



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS DE PALMAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

DALMO GABRIEL DA SILVA SANTANA

ANÁLISE DA VIABILIDADE DO USO DE COMPÓSITO DE QUITOSANA E DO
NITRITO DE SÓDIO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO DO AÇO E SUAS
INFLUÊNCIAS NA TECNOLOGIA DO CONCRETO

Palmas - TO

2020



DALMO GABRIEL DA SILVA SANTANA

ANÁLISE DA VIABILIDADE DO USO DE COMPÓSITO DE QUITOSANA E DO
NITRITO DE SÓDIO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO DO AÇO E SUAS
INFLUÊNCIAS NA TECNOLOGIA DO CONCRETO

Monografia apresentada à UFT –Universidade Federal do Tocantins – Campus Universitário de Palmas, Curso de engenharia civil para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Civil apresentada em sua forma final a Orientadora e a Banca Examinadora.
Orientadora: Prof. Me. Maria Carolina de Paula Estevam D’Oliveira
Coorientador: Prof. Dr. Adão Lincon Bezerra Montel

Palmas - TO

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

S232a Santana, Dalmo Gabriel da Silva.

Análise da viabilidade do uso de compósito de quitosana e do nitrito de sódio como inibidores de corrosão e suas influências na tecnologia do concreto. / Dalmo Gabriel da Silva Santana. – Palmas, TO, 2020.

75 f.

Monografia Graduação - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Engenharia Civil, 2020.

Orientadora : Maria Carolina de Paula Estevam D'Oliveira

Coorientador: Adão Lincon Bezerra Montel

1. Engenharia Civil. 2. Corrosão do aço. 3. Inibidores de corrosão. 4. Tecnologia . I. Título

CDD 624

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

DALMO GABRIEL DA SILVA SANTANA

ANÁLISE DA VIABILIDADE DO USO DE COMPÓSITO DE QUITOSANA E DO
NITRITO DE SÓDIO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO DO AÇO E SUAS
INFLUÊNCIAS NA TECNOLOGIA DO CONCRETO

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Civil da Universidade Federal do Tocantins para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Civil.

Orientadora: Prof. Me. Maria Carolina de Paula Estevam D'Oliveira

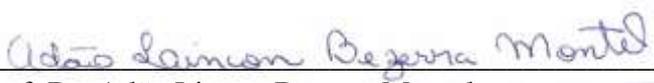
Coorientador: Prof. Dr. Adão Lincon Bezerra Montel

Data de aprovação 28/fevereiro/2020

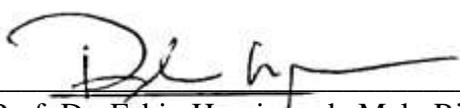
Banca examinadora:



Professora Msc. Maria Carolina de Paula Estevam D'Oliveira
Orientadora – UFT



Prof. Dr. Adão Lincon Bezerra Montel
Coorientador – UFT



Prof. Dr. Fabio Henrique de Melo Ribeiro
Membro – UFT

Dedico esta Monografia aos meus pais que sempre incentivaram seguir meu caminho e não mediram esforços para que obtivesse sucesso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me acompanhar em todos os momentos e ser a fonte de minhas conquistas. Aos meus Pais (Nelivaldo e Rita) pelo amor, carinho e apoio incondicional durante todo o percurso de minha graduação sendo meus melhores professores em todos os momentos, sempre me guiando com amor e sabedoria, me ensinaram que ser persistente, lutar pelos meus sonhos, seguir meus valores, ter fé e ser altruísta é o melhor caminho a seguir para ter sucesso na vida.

Aos meus familiares, avós, tios, tias, primos e primas pois é na família que nos apoiamos em todos os momentos, e foram essenciais em todo o suporte dado antes e durante essa jornada para que pudesse ter sucesso nessa conquista.

À minha madrinha (Andreany), e família (Michel, Nicole, Heitor e Heloísa) que sempre estiveram presentes em todos os momentos importantes da minha vida, apoiando, me ouvindo, aconselhando e incentivando. Ao meu Padrinho (José Antonio), um exemplo de pesquisador e professor e que também me inspirou academicamente, e toda a família Herrera que tenho enorme consideração, estiveram sempre juntos de meus pais e eu, presentes em cada momento de nossa vida sempre nos apoiando e torcendo pelo sucesso.

À minha família de Palmas, os tios Anderson e Aline e aos sobrinhos Gabriel e Mariah que me acolheram desde o vestibular, e foram fundamentais para que pudesse iniciar e prosseguir com essa jornada, serei eternamente grato e sem dúvidas são para mim, família.

Aos colegas da turma XI, principalmente aos amigos Iryslene, Iohany, Rodrigo, Fernando, Peniel, amizades que levarei para a vida e que iniciaram esta jornada comigo, com muitas noites mal dormidas juntos estudando para ter sucesso nessa empreitada e acompanharam até o fim.

Aos amigos que conheci durante o curso, Ana Jéssica, Ana Paula, Janaína, Octávio, Taylany, Bárbara e Luan que sempre estiveram presentes nos momentos bons e não tão bons, apoiando e acima de tudo sempre dispostos a ajudar, com toda certeza são amizades para a vida toda.

À Professora Maria Carolina, pelas muitas horas de orientações (nesta monografia e nos projetos de pesquisa) apoio, conselhos, incentivos e disposição para ouvir sempre que precisei, sempre com energia e empolgação contagiantes, e à Professora Indara Soto, pelos conselhos, apoio, conversas e ensinamentos que levarei para a vida. Excelentes docentes e sempre me apoiaram nos projetos e ideias complicadas que tive, sempre com os melhores conselhos e orientações, exemplos de profissionais.

Ao Professor Adão pelas orientações nesta monografia, com a disposição contagiante e admirável de buscar conhecimento pela ciência com humildade, sem dúvidas um pesquisador inspirador, excelente docente e orientador.

Ao GE Tocantins e todos os seus membros (escotistas e escoteiros) que se mostraram verdadeiros irmãos dispostos a ajudar em todos os momentos, em especial a Professora Bibiana e irmã escoteira por me apresentar ao GE, sempre atenciosa prestando apoio em todos os momentos, e com quem sei que sempre poderei contar.

À Liga Acadêmica de Construção Civil (LiACC) que tive a honra de fundar e presidir, agradecimento à todos os membros desde sua criação e em especial aos amigos e membros fundadores (Matheus, Janaína, Iohany, Bárbara, Christian, Ana Paula, Octávio, Luan, Dayane, Prof^a Carol e Prof^a Indara) juntos construímos uma entidade forte e um legado para que outros estudantes possam aproveitar e aprender cada vez mais, pesquisando e desbravando o universo da ciência, desenvolvendo a engenharia e servindo a Sociedade.

RESUMO

Estruturas de concreto armado podem apresentar diversas manifestações patológicas que indiquem problemas capazes de comprometer a funcionalidade do elemento. Dentre as manifestações mais agravantes em elementos estruturais estão aquelas que afetam o aço no interior da estrutura, sendo esta a corrosão e degradação do metal. Como forma de aumentar a vida útil dos elementos de concreto armado sujeitos a agentes agressivos que degradam o aço, são utilizados inibidores de corrosão que retardam o processo corrosivo. Nesta pesquisa foram utilizados como inibidores de corrosão as substâncias: nitrito de sódio e composto de quitosana. O nitrito de sódio já foi utilizado em pesquisas e comercialmente como inibidor de corrosão para estruturas de concreto armado e a quitosana é uma substância orgânica, um polímero de amino glicose, que já foi utilizada como inibidor de corrosão em superfície do aço, e esta pesquisa analisou sua viabilidade como inibidor de corrosão do aço no interior de elementos de concreto, a análise da eficiência destas substâncias foi aferida pela medição do potencial de corrosão em testes eletroquímicos em diferentes idades, foi também verificada a sua influência na tecnologia do concreto em suas características físicas e mecânicas. O composto de quitosana aumentou a consistência do concreto, diminuiu sua massa específica, mas não afetou o índice de vazios, mas na resistência à compressão e no módulo de elasticidade o desempenho foi inferior aos demais. Já o nitrito de sódio teve um efeito plastificante no concreto fresco e manteve resultados intermediários na maioria dos ensaios, apresentando desempenho inferior ao referência e superior a concreto com quitosana nos resultados de resistência à compressão, módulo de elasticidade e massa específica, contudo teve maior absorção e índice de vazios que os demais traços estudados.

Palavras chave: Inibidor de corrosão. nitrito de sódio. Quitosana.

ABSTRACT

Reinforced concrete structures can present several manifestations that indicate problems capable of compromising the functionality of the element. Among these manifestations, the most aggravating in structural elements are those that affect the steel inside the structure, being this the corrosion and degradation of the metal. As a way of increasing the service life of reinforced concrete elements subjected to aggressive agents that degrade steel, corrosion inhibitors are used to retard the corrosive process. In this research, the following substances were used as corrosion inhibitors: sodium nitrite and chitosan composite. Sodium nitrite has already been used in research and commercially as a corrosion inhibitor for concrete structures and chitosan is an organic substance, a polymer of amino glucose, which has already been used as a corrosion inhibitor on steel surfaces, and this research analyzed its viability as a corrosion inhibitor of steel inside concrete elements, an analysis of the efficiency of these substances was measured by reading the corrosion potential in electrochemical tests at different ages, its influence on concrete technology in its physical and mechanical characteristics was also verified. The chitosan composite increased the consistency of the concrete, decreased its specific mass, but did not affect the voids index, in the compression strength and in modulus of elasticity the performance was inferior. Sodium nitrite, on the other hand, had a plasticizing effect on fresh concrete and had intermediate results in most tests, lower performance than reference concrete and higher than concrete with chitosan in the results of compression strength, modulus of elasticity and specific mass, but greater absorption and voids index than the other studied concretes.

Keywords: Corrosion inhibitor. sodium nitrite. chitosan

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pilha de Corrosão.....	14
Figura 2 - Região catódica e anódica na barra.....	14
Figura 3 - Modelo de Tutti para corrosão de armaduras	17
Figura 4 - Estrutura molecular da Quitina	24
Figura 5 - nitrito de sódio	28
Figura 6 - Etapas de produção do compósito de quitosana	29
Figura 7 - Compósito de quitosana final	30
Figura 8 - Fôrma para CP's cilíndricos	32
Figura 9 - Fôrma para CP prismático	32
Figura 10 - Ensaio para determinação do tempo de pega.....	34
Figura 11 - Ensaio de Módulo de Elasticidade.....	34
Figura 12 - Ensaio de Compressão (CP rompido).....	34
Figura 13 - Corpos de prova para ensaio de absorção, índice de vazios e massa específica....	35
Figura 14 - Configuração do circuito para determinação do potencial de corrosão.....	37
Figura 15 - A esquerda a estrutura cristalina da etringita e a direita a imagem em MEV dos cristais de etringita.....	55
Figura 16 - Morfologia do C-S-H.....	55
Figura 17 - Morfologia da estrutura hexagonal da portlandita.....	56
Figura 18 - Formação de Etringita.....	56
Figura 19 - Formação de Portlandita	57
Figura 20 - Formação de etringita e C-S-H	57
Figura 21 - Formação de portlandita	58
Figura 22 - Formação de etringita e C-S-H	58
Figura 23 - Formação de etringita	59
Figura 24 - Formação de etringita e C-S-H	60
Figura 25 - Formação de etringita e evidências de compósito	60
Figura 26 - Formação de etringita	61

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Dosagem de NaNO_2 em relação a massa do cimento.....	23
Quadro 2 - Probabilidade de ocorrência de corrosão da armadura em função do potencial para diversos tipos de eletrodos.....	36
Quadro 3 - Grupos característicos no infravermelho para quitosana	41
Quadro 4 - Formação de cloreto de prata	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultado da caracterização da areia.....	27
Tabela 2 - Resultado da caracterização da brita	27
Tabela 3 - Modelo de apresentação do resultado de ANOVA	38
Tabela 4 - Modelo de resultados para o teste de Tukey	39
Tabela 5 - Resultado de teor de cinzas do compósito de quitosana	42
Tabela 6 - Resultado de ANOVA para ensaio do abatimento de tronco de cone	43
Tabela 7 - Resultado do teste de Tukey para abatimento do tronco de cone	44
Tabela 8 - Resultados de ANOVA para tempos de início e fim de pega	45
Tabela 9 - Resultados de ANOVA para ensaios de compressão.....	47
Tabela 10 - Resultados do teste de Tukey para ensaio de compressão	48
Tabela 11 - Massas dos corpos de prova	49
Tabela 12 - Resultado de ANOVA para absorção, índice de vazios e massa específica	51
Tabela 13 - Resultado do teste de Tukey para absorção, índice de vazios e massa específica	52
Tabela 14 - Resultado de ANOVA para módulo de elasticidade	54
Tabela 15 - Resultado do teste de Tukey para Módulo de Elasticidade.....	54

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Infravermelho para Compósito de quitosana	40
Gráfico 2 - Infravermelho para quitosana pura	40
Gráfico 3 - Comparação entre compósito de quitosana e quitosana pura	41
Gráfico 4 - Abatimento do tronco de cone	43
Gráfico 5 - Tempo de Pega.....	45
Gráfico 6 - Resistência à compressão em diferentes idades do concreto	46
Gráfico 7 - Absorção e índice de vazios dos corpos de prova.....	49
Gráfico 8 - Massas específicas dos corpos de prova	50
Gráfico 9 - Resultados do Módulo de Elasticidade	53
Gráfico 10 - Leitura de potencial de corrosão	62

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	10
1.1 Justificativa	11
1.2 Objetivos.....	12
1.2.1 Objetivo geral	12
1.2.2 Objetivos específicos.....	12
2 REFERÊNCIAL TEÓRICO	13
2.1 Corrosão	13
2.1.1 Contextualização	13
2.1.2 Histórico	15
2.1.3 Classificação.....	16
2.1.3.1 Quanto a natureza do processo.....	16
2.1.3.2 Quanto a morfologia.....	16
2.1.3.3 Quanto aos agentes de ocorrência	17
2.2 Inibidores de corrosão.....	18
2.2.1 Definição	18
2.2.2 Histórico	19
2.2.3 Classificação.....	19
2.2.3.1 Quanto a concentração	19
2.2.3.2 Quanto ao sistema de proteção	20
2.2.3.3 Quanto a composição química	20
2.2.3.4 Quanto aos mecanismos de atuação	21
2.2.4 Nitrito de Sódio	22
2.2.5 Quitosana.....	24
3 METODOLOGIA.....	26
3.1 Cimento	26
3.2 Agregados	26
3.3 Nitrito de sódio.....	27
3.4 Compósito de quitosana	28
3.4.1 Infravermelho	30
3.4.2 Teor de Cinzas	30
3.5 Dosagem.....	31
3.6 Corpos de prova.....	31
3.7 Ensaio nos estados fresco e endurecido.....	32

3.7.1 Abatimento de tronco de cone	32
3.7.2 Determinação do tempo de pega	33
3.7.3 Resistência à compressão e Módulo de Elasticidade.....	34
3.7.4 Microscopia eletrônica de Varredura	34
3.7.5 Absorção de água, Índice de vazios e massa específica	34
3.8 Aceleração da corrosão	35
3.9 Ensaio eletroquímico	35
3.10 Análise de variância e teste de Tukey	37
4 RESULTADOS	40
4.1 Infravermelho	40
4.2 Teor de cinzas	42
4.3 Abatimento.....	42
4.4 Tempo de Pega.....	44
4.5 Resistência à Compressão	46
4.6 Absorção, índice de vazios e massa específica.....	49
4.7 Módulo de Elasticidade	53
4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
4.9 Potencial de Corrosão	61
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	64
REFERÊNCIAS	66

INTRODUÇÃO

As estruturas de concreto armado são constituídas por elementos compostos, geralmente, por concreto e aço combinados atuando em conjunto no processo de sustentação de cargas de uma edificação, porém são muitos os problemas que podem afetar essa estrutura, caracterizados como patologias das edificações que podem ser simples ou complexas comprometendo a integridade da edificação. No aço ocorre um fenômeno de degradação, que é um dos desafios da engenharia civil, o processo de corrosão. Conforme Vitório (2003), a corrosão ocorre devido a efetividade de alguns agentes por meio de mecanismos degradantes, sendo eles: a carbonatação, que é a transformação do hidróxido de cálcio em carbonato de cálcio sendo mais neutro induz a redução do pH no concreto e despassiva a armadura, e o íon cloreto que rompe a camada passivadora (camada insolúvel que protege o aço) ou até mesmo a combinações dos dois mecanismos.

Para combater o avanço do processo corrosivo do aço e no concreto armado e reforçar a proteção física já oferecida pelo concreto são utilizados inibidores de corrosão. Figueiredo e Meira (2013) explica que os inibidores são dos tipos catódicos, anódicos ou mistos e seu uso possibilita mecanismos para se obter a inibição de corrosão do aço. Segundo Ribeiro (2018), os produtos químicos que diminuem a velocidade de corrosão do aço, quando empregados na concentração correta, são definidos como inibidores de corrosão.

As principais substâncias utilizadas para o desenvolvimento de inibidores de corrosão estudados neste trabalho são: nitrito de sódio e compósito de quitosana. O nitrito de sódio é uma substância já utilizada como inibidor de corrosão no concreto e tem efeitos satisfatórios para tal função, em sua pesquisa Medeiros et. al (2002) citam que há maior eficiência do inibidor de nitrito de sódio relativo ao inibidor dietilamina, sendo este último um composto orgânico que apresentou portanto menor eficiência que o nitrito de sódio, tornando-se interessante estudar inibidores a base de nitrito nesta pesquisa, visto que será comparado ao inibidor a base de quitosana que é uma substância de origem orgânica.

O estudo destes materiais objetiva fornecer informações importantes para o desenvolvimento da ciência na engenharia civil, pois com a investigação desta pesquisa pretende-se estabelecer e comprovar a capacidade de ação contra o desenvolvimento da corrosão que os materiais possam apresentar em estruturas de concreto armado.

1.1 Justificativa

Na tentativa de conferir ao aço no concreto armado maior vida útil, são desenvolvidas substâncias que atrasam o processo corrosivo. Os inibidores de corrosão podem ser compostos a base inorgânicas ou orgânicas podendo conferir ao aço uma proteção, anódica retardando a reação do ânodo ou protegendo o cátodo com o fornecimento de íons metálicos que reagem com o meio alcalino impedindo a condução de elétrons atrasando assim o processo catódico. Outro tipo de inibidor é o misto ou de adsorção, em que o mecanismo atua tanto na região catódica quanto anódica, tendo um efeito maior do que a soma dos seus efeitos individuais (FREIRE, 2005).

