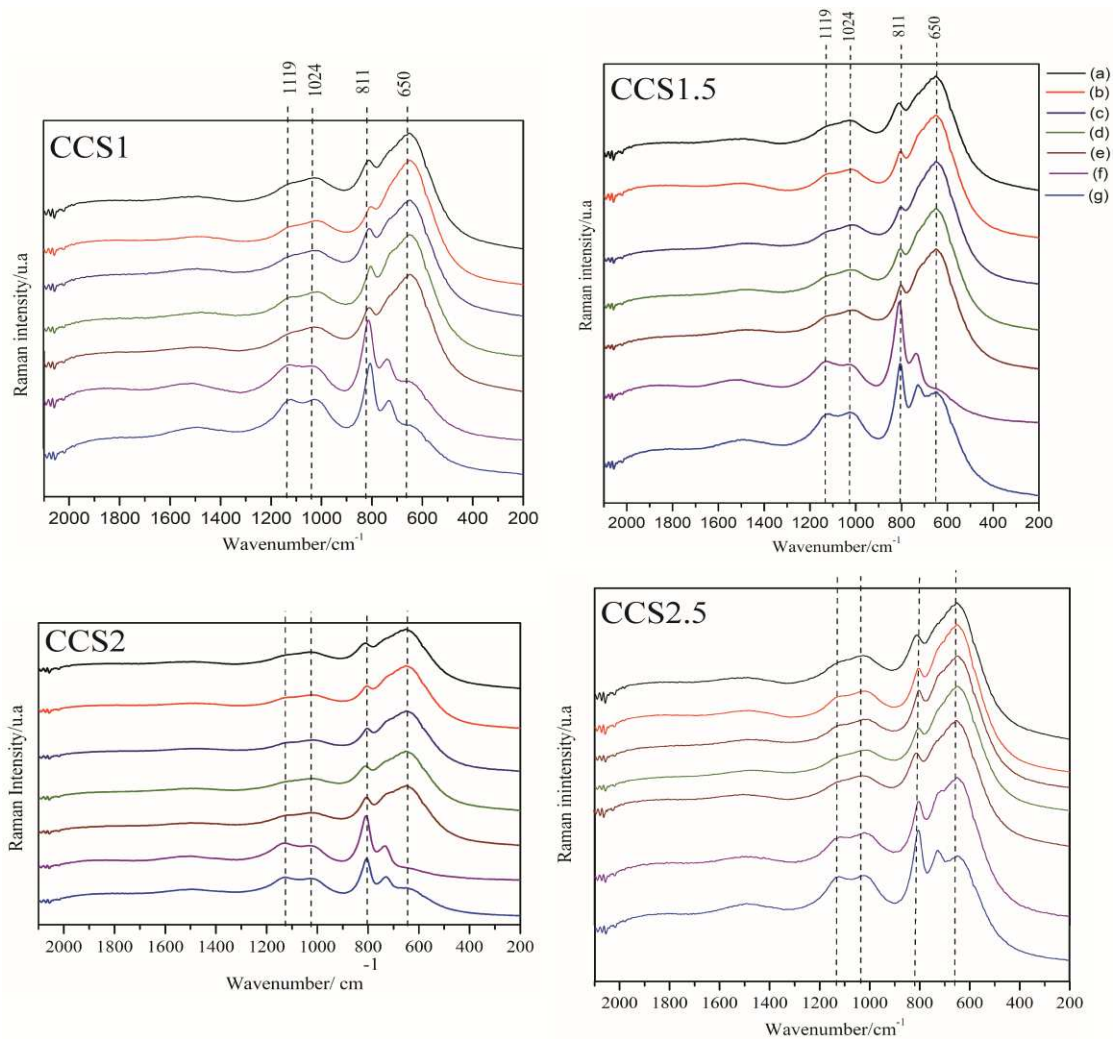
Conforme se verifica nas Figura 23 e 24 após o período de pega não é possível verificar nenhuma alteração espectral quando se compra o espectro do cimento anidro com o cimento hidratado nas diferentes formas. No entanto, aos 7 dias de idade observa-se a formação de um ombro pronunciado, em torno de 710 cm<sup>-1</sup>, no espectro das amostras CCA1, CA1.5, CCA2 e CA2.5; para as amostras CCS1, CCS1.5, CCS2 e CCS2.5, o aparecimento deste ombro, só ocorre aos 54 dias de idade e para o cimento anidro "C" aos 7 dias de cura. O aparecimento desse ombro está relacionado com a diminuição da intensidade da banda em 650 cm<sup>-1</sup> que é devido ao processo hidratação do componente C<sub>3</sub>S que possui uma reação de hidratação mais rápida que os demais (OH *et al.*, 2004; CHANG *et al.*, 2014).

Figura 23 –Espectro Raman do cimento Portland CPV-ARI (a) e das amostras hidratadas em solução aquosa de complexo proteico de soro e k-caseína após 125 min -tempo de pega inicial (b), 1 (c), 4 (d), 7 (e), 54 (f) e 150 dias (g).



Fonte: produzido pelo autor.

Figura 24 – Espectro Raman do cimento Portland CPV-ARI (a) e das amostras hidratadas em solução com soro e complexo proteico após 125 min - tempo de pega inicial (b), 1 (c), 4 (d), 7 (e), 54 (f) e 150 dias (g).



Fonte: produzido pelo autor.

Dessa forma, percebe-se que a utilização da solução complexo de proteínas (soro do leite e  $\kappa$ -caseína) aquosa inicialmente não altera a velocidade de hidratação do cimento. Contudo, quando se utiliza a solução sérica dos complexos de proteína de soro de leite com  $\kappa$ -caseína o processo de hidratação é retardado. Esse fato pode ser associado a presença da lactose no soro bovino, um carboidrato, que conhecidamente estão associados a retardação da reação de hidratação do cimento (THOMAS; BIRCHALL, 1983; PESCHARD *et al.*, 2006; KOCHOVA *et al.*, 2017). O processo de hidratação também pode ser observado através do aumento de intensidade das bandas em 1119 e 1024 cm<sup>-1</sup>, ambas associadas ao componente C2S, que se torna majoritário com o processo de do componente C3S.

