

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Construção Civil

Ruan Gustavo Rezende Silva

**CARBONATAÇÃO EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS: INFLUÊNCIA DO
PRECONDICIONAMENTO E DO USO DE SÍLICA ATIVA E NANOSÍLICA**

Belo Horizonte

2024

Ruan Gustavo Rezende Silva

**CARBONATAÇÃO EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS: INFLUÊNCIA DO
PRECONDICIONAMENTO E DO USO DE SÍLICA ATIVA E NANOSÍLICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Construção Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Construção Civil. Área de concentração: Construção Civil. Linha de pesquisa: Materiais Cimentícios.

Orientador: Prof. Dr. Aldo Giuntini de Magalhães

Belo Horizonte

2024

S586c

Silva, Ruan Gustavo Rezende.

Carbonatação em compósitos cimentícios [recurso eletrônico] :
Influência do condicionamento e do uso de sílica ativa e nanossílica /
Ruan Gustavo Rezende Silva. – 2024.

1 recurso online (218 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Aldo Giuntini de Magalhães.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

1. Construção civil - Teses. 2. Carbonatação - Teses. 3. Materiais de
construção - Durabilidade - Teses. 4. Sílica - Teses. 5. Nanossílica -
Teses. I. Magalhães, Aldo Giuntini de. II. Universidade Federal de Minas
Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 691(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

FOLHA DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DA CARBONATAÇÃO EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS CONTENDO SÍLICA ATIVA E NANOSÍLICA

RUAN GUSTAVO REZENDE SILVA

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Mestrado em Construção Civil, como requisito para obtenção do grau de MESTRE EM CONSTRUÇÃO CIVIL, área de concentração Tecnologia na Construção Civil.

Aprovada em 10 de julho de 2024, pela banca constituída pelos membros:

Documento assinado digitalmente
 ALDO GIUNTINI DE MAGALHAES
Data: 10/07/2024 21:57:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Aldo Giuntini de Magalhães (Orientador) – UFMG

Documento assinado digitalmente
 FERNANDO DO COUTO ROSA ALMEIDA
Data: 10/07/2024 18:04:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Fernando do Couto Rosa Almeida – UFMG

Documento assinado digitalmente
 GIBSON ROCHA MEIRA
Data: 10/07/2024 18:15:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Gibson Rocha Meira – IFPB
(Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba)

Belo Horizonte, 10 de julho de 2024.

A concretização deste trabalho não resulta de uma caminhada solitária. Dedico-o a todos que estiveram do meu lado ao longo deste percurso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Ana Alice e Reginaldo, pelo amor, pela dedicação e por todo o esforço empregado para que meus sonhos fossem alcançados. Agradeço também à minha irmã, Ana Flávia, pelo exemplo, carinho e incentivo.

Ao meu orientador, professor Dr. Aldo, agradeço pelas oportunidades, pelo incentivo e pelo acompanhamento ao longo dos últimos anos. Agradeço também aos demais professores, pelos conhecimentos transmitidos e colaboração na minha formação.

Agradeço ao Ryhan, aluno de Iniciação Científica, pela contribuição na condução da parte experimental desse trabalho. Agradeço também aos colegas de pesquisa do laboratório pelo convívio e apoio nas atividades realizadas.

Aos amigos, agradeço pelo companheirismo e pelos momentos de descontração.

Agradeço à diretoria e colegas de trabalho da Kot Engenharia, pelo incentivo e pelas relações amistosas que tornam a rotina mais leve.

Agradeço ao Laboratório de Materiais Cimentícios da Escola de Engenharia da UFMG, pelo fornecimento da infraestrutura necessária para realização dos ensaios. Aos técnicos Ederson e Ricardo, agradeço pela disponibilidade e auxílio na rotina do laboratório. Agradeço também ao Laboratório de Materiais Metálicos e ao Laboratório de Biomateriais, em especial aos técnicos Leonardo e Miguel, pelo apoio em alguns ensaios realizados e pelo tempo dedicado. E ao professor Fabrício, da UNIFEI, agradeço pelos ensaios de caracterização dos materiais.

Agradeço às empresas LafargeHolcim e MC-Bauchemie, pelos materiais fornecidos.

Agradeço à EstatMG, empresa júnior dos cursos de Estatística e Ciências Atuariais da UFMG, em especial à Nathalia, pelo apoio nas análises estatísticas dos resultados da pesquisa.

Acima de tudo, agradeço a Deus, pela vida, pela sabedoria e pela coragem para enfrentar os desafios presentes nessa caminhada.

“Lança o barco contra o mar
Venha o vento que houver
E se virar
Nada”
(Rubel)

RESUMO

A carbonatação é um dos principais efeitos deletérios das estruturas de concreto armado, caracterizada pela perda da alcalinidade dos compósitos cimentícios devido à ação de gases ácidos presentes na atmosfera. Esse fenômeno resulta na destruição da película passivadora que protege as armaduras e dá início ao processo corrosivo. Adições pozolânicas, como a sílica ativa e a nanosílica, além de promoverem maior sustentabilidade no setor da construção civil, interagem com o cimento por meio de mecanismos físicos e químicos, alterando as propriedades dos compósitos produzidos e influenciando a velocidade de avanço da frente de carbonatação. O presente trabalho buscou avaliar a influência da sílica ativa e da nanosílica no desempenho à carbonatação de compósitos cimentícios. Para tal, foram definidos doze traços para fabricação dos corpos de prova, incorporando diferentes teores dessas adições e variando a relação água/aglomerante entre 0,45 e 0,55. O ensaio de carbonatação acelerada foi conduzido até 175 dias e, durante esse período, monitorou-se o avanço da frente de carbonatação, o pH interno e externo e a variação de massa das amostras. Ensaio de caracterização foram realizados para compreender as alterações induzidas por essas adições, avaliando-se trabalhabilidade e teor de ar incorporado no estado fresco, e resistência mecânica, porosidade aberta, densidade e resistividade volumétrica no estado endurecido. A microestrutura dos materiais foi avaliada por meio da microtomografia computadorizada de raios-X. Paralelamente, foi conduzido um estudo para avaliação da influência da etapa do condicionamento nos ensaios de carbonatação acelerada, analisando secagens realizadas em estufa a vácuo ou em ambiente de laboratório. Observou-se uma grande variedade de procedimentos indicados em normas ou em outros trabalhos na literatura, fazendo dessa etapa uma potencial fonte de variação nos resultados obtidos por diferentes pesquisadores. Os resultados indicaram aumento da resistência a compressão de quase 35% aos 91 dias e resistividade volumétrica sete vezes maior, além de reduções na trabalhabilidade, porosidade e densidade nos traços contendo as adições em estudo em relação ao de referência. A nanosílica teve atuação mais expressiva nos traços com relação água/aglomerante igual a 0,45. Apesar da melhoria observada nas propriedades dos materiais, a velocidade de avanço da frente de carbonatação foi maior nos traços contendo as adições, atingindo um aumento de quase 92% em relação à referência. Esse comportamento pode estar associado a fissuração provocada pela retração por carbonatação e pela queda na reserva alcalina, que superou a densificação promovida na matriz porosa do material. O acompanhamento do pH indicou uma manutenção da alcalinidade interna das amostras e uma queda do pH superficial no primeiro período de exposição ao CO₂. No estudo do condicionamento, verificou-se que as amostras secas em ambiente de laboratório apresentaram uma queda do pH antes da entrada na câmara de carbonatação. O processo de condicionamento proposto neste trabalho envolve a secagem em estufa a vácuo com duração ajustada conforme o traço, evitando a redução do pH e equilibrando o teor de saturação dos poros dos corpos de prova com a umidade interna da câmara de carbonatação (65%), atendendo, assim, aos objetivos esperados para essa etapa.

Palavras-chave: compósitos cimentícios; durabilidade; carbonatação; condicionamento; sílica ativa; nanosílica.

ABSTRACT

Carbonation is one of the main deleterious effects of reinforced concrete structures, characterized by the loss of alkalinity in cementitious composites due to the action of acidic gases present in the atmosphere. This phenomenon results in the destruction of the passivating layer that protects the reinforcement and initiates the corrosive process. Pozzolanic additives, such as silica fume and nanosilica, as well as contribute to increasing the sustainability of the construction industry, interact with the cement through physical and chemical mechanisms, which alter the properties of the composites produced and influence the rate of carbonation front advancement. The present study aimed to assess the influence of silica fume and nanosilica on the carbonation performance of cementitious composites. To achieve this, twelve mix designs were defined for the manufacture of the test specimens, incorporating different levels of these additives and varying the water/binder ratio between 0.45 and 0.55. The accelerated carbonation test was conducted for up to 175 days, during which the advancement of the carbonation front, internal and external pH and mass variation of the samples were monitored. Characterization tests were performed to understand the changes induced by these additives, evaluating workability and entrained air content in the fresh state, and mechanical strength, open porosity, density and volumetric resistivity in the hardened state. The microstructure of the materials was assessed using X-ray computed microtomography. Additionally, a study was conducted to evaluate the influence of the preconditioning stage on accelerated carbonation tests, analyzing drying processes carried out in a vacuum oven or in a laboratory environment. A wide variety of procedures recommended in standards and literature were identified, making this stage a potential source of variability in the results obtained by different researchers. The results indicated a compressive strength increase of nearly 35% at 91 days and a bulk resistivity up to seven times higher, along with reductions in workability, porosity, and density in the mixtures containing the studied additives compared to the reference mix. Nanosilica had a more significant effect on mixtures with a water/binder ratio of 0.45. Despite the observed improvement in material properties, the carbonation front advancement rate was higher in mixes containing the additives, reaching an increase of nearly 92% compared to the reference. This behavior may be associated with cracking caused by carbonation shrinkage and the reduction in alkaline reserve, which exceeded the densification promoted in the material's porous matrix. Monitoring of pH allowed for the observation of maintenance of internal samples alkalinity and a decrease in surface pH during the initial exposure to CO₂. In the preconditioning study, it was found that samples dried in a laboratory environment exhibited a decrease in pH prior to entry into the carbonation chamber. The preconditioning process proposed in this study involves drying in a vacuum oven for a time adjusted according to the mix design, preventing pH reduction and balancing the pore saturation level of the specimens with the internal humidity of the carbonation chamber (65%), thus meeting the expected objectives for this stage.

Keywords: cementitious composites; durability; carbonation; preconditioning; silica fume; nanosilica.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 -	Relação clínquer por cimento por região (1990 - 2015)	33
Figura 2.2 -	Esquema da região de cobrimento	35
Figura 2.3 -	Corrosão das armaduras	37
	(a) Processo de corrosão eletroquímico	
	(b) Expansão dos produtos de corrosão	
Figura 2.4 -	Deterioração causada por corrosão em ponte na Cidade do Cabo	37
Figura 2.5 -	Distribuição do tamanho de poros no compósito cimentício	40
Figura 2.6 -	Relação entre porosidade e desempenho	41
	(a) Influência da relação água/cimento e do grau de hidratação sobre a porosidade capilar	
	(b) Influência da porosidade sobre a resistência e a permeabilidade	
Figura 2.7 -	Imagens 3D do progresso da carbonatação e da fissuração em diferentes idades	44
Figura 2.8 -	Representação do avanço da frente de carbonatação no concreto	45
Figura 2.9 -	Influência da umidade relativa do ar no processo de carbonatação.....	46
Figura 2.10 -	Representação da difusão do CO ₂ no concreto	50
Figura 2.11 -	Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
	(a) sílica ativa	
	(b) nanosílica	
Figura 2.12 -	Processo de hidratação do cimento	55
	(a) puro	
	(b) com adição de sílica	
Figura 2.13 -	Micrografias de MEV em amostras contendo diferentes teores de microsílica e nanosílica, após 7 e 90 dias de cura	57
Figura 2.14 -	Micrografias de MEV em amostra sem adições (referência) e em amostra contendo nanosílica coloidal e microsílica após 28 dias de cura	58
Figura 2.15 -	Distribuição do tamanho de poros em amostras de concreto de referência e contendo microsílica (MS) e nanosílica (NS).....	59
Figura 2.16 -	Fissuração na superfície das amostras antes e após carbonatação e índice de fissuras (I _c) para pastas de cimento puro (PI) e contendo sílica ativa e cinza volante (PBP)	67
Figura 2.17 -	Padrão de fissuras obtido por μ -CT em amostras submetidas à carbonatação acelerada	68
Figura 2.18 -	Composição mineralógica de pastas submetidas à carbonatação acelerada obtida por difração de raios X	69
Figura 3.1 -	Distribuições do tamanho de partículas da sílica ativa e da nanosílica utilizadas, obtidas por espalhamento dinâmico de luz	73

