

Concreto de cimento Portland dopado com quitosana: propriedades mecânicas e microestrutural

Portland cement concrete doped with chitosan: mechanical and microstructural properties

João Ricardo Pereira da Silva¹ , Rafaela Oliveira Holanda da Silva¹, Andresa de Freitas Silva¹, Emanuel Laurertan Tavares França¹, Eduardo Padrón Hernández¹ , Patrícia Maria Albuquerque de Farias¹

¹Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais. Avenida Jornalista Aníbal Fernandes, s/n°, Cidade Universitária, 50740-560, Recife, PE, Brasil.

e-mail: joao.rpsilva@ufpe.br, rafaelaholanda.silva@ufpe.br, andresa.afs@ufpe.br, emanoel.laurertan@ufpe.br, eduardo.hernandez@ufpe.br, patricia.mafarias@ufpe.br

RESUMO

A construção civil exerce função importante no consumo de energia em todo o mundo e influência, de forma significativa, o consumo total de recursos naturais e as emissões de CO₂. A utilização de materiais renováveis está intrinsecamente relacionada à pesquisa e à inovação. A reutilização, a reciclagem, bem como o desenvolvimento de novos materiais e a descoberta de novas aplicações para materiais renováveis já conhecidos, podem contribuir de maneira expressiva para o desenvolvimento sustentável. A quitosana (CS) é um biopolímero com uma estrutura química e características únicas aliadas à sua farta disponibilidade como derivado da quitina, fazem com que suas possibilidades de aplicação nos mais diferentes campos tecnológicos, tenha se expandido consideravelmente. No presente trabalho, a utilização da quitosana para produção de concretos por meio de teores ótimos é investigada. Os valores de quitosana incorporados na dosagem foram 0,1%; 0,3% e 0,4%, com relação à massa de cimento. Os diferentes concretos obtidos foram submetidos a ensaios de propriedades mecânicas e microestrutural. Os resultados mostraram que a microestrutura foi favorecida com a utilização da quitosana. Bem como, apresentaram resultados favoráveis à incorporação dos teores utilizados de quitosana (se desatacando as amostras com 0,1% de substituição), sendo positivos quanto às propriedades mecânicas para a maioria das técnicas utilizadas, o que indica fortemente que a quitosana pode ser considerada como material promissor a ser incorporado na produção de concreto.

Palavra-chave: Concreto; Quitosana; Propriedades Mecânicas; Análise de Microestrutura.

ABSTRACT

Civil construction plays an important role in energy consumption worldwide and significantly influences the total consumption of natural resources and CO₂ emissions. The use of renewable materials is intrinsically related to research and innovation. Reuse and recycling, as well as the development of new materials and the discovery of new applications for already known renewable materials, can significantly contribute to sustainable development. Chitosan is a biopolymer with unique characteristics and chemical structure which, combined with its wide availability as a chitin derivative, have considerably expanded its application possibilities in the most different technological fields. In the present work, the use of chitosan for the production of concrete through optimal levels is investigated. The chitosan values incorporated in the dosage were 0.1%; 0.3% and 0.4%, in relation to the cement mass. The different concretes obtained were submitted to tests of mechanical and microstructural properties. The results showed that the microstructure was favored with the use of chitosan. In addition, they presented favorable results for the incorporation of the chitosan levels used (especially considering the samples with 0.1% of substitution), also being positive regarding the mechanical properties for most of the techniques used. This strongly indicates that chitosan can be considered as a promising material to be incorporated in the production of concrete.

Keyword: Concrete; Chitosan; Mechanical Properties; Microstructure Analysis.

1. INTRODUÇÃO

A redução da geração de gases de efeito estufa (GEE) é urgente e inadiável. A geração de CO₂ relativa à produção de cimento aumentou, em média 1,8% por ano, no período 2010–2015, segundo a Agência Internacional de Energia (IEA). Um decréscimo anual de 3% até 2030 se faz necessário para zerar o balanço da produção de CO₂ [1]. A busca de novos materiais e compósitos que possam diminuir a demanda mundial de cimento, tem sido impulsionada por metas de redução de emissão de GEE e sustentabilidade [2].

Na produção de cimento dois fatores resultam em emissões de CO₂, a primeira é a reação química envolvida na produção do principal componente do cimento, o clínquer, pois os carbonatos (principalmente CaCO₃, encontrado no calcário) são decompostos em óxidos (principalmente cal, CaO) e CO₂ pela adição de calor. A segunda fonte de emissões é a combustão de combustíveis fósseis para gerar a energia significativa necessária para aquecer as matérias-primas a mais de 1.000°C [3]. Em todo o mundo, o cimento é responsável por 2,5 Gt do controle global de CO₂, equivalente a cerca de 7% do total, tornando-se um desafio para a indústria na transição de uma economia de baixo carbono [4]. Ainda conforme os dados do World Cement Association [4], a estimativa para 2030 apontam como os 5 maiores países emissores de dióxido de carbono na produção de cimento: China, Índia, União Europeia, Indonésia e Vietnã.

A luta contra a pegada do carbono na produção do cimento levou a um compromisso internacional com o Acordo de Paris, assumindo o objetivo de reduzir a emissão de gases de efeito estufa e assegurar que o aumento da temperatura global fique abaixo de 2°C em relação aos níveis pré-industriais e medindo esforços para limitar este aumento até 1,5°C [5]. Tais ações, incluem estratégias de materiais que reduzam as emissões de carbono do ciclo de vida [6–10], diminuição das emissões em todas as fases da cadeia de construção visando entregar a sociedade um concreto neutro em carbono até 2050 [11].

Os concretos e argamassas vêm sendo estudados de forma intensa, com incrementos de biopolímeros, nas misturas, do tipo: polissacarídeos; celulose; amido; quitina e quitosana, e têm ganhado bastante significância quanto ao seu uso, visto que, são uma classe abundante na natureza, gerados de fontes renováveis, e de baixo custo [12–19]. Dentre esses materiais alternativos se destaca a quitina, ela é o segundo biopolímero mais abundante após a celulose [20]. Seu derivado mais importante é a quitosana [21], que em escala industrial, as suas principais fontes são encontradas nos crustáceos e micélios fúngicos [22]. Apesar das diversas maneiras de produção da quitosana, de uma forma geral, a principal envolve a desmineralização e descalcificação de conchas de crustáceos, envolvendo a moagem e a secagem de resíduos de moluscos [23]. Nos últimos anos, os resíduos marinhos gerados pela indústria de processamento têm aumentado significativamente, o que pode causar degradação ambiental e sérios problemas de poluição, caso esses subprodutos marinhos não sejam processados e reciclados [24]. Neste cenário da indústria do pescado, cerca de 2.000 toneladas de quitosana são produzidas anualmente, cuja principal fonte de extração é a partir de resíduos de casca de camarão e caranguejo [25].

Devido a essa grande disponibilidade, a quitosana tem sido reconhecida como um dos materiais bioativos mais promissores [26]. A superfície da quitosana contém um grande número de grupos amino e hidroxila, que podem ser facilmente modificados para produzir uma resposta a diferentes comportamentos [27]. Aliado ao seu baixo custo, sua utilização tem sido bastante investigada no meio científico ao longo dos anos, e não só na área da construção civil em compósitos cimentícios [28–43], como também em outras aplicações, tais como, na medicina [44, 45], na agricultura [46, 47] e cosméticos [48, 49].

Reconhecendo a importância do desenvolvimento sustentável, no cenário da indústria da construção civil e os esforços para a neutralidade de carbono, a quitosana se destaca como um potencial material alternativo, sobretudo pela sua versatilidade de aplicação nas áreas da ciência, dado que suas características mecânicas, químicas e biológicas podem ser aprimoradas pela modificação de sua estrutura química [50]. Diante disso, o presente trabalho visa avaliar a influência da quitosana nas propriedades mecânicas, bem como, comportamentos microestruturais do concreto.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais utilizados

O cimento utilizado no trabalho foi o CPV-ARI (Cimento Portland de alta resistência inicial). Trata-se de um cimento com baixo teor de adições e por constituir-se de no mínimo 90% de clínquer, em relação aos outros cimentos comercializados no Brasil, a fim de verificar ao máximo a influência da quitosana nas propriedades do concreto.