Neste trabalho dois foram os compostos principais a serem estudados, o Nitrito de Sódio ($NaNO_2$) e a Quitosana ($(C_6H_{11}O_4N)_n$). O nitrito de sódio é uma substância de origem inorgânica e utilizado em outras pesquisas e no comércio como inibidor de corrosão com mecanismo de ação anódica. Já a quitosana é um polímero de aminoglicose, ou seja, tem origem orgânica e potencial para atuação como inibidor de corrosão com ação mista, agindo no ânodo e no cátodo com grande poder de inibição de corrosão.

Segundo Bessa-Júnior (2013), a quitosana é um polissacarídeo obtido da desacetilação da quitina, e esta última derivada da carcaça de crustáceo, que devido a indústria pesqueira tem um descarte de milhões de toneladas ao ano. Além da disponibilidade de matéria para a obtenção da quitosana, este produto é uma amina que e segundo Zheludkevich, et al. (2011) a quitosana tem a capacidade de formar filmes que aderem ao substrato metálico que podem proteger o aço. Aminas são utilizadas como inibidores anticorrosivos do aço na indústria do petróleo, sendo estas substâncias adsorvidas a superfície do metal agindo os sítios ativos e atenuando o processo corrosivo (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014).

O trabalho de Lima-Coelho et al (2015) cita que há uso de inibidores de corrosão de origem orgânica há décadas, e diversas são as investigações realizadas com estes tipos de materiais devido à grande disponibilidade de matéria prima, seu ótimo custo-benefício e a sustentabilidade do material, porém ainda há muito o que estudar sobre estes materiais.

Visto estes fatores e as pesquisas anteriormente realizadas, torna-se interessante e válido o potencial de estudar as aplicações do composto da quitosana como inibidor de corrosão. E o nitrito de sódio por já ser um composto utilizado como inibidor de corrosão e com bastante eficiência, revelado em diversas pesquisas, como a de Silva (2006) que comparou inibidores a base de dicromato de sódio, molibdato de sódio e nitrito de sódio, tendo este último obtido melhor resultado na inibição do processo corrosivo do aço. Logo, este produto tem bom

aproveitamento para a comparação de eficiência como inibidor de corrosão frente a quitosana, que como já foi dito anteriormente é de origem orgânica e tem potencial para atuação como inibidor misto.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Obter compósito de Quitosana em laboratório e comparar com Nitrito de sódio as suas influências no concreto e avaliar a eficiência destes produtos como inibidores de corrosão.

1.2.2 Objetivos específicos

- Produzir compósito de Quitosana em laboratório;
- Identificar o teor ótimo de cada composto (quitosana e nitrito de sódio) para aplicação como inibidor de corrosão;
- Avaliar a eficiência de cada substância como inibidor de corrosão do aço no concreto;
- Determinar qual a influência destes produtos nas características físicas do concreto (resistência à compressão, módulo de elasticidade, tempo de pega, consistência, índice de vazios e massa específica)

2 REFERÊNCIAL TEÓRICO

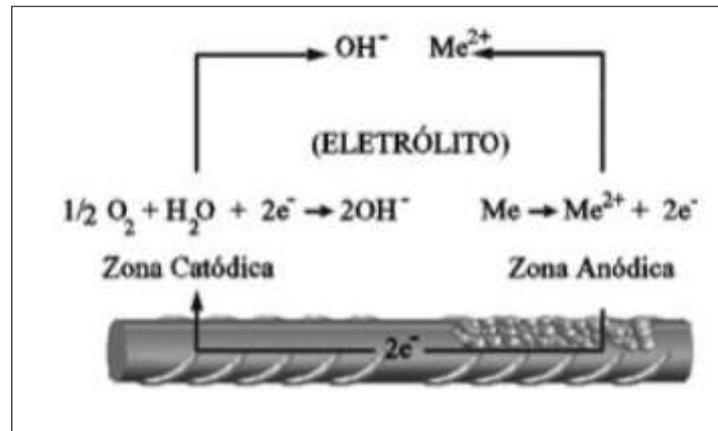
2.1 Corrosão

2.1.1 Contextualização

Toda edificação tem um tempo de vida útil ao qual deve cumprir as funções para que foi projetada, este período prevê que não serão necessárias grandes intervenções principalmente na estrutura, porém alguns fatores são determinantes para o cumprimento da vida útil de forma adequada, como o estado do aço em elementos de concreto armado. Pois a armadura pode sofrer um processo de degradação, a corrosão, que pode comprometer a integridade da estrutura e este processo pode desencadear sintomas ou manifestações patológicas como manchas castanho-avermelhadas na superfície do concreto, perda da seção de aço, e destacamento do concreto devido a formação de compostos ferrosos expansivos. Como define Medeiros, Andrade e Helene (2011), a vida útil de projeto é o período que vai até a despassivação da armadura por cloretos ou carbonatação.

Segundo Figueiredo e Meira (2013), a corrosão ocorre na presença de um metal e um eletrólito que movimentam carga elétrica, formando assim uma pilha de corrosão com duas regiões: a anódica e a catódica. A região anódica é formada com a oxidação do ferro presente na armadura do concreto, na qual após oxidado o ferro perde dois elétrons ($\text{Fe}_s \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$), e a região catódica é formada geralmente pela redução da água ($1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^-$), com a formação dos polos da pilha de corrosão o Cátion Fe^{2+} migra para a região catódica, e o ânion OH^- migra para a região anódica formando o hidróxido ferroso que oxida gerando Hidróxido de Ferro III que por sua vez perde água e forma Óxido de Ferro III monohidratado durante este processo forma-se a ferrugem com coloração marrom avermelhada, as regiões formadas por essas reações estão representadas na Figura 1, e para a preservação do aço o concreto oferece duas proteções contra a corrosão, a primeira é a barreira física conferida pelo cobrimento de concreto no aço que dificulta a penetração de agentes agressivos, portanto um concreto menos poroso e de qualidade boa confere uma melhor barreira, e a segunda é proteção química sendo então composta pela camada passivadora formada em película, envolvendo a superfície do aço em ambientes de pH elevado com valores acima de 12 (SOARES, VASCONCELOS E NASCIMENTO (2015); RIBEIRO (2014)).

Figura 1 - Pilha de Corrosão



Fonte: figueiredo e Meira (2013)

Para Ribeiro et al (2018) a camada passivadora é um filme estável, hidratado e delicado que fornece ao aço uma proteção, pela redução da corrosão. E segundo Metha e Monteiro (1994), o favorecimento do concreto para a camada passivadora se dá pela presença de álcalis e hidróxido de cálcio que mantém o pH do meio maior que 13. E de acordo com Polito (2006) com o passar da idade do concreto substâncias presentes como o hidróxido de sódio e potássio mantém a alcalinidade do meio. Para Figueiredo e Meira (2013), essa película impede a entrada de umidade, oxigênio e agentes agressivos à superfície do aço, permitindo então uma taxa de corrosão tão pequena que é desprezível, e a perda da estabilidade desta proteção caracteriza o início do processo corrosivo.

Figura 2 - Região catódica e anódica na barra



Fonte: Tutikian e Ortolan (2014)

É perceptível na Figura 2, que mostra uma barra de aço que evidencia as regiões da pilha de corrosão, a expansão que ocorre na região catódica durante o processo de corrosão devido

ao acúmulo de material, e a perda de seção de aço na região anódica devido a migração de material. Essa expansão gera tensões na massa de concreto que recobre o aço nas estruturas e causa fissuras, já a perda de material pode causar instabilidade na estrutura devido a sub armação resultante.

2.1.2 Histórico

Os primeiros estudos sobre a corrosão da armadura em concretos foram iniciados em 1961 devido a percepção de degradações em pontes, portanto foram realizados pela Portland Cement Association, que identificou o problema existente em degradações da estrutura de pontes e apresentou recomendações para projetos futuros (HELENE, 1993). Outro trabalho realizado foi por BABAEI (1986) em seu relatório foi estudado a medida de potencial do eletrodo e as reações eletroquímicas envolvidas no processo corrosivo. O tema ganhou relevância e, em 1987 o governo dos Estados Unidos por meio de estudos financiados pela aeronáutica constatou a deficiência na pesquisa na área de patologias do concreto, e portanto o governo dos EUA iniciou investimentos mais profundos no tema por meio do programa “Strategic Highway Research Program” tendo como uma das ênfases a durabilidade das estruturas de concreto.

No Brasil, o primeiro trabalho público sobre o tema de corrosão, foi sob o título de “Corrosão das armaduras em concreto armado” por Paulo R. L. Helene, e outros trabalhos de relevância foram publicados pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, com contribuições de Gilberto Molinari em 1972 e Maria Albra Cincotto em 1992. Porém já em 1986 foi instituído pela Associação Brasileira de Normas Técnicas um Comitê de Estudo intitulado “CE 1:99.01 Corrosão de elementos metálicos no concreto”, (HELENE, 1993). Atualmente diversas pesquisas são desenvolvidas e publicadas no Brasil por contribuição do Instituto Brasileiro do Concreto – IBRACON e da Associação Brasileira de Patologia das Construções – ALCONPAT Brasil, em suas revistas, periódicos e congressos.

Diversos estudos foram desenvolvidos na análise e identificação de patologias nas estruturas de concreto, que comprovam que a presença de boa parte das manifestações patológicas são consequências do processo corrosivo. Como foi identificado por Dal Molin (1988) no trabalho realizado com levantamento de patologias no concreto no estado do Rio Grande do Sul que dentre as diversas causas para fissuração em edificações foi constatado a influência da corrosão de armaduras.

Dos casos de deterioração de estruturas por corrosão do aço identificados no Brasil, um exemplo recente é o do estádio Maracanã no Rio de Janeiro que passou por uma série de investigações, para reforma e adequações a fim de receber a Copa do Mundo de 2014, segundo Souza, Tavares e Teixeira (2013) a corrosão do aço foi a manifestação patológica mais presente, e tão intensa que ocorreu em perda superior a 60% da seção de aço em alguns pontos, e as consequências deste processo como aparecimento de fissuras e deslocamento do concreto também foram observadas, principalmente na marquise do estádio em que o laudo apresentado por engenheiros concluiu pela recomendação de demolição da mesma, pois a estrutura estava comprometida pelo processo corrosivo representando sério risco à segurança dos usuários.

Tendo em vista os diversos problemas de corrosão identificados a partir da década de 60, diversas pesquisas foram desenvolvidas com a tentativa de solucionar este desafio e também para prolongar a vida útil das estruturas de edificações, observando que alguns produtos quando aplicados preservavam a integridade do aço frente aos agentes agressivos, sendo estes conhecidos como os inibidores de corrosão que atuam dificultando a efetividade da pilha de corrosão formada pelo aço e o eletrodo.

2.1.3 Classificação

2.1.3.1 Quanto a natureza do processo

A corrosões podem ser classificadas pela natureza do processo, como explica Polito (2006) a corrosão pode ser seca, ou seja, a que ocorre devido a ação de uma gás e o respectivo metal formando uma película de óxido, este processo é muito lento e por esta razão não provoca uma degradação substancial ao aço em uma atmosfera padrão. A outra corrosão segundo Polito (2006), é a eletroquímica, ou aquela que ocorre em meio aquoso formando uma pilha de corrosão com eletrólito apresentando diferença de potencial. A corrosão seca ocorre ao aço exposto, ou seja, aquele que está externo ao concreto armado como as esperas de pilares e vigas, já a corrosão eletroquímica é aquela interna, com o aço envolto de concreto e com presença de água para o eletrólito e com o agente agressivo que rompe a camada passivadora.

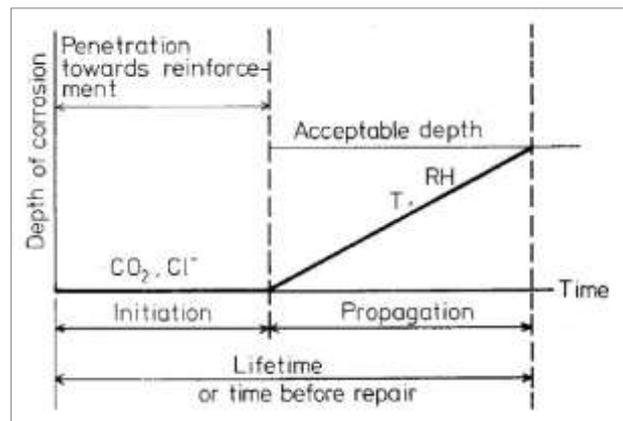
2.1.3.2 Quanto a morfologia

A corrosão pode ainda ser classificada quanto a sua morfologia, sendo segundo Polito (2006) a corrosão uniforme ou puntiforme. A corrosão uniforme segundo Callister (2002),

ocorre com a mesma intensidade por todo o aço exposto, ou seja, as reações de oxidação e redução ocorrem em toda a superfície do metal. Já a corrosão puntiforme, localizada ou ainda por pite, é um tipo de corrosão que ocorre em pontos específicos ou pequenas áreas, avançando com o processo até o rompimento da seção do aço. Segundo Gentil (2006) a corrosão localizada é um tipo que tem uma intensidade intermediária entre pite e uniforme com a degradação do aço, já a corrosão por pite começa lenta e depois tem uma reação autocatalítica que acelera o processo gerando crateras na superfície do aço.

O processo de corrosão eletroquímica pode ser dividido em fases, como desenvolveu Tutti (1982), que classificou em fase de iniciação o processo de penetração dos agentes agressivos até a superfície da armadura incluindo o processo de despassivação da mesma, e em fase de propagação da corrosão a etapa em que ocorre o desenvolvimento das reações de corrosão, a oxirredução. Esse sistema é representado na Figura 3 a seguir:

Figura 3 - Modelo de Tutti para corrosão de armaduras



Fonte: Tutti (1982)

2.1.3.3 Quanto aos agentes de ocorrência

Os mecanismos para ocorrência da corrosão são dois, por carbonatação e íons cloretos ou ainda a união de ambos os efeitos. Como explica Figueiredo e Meira (2013), os íons cloreto que penetram no concreto junto com a água desestabilizam a película passivadora em pontos localizados, mas esta situação ocorre apenas quando encontrados em teores críticos, pois a simples presença de cloretos não indica que o processo corrosivo irá começar, para isto é preciso uma quantidade de cloro livre o suficiente para romper a camada passivadora. O modo como os cloretos despassivam o aço ainda não é um consenso entre os cientistas, porém com o início da corrosão os cloretos se combinam ao ferro, formando cloreto de ferro (II) que libera um

ânion cloreto por hidrólise e um cátion de hidrogênio que diminui o pH da área anódica, e a formação de OH^- aumenta o pH da região catódica aumentando a diferença de potencial entre as regiões de corrosão e este é um dos fatores que tornam a corrosão por pite mais intensa a partir do momento que começa a corroer o aço (FIGUEIREDO E MEIRA, 2013). Quanto a Carbonatação, esse processo ocorre devido a reação com o dióxido de carbono presente na atmosfera que penetra no concreto, diminuindo o pH do meio e consequentemente desestabilizando a película passivadora que necessita de pH maior que 12 para a sua manutenção (TUTTI, 1982). Algumas substâncias do próprio cimento são suscetíveis a carbonatação como é o caso do Hidróxido de Cálcio, como explica Figueiredo e Meira (2013) e também é o caso do CSH no concreto que forma o carbonato de cálcio e o gel de sílica, ocorrendo então o processo de corrosão de fora para dentro.

2.2 Inibidores de corrosão

2.2.1 Definição

Com o início das investigações, a partir da segunda metade do século XIX, sobre as manifestações patológicas em estruturas de concreto armado relacionadas a corrosão de armaduras, foram desenvolvidas pesquisas com o intuito de entender como este processo ocorria em todas as suas variáveis e então elaborar metodologias que pudessem impedir a iniciação ou evolução do processo corrosivo no concreto armado. Surge então o estudo de inibidores de corrosão, que segundo Ribeiro (2018), são os produtos químicos que diminuem a velocidade de corrosão do aço, quando empregados na concentração correta.

De acordo com Silva (2006), qualquer mistura química que, respeitando a sua concentração crítica, retarda a evolução da reação de corrosão sobre a superfície metálica. E Segundo Andrade (1992) as substâncias que são ativas em meio alcalino, não alteram as propriedades do concreto (física, química ou mecânica) e impedem o avanço da reação anódica, catódica ou de ambas são inibidores de corrosão. Desde que foram iniciados os estudos nesta área diversos autores definem e conceituam o que é um inibidor de corrosão, sempre convergindo no conceito de que é um produto cuja reação impede a iniciação ou o desenvolvimento do processo corrosivo.

Porém os inibidores de corrosão devem ter algumas características para que sejam efetivos, estes devem portar um forte receptor e/ou doador de elétrons, tem que apresentar certo grau de insolubilidade de forma que não seja facilmente lixiviado, deve atender ao sistema de

proteção sem produzir efeitos colaterais imprevistos e também suportar e agir na presença de pH e temperatura do ambiente onde é aplicado (FREIRE, 2005).

2.2.2 Histórico

O estudo de inibidores de corrosão não é recente, pois desde os anos 50 tem-se estudado produtos e substâncias que retardem o processo de corrosão do aço. Pesquisas e pedidos de patentes já têm sido realizados ao redor mundo sobre o assunto, em 1978 foi patenteado o uso do nitrito de cálcio como inibidor de corrosão nos Estados Unidos, sendo este composto o que apresenta maior histórico de estudo dentre os inibidores de corrosão, devido as manifestações patológicas verificadas nos tabuleiros de pontes pelo país. No Brasil ocorreu em 1983 com a patente do nitrito de sódio como produto inibidor pela WR Grace (UCHÔA, 2007).

Já nos anos 90 as pesquisas com inibidores orgânicos se intensificaram com o estudo e o uso de amins e inibidores mistos, em 1996 a WR Grace teve como objeto de patente um inibidor misto que atuava na região anódica e catódica com a mistura de nitrito de cálcio e ácidos graxos. Conforme listado por Uchôa (2007) o Brasil teve nos últimos anos algumas substâncias patenteadas com o objetivo de produtos inibidores de corrosão, como em 1983 com o uso do nitrito de cálcio e xarope de milho, em 1992 com solos eucaridos de cromato, quatro anos mais tarde com o nitrito de cálcio e o estereato de Cálcio e em 2003 como o monofluorfosfato de potássio. Desde então diversas pesquisas e patentes vêm sendo desenvolvidas, sejam patentes americanas, internacionais, europeias, japonesas e também brasileiras.

2.2.3 Classificação

Os inibidores de corrosão podem ser classificados quanto a sua concentração, sistema de proteção, composição química e seus mecanismos de atuação, conforme serão descritos nos próximos tópicos.

2.2.3.1 Quanto a concentração

Devido ao tipo de inibidor e sua concentração quando aplicado, estes podem ser classificados em inibidores seguros ou perigosos.