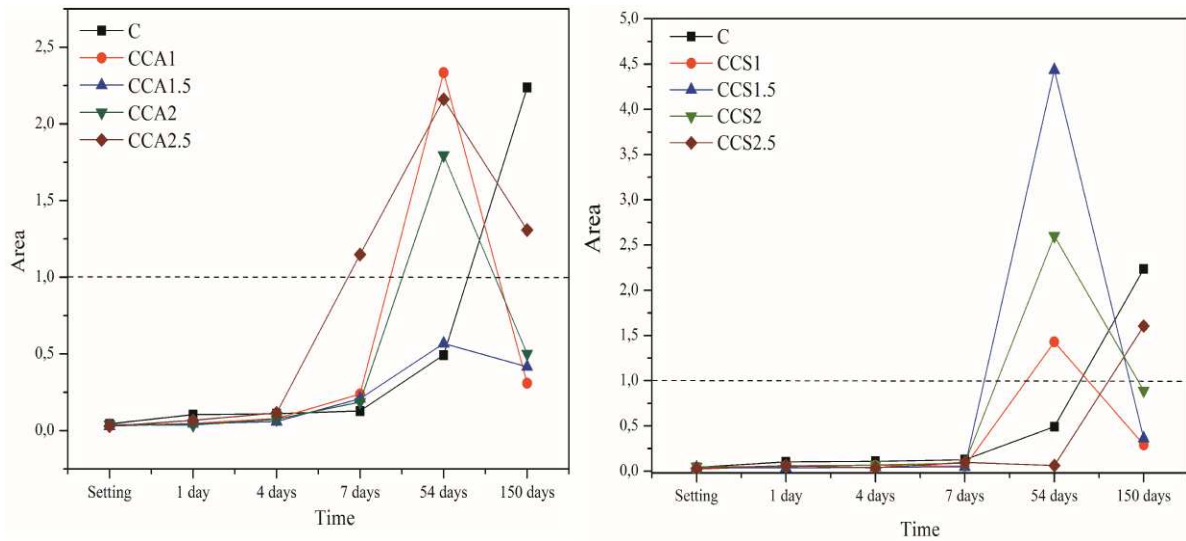


Cabe mencionar que a hidratação do cimento é relativamente lento e envolve a hidratação dos silicatos de cálcio e a precipitação do gel C-S-H ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e da portlandita,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Com o decorrer do tempo tanto a composição como a estrutura do gel C-S-H variam ocorrendo uma diminuição gradual na relação Ca/Si e um aumento no comprimento da cadeia do silicato (MARTÍNEZ-RAMÍREZ *et al.*, 2006). De acordo com a literatura a razão das áreas das bandas em 811 ( $A_{811}$ ) e 650  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_{650}$ ) pode ser um indicador da formação do C-S-H e do grau de cura do cimento Portland CPV-ARI. Assim, quando a razão  $A_{811}/A_{650}$  apresenta um valor maior que 1,0 indica a formação do gel C-S-H e como consequência o grau de hidratação do cimento (KIRKPATRICK *et al.*, 1997).

Considerando a figura 25 observa-se que a razão maior que 1.0 ocorre no sétimo dia para a amostra CCA2.5 e para as amostras CCA1.0 e CCA2.0 no quinquagésimo quarto dia. Para a amostra C o valor da razão só ultrapassa 1.0 aos 150 dias de hidratação, logo, o emprego solução aquosa dos complexos de proteína de soro de leite com  $\kappa$ -caseína incrementa a velocidade de hidratação do cimento Portland CPV-ARI. Para as amostras CCS1.0, CCS1.5 e CCS2.0 a razão maior que 1.0 é obtida aos 54 dias de idade e para a amostra CCS2.5, assim como para a amostra C, esse valor só é atingido aos 150 dias de idade. Dessa forma, pode-se observar que a utilização da solução do complexo proteico em soro pode auxiliar na hidratação do cimento, mas de forma mais lenta, o que pode ser relacionado a presença da lactose em sua composição.

Essas análises corroboram com o confirmado estatisticamente, ou seja, não há influência significativa entre a quantidade de complexo de proteínas (soro do leite e  $\kappa$ -caseína) adicionada ao aglomerante, nos teores estudados, tal fato pode estar relacionado com a interação do complexo com o cimento e a agregação da mesma.

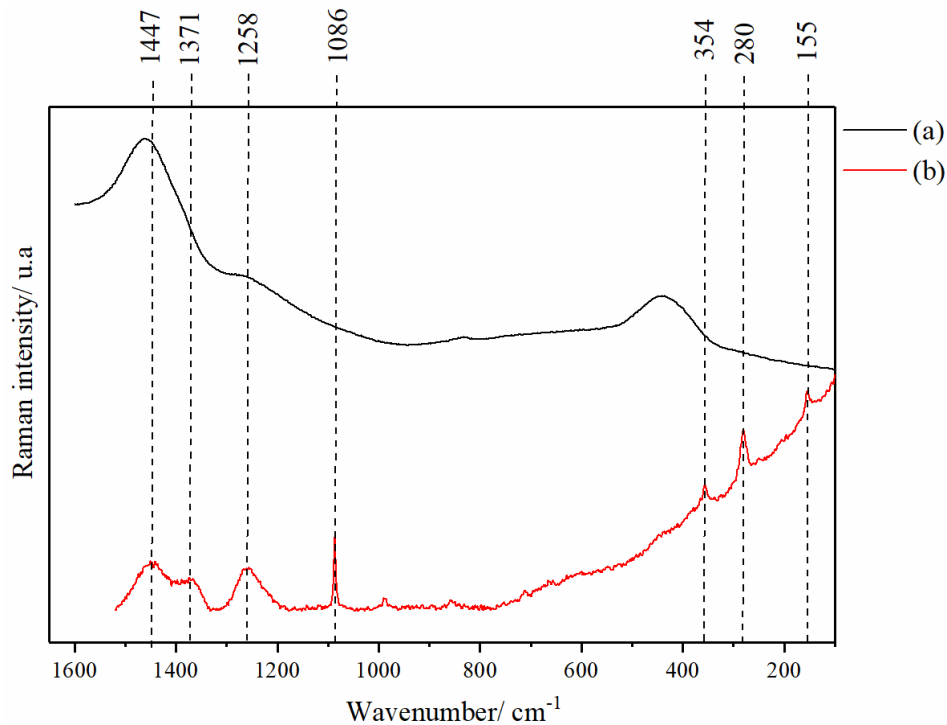
Figura 25 – Gráfico razão das áreas das bandas Raman A811/A650 versus o tempo de hidratação.



Fonte: produzido pelo autor.

A figura 26 mostra o espectro Raman na linha de excitação de 785 nm do cimento CPV-ARI e do ponto 1 da amostra CCS1. Comparando os dois espectros é possível observar diferença entre eles. No espectro da amostra CC1 observa-se a presença de bandas em 155, 280, 354, 1086, 1258, 1371 e 1447  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 155, 280, 1086  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas com a formação da calcita,  $\text{CaCO}_3$ , através da carbonatação dos principais produtos de hidratação do cimento (C-S-H e C-H). A banda em 354 e 1086  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas também a formação carbonato de cálcio, porém na sua forma polimórfica de valerite (BENSTED, 1977; YASHINA; MELDRUM; DEMELLO, 2012). Já a banda em 1447 e associadas ao componente  $\text{C}_3\text{S}$  e atribuídas ao  $\nu(\text{Si-O})$  (BONEN; JOHNSON; SARKAR, 1994). A banda em 1371  $\text{cm}^{-1}$  é devida ao  $\nu(\text{Si-O})$  do  $\text{C}_2\text{S}$ .