Figura 3.2 - Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura dos materiais utilizados ...	73
(a) sílica ativa	
(b) nanosílica	
Figura 3.3 - Sílica ativa (à esquerda) e nanosílica (à direita) utilizadas	74
Figura 3.4 - Fluxograma do plano experimental	76
Figura 3.5 - Equipamentos utilizados na mistura	78
(a) dispersor	
(b) mesa vibratória	
Figura 3.6 - CP prismático (5 x 5 x 10) cm, à esquerda, CP cilíndrico (5 x 10), ao centro, e CP cilíndrico (2 x 4) cm, à direita	79
Figura 3.7 - Etapas do ensaio de determinação do índice de consistência	81
(a) fôrma preenchida com a massa sobre a mesa	
(b) massa logo após remoção da fôrma	
(c) determinação do diâmetro do material espalhado	
Figura 3.8 - Medidor de ar incorporado à mistura no estado fresco	82
Figura 3.9 - Determinação da porosidade aberta, absorção de água e densidades	83
(a) equipamentos utilizados para realização do vácuo e saturação das amostras	
(b) pesagem hidrostáticas dos CPs	
Figura 3.10 - Medição da resistividade volumétrica em um corpo de prova	85
Figura 3.11 - Ensaio de resistência à compressão	86
(a) prensa utilizada	
(b) CPs capeados com enxofre	
Figura 3.12 - Amostra para ensaio de μ -CT	87
Figura 3.13 - Curvas de secagem em estufa a vácuo com temperatura interna de 45 °C para os traços T 0,55 - 0/0 e T 0,45 - 0/0	90
Figura 3.14 - Representação do processo de avaliação do condicionamento	92
Figura 3.15 - Câmara de carbonatação acelerada utilizada, com destaque para o painel com as condições de exposição	93
Figura 3.16 - Esquema de corte e medições dos CPs	94
Figura 3.17 - Leitura de pH em um corpo de prova, com destaque para o eletrodo de medição	94
Figura 3.18 - Curvas de secagem em estufa a vácuo com temperatura interna de 45 °C para os traços T 0,55 - 0/0, T 0,55 - 5/0, T 0,55 - 7,5/0 e T 0,55 - 10/0	96
Figura 3.19 - Curvas de secagem em estufa a vácuo com temperatura interna de 45 °C para os traços T 0,55 - 0/2,5, T 0,55 - 2,5/2,5, T 0,55 - 5/2,5 e T 0,55 - 7,5/2,5	96
Figura 3.20 - Curvas de secagem em estufa a vácuo com temperatura interna de 45 °C para os traços T 0,45 - 0/0, T 0,45 - 7,5/0, T 0,45 - 0/2,5 e T 0,45 - 5/2,5	97
Figura 4.1 - Índice de consistência obtido para cada traço e dosagem do aditivo superplastificante	103

Figura 4.2 - Variação do espalhamento entre os traços sem superplastificante	104
(a) T 0,55 - 0/0	
(b) T 0,55 - 7,5/2,5	
(c) T 0,45 - 5/2,5	
Figura 4.3 - Resultados da medição do teor de ar incorporado pelo método pressométrico	106
Figura 4.4 - Porosidade aberta dos traços avaliados	107
Figura 4.5 - Absorção de água dos traços avaliados	108
Figura 4.6 - Densidade do esqueleto dos traços avaliados	109
Figura 4.7 - Densidade aparente dos traços avaliados	110
Figura 4.8 - <i>Boxplots</i> de porosidade aberta por variável	111
Figura 4.9 - <i>Boxplots</i> de porosidade aberta para interação entre as variáveis	112
Figura 4.10 - <i>Boxplots</i> de absorção de água por variável	114
Figura 4.11 - <i>Boxplots</i> de absorção de água para interação entre as variáveis	114
Figura 4.12 - <i>Boxplots</i> de densidade do esqueleto por variável	116
Figura 4.13 - <i>Boxplots</i> de densidade do esqueleto para interação entre as variáveis	116
Figura 4.14 - <i>Boxplots</i> de densidade aparente por variável	118
Figura 4.15 - <i>Boxplots</i> de densidade aparente para interação entre as variáveis	118
Figura 4.16 - Resultados da medição da resistividade volumétrica para todos os traços	120
Figura 4.17 - <i>Boxplots</i> de resistividade volumétrica por variável	121
Figura 4.18 - <i>Boxplots</i> de resistividade volumétrica para interação entre as variáveis	122
Figura 4.19 - Resistência média à compressão para todos os traços avaliados	123
Figura 4.20 - <i>Boxplots</i> de resistência à compressão por variável	126
Figura 4.21 - <i>Boxplots</i> de resistência à compressão para interação entre as variáveis	127
Figura 4.22 - μ -CT dos três traços avaliados: modelos 3D e seções 2D	128
Figura 4.23 - Correlação entres os resultados de porosidade aberta aos 28 dias e resistividade volumétrica	130
Figura 4.24 - Correlação entres os resultados de porosidade aberta e resistência à compressão	130
Figura 2.25 - Correlação entres os resultados de resistividade volumétrica e resistência à compressão aos 28 dias	131
Figura 4.26 - Valores de pH obtidos após as etapas de cura e condicionamento (Tipos A, B, C e D) para os traços T 0,55 - 0/0 e T 0,45 - 0/0	132
Figura 4.27 - Valores médios de pH externo e interno após carbonatação dos CPs do traço T 0,55 - 0/0 submetidos à diferentes processos de condicionamento	133

Figura 4.28 - Valores médios de pH externo e interno após carbonatação dos CPs do traço T 0,45 - 0/0 submetidos à diferentes processos de condicionamento	133
Figura 4.29 - <i>Boxplots</i> dos fatores intervenientes no pH antes da estrada na câmara de carbonatação	135
Figura 4.30 - <i>Boxplots</i> de pH externo (estudo do condicionamento) por variável	136
Figura 4.31 - <i>Boxplots</i> de pH externo (estudo do condicionamento) para interação entre as variáveis	136
Figura 4.32 - <i>Boxplots</i> de pH interno (estudo do condicionamento) por variável	138
Figura 4.33 - <i>Boxplots</i> de pH interno (estudo do condicionamento) para interação entre as variáveis	138
Figura 4.34 - Fotos do avanço da frente de carbonatação dos CPs do traço T 0,55 - 0/0 submetidos à diferentes processos de condicionamento	139
Figura 4.35 - Avanço da frente de carbonatação para os CPs do traço T 0,55 - 0/0 submetidos à diferentes processos de condicionamento	140
Figura 4.36 - Fotos do avanço da frente de carbonatação dos CPs do traço T 0,45 - 0/0 submetidos à diferentes processos de condicionamento	140
Figura 4.37 - Avanço da frente de carbonatação para os CPs do traço T 0,45 - 0/0 submetidos à diferentes processos de condicionamento	141
Figura 4.38 - <i>Boxplots</i> de profundidade de carbonatação (estudo do condicionamento) por variável	143
Figura 4.39 - <i>Boxplots</i> de profundidade de carbonatação (estudo do condicionamento) para interação entre as variáveis	144
Figura 4.40 - Acompanhamento do teor de saturação dos poros dos CPs do traço T 0,55 - 0/0 ao longo do ensaio de carbonatação	146
Figura 4.41 - Acompanhamento do teor de saturação dos poros dos CPs do traço T 0,45 - 0/0 ao longo do ensaio de carbonatação	147
Figura 4.42 - <i>Boxplots</i> de teor de saturação (estudo do condicionamento) por variável	147
Figura 4.43 - <i>Boxplots</i> de teor de saturação (estudo do condicionamento) para interação entre as variáveis	148
Figura 4.44 - Valores médios de pH externo e interno após carbonatação dos CPs dos traços T 0,55 - 0/0, T 0,55 - 5/0, T 0,55 - 7,5/0, T 0,55 - 10/0	150
Figura 4.45 - Valores médios de pH externo e interno após carbonatação dos CPs dos traços T 0,55 - 0/2,5, T 0,55 - 2,5/2,5, T 0,55 - 5/2,5, T 0,55 - 7,5/2,5	150
Figura 4.46 - Valores médios de pH externo e interno após carbonatação dos CPs dos traços T 0,45 - 0/0, T 0,45 - 7,5/0, T 0,45 - 0/2,5, T 0,45 - 5/2,5	151
Figura 4.47 - <i>Boxplots</i> de pH externo (estudo das adições) por variável	152
Figura 4.48 - <i>Boxplots</i> de pH externo (estudo das adições) para interação entre as variáveis	153
Figura 4.49 - <i>Boxplots</i> de pH interno (estudo das adições) por variável	154

Figura 4.50 - <i>Boxplots</i> de pH interno (estudo das adições) para interação entre as variáveis	155
Figura 4.51 - Fotos do avanço da frente de carbonatação dos CPs dos traços T 0,55 - 0/0, T 0,55 - 5/0, T 0,55 - 7,5/0, T 0,55 - 10/0	157
Figura 4.52 - Fotos do avanço da frente de carbonatação dos CPs dos traços T 0,55 - 0/2,5, T 0,55 - 2,5/2,5, T 0,55 - 5/2,5, T 0,55 - 7,5/2,5	158
Figura 4.53 - Fotos do avanço da frente de carbonatação dos CPs dos traços T 0,45 - 0/0, T 0,45 - 7,5/0, T 0,45 - 0/2,5, T 0,45 - 5/2,5	159
Figura 4.54 - Avanço da frente de carbonatação para os CPs dos traços T 0,55 - 0/0, T 0,55 - 5/0, T 0,55 - 7,5/0, T 0,55 - 10/0	160
Figura 4.55 - Avanço da frente de carbonatação para os CPs dos traços T 0,55 - 0/2,5, T 0,55 - 2,5/2,5, T 0,55 - 5/2,5, T 0,55 - 7,5/2,5	160
Figura 4.56 - Avanço da frente de carbonatação para os CPs dos traços T 0,45 - 0/0, T 0,45 - 7,5/0, T 0,45 - 0/2,5, T 0,45 - 5/2,5	161
Figura 4.57 - <i>Boxplots</i> de profundidade de carbonatação (estudo das adições) por variável	164
Figura 4.58 - <i>Boxplots</i> de profundidade de carbonatação (estudo das adições) para interação entre as variáveis	164
Figura 4.59 - Acompanhamento do teor de saturação dos poros dos CPs dos traços T 0,55 - 0/0, T 0,55 - 5/0, T 0,55 - 7,5/0, T 0,55 - 10/0 ao longo do ensaio de carbonatação	166
Figura 4.60 - Acompanhamento do teor de saturação dos poros dos CPs dos traços T 0,55 - 0/2,5, T 0,55 - 2,5/2,5, T 0,55 - 5/2,5, T 0,55 - 7,5/2,5 ao longo do ensaio de carbonatação	167
Figura 4.61 - Acompanhamento do teor de saturação dos poros dos CPs dos traços T 0,45 - 0/0, T 0,45 - 7,5/0, T 0,45 - 0/2,5, T 0,45 - 5/2,5 ao longo do ensaio de carbonatação	167
Figura 4.62 - <i>Boxplots</i> de teor de saturação (estudo das adições) por variável	168
Figura 4.63 - <i>Boxplots</i> de teor de saturação (estudo das adições) para interação entre as variáveis	169
Figura A.1 - Curvas de secagem para o traço T 0,55 - 0/0	187
Figura A.2 - Curvas de secagem para o traço T 0,55 - 5/0	188
Figura A.3 - Curvas de secagem para o traço T 0,55 - 7,5/0	188
Figura A.4 - Curvas de secagem para o traço T 0,55 - 10/0	189
Figura A.5 - Curvas de secagem para o traço T 0,55 - 0/2,5	189
Figura A.6 - Curvas de secagem para o traço T 0,55 - 2,5/2,5	190
Figura A.7 - Curvas de secagem para o traço T 0,55 - 5/2,5	190
Figura A.8 - Curvas de secagem para o traço T 0,55 - 7,5/2,5	191
Figura A.9 - Curvas de secagem para o traço T 0,45 - 7,5/0	191
Figura A.10 - Curvas de secagem para o traço T 0,45 - 0/0	192