São inibidores seguros aqueles em que quando utilizados em concentração abaixo da crítica, ou seja, concentração aquém do que é preciso para proteger o aço, causam uma corrosão uniforme, como é o caso dos inibidores catódicos. Já os inibidores perigosos são aqueles que quando aplicados em teores abaixo do exigido para seu funcionamento efetivo levam ao aço uma corrosão localizada ou puntiforme, a corrosão por pites, como os inibidores do tipo anódicos. (UCHÔA, 2007; FREIRE, 2005)

2.2.3.2 Quanto ao sistema de proteção

Com o uso de inibidores de corrosão, os sistemas de proteção podem ser ativos, passivos ou ativo-passivos (NMAI, 2004 apud FREIRE, 2005).

Dos sistemas ativos, entende-se que são os que inibem a corrosão através da reação química entre os constituintes do inibidor e do aço, formando uma película envolta da superfície a ser protegida, como exemplo tem-se o inibidor a base de nitrito de cálcio.

Para o sistema passivo, tem-se os inibidores que atuam na inibição da corrosão dificultando a penetração e ação de íons cloreto no interior do concreto, seja tornando o concreto um material menos poroso ou combinando-se as substâncias agressivas tornando-as inertes.

E os sistemas passivo-ativos ou ativo-passivos são aqueles que agem tanto quimicamente na superfície do aço, formando um filme protetor, quanto na frente de redução do ingresso de íons no concreto até a superfície do aço.

2.2.3.3 Quanto a composição química

Os inibidores podem ser fabricados de diversos materiais, desde que atendam às exigências e funcionalidades citadas anteriormente. De uma maneira geral estes produtos podem ser de composição orgânica ou inorgânica.

Inibidores de base orgânica tem sua origem, como a classificação dá a entender de forma que sua composição tenha cadeias de carbono, e têm sido estudados por diversos pesquisadores para determinar com mais exatidão o comportamento deste inibidor interagindo com o metal e o meio inserido durante a adsorção. Conforme explica Silva (2006), há dois tipos de adsorção com inibidores orgânicos, a física e a química. A adsorção física, é uma ligação fraca entre inibidor e metal gerada por forças eletrostáticas, como por exemplo as forças de Van der Waals, já a adsorção química é uma ligação forte com alta energia de ativação e por meio de reações

químicas, e em algumas teorias este processo é o que inibe a corrosão na utilização de inibidores orgânicos, com a formação de um filme.

Algumas substâncias orgânicas têm a capacidade de inibir o processo corrosivo, como é o caso das aminas, benzoato de sódio, sulfetos e sulfóxidos. E para um melhor entendimento da atuação destes inibidores, algumas características devem ser consideradas principalmente as relacionadas a adsorção da substância frente a superfície metálica como: o tamanho da cadeia de carbono, o arranjo químico da cadeia, o potencial eletroquímico, composição química, densidade eletrônica e o heteroátomo existente (UCHÔA, 2007). O uso de substâncias orgânicas se tornou interessante devido ao seu potencial como inibidor de corrosão com atuação mista, ou seja, na região anódica e catódica da pilha de corrosão.

São apresentados diversos estudos sobre os inibidores inorgânicos acerca do seu desempenho nas estruturas de concreto armado, os mais utilizados comercialmente e em pesquisas são: cromatos, nitritos, fosfatos, silicatos, dentre outros. Sendo o nitrito o mais utilizado e com diversas referências.

2.2.3.4 Quanto aos mecanismos de atuação

Os inibidores têm dois tipos de mecanismos de atuação e três classificações, sendo: catódicos, anódicos e mistos (com ação catódica e anódica).

Segundo Gentil (2006), inibidores anódicos são aqueles que atuam na região anódica da pilha de corrosão, dificultando as evoluções das reações nessa região. Este inibidor forma um filme insolúvel e aderente a superfície do metal. Como dito anteriormente o inibidor anódico é classificado como do tipo perigoso, pois cada inibidor tem uma concentração necessária para aplicação que o torna efetivo contra o processo corrosivo, a concentração crítica, se abaixo do necessário algumas regiões não estarão completamente protegidas pelo filme que pode ocasionar em corrosão puntiforme e agressiva naquela região do aço. São exemplos de inibidores do tipo anódico os cromatos, carbonatos, hidróxidos, nitritos, silicatos e molibdatos.

Inibidores catódicos são substâncias que atuam na região catódica da pilha e fornecem íons metálicos que reagem com o meio alcalino dessa região, formando um composto insolúvel que envolve a região catódica impedindo a movimentação de elétrons e a difusão do oxigênio. Este mecanismo realiza a polarização catódica, e nesta região o metal não entra em reação mesmo que não esteja completamente protegido, logo em quantidades insuficientes este não irá resultar em corrosão localizada, sendo então um inibidor seguro (GENTIL, 2006). Alguns inibidores catódicos são: sulfatos de zinco, de magnésio e de níquel.

De acordo com a classificação o terceiro tipo de inibidor é o misto, que atua tanto na região anódica quanto na catódica, também conhecidos como inibidores de adsorção pois atuam na superfície do metal e na camada passivadora formada em meio alcalino e que protege o aço contra o processo corrosivo. Segundo Freire (2005) este tipo de inibidor tem um efeito muito maior que os inibidores catódicos e anódicos, sendo a efetividade do inibidor misto maior que a soma dos dois tipos de inibidores anteriores.

Os inibidores mistos atuam nos polos da pilha de corrosão, deslocando o potencial de corrosão tanto na região catódica quanto na anódica. Na região anódica o inibidor misto atua de forma passiva reduzindo a penetração de íons cloreto no concreto até a superfície do aço, já na região catódica este inibidor atua de forma ativa na formação da película protetora do aço e de difícil solubilidade (UCHÔA, 2007). Para que estas atuações sejam efetivas alguns fatores devem ser considerados, e segundo Gentil (2006) alguns destes fatores são: tempo de contato, tipo de substrato, temperatura do sistema, composição do sistema, concentração do inibidor e a velocidade do fluido. Os inibidores mistos são em maioria orgânicos, como as aminas, aldeídos, colóides e polifosfatos.

2.2.4 Nitrito de Sódio

O nitrito de sódio é um composto químico de fórmula geral NaNO_2 , com a aparência de cristal de cor branca e levemente amarela com granulometria fina, solúvel em água e soluções alcalinas. Este composto revelou ser um inibidor de corrosão do aço em concreto armado devido a formação de uma camada passivadora quando em reação com íons ferrosos, e atua interferindo nas reações da região anódica, porém deve-se tomar cuidado com a utilização desta substância por estar classificada no grupo de inibidores tipo perigosos, em que a concentração abaixo da necessária para boa eficiência anticorrosiva, pode gerar corrosão localizada ou por pite (MEDEIROS et al., 2002). Pesquisas realizadas anteriormente mostram o nitrito de sódio como uma substância capaz de inibir o processo corrosivo, como mostram os trabalhos de Craig e Wood (1970), Andrade et al. (1984) e Helene (1986), aumentando assim a vida útil do elemento estrutural de edificações. Estes trabalhos constataram que o nitrito de sódio tem poder de inibição do processo corrosivo do aço no concreto, quando aplicado em teores por volta de 1% a 4%, com ação contra mecanismos de ocorrência por carbonatação ou cloretos, porém com pouca eficiência quando há ação de ambos os mecanismos corrosivos.

Como substância aplicada a água do concreto, os inibidores devem ser injetados em concentrações adequadas, para Silva (2006) o nitrito de sódio deve ser empregado em teores

por volta de 3% garantindo que a quantidade de NO_2^- seja maior que o teor máximo de íons cloretos, segundo o estudo após alguns dias de aplicação com adição de NO_2^- o ataque para ou progride após alguns dias. Porém, algumas controvérsias têm sido discutidas quanto ao uso do íon nitrito, pode oxidar para NO_3^- que quando combinado com C_3A e C_4AF diminuem a quantidade necessária de NO_2^- , para efetividade do inibidor, e os íons passivadores chegam à superfície do aço por difusão.

Alguns trabalhos anteriores obtiveram constatações interessantes quanto ao estudo de nitrito de sódio, conforme Lima (1996; 2000) o uso do NaNO_2 conferiu ao concreto um efeito plastificante, assim como a retardação do tempo de início e fim de pega, além de colateralmente diminuir a capacidade de resistência do concreto a esforços de compressão, e este último fenômeno também foi observado por Treadway e Russell (1968), e Medeiros et al (2002) constatou que quanto maior o teor de nitrito adicionado, menor era a resistência do concreto estudado, da mesma forma que para uma mesma concentração de nitrito aplicado em traços com diferentes relações a/c, houve taxa de redução da resistência do concreto em maiores relações a/c, podendo então ter ocorrido pela maior diluição do produto causado pela maior presença de água. Portanto, apesar de ter ótima eficiência como inibidor de corrosão do aço no concreto armado, uso de nitrito de sódio acarretou efeitos colaterais, sendo a diminuição da resistência do concreto o pior destes.

A dosagem da quantidade de substância inibidora nos traços de concreto apresenta algumas diferenças entre os autores de forma que obtiveram traços mais eficientes em diferentes teores de nitrito adicionado. Estudando a capacidade de inibição de corrosão por nitritos, Cánovas (1988) definiu algumas porcentagens de dosagem de acordo com a massa do cimento no traço de concreto, estes teores são utilizados por vários autores até na atualidade, considerando o grau de agressividade do ambiente, conforme o Quadro 1.

Quadro 1 - Dosagem de NaNO_2 em relação a massa do cimento

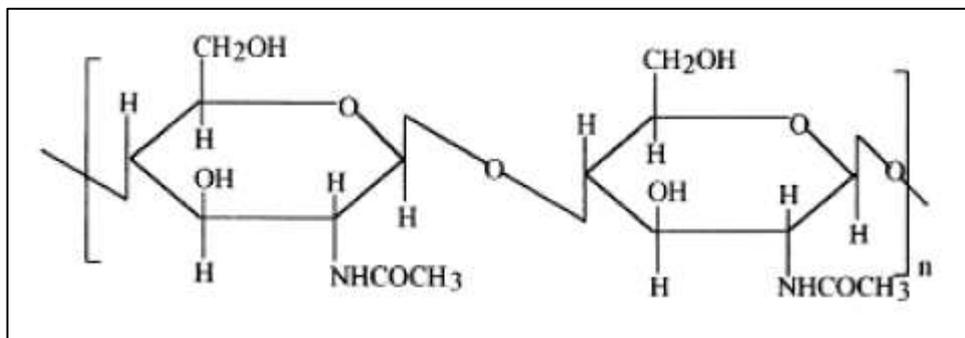
GRAU DE AGRESSIVIDADE	DOSAGEM
Pouco agressivo	1 %
Medianamente agressivo	2 %
Fortemente corrosivo	3 %
Altamente corrosivo	4%

Fonte: Cánovas (1988)

2.2.5 Quitosana

A quitosana é uma substância, biopolímero, derivado da Quitina e obtida através da desacetilação deste último, portanto orgânico com estrutura molecular como mostra a Figura 4. É um material bastante atrativo por ser de origem natural, atóxico, oriundo de compostos constituintes do exoesqueleto de crustáceos, renovável, de baixo custo para obtenção, e biodegradável possuindo vantagem ecológica. Outro fato que favorece o uso da quitina e quitosana é o fato de que as carapaças são amplamente descartadas no meio ambiente pela indústria pesqueira. Sua abundância é tanta que o descarte de carapaças de crustáceos é de cerca 100 mil toneladas por ano, que pode então ser aproveitado para outras finalidades que sejam mais eficiente. Pesquisa até conferem e confirmam o potencial do uso da quitosana na área de engenharia dos materiais, como na inibição da corrosão do aço objeto de estudo desta pesquisa, para exemplificar tem-se a pesquisa de Zheludkevich, et al. (2011) em que a quitosana tem a capacidade de formar filmes que aderem ao substrato metálico.

Figura 4 - Estrutura molecular da Quitina



Fonte: Azevedo et al (2007)

Diversas são as pesquisas que possuem a quitosana como objeto principal de estudo, que ultrapassam 400 trabalhos, abrangem áreas como as alimentícias, medicinais, cosméticas, farmácia, ciência e engenharia dos materiais. Uma de suas características mais interessante é a alta densidade de cargas positivas, e alguns fatores são fundamentais para que as propriedades químicas da quitosana sejam satisfatórias, como o grau de desacetilação e a distribuição do acetil ao longo da cadeia, por exemplo. Em suas características físicas a quitosana é sólida com uma estrutura irregular de um polímero semicristalino. Uma técnica utilizada para potencializar os efeitos deste composto, tem sido o estudo da obtenção do mesmo em estruturas de microesferas de quitosana, que tem uma maior área superficial facilitando a adsorção (AZEVEDO et al. 2007).

A utilização dos produtos da carapaça de crustáceos já foi estudada em outras pesquisas relacionadas ao concreto, como é o caso do trabalho desenvolvido por Fernandes e Montel (2017), em que foi utilizado o produto da despolimerização da quitina na tecnologia do concreto, avaliando a influência desta substância na pasta de cimento.

3 METODOLOGIA

Para obter êxito nos objetivos desta pesquisa foi empregada a seguinte metodologia, os materiais utilizados na produção de concreto convencional para amostras de corpos de prova foram caracterizados, estudando também os materiais a serem incorporados a água de amassamento (quitosana e nitrito de sódio) com a finalidade de inibir a corrosão, acelerada por ataque agressivo com cloretos, o compósito de quitosana produzido foi caracterizado com o ensaio de infravermelho e análise do teor de cinzas. Para acompanhamento da influência dos materiais adicionados ao concreto foram realizadas leituras eletroquímicas do desenvolvimento da corrosão ao longo do tempo avaliando assim a capacidade de ação dos produtos como inibidores de corrosão e como análise complementar foi realizado o ensaio de penetração de cloretos no concreto, para avaliação das interferências no concreto foram realizados ensaios no estado fresco (abatimento e tempo de pega) e endurecido (resistência à compressão axial, módulo de elasticidade, absorção e microscopia eletrônica de varredura).

3.1 Cimento

O cimento utilizado nesta pesquisa, foi do tipo Portland CP II – F 32, ou seja, cimento Portland composto por material carbonático que em sua maioria é carbonato de cálcio, com classe de resistência à compressão de 32. A fim de controlar e inibir ao máximo possíveis interferências e reações externas não previstas, este tipo de cimento foi então escolhido devido, principalmente a sua composição que não apresenta materiais alternativos como escória de alto forno e pozolana como nos outros tipos de cimento, visto que não há pesquisas sobre a reatividade da quitosana com estes compostos foi preferível eliminá-los da pesquisa.

3.2 Agregados

Os agregados utilizados nesta pesquisa foram obtidos na região de Palmas, de acordo com a NBR 7211:2009 com suas características identificadas de acordo com as respectivas normas regulamentadoras para ensaios.

Areia

A areia obtida apresentou granulometria fina. Os ensaios para a determinação das características pertinentes à dosagem foram realizados conforme preconizada pela NBR NM

248:2003, NM 52:2009 e NBR NM 26:2009 para a amostragem. Os resultados obtidos e pertinentes para o cálculo de dosagem do concreto estão expressos a seguir:

Tabela 1 - Resultado da caracterização da areia

Ítem	Valor	Unidade
Massa específica	2564	kg/m ³
Massa unitária	1520	kg/m ³
Módulo de finura	1,8	-

Fonte: Acervo do autor

Brita

Da mesma forma que a areia, a brita foi obtida na região de Palmas, de graduação 0, para que facilite a moldagem de corpos de prova que teve o obstáculo de conter barras de aço para a armadura, e foi caracterizada de acordo com a NBR 7211:2009 e NM 53:2009 para as massas específicas. Os resultados obtidos da caracterização e pertinentes ao cálculo da dosagem do concreto estão apresentados a seguir:

Tabela 2 - Resultado da caracterização da brita

Ítem	Valor	Unidade
Massa específica	2632	kg/m ³
Massa unitária	1360	kg/m ³
Diâmetro máximo	12,5	mm

Fonte: Acervo do autor

3.3 Nitrito de sódio

O inibidor obtido comercialmente empregado na pesquisa para fins comparativos com o compósito de quitosana o nitrito de sódio foi obtido comercialmente, da fabricante Casa dos Químicos, com teor de 99,30% de nitrito de sódio, quantidade de ferro de 10 ppm, cloretos a um teor de 0,005% e metais pesados a 10 ppm e forma de micropérolas. Na Figura 5 tem-se a substância nitrito de sódio obtida.

Figura 5 - nitrito de sódio



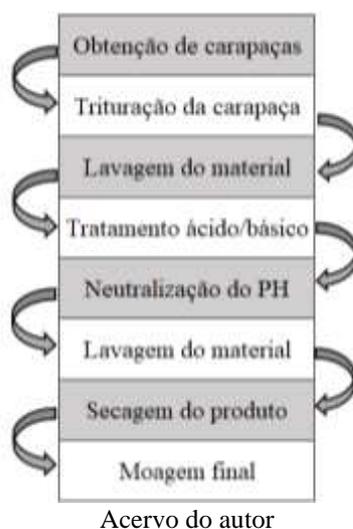
Fonte: Acervo do autor

Para fins desta pesquisa o percentual deste material adicionado no concreto foi de 3% da massa de cimento, conforme a indicação de Cánovas (1988) esta proporção é suficiente para que o produto possa agir na superfície do aço inibir a corrosão do aço, é considerada uma proporção para ambientes fortemente corrosivos, foi adotado este teor para que fosse possível avaliar melhor o desenvolvimento da corrosão, e este acontecesse de forma gradual para que fosse perceptível nas leituras eletroquímicas, outro fator determinante foi deste também ser o teor para o compósito de quitosana para fins comparativos, pois não há pesquisas o suficiente para determinar em quais teores de cada inibidor de corrosão a eficiente contra a corrosão é semelhante.