O pó de CS utilizada neste trabalho foi adquirida da empresa POLYMAR-Brasil, sendo as propriedades identificadas na Tabela 1, bem como a morfologia das partículas de quitosana através do microscópio eletrônico

de varredura (MEV). Uma imagem bem representativa da mesma é mostrada na Figura 1 apresentando, também, os elementos químicos detectados na amostra de quitosana (EDS) bem como a estrutura cristalina mediante medidas de difração de raios-X (Figura 2). Os agregados utilizados são normalmente empregados nas obras de engenharia e comercializados localmente (Tabela 2). O aditivo químico utilizado foi do tipo superplastificante (PowerFlow 4001) ao qual é um aditivo líquido sintético baseado na nova tecnologia de polímeros policarboxilatos (PCE) [51], onde foi utilizado 0,2% sobre o peso do cimento [52]. A Tabela 3 representa um resumo

Tabela 1: Resultados de caracterização físico-químicos da quitosana.

ENSAIO	RESULTADOS
Densidade aparente (g/l)	1,805
Perda por dessecação (%)	3,55
Cinzas totais (%)	1,5
pH	8,4
Grau de desacetilação (%)	85

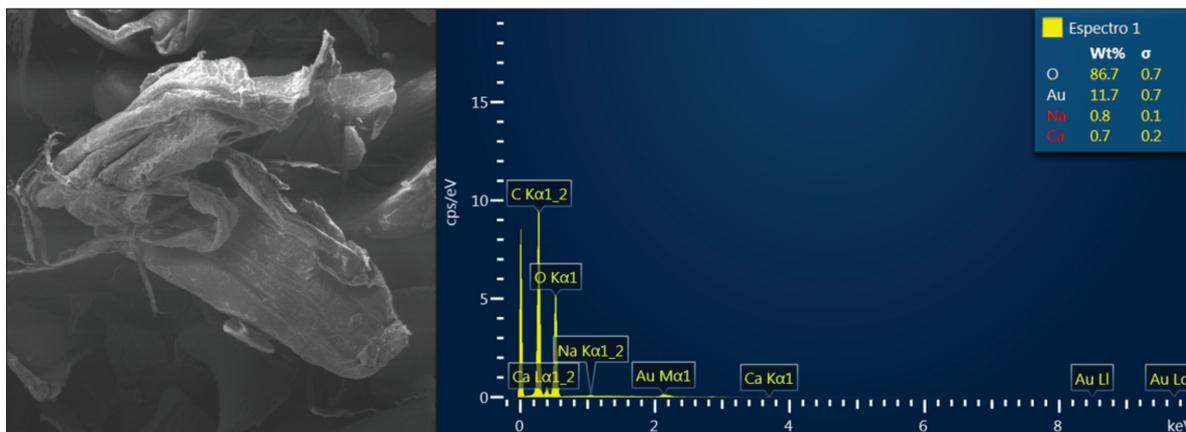


Figura 1: MEV E EDS das amostras. (a) 0%; (b) 0.1%; (c) 0.3% e (d) 0.4%.

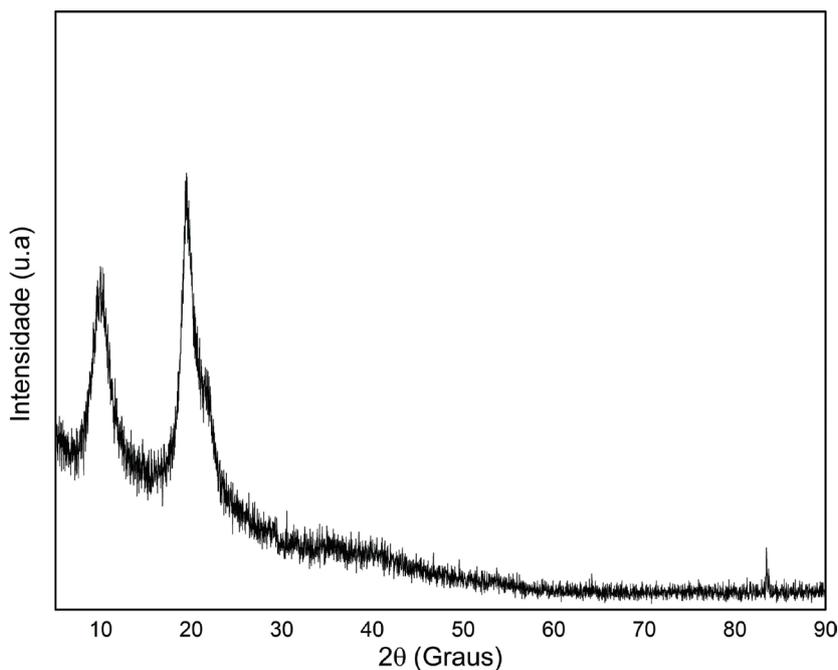


Figura 2: DXR da CS.

Tabela 2: Caracterização física da areia e brita.

GRANDEZAS	AREIA	BRITA
Massa unitária	1,72 kg/dm ³	1,70 kg/dm ³
Massa específica	2,63 kg/dm ³	2,68 kg/dm ³
Módulo de finura	2,18	5,97
Dimensão máxima característica	2,40 mm	9,50 mm

Tabela 3: Caracterização do PEC.

ENSAIO	RESULTADOS
pH	4,0
Densidade	1,09 g/cm ³
Teor de sólidos	45,6 (%)

Tabela 4: Consumo de materiais e característica das misturas dos concretos.

TRAÇO (CIMENTO: AREIA: BRITA: ÁGUA)		1:1,5:1,3:0,5			
TEOR DE QUITOSANA		0%	0,1%	0,3%	0,4%
CONSUMO DOS MATERIAIS	Cimento (kg/m ³)	391	390,7	389,9	389,5
	Areia (kg/m ³)	587	587	587	587
	Brita (kg/m ³)	508	508	508	508
	Água (kg/m ³)	196	196	196	196
	Aditivo (L/m ³)	0,7	0,7	0,7	0,7
	Quitosana (kg/m ³)	0	0,4	1,2	1,6
CARACTERÍSTICA DAS MISTURAS					
Relação água/cimento		0,500	0,501	0,502	0,503
Argamassa seca (%)		65,8	65,8	65,8	65,8
Água/materiais secos		13,2	13,2	13,2	13,2

dos ensaios de controle de qualidade do aditivo, segundo ficha-técnica fornecida pela empresa fornecedora MC-Bauchemie Brasil.

2.2. Proporção das misturas

As proporções das misturas Tabela 4, para confecção dos corpos de provas de concreto, seguiram como descrito nos trabalhos [53–55]. Foram selecionados três teores de quitosana a serem utilizados como substituição à massa de cimento sendo eles: 0%; 0,1%; 0,3% e 0,4%. A aquisição das características quanto ao modelo de comportamento da dosagem empregada seguiu os parâmetros do Método do Instituto Brasileiro do Concreto (IBRACON) [56]. Logo, o traço final determinado para a produção das amostras foi de 1,0:1,5:1,3:0,5 (cimento, areia, brita, água).

Para a produção do concreto foi utilizada uma betoneira de eixo inclinado, com capacidade nominal de 120 litros. A mistura foi feita seguindo a metodologia descrita por TUTIKIAN e HELENE [56]: A betoneira foi imprimada com uma porção de argamassa com o traço 1:2, e relação água/cimento de 0,6, para que a água de amassamento do concreto não fosse absorvida pelo equipamento, removendo o material posteriormente. Após a pesagem e lançamento dos primeiros materiais na betoneira, o material foi misturado durante cinco (5) minutos, com uma parada intermediária para limpeza das pás das betoneiras. Os materiais foram introduzidos de modo individual dentro da betoneira, obedecendo à seguinte ordem: água (80%); agregado graúdo (100%); cimento (100%); quitosana (100%); aditivo (100%); agregado miúdo (100%). Por fim, o restante da água.

2.3. Produção das amostras

Foram produzidas amostras com diferentes percentuais de quitosana (0,1%, 0,3% e 0,4%) em substituição à massa do cimento, e a amostra padrão (0%) [57]. Os materiais constituintes do concreto (cimento, areia e brita) foram pesados em balança digital de capacidade 8 kg; resolução 0,1g. Entretanto, a quitosana e o aditivo, devido à pouca quantidade, foram medidos em balança digital de capacidade 200g, resolução 0,0001g.

A resistência à compressão axial foi avaliada em corpos de provas de concretos em diferentes idades, 7, 28, 63 e 91 dias após a moldagem, sendo uma série de 4 amostras por idade. O ensaio de resistência à tração foi realizado aos 28 dias de acordo com a ABNT NBR 7222 [58] e foram realizados 4 corpos de provas cilíndricos de 50 mm × 100 mm. E para o ensaio de módulo de elasticidade, foram utilizadas 4 amostras aos 28 dias, onde seus parâmetros seguiram a metodologia da ABNT NBR 8522 [59].