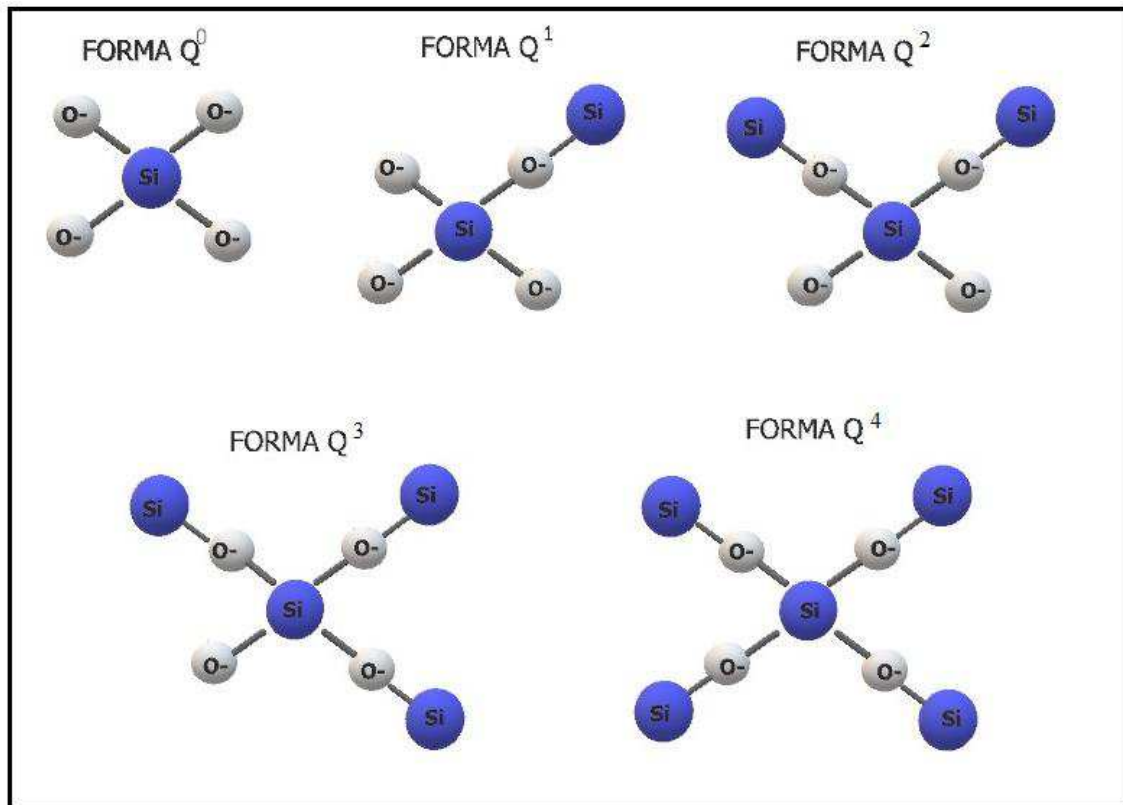
Figura 26 - Espectro Raman com laser em 785 nm do cimento CPV-ARI (a) e do ponto 1 na amostra CCS1 (b).



Fonte: produzido pelo autor.

Sendo assim, a banda em  $1258 \text{ cm}^{-1}$  pode ser relacionada a formação do (C-S-H). De maneira geral a posição dessa banda muda de acordo com o grau de polimerização das unidades de silicato ( $Q_n$ ), onde  $n$  representa o número de elementos ligados covalentemente aos oxigênios da primeira esfera de coordenação dos silícios (Figure 27). Para sua estrutura  $Q_0$ , ou seja, grupo  $\text{SiO}_4$  isolado, esta banda ocorre entre  $800\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$ . Para  $Q_1$  em cerca de  $950 \text{ cm}^{-1}$ , para  $Q_2$  entre  $1050\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Q_3$  cerca de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  e para  $Q_4$  entre  $1150\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$  (COLOMBAN et al., 2003). Dessa forma, podemos perceber através da banda em  $1258 \text{ cm}^{-1}$  que o grupamento silicato na amostra encontra-se na forma  $Q_4$ .

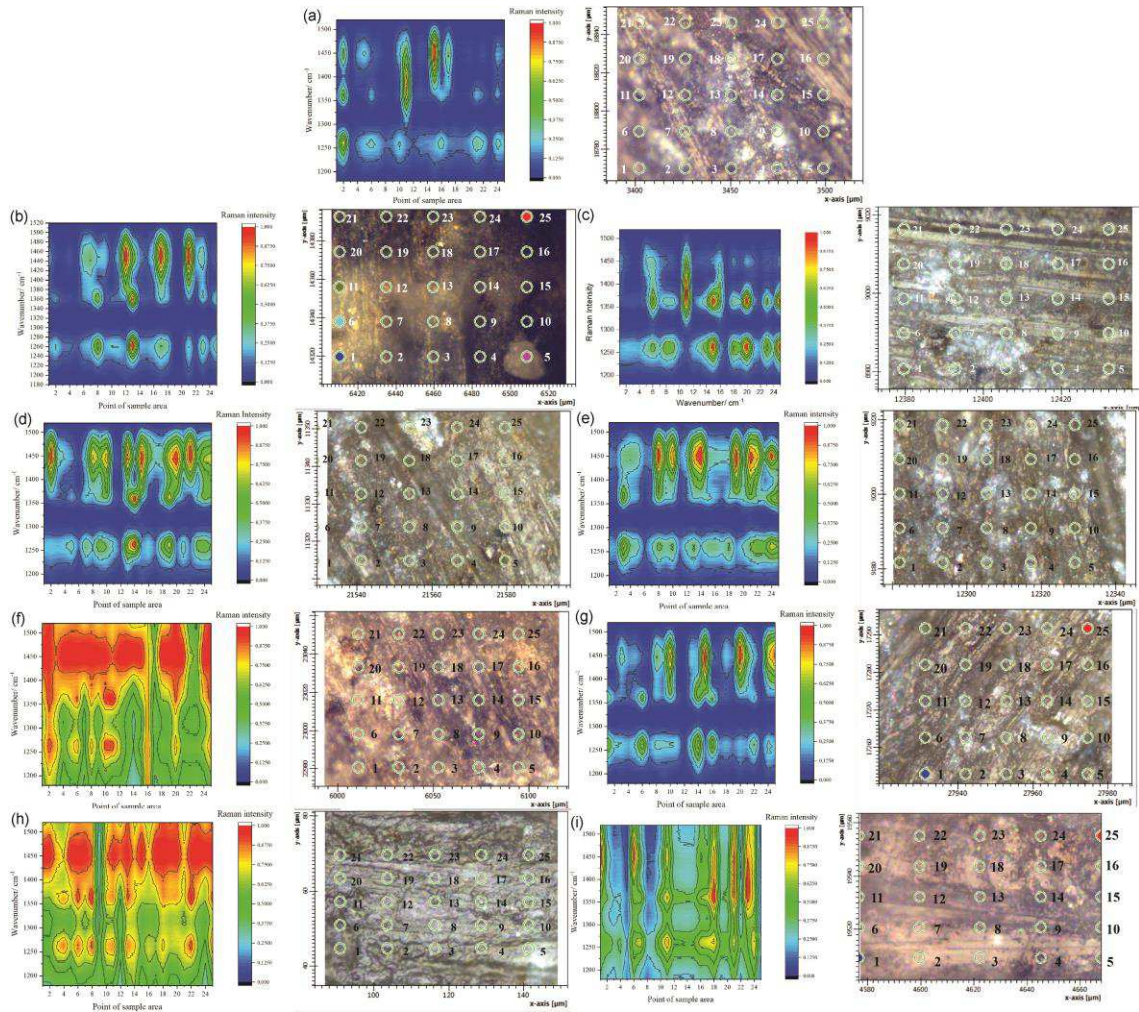
Figura 27 – Notação para ânions de silicato.