3.4 Compósito de quitosana

Segundo Bessa-Junior e Gonçalves (2013) a produção de quitosana pode ser realizada com a metodologia de desacetilação da quitina obtida a partir do exoesqueleto de crustáceos como os siris e camarões. Para este estudo o produto em questão o compósito de quitosana foi produzido no laboratório de Construção Civil e Materiais de Construção da Universidade Federal do Tocantins e no Laboratório de Engenharia de Minas do Ceulp - Ulbra, e na produção do concreto o pó obtido foi incorporado a água de amassamento. A obtenção do compósito foi constituída pelas seguintes etapas:

Figura 6 - Etapas de produção do compósito de quitosana



As carapaças utilizadas foram de caranguejo da região de Belém – PA, por intermédio do apoio da indústria pesqueira regional pela empresa “Filé do Mangue” que enviou o material para fins de estudo. Com a seleção do material este foi triturado ainda na fábrica da empresa fornecedora, como preparação o material foi lavado no laboratório de Construção Civil para retirada de impurezas mais grossas e pesado no laboratório de Materiais de Construção. Com o material devidamente lavado foi realizado tratamento ácido e básico no material com agitador mecânico por tempo pré-determinado, assim como a adição de demais componentes para tratamento durante o processo de mistura. Com o fim do procedimento de mistura foi realizada neutralização do pH do material, lavagem com água destilada e secagem por 36 horas a 45°C em estufa da biomassa obtida, até então o procedimento foi realizado na Universidade Federal do Tocantins, e para incorporação do concreto optou-se pela moagem do material em moinho de bolas tipo jarro por 25 minutos, do Laboratório de Engenharia de Minas do CEULP – Ulbra, para que tivesse melhor interação com a pasta, utilizando então o produto passante na peneira #150, a figura 7 abaixo apresenta o produto final obtido.

Figura 7 - Compósito de quitosana final



Acervo do autor

O material obtido não é em sua totalidade constituído de quitosana, apresentando um certo teor de carbonatos, formando assim não a quitosana purificada, mas um compósito deste biopolímero com carbonatos. O carbonato não deve prejudicar a ação de inibição da quitosana, mas pode potencializar o efeito inibidor, visto que segundo Freire (2005) os carbonatos são utilizados como inibidores anódicos, Gentil (2003) cita que o carbonato quando depositado homogeneamente sobre o material confere a este uma proteção contra a corrosão, o mesmo sobre os carbonatos é citado por Lemos (2009) em que indica que os carbonatos podem promover a formação de um filme protetor.

3.4.1 Infravermelho

Para melhor caracterizar a amostra obtida na fabricação de compósito de quitosana citado anteriormente foi realizado o ensaio de infravermelho que apresentou os resultados de picos de absorção de infravermelho, revelando a constituição orgânica do material estudado. Este ensaio mostrou também a semelhança da amostra utilizada nesta pesquisa com uma amostra de quitosana obtida de modo convencional, todo o procedimento foi realizado no laboratório LAPEQ – Universidade Federal do Tocantins.

3.4.2 Teor de Cinzas

Como parte da caracterização de cinzas foi realizado um ensaio de calcinação, no Laboratório de Pesquisas de Produtos Naturais, da amostra em forno mufla à uma temperatura

de 550 °C por 6 horas para que a matéria orgânica e óleos sejam retirados completamente, e analisando o material restante pode-se ter uma estimativa quantitativa mais precisa de quitosana e carbonato que constitui o composto obtido na síntese do material adicionado ao concreto. Para este ensaio foram analisadas duas amostras do mesmo produto (compósito de quitosana) para confirmação dos resultados obtidos.

3.5 Dosagem

Para a dosagem do concreto foi adotado o procedimento estabelecido pelo ACI (American Concrete Institute), com as especificações obtidas a partir da NBR 6118:2014 o fck solicitado de 25 MPa para simular um concreto com mínimo de resistência estrutural, determinação do *slump* de acordo com a NBR 8953:2015 e com abatimento de 75 mm ± 20mm. Para a caracterização dos agregados miúdo e graúdo em consequente análise dos resultados foram utilizadas instruções preconizadas na NBR 7211: 2009. Obtendo todos os parâmetros necessários e aplicando o método de dosagem determinado foi obtido um traço unitário com as proporções de cimento: areia: brita e a relação água/cimento com os seguintes valores:

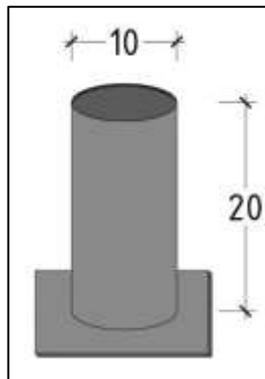
$$1:1,71:1,97 \quad 0,48$$

Foram desenvolvidos 3 traços para ensaios, um traço de referência, um traço com inibidor de corrosão de nitrito de sódio e o último traço com adição de inibidor de corrosão de quitosana, ambos na porcentagem de 3% da massa de cimento e incorporados na água de amassamento. Para estes traços foram confeccionados 15 corpos de prova cilíndricos, para ensaios de compressão, módulo de elasticidade e absorção, e 1 corpo de prova prismático para ensaios eletroquímicos.

3.6 Corpos de prova

Para cada traço foram produzidos 15 corpos de prova cilíndricos, segundo a NBR 5738:2016, com medidas de 10 cm de diâmetro da base e 20 cm de altura conforme a Figura 8, a cura foi feita submersa em tanque e estes corpos de prova foram utilizados para que sejam realizados os ensaios de resistência à compressão do concreto, módulo de elasticidade e absorção. Já os corpos de prova para os ensaios eletroquímicos, apresentam formato prismático de dimensões 10cm x 10cm x 15cm e com barras de aço, ou seja, armados, conforme Figura 9, com cobrimento conforme indicado pela norma NBR 6118:2014.

Figura 8 - Fôrma para CP's cilíndricos



Acervo do autor

Figura 9 - Fôrma para CP prismático



Acervo do autor

3.7 Ensaios nos estados fresco e endurecido

Além dos ensaios utilizados para determinar a evolução do processo corrosivo do aço no concreto armado, também foram avaliadas características do concreto, com a finalidade de analisar se a presença do inibidor de corrosão pode ocasionar em alguma alteração nas características do concreto.

3.7.1 Abatimento de tronco de cone

O abatimento de tronco de cone é um procedimento que para diversos autores mede a consistência do concreto mas não necessariamente a trabalhabilidade, segundo Neville (2016)

o ensaio com tronco de cone relaciona o abatimento do concreto com graus de classe de trabalhabilidade, desde que o abatimento seja do tipo verdadeiro, ou seja, sem presença de cisalhamento ou colapso. Para a avaliação do concreto e características visuais como coesão, foi realizado o ensaio de abatimento do tronco de cone com a utilização do cone de Abrams, ou seja, o Slump-test conforme instruções da norma NBR NM 67:1998. Para este ensaio foi utilizado:

- Um molde em forma de tronco de cone
- Uma haste metálica para adensamento do material
- Uma placa metálica para base do tronco de cone

Consistiu na moldagem do cone de Abrams em camadas, e cada camada recebeu o adensamento em 25 golpes com haste normatizada, após isto o molde foi retirado de forma vertical e retilínea sem movimentos descontrolados, e então feita a medida do abatimento do concreto com relação a sua altura de moldagem original.

3.7.2 Determinação do tempo de pega

A pega é caracterizada pelo endurecimento da pasta de cimento e ocorre pela hidratação dos compostos do cimento, que quando adequada é estabelecida pelo silicato de cálcio (NEVILLE, 2016). Neste trabalho o acompanhamento do tempo de pega foi realizado para determinar se os compostos adicionados ao concreto interferem nesta característica do estado fresco ao endurecido. A determinação da pasta para ensaio foi realizada conforme NBR NM 16606:2018 e para determinação do tempo de pega a NBR NM 16607:2018. As leituras de acompanhamento do enrijecimento da pasta foram realizadas com o aparelho de Vicat, conforme apresentado na figura 10.

Figura 10 - Ensaio para determinação do tempo de pega



Acervo do autor

3.7.3 Resistência à compressão e Módulo de Elasticidade

Para avaliação da resistência a compressão do concreto, foram rompidos 3 corpos de prova cilíndricos por idade, estudando 4 idades diferentes das amostras (3, 7, 28 e 60 dias) em prensa Quantec na Universidade Federal do Tocantins, o ensaio e análise dos resultados foram feitos de acordo com a norma NBR 5739:2018. Quanto ao módulo de elasticidade foi realizado o ensaio na mesma prensa, de acordo com a norma NBR 8522:2017, e os resultados analisados a partir do relatório gerado no ensaio. O procedimento adotado foi realizado na Universidade Federal do Tocantins, no laboratório de Materiais de Construção. As figuras 11 e 12 a seguir exemplificam os ensaios.

Figura 11 - Ensaio de Módulo de Elasticidade



Acervo do autor

Figura 12 - Ensaio de Compressão (CP rompido)



Acervo do autor

3.7.4 Microscopia eletrônica de Varredura (EDS)

Para investigação mais profunda do material de composição dos concretos foi realizado o ensaio de caracterização elementar qualitativa e análise de imagem por microscopia eletrônica de varredura na Universidade Federal do Goiás, realizado pelo Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução. O objetivo deste ensaio foi determinar os produtos obtidos da reação dos aditivos com a pasta de cimento e como estes afetaram a estrutura do concreto, foram portanto, ensaiadas amostras de concreto sem adições (referência) e com adições de quitosana e nitrito separadamente, a interpretação dos resultados foi feita a partir dos relatório recebido do laboratório.

3.7.5 Absorção de água, Índice de vazios e massa específica

Para determinação de características do concreto como a absorção, índice de vazio e massa específica foram feitos ensaios de acordo com a norma NBR 9778:2005. Estas características foram de importante determinação para a correlação com os resultados de resistência à compressão do concreto e investigação da alteração do material devido a adições de nitrito e quitosana. Para obtenção das massas para o cálculo da absorção, índice de vazios e massas específicas foram selecionados dois corpos de prova por traço de concreto estudado com idade superior a 28 dias, estas amostras foram secadas em estufas a 105°C por 72 horas e então pesadas, em seguida ficaram submersas em água por 72 horas e pesadas com a superfície seca e depois em balança hidrostática com os corpos de prova submersos. Os corpos de prova foram devidamente preparados e identificados, como mostra a figura 13 a seguir durante o procedimento de aferição do peso seco das amostras.

Figura 13 - Corpos de prova para ensaio de absorção, índice de vazios e massa específica



Acervo do autor

3.8 Aceleração da corrosão

Para aceleração do processo corrosivo foi utilizado o ataque por cloretos ao elemento de concreto com barra de aço, que foi submetido a imersão em solução de NaCl. Freire (2005) utilizou, para acelerar a corrosão na armadura dois procedimentos, um primeiro com imersão contínua do corpo de prova em solução agressiva e um segundo com um sistema de ciclo de imersão em solução por 2 dias e seguida pela secagem em câmara úmida por 5 dias, ambos em soluções agressivas com NaCl a 3%, sendo o mais efetivo o procedimento realizado com imersão contínua. Silva (2006), também utilizou imersão contínua de corpos de prova armados em solução a 3,5% de NaCl, obtendo resultados satisfatórios na aceleração da corrosão.

Nesta pesquisa foi utilizado procedimento de imersão em solução de NaCl seguido de secagem em estufa, esse modelo deve ter melhor desempenho pelo controle de entrada de ar que oferece ao corpo de prova, 5 dias de secagem e 2 dias em estufa a 40°C.

3.9 Ensaio eletroquímico

Para a determinação do potencial de corrosão, desenvolvido nos corpos de prova, foi utilizada a metodologia de medição da diferença de potencial do concreto armado partindo da verificação de pontos da armadura à um eletrodo de referência. A norma C876 – 09, da ASTM,

preconiza instruções necessárias para a realização do ensaio de medida do potencial de corrosão do aço no concreto armado segundo a diferença de potencial aferida.

Segundo Ribeiro (2010), essa metodologia de acompanhamento da corrosão do aço apresenta o defeito de não oferecer informações quantitativas, ou seja, não é possível determinar com exatidão a velocidade na qual a corrosão ocorre. E para que seja realizado o ensaio é necessária uma pilha de corrosão composta por: ânodo (onde ocorrerá a oxidação – armadura do concreto); eletrólito que transportará a corrente elétrica entre ânodo e cátodo (massa de concreto); cátodo que irá ocorrer o fenômeno de redução (eletrodo de referência); e circuito elétrico que fará a ligação metálica ânodo para cátodo.

A análise dos resultados obtidos com as medições de diferença de potenciais são relacionadas ao potencial de corrosão a depender do tipo de eletrodo de referência utilizado. A norma C876 – 09, da ASTM tem como parâmetro o eletrodo de cobre, sulfato de cobre, porém Ribeiro (2010) baseado em estudos anteriores e referências da literatura indicou relações para outros eletrodos utilizados como referência, conforme o Quadro 2.

Quadro 2 - Probabilidade de ocorrência de corrosão da armadura em função do potencial para diversos tipos de eletrodos

Tipo de eletrodo	Probabilidade de ocorrer a corrosão		
	< 10%	10% < E _c < 90%	> 90%
ENH	>0,118 V	0,118 V a -0,032 V	< -0,032 V
Cu/CUSO ₄ , Cu ²⁺	> -0,200 V	-0,200 V a -0,350 V	< -0,350 V
Hg,Hg ₂ Cl ₂ /KCl (Solução saturada)	> -0,124 V	-0,124 V a -0,274 V	< -0,274 V
Ag,AgCl/KCl (1M)	> -0,104 V	-0,104 V a -0,254 V	< -0,254 V

Fonte: Adaptado de Ribeiro (2010)

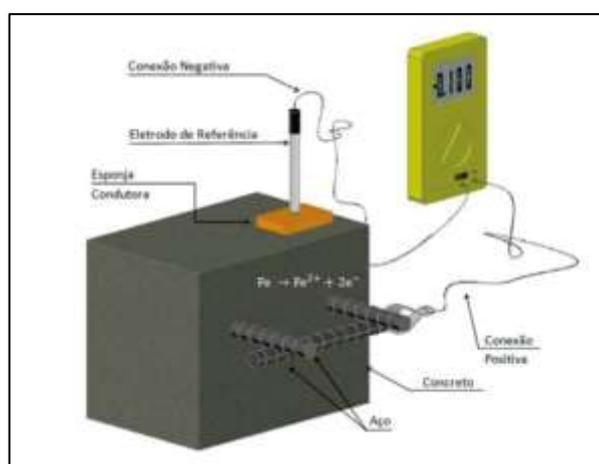
Como pode ser observado no Quadro 2 para cada eletrodo de referência utilizado existe uma correlação diferente para a determinação do potencial de corrosão do aço a partir de leituras da diferença de potencial. Em pesquisas incluindo Ribeiro (2010) o tipo de eletrodo utilizado foi o de calomelano saturado (Hg,Hg₂Cl₂/KCl), já na pesquisa feita por Theiss (2018) foi utilizado o eletrodo de cobre, sulfato de cobre, ambos obtiveram resultados satisfatórios de eficiência do sistema de ensaio eletroquímico para obtenção dos resultados, neste caso será utilizado o eletrodo de prata, cloreto de prata, pois também apresenta valores de referência para leitura de potencial de corrosão do aço no concreto e foi obtido em perfeito estado pela

Universidade Federal do Tocantins, a fabricação de qualquer outro se tornou inviável pela ausência de equipamento em tempo hábil para realizar a calibragem do componente.

Como materiais para execução deste método são utilizados:

- Eletrodo de referência (Ag,AgCl/KCl)
- Esponja
- Multímetro

Figura 14 - Configuração do circuito para determinação do potencial de corrosão



Fonte: Medeiros et al. (2017)

A disposição dos componentes foi organizada para que a medição seja feita corretamente, segundo Medeiros et al. (2017) o eletrodo deve estar em contato com o concreto através da esponja, a conexão negativa do voltímetro conectado ao eletrodo e a conexão positiva deve estar na armadura do elemento, de modo que possa ser medida a diferença de potencial, conforme mostra a Figura 14.

3.10 Análise de variância e teste de Tukey

Para realização de análise estatística dos dados obtidos com os resultados dos ensaios realizados, foi feito o tratamento dos dados para determinar se a diferença verificada preliminarmente realmente é expressiva e tende a se confirmar caso mais exemplares de cada grupo sejam estudados. Como define Larson e Farber (2010) a análise de variância (ANOVA) é um teste de hipóteses para comparação de médias de estudo para determinados grupos.

Importante entender que Anova trata os dados estatisticamente para analisar se há evidência ou não de confirmação para determinada hipótese, geralmente são trabalhadas duas hipóteses para esse teste, a hipótese nula (H_0) que indica que todas as médias estão em tendência de igualdade e a hipótese alternativa (H_a) em que pelo menos uma das médias difere das demais, essa análise é feita principalmente com avaliação do teste estatístico do fator F, sendo este a razão entre a média entre quadrados e a média dentro dos quadrados, o primeiro indica a diferença ao tratamento de cada amostra e o segundo indica a diferença dos lançamentos dentro da amostra. Se F for menor que $F_{crítico}$ então não existem evidências o suficiente para que a hipótese nula seja descartada, mas se F for maior que $F_{crítico}$ então recomenda-se rejeitar H_0 e afirmar que há diferença entre algumas ou todas as médias comparadas. (LARSON; FARBER, 2010).

Com a ferramenta de análise de dados do excel os dados de entrada foram inseridos e as resultantes foram expressas em tabela como forma mais dinâmica e de fácil entendimento, no modelo apresentado a seguir:

Tabela 3 - Modelo de apresentação do resultado de ANOVA

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos						
Dentro dos grupos						
Total						

Fonte: Acervo do autor

Onde,

SQ é a soma dos quadrados;

gl é o grau de liberdade;

MQ é a média dos quadrados;

F é o fator estatístico;

Valor-P é a probabilidade;

F-crítico é o valor máximo que F deve ter para que não seja rejeitado H_0 .