As amostras foram preparadas e moldadas de acordo com a norma ABNT NBR 5739 [60]. Os tamanhos dos moldes utilizados no presente trabalho foram baseados conforme estabelecido por [55], sendo moldes cilíndricos com diâmetro de 100 mm para os ensaios mecânicos.

Após a moldagem, os corpos-de-prova foram mantidos em repouso durante 24 horas, protegidos de intempéries e, transcorridas 24 horas, foram retirados dos moldes e submetidos ao processo de cura por imersão, até a idade de realização para cada ensaio.

2.4. Ensaio mecânicos

Para a execução dos ensaios de resistência à compressão e módulo de elasticidade, nas idades especificadas, os corpos-de-prova passaram pelo processo de retificação, exceto para o ensaio de resistência à tração, de tal forma que as superfícies longitudinais do material ficassem planas, fazendo com que a carga aplicada sobre as superfícies fosse distribuída de maneira uniforme por toda a área. O equipamento utilizado para a realização dos ensaios foi uma Máquina Universal de Ensaio Mecânicos, com capacidade de carga de 2000 kN. Para verificar se existem influências significativas dos tratamentos na variável resposta resistência à compressão, foi aplicada a análise de variância (ANOVA), com delineamento inteiramente casualizado (DIC) e teste de Tukey a um nível de significância de 5% [61], utilizando o software PAST.

2.5. Análises microestruturais

As análises microestruturais dos corpos de provas, através do MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) foram obtidas utilizando-se um equipamento da TESCAN, modelo MIRA 3. Esse equipamento possui acoplado um espectrômetro de dispersão de energia (EDS), da marca OXFORD, modelo X-MAXN. As amostras consistiam de fragmentos de concreto retirados dos corpos de provas submetidos ao ensaio de compressão axial. As amostras foram tratadas com álcool etílico absoluto para paralisação das reações de hidratação [62]. Posteriormente foram metalizadas com uma fina camada de ouro (20 nm por 2 minutos), que atuou como meio condutor de elétrons.

As amostras, ainda foram analisadas pelo difratômetro de raios-X (DRX) da marca RIGAKU, modelo SMARTLAB. As condições de operação do difratômetro foram radiação CuK α , $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, varredura $2\theta = 5^\circ$ a 90° . Os corpos de provas passaram também pelas análises de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier), ao qual utilizou-se um equipamento PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Propriedades mecânicas

Os valores da resistência à compressão média encontrados podem ser vistos na Tabela 5.

Ainda, os valores do ensaio de resistência à compressão axial dos concretos, aos 28 dias, foram apresentados na Tabela 6, cujos resultados apresentaram coeficientes de variação (relação entre o desvio padrão e a média) inferiores a 1,0%.

Esta diferença de valores de resistência à compressão pode ser considerada significativa comparando a argamassa de referência com as demais (0,1%; 0,3% e 0,4% de substituição de quitosana). Isso pode ser verificado a partir da análise de variância (ANOVA, Tabela 7), seguido pelo Teste de Tukey para comparação quais pares de médias têm diferenças estatisticamente significativas [63], em ambos os testes, um nível de significância de 5%.

Como o valor de F é maior do que o valor de F crítico, pode-se rejeitar a hipótese nula H_0 , a qual afirma que as quatro amostras analisadas são afetadas pela presença da quitosana. Com isto, realizou-se o Teste de Tukey (T) para verificação de qual par de médias poderiam ser consideradas significativamente diferentes. O resultado desta análise pode ser verificado na Tabela 8.

Tabela 5: Resistência à compressão média das amostras para cada idades analisada.

AMOSTRA	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa)			
	7 DIAS	28 DIAS	63 DIAS	91 DIAS
PADRÃO	29,11	41,36	47,32	47,25
0,1 %	31,12	42,05	46,52	48,78
0,3%	39,11	44,47	46,19	44,83
0,4%	37,91	42,51	43,55	43,00

Tabela 6: Dados de resistência à compressão média e estatístico das amostras para a idade de 28 dias.

AMOSTRA	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa)	DESVIO PADRÃO (MPa)	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (%)
PADRÃO	41,4	0,1	0
0,1%	42,1	0,2	0
0,3%	44,5	0,0	0
0,4%	42,5	0,2	0

Tabela 7: Análise de variância dos valores de resistência à compressão das amostras para a idade de 28 dias.

FONTE DA VARIAÇÃO	SQ	GL	MQ	F	VALOR-P	F CRÍTICO
ENTRE GRUPOS	21,29525	3	7,098417	291,0678	1,81E-11	3,490295
DENTRO DOS GRUPOS	0,29265	12	0,024388			
TOTAL	21,5879	15				Significativo

Tabela 8: Teste Tukey aplicado nos valores de resistência à compressão média das amostras para a idade de 28 Dias.

	PADRÃO	0,1%	0,3%	0,4%
PADRÃO		0,000231	6,59E-12	1,30E-06
0,1%	8,773		2,66E-10	0,006448
0,3%	39,73	30,96		3,20E-09
0,4%	14,63	5,859	25,1	

A vista disto, pelo teste estatístico, foi constatado que a diferença das médias entre todos os concretos é significativamente diferente, apontando que a substituição de até 0,4% de quitosana no concreto provocou variação da sua resistência.

A resistência à compressão das amostras padrão; 0,3% e 0,4% apresentaram valores menores entre 63 e 91 dias, provavelmente devido a polimerização do cimento ou por retração do concreto [64], a níveis que geram microfissuras, podendo ser retração autógena ou química.

Na idade de 7 dias, o concreto sem quitosana (padrão) apresentou uma resistência de 29,11 MPa, em média. Os valores médios da resistência à compressão foram aumentando à medida que a concentração de resíduo de quitosana foi aumentando. O teor de 0,1% (31,12 MPa) proporcionou um pequeno aumento na resistência, quando comparado ao valor de referência. Adições sucessivas (0,3% e 0,4%) obtiveram um aumento superior (39,11 MPa e 37,91 MPa). Nas amostras de 28 dias, idade limite sugerida pela Norma NBR 5739 [58], os valores médios de resistência à compressão evoluíram para todos os traços, sendo semelhante aos resultados encontrados no trabalho de ARSLAN *et al.* [65] de maneira que estes autores trabalharam com a amostra de referência sem presença de aditivo químico corroborando para eficácia da influência da quitosana no presente trabalho mesmo a amostra padrão contendo PCE. No entanto, nos corpos de provas de 7 e 28 dias, obteve uma leve redução das amostras de teor de 0,4% em relação ao valor obtido com o teor de 0,3%. QIN *et al.* [66] e ZHAO *et al.* [67] apresentaram resultados semelhantes, onde obtiveram um aumento de resistência significativa em relação a amostra de referência, até um certo teor de adição da quitosana.

É possível perceber que há uma tendência de elevação da resistência com o aumento da substituição até a idade de 63 dias, ocorrendo posteriormente um decaimento da mesma. MOHAMED [68] relata que a principal causa da redução da resistência em idades posteriores está atrelada a insuficiência de água interna presente nas amostras para completar a hidratação. Assim, é possível que, devido a quitosana ser higroscópica [69], a água adsorvida principalmente na zona de transição, região de maior relação água/cimento [70], tenha elevado essa relação, e conseqüentemente, em idades de cura mais avançada, o excesso de água tenha sido removido originando vazios. NEVILLE [71] afirma que a presença de vazios no concreto causa uma grande redução em sua resistência: 5% de vazios implicam em uma redução de 30%, e até mesmo 2% de vazios podem resultar em uma diminuição de resistência superior a 10%.

A resistência à tração por compressão diametral foi determinada através do rompimento de 4 corpos-de-prova cilíndricos de 50 mm × 100 mm. Os valores médios encontrados podem ser vistos na Tabela 9.

Quanto aos resultados de resistência à tração, os valores médios de resistência à tração evoluíram para todos os traços, com os diferentes teores de quitosana. Da mesma forma, CHOI *et al.* [72] obteve como resultado em seu estudo, um aumento na resistência à tração com a adição da quitosana.

O módulo de elasticidade estático secante (Ecs) a uma tensão indicada foi avaliado segundo a norma brasileira NBR 8522 [59]. Na Tabela 10 estão apresentados os valores médios de Ecs obtidos a partir do ensaio de três corpos-de-prova retificados. As deformações foram medidas para um carregamento aplicado até aproximadamente 30% da carga de ruptura dos corpos-de-prova ensaiados.

Para os módulos de elasticidade estático secante (Ecs), observa-se que para a idade ensaiada, o valor obtido com o percentual 0,3% resultou em um valor levemente superior ao obtido pela amostra de referência. O percentual de 0,4%, apresentou uma diferença de 10,08% comparado com a amostra de 0,1%. Através dos resultados, de um modo geral, é possível verificar que a incorporação de quitosana tende a ter um efeito menor na rigidez dos compósitos [67].