Fonte: produzido pelo autor.

Por fim, a Figura 28 apresenta as imagens Raman das diferentes amostras obtidas e através da sua análise é possível observar ponto com menor grau de hidratação, coloração mais avermelhada na região de  $1447\text{ cm}^{-1}$  e mais para o azul em  $1256\text{ cm}^{-1}$  e, com maior grau de hidratação, coloração mais azulada na região de  $1447\text{ cm}^{-1}$  e mais para vermelho em  $1256\text{ cm}^{-1}$ , ou seja, o grau de hidratação das amostras é heterogêneo. Assim, apesar dos complexos de proteína de soro de leite com  $\kappa$ -caseína se agregarem com parte do material que compõe o cimento Portland CPV-ARI, existem regiões em que a hidratação da amostra é menor, ou seja, é um processo contínuo, pois bem como a amostra que não contém os complexos de proteína de soro de leite com  $\kappa$ -caseína.

Figura 28– Imagem Raman das amostras C (a), CCS1 (b), CC1.5 (c) CCS2 (d), CCS2.5 (e), CCA1 (f), CCA1.5 (g) CCA2 (h) e CCA2.5 (i).



Fonte: produzido pelo autor.

## 6 CONCLUSÃO

Muitas são as formas de se buscar o desenvolvimento sustentável, atingi-lo implica promover ações sinérgicas. Nesse estudo buscamos trabalhar o conceito de modo a desenvolver um produto adequado ao meio ambiente, que num futuro possa contribuir socialmente, atendam às necessidades e anseios da sociedade com relação à qualidade de vida.

A gerenciamiento do meio ambiente se torna um desafio para a indústria de laticínios, pois devido suas características composicionais, o descarte deste material é oneroso, e muitas vezes impacta diretamente o meio ambiente.

A afirmação que tais materiais são melhores, ou que provocam menos impacto, é prematura e parcial, sendo necessária não só a avaliação às características físicas e químicas do material como, também, uma análise integrada do processo, da região implementada, dos trabalhadores disponível entre outras etapas do seu ciclo de vida.

Em uma visão oposta, apesar de o material não ser aprovado para consumo (deixou de ser alimento), ainda possui uma carga considerada de constituintes de grande aplicabilidade em outras indústrias, principalmente a da construção, havendo a possibilidade de explorar novas matrizes construtivas obtidas por meios reacionais utilizando os constituintes originais como reagentes.

Iniciamos a pesquisa usando o conceito de desenvolvimento sustentável em áreas distintas que passaram a se integrar, criando uma multidisciplinaridade na pesquisa. Essa interação se mostrou muito promissora, abordam visões diferentes para um mesmo produto (o leite) e compartilhando conhecimento de áreas de atuação tão distintas, nos mostrando a importância da interação entre as diversas áreas para busca de soluções para as necessidades futuras.

Neste estudo, o complexo de proteínas (soro do leite e  $\kappa$ -caseína) foi investigada em relação à sua ação superplastificante junto a pasta de cimento, desta forma como citado a adsorção de caseína carregada negativamente na superfície dos ligantes pode aumentar a força eletrostática fortalecendo a estabilidade da mistura. No entanto, a alta dosagem de superplastificante de caseína pode causar segregação da pasta de cimento prolongando em muito tempo de hidratação da pasta. Considerando suficiente fluidez e homogeneidade temos, temos que as

dosagens entre 1,0 e 1,5% de aditivos obtiveram melhor desempenho em relação as demais proporções.

Devemos considerar que a fina camada brilhosa e semi lisa, ocorrida na superfície que dificulta a evaporação da água na mistura, contribuindo assim para melhor desempenho da reação de hidratação da pasta. No entanto, podemos considerar que no caso de concretos que futuramente receberão revestimento temos um fator que dificultará a adesão.

Segundo Bertolini (2016), as manifestações patológicas relacionadas à falha da aderência dos revestimentos muitas vezes geram a queda de fragmentos, e influenciam em fatores importantes das edificações como sua durabilidade, aspecto, estanqueidade e segurança. Desta forma, a camada formada pode vir a ser empecilho de aplicação futura, contudo existem técnicas construtivas que tendem a melhorar essa aderência do substrato como revestimento que podem ser testadas nesse novo material.

Desta forma, cabe ressaltar que no processo de peças pré-fabricadas de concreto, atua como um fator benéfico, essa característica contribuirá no processo de desforma das peças devido à superfície lisa e a pouca aderência com a forma, tal fato foi averiguado pela facilidade no desmolde das amostras dos cones metálicos contendo o biopolímero. A fina camada por possuir características como brilho e sendo semi lisa, provem uma boa aplicação na produção de concretos aparentes que solicitam um bom acabamento da superfície.

Em relação ao processo de cura, vale ressaltar que cura úmida de modo tradicional pode ser feita por aspersão ou represamento, pela cobertura do concreto com areia, terra, serragem ou palha úmida. Outro processo para realizar a cura mais de alto custo é selar a superfície do concreto com uma película impermeável, com mantas plásticas ou com papel impermeável (NEVILLE,2013).

Desta forma, a película impermeável garante caso não esteja perfurada ou danificada, a eficiente evaporação da água do concreto, mas não vai permitir o ingresso de água para compensar a perda por auto dessecação. O biopolímero realiza a mesma função da manta em relação à evaporação da água de hidratação, mas com um custo muito menor e sem gerar resíduos após a retirada.

Outro fato a ressaltar e o desempenho das amostras em relação ao tempo inicial e final de pega, as amostras com dosagem 1,0 e 1,5% obterão um desempenho satisfatório em relação as demais. Contudo, a concretagem de

elementos de grandes volumes requerem atenção extra com a liberação de calor resultante da reação química de hidratação, caso esse calor não sofra controle pode gerar patologias que comprometem a capacidade de suporte e a vida útil da estrutura. Atualmente para peças muito volumosas e de alto desempenho se faz uso de cimentos tipo CPV-ARI de alta resistência inicial, e como relatado possui alto calor de hidratação. Devido a tal fato, cabe futuramente avaliar a possibilidade das amostras CCA2, CCA2.5, CCS2 e CCS 2.5, controlarem esse calor de hidratação devido ao fato das amostras terem prolongado de modo satisfatório a hidratação e não acarretaram grandes mudanças na resistência a compressão.

A partir dos dados obtidos pode-se concluir que a utilização de soluções a base de um complexo de proteínas (soro do leite e  $\kappa$ -caseína) na composição do cimento não altera significativamente o processo de hidratação do cimento possibilitando sua utilização como aditivo. Além disso, resultados já obtidos, indicam que o uso da solução com o complexo de proteínas acelera o processo de hidratação nos dias iniciais de cura. Assim, esse estudo indica a possibilidade da utilização de leite impróprio para o consumo humano como matéria-prima para a produção de um produto com valor agregado para a indústria da construção civil.