Figura A.11 - Curvas de secagem para o traço T 0,45 - 0/2,5	192
Figura A.12 - Curvas de secagem para o traço T 0,45 - 5/2,5	193
Figura B.1 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de porosidade aberta	194
Figura B.2 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de absorção de água .	195
Figura B.3 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de densidade do esqueleto	195
Figura B.4 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de densidade aparente	196
Figura B.5 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de resistividade volumétrica	196
Figura B.6 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de resistência à compressão	197
Figura B.7 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de pH antes da entrada na câmara de carbonatação	197
Figura B.8 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de pH externo (estudo do condicionamento)	198
Figura B.9 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de pH interno (estudo do condicionamento)	198
Figura B.10 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de profundidade de carbonatação (estudo do condicionamento)	199
Figura B.11 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de teor de saturação (estudo do condicionamento)	199
Figura B.12 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de pH externo (estudo das adições)	200
Figura B.13 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de pH interno (estudo das adições)	200
Figura B.14 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de profundidade de carbonatação (estudo das adições)	201
Figura B.15 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de teor de saturação (estudo das adições)	201

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Quedas percentuais em relação ao traço de referência obtidas com o uso de micro (MS) ou nanosílica (NS) em compósitos cimentícios com relação água/aglomerante 0,40	63
Tabela 2.2 - Quedas percentuais obtidas com o uso de micro (MS) e/ou nanosílica (NS) na espessura carbonatada aos 56 dias	65
Tabela 3.1 - Caracterização física e mecânica do cimento	71
Tabela 3.2 - Caracterização química do cimento	71
Tabela 3.3 - Frações granulométricas da areia	71
Tabela 3.4 - Caracterização da sílica ativa	72
Tabela 3.5 - Caracterização da nanosílica	73
Tabela 3.6 - Propriedades físicas e químicas do aditivo superplastificante	74
Tabela 3.7 - Composição das misturas utilizadas	77
Tabela 3.8 - Modelos de decaimento exponencial das curvas de teor de saturação dos poros dos CPs secos em estufa a vácuo à 45°C	90
Tabela 3.9 - Processos de condicionamento avaliados	91
Tabela 3.10 - Condições de secagem em estufa à vácuo à 45°C para os traços avaliados ..	98
Tabela 4.1 - Queda percentual da consistência das misturas e dosagem do aditivo superplastificante	104
Tabela 4.2 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de porosidade aberta	113
Tabela 4.3 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de absorção de água	115
Tabela 4.4 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de densidade do esqueleto	117
Tabela 4.5 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de densidade aparente	119
Tabela 4.6 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de resistividade volumétrica	123
Tabela 4.7 - Variação percentual dos resultados de resistência à compressão	124
Tabela 4.8 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de resistência à compressão	127
Tabela 4.9 - Dados obtidos por μ -CT para os três traços avaliados	128
Tabela 4.10 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de pH antes da entrada na câmara de carbonatação	135
Tabela 4.11 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de pH externo (estudo do condicionamento)	137
Tabela 4.12 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de pH interno (estudo do condicionamento)	139

Tabela 4.13 - Parâmetros obtidos na regressão dos valores de profundidade da frente de carbonatação (estudo do condicionamento)	141
Tabela 4.14 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de profundidade de carbonatação (estudo do condicionamento)	145
Tabela 4.15 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de teor de saturação (estudo do condicionamento)	149
Tabela 4.16 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de pH externo (estudo das adições)	154
Tabela 4.17 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de pH interno (estudo das adições)	156
Tabela 4.18 - Parâmetros obtidos na regressão dos valores de profundidade da frente de carbonatação (estudo das adições)	161
Tabela 4.19 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de profundidade de carbonatação (estudo das adições)	165
Tabela 4.20 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de teor de saturação (estudo das adições)	170
Tabela C.1 - Porosidade aberta - comparações entre os níveis de cada fator	202
Tabela C.2 - Porosidade aberta - comparações entre os níveis das interações de fatores...	203
Tabela C.3 - Absorção de água - comparações entre os níveis de cada fator	203
Tabela C.4 - Absorção de água - comparações entre os níveis das interações de fatores...	203
Tabela C.5 - Densidade do esqueleto - comparações entre os níveis de cada fator	204
Tabela C.6 - Densidade do esqueleto - comparações entre os níveis das interações de fatores	205
Tabela C.7 - Densidade aparente - comparações entre os níveis de cada fator	205
Tabela C.8 - Densidade aparente - comparações entre os níveis das interações de fatores	205
Tabela C.9 - Resistividade volumétrica - comparações entre os níveis de cada fator	206
Tabela C.10 - Resistividade volumétrica - comparações entre os níveis das interações de fatores	206
Tabela C.11 - Resistência à compressão - comparações entre os níveis de cada fator	206
Tabela C.12 - Resistência à compressão - comparações entre os níveis das interações de fatores	207
Tabela C.13 - pH antes da entrada na câmara de carbonatação - comparações entre os níveis de cada fator	207
Tabela C.14 - pH antes da entrada na câmara de carbonatação - comparações entre os níveis das interações de fatores	208
Tabela C.15 - pH externo (estudo do condicionamento) - comparações entre os níveis de cada fator	208
Tabela C.16 - pH externo (estudo do condicionamento) - comparações entre os níveis das interações de fatores	209

Tabela C.17 - pH interno (estudo do condicionamento) - comparações entre os níveis de cada fator	209
Tabela C.18 - pH interno (estudo do condicionamento) - comparações entre os níveis das interações de fatores	210
Tabela C.19 - Profundidade de carbonatação (estudo do condicionamento) - comparações entre os níveis de cada fator	210
Tabela C.20 - Profundidade de carbonatação (estudo do condicionamento) - comparações entre os níveis das interações de fatores	210
Tabela C.21 - Teor de saturação (estudo do condicionamento) - comparações entre os níveis de cada fator	211
Tabela C.22 - Teor de saturação (estudo do condicionamento) - comparações entre os níveis das interações de fatores	212
Tabela C.23 - pH externo (estudo das adições) - comparações entre os níveis de cada fator	213
Tabela C.24 - pH externo (estudo das adições) - comparações entre os níveis das interações de fatores	213
Tabela C.25 - pH interno (estudo das adições) - comparações entre os níveis de cada fator	214
Tabela C.26 - pH interno (estudo das adições) - comparações entre os níveis das interações de fatores	215
Tabela C.27 - Profundidade de carbonatação (estudo das adições) - comparações entre os níveis de cada fator	215
Tabela C.28 - Profundidade de carbonatação (estudo das adições) - comparações entre os níveis das interações de fatores	216
Tabela C.29 - Teor de saturação (estudo das adições) - comparações entre os níveis de cada fator	217
Tabela C.30 - Teor de saturação (estudo das adições) - comparações entre os níveis das interações de fatores	217

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 - Procedimentos descritos em ensaios de carbonatação em normas internacionais	49
Quadro 3.1 - CPs utilizados no trabalho	80
Quadro 3.2 - Resumo de dados para análise estatística	99

LISTA DE UNIDADES

cm	centímetro
g	grama
Hz	Hertz
kg	quilograma
kN	quilonewton
kPa	quilopascal
kV	quilovolt
k Ω cm	quilo-ohm-centímetro
L	litro
m	metro
min	minutos
ml	mililitro
mm	milímetro
MPa	megapascal
mV	milivolts
nm	nanômetro
ppm	partes por milhão
rpm	rotações por minuto
s	segundos
V	volts
°C	graus Celsius
μ A	microampère
μ m	micrometro

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μ -CT	Microtomografia de raios-X
2D	Duas dimensões
3D	Três dimensões
a/agl	Relação água/aglomerante
a/c	Relação água/cimento
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	American Concrete Institute
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	American Society for Testing and Materials
Ca/Si	Relação cálcio/silício
CEB	Comité Euro-International du Béton
CEN	European Committee for Standardization
COPASA	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
CPs	Corpos de Prova
CPV-ARI	Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
EDL	Espalhamento Dinâmico de Luz
EN	European Norm
Eq.	Equação
GB/T	Recommended national standards (China)
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
ISO	International Organization for Standardization
JIS	Japanese Industrial Standards
LNEC	Laboratório Nacional de Engenharia Civil (Portugal)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	Microsílica

NBR	Norma Brasileira
NS	Nanosílica
ONU	Organização das Nações Unidas
PCE	Éter policarboxilato
pH	Potencial hidrogeniônico
PIM	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio
RILEM	União Internacional de Laboratórios e Especialistas em Materiais de Construção, Sistemas e Estruturas
R.I.	Resíduo insolúvel
TCL	Teorema Central do Limite
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

%	porcentagem
Ca(OH) ₂	hidróxido de cálcio
CaCO ₃	carbonato de cálcio
CaO	óxido de cálcio
CO ₂	dióxido de carbono
CH	hidróxido de cálcio (Portlandita)
C-S-H	silicato de cálcio hidratado
F	estatística de teste
Fe	ferro
Fe(OH) ₂	hidróxido ferroso
Fe(OH) ₃	hidróxido férrico
Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	óxido de ferro hidratado
H ₂ O	água
H ₂ S	sulfeto de hidrogênio
k	coeficiente de carbonatação
KOH	hidróxido de potássio
MgO	óxido de magnésio
Na(OH)	hidróxido de sódio
Na ₂ O	óxido de sódio
O ₂	oxigênio
OH ⁻	hidroxila
R ²	coeficiente de determinação
SiO ₂	dióxido de silício
SO ₂	dióxido de enxofre
SO ₃	trióxido de enxofre

T	temperatura
UR	umidade relativa
ZT	zona de transição

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	27
1.1 Objetivo geral	29
1.2 Objetivos específicos	29
1.3 Estrutura do trabalho	29
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1 Cimento e sustentabilidade	31
2.2 Durabilidade	34
2.2.1 Corrosão das armaduras	35
2.2.2 Penetração de agentes agressivos no concreto	38
2.2.2.1 Difusão	38
2.2.2.2 Influência do sistema de poros	40
2.3 Carbonatação	42
2.3.1 Fatores intervenientes na carbonatação	46
2.3.2 Ensaio acelerados	48
2.3.2.1 Etapa de condicionamento	49
2.4 Sílica ativa e nanosílica	53
2.4.1 Efeitos da sílica ativa e nanosílica em matrizes cimentícias	55
2.4.1.1 Trabalhabilidade	55
2.4.1.2 Microestrutura e porosidade	56
2.4.1.3 Resistência mecânica	59
2.4.1.4 Durabilidade	61
3. MATERIAIS E MÉTODOS	70
3.1 Materiais utilizados	70
3.1.1 Cimento	70
3.1.2 Areia	71

3.1.3 Água	72
3.1.4 Sílica ativa e nanosílica	72
3.1.5 Aditivo superplastificante	74
3.2 Plano experimental e preparação dos corpos de prova	74
3.2.1 Especificação dos traços adotados	76
3.2.2 Produção dos corpos de prova	77
3.3 Métodos dos ensaios	80
3.3.1 Índice de Consistência	80
3.3.2 Teor de ar incorporado no estado fresco	81
3.3.3 Porosidade aberta, absorção de água e densidades	82
3.3.4 Resistividade volumétrica	84
3.3.5 Resistência à compressão	85
3.3.6 Microtomografia computadorizada de raios-X (μ -CT)	86
3.3.7 Ensaio de carbonatação acelerada	87
3.3.7.1 Avaliação do condicionamento	87
3.3.7.2 Avaliação da influência da sílica ativa e nanosílica	95
3.4 Análise estatística dos resultados	98
3.5 Apresentação dos resultados	101
4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	102
4.1 Índice de consistência das misturas no estado fresco	102
4.2 Teor de ar incorporado no estado fresco	105
4.3 Porosidade aberta, absorção de água e densidades	107
4.4 Resistividade volumétrica	119
4.5 Resistência à compressão	123
4.6 Microtomografia computadorizada de raios-X (μ -CT)	128
4.7 Correlação dos resultados de caracterização no estado endurecido	129
4.8 Carbonatação acelerada	131