Os resultados de resistência à compressão, resistência à tração e módulo de elasticidade estão demonstrados na Figura 3 (a; b; c e d).

A microestrutura do concreto, material heterogêneo e multifásico, pode ser dividida em três zonas distintas, sendo elas, a zona da pasta (matriz), a zona do agregado e zona de transição (uma zona intermediária) [70]. Apesar dessa complexidade, a porosidade das fases constituintes, porém não no mesmo grau, exerce uma relação direta entre a resistência e módulo de elasticidade [71]. Em geral, vazios capilares, microfissuras e cristais orientados de hidróxido de cálcio são relativamente mais comuns na zona de transição do que na matriz da pasta, tendo um papel importante na determinação das relações tensão-deformação do concreto [73]. Assim, é possível afirmar que a quitosana, quando adsorvidas às partículas de cimento, impedirá a hidratação das mesmas, função retardadora de pega [74], explicando o atraso na formação das fases do cimento hidratado, podendo afetar a densidade na zona de transição na interface, influenciando a relação entre a resistência e módulo de elasticidade.

Tabela 9: Valores do ensaio de resistência à tração por compressão diametral média das amostras.

AMOSTRA	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (MPa) 28 DIAS	DESVIO PADRÃO (MPa)
Padrão	3,22	0,05
0,1%	3,68	0,06
0,3%	3,67	0,03
0,4%	3,53	0,02

Tabela 10: Resultados do ensaio de módulo de elasticidade das amostras.

AMOSTRA	MÓDULO DE ELASTICIDADE ESTÁTICO SECANTE (MPa)	DESVIO PADRÃO (%)
PADRÃO	26022	2,3
0,1%	24819	0,9
0,3%	26118	1,4
0,4%	22055	1,2

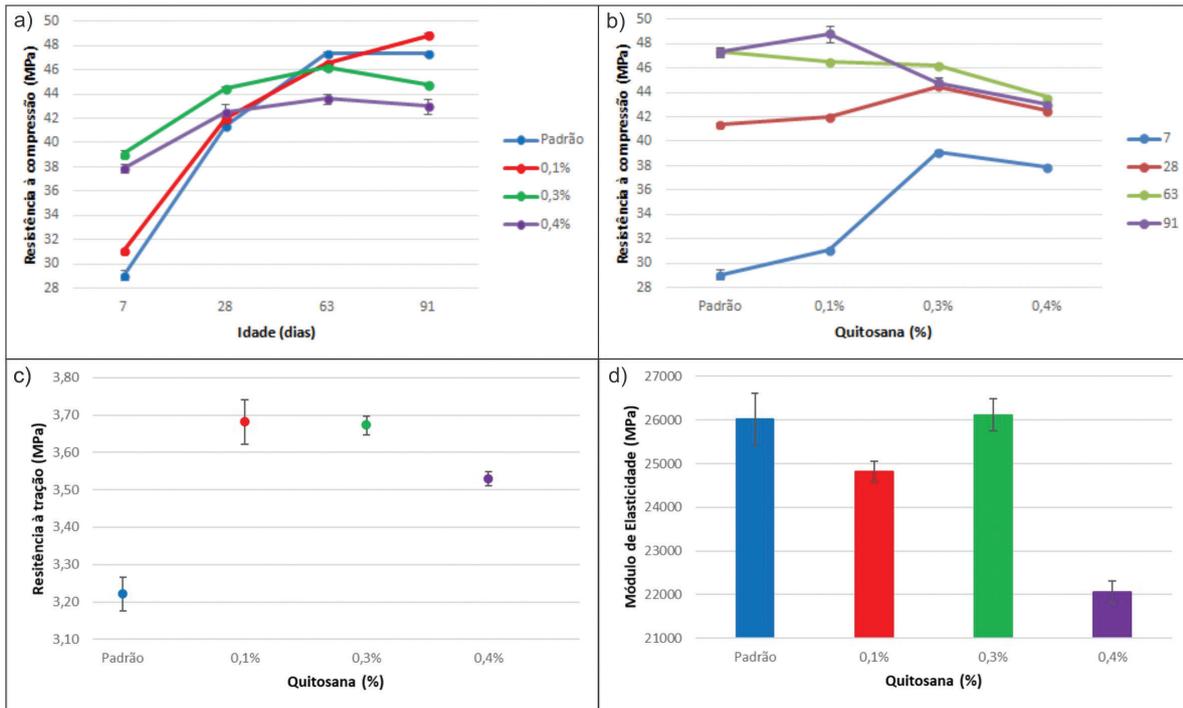


Figura 3: Resultados dos ensaios mecânicos. (a) 0%; (b) 0.1%; (c) 0.3% e (d) 0.4%.

3.2. Análises microestrutural

A fim de conhecer a morfologia das amostras de concreto, com a adição da quitosana, a Figura 4 (a; b; c e d), ilustra com uma ampliação de 10000 \times , as micrografias eletrônicas de varredura.

A vantagem do estudo de fragmentos de pasta de cimento com MEV é a identificação de fases hidratadas que, como tendem a ser muito finas, nem sempre podem ser identificadas por DRX [75]. O silicato de cálcio hidratado (CSH) pode ser identificado por suas partículas em forma compactadas ou grãos reticulares, enquanto a portlandita (CH) é distinguível, visto que forma plaquetas hexagonais. Da mesma maneira, é possível a identificação de cristais de etringita (com aspectos de agulhas) formado pela mistura de aluminato tricálcico e soluções de sulfato de cálcio [73, 76].

A Figura 4a, ilustra a morfologia da amostra da argamassa de concreto padrão, onde é possível visualizar a presença dos principais produtos da hidratação do cimento: Silicato de cálcio hidratado (C-S-H), Etringita e Hidróxido de Cálcio ou Portlandita, Ca (OH)₂. Na Figura 4b, é possível verificar que a morfologia da amostra de argamassa do concreto contendo 0,1% de quitosana, apresenta todos os principais produtos da hidratação do cimento. Tais observações também ocorrem na morfologia das amostras 0,3% e 0,4% (Figuras 4c e 4d). Conforme ilustrado nas imagens de MEV, a formação da estrutura do pó orgânico dentro da argamassa hidratada pode ser observada e identificada rapidamente na amostra 0,4% mostrando variação na morfologia devido ao efeito aglutinante da quitosana adsorvida na superfície da partícula de cimento [77].

Segundo METHA e MONTEIRO [73], o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) representa a fase mais importante na determinação das propriedades da pasta de cimento hidratada, fornece a maioria da resistência e da durabilidade em longo prazo. Já os cristais de hidróxido de cálcio (portlandita) comparados ao C-S-H, potencialmente sua contribuição para a resistência é limitada devido à área superficial consideravelmente mais baixa. Assim, é possível verificar todos os principais produtos da hidratação do cimento, contribuindo para o efeito da quitosana na resistência do compósito.

A Figura 5 mostra os padrões de DRX de todas as amostras após 28 dias. A partir dos resultados da análise de DRX, pode-se observar produto de hidratação da pasta de cimento (portlandita e silicato de cálcio hidratado), etringita e carbonato de cálcio foram fases cristalinas identificadas. Foi detectada informações detalhadas estruturais e de fase das amostras, sendo que os picos de Portlandita em $2\theta = 17,8^\circ$ e $50,2^\circ$ possuem intensidade similares, exceto um pico de menor intensidade foi encontrado em $2\theta = 28,3^\circ$. Pico de difração dos cristais de etringita apareceu em $2\theta = 20,6$, sendo que houve tendência de diminuição de pico com a presença do pó de CS, exceto para a amostra 0,3%. Isso pode significar que o aumento do teor de pó de CS interfere na reação de