Podemos considerar que a eficiência do polímero biodegradável nas misturas cimentícias é um fator importante, pois sua viabilidade e sua funcionalidade são fundamentais para a produção de novas tecnologias do concreto, assegurando qualidade dos produtos cimentícios contribui para a redução da poluição ambiental evitando-se o descarte do rejeito e preservando o meio ambiente.

Ponderando que o processo de produção do biopolímero é simples com redução das etapas de produção, em relação aos aditivos sintéticos derivados do petróleo. Do ponto de vista social é perceptível que com um aumento da utilização e, por consequência, da produção do biopolímeros haverá maior geração de renda, o que pode estimular o mercado local e recuperar/aproveitar fontes naturais por vezes ignoradas ou, ainda, atribuir valor agregado a produtos naturais, além de contribuir para manutenção de um ambiente saudável. Proporciona diminuição do consumo de água na produção e o reaproveitamento do rejeito, economicamente abandona perfil de descarte oneroso na indústria láctea para ser um insumo econômico ativo.

Considerando uma visão futura do produto e do mercado, atualmente uma tecnologia que ganha espaço na construção é o “*3D Concrete Printing*”, ou seja, impressoras 3D que utilizam o concreto como base para impressão de pequenas



casa e pontos. Para utilização dessa tecnologia algumas características são essenciais ao concreto a ser utilizado para tal finalidade, a saber: possibilidade de o concreto mover-se pelo sistema de impressão, capacidade do concreto ser forçado através de um bico em um fluxo contínuo, Tempo de cura controlado, resistência apresentada pela camada de concreto sem sofrer significativas deformações (FLORÊNCIO, 2017).

O aditivo baseado no complexo de proteínas (soro do leite e  $\kappa$ -caseína) proposto no trabalho, ainda precisa ser mais pesquisado, mais inicialmente pode vir a atender a demanda da nova tecnologia em relação ao tempo de cura controlado devido à grande extensão que ocorreu do tempo de cura e proporcionar ao concreto bombeabilidade e extrudabilidade através da impressora 3D.

## 6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

- Verificar os efeitos da hidratação da pasta de cimento com relação as outras composições de cimento e ampliar a avaliação da pasta de cimento para outros traços de concreto e argamassas;
- Correlacionar resultados de técnicas de microanálise, como infravermelho, nanoindentação com temperatura, neutrografia, composição química orgânica, raios-X etc. para investigar os fenômenos relacionados aos efeitos da temperatura no composto;
- Avaliar aspectos biológicos ao longo do tempo; resultados mecânicos e físicos da adição do complexo de proteínas (soro do leite e  $\kappa$ -caseína); delineamento experimental e replicatas para indicar condição otimizada com credibilidade estatística.
- Analisar a adição do complexo de proteínas (soro do leite e  $\kappa$ -caseína) utilizando a técnica de Espalhamento de luz dinâmico (DSL) para avaliar tamanho hidrodinâmico e a estabilidade, e ainda realizar medidas a respeito da carga superficial da pasta de cimento, para verificar o funcionamento do processo de hidratação com relação aos aditivos atuais fornecidos pelo mercado;
- Comparar os aditivos disponíveis no mercado com o biopolímero e caracterizar suas diferentes propriedades;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT -ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9062**-Projeto e execução de estruturas de concreto pré-moldado. 2006.

ABNT -ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, v. 77, 2004.

ABNT -ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS..**NBR 11768**: Norma Brasileira para Aditivos para Concreto de Cimento Portland. São Paulo, 2011.

ABNT -ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS..**NBR ISO 14040**: Gestão ambiental-avaliação do ciclo de vida-princípio e estrutura. ABNT, 2014.

ABNT -ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS..**NBR 16606**: Cimento Determinação dos tempos de pega–Método de ensaio. São Paulo 2017.

ABCP- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia básico de utilização do cimento portland**. 7.ed. São Paulo, 2002. 28p. (BT-106). Disponível em:< [http://www.abcp.org.br/cms/wp-content/uploads/2016/05/BT106\\_2003.pdf](http://www.abcp.org.br/cms/wp-content/uploads/2016/05/BT106_2003.pdf).

ALMEIDA, S.G. GUSTAVO. **Engenharia dos polímeros – tipo de aditivos, propriedades e aplicações** - 1º edição. Erica Editora, 2015.

ANDRADE, A. M. O debate sobre aquecimento global durante o século XX: um estudo de controvérsias científicas. **Anais Eletrônicos do 14º Seminário Nacional de História da Ciência e da Tecnologia–14º SNHCT**. Belo Horizonte, Campus Pampulha da Universidade Federal de Minas Gerais–UFMG, v. 8, p. Disponível em : <[https://r.search.yahoo.com/\\_ylt=AwrEZ\\_xKiJNczH4Ao94PxQt.;\\_ylu=X3oDMTByOHZyb21tBGNvbG8DYmYxBHBvcwMxBHZ0aWQDBHNIYwNzcg](https://r.search.yahoo.com/_ylt=AwrEZ_xKiJNczH4Ao94PxQt.;_ylu=X3oDMTByOHZyb21tBGNvbG8DYmYxBHBvcwMxBHZ0aWQDBHNIYwNzcg). Acesso em: 21 de outubro de 2018.

ANDRADE, Clarice de et al. Compósito para a construção civil a partir de resíduos industriais. **Material (Rio de Janeiro)**, v. 21, n. 2, p. 321-329, 2016.

ARANTES, Elaine Cristina; STADLER, Adriano; MAIOLI, Marcos Rogério. **Desenvolvimento Sustentável e Agenda 21**. 2018. Disponível em: <<http://proedu.rnp.br/bitstream/handle/123456789/1373/Desenvolvimento%20Sustentavel%20e%20Agenda%2021%202012.pdf?sequence=1>. Acesso em: 21 de outubro de 2018.

ARAUJO, Abelardo Bento; SILVA, Maria Aparecida da. Science Technology and society; work and education: opportunities in curriculum integration of professional and technologic education. **Ens. Pesqui. Educ. Ciênc. (Belo Horizonte)**, Belo Horizonte , v. 14, n. 1, p. 99-112, Apr. 2012.

AUDIC. J.; Chaufer, B.; Daufin, G. Non-food applications of milk components and dairy co-products A review. **Le Lait** 2003, 83, 417–438.