4.8.1 Avaliação do condicionamento	131
4.8.1.1 Medições de pH	132
4.8.1.2 Acompanhamento da frente de carbonatação	139
4.8.1.3 Acompanhamento da variação de massa após carbonatação	145
4.8.2 Avaliação da influência da sílica ativa e nanosílica	149
4.8.2.1 Medições de pH	149
4.8.2.2 Acompanhamento da frente de carbonatação	156
4.8.2.3 Acompanhamento da variação de massa após carbonatação	165
5. CONCLUSÕES	171
5.1 Conclusões da pesquisa	171
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	175
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	177
APÊNDICE A - Curvas de secagem	187
APÊNDICE B - Análise dos resíduos (modelos estatísticos)	194
APÊNDICE C - Comparações múltiplas de Tukey	202

1

INTRODUÇÃO

O cimento Portland é um dos materiais mais consumidos do mundo e sua produção é altamente poluente. Frequentemente são utilizadas adições minerais em sua fabricação, que reduzem os impactos ambientais e alteram as propriedades do compósito cimentício onde ele é empregado. O entendimento das propriedades dessas adições e seus efeitos na matriz cimentícia contribui para melhorar a aplicabilidade desses materiais, permitindo a construção de estruturas de maior resistência e durabilidade (MEHTA e MONTEIRO, 2005).

A sílica ativa é um material pozolânico com uso já bastante consolidado na fabricação de compósitos cimentícios. Com o advento da nanotecnologia, novas opções de materiais têm surgido para serem utilizados junto ao cimento, como é o caso da nanosílica. Ambas as adições são compostas principalmente por SiO_2 e formadas por partículas de pequenos diâmetros e com elevada área superficial, o que as tornam extremamente reativas (BJÖRNSTRÖM *et al.*, 2004, MEHTA & MONTEIRO, 2005). Essas adições interagem com o cimento por meio de mecanismos físicos e químicos, promovendo uma melhoria do empacotamento das partículas no compósito cimentício e desenvolvendo as reações pozolânicas, sendo responsáveis por alterações nas propriedades e no desempenho do material (LOTHENBACH *et al.*, 2011).

Nas estruturas de concreto armado o aço é utilizado para compensar a baixa resistência à tração do concreto. Além da proteção física garantida pela camada de cobrimento da peça, a alcalinidade elevada do concreto promove a formação de uma película passivadora que protege quimicamente as armaduras contra a corrosão, sendo este um dos principais problemas que afetam a durabilidade dessas estruturas (PAPADAKIS *et al.*, 1991a; ŠAVIJA e LUKOVIC, 2016). Esse processo provoca redução da seção transversal das barras, fissuração, deslocamentos e perda de aderência aço-concreto, comprometendo a capacidade resistente da estrutura (BROOMFIELD, 2007; MINDESS, 2019).

Um dos principais mecanismos responsáveis pela corrosão das armaduras é a carbonatação, que causa a redução da alcalinidade do concreto. Essa redução leva a destruição da película passivadora e torna o aço susceptível ao desencadeamento do processo corrosivo. A velocidade de avanço da frente de carbonatação do exterior para o interior do elemento depende de fatores relacionados a características do material e a condições de exposição da estrutura (GREVE-DIERFELD *et al.*, 2020; QIU, 2020).

A presença de adições, portanto, é um fator relevante, que afeta o desempenho do material quanto à ação da carbonatação. No caso da sílica ativa e da nanosílica observa-se o desenvolvimento de dois efeitos opostos: por um lado há uma densificação da estrutura de poros devido aos menores tamanhos das partículas e às reações pozolânicas, que dificultam a penetração dos gases responsáveis pela carbonatação, e, por outro lado, há o consumo de produtos gerados durante a hidratação do cimento, reduzindo a reserva alcalina do compósito cimentício e favorecendo o avanço da frente de carbonatação (PAPADAKIS, 2000). Além disso, essas adições podem ser responsáveis pelo aumento da fissuração do material gerada pela retração por carbonatação, o que facilita a penetração dos agentes agressivos externos (AUROY *et al.*, 2015; KANGNI-FOLI *et al.*, 2021). A literatura não apresenta um consenso a respeito da influência da incorporação de sílica ativa e nanosílica no desempenho dos compósitos cimentícios produzidos quanto ao fenômeno da carbonatação.

A avaliação do desempenho dos materiais à carbonatação comumente é feita por meio de ensaios acelerados, em câmaras com ambientes agressivos. Previamente a entrada nessas câmaras, as amostras devem passar por uma etapa de homogeneização de sua umidade interna, chamada de condicionamento. A falta de uma norma nacional para os ensaios de carbonatação acelerada, e mesmo de uma padronização nas normas internacionais no que diz respeito à etapa de condicionamento das amostras, torna essa etapa bastante variável dentre os trabalhos presentes na literatura, sendo uma possível fonte de diferenças nos resultados obtidos pelos pesquisadores (SILVA *et al.*, 2009).

Diante disso, o presente trabalho pretende avaliar a influência do uso de sílica ativa e nanosílica em compósitos cimentícios quanto ao avanço da carbonatação. O trabalho se justifica pela necessidade de compreensão do mecanismo de interação dessas adições minerais na mistura e como elas impactam no desempenho do material, contribuindo para o desenvolvimento de novos parâmetros e critérios técnicos relacionados ao tema. Paralelamente, o estudo também

avalia a influência da etapa do condicionamento nos ensaios de carbonatação acelerada, buscando melhorar a possibilidade de contribuição mútua entre os diferentes pesquisadores da área.

1.1 Objetivo geral

Essa pesquisa tem por objetivo avaliar o avanço da frente de carbonatação em compósitos cimentícios com diferentes teores de sílica ativa e nanosílica em substituição parcial ao cimento Portland.

1.2 Objetivos específicos

Esse estudo tem como objetivos específicos:

- a) caracterizar as propriedades de compósitos cimentícios contendo diferentes teores de sílica ativa e nanosílica no estado fresco e endurecido;
- b) avaliar a influência da etapa do condicionamento das amostras submetidas ao ensaio de carbonatação acelerada;
- c) avaliar o efeito do uso de diferentes teores de sílica ativa e nanosílica na variação do pH e no avanço da espessura carbonatada dos compósitos cimentícios submetidos ao ensaio de carbonatação acelerada.

1.3 Estrutura do trabalho

Além do presente capítulo, que apresenta uma introdução ao tema e os objetivos gerais e específicos desse estudo, o trabalho está organizado e dividido em outros cinco capítulos.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica do tema proposto, onde são abordados conceitos e aspectos relevantes para o entendimento e desenvolvimento do trabalho. Buscou-se descrever o estado mais recente de conhecimento sobre os assuntos em estudo, focando em

literaturas atuais e relevantes, sem deixar, porém, de citar trabalhos históricos que apresentaram avanços importantes na área. Os principais tópicos abordados são: durabilidade das estruturas de concreto armado, penetração de agentes agressivos no concreto, processo de carbonatação, relevância da etapa do condicionamento para o ensaio de carbonatação acelerada e influência do uso de sílica ativa e nanosílica nas propriedades e desempenho dos compósitos cimentícios.

O capítulo 3 apresenta os materiais utilizados e os procedimentos adotados no cumprimento do plano experimental proposto. São apresentadas as caracterizações física e química dos materiais, as técnicas adotadas na definição dos traços e moldagem dos corpos de prova, os parâmetros considerados e a quantidade de amostras para cada ensaio, além da descrição das etapas de preparação das amostras e procedimentos utilizados em cada um dos ensaios propostos.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos em cada um dos ensaios realizados para avaliação das propriedades e desempenho das composições propostas. É feita a análise e discussão desses resultados, comparando os diferentes traços em estudo, com as respectivas avaliações estatísticas dos dados, de forma que possam ser obtidas conclusões a partir do comportamento observado dos materiais.

O capítulo 5 apresenta as considerações finais e as conclusões oriundas da análise e interpretação dos resultados. Na sequência, o capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas consultadas e utilizadas como base para o desenvolvimento desse estudo.

Além dos capítulos principais, o trabalho é complementado por três apêndices. O apêndice A apresenta curvas de secagem geradas para cada traço durante a etapa de avaliação do condicionamento. Os apêndices B e C contêm gráficos e tabelas resultantes das análises estatísticas conduzidas com os resultados obtidos.

A identificação das figuras ao longo de todo o texto, apesar das recomendações da NBR 14724 (ABNT, 2011), foi realizada da maneira clássica, ou seja, em sua parte inferior, recebendo uma numeração sequencial associada ao capítulo em que se encontra. Do mesmo modo, somente foram explicitadas as fontes de referências que não foram produzidas pelo autor especificamente para este trabalho.

2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo dedica-se à compreensão de aspectos relevantes relacionados ao estudo da durabilidade das estruturas de concreto armado, com foco no fenômeno da carbonatação. São tratados temas como penetração de agentes agressivos no material, influência da rede de poros e corrosão das armaduras, que contribuem para que o processo de carbonatação possa ser apresentado e discutido. Nesse ponto é dado um enfoque especial para os ensaios acelerados (importantes para avaliação do desempenho dos materiais em tempo mais curto) e para a etapa de condicionamento, que é um dos fatores avaliados no presente trabalho, indicando a necessidade de melhoria na padronização desses ensaios.

Também são abordados aspectos relacionados à influência da sílica ativa e nanosílica nas propriedades dos compósitos cimentícios, apresentando como esses materiais se relacionam e como o desempenho dos compósitos, tanto no estado fresco quanto no endurecido, é alterado em função da presença dessas adições.

2.1 Cimento e sustentabilidade

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico obtido a partir da mistura homogênea entre o clínquer moído, sulfato de cálcio e adições minerais em teores estabelecidos por norma. O clínquer, por sua vez, é composto principalmente por silicatos de cálcio com propriedades hidráulicas e é obtido pela queima a altas temperaturas de materiais calcários e argilosos, adequadamente moídos e dosados (ABNT, 2018). A mistura do cimento Portland com água, agregados graúdos e miúdos e, opcionalmente, aditivos e adições, compõe o concreto tradicionalmente utilizado na construção civil.

Devido a sua versatilidade, resistência, facilidade de produção, baixo custo e durabilidade, o concreto é a segunda substância mais consumida do mundo (atrás apenas da água), sendo produzidos anualmente mais de quatro bilhões de toneladas de cimento no mundo (SCRIVENER *et al.*, 2018). Todo esse consumo tem grande contribuição para a poluição atmosférica. A produção de cimento é responsável por, aproximadamente, 8% da emissão mundial de CO₂, sendo que metade dessa emissão é gerada durante o processo de calcinação para fabricação do clínquer (LEHNE e PRESTON, 2018; OLIVIER e PETERS, 2020). Como o clínquer é o componente principal para produção do cimento e, conseqüentemente, do concreto, torna-se difícil aumentar a sustentabilidade do setor focando apenas no aumento de eficiência do processo de produção desses materiais.

Uma solução eficaz para redução das taxas de emissão de gases de efeito estufa gerados pela indústria do cimento é a otimização da dosagem do traço do composto, em que uma das opções é a substituição parcial do clínquer por adições minerais, como cinzas volantes, escória de alto forno, pó de calcário, entre outras opções. Segundo Lehne e Preston (2018) essa substituição é efetiva e já pode ser feita de forma barata atualmente, sem a necessidade de grandes investimentos pelas indústrias. É uma solução que deve ser adotada a curto prazo, já que outras opções mais radicais, que podem até ser mais eficientes na redução da emissão de poluentes, ainda não estão completamente desenvolvidas para serem aplicadas. De acordo com Hammond e Jones (2011), a emissão incorporada de gases na produção de cimento Portland comum, com teor de clínquer acima de 90%, é de 0,93 kg de CO₂ por kg de cimento, enquanto que em um cimento com baixo teor de clínquer essa emissão pode cair para 0,25 kg de CO₂ por kg de cimento. O uso desses materiais cimentícios suplementares tem se tornado cada vez mais comum, observando-se uma tendência de queda na relação clínquer/cimento nos últimos anos, como mostra a Figura 2.1.