A análise de variância revela se há ou não diferença significativa entre as médias comparadas, porém não indica, em caso de diferença expressiva, quantos grupos se diferenciam e quais são estes, para aprofundar essa investigação recomenda-se análises complementares como o teste de Tukey que realiza comparações em pares entre os grupos estudados,

possibilitando identificar quais se diferenciam entre si. Neste caso o teste de Tukey também considera duas hipóteses: a nula em que não há diferença significativa entre as médias e a hipótese alternativa em que é verificada uma diferença expressiva entre os valores. Este método estabelece uma diferença mínima significativa (DMS) em função do valor de q (intervalo estudentizado) obtido em tabela, QMR (quadrado médio do resíduo), e o número de repetições para uma mesma amostra (SILVA, 2010). Para este trabalho foi adotada tabela de valores de q com confiabilidade de 95%, e o QMR foi obtido dos resultados de Anova sendo o mesmo valor do MQ dentro dos grupos. Se a diferença entre as médias dos dois grupos comparados for maior que o DMS obtido então rejeita-se a hipótese nula, se menor a hipótese nula não deve ser desconsiderada. Os resultados estão apresentados em tabela conforme modelo a seguir:

Tabela 4 - Modelo de resultados para o teste de Tukey

Teste de Tukey				
Comparação	q	DMS	Diferença	avaliação
Quitosana x Ref.				
Quitosana x Nitrito				
Ref. X Nitrito				

Fonte: Acervo do autor

Onde,

q é o valor de intervalo estudentizada;

DMS é a diferença mínima significativa;

Diferença é a subtração entre as médias de cada comparação para cada fator estudado;

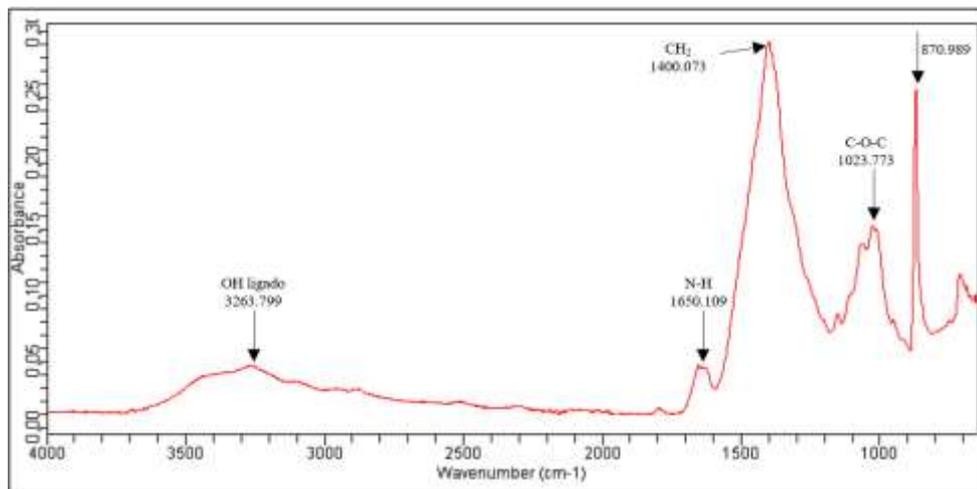
Avaliação é a análise da diferença em relação ao DMS.

4 RESULTADOS

4.1 Infravermelho

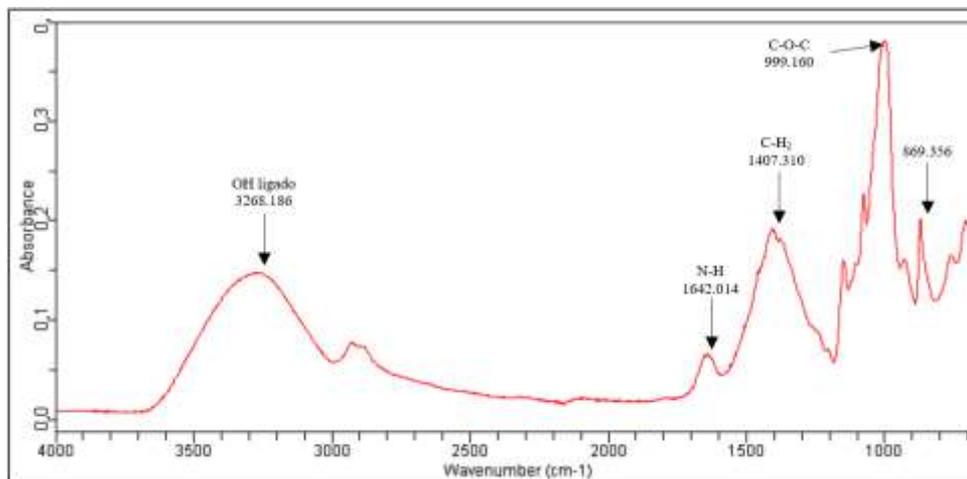
No ensaio de absorção de infravermelho, o espectro foi obtido com amostras em pó de compósito de quitosana e quitosana pura. Foram ensaiadas duas amostras, a primeira com o produto obtido em laboratório e a segunda obtida comercialmente para fins de comparação e os resultados obtidos foram interpretados com o auxílio das faixas de bandas características apresentadas por Bispo, Mansur e Mansur (2009). Os gráficos resultantes estão apresentados seguir:

Gráfico 1 - Infravermelho para Compósito de quitosana



Fonte: Acervo do autor

Gráfico 2 - Infravermelho para quitosana pura



Fonte: Acervo do autor

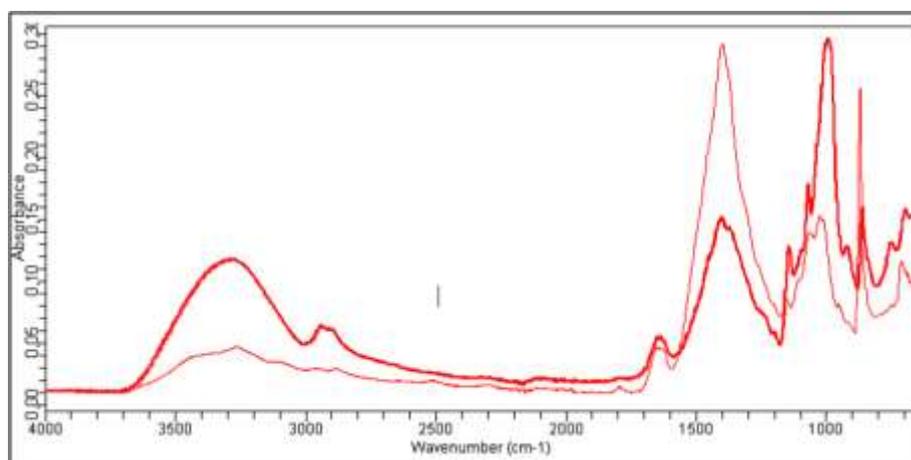
Quadro 3 - Grupos característicos no infravermelho para quitosana

Material	Bandas (cm ⁻¹)	Grupos Associados
Quitosana	3570-3200	OH ligado: v
Quitosana	2955-2845	C-H (assimétrico): v
Quitosana	2878	C-H v (simétrico):
Quitosana	1658-1630	N-H: δ
Quitosana	1570-1515	N-H: δ
Quitosana	1465 e 1423	O-H: δ e CH ₂ (tesoura)
Quitosana	1406	- CH ₂ (C=O)
Quitosana	1340-1250 e 1379	C-N (terciária): δ
Quitosana	1321	C-N (primária): v
Quitosana	1260	C-N (secundária): v
Quitosana	1154 e 896	C-O-C (estrutura sacarídea- β): v
Quitosana	890	C-N: v e C-C: v

Fonte: Costa e Mansur (2007); Skoog, West e Holler (2002) *apud* Bispo, Mansur e Mansur (2009)

A tabela acima mostra as faixas de banda para quitosana, utilizada para auxílio da interpretação dos picos de espectros obtidos para os materiais analisados. Observa-se nos gráficos apresentados acima que houve picos semelhantes entre o composto obtido em laboratório e a quitosana pura. Com indicação de absorção em faixas que indicam alguns pontos como o OH associado pode ser resultante da associação polimérica, os picos na faixa amina o que é esperado para a amostra de quitosana convencional, também entre 1154 e 896 indicando a estrutura sacarídea, já as absorções entre 1340 e 1250, segundo Bispo, Mansur e Mansur (2009) indicam estiramento C-N no carbono 2 do anel glicopiranosídeo. A seguir é apresentado a sobreposição entre os espectros dos materiais estudados para melhor visualização da comparação.

Gráfico 3 - Comparação entre composto de quitosana e quitosana pura



(Linha mais grossa representa quitosana pura e a linha mais fina o composto obtido em laboratório)

Fonte: Acervo do autor

A linha mais grossa representa a quitosana pura obtida comercialmente e a linha mais fina indica o material obtido na síntese realizada em laboratório para esta pesquisa, observa-se que os picos ocorrem de forma nas mesmas regiões com diferença da intensidade de absorções, mas ainda assim revela que o material obtido é semelhante ao esperado, a quitosana.

4.2 Teor de cinzas

O ensaio de teor de cinzas, obtidas a partir da calcinação do material a 550°C por 6 horas, permite estimar uma quantidade de material carbonatos presente na amostra. Pois com a queima a esta temperatura é retirado orgânicos da massa da quitina (substância anterior a quitosana). Os resultados estão apresentados a seguir:

Tabela 5 - Resultado de teor de cinzas do compósito de quitosana

Amostra	Teor de cinzas
Q1	72,16%
Q2	73,00%
Média	72,58%

Fonte: Acervo do autor

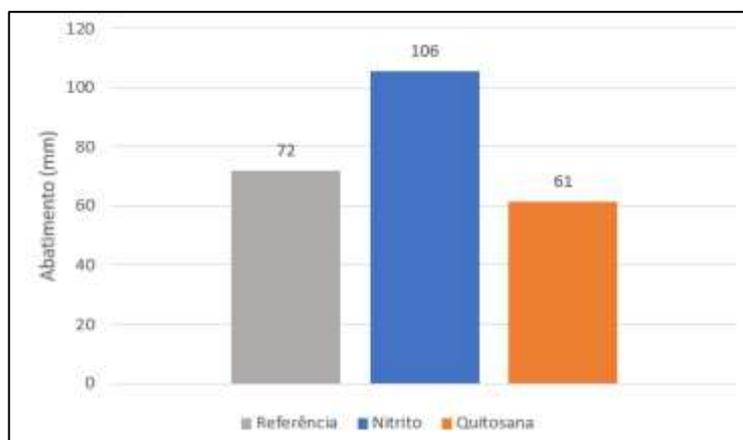
Analisando os resultados obtidos com a calcinação da amostra do compósito de quitosana pode-se perceber que há alto valor de cinzas, revelando então a composição do produto obtido em aproximadamente 72,58% de carbonatos e 27,42% de quitosana. Apesar do alto valor de carbonatos entende-se que este não deve prejudicar o concreto e a função de inibição de corrosão, visto que há na literatura fontes que indicam este material como possível inibidor de corrosão do aço, como cita Freire (2005), logo este componente pode até mesmo alavancar o efeito do compósito combinando-se ao da quitosana.

4.3 Abatimento

Durante a produção do concreto, após todos os componentes devidamente misturados, foi realizado o ensaio no estado fresco para comparar o parâmetro de consistência do concreto, desta forma o ensaio mais comum é a aferição do abatimento do tronco de cone, conforme a norma NM 67:1997. Este procedimento foi executado para todos os três tipos de concretos

estudados, com medição de três pontos de abatimento para então utilizar a média como resultado final, sendo seus valores expostos no gráfico a seguir.

Gráfico 4 - Abatimento do tronco de cone



Fonte: Acervo do autor

Pode-se perceber que houve diferença nos respectivos abatimentos apresentados acima, o concreto sem adições apresentou resultados dentro do projetado durante a dosagem com valor de $75 \text{ mm} \pm 20 \text{ mm}$, a amostra com presença de nitrito apresentou um abatimento maior, caracterizando um efeito plastificante visto que a única alteração entre os traços são as suas adições especiais, os demais componentes foram preservados na mesma proporção. Já o concreto com adição de quitosana teve uma diminuição do valor de abatimento apesar de próximo ao concreto referência, para investigar se essas diferenças são realmente expressivas os dados foram tratados com análise de variância. Os resultados estão apresentados na tabela seguinte.

Tabela 6 - Resultado de ANOVA para ensaio do abatimento de tronco de cone

Abatimento						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	3212,667	2	1606,333	53,74349	0,000148	5,143253
Dentro dos grupos	179,3333	6	29,88889			
Total	3392	8				

Fonte: Acervo do autor

Com os valores obtidos verifica-se que o valor do fator *F* (coluna 5) é maior que o $F_{\text{crítico}}$ (coluna 7), desta forma há uma diferença significativa entre os valores de abatimento em

pelo menos um par de comparação das amostras estudadas, para identificar quais são foi realizado o teste de Tukey que esclarece, de forma simples e rigorosa, onde se localizam as diferenças estatisticamente confirmadas. Os resultados deste teste estão apresentados na tabela abaixo.

Tabela 7 - Resultado do teste de Tukey para abatimento do tronco de cone

Abatimento				
Comparação	q	DMS	Diferença	avaliação
Quitosana x Ref.	4,34	13,70	10,67	<DMS
Quitosana x Nitrito			44,33	>DMS
Ref. X Nitrito			33,67	>DMS

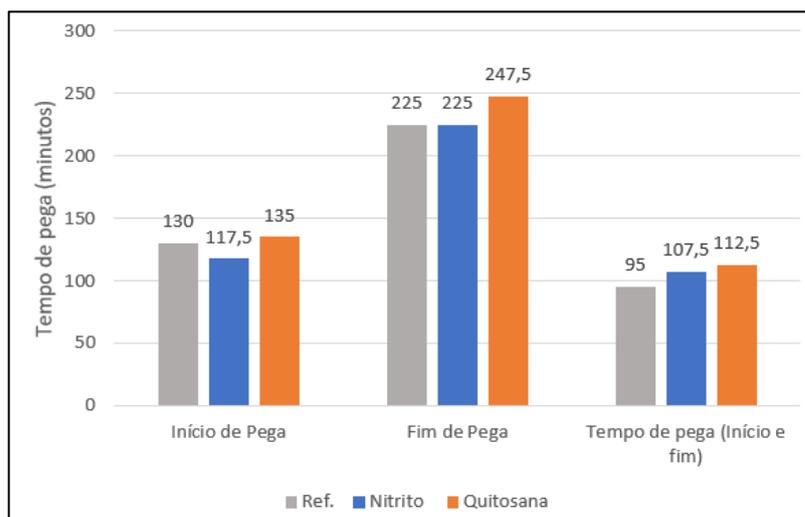
Fonte: Acervo do autor

Avaliando os resultados de comparação entre diferença de médias com a diferença média mínima para esta análise estatística, observa-se que o abatimento do nitrito quando comparado com os demais traços apresenta diferença de médias >DMS, desta forma é confirmado que o valor do abatimento desta amostra é realmente maior que as demais, de forma análoga a comparação do abatimento da amostra com quitosana e referência, revela que a aparente diferença não é estatisticamente significativa para estes dois concretos. Portanto a adição de nitrito de sódio ao concreto conferiu menor consistência ao material no estado fresco, ou seja, um efeito plastificante, como também foi verificado por Lima (1996;2000) citado no referencial deste trabalho, confirmando as previsões do projeto de pesquisa pela literatura.

4.4 Tempo de Pega

Para determinação do tempo de pega foram ensaiados 2 exemplares de cada uma das 3 amostras estudadas, conforme orientações de procedimento da norma NM65:2002. Os resultados obtidos estão apresentados no gráfico a seguir.

Gráfico 5 - Tempo de Pega



Fonte: Acervo do autor

Observado preliminarmente os resultados obtidos, verifica-se que para o tempo de início de pega foi retardado em média 5 minutos para o compósito de quitosana e acelerado 2,5 minutos com o nitrito quando comparada a amostra sem adições, ocorre também influência ao tempo de fim de pega em que a amostra com quitosana estendeu o tempo em 21,5 minutos para finalizar e a pasta com nitrito se manteve, em média, igual ao referência. Porém os valores registrados encontram-se muito próximos e para verificar se há realmente uma diferença significativa entre os tempos registrados para início e fim de pega com a análise de variância (ANOVA), os resultados então estão apresentados na tabela a seguir.

Tabela 8 - Resultados de ANOVA para tempos de início e fim de pega

Início de Pega						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	325	2	162,5	4,333333	0,130395	9,552094
Dentro dos grupos	112,5	3	37,5			
Total	437,5	5				
Fim de Pega						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	675	2	337,5	1,8	0,306454	9,552094
Dentro dos grupos	562,5	3	187,5			
Total	1237,5	5				

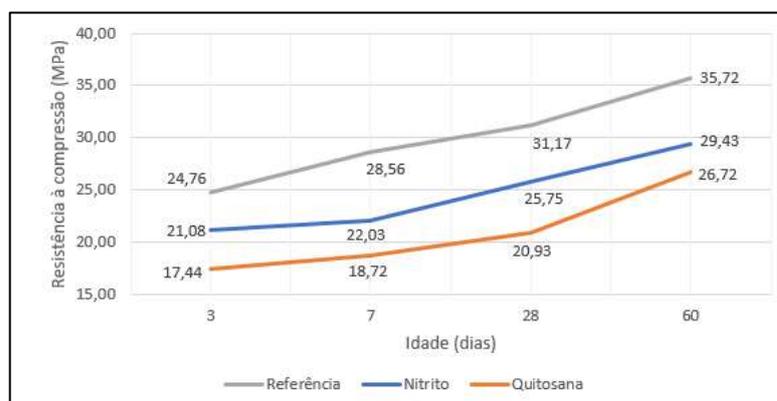
Fonte: Acervo do autor

Pode-se constatar com os resultados de ANOVA, principalmente avaliando o fator F, que o valor de F é bem menor que o $F_{\text{crítico}}$, tanto para o tempo de início quanto para o fim de pega, portanto conclui-se que não há diferença significativa entre os valores obtidos para os três tipos de amostra estudadas em cada um dos quesitos observados, então não houve influência nesta característica para qualquer uma das adições estudadas.

4.5 Resistência à Compressão

Para determinação da resistência à compressão dos traços de concreto estudados, foi realizado ensaio de compressão de corpos cilíndricos com dimensões de 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura nas idades de 3, 7, 28 e 60 dias, sendo ensaiado 3 CP's por idade de cada traço, durante esse tempo as amostras foram armazenadas submersas em tanque para o cumprimento do processo de cura. Os resultados estão apresentados no gráfico:

Gráfico 6 - Resistência à compressão em diferentes idades do concreto



Fonte: Acervo do autor

Os valores apresentados no gráfico acima representam as médias dos corpos de prova rompidos em cada idade para determinado concreto estudado, e analisando os resultados é perceptível a diferença entre as resistências de cada traço, de forma que os que apresentam adições de nitrito e quitosana sempre se mantêm abaixo do traço utilizado como referência, sendo ainda o traço com quitosana apresentando o menor desempenho nesta característica em todas as idades e o que tem presença de nitrito um desempenho intermediário entre os resultados obtidos evidenciando que, aparentemente, não há relação com o abatimento de tronco de cone obtido, indicando que a cinética de endurecimento é diferente e pode não refletir o comportamento de resistência à compressão.

Importante identificar que em alguns pontos as resistências obtidas com as amostras de diferentes aditivos se aproximaram, essas aproximações podem ser tais que podem não apresentar diferenças significativas entre alguns dos resultados, então para melhor investigação e análise dos dados foi realizado o tratamento de forma estatística com a Análise de Variância (ANOVA) e detectando se há diferença significativa entre os resultados obtidos para os três componentes estudados foi dado continuidade no tratamento estatístico com o Teste de Tukey que revela se a diferença existe entre todos os tipos de amostra ou apenas entre determinado par. A seguir estão apresentados os resultados de ANOVA para cada idade.