- AVÉROUS, Luc. Polylactic acid: synthesis, properties and applications. In: **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. 2008. p. 433-450.
- BARBOSA, Maria Teresa; ALMEIDA, Manuela Guedes de. **Ambiente construído e sua sustentabilidade**. Universidade federal de juiz de fora, 2014.
- BASTANI, D.; ESMAEILI, N.; ASADOLLAHI, M. **Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, n. 2, p. 375-393, 2013.
- BASTOS, Arthur Paulo Ozelame. **Análise da influência de aditivos superplastificantes no comportamento de pastas de cimento Portland com e sem adição de filer calcário**. 2016.
- BENSTED, J. Raman spectral studies of carbonation phenomena. **Cement and Concrete Research**, v. 7, n. 2, p. 161-164, 1977/03/01/ 1977.
- BERTOLINI, Luca. **Materiais de construção**. Oficina de Textos, 2016.
- BIAN, H.; PLANK, J. Effect of heat treatment on the dispersion performance of casein superplasticizer used in dry-mix mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 51, p. 1-5, 2013..
- BIDOKI, S. et al. Eco-efficiency analysis of textile coating materials. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 3, n. 4, p. 351-359, 2006.
- BRIBIÁN, I. Z.; CAPILLA, A. V.; USÓN, A. A. Life cycle assessment of building materials: Comparative analysis of energy and environmental impacts and evaluation of the eco-efficiency improvement potential. **Building and Environment**, v. 46, n. 5, p. 1133-1140, 2011.
- BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.
- BONEN, D.; JOHNSON, T. J.; SARKAR, S. L. Characterization of principal clinker minerals by FT-Raman microspectroscopy. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 5, p. 959-965, 1994.
- BUGGY, M. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. Edited by Amar K Mohanty, Manjusri Misra and Lawrence T Drzal. **Polymer International**, v. 55, n. 12, p. 1462-1462, 2006.
- CHANG, K.-C. et al. Effect of Tricalcium Aluminate on the Physicochemical Properties, Bioactivity, and Biocompatibility of Partially Stabilized Cements. **PLoS ONE**, v. 9, n. 9, p. e106754, 2014..

CHENG, H. N.; GROSS, Richard A. Green polymer chemistry: biocatalysis and biomaterials. Washington, DC: **American Chemical Society**, 2010.

CMMAD, COMISSÃO DE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO – Comissão Mundial. Desenvolvimento: Nosso Futuro Comum. **Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas**, 1987.

COLOMBAN, P. et al. Raman identification of materials used for jewellery and mosaics in Ifriqiya. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 34, n. 3, p. 205-213, 2003.

COUTINHO, A. S. **Fabrico e Propriedades do Betão**. Vol. I. ed. LNEC. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil. 1997. 610 p.

CUI, H. et al. Possible pitfall in sample preparation for SEM analysis - A discussion of the paper "Fabrication of polycarboxylate/graphene oxide nanosheet composites by copolymerization for reinforcing and toughening cement composites" by Lv et al. **Cement and Concrete Composites**, v. 77, p. 81-85, 2017.

DALTIN, Decio. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. Editora Blucher, 2011.

DA SILVA, Elmo Rodrigues; DE OLIVEIRA MATTOS, Ubirajara Aluizio. **20 Anos de eco-eficiência evolução e aplicação do conceito no Brasil: de estratégia de negócios a princípio política pública**, São Paulo, 2011 . Disponível em: <[http://www.inovarse.org/sites/default/files/T11\\_0376\\_2076.pdf](http://www.inovarse.org/sites/default/files/T11_0376_2076.pdf). Acesso em: 21 de outubro de 2018.

DA SILVA, Danilo José P. **Resíduos na indústria de laticínios**. Série Sistema de Gestão Ambiental. Universidade Federal de Viçosa, 2011.

DE CARVALHO S., Lucas Vitor; FERNANDES, Elaine A.; NOGUEIRA, Jorge **Madeira. Mudanças climáticas : por que ainda não as enfrentamos de fato?**. Disponível em: <[http://www.academia.edu/download/38669830/Sousa\\_et\\_alli\\_2015\\_Mudancas\\_climaticas.pdf](http://www.academia.edu/download/38669830/Sousa_et_alli_2015_Mudancas_climaticas.pdf) 2009. Acesso em: 21 de outubro de 2018.

DE CASTRO, A. L.; PANDOLFELLI, V. C. concepts of particle dispersion and packing for special concretes production. **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 18-32, 2009.

DE ALMEIDA, Silvano Souza; DA SILVA DIAS, Wesleyne; DA SILVA MARQUES, Jaqueline. Táveis. Gestão ambiental: desenvolvimento e práticas sustentáveis. **Revista Científica da Ajes**, v. 7, n. 13, 2018.

DE FARIAS, Silvana Silveira et al. Biopolímeros uma alternativa para promoção do desenvolvimento sustentável .**Revista Geonorte.**, v. 7, n. 26, p. 61-77, 2016.

DE SAXCE, M., Pesnel, S., Perwuelz, A., 2012. LCA of bed sheets e some relevant parameters for lifetime assessment. **J. Clean. Prod.** 37, 221e228.

DI LELLA, S. et al. Critical Role of the Solvent Environment in Galectin-1 Binding to the Disaccharide Lactose. **Biochemistry**, v. 48, n. 4, p. 786-791, 2009/02/03 2009.

- DU, Lianxiang; FOLLIARD, Kevin J. Mechanisms of air entrainment in concrete. *Cement and concrete research*, v. 35, n. 8, p. 1463-1471, 2005.
- ELKINGTON, John; FENNELL, Shelly. Parceiros para a sustentabilidade. **Greener Management International**, p. 48-48, 1998.
- ESTENDER, Antônio Carlos; PITTA, Tercia de Tasso Moreira. O conceito do desenvolvimento sustentável. **Revista Terceiro Setor & Gestão-UNG-Ser**, v. 2, n. 1, p. 22-28, 2008.
- FARIA, Paulo César. Caracterização no Infravermelho (IV) e Eletrônica de superfície (MEV) de membranas assimétricas à base de poli (acrilonitrila-co-acetato de vinila). **Revista Matéria**, v. 22, n. 1, 2016.
- FARRELL JR, H. M. et al. Casein micelle structure: What can be learned from milk synthesis and structural biology? **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.11, p. 135-147, 2006.
- FOX, P.; MCSWEENEY, P. Dairy chemistry and biochemistry. New York: **Chapman & Hall**. 1998.
- FURTADO, MARCO ANTÔNIO MOREIRA et al. Propriedades funcionais de hidrolisados de proteína láctea co-precipitada. **Ciência Agrotécnica, Lavras**, v. 25, n. 3, p. 625-639, 2001.
- GARCIA, Gabriela Di Mateos; BARRETO, Marliton Rocha; CRISPIM, Flávio Alessandro. Substituição de agregados minerais por resíduos de concreto na fabricação de pavimento asfáltico. **Sustentabilidade em Debate**, v. 9, n. 3, p. 185-197, 2018.
- GARCIA, Marcela Inés. Adição de biopolímero em pastas de cimento para utilização em poços de petróleo. **Universidade Federal do Paraná**, Curitiba-PR, 2007.
- GANDINI, A.; LACERDA, T. M. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. **Progress in Polymer Science**, v. 48, p. 1-39, 2015.
- GOMES, Carlos Eduardo Marmorato. **Propriedades da pasta de cimento portland com adições do copolímero Va/VeoVa e fibras de poliamida-estudo da interface fibra-matriz**. 2005. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- GONÇALVES, Jardel Pereira; TOLEDO FILHO, Romildo Dias; FAIRBAIRN, Eduardo de Moraes Rego. Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica. **Ambiente Construído**, v. 6, n. 4, p. 83-94, 2006.
- GUILHERME, M. R. et al. Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: **A review. European Polymer Journal**, v. 72, p. 365-385, 2015.
- GUO, Mingruo; WANG, Guorong. Milk protein polymer and its application in environmentally safe adhesives. **Polymers**, v. 8, n. 9, p. 324, 2016.