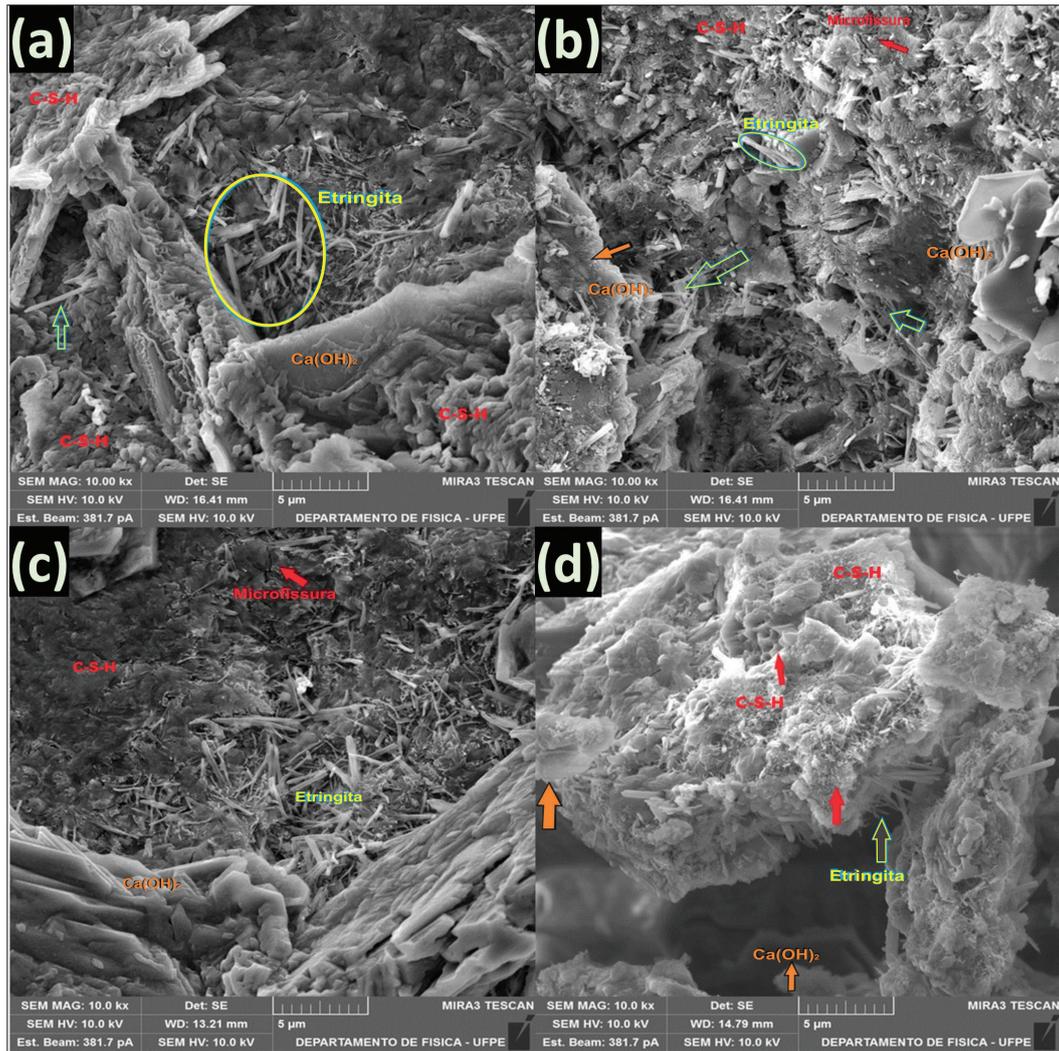


Figura 4: MEV das amostras após 28 dias de idade. (a) 0%; (b) 0.1%; (c) 0.3% e (d) 0.4%.

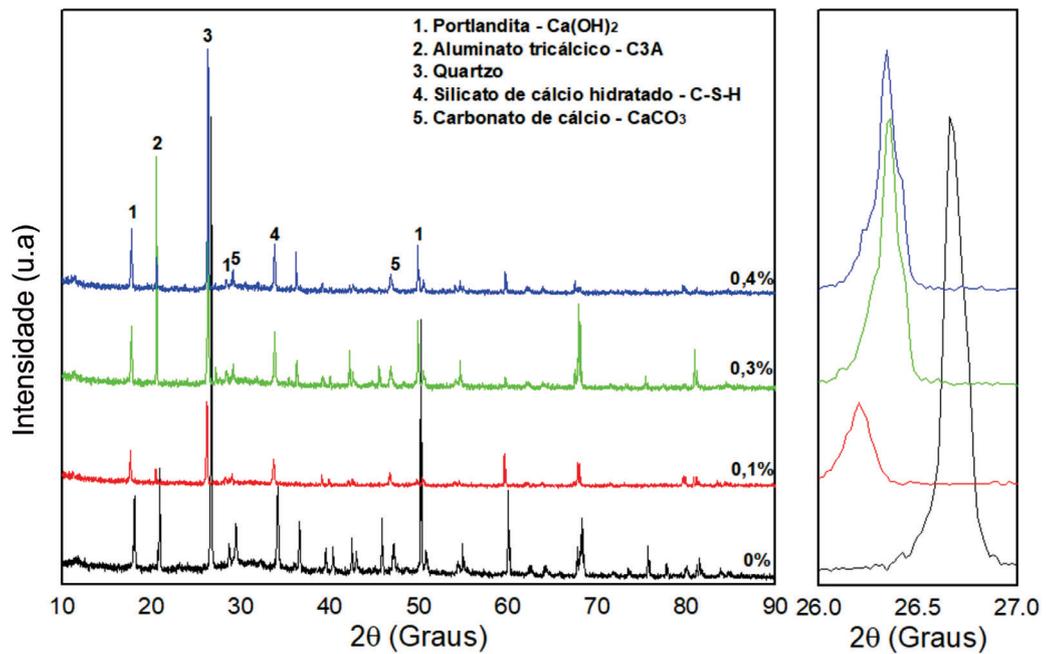


Figura 5: Difratoigramas de raios X das amostras.

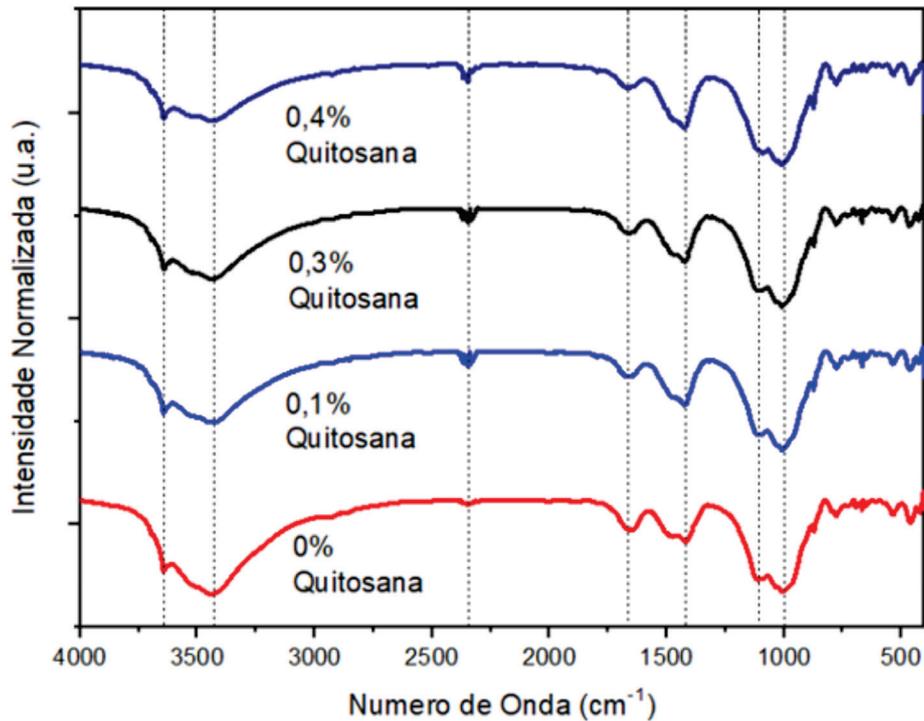


Figura 6: Análise de espectroscopia no infravermelho: 0%; 01%; 03% e 0,4% de quitosana.

hidratação do cimento Portland, visto que é um componente chave da hidratação inicial do cimento [78]. A fase cristalina do quartzo foi encontrada em $2^\circ = 26,6^\circ$ que pode ter ocorrido sobreposição dos picos do cimento não hidratado pelo do Si, pois todas as misturas analisadas eram corpos de prova de concreto com grande número de partículas de agregados contendo quartzo que resultaram em picos intensos de Si [79]. É possível afirmar que houve diferença entre picos de C-S-H especificamente nas amostras 0% e 0,1%, possivelmente porque alguns materiais orgânicos interagem quimicamente com os produtos de hidratação do cimento e podem induzir a formação cristalina do C-S-H de maneira irregular [80]. Picos de carbonato de cálcio ocorreram em $2\theta = 29,1^\circ$ e $47,1^\circ$. A presença da fase carbonato de cálcio pode ser devido à carbonização durante o experimento pelo CO_2 atmosférico e hidróxido de cálcio [81, 82]. Além disso, LIANG *et al.* [83] relata que a concentração de quitosana tem forte influência nas morfologias do CaCO_3 .