Tabela 9 - Resultados de ANOVA para ensaios de compressão

3 dias						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	80,3744	2	40,1872	15,7129	0,0041	5,1433
Dentro dos grupos	15,3456	6	2,5576			
Total	95,72	8				
7 dias						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	150,2044	2	75,1022	11,7594	0,0084	5,1433
Dentro dos grupos	38,3194	6	6,3866			
Total	188,5238	8				
28 dias						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	157,6673	2	78,8336	46,9854	0,0002	5,1433
Dentro dos grupos	10,0670	6	1,6778			
Total	167,7343	8				
60 dias						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	127,8063	2	63,9031	27,3181	0,0010	5,1433
Dentro dos grupos	14,0353	6	2,3392			
Total	141,8416	8				

Fonte: Acervo do autor

Como verificado nos resultados acima apresentados, em todos as idades o fator F foi maior que o $F_{\text{crítico}}$, segundo o método de análise de variância apresentado, isto significa que há pelo menos um par de diferença significativa nos resultados dos ensaios entre os concretos com diferentes adições. Para melhor verificar em quais grupos há significância foi feito o tratamento

de dados em comparação de pares pelo teste de Tukey, os resultados estão apresentados a seguir.

Tabela 10 - Resultados do teste de Tukey para ensaio de compressão

3 dias				
COMPARAÇÃO	q	DMS	DIFERENÇA	AVALIAÇÃO
Quitosana x Ref.	4,34	4,01	7,32	>DMS
Quitosana x Nitrito			3,64	<DMS
Ref. X Nitrito			3,68	<DMS
7 dias				
COMPARAÇÃO	q	DMS	DIFERENÇA	AVALIAÇÃO
Quitosana x Ref.	4,34	6,33	9,83	>DMS
Quitosana x Nitrito			3,31	<DMS
Ref. X Nitrito			6,52	>DMS
28 dias				
COMPARAÇÃO	q	DMS	DIFERENÇA	AVALIAÇÃO
Quitosana x Ref.	4,34	3,25	10,25	>DMS
Quitosana x Nitrito			4,83	>DMS
Ref. X Nitrito			5,42	>DMS
60 dias				
COMPARAÇÃO	q	DMS	DIFERENÇA	AVALIAÇÃO
Quitosana x Ref.	4,34	3,83	9,00	>DMS
Quitosana x Nitrito			2,71	<DMS
Ref. X Nitrito			6,29	>DMS

Fonte: Acervo do autor

Interpretando os resultados do teste de Tukey tem-se que em todos os casos em que a diferença de médias foi maior que a Diferença Mínima Significativa (DMS) então há nesta comparação uma diferença realmente expressiva. Para a idade de 3 dias houve diferença entre as resistências encontradas apenas no caso do traço referência e quitosana. No 7° e 60° dia apenas o traço sem adições apresentou distinção dos outros dois, mas os resultados de compressão aos 28 dias foram efetivamente diferentes entre si para todos os 3 traços. Revelando, portanto, que nas idades finais as adições de nitrito e quitosana afetaram a resistência à compressão do concreto, diminuindo seus valores. Quanto ao uso do nitrito de sódio no concreto, era esperado que a resistência diminuísse em relação ao concreto sem adições, como também foi constatado por Treadway e Russell (1968) e por Medeiros et al (2002).

4.6 Absorção, índice de vazios e massa específica

Foram ensaiados 2 corpos de prova para cada tipo de amostra, com as dimensões de 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura, portanto, executando as etapas de secagem e imersão em água por 72 horas cada, foram aferidas as massas após cada procedimento, sendo após a imersão medida as massas das amostras com superfície seca e submersa em água. A média dos resultados obtidos estão apresentados na tabela abaixo.

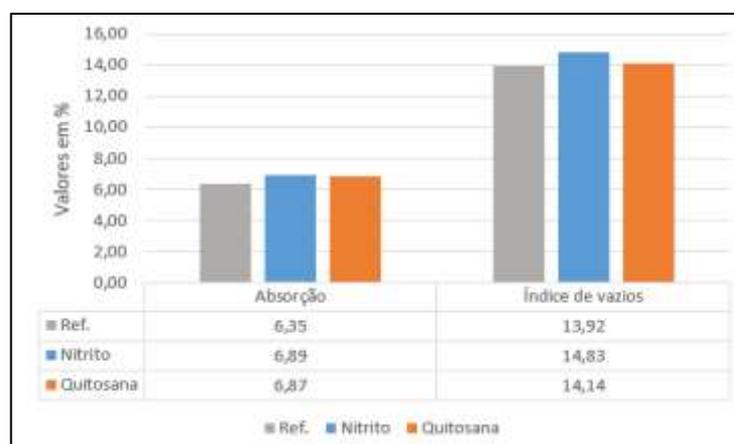
Tabela 11 - Massas dos corpos de prova

Amostra	Massa dos Cp's (g)		
	Seco	Saturado	Submerso
Ref.	3415,90	3632,65	2075,80
Nitrito	3306,00	3533,80	1997,60
Quitosana	3184,25	3403,15	1855,55

Fonte: Acervo do autor

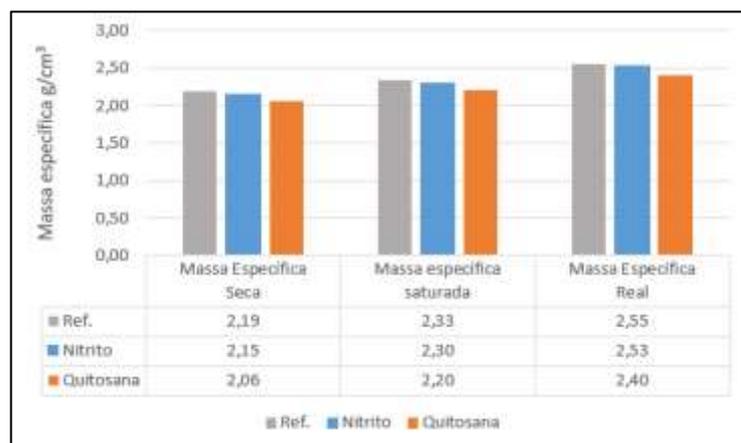
Utilizando as fórmulas indicadas na norma NBR 9778:2005, foram obtidos os valores de absorção, índice de vazios e massas específicas, conforme mostrado nos gráficos a seguir.

Gráfico 7 - Absorção e índice de vazios dos corpos de prova



Fonte: Acervo do autor

Gráfico 8 - Massas específicas dos corpos de prova



Fonte: Acervo do autor

Analisando os resultados obtidos neste ensaio pode-se perceber que quanto a absorção de água o traço com nitrito obteve o maior valor, o que se revela coerente com o índice de vazios deste concreto que também foi maior que o dos demais, apesar de apresentar valores próximos ao do concreto com adição de quitosana. Já analisando a massa específica, principalmente a real, tem-se que o concreto referência é mais denso, seguido da amostra com adição de nitrito e quitosana, respectivamente, estes valores podem revelar uma relação entre a massa específica e a resistência dos materiais, visto que o concreto sem adições obteve maior resistência à compressão, seguido do nitrito e quitosana.

Porém os valores obtidos em todos os resultados deste tópico aparentam ser muito próximos, então a Análise de variância mostrará se esses valores realmente tem uma diferença significativa ou podem ser consideradas estatisticamente iguais, para esse teste foi considerado 95% de confiança de confirmação com os resultados apresentados a seguir:

Tabela 12 - Resultado de ANOVA para absorção, índice de vazios e massa específica

Absorção						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,385145739	2	0,192573	66,05032	0,003309	9,552094
Dentro dos grupos	0,008746643	3	0,002916			
Total	0,393892382	5				
Índice de vazios						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,892595369	2	0,446298	70,79865	0,002988	9,552094
Dentro dos grupos	0,01891128	3	0,006304			
Total	0,91150665	5				
Massa Específica Seca						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,01957614	2	0,009788	331,9328	0,000302	9,552094
Dentro dos grupos	8,84643E-05	3	2,95E-05			
Total	0,019664604	5				
Massa Específica Saturada						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,019613958	2	0,009807	436,819	0,0002	9,552094
Dentro dos grupos	6,73527E-05	3	2,25E-05			
Total	0,019681311	5				
Massa Específica Real						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,027141794	2	0,013571	696,1441	9,97E-05	9,552094
Dentro dos grupos	5,84831E-05	3	1,95E-05			
Total	0,027200277	5				

Fonte: Acervo do autor

Observando os valores da 5ª e 7ª coluna, pode-se perceber que em todos os casos $F > F_{\text{crítico}}$, desta forma no mínimo um par dos três tipos de concreto estudados estão efetivamente diferenciados entre si. Então para obter a análise mais conclusiva foi feito o teste de Tukey comparando cada um dos tipos de amostra como forma complementar do procedimento de ANOVA, como mostrado abaixo.

Tabela 13 - Resultado do teste de Tukey para absorção, índice de vazios e massa específica

Absorção				
Comparação	q	DMS	Diferença	avaliação
Quitosana x Ref.	4,5	0,17	0,53	>DMS
Quitosana x Nitrito			0,02	<DMS
Ref. X Nitrito			0,55	>DMS
Índice de vazios				
Comparação	q	DMS	Diferença	avaliação
Quitosana x Ref.	4,5	0,25	0,22	<DMS
Quitosana x Nitrito			0,68	>DMS
Ref. X Nitrito			0,91	>DMS
Massa Específica Seca				
Comparação	q	DMS	Diferença	avaliação
Quitosana x Ref.	4,5	0,02	0,14	>DMS
Quitosana x Nitrito			0,09	>DMS
Ref. X Nitrito			0,04	>DMS
Massa Específica Saturada				
Comparação	q	DMS	Diferença	avaliação
Quitosana x Ref.	4,5	0,02	0,13	>DMS
Quitosana x Nitrito			0,10	>DMS
Ref. X Nitrito			0,03	>DMS
Massa Específica Real				
Comparação	q	DMS	Diferença	avaliação
Quitosana x Ref.	4,5	0,01	0,15	>DMS
Quitosana x Nitrito			0,13	>DMS
Ref. X Nitrito			0,02	>DMS

Fonte: Acervo do autor

Interpretando os resultados deste último teste, os valores de diferença maiores que o DMS indica a presença de uma diferença expressiva entre os resultados, portanto para cada característica temos o seguinte:

- Quanto a absorção, o valor do concreto referência tem real significância quanto a ser menor que as demais amostras, e os concretos com nitrito e quitosana podem ser considerados com absorção igual estatisticamente.
- Quanto ao índice de vazios a amostra sem adições é considerada igual ao concreto com adição de quitosana, desta forma o concreto com nitrito difere destes, sendo efetivamente maior. Este resultado revela também que o índice de vazios não teve relação direta com a resistência à compressão dos concretos, como geralmente ocorre, pois se assim fosse o concreto com compósito de quitosana e o referência teriam resultados também semelhantes, o que não

ocorreu pois o concreto com composto teve um desempenho menor que todos os traços estudados.

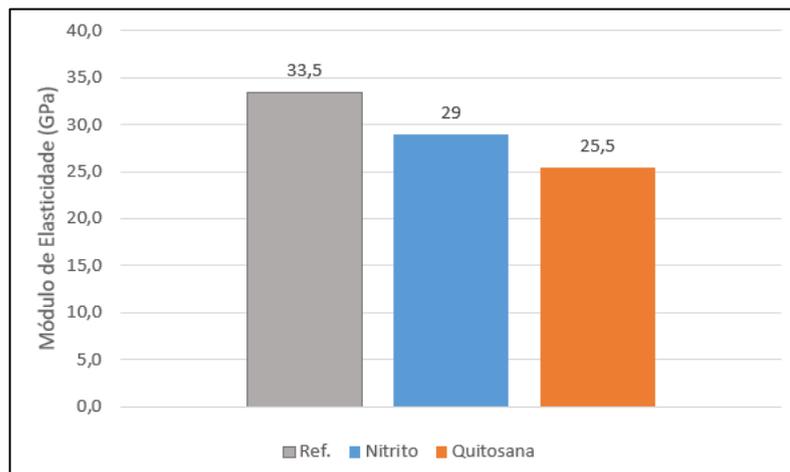
- Quanto as massas específicas, o teste mostrou que para cada amostra, todas diferem entre si, desta forma o resultado apresentado no gráfico 3 representa a realidade, ou seja, o concreto referência tem maior massa específica seguido das amostras com nitrito e quitosana, respectivamente.

Indicando que a adição de nitrito aparentemente influencia na absorção de água, índice de vazios e massa específica do concreto, já a quitosana também influencia nessas características com exceção do índice de vazios que estatisticamente é igual ao concreto referência.

4.7 Módulo de Elasticidade

Para a determinação do módulo de elasticidade foram ensaiados 3 corpos de prova com 28 dias de idade para cada traço estudado em prensa hidráulica de acordo com o preconizado na norma NBR 8522:2017, e a média dos resultados estão apresentado no gráfico abaixo.

Gráfico 9 - Resultados do Módulo de Elasticidade



Fonte: Acervo do autor

Percebe-se que as amostras de concreto com adições tiveram redução no módulo de elasticidade quando comparado ao concreto referência. O concreto com nitrito teve uma redução média de 4,5 GPa e a amostra com quitosana com redução de 8 GPa. Realizando uma análise de variância para entender se estas diferenças são realmente significativas, obteve-se o resultado de ANOVA apresentado a seguir.

Tabela 14 - Resultado de ANOVA para módulo de elasticidade

Módulo de Elasticidade						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	43,14333	2	21,57167	14,69126	0,028198	9,552094
Dentro dos grupos	4,405	3	1,468333			
Total	47,54833	5				

Fonte: Acervo do autor

Verifica-se então que o resultado de ANOVA apresentou o valor de F maior que $F_{\text{crítico}}$, portanto há diferença significativa entre ao menos um par de amostras. Para identificar com mais precisão foi realizado o teste de Tukey comparando as combinações em pares dos 3 tipos de amostras estudadas, o resultado obtido está apresentado na tabela a seguir.

Tabela 15 - Resultado do teste de Tukey para Módulo de Elasticidade

Módulo de Elasticidade				
Comparação	q	DMS	Diferença	avaliação
Quitosana x Ref.	5,91	4,13	8,00	>DMS
Quitosana x Nitrito			3,53	<DMS
Ref. X Nitrito			4,47	>DMS

Fonte: Acervo do autor

Os resultados da tabela acima mostram que na comparação entre as amostras referência x quitosana e nitrito x referência apresentam diferença significativa, pois a diferença entre suas médias é maior que a diferença mínima significativa, ou seja o módulo de elasticidade do concreto referência é realmente o maior e este resultado tende a se confirmar estatisticamente, indicando a influência das adições de nitrito e quitosana no concreto.

4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS

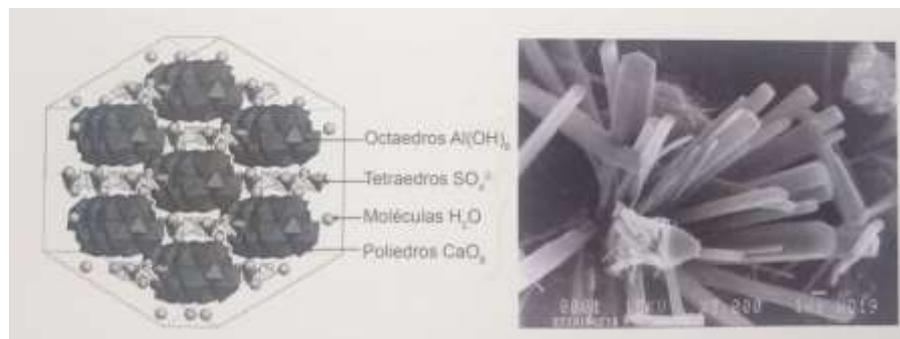
A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada no laboratório multiusuário de microscopia de alta resolução – LabMic da Universidade Federal do Goiás – UFG. Este procedimento gerou fotomicrografias das amostras de concreto com nitrito de sódio, composto de quitosana e concreto sem adições para referência dos demais.

Os compostos observados neste ensaio são relativos aos compostos hidratados do cimento, pois o material foi misturado a água para produção do concreto, esse processo de

hidratação obedece às leis da termodinâmica e cinética. Na hidratação do cimento a solução tende a supersaturar na dissolução das fases anidras e as fases menos saturadas e insolúveis irão naturalmente precipitar. (NONAT, 2014)

Neste trabalho, foram identificadas os principais produtos de hidratação do cimento, como os hidratados de silicato de cálcio, como no caso do silicato tricálcico (C_3S em notação cimentícia), segundo Nonat (2014), ao entrar em contato com água o C_3S se dissolve e a solução supersatura em relação a um hidrato o C-S-H, ou hidrosilicato de cálcio. Também segundo Nonat (2014) como a proporção de cálcio se torna maior que a de silício ocorre a supersaturação em relação ao hidróxido de cálcio, ocorrendo mais uma precipitação na forma de portlandita (hidróxido de cálcio cristalino). Outro importante componente hidratado do concreto é a etringita, formada quando a solução apresenta Ca^{+2} , Al^{+3} , OH^- e SO_4^{2-} , desta forma a parte menos solúvel é o trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita ou $C_6AS_3H_{32}$ em notação cimentícia). A seguir estão apresentadas as estruturas dos hidratados conforme litetatura.