HAACK, Micheli de Souza. **Identificação e caracterização de materiais por espectroscopia Raman**. 2015. Trabalho conclusão curso. Universidade de do rio grande do sul.

HAACK, Micheli de Souza. **Caracterização de grafeno obtido por diferentes métodos utilizando espectroscopia Raman**. 2017. Dissertação Mestrado. Universidade de do rio grande do sul.

HARTMANN, C. T. **Avaliação de aditivos superplastificante base policarboxilato destinados a concretos de cimento Portland**. 2002. Dissertação (Mestrado em engenharia civil) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

HEWLETT, Peter C. et al. **Lea's chemistry of cement and concrete**. Arnold, London, v. 1053, 1998.

HINZ, Roberta Tomasi Pires; DALLA VALENTINA, Luiz V.; FRANCO, Ana Claudia. Monitorando o desempenho ambiental das organizações através da produção mais limpa ou pela avaliação do ciclo de vida. **Revista Produção Online**, v. 7, n. 3, 2008.

HUNT, R. G.; FRANKLIN, W. E.; HUNT, R. LCA—How it came about. **The international journal of life cycle assessment**, v. 1, n. 1, p. 4-7, 1996.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Indicadores de desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: IBGE, 2015. 471 p. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv94254.pdf> Acesso em: 21 de outubro de 2018.

IRALDO, Fabio; FACHERIS, Camilla; NUCCI, Benedetta. Is product durability better for environment and for economic efficiency? A comparative assessment applying LCA and LCC to two energy-intensive products. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 1353-1364, 2017.

JARVIS, R. M. et al. Quantification of casein phosphorylation with conformational interpretation using Raman spectroscopy. **Analyst**, v. 132, n. 10, p. 1053-1060, 2007.

JESWANI, H. et al. Options for broadening and deepening the LCA approaches. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 2, p. 120-127, Jan. 2010.

JOHN, V. M., AGOPYAN, V. Durabilidade e Sustentabilidade: Desafios para a Construção Civil Brasileira. **Reserach Gate**, v. 1, p. 11, 2016.

KANGO, S. et al. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites, **A review. Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 8, p. 1232-1261, 2013.

KATRITZKY, A. (Ed.). Métodos físicos em química heterocíclica . **Elsevier**, 2012.

KHAN, Bazid; BARADAN, Bulent. The effect of sugar on setting-time of various types of cements. **Quarterly science vision**, v. 8, n. 1, p. 71-78, 2002.

KIRKPATRICK, R. J. et al. Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite. **Advanced Cement Based Materials**, v. 5, n. 3, p. 93-99, 1997/04/01/ 1997.

KOCHOVA, K. et al. Effect of saccharides on the hydration of ordinary Portland cement. **Construction and Building Materials**, v. 150, p. 268-275, 2017/09/30/ 2017.

KUMAR, M. et al. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 21, p. 8406-8415, 2010.

LEMOS, H.; BARROS, R. L. Ciclo de vida dos produtos, certificação e rotulagem ambiental nas PMEs. **Rio de Janeiro: PNUMA**, 2006.

LOURENÇO, E.J. Tópicos de proteínas de alimentos. Jaboticabal, São Paulo: **Edição Funep**, 2000. capítulo 5, p.179-231.

MALLICK, T.; BAIG,H. **Buildings to generate their own power with innovative glass blocks**. Environment and Sustainability Institute. University of Exeter, 2017.

MARTINEZ-RAMIREZ, S.; FRÍAS, M.; DOMINGO, C. Micro-Raman spectroscopy in white portland cement hydration: long-term study at room temperature. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 37, n. 5, p. 555-561, 2006.

MELO, K. A.; MARTINS, V. C.; REPETTE, L. W. Estudo de compatibilidade entre cimento e aditivo redutor de água. Artigo publicado, **Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído**,v.9,n.1,p.45-46, 2009.

MENDES, Júlia Castro. **Viabilidade técnica do uso de linear alquil benzeno sulfonato de sódio como aditivo incorporador de ar para matrizes cimentícias**. 2016.Dissertação mestrdo.Universidade federal de ouro preto.

MEHTA, Povindar Kumar; MONTEIRO, Paulo Jose Melaragno; MEHTA, P. H. **Concreto, microestrutura, propriedades e materiais**. Editora Ibracon.2014.

MONFARDINI, L. Hiperplastificantes e superplastificantes para concreto: alto desempenho com apelo sustentável.**Construchemical**. n. 16. 2014. (p.10-18).

MUÑOZ, I., Gazulla, C., Bala, A., Puig, R., Fullana, P., 2009. LCA and ecodesign in the toy industry: case study of a teddy bear incorporating electric and electronic components. *Int. J. Life Cycle Assess.* 14, 64e72.

NETO, Nardy et al. **Estudo da influência de aditivos em concreto**. 2019.

NEVILLE, Adam M. **Tecnologia do concreto**. Bookman Editora, 2013.

NEVILLE, Adam M. **Propriedades do Concreto-5ª Edição**. Bookman Editora, 2015.



OH, S. H. et al. The influence of lithium fluoride on in vitro biocompatibility and bioactivity of calcium aluminate–PMMA **composite cement**. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 15, n. 1, p. 25-33, January 01 2004.

ONU, BRASIL. Objetivos de desenvolvimento sustentável. Agenda, v. 2030, 2015. Disponível em: <http://www.agenda2030.com.br/> Acesso em: 21 de outubro de 2018.

PANNEERSELVAM, Rajapandiyam et al. Surface-enhanced Espectroscopia Raman moderna: uma abordagem prática . **Chemical Communications**, v. 54, n. 1, p. 10-25, 2018.

PESCHARD, A. et al. Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 8, p. 1439-1445, 2006/01/01/ 2006.

PEREIRA, J. V. I. Sustentabilidade: diferentes perspectivas, um objectivo comum. **Economia Global e Gestão**, v. 14, n. 1, p. 115-126, 2009 .

PINHEIRO, M. D. Ambiente e Construção Sustentável. Instituto do Ambiente. [www.lidera.info](http://www.lidera.info). **Acedido em**, v. 10, n. 10, p. 2010, 2006.

PIERNAS, R. **Controle tecnológico básico do concreto**, 2002.

PORTUGAL, B. C. S. D. Conselho Empresarial para o Desenvolvimento Sustentável–Construção sustentável: Os principais desafios em Portugal. **BCSD Portugal**, n. 6, 2006.

QI, Phoebe X. Studies of casein micelle structure: the past and the present. **Le Lait**, v. 87, n. 4-5, p. 363-383, 2007.