A técnica de FTIR pode ser utilizada na caracterização de compostos inorgânicos. Em compósitos cimentícios, essa técnica é bastante utilizada com o objetivo de entender a estrutura molecular ou verificar e identificar compostos orgânicos responsáveis por retardo de pega e modificações da resistência mecânica [84]. Na Figura 6, está apresentado o espectro vibracional obtido na região do infravermelho para as amostras sem adição de quitosana e com adição de 0,1%, 0,3% e 0,4% de quitosana.

É possível identificar picos ativos na amostra do concreto sem a adição do biopolímero (0% quitosana). As bandas associadas às vibrações de grupos $-\text{OH}$ de compostos hidratados e água livre em 3694 cm^{-1} e 1641 cm^{-1} [85, 86] são detectadas em baixa intensidade, o que indica a decomposição dos hidratos [87]. Em 2344 cm^{-1} observa-se uma mudança no perfil espectral da amostra modificada com quitosana em relação à amostra de concreto puro (0% quitosana) de modo semelhante ao resultado encontrado por Lv [57]. Este modo vibracional indica uma sutil interação da quitosana com o concreto. Nota-se que a intensidade nessa região está maior para a amostra que contém a quitosana. Os demais modos vibracionais presentes no espectro, com bandas centradas em 1657 cm^{-1} , 1413 cm^{-1} e 997 cm^{-1} correspondem a estiramentos e as vibrações das ligações químicas da etringita [88, 89], bandas de carbonato (CO_3) [90] e da belita [88].

4. CONCLUSÕES

Os resultados revelaram que a presença da quitosana na composição dos compósitos proporciona mudanças nas características dos mesmos. A análise de FTIR indica que ocorreu interação entre o compósito cimentício e o biopolímero (quitosana), conforme observado a banda da região 2344 cm^{-1} que indica uma sutil interação da quitosana com o compósito cimentícios devido a intensidade nessa região está maior para a amostra que contém a quitosana.

A quitosana atribuiu melhoras significativas nas propriedades estudadas. A formulação contendo 0,1% de quitosana se destaca por sua maior resistência, aos 28 dias, a compressão e tração, indicando que nessa concentração o polímero garante maior força de interação e densificação aos grãos hidratados dos compósitos cimentícios, sem o comprometimento de nenhuma das outras propriedades medidas.

O biopolímero atribui maior rigidez aos compósitos, com percentuais 0,3% e 0,4% de quitosana na formulação, devido à interação da quitosana com a matriz cimentícia. Os grupos amino interagem com o cálcio do cimento, favorecendo a formação de fases, que podem ter atribuído melhores resultados de resistência à compressão. As micrografias no MEV mostraram a quitosana interconectando e envolvendo as fases hidratadas do cimento.

A viabilidade ambiental do concreto com a utilização da quitosana, apresentou grande potencial como bioaditivo, atuando como reforço disperso na matriz de cimento Portland para melhorar o comportamento à fratura de peças de compósitos cimentícios.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Elizabeth Cimentos, a MC-Bauchemie do Brasil, ao Departamento de Física e Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA. <https://www.iea.org/reports/cement>, acessado em fevereiro de 2022.
- [2] ADNAN, Z.S., ARIFFIN, N.F., MOHSIN, S.M.S., *et al.*, “Performance of rice husk ash as a material for partial cement replacement in concrete”, *Materials Today: Proceedings*, v. 48, n. Pt 4, pp. 842–848, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.400>
- [3] ANDREW, R.M., “Emissões globais de CO₂ da produção de cimento, 1928-2018”, *Earth System Science Data*, v. 11, pp. 1675–1710, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.5194/essd-11-1675-2019>
- [4] WORLD CEMENT ASSOCIATION, <https://www.worldcementassociation.org/about-us/sustainability>, acessado em fevereiro de 2022.
- [5] WALLIS, O.F., This concrete can eat carbon emissions. <https://www.wired.co.uk/article/concrete-carbon-capture-co2>, acessado em fevereiro de 2022.
- [6] ASHISH, D.K., “Concrete made with waste marble powder and supplementary cementitious material for sustainable development”, *Journal of Cleaner Production*, v. 211, pp. 716–729, Fev. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.245>
- [7] ASHISH, D.K., VERMA, S.K., “Cementing efficiency of flash and rotary-calcined metakaolin in concrete”, *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 31, n. 12, pp. 04019307, Dez. 2019. doi: [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002953](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002953)
- [8] MEHTA, A., ASHISH, D.K., “Silica fume and waste glass in cement concrete production: a review”, *Journal of Building Engineering*, v. 29, pp. 100888, Maio. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.100888>
- [9] THOMAS, B.S., YANG, J., BAHURUDEEN, A., *et al.*, “Sugarcane bagasse ash as supplementary cementitious material in concrete – a review”, *Materials Today Sustainability*, v. 15, pp. 100086, Nov. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100086>
- [10] RUDŽIONIS, Ž., ADHIKARY, S.K., MANHANGA, F.C., *et al.*, “Natural zeolite powder in cementitious composites and its application as heavy metal absorbents”, *Journal of Building Engineering*, v. 43, pp. 103085, Nov. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.103085>
- [11] ASSOCIAÇÃO GLOBAL DE CIMENTO E CONCRETO, <http://www.votorantimcimentos.com/en-US/sustainability/Pages/downloads.aspx>, acessado em fevereiro de 2022.
- [12] VIEIRA, M.C., KLEMM, D., EINFELDT, L., *et al.*, “Dispersing agents for cement based on modified polysaccharides”, *Cement and Concrete Research*, v. 35, n. 5, pp. 883–890, Maio. 2005. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.09.022>
- [13] MIRANDA, C.S., FIUZA, R.P., OLIVEIRA, J., *et al.*, “Thermal, mechanical and morphological properties of composites developed from glycerol and dicarboxylic acids reinforced with piassava fiber”, *Macromolecular Symposia*, v. 319, n. 1, pp. 74–82, Set. 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/masy.201100229>

- [14] MIGNON, A., DEVISSCHER, D., VERMEULEN, J., *et al.*, “Characterization of methacrylated polysaccharides in combination with amine-based monomers for application in mortar”, *Carbohydrate Polymers*, v. 168, pp. 173–181, Jul. 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.037>. PMID: 28457438.
- [15] OLIVIA, M., TONI, N., WIBISONO, G., “Biopolymers to improve physical properties and leaching characteristics of mortar and concrete: a review”, *IOP Conference Series. Materials Science and Engineering*, v. 345, pp. 012028, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/345/1/012028>
- [16] CALLISTER, W.D., RETHWISCH, D.G., *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*, 4th ed., Hoboken, Wiley, 2020.
- [17] FERRANDEZ-GARCÍA, M.T., FERRANDEZ-GARCIA, C.E., GARCIA-ORTUÑO, T., *et al.*, “Study of waste jute fibre panels (*Corchorus capsularis* L.) agglomerated with portland cement and starch”, *Polymers*, v. 12, n. 3, pp. 599, Mar. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/polym12030599>. PubMed PMID: 32155725.
- [18] SINGH, H., GUPTA, R., “Cellulose fiber as bacteria-carrier in mortar: self-healing quantification using UPV”, *Journal of Building Engineering*, v. 28, pp. 101090, Mar. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.job.2019.101090>
- [19] SONG, N., LI, Z., YI, W., *et al.*, “Properties of foam concrete with hydrophobic starch nanoparticles as foam stabilizer”, *Journal of Building Engineering*, v. 56, pp. 104811, Set. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.job.2022.104811>
- [20] HAIDER, M.M., JIAN, G., ZHONG, T., *et al.*, “Insights into setting time, rheological and mechanical properties of chitin nanocrystals- and chitin nanofibers-cement paste”, *Cement and Concrete Composites*, v. 132, pp. 104623, Set. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104623>
- [21] ARROUZE, F., ESSAHLI, M., RHAZI, M., *et al.*, “Chitin and chitosan: study of the possibilities of their production by valorization of the waste of crustaceans and cephalopods rejected in Essaouira”, *Journal of Materials and Environmental Sciences*, v. 8, pp. 2251–2258, Out. 2016.
- [22] RINAUDO, M., “Chitin and chitosan: properties and applications”, *Progress in Polymer Science*, v. 31, n. 7, pp. 603–632, Jul. 2006. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
- [23] CROISIER, F., JÉRÔME, C., “Chitosan-based biomaterials for tissue engineering”, *European Polymer Journal*, v. 49, n. 4, pp. 780–792, Abr. 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.12.009>
- [24] ISLAM, S., BHUIYAN, M.A., ISLAM, M.N., “Chitin and chitosan: structure, properties and applications in biomedical engineering”, *Journal of Polymers and the Environment*, v. 25, n. 3, pp. 854–866, Set. 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-016-0865-5>
- [25] KUMAR, A., KUMAR, D., GEORGE, N., *et al.*, “A process for complete biodegradation of shrimp waste by a novel marine isolate *Paenibacillus* sp. AD with simultaneous production of chitinase and chitin oligosaccharides”, *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 109, pp. 263–272, Abr. 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.12.024>. PubMed PMID: 29246877.
- [26] MUÑOZ, I., RODRÍGUEZ, C., GILLET, D., *et al.*, “Life cycle assessment of chitosan production in India and Europe”, *The International Journal of Life Cycle Assessment*, v. 23, n. 5, pp. 1151–1160, Mar. 2018. <http://dx.doi.org/10.1007/s11367-017-1290-2>
- [27] LIU, Z., WANG, K., PENG, X., *et al.*, “Chitosan-based drug delivery systems: current strategic design and potential application in human hard tissue repair”, *European Polymer Journal*, v. 166, pp. 110979, Mar. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110979>
- [28] BEZERRA, U.T., FERREIRA, R.M., CASTRO-GOMES, J.P., “The effect of latex and chitosan biopolymer on concrete properties and performance”, *Key Engineering Materials*, v. 466, pp. 37–46, Jan. 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.466.37>
- [29] LASHERAS-ZUBIATE, M., NAVARRO-BLASCO, I., FERNÁNDEZ, J.M., *et al.*, “Effect of the addition of chitosan ethers on the fresh state properties of cement mortars”, *Cement and Concrete Composites*, v. 34, n. 8, pp. 964–973, Set. 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.04.010>
- [30] SHENGHUA, L., QIANG, C., QINGFANG, Z., *et al.*, “Structure and characterization of sulfated chitosan superplasticizer”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 96, n. 6, pp. 1923–1929, Fev. 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1111/jace.12221>
- [31] SHENGHUA, L., JINGJING, L., QINGFANG, Z., *et al.*, “Synthesis of modified chitosan superplasticizer by amidation and sulfonation and its application performance and working mechanism”,

- Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 10, pp. 3908–3916, Fev. 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ie403786q>
- [32] USTINOVA, Y.V., NIKIFOROVA, T.P., Cement compositions with the chitosan additive”, *Procedia Engineering*, v. 153, pp. 810–815, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2016.08.247>
- [33] SANTOS, I.M.G., SANTOS, D.O., CESTARI, A.R., *et al.*, “A new cement slurry modified with chitosan/alginate interpenetrating networks and hydroxyapatite - structural characteristics after long-term contact with hyper-saline produced water from oil well operations”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 22, n. 1, pp. e11779, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170001.0111>
- [34] WANG, J., MIGNON, A., TRENSON, G., *et al.*, “A chitosan based pH-responsive hydrogel for encapsulation of bacteria for self-sealing concrete”, *Cement and Concrete Composites*, v. 93, pp. 309–322, Out. 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.08.007>
- [35] BEKBAYEVA, L., NEGIM, E.-S., YELIGBAYEVA, G., *et al.*, “Modification of chitosan as chemical admixture for cement pastes”, *Egyptian Journal of Chemistry*, v. 63, n. 4, pp. 8-9, Abr. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.18136.2107>
- [36] CHEN, X., NIU, Z., ZHANG, H., *et al.*, “Design of a chitosan modifying alkali-activated slag pervious concrete with the function of water purification”, *Construction & Building Materials*, v. 251, pp. 118979, Ago. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118979>
- [37] SUBHI, H., HUSEIN, A., MOHAMAD, D., *et al.*, “Physicochemical, mechanical and cytotoxicity evaluation of chitosan-based accelerated portland cement”, *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 5, pp. 11574–11586, Set. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.108>
- [38] ZHAO, S., LIU, Z., MU, Y., *et al.*, “Effect of chitosan on the carbonation behavior of γ -C2S”, *Cement and Concrete Composites*, v. 111, pp. 103637, Ago. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103637>.
- [39] CHOI, H.Y., BAE, S.-H., CHOI, S.-J., *et al.*, “Synthesis of catechol-conjugated chitosan and its application as an additive for cement mortar”, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 43, n. 1, pp. 83–87, Dez. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/bkcs.12447>
- [40] CHOI, S.-J., BAE, S.H., LEE, J.I., *et al.*, “Strength, carbonation resistance, and chloride-ion penetrability of cement mortars containing catechol-functionalized chitosan polymer”, *Materials (Basel)*, v. 14, n. 21, pp. 6395, Out. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/ma14216395>. PubMed PMID: 34771921.
- [41] EFTEKHARI, M., GHEIBI, M., AZIZI-TOUPKANLOO, H., *et al.*, “Statistical optimization, soft computing prediction, mechanistic and empirical evaluation for fundamental appraisal of copper, lead and malachite green adsorption”, *Journal of Industrial Information Integration*, v. 23, pp. 100219, Set. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jii.2021.100219>
- [42] KANNAN, U., GAFOOR, S.A., SRIVASTAVA, S., *et al.*, “A waste-derived nanocomposite sealant for repairing micro-cracks in concrete”, *Journal of Building Engineering*, v. 48, p. 103965, maio 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103965>
- [43] LAI, G., LIU, X., LI, S., *et al.*, “Development of chemical admixtures for green and environmentally friendly concrete: a review.”, *Journal of Cleaner Production*, v. 389, pp. 136116, Fev. 2023. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136116>
- [44] SILVA, B.A., FERREIRA PINTO, A.P., GOMES, A., *et al.*, “Impact of a viscosity-modifying admixture on the properties of lime mortars”, *Journal of Building Engineering*, v. 31, pp. 101132, Set. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jobe.2019.101132>
- [45] KHAN, A., WANG, B., NI, Y., “Chitosan-nanocellulose composites for regenerative medicine applications”, *Current Medicinal Chemistry*, v. 27, n. 28, pp. 4584–4592, Ago. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.2174/0929867327666200127152834>. PubMed PMID: 31985365
- [46] SULTANKULOV, B., BERILLO, D., SULTANKULOVA, K., *et al.*, “Progress in the development of chitosan-based biomaterials for tissue engineering and regenerative medicine”, *Biomolecules*, v. 9, n. 9, pp. 470, Set. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/biom9090470>. PubMed PMID: 31509976.
- [47] BOONLERTNIRUN, S.C., BOONRAUNG, E.R., SUVANASARA, Application of chitosan in rice production, *J. Met. Mater. Miner.* v. 18, n. 2, p. 47–52, 2008.
- [48] QU, B., LUO, Y., “Chitosan-based hydrogel beads: preparations, modifications and applications in food and agriculture sectors: a review”, *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 152, pp. 437–448, Jun. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.240>. PubMed PMID: 32097742.