Os dados da Figura 2.1 mostram também que a relação clínquer/cimento no Brasil se mantém abaixo da média mundial. Com a revisão da norma nacional de especificação do cimento Portland publicada em 2018, a NBR 16697 (ABNT, 2018), o Brasil aumentou ainda mais a utilização de materiais cimentícios suplementares. Houveram alterações nos limites de composição do cimento Portland em relação a versão anterior da norma, permitindo que teores maiores dessas adições fossem utilizados na fabricação do material.

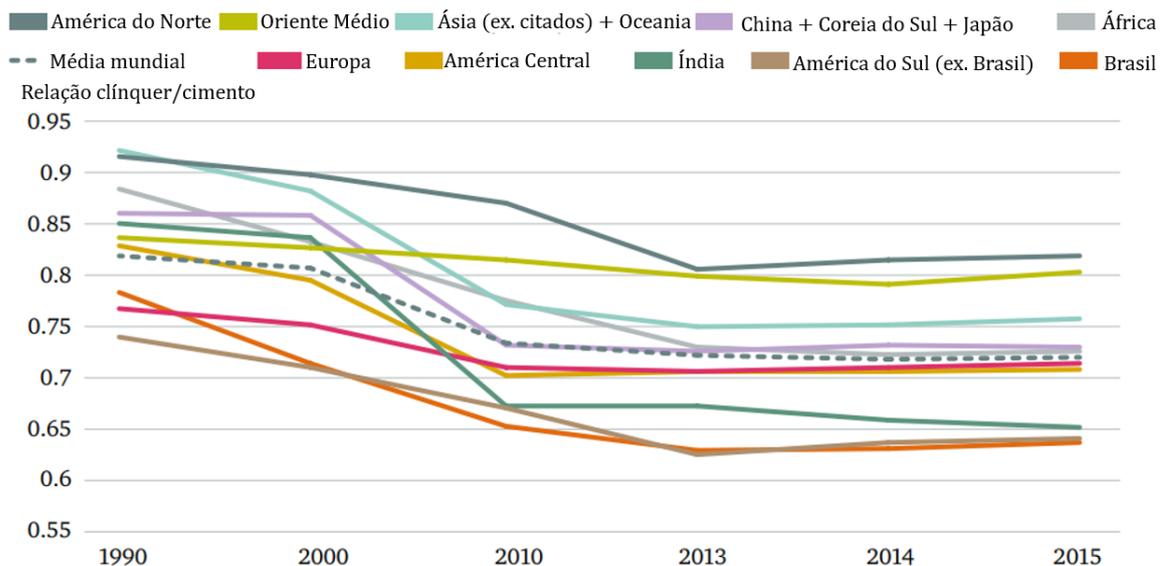


Figura 2.1 - Relação clínquer por cimento por região (1990 - 2015)

Fonte: Adaptado de Lehne e Preston (2018).

Segundo Mehta e Monteiro (2005), a razão inicial para o desenvolvimento de cimentos compostos com adições foi, provavelmente, a redução de custos. Além disso, esses cimentos podem apresentar desempenho superior em algumas situações. Outra vantagem da utilização dessas adições é a de aproveitar resíduos gerados em outros processos industriais (LOTHENBACH *et al.*, 2011).

A interação desses materiais com o cimento depende do tipo de adição que, de acordo com a NBR 16697 (ABNT, 2018), é dividida em três categorias: materiais cimentantes, *fillers* e materiais pozolânicos. Os materiais que apresentam propriedades cimentícias independentes do cimento, como as escórias de alto forno, podem ser utilizados em teor de substituição de até 75%. Os *fillers*, como os materiais carbonáticos, apresentam efeito de preenchimento dos poros da matriz cimentícia, e sua substituição em cimentos com finalidade estrutural é limitada em 25%. Já as pozolanas apresentam tanto efeitos físicos de preenchimento dos vazios, devido ao pequeno tamanho das partículas do material, quanto efeitos químicos ao reagir com os produtos de hidratação do cimento, e o limite normativo para substituição dessa adição é de 50%.

Outro fator relevante a ser considerado quando se trata de sustentabilidade na construção civil é a durabilidade das estruturas. Construções mais duráveis demandam menor quantidade de reparos, demolições ou reconstruções durante sua vida útil, trazendo benefícios sociais, ambientais e econômicos. Segundo Mehta e Monteiro (2005) estima-se que em países

industrialmente desenvolvidos destina-se mais de 40% dos recursos totais da indústria da construção para reparo e manutenção de estruturas existentes. Tais dados evidenciam a importância desse parâmetro para que o setor se torne mais sustentável. Pensando-se a longo prazo, a adoção de técnicas que aumentem a durabilidade das estruturas vai de encontro a definição de desenvolvimento sustentável elaborada pela ONU, que determina o “atendimento das necessidades atuais sem comprometer a habilidade das futuras gerações de atender suas próprias necessidades” (BRUNTLAND, 1987).

2.2 Durabilidade

A durabilidade, no contexto aqui estudado, é o “resultado da interação entre a estrutura de concreto, o ambiente e as condições de uso, de operação e de manutenção” (MEDEIROS *et al.*, 2011). Um concreto durável deve ser capaz de manter sua forma, qualidade e estabilidade durante sua vida útil, considerando as condições de uso e manutenção previstas em projeto e os processos de deterioração esperados que ele fosse exposto (NEVILLE, 2016).

Assim como critérios relacionados a resistência, normas nacionais e internacionais utilizadas no dimensionamento de estruturas de concreto armado, como a EN 1992-1-1 (CEN, 2004), NBR 6118 (ABNT, 2023), ACI 318 (ACI, 2019) e NBR 12655 (ABNT, 2022), determinam diversos parâmetros visando garantir a durabilidade dessas estruturas, tais como: limitação da relação água/cimento, cobrimento mínimo das armaduras, consumo mínimo de cimento no traço, dimensões máximas do agregado, dentre outros. A adoção de boas práticas construtivas também é fator determinante para garantir a qualidade do concreto, principalmente na região de cobrimento, como mostra o esquema da Figura 2.2.

De acordo com Neville (2016), a deterioração do concreto pode se dar por meio de ações mecânicas, físicas ou químicas, que podem acontecer de forma combinada e com efeitos sinérgicos. Os danos mecânicos podem ser causados por impactos, abrasão, erosão ou cavitação na estrutura. As causas físicas de deterioração envolvem exposição a elevadas temperaturas, dilatação diferencial entre agregados e pasta de cimento e ação do congelamento (ciclos de gelo e degelo), que é uma das principais causas de deterioração do concreto em países de clima frio. Já as ações químicas incluem as reações álcali-agregado e os ataques externos de íons agressivos, como cloretos, sulfatos, dióxido de carbono e outros gases e líquidos industriais. O

maior problema envolvendo a durabilidade das estruturas de concreto armado é a corrosão das armaduras, que é consequência, principalmente, dos processos de penetração de cloretos e dióxido de carbono no concreto (APOSTOLOPOULOS e PAPADAKIS, 2008; ALEXANDER e BEUSHAUSEN, 2019).

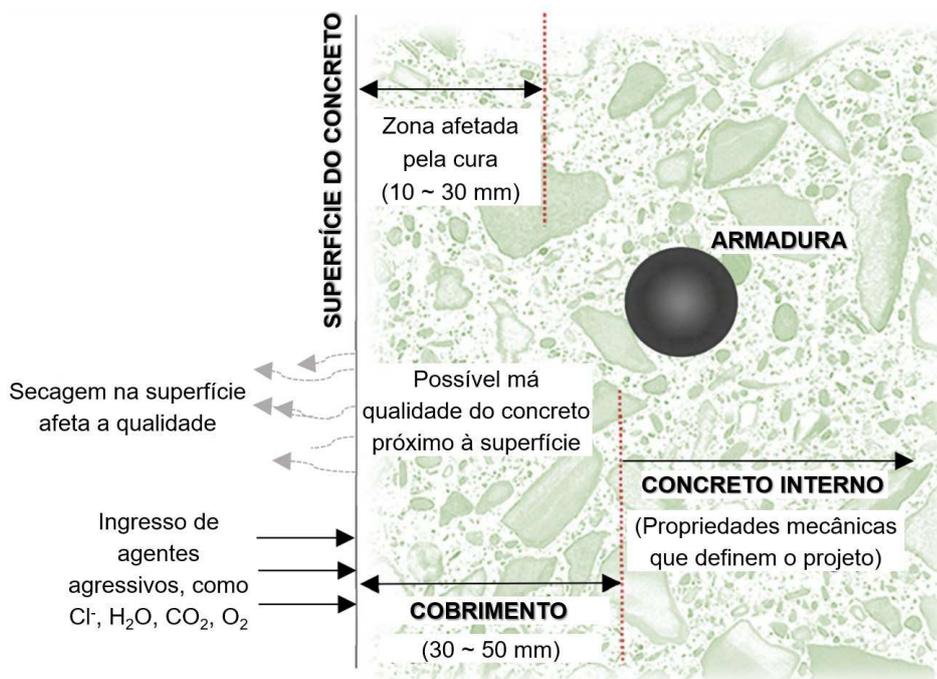


Figura 2.2 - Esquema da região de cobrimento
Fonte: Adaptado de Alexander e Beushausen (2019).

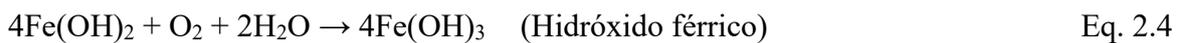
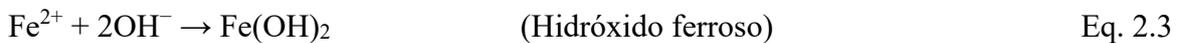
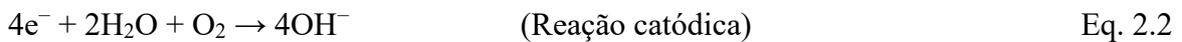
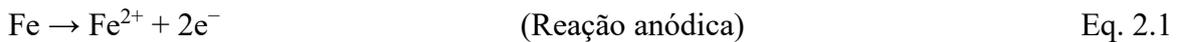
2.1.1 Corrosão das armaduras

Além da proteção física, promovida pela camada de cobrimento do concreto que impede o contato direto das armaduras com o meio externo, o aço também é protegido quimicamente contra o ataque de agentes agressivos. Tal proteção se dá por meio da formação de uma película passivadora, que é estável e aderente a superfície do metal, tornando-a impermeável. Trata-se de um filme fino de óxido de ferro, criado devido ao caráter altamente alcalino do concreto, com pH na faixa de 12,5-13,5, causado pela grande quantidade de hidróxidos de cálcio, sódio e potássio presente na solução aquosa dos poros do material (HELENE, 1993; MEHTA e MONTEIRO, 2005; BROOMFIELD, 2007).

A corrosão dos metais embutidos só é possível após a destruição da película passivadora. A despassivação pode ser causada pelo fenômeno da carbonatação, que provoca a redução do pH

do concreto em torno do aço e impede a manutenção da camada protetora de forma generalizada, e também pelo ingresso de íons cloretos, que, em quantidade suficiente, pode romper a película passivadora de forma localizada e provocar a corrosão da armadura (ACI, 2002; ALEXANDER e BEUSHAUSEN, 2019).