RAMIREZ, S. M.; FRÍAS, M.; DOMINGO, C. Micro-Raman spectroscopy in white portland cement hydration: long-term study at room temperature. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 37, n. 5, p. 555-561, 2006..

RECHE, Natália Luiza Machado. **Influência do armazenamento do leite em resfriador por expansão direta sobre a contagem de micro-organismos e estabilidade da caseína**. Lages, 2013. Tese de Doutorado. Universidade do Estado de Santa Catarina.

RIBEIRO, Celso Munhoz; GIANNETTI, Biagio F.; ALMEIDA, C. M. V. B. Avaliação do ciclo de vida (ACV): uma ferramenta importante da ecologia industrial. **Revista de Graduação da Engenharia Química**, v. 11, p. 13-23, 2003.

RODRIGUES, Ariano De Giovanni; GALZERANI, José Cláudio. Espectroscopias de infravermelho, Raman e fotoluminescência: potencialidades complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 4309-1, 2012.

ROCHA, J. M. D. Sustentabilidade em questão: economia, sociedade e meio ambiente. Jundiaí: **Paco Editorial**, 2011.

ROIG-FLORES, Marta et al. Influencia de aditivos orgánicos en las propiedades reológicas de pastas de cemento de aluminato de calcio. In: HAC 2018. V Congreso Iberoamericano de hormigón autocompactable y hormigones especiales. **Editorial Universitat Politècnica de València**, 2018. p. 75-84.

ROMAN, Janesca Alban; SGARBIERI, Valdemiro Carlos. Obtention and chemical and nutritional characterization of different bovine casein concentrates. **Revista de Nutrição**, v. 18, n. 1, p. 75-83, 2005.

ROTH, L. The Hydromembrane, Catalunha, Institute for Advanced Architecture of Catalonia, 2017. Disponível em:  
<<http://www.iaacblog.com/programs/hydromembrane/>> Acesso em: 21 de outubro de 2018.

RUDIN, Alfred; CHOI, Phillip. Ciência e engenharia de polímeros. **Elsevier Brasil**, 2016.

RUFINO, E. S.; GALDINO, A. G. S. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de argamassa com utilização de resíduos de fundição. **Cerâmica**, São Paulo , v. 61, n. 360, p. 428-434, dez. 2015

SALA, Oswaldo. **Fundamentos da espectroscopia raman no infravermelho**. 1996.

SALING, P. et al. Eco-efficiency analysis by BASF: the method. *The international journal of life cycle assessment*, v. 7, n. 4, p. 203-218, 2002.

SANTAYANON, P. The **Hidryceramics**. Catalunha, Institute for Advanced Architecture of Catalonia, Catalonia, 2017. Disponível em:  
<<https://iaac.net/project/hydroceramic/>> Acesso em: 21 de outubro de 2018

SILVA, B. A. (2009), **Análise da influência do tipo de cura na resistência à compressão de corpos de prova de concreto**, Trabalho de Graduação, Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, São José dos Campos, São Paulo, p. 48.

SILVA, Denise Antunes da et al. **Efeitos dos polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento Portland**. 2001. Disponível em :<  
<https://www.seer.ufrgs.br/ambienteconstruido/article/viewFile/3416/1831>. Acesso em: 21 de outubro de 2018.

SILVEIRA, L. et al. Characterization of nutritional parameters in bovine milk by Raman spectroscopy with least squares modeling. **Instrumentation Science & Technology**, v. 44, n. 1, p. 85-97, 2016/01/02 2016..

SINHA RAY, S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 8, p. 962-1079, 2005.

- SCHUTEL, Soraia et al. **Ontopsicologia e formação de pessoas na gestão sustentável do Centro Internacional de Arte e Cultura Humanista Recanto Maestro/RS**. 2010. Disponível em: <<http://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/4562/SCHUTEL%2C%20SORAIA.pdf?sequence=1&isAllowed=y>> SOUZA, Nelson Luis Gonçalves Dias de et al. **Estudo da degradação de polímeros e blendas aplicados à bovinocultura**. 2015. Dissertação de mestrado. Universidade federal de juiz de fora. Acesso em: 21 de outubro de 2018.
- SCOTT, Gerald. 'Green' polymers. **Polymer degradation and stability**, v. 68, n. 1, p. 1-7, 2000.
- SGARBIERI, V.C. Proteínas em alimentos protéicos: propriedades, degradações, modificações. São Paulo: **Editora-Livraria Varela**, 1996. 517 p., p.139-157.
- SMITH, Ewen; DENT, Geoffrey. Espectroscopia Raman moderna: uma abordagem prática . **Wiley**, 2019.
- STRUBE, O.I.; Rüdiger, A.A.; Bremser, W. Buildup of biobased adhesive layers by enzymatically controlled deposition on the example of casein. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2015, 63, 9–13.
- SYME, C. D. et al. A Raman optical activity study of rheomorphism in caseins, synucleins and tau. **European Journal of Biochemistry**, v. 269, n. 1, p. 148-156, 2002.
- THOMAS, Noreen L.; BIRCHALL, J. D. The retarding action of sugars on cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 13, n. 6, p. 830-842, 1983.
- TORGAL, F. P.; JALALI, S. Eco-efficient construction and building materials. **Springer Science & Business Media**, 2011. ISBN 0857298925.
- ULERY, B. D.; NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Biomedical applications of biodegradable polymers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 12, p. 832-864, 2011.
- VANDERLEI, Romel Dias. **Análise experimental do concreto de pós reativos: dosagem e propriedades mecânicas**. 2004. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- VALENTINI, Fernanda<sup>1</sup>; FALCÃO, DANIEL. Sustentabilidade na construção civil: vantagens da ecoeficiência. In: **15º Conferência Internacional da lares**, São Paulo. 2015. Disponível em: <http://lares.org.br/Anais2015/artigos/1177-1281-1-RV.docx>. Acesso em: 21 de outubro de 2018.
- WALSTRA, Pieter. **Química Física dos Alimentos** . CRC Press, 2002.
- WANG, W.-D. et al. Raman Spectroscopy Analysis of Impact of UV Radiation on **Linoleic Acid Oxidation**. 2010. 2989-92.

WU, Lawren C.; PENG, Zheng-yu; KIM, Peter S. Bipartite structure of the  $\alpha$ -lactalbumin molten globule. **Nature structural biology**, v. 2, n. 4, p. 281, 1995.

YANG, M.; Jin, Q.; Zhang, G. **Natural Environment-Friendly Modified Casein Glue and Preparation Process Thereof**. CN104531059 A, 22 April 2015.

YASHINA, A.; MELDRUM, F.; DEMELLO, A. Calcium carbonate polymorph control using droplet-based microfluidics. **Biomicrofluidics**, v. 6, n. 2, p. 022001-022001-10, 2012.

ZHANG, M. SISOMPHON, K. SIONG, T. SUN, DAO JUN. Effect of superplasticizers on workability retention and initial setting time of cement pastes. **Construction and building materials**. n. 24. 2010.

ZHUANG, Y. et al. Application of confocal Raman microscopy to investigate casein micro-particles in blend casein/pectin films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 74, p. 44-48, 2015/03/01/ 2015.