- [49] ARANAZ, I., ACOSTA, N., CIVERA, C., *et al.*, “Cosmetics and cosmeceutical applications of chitin, chitosan and their derivatives”, *Polymers*, v. 10, n. 2, pp. 213, Fev. 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/polym10020213>. PubMed PMID: 30966249.
- [50] NEGM, N.A., HEFNI, H.H.H., ABD-ELAAL, A.A.A., *et al.*, “Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications”, *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 152, pp. 681–702, Jun. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.196>. PubMed PMID: 32084486.
- [51] WINNEFELD, F., BECKER, S., PAKUSCH, J., *et al.*, “Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems”, *Cement and Concrete Composites*, v. 29, n. 4, pp. 251–262, Abr. 2007. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.12.006>
- [52] TKACZEWSKA, E., “Effect of the superplasticizer type on the properties of the fly ash blended cement”, *Construction & Building Materials*, v. 70, pp. 388–393, Nov. 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.096>
- [53] SILVA, F.G., “Influência dos efeitos pozolânico e microfiller na resistência à compressão do concreto”, In: *Anais do 47º Congresso Brasileiro de Concreto*. Recife, 2005.
- [54] SANTOS, L., “Avaliação da resistividade elétrica do concreto como parâmetro para a previsão da iniciação da corrosão induzida por cloretos em estruturas de concreto,” Tese de M.Sc., Departamento de Estruturas, Universidade de Brasília, Brasília, Distrito Federal, 2006.
- [55] RIBEIRO, D.V., “Influência da adição da lama vermelha nas propriedades e na corrosibilidade do concreto armado,” Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2010.
- [56] TUTIKIAN, B., HELENE, P., “Dosagem dos concreto de cimento Portland”, In: Isaia, G.C. *Concreto: Ciência e Tecnologia*, vol. 1, São Paulo, IBRACON, pp. 415–452, 2011.
- [57] LV, S.H., “High-performance superplasticizer based on chitosan”, In: Pacheco-Torgal, F., Ivanov, V., Karak, N., Jonkers, H. (eds), *Biopolymers And Biotech Admixtures For Eco-Efficient Construction Materials*, Sawston, Reino Unido, Woodhead Publishing, p. 131–150, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100214-8.00007-5>
- [58] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, *NBR 7222 Argamassas de Concreto – Determinação da Resistência à Tração por Compressão Diametral de Corpos-de-prova Cilíndricos*. Rio de Janeiro, ABNT, 2011.
- [59] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, *NBR 8522 Concreto – Determinação dos Módulos Estáticos de Elasticidade e de Deformação e da Curva Tensão-deformação*. Rio de Janeiro, ABNT, 2017.
- [60] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, *NBR 5739 Concreto – Ensaio de Compressão de Corpos-de-prova Cilíndricos*. Rio de Janeiro, ABNT, 2018.
- [61] TEIXEIRA, R.F., ANDRADE, P.C.R., BONIFÁCIO, E.D., “Análise estatística da resistência a compressão do concreto”, *Revista da Universidade Vale do Rio Verde*, v. 13, n. 1, pp. 635–643, Jan. 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.5892/ruvrd.v13i1.2401>
- [62] DUAN-LE, L., DA-PENG, Z., DONG-MIN, W., *et al.*, “Influence of organic esters on portland cement hydration and hardening”, *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2018, n. 3, pp. 1–10, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2018/3203952>
- [63] DRISCOLL, W.C., “Robustness of the ANOVA and Tukey-Kramer statistical tests”, *Computers & Industrial Engineering*, v. 31, n. 1-2, pp. 265–268, Out. 1996. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0360-8352\(96\)00127-1](http://dx.doi.org/10.1016/0360-8352(96)00127-1)
- [64] MAC, M.J., YIO, M.H.N., WONG, H.S., *et al.*, “Analysis of autogenous shrinkage-induced microcracks in concrete from 3D images”, *Cement and Concrete Research*, v. 144, pp. 106416, Jun. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106416>
- [65] ARSLAN, H., AYTAÇ, U.S., BILIR, T., *et al.*, “The synthesis of a new chitosan based superplasticizer and investigation of its effects on concrete properties”, *Construction & Building Materials*, v. 204, pp. 541–549, Abr. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.209>
- [66] QIN, Y., CHEN, X., LI, B., *et al.*, “Study on the mechanical properties and microstructure of chitosan reinforced metakaolin-based geopolymers”, *Construction & Building Materials*, v. 271, pp. 121522, Fev. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121522>

- [67] ZHAO, S., LIU, Z., MU, Y., *et al.*, “Effect of chitosan on the carbonation behavior of γ -C2S”, *Cement and Concrete Composites*, v. 111, pp. 103637, Ago. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103637>
- [68] MOHAMED, O.A.J.S., “Efeito dos constituintes da mistura e condições de cura na resistência à compressão do concreto autoconsolidante sustentável”, *Sustentabilidade*, v. 11, pp. 2094, 2019.
- [69] NISTICÒ, R., LAVAGNA, L., VERSACI, D., *et al.*, “Chitosan and its char as fillers in cement-base composites: a case study”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 59, pp. 186–192, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.10.002>
- [70] SALES, A., TUTIKIAN, B.F., SOUZA, C.A.C., *et al.*, *Corrosão e degradação em estruturas de concreto: teoria, controle e técnicas de análise e intervenção*, 2 ed., Rio de Janeiro, GEN LTC, 2020.
- [71] NEVILLE, A.M., *Propriedades do concreto*, 5 ed., Porto Alegre, Bookman Editora, 2016.
- [72] CHOI, S.-J., BAE, S.H., CHOI, H.Y., *et al.*, “Engineering characteristics of cement composites containing a chitosan-based polymer and steel slag aggregates”, *Polymers*, v. 14, n. 3, pp. 626, Fev. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/polym14030626>. PubMed PMID: 35160614.
- [73] MEHTA, P.K., MONTEIRO, P.J.M., *Concreto: microestrutura, propriedades e materiais*, 2 ed., São Paulo, IBRACON, 2014.
- [74] PANAH, F., RABIEE, S.M., SHIDPOUR, R., “Synergic effect of chitosan and dicalcium phosphate on tricalcium silicate-based nanocomposite for root-end dental application”, *Materials Science and Engineering C*, v. 80, pp. 631–641, Nov. 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.07.012>. PubMed PMID: 28866210.
- [75] MIDDENDORF, B., HUGHES, J.J., CALLEBAUT, K., *et al.*, “Investigative methods for the characterisation of historic mortars—Part 1: mineralogical characterisation”, *Materials and Structures*, v. 38, n. 8, pp. 761–769, Out. 2005. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02479289>
- [76] ARIZZI, A., CULTRONE, G., “Mortars and plasters—how to characterise hydraulic mortars”, *Archaeological and Anthropological Sciences*, v. 13, n. 9, pp. 144, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s12520-021-01404-2>
- [77] HUAJIE, L., BU, Y., SANJAYAN, J., *et al.*, “Effects of chitosan treatment on strength and thickening properties of oil well cement”, *Construction & Building Materials*, v. 75, pp. 404–414, Jan. 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.047>
- [78] TAYLOR, H.F.W., *Cement chemistry*. 2nd ed. London, Thomas Telford Publishin, 1997. doi: <http://dx.doi.org/10.1680/cc.25929>
- [79] CHOPRA, D., SIDDIQUE, R., KUNAL, “Strength, permeability and microstructure of self-compacting concrete containing rice husk ash”, *Biosystems Engineering*, v. 130, pp. 72–80, Fev. 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2014.12.005>
- [80] PEREZ, G., GAITERO, J.J., ERKIZIA, E., *et al.*, “Characterisation of cement pastes with innovative self-healing system based in epoxy-amine adhesive”, *Cement and Concrete Composites*, v. 60, pp. 55–64, Jul. 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.03.010>
- [81] WANG, Q., MA, Y., WANG, F., *et al.*, “Experimental Study on carbonation durability of kaolin strengthened with slag portland cement”, *Materials (Basel)*, v. 15, n. 3, pp. 1240, Fev. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/ma15031240>. PubMed PMID: 35161183.
- [82] LIN, R.-S., WANG, X.Y., LEE, H.S., *et al.*, “Hydration and microstructure of cement pastes with calcined hwangtoh clay”, *Materials (Basel)*, v. 12, n. 3, pp. 458, Fev. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/ma12030458>. PubMed PMID: 30717238.
- [83] LIANG, P., SHEN, Q., ZHAO, Y., *et al.*, “Petunia-shaped superstructures of CaCO₃ aggregates modulated by modified chitosan”, *Langmuir*, v. 20, n. 24, p. 10444–10448, Out. 2004. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/la0481602>
- [84] SANTOS, T.A., ANDRADE NETO, J.S., RIBEIRO, D.V., “Processo de produção e tipos de cimentos”, In: Ribeiro, D.V., *Princípio da Ciência dos Materiais Cimentícios: Produção, Reações, Aplicações e Avanços Tecnológicos*, Curitiba, Appris, 2021.
- [85] TREZZA, M.A., LAVAT, A.E., “Analysis of the system 3CaO·Al₂O₃–CaSO₄·2H₂O–CaCO₃–H₂O by FT-IR spectroscopy”, *Cement and Concrete Research*, v. 31, n. 6, pp. 869–872, Maio. 2001. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00502-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00502-6)

- [86] SILVA, D.A., ROMAN, H.R., GLEIZE, P.J.P., “Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement”, *Cement and Concrete Research*, v. 32, n. 9, pp. 1383–1390, Set. 2002. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00805-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00805-0)
- [87] YLMÉN, R., JÄGLID, U., STEENARI, B.-M., *et al.*, “Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques”, *Cement and Concrete Research*, v. 39, n. 5, pp. 433–439, Maio. 2009. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.017>
- [88] GHOSH, S.N., HANDOO, S.K., “Infrared and Raman spectral studies in cement and concrete”, *Cement and Concrete Research*, v. 10, n. 6, pp. 771–782, Nov. 1980. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(80\)90005-8](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(80)90005-8)
- [89] HUGHES, T.L., METHVEN, C.M., JONES, T.G.J., *et al.*, “Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy”, *Advanced Cement Based Materials*, v. 2, n. 3, pp. 91–104, Maio. 1995. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/1065-7355\(94\)00031-X](http://dx.doi.org/10.1016/1065-7355(94)00031-X)
- [90] LODEIRO, I., “Effect of alkalis on fresh C–S–H gels. FTIR analysis”, *Cement and Concrete Research*, v. 39, n. 3, pp. 147–153, Mar. 2009. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.003>