De acordo com Broomfield (2007), a corrosão das armaduras no concreto é um processo eletroquímico, resultante da formação de células de corrosão no metal. Na região anódica, a reação de oxidação dissolve íons de ferro na solução aquosa dos poros e libera elétrons. Na região catódica, esses elétrons são consumidos, junto à água e ao oxigênio, produzindo hidroxilas e neutralizando o sistema. Posteriormente, os íons de ferro liberados são ainda convertidos em ferrugem por meio de reações de hidratação e oxidação. As reações envolvidas no processo de corrosão são apresentadas nas Equações 2.1 a 2.5 e o processo é ilustrado na Figura 2.3 (a).



Uma das condições para a ocorrência da corrosão é o surgimento de uma diferença de potencial ao longo da barra, para formação das células de corrosão. As regiões anódica e catódica podem surgir devido à falta de uniformidades presentes na armadura (como diferenças na composição do aço e soldas) ou por heterogeneidades do meio físico e químico que rodeia o aço. Além disso, para que o processo de corrosão se mantenha, água e oxigênio são requeridos: o primeiro atua como eletrólito no transporte de íons e o segundo é consumido nas reações de formação da ferrugem. Dessa forma, em um concreto seco (ausência de água) ou completamente saturado (ausência de oxigênio) a corrosão não se desenvolve (HELENE, 1993; MINDESS, 2019).

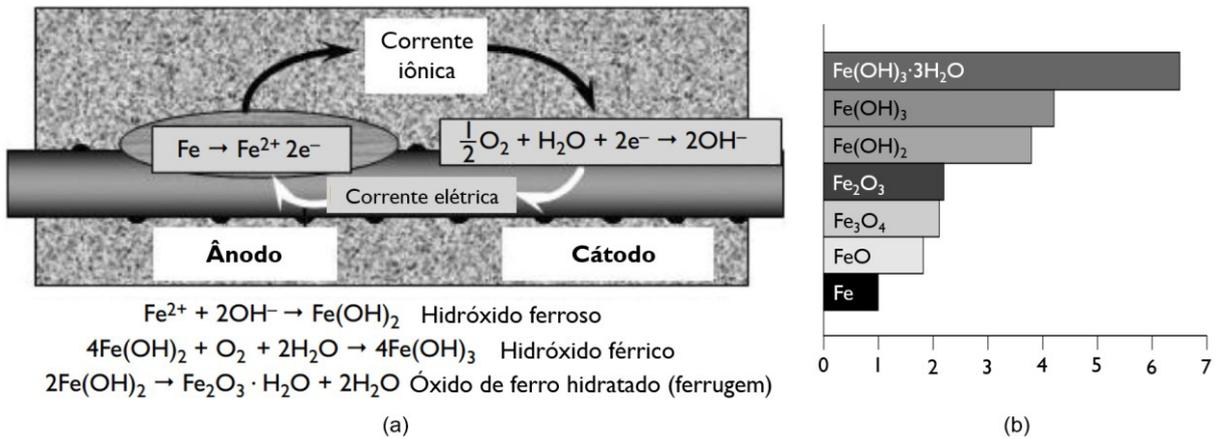


Figura 2.3 - Corrosão das armaduras

(a) Processo de corrosão eletroquímico

(b) Expansão dos produtos de corrosão

Fonte: Adaptado de Broomfield (2007).

As reações envolvidas na corrosão das armaduras são expansivas, sendo que os produtos de corrosão produzidos no processo podem ter volume aumentado em mais de seis vezes quando comparado ao ferro metálico, conforme mostra a Figura 2.3 (b). A Figura 2.4 mostra a estrutura de uma ponte danificada por corrosão.



Figura 2.4 - Deterioração causada por corrosão em ponte na Cidade do Cabo
 Fonte: Alexander e Beushausen (2019).

Assim, além da redução da seção transversal das barras consumidas pela corrosão, observa-se a perda da aderência aço-concreto, a fissuração e a fragmentação do concreto da camada de cobertura, que causam uma diminuição na capacidade resistente da estrutura. Esses danos ainda podem facilitar a entrada de outros agentes agressivos para o interior do concreto,

tendendo a acelerar o processo de deterioração (MEHTA e MONTEIRO, 2005; BROOMFIELD, 2007; MINDESS, 2019).

2.2.2 Penetração de agentes agressivos no concreto

A penetração de agentes agressivos no concreto pode se dar por meio dos seguintes mecanismos físico-químicos de transporte de massa: permeabilidade, difusão, absorção capilar e migração. Tais processos podem atuar de forma combinada e dependem de parâmetros relacionados ao material e as condições de exposição, como fluxo e concentração da substância agressiva, condições ambientais, sistema de poros e fissuras do material, grau de saturação dos poros e temperatura (KROPP *et al.*, 1995). Apesar de se tratar de um dos mecanismos de transporte de massa, o termo permeabilidade é usualmente adotado para se referir de forma geral ao movimento de fluidos no concreto (NEVILLE, 2016).

Segundo Silva (2011), cada mecanismo de transporte é induzido por um determinado fator, que pode ser a diferença de pressão (permeabilidade), de concentração (difusão), de potencial elétrico (migração) ou por tensão superficial nos poros (absorção capilar). O mecanismo da difusão é de particular interesse para este trabalho, já que, de acordo com Neville (2016), é a forma como os gases dióxido de carbono e oxigênio penetram no concreto. O primeiro é o principal responsável pelo fenômeno da carbonatação (que será discutido no item 2.3) e o segundo porque possibilita o progresso da corrosão nas armaduras.

2.2.2.1 Difusão

A difusão é o mecanismo de transporte de gases ou vapores no concreto provocado por uma diferença de concentração entre regiões do material. De acordo com Silva (2011), a taxa de transferência de massa através de uma seção é determinada através da Equação 2.6. Essa taxa também pode ser representada pela primeira lei da difusão de Fick, expressa pela Equação 2.7, que indica a proporção entre o gradiente de concentração dc/dx e o coeficiente de difusão D .

$$F = \frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{A} \quad \text{Eq. 2.6}$$

$$F = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad \text{Eq. 2.7}$$

Onde:

- F é o fluxo de massa (g/m².s);
- m é a massa da substância que flui (g);
- t é o tempo (s);
- A é a área (m²);
- D é o coeficiente de difusão (m²/s);
- C é a concentração (g/m³);
- x é a distância (m).

O sinal negativo presente na primeira lei da difusão de Fick indica que o fluxo acontece no sentido inverso ao gradiente de concentração, ou seja, da região mais concentrada para a menos concentrada. Bertolini *et al.* (2013) destacam que esse coeficiente depende das características do material, do ambiente de exposição e da substância que está sendo difundida. Além disso, esse coeficiente também pode sofrer influência da posição e do tempo, considerando as mudanças no sistema de poros do concreto devido ao avanço da hidratação do cimento, as variações da umidade externa e da temperatura.

O processo de difusão varia de acordo com o tipo de substância que está em movimento. Para gases, como o CO₂ e o O₂, Neville (2016) e Bertolini *et al.* (2013) destacam que a difusão através da água é aproximadamente 4 vezes inferior à difusão pelo ar. Papadakis *et al.* (1991b) apontam que é importante conhecer o grau de saturação dos poros do material, já que apenas a porção dos poros não preenchida por água é que está disponível para a difusão dos gases. Os autores também mostram que o coeficiente de difusão de gases é inversamente proporcional a raiz quadrada de sua massa molar e, assim, por exemplo, o oxigênio se difunde 1,17 vezes mais rápido que o gás carbônico. Deve-se observar, entretanto, que a difusão de íons agressivos, como cloretos e sulfatos, depende da presença de água nos poros. Nesse processo, denominado difusão iônica, o transporte das substâncias é mais efetivo nos poros completamente saturados do material, mas a difusão também pode acontecer em poros parcialmente preenchidos por água (NEVILLE, 2016).

2.2.2.2 Influência do sistema de poros

De acordo com o guia para estruturas de concreto duráveis do CEB (CEB, 1992), além do teor de saturação, a estrutura de poros e a presença de fissuras tem influência significativa no transporte de substâncias agressivas para o interior do concreto. A estrutura de poros pode ser caracterizada em função da porosidade aberta e da distribuição do tamanho de poros. O primeiro parâmetro relaciona-se a conectividade dos vazios entre si e com o exterior, que permitem a entrada de fluidos no compósito cimentício. Já o segundo parâmetro afeta a taxa de transporte dessas substâncias, considerando as diversas ordens de grandeza dos tamanhos de poros existentes no material.

Nem todos os poros contribuem para o transporte de substâncias, fazendo com que seja importante ressaltar a diferença entre porosidade e permeabilidade. A fração do volume correspondente a todos os vazios do material é definida como porosidade. Já a permeabilidade depende da conectividade entre esses vazios, referindo-se à “facilidade com que um fluido pode escoar através de um sólido” (MEHTA e MONTEIRO, 2005). Os autores destacam que poros com diâmetro menor que 50 nm tem pouca influência no transporte de fluidos, sendo mais relevantes para aspectos relacionados à retração por secagem e fluência do compósito cimentício, enquanto poros maiores 50 nm são prejudiciais à resistência e à impermeabilidade do material, afetando sua durabilidade, como é apresentado na Figura 2.5.

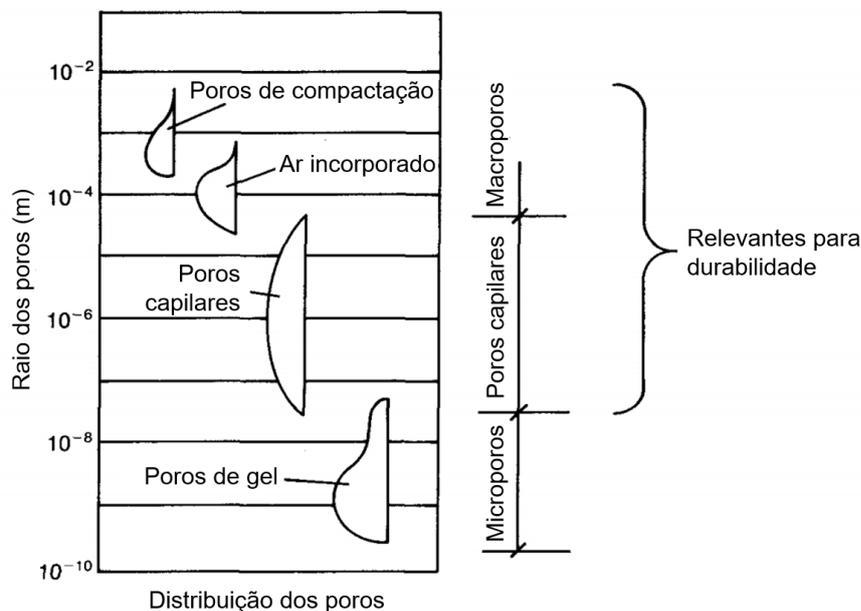


Figura 2.5 - Distribuição do tamanho de poros no compósito cimentício
Fonte: Adaptado de CEB (1992).

A estrutura de poros do compósito cimentício é influenciada tanto pela escolha e proporção dos materiais da mistura, quanto pela qualidade do processo construtivo. De acordo com Neville (2016), os vazios presentes no concreto são compostos por bolhas de ar incorporado e espaços deixados pela saída do excesso de água do material. A presença das bolhas de ar incorporado está relacionada com a granulometria das partículas finas utilizadas e com o processo de adensamento da mistura, enquanto os espaços deixados pela saída de água estão diretamente relacionados à relação água/cimento adotada. O Guia 201.2R-08 (ACI, 2008) destaca que a resistência e a durabilidade do concreto podem ser consideravelmente afetadas caso a proporção dos materiais na mistura e o processo executivo sejam realizados inadequadamente, incluindo lançamento, adensamento, acabamento, cura, testagem e inspeção.

Mehta e Monteiro (2005) apresentam como o desempenho do material, considerando resistência e durabilidade, são afetados pela alteração da porosidade capilar. Com o avanço das reações de hidratação do cimento, os espaços entre as partículas são ocupados pelos produtos dessas reações, reduzindo a porosidade do compósito (Figura 2.6 (a)). Além disso, a redução da relação água/cimento na mistura tem o mesmo efeito, já que se reduz a quantidade de espaços capilares originalmente ocupados pela água (Figura 2.6 (a)). Com a redução da porosidade do material, observa-se um aumento da resistência e uma redução da permeabilidade, como mostra a Figura 2.6 (b). As áreas sombreadas da Figura 2.6 representam os intervalos de porosidade capilar típicos em pastas de cimento hidratado.