Figura 15 - A esquerda a estrutura cristalina da etringita e a direita a imagem em MEV dos cristais de etringita



Fonte: Nonat (2014)

Figura 16 - Morfologia do C-S-H



Fonte: Nonat (2014)

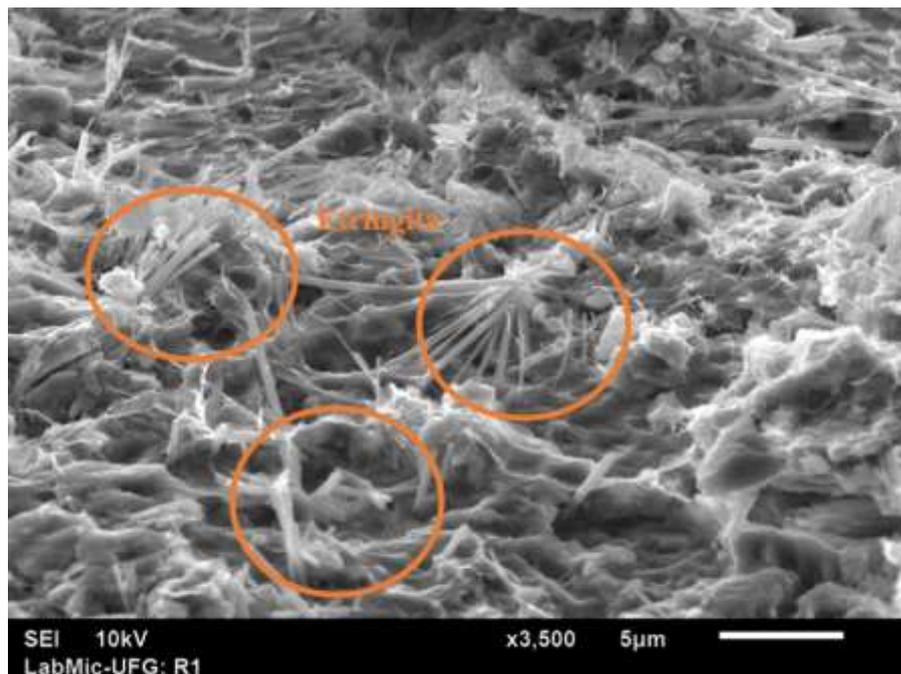
Figura 17 - Morfologia da estrutura hexagonal da portlandita



Fonte: Nonat (2014)

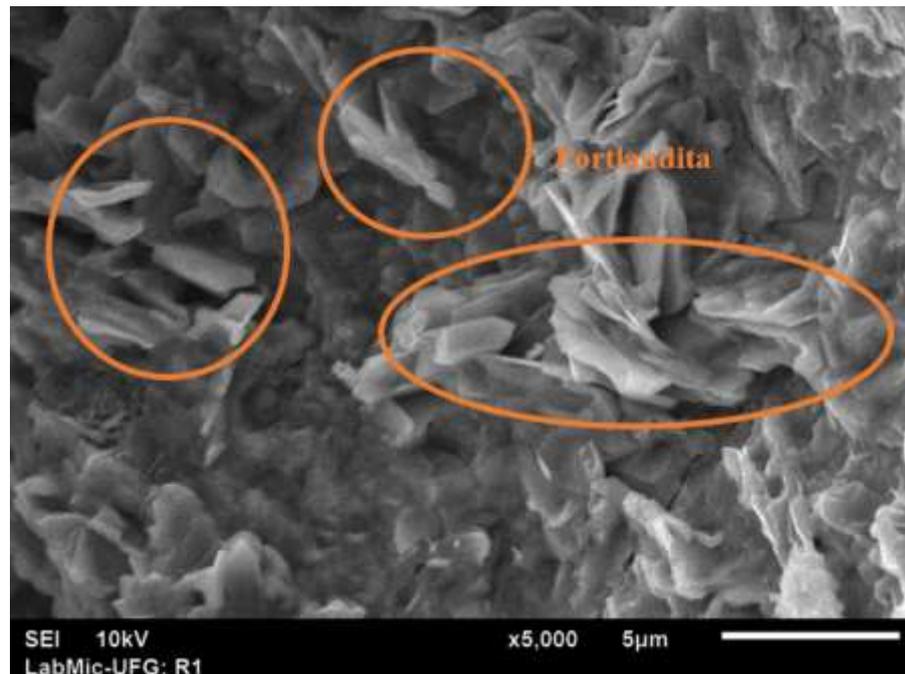
O concreto estudado nesta pesquisa apresentava idade superior a 60 dias no período do ensaio e foi possível observar a microestrutura geral do material e seus produtos do processo de hidratação da pasta de cimento, além de imagens foi analisado também a composição química das amostras para melhor detectar possíveis diferenças entre os materiais de diferentes adições. As amostras de concreto sem adição de inibidores analisadas por MEV apresentam as seguintes imagens:

Figura 18 - Formação de Etringita



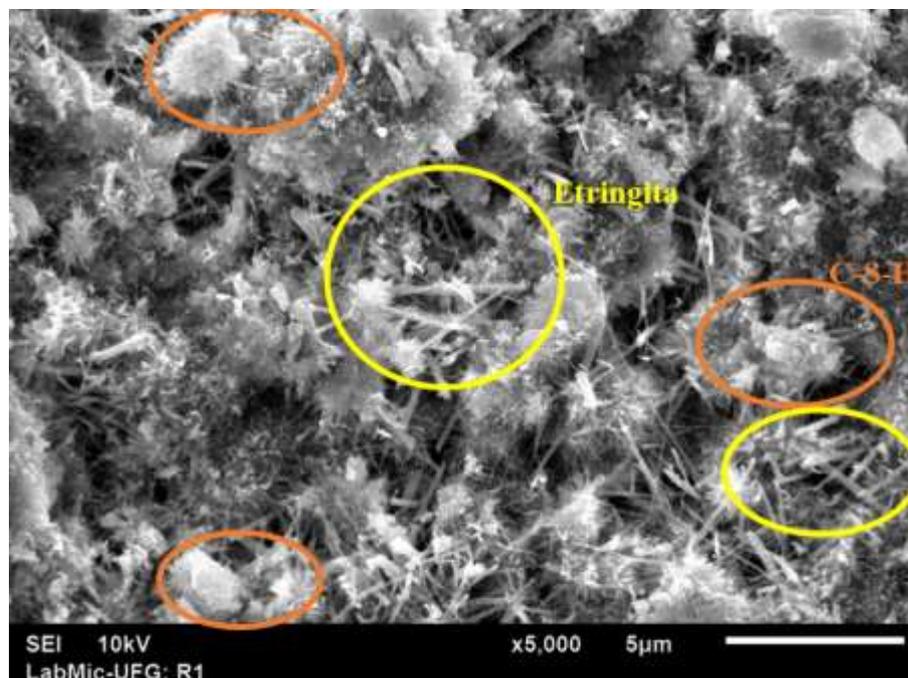
Fonte: Acervo do autor

Figura 19 - Formação de Portlandita



Fonte: Acervo do autor

Figura 20 - Formação de etringita e C-S-H



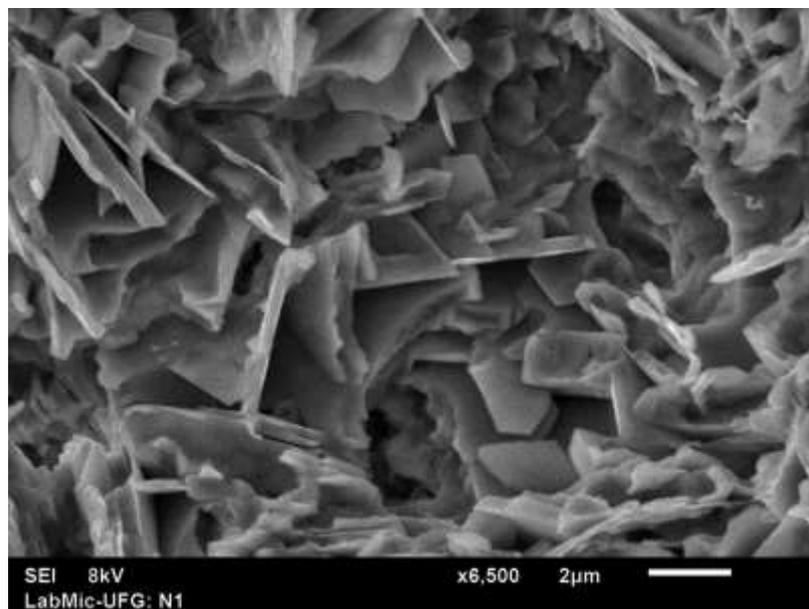
Fonte: Acervo do autor

Observou-se na figura 18 e 20 a cristais com forma típica do trissulfoaluminato de cálcio hidratado, a etringita, na forma acircular formadas na pasta, e a análise química revelou a presença de cálcio e alumínio reforçando a interpretação realizada, ainda na figura 20 verifica-

se a formação de cristais de hidrosilicato de cálcio, o C-S-H por notação cimentícia. E na figura 19 é mostrado o hidróxido de cálcio precipitado na forma de portlandita, percebe-se também sua forma hexagonal comumente apresentada na literatura. A composição dessa amostra se mostrou típica e coerente com a literatura como o esperado para o concreto do tipo referência para os demais.

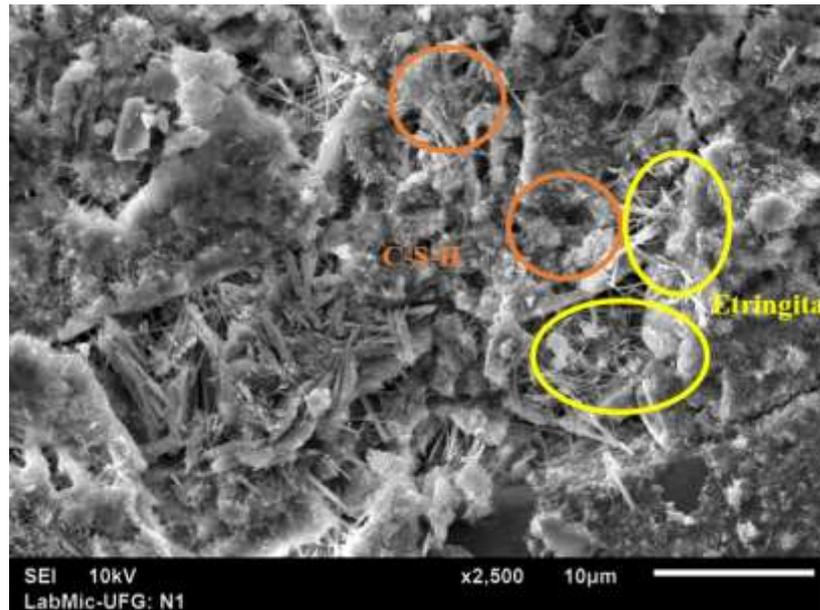
As amostras de concreto com adição de nitrito de sódio analisadas por MEV apresentam as seguintes imagens:

Figura 21 - Formação de portlandita



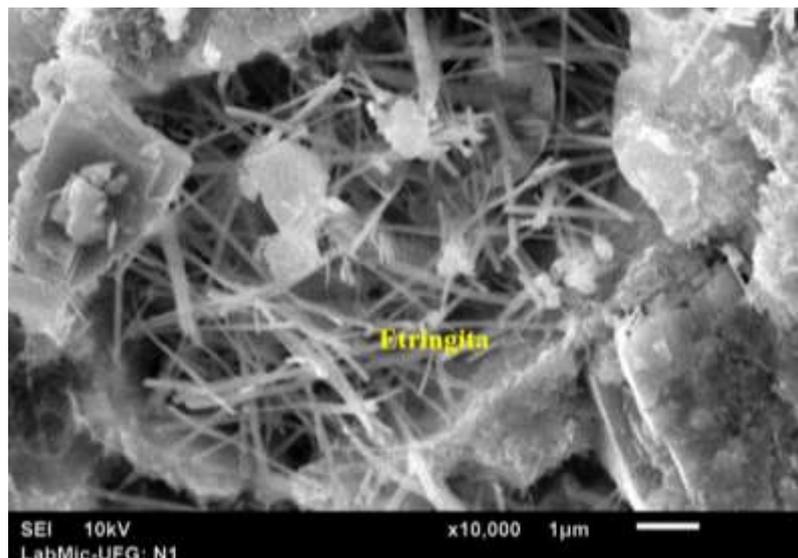
Fonte: Acervo do autor

Figura 22 - Formação de etringita e C-S-H



Fonte: Acervo do autor

Figura 23 - Formação de etringita

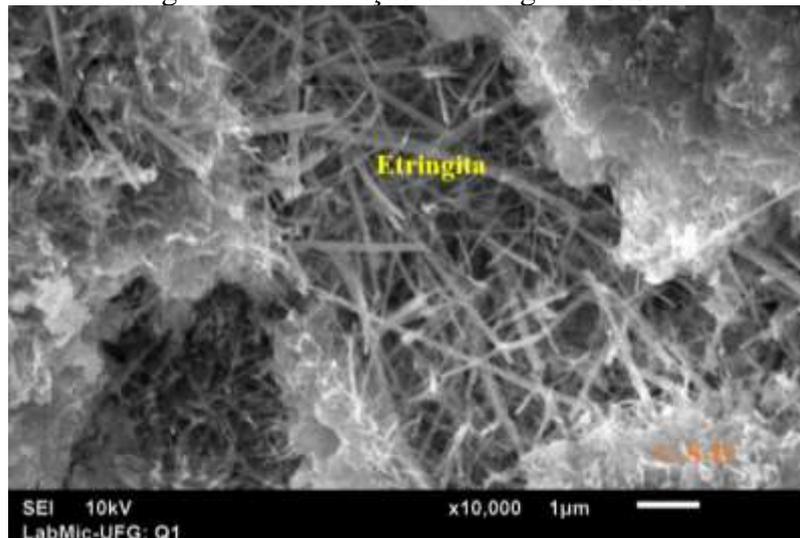


Fonte: Acervo do autor

Verifica-se na figura 21 a presença de portlandita formada em sua estrutura hexagonal acumulada dentro de um poro, na figura 22 há presença de etringita em formação normal e C-S-H em estrutura acumuladas formando flocos. E na figura 23 também percebe-se a formação de etringita, preliminarmente não foi observada diferença na estrutura dessa amostra com adição de nitrito de sódio, porém na análise de composição foi detectado a presença de sódio acima da média, indicando a presença do aditivo usado na produção deste concreto.

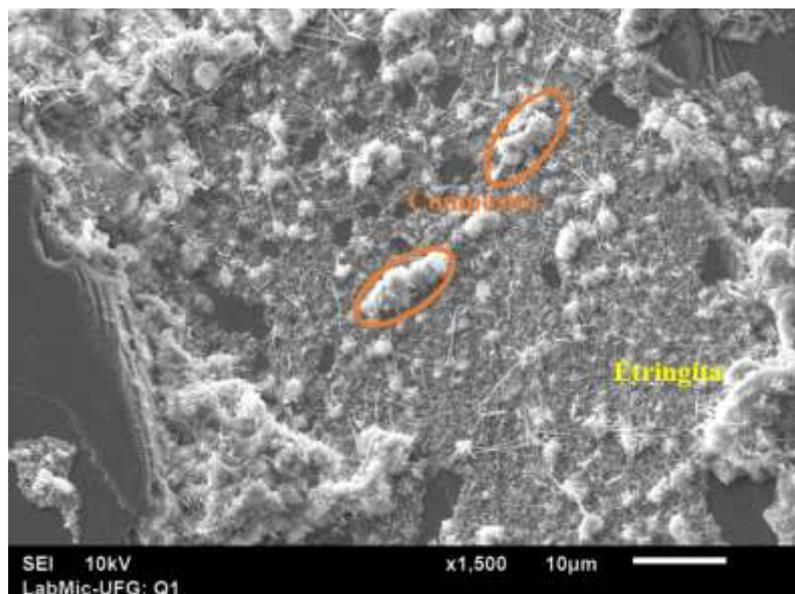
As amostras de concreto com adição de nitrito de sódio analisadas por MEV apresentam as seguintes imagens:

Figura 24 - Formação de etringita e C-S-H



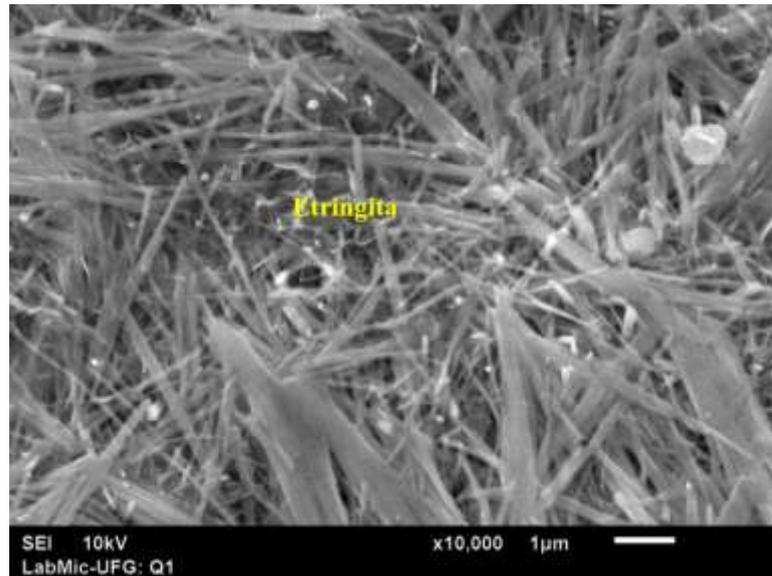
Fonte: Acervo do autor

Figura 25 - Formação de etringita e evidências de compósito



Fonte: Acervo do autor

Figura 26 - Formação de etringita



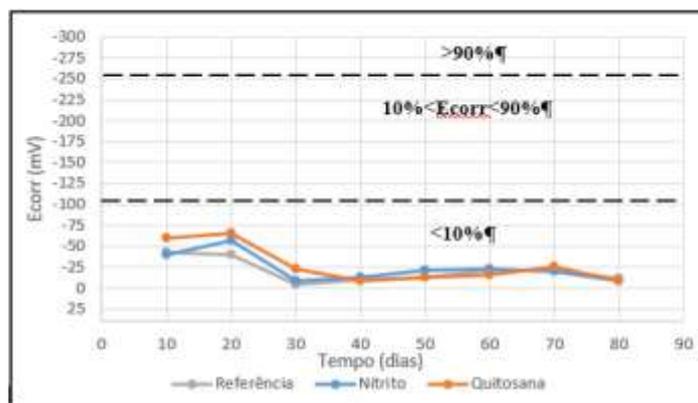
Fonte: Acervo do autor

Analisando as figuras 24 e 26 pode-se identificar a formação de cristais de etringita e hidrosilicato de cálcio, este último principalmente na figura 24, porém uma peculiaridade é apresentada na figura 25 a presença de uma estrutura além da etringita e próxima a superfície do agregado, uma estrutura amorfa (indicada pelo círculo laranja) com composição que indica ser de origem orgânica revelando a possibilidade de apresentar-se como estrutura do compósito de quitosana adicionada nesta amostra de concreto.

4.9 Potencial de Corrosão

Para identificar a probabilidade de ocorrência de corrosão no aço envolto de concreto, foi realizado ensaio de medição da diferença de voltagem entre a barra de aço e o eletrodo de referência de prata/cloreto de prata. Este eletrodo era mantido em contato com a superfície do concreto através de uma esponja umedecida com água e a leitura realizada com multímetro. Os resultados obtidos em 90 dias de ensaio, após 15 dias de cura submersa, estão apresentados no gráfico a seguir:

Gráfico 10 - Leitura de potencial de corrosão



Fonte: Acervo do autor

Como pode-se perceber a faixa de leitura em todos os traços se mantiveram dentro da probabilidade menor que 10% para ocorrência de corrosão do aço nas peças estudadas. A aceleração do processo corrosivo com solução agressiva foi realizada a partir do 15º dia de idade dos corpos de prova, com ciclos de submersão e secagem das amostras, sendo 5 dias submersos seguidos de 2 dias de secagem em estufa a 45°C para não prejudicar as ações do inibidor orgânico, a solução agressiva apresentava concentração de 3% de NaCl, após 60 dias de ensaio esta concentração foi dobrada para 6% de NaCl para que o processo corrosivo fosse intensificado.