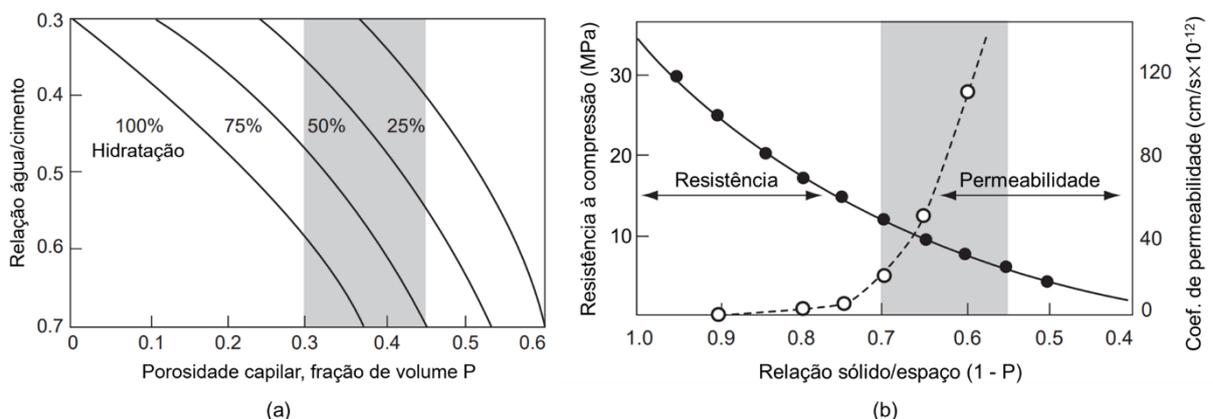


Figura 2.6 - Relação entre porosidade e desempenho

(a) Influência da relação água/cimento e do grau de hidratação sobre a porosidade capilar

(b) Influência da porosidade sobre a resistência e a permeabilidade

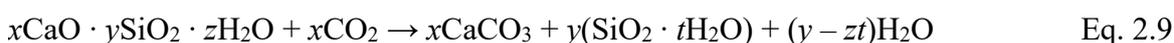
Fonte: Mehta e Monteiro (2005).

Segundo Rouquerol *et al.* (1994), existem diversas técnicas que permitem caracterizar a complexa estrutura de poros dos compósitos cimentícios, que são baseadas em diferentes princípios, como: intrusão de fluidos sob pressão no material, microtomografia de raios-X (μ -CT), picnometria de gás ou pesagens baseadas no Princípio de Arquimedes. Cada técnica apresenta suas especificidades e aplicações e devem ser adotadas em função do material em estudo e das propriedades que cada método é capaz de determinar.

2.3 Carbonatação

A carbonatação é umas das principais causas relacionada a corrosão das armaduras e é considerada como um dos principais efeitos deletérios das estruturas de concreto armado, desde os primeiros trabalhos publicados sobre o tema, quando o fenômeno também era conhecido como neutralização (HAMADA, 1969; MEYER, 1969; PAPADAKIS *et al.*, 1991b; ŠAVIJA e LUKOVIC, 2016; QIU, 2020).

De acordo com Papadakis *et al.* (1991a), Peter *et al.* (2008) e Qiu (2020), a carbonatação é um processo físico-químico que envolve a dissolução do CO_2 na solução aquosa dos poros do compósito cimentício e a reação com os componentes de hidratação do cimento, principalmente o hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e o silicato de cálcio hidratado, C-S-H. As reações governantes da carbonatação são apresentadas nas Equação 2.8 e 2.9. Tal processo provoca uma redução do pH do material e, conseqüentemente, a despassivação do aço, deixando-o susceptível ao início da corrosão.



De acordo com Helene (1993) e Cascudo e Carasek (2011), apesar de se tratar de um fenômeno preponderantemente provocado pela ação do CO_2 , outros gases de efeito ácido presentes no ar em contato com a superfície das estruturas também podem contribuir para o avanço da carbonatação, como o SO_2 e o H_2S . Além disso, Peter *et al.* (2008) e Cascudo e Carasek (2011) destacam que o fenômeno ainda pode consumir outros silicatos, álcalis e aluminatos da matriz cimentícia, ainda que a carbonatação mais relevante seja a do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e do C-S-H.

A elevada alcalinidade inicial da solução aquosa dos poros do compósito cimentício deve-se aos produtos gerados nas reações de hidratação do cimento, como o Ca(OH)_2 , Na(OH) e K(OH) , que levam o pH desse meio para valores entre 12,5 e 13,5 (SCHIESSL, 1983; MEHTA e MONTEIRO, 2005). Conforme supracitado, essa alcalinidade é responsável pela formação de uma película passivadora em torno das armaduras que fornecem uma proteção química contra a corrosão.

Do ponto de vista da microestrutura do concreto, alguns efeitos são reportados como consequência da carbonatação. As diferenças de volume entre os produtos de hidratação do cimento e os carbonatos formados no processo provocam alterações na porosidade do material, que pode diminuir, em caso do uso de cimento Portland comum, ou aumentar, em caso do uso de cimentos compostos com adições. Outro efeito reportado é a retração induzida por carbonatação, que pode contribuir na fissuração da superfície do concreto (ŠAVIJA e LUKOVIC, 2016; SHAH *et al.*, 2018; SUDA *et al.*, 2021). A Figura 2.7 mostra o avanço da fissuração em diferentes idades para uma amostra submetida à carbonatação acelerada, em imagens obtidas por tomografia computadorizada de raios X. Neville (2016) destaca também que a água liberada nas reações de carbonatação pode contribuir no processo de hidratação do cimento até então não hidratado, aumentando a dureza superficial e resistência e reduzindo a permeabilidade e movimentação de umidade no material.

Segundo Shen *et al.* (2016) e Suda *et al.* (2021), a carbonatação do C-S-H tem influência significativa na fissuração provocada pela retração induzida pela carbonatação e pelas variações de porosidade no material. Trata-se de um mecanismo complexo, cujos coeficientes estequiométricos da reação não são claramente definidos, como pode ser visto na Equação 2.9. Durante o processo, ocorre a descalcificação do C-S-H, formando um gel de sílica cujo teor de água é desconhecido, assim como não é determinada a forma cristalina exata do carbonato de cálcio formado na reação (calcita, vaterita ou aragonita), que depende da relação Ca/Si do C-S-H inicial. Isso justifica a dificuldade de quantificar com precisão as alterações de porosidade induzidas pela carbonatação do C-S-H (MORANDEAU *et al.*, 2014; WU e YE, 2017).

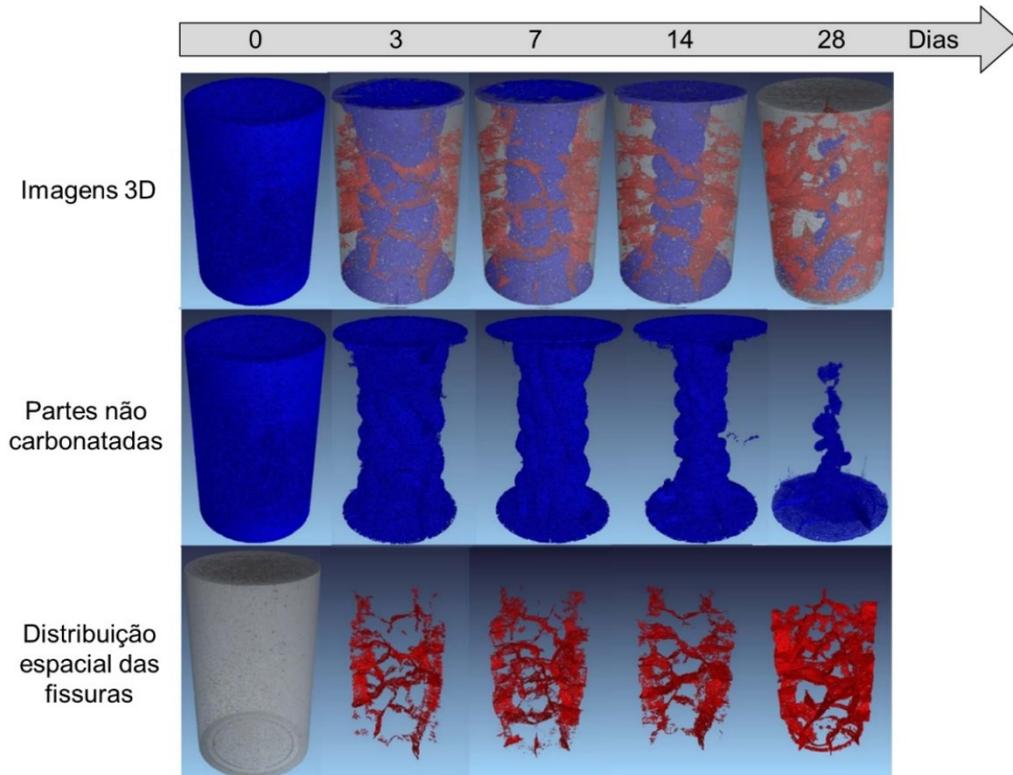


Figura 2.7 - Imagens 3D do progresso da carbonatação e da fissuração em diferentes idades
 Fonte: Adaptado de Han *et al.* (2013).

Apesar dessas alterações, um dos aspectos mais relevantes da carbonatação quanto a durabilidades das estruturas de concreto armado está relacionada à neutralização do pH do material. O consumo dos hidróxidos (principalmente de cálcio) dissolvidos na solução dos poros da matriz cimentícia durante o processo de carbonatação provoca uma queda do pH para valores que podem chegar a 8,3, quando todo o hidróxido de cálcio tiver sido convertido em carbonato de cálcio (PAPADAKIS *et al.*, 1992a). Tal valor é inferior ao mínimo necessário para existência da película passivadora, que se mantém estável quando o pH da solução é superior a 11,5 (MEHTA e MONTEIRO, 2005).

Uma vez que é a superfície da estrutura que está em contato com os gases de efeito ácido presentes na atmosfera, observa-se a formação de uma faixa de pH reduzido que avança do exterior para o interior do material, denominada frente de carbonatação. A profundidade carbonatada é normalmente identificada em laboratório por meio da aspensão de solução de fenolftaleína na superfície da amostra. A faixa de viragem desse indicador colorimétrico é, aproximadamente, 9, sendo que regiões com pH acima desse valor apresentam coloração rosada e regiões com pH inferior permanecem com a cor inalterada (BERTOLINI *et al.*, 2013). A Figura 2.8 representa o avanço da frente de carbonatação no concreto com o tempo.

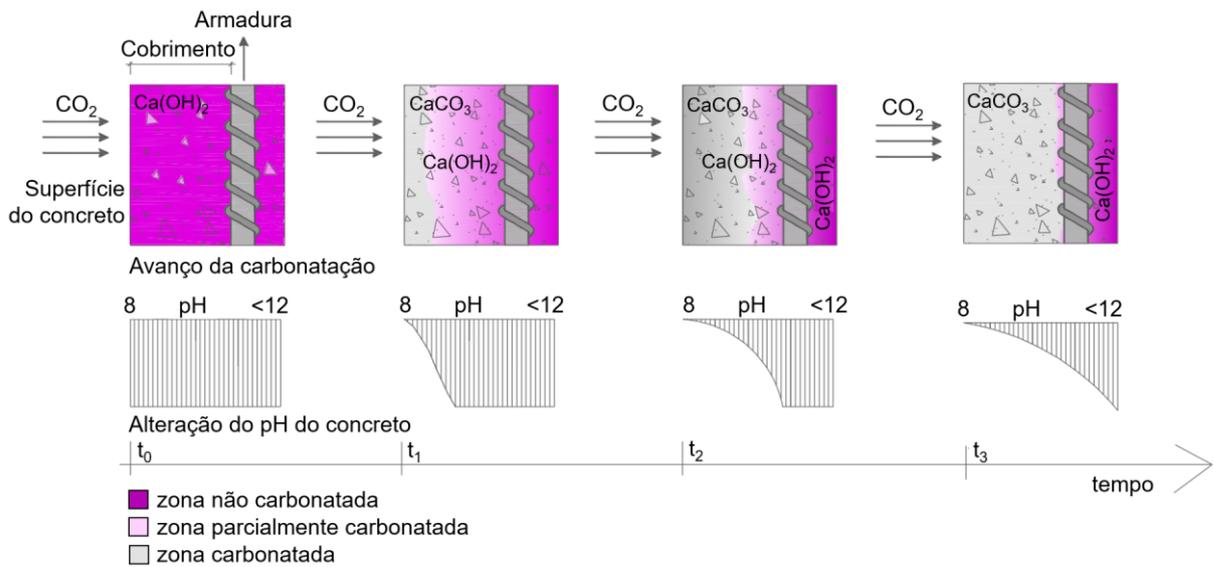


Figura 2.8 - Representação do avanço da frente de carbonatação no concreto
 Fonte: Adaptado de Possan (2010).

De acordo com Hamada (1969) e Meyer (1969), a penetração do CO_2 no compósito cimentício se dá por meio da difusão, devido à diferença de concentração desse gás entre o exterior e o interior do material. Um dos modelos mais conhecidos para representar o avanço da frente de carbonatação em função do tempo é apresentado na Equação 2.10, baseado na primeira lei da difusão de Fick (GREVE-DIERFELD *et al.*, 2020). Observa-se que a velocidade de avanço é influenciada por parâmetros relacionado tanto à condição de exposição da estrutura quanto a características do material.

$$X_c(t) = \sqrt{\frac{2 \cdot D_c \cdot c_s \cdot t}{a_c}} = k \cdot \sqrt{t} \quad \text{Eq. 2.10}$$

Onde:

- $X_c(t)$ é a profundidade de carbonatação (m);
- D_c é o coeficiente de difusão do CO_2 (m^2/s);
- c_s é a concentração de CO_2 na superfície do concreto (kg/m^3);
- a_c é a quantidade de material carbonatável por unidade de volume (kg/m^3);
- t é o tempo (s);
- $k \left(= \sqrt{\frac{2 \cdot D_c \cdot c_s}{a_c}} \right)$ é o coeficiente de carbonatação ($\text{m}/\sqrt{\text{s}}$);

2.3.1 Fatores intervenientes na carbonatação

Os principais fatores relacionados a condição de exposição da estrutura, que afetam a velocidade de avanço da frente de carbonatação, são a umidade relativa, a temperatura e o teor de CO_2 do ambiente. A umidade relativa influencia o teor de saturação dos poros do material: em ambientes mais secos, não há água suficiente nos poros para que o CO_2 se dissolva e as reações de carbonatação se desenvolvam, enquanto em ambientes mais saturados, o preenchimento dos poros com água dificulta a penetração do CO_2 no material. A faixa de umidade entre 50 e 70% favorece o processo de carbonatação, como mostra a Figura 2.9 (ANDRADE, 1992; PAPADAKIS et al., 1992b).

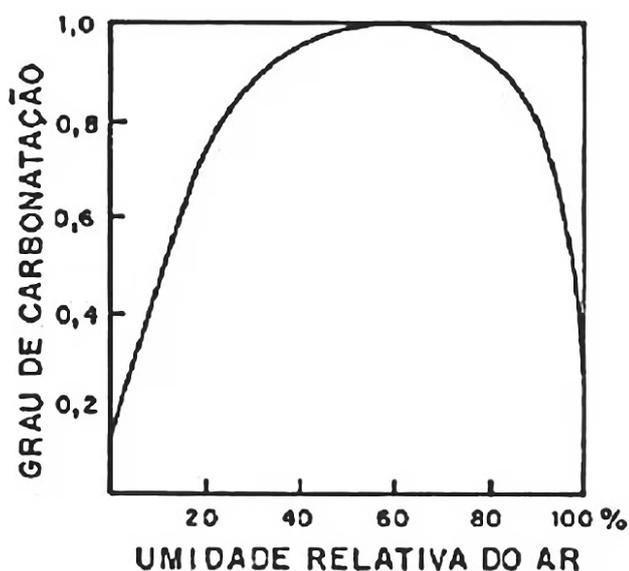


Figura 2.9 - Influência da umidade relativa do ar no processo de carbonatação
Fonte: Andrade (1992).

A concentração de CO_2 no ar em diferentes ambientes é influenciada pela presença de indústrias ou tráfego de veículos, por exemplo. Os teores de CO_2 podem variar de 150 ppm, em regiões rurais, até 2000 ppm, em túneis, sendo que em áreas urbanas, esse teor fica em torno de 300 a 400 ppm (EKOLU, 2016). Cui *et al.* (2015), avaliando a influência de diferentes teores de CO_2 no processo de carbonatação, concluíram que a espessura carbonatada é maior quanto maior for a concentração de CO_2 utilizada no ensaio. Os autores também verificaram que, para concentrações de CO_2 acima de 20%, o aumento na velocidade de avanço da frente de carbonatação com o aumento no teor de CO_2 é bem menos significativo do que para concentrações abaixo desse valor, atribuindo esse comportamento às mudanças na estrutura de

poros do material devido à carbonatação, que densificam a superfície e dificultam a difusão do gás para o interior do concreto.

Segundo Greve-Dierfeld *et al.* (2020) e Qiu (2020), o aumento da temperatura aumenta a cinética das reações e a taxa de difusão dos gases para o interior do material. Temperaturas mais elevadas, acima de 60 °C, reduzem a solubilidade da portlandita e do CO₂, influenciando também o processo de carbonatação. Apesar disso, variações de temperatura na faixa de valores ambientais habituais não têm influência significativa na velocidade de avanço da frente de carbonatação, conforme resultados obtidos por Papadakis *et al.* (1991a) e Loo *et al.* (1994), que avaliaram variações de temperatura na faixa de 20 à 40 °C.

Em relação às características do material, um parâmetro determinante da velocidade de avanço da frente de carbonatação é sua estrutura de poros. Conforme já citado, a permeabilidade do material quanto à penetração de agentes agressivos externos é função da distribuição de tamanho de poros e da conectividade entre esses vazios. Assim, aspectos relacionados ao grau de hidratação do cimento e a dosagem e composição do compósito cimentício, como a quantidade de água na mistura, o tipo de cimento e a presença de adições, influenciam no sistema de poros do material e, conseqüentemente, na sua resistência à carbonatação (NEVILLE, 2016).

Outra característica do concreto, relevante para o processo de carbonatação, é a quantidade de material carbonatável disponível para as reações. Tal fator atua como uma reserva de alcalinidade frente à queda de pH provocada pela carbonatação, e é influenciado por aspectos como teor de clínquer na mistura, presença de adições minerais e grau de hidratação do cimento (CASCUDO e CARASEK, 2011; GREVE-DIERFELD *et al.*, 2020).

A presença de adições minerais no compósito cimentício, portanto, é responsável por dois fenômenos opostos: a densificação da estrutura de poros devido aos menores tamanhos de partículas desses componentes (efeito *filler*) e às reações pozolânicas (no caso desse tipo de adição), e a redução da quantidade de hidróxido de cálcio gerada no processo de hidratação do cimento. Como resultado desses efeitos opostos, o que se observa é uma falta de consenso na literatura quanto ao desempenho à carbonatação dos compósitos contendo essas adições, como será discutido no item 2.4.1.4.

2.3.2 Ensaios acelerados

O avanço do processo da carbonatação acontece de forma lenta em ambiente natural, podendo levar anos de exposição para que valores representativos sejam obtidos. Em contrapartida, pesquisadores buscam respostas de forma rápida para avaliação da durabilidade dos materiais frente a esse fenômeno. O uso de ensaios acelerados faz-se, então, necessário, permitindo a redução do tempo para análise do desempenho dos materiais.

Os ensaios acelerados são realizados por meio da exposição das amostras a um ambiente mais agressivo, em câmaras com umidade relativa do ar e temperatura controlados, e elevado teor de CO₂. Segundo Silva *et al.* (2009) e Ashraf (2016), os teores utilizados em ensaios de laboratório apresentam grande variabilidade, podendo ir de 1 até 100% de concentração de CO₂ no ar. Apesar disso, Castellote *et al.* (2008) e Bernal *et al.* (2012) destacam que o uso de teores mais elevados de CO₂ nos ensaios (acima de 3%) faz com que o processo de carbonatação acelerada seja diferente do fenômeno sob condições naturais, demandando uma interpretação cautelosa dos resultados.

A conversão dos coeficientes de carbonatação encontrados em testes acelerados para condições naturais é feita por meio de modelos que correlacionam os resultados obtidos em ensaios sob ambas as situações. Tais modelos apresentam diferentes abordagens e são dependentes das condições de exposição e dos materiais utilizados em cada ensaio, conforme mencionado por Rathnarajan *et al.* (2022), não havendo, portanto, um método generalista capaz de estimar o coeficiente de carbonatação natural. Ainda assim, os ensaios acelerados apresentam boa aplicabilidade comparativa, uma vez que diferentes materiais podem ser submetidos às mesmas condições para que seus desempenhos possam ser avaliados.

Não há uma norma nacional que padronize os ensaios de carbonatação acelerada. Internacionalmente, há normas de referência para esses ensaios, mas observam-se divergências em seus procedimentos, como nas etapas de cura e condicionamento e nas condições de exposição na câmara de carbonatação. O Instituto Brasileiro do Concreto (IBRACON) possui um documento com práticas recomendadas para avaliação da carbonatação que determina a utilização dos mesmos parâmetros indicados na norma ISO 1920-12 (2015) para países de clima quente, visando uma padronização nos ensaios (RIBEIRO *et al.*, 2021). O Quadro 2.1 apresenta

um comparativo desses procedimentos para algumas normas internacionais. A norma EN 12390-10 (CEN, 2018) simula a carbonatação natural, utilizando condições de exposição similar às quais uma estrutura real é submetida.

Quadro 2.1 - Procedimentos descritos em ensaios de carbonatação em normas internacionais

Norma	Abrangência e Ano	Cura	Precondicionamento	Condições de exposição		
				UR (%)	T (°C)	% CO ₂
ISO 1920-12 (ISO, 2015)	Internacional / 2015	28 dias submersa em água	14 dias em ambiente com T e UR controlados	55 ± 5 ou 65 ± 5	22 ± 2 ou 27 ± 2	3,0 ± 0,5
EN 12390-10 (CEN, 2018)	União Europeia / 2018	28 dias submersa em água ou em câmara úmida	16 ± 2 horas em ambiente com T e UR controlados	65 ± 2	20 ± 2	0,040 ± 0,001
EN 13295 (CEN, 2004)	União Europeia / 2004	28 dias submersa em água ou em câmara úmida	Tempo até constância de massa (mínimo 14 dias) em ambiente com T e UR controlados	60 ± 10	21 ± 2	1
JIS A 1153 (JSA, 2012)	Japão / 2012	28 dias submersa em água ou em câmara úmida	28 dias em ambiente com T e UR controlados	60 ± 5	20 ± 2	5,0 ± 0,2
GB/T 50082 (CABP, 2009)	China / 2009	28 dias em câmara úmida	Secagem à 60 °C por 48 horas	70 ± 5	20 ± 2	20 ± 3
XP P18-458 (AFNOR, 2008)	França / 2008	28 dias submersa em água	14 dias em estufa ventilada à 45 ± 3 °C	65 ± 5	20 ± 2	50 ± 5
LNEC E 391 (LNEC, 1993)	Portugal / 1993	14 dias submersa em água	14 dias em ambiente com T e UR controlados	55 a 65	23 ± 3	5,0 ± 0,1

2.3.2.1 Etapa de condicionamento

O processo de carbonatação é influenciado pelo teor de saturação dos poros do material. A presença de água pode quebrar a conectividade entre os poros do compósito, dificultando a penetração dos gases, como ilustra a Figura 2.10. Sercomb *et al.* (2007) investigaram a difusão de gases em pastas de cimento em diferentes condições