O tempo de ensaio da análise de corrosão não foi, portanto, suficiente para que o aço iniciasse o processo corrosivo com probabilidade maior que 10% de ocorrência, espera-se que para as idades acima de 100 dias este processo possa ocorrer, provavelmente alguns fatores retardaram o desenvolvimento efetivo da corrosão no aço, como por exemplo o cobrimento do aço nas peças de concreto (4 cm) que pode estar demasiado alto assim como o índice de vazios do concreto que se fosse maior facilitaria a entrada de cloretos até atingir a superfície do aço mais rapidamente. Para melhor investigação sobre o desenvolvimento da agressividade da solução de cloreto de sódio no concreto foi realizado um ensaio complementar para determinação da penetração de cloretos como colorimetria por nitrato de prata.

Penetração de cloretos

Para realização do ensaio de colorimetria foi realizado o ensaio com reação de nitrato de prata, segundo Real et al. (2015) este é um método qualitativo para identificação de cloretos livres, quando o AgNO_3 entra em contato com cloretos há uma reação fotoquímica pois há a formação de um precipitado branco, o cloreto de prata. Neste ensaio foi retirado amostras de concreto do corpo de prova cilíndrico que não continha adições especiais, a amostra foi retirada

com furadeira a cada centímetro de concreto até atingir a superfície do aço. Os resultados estão apresentados a seguir:

Quadro 4 - Formação de cloreto de prata

Amostra	Profundidade	Presença de precipitado
TR 1	0 a 1 cm	Positivo
TR 2	1 a 2 cm	Positivo
TR 3	2 a 3 cm	Positivo
TR 4	3 a 4 cm	Positivo

Fonte: Acervo do autor

Após a realização do ensaio foi verificado a presença de precipitado de cloreto de prata em todas as amostras coletadas, pois segundo He et al. (2011) a porcentagem de cloretos sobre o peso de cimento para que ocorra a reação de precipitação é de 0,011% a 2,27%, desta forma indica que a penetração de cloretos já atingiu todo o cobrimento, portanto a solução agressiva está alcançando a barra porém o tempo de aceleração da corrosão ainda não foi o suficiente para ser efetivo, e apesar de apresentar cloreto em todas as profundidades no dia do ensaio, o tempo de alcance pode ter sido retardado pelo cobrimento espesso.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta pesquisa foi estudada a influência da adição de compósito de quitosana produzida em laboratório e nitrito de sódio comercial como inibidores de corrosão nas características do concreto no estado fresco e endurecido, baseando-se nos resultados obtidos, destacamos as principais conclusões do trabalho.

O ensaio de Infravermelho para o compósito de quitosana foi de caráter qualitativo e comparativo com a quitosana pura, os resultados foram satisfatórios pois os picos de absorções coincidiram com as faixas de bandas da análise feita com o produto purificado comercialmente e com as referências da literatura, já o ensaio de verificação do teor de cinzas estimou um percentual do compósito constituído principalmente por carbonatos e quitosana, apesar do teor de carbonatos ser maior este constituinte não deve prejudicar o efeito de inibição da corrosão, mas deve potencializar, além do mais o teor de quitosana estimado em 27,42% está razoavelmente condizente com a produtividade esperada.

Nas propriedades físicas no concreto fresco as adições provocaram alterações nas consistências verificadas e relacionadas pelo valor do abatimento de tronco de cone, o compósito de quitosana diminuiu o abatimento provavelmente pela absorção do material que retirou parte da água de amassamento, já o nitrito teve efeito plastificante, visto que o abatimento foi aumentado sem a adição de mais água. Já analisando a pasta de cimento e as adições em estudo, não houve significativa alteração do tempo de início e fim de pega, ou seja, no endurecimento da pasta, portanto os aditivos não afetaram esta propriedade do material. No estado endurecido foram determinadas algumas características físicas do material: quanto a absorção as adições tiveram o efeito de potencializar essa propriedade em relação ao concreto referência, quanto ao índice de vazios apenas o nitrito afetou o material aumentando os vazios internos, quanto a massa específica ambos os aditivos afetaram o concreto deixando-os menos denso. Nos aspectos físicos do material a Microscopia Eletrônica de Varredura foi interessante para analisar a microestrutura do concreto com adições de nitrito e compósito de quitosana, avaliando as peculiaridades observadas na formação de compostos hidratados do cimento e possivelmente da adição, verificada principalmente no concreto com adição do material produzido em laboratório.

Nas propriedades mecânicas o ensaio de resistência a compressão mostrou que os aditivos de nitrito e compósito de quitosana reduziram o desempenho do concreto nesta característica, em todas as idades estudadas (3, 7, 28 e 60 dias) o traço com NaNO_2 teve desempenho abaixo do traço referência e o concreto com quitosana teve sua resistência mais

afetada com o pior desempenho dos 3 traços estudados apesar de todos ultrapassarem o valor de 25Mpa aos 60 dias, valor para o qual o concreto foi projetado. Resultado semelhante foi observado dos valores de módulo de elasticidade, pois ambos os aditivos reduziram o módulo do material em relação ao concreto sem adições de forma expressiva, mas não apresentaram diferença significativa entre os valores dos concretos com quitosana e nitrito comparados entre si.

Na análise eletroquímica para determinação da eficiência dos inibidores de corrosão, o ensaio foi realizado por 90 dias, realizando leituras de potencial de corrosão do aço a cada 10 dias e os corpos de prova submetidos ao processo de aceleração de corrosão, porém o tempo de pesquisa não foi o suficiente para concluir se os aditivos, principalmente o composto de quitosana, apresenta efetivamente um efeito de inibição do aço no concreto submetido a cloretos, pois as leituras mantiveram-se na faixa de probabilidade de corrosão inferior a 10%. O que pode ter sido causado por diversos fatores como a pouca agressividade da solução de submersão dos corpos de prova, porosidade do concreto impedindo a entrada rápida dos cloretos ou ainda o cobrimento que pode ter sido elevado, criando uma barreira para a penetração mais acelerada do agente agressivo, apesar de ter sido constatada a presença de cloretos livres por toda a profundidade de cobrimento, por meio da colorimetria com nitrato de prata.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211**: Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro: Abnt, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 248**: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: Abnt, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 26**: Agregados - Amostragem. Rio de Janeiro: Abnt, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118**: Projeto de estruturas de concreto — Procedimento. Rio de Janeiro: Abnt, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738**: Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro: Abnt, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 67**: Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Rio de Janeiro: Abnt, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 16607**: Cimento Portland - Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro: Abnt, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 16606**: Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência Normal. Rio de Janeiro: Abnt, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739**: Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: Abnt, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8953**: Concreto para fins estruturais – Classificação pela massa específica, por grupo de resistência e consistência. Rio de Janeiro: Abnt, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8522**: Determinação dos módulos estáticos de elasticidade de deformação à compressão. Rio de Janeiro: Abnt, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos – Determinação de absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro: Abnt, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C876 – 09**: Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. West Conshohocken: Astm, 2015

AZEVEDO, V. C. et al. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 2, n. 3, p.27-34, dez. 2007. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/46/81>>. Acesso em: 19 abr. 2019.

ANDRADE, C.; ALONSO, C.; GONZÁLEZ, J. A. **Ensayos de Laboratorio sobre el efecto del inhibidor NO₂⁻ sobre la corrosión de las armadura**. Materiales de construcción, Madrid, IETcc, v.34, n. 195, p.41-50., jul./ago./set., 1984.

Andrade, C. **Manual para Diagnóstico de Obras Deterioradas por Corrosão de Armaduras**. Editora Pini, p. 104, São Paulo, Brasil (1992).

BABAEI, Khossrow. **Evaluation of Half-Cell Corrosion detection test for concrete bridge decks**. Seattle: U.s. Department Of Transportation, 1986. 65 p.

BESSA-JUNIOR, Ambrosio Paula; GONÇALVES, Alex Augusto. Análises econômica e produtiva da quitosana extraída do exoesqueleto de camarão. **Actapesca**, Aracaju, v. 1, n. 1, p.13-28, 2013. Disponível em: <<https://seer.ufs.br/index.php/ActaFish/article/view/1589>>. Acesso em: 24 abr. 2019.

BISPO, Viviane M.; MANSUR, Alexandra A. P.; MANSUR, Herman S.. CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DE FILMES DE QUITOSANA COM DIFERENTES QUANTIDADES DE AGENTE RETICULANTE. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMERO, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais do 10 Congresso Brasileiro de Polímeros**. Foz do Iguaçu: Cbpol, 2009. p. 1 - 10.

CALISTER, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.

Cánovas, M. C. **Patologia e terapia do concreto armado**. Editora Pini, pp. 19-73, São Paulo, Brasil (1988).

CRAIG, R. J.; WOOD, L.E. **Highway research record**. n. 328, [S.I.], 1970, p.77

DAL MOLIN, Denise Carpena Coitinho. **Fissuras em estruturas de concreto armado**: Análise das manifestações típicas e levantamento de casos ocorridos no estado do Rio grande do sul. 1988. 230 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1988.

FERNANDES, Maurício Syrra; MONTEL, Adão Lincon Bezerra. Uso de derivados da despolimerização da quitina como aditivos de concreto. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFT, 13., 2017, Palmas. **Anais...** . Palmas: Uft, 2017. p.

FIGUEIREDO, Enio; MEIRA, Gibson. Boletim Técnico: Corrosão das armaduras de concreto. **Alconpat Internacional**, Mérida, México, v. 1, n. 06, p.1-29, mar. 2013. Disponível em: <<http://alconpat.org.br/wp-content/uploads/2012/09/B6-Corros%C3%A3o-das-armaduras-das-estruturas-de-concreto.pdf>>. Acesso em: 27 fev. 2019.

FRAUCHES-SANTOS, Cristiane et al. A corrosão e os agentes anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 6, n. 2, p.293-309, 2014. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20140021>. Disponível em: <<http://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/490>>. Acesso em: 27 abr. 2019.

FREIRE, Karla Regina. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto**. 2005. 211 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e

Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. Disponível em:
<http://www.aneel.gov.br/documents/656835/14876412/Dissertacao_Karla_Freire.pdf/6cb5d788-9509-4a01-90d6-b975f2bfc6f6> . Acesso em: 12 fev. 2019.

GARCIA, Luis Paulo; SANTOS, Aldo Ramos. Aplicação de inibidores de corrosão na indústria de petróleo e gás. In: PRIMEIRO ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO DA UNISANTA, 1., 2012, Santos. **Anais**. Santos: Unisanta, 2012. v. 1, p. 33 - 38. Disponível em:
<https://sites.unisanta.br/ppgmec/documentos/ANAIS_PRIMEIRO_ENCONTRO_POS.pdf#page=33>. Acesso em: 23 fev. 2019.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 4ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2006. 341p.

HE, F. *et al.* Calculation of chloride concentration at color change boundary of AgNO₃. **Construction and Building Materials**, v. 41, n. 11, p. 1095-1103, 2011.

HELENE, P.R.L. **Corrosão em armaduras de concreto armado**. São Paulo: Pini, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1986. 47 p.

HELENE, P.R.L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. São Paulo, 1993. 231f. Tese (livre docência) - Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 1993.

LARSON, Ron; FARBER, Betsy. **Estatística aplicada**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2010. 640 p.

LEMOS, Maurício Ferrapontoff. **Avaliação da vida útil de juntas soldadas de aço API 5L X65 em meios aquosos salinos saturados com diferentes pressões parciais de CO₂**. 2009. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em:
<<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/18982/000731444.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 15 fev. 2020.

LIMA-COELHO, Sheyla Ferreira et al. Inibidores de corrosão do concreto: estudo prospectivo. **Cadernos de Prospecção**, Salvador, v. 8, n. 3, p.495-501, set. 2015. Disponível em: <<https://portalseer.ufba.br/index.php/nit/article/view/11623>>. Acesso em: 20 fev. 2019.

LIMA, M. G. **Inibidores de corrosão: avaliação da eficiência frente à corrosão de armaduras provocada por cloretos**. 1996. 174 p. Tese (doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

LIMA, R. C. **Avaliação da eficiência de inibidor de corrosão em reparos de estruturas de concreto**. São Paulo, 2000, 169 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.

MEDEIROS, Marcelo Henrique Farias de; ANDRADE, Jairo José de Oliveira; HELENE, Paulo. Durabilidade e Vida Útil das Estruturas de Concreto. In: IBRACON. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Ibracon, 2011. Cap. 22. p. 1-37.

MEDEIROS, Marcelo Henrique Farias de; et al. Utilização do nitrito de sódio como inibidor de corrosão em estruturas de concreto armado sujeitas a ação dos íons cloretos. **Engenharia Civil**, Braga, v. 15, n. 28, p.19-28, 2002. Disponível em: <<http://www.civil.uminho.pt/revista/artigos/Num15/Pag%2019-28.pdf>>. Acesso em: 27 abr. 2019.

MEDEIROS, Marcelo Henrique Farias. et al. Potencial de corrosão: influência da umidade, relação água/cimento, teor de cloretos e cobrimento. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, S.i., v. 10, n. 4, p.864-885, ago. 2017. Disponível em: <<http://www.revistas.ibracon.org.br/index.php/riem/article/view/850>>. Acesso em: 24 fev. 2019.

METHA, P. Kumar, MONTEIRO, Paulo J. M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**. Ed. PINI. São Paulo, 1994.

NEVILLE, A M. **Propriedades do concreto**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2016. 888 p.

NONAT, André. A hidratação dos cimentos. In: OLLIVIER, Jean-pierre; VICHOT, Angélique (Ed.). **Durabilidade do concreto: Bases científicas para formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente**. São Paulo: Ibracon, 2014. Cap. 2. p. 17-37. Editores de tradução: Oswaldo Cascudo e Helena Carasek.

POLITO, Giulliano. **Corrosão em estruturas de concreto armado: causas, mecanismos, prevenção e recuperação**. 2006. 191 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

REAL, L. V. et al. Método colorimétrico por aspersão de nitrato de prata para avaliação da penetração de cloretos em concreto: estado da arte. **Revista Alconpat**, Mérida Yucatán, v. 5, n. 2, p.149-159, ago. 2015. Disponível em: <<https://revistaalconpat.org/index.php/RA/article/download/84/101>>. Acesso em: 16 fev. 2020.

RIBEIRO, Daniel Verás et al. **Corrosão em estruturas de concreto armado: teoria, controle e métodos de análise**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018.

RIBEIRO, Daniel Vérias. **Influência da adição da lama vermelha nas propriedades e na corrosibilidade do concreto armado**. 2010. 260 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia dos Materiais, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010. Disponível em: <<http://www.ppec.ufba.br/site/publicacoes/influencia-da-adicao-da-lama-vermelha-nas-propriedades-e-na-corrosibilidade-do-concreto->>>. Acesso em: 02 jun. 2019

SILVA, Djalma Ribeiro da. **Estudo de Inibidores de corrosão em Concreto Armado, Visando a Melhoria na sua Durabilidade**. 2006. 195 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio

Grande do Norte, Natal, 2006. Disponível em:
<<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12869>>. Acesso em: 15 abr. 2019.

SILVA, Russilano Costa. **Testes de comparações de médias**. 2010. 28 f. TCC (Graduação) - Curso de Estatística, Departamento de Estatística, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2010. Disponível em:
<<http://dspace.bc.uepb.edu.br/jspui/bitstream/123456789/4318/1/PDF%20-%20Russilano%20Costa%20Silva.pdf>>. Acesso em: 12 fev. 2020.

SOARES, Arthur Pimentel Falcão; VASCONCELOS, Livia Tenório; NASCIMENTO, Felipe Bonfim Cavalcante do. Corrosão em Armaduras de Concreto. **Cadernos de Graduação: Ciências exatas e tecnológicas**, Maceió, v. 3, n. 1, p.177-188, nov. 2015. Disponível em: <<https://periodicos.set.edu.br/index.php/fitsexatas/article/view/2651/1540>>. Acesso em: 20 abr. 2019.

SOUZA, Regina Helena Ferreira de; TAVARES, Maria Elizabeth da Nóbrega; TEIXEIRA, Paulo José Barreto. Avaliação da Capacidade Resistente e da Aderência de Elementos da Marquise do Estádio do Maracanã. **Engenharia Estudo e Pesquisa**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 2, p.3-9, jul. 2013. Semestral. Disponível em:
<http://www.revistaeep.com/imagens/volume13_02/cap01.pdf>. Acesso em: 4 abr. 2019.

THEISS, A. F.; EFFTING, C.; SCHACKOW, A.. Avaliação da corrosão do aço em concretos com diferentes cimentos e inibidor migratório para prolongamento de vida útil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 60., 2018, Foz do Iguaçu. **Anais...** . Foz do Iguaçu: Ibracon, 2018. p. 1 - 16.

TREADAWAY, K. W. J., RUSSEL, A. D. **Highways and public Works**, n. 36, sept., 1968.

TUTIKIAN, Bernardo Fonseca; ORTOLAN, Vinícius. Comparação da resistência à compressão, da perda de massa e visual entre inibidores de corrosão para prismas de concreto armado. **Ciência e Engenharia**, [s.l.], v. 23, n. 1, p.1-8, jan. 2014. Disponível em:
<<http://www.seer.ufu.br/index.php/cieng/article/view/23002>>. Acesso em: 27 mar. 2019.

TUUTTI, K. **Corrosion of Steel in Concrete**. Stokholm: Swedish Cement and Concret Research Institute, 1982.

UCHÔA, Silvia Beatriz Beger. **Inibição de Corrosão em concreto armado: Eficiência e comportamento do sistema Tiouréia/Molibdato de sódio**. 2007. 220 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química e Biotecnologia, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007. Disponível em:
<<http://www.repositorio.ufal.br/bitstream/riufal/2552/1/Inibi%C3%A7%C3%A3o%20de%20ocorros%C3%A3o%20em%20concreto%20armado%20-%20efici%C3%Aancia%20e%20comportamento%20do%20sistema%20tiour%C3%A9ia-molibdato%20de%20s%C3%B3dio.pdf>>. Acesso em: 13 abr. 2019.

VITÓRIO, Afonso. **Fundamentos das patologias das estruturas nas perícias de engenharia**. Recife: Instituto Pernambucano de Avaliações e Perícias de Engenharia, 2003. 58 p.

ZHELUDKEVICH, M. L., et al. Self-healing protective coatings with “green” chitosan based pre-layer reservoir of corrosion inhibitor. *J. Mater. Chem.*, No. 21, 4805-4812, Portugal, 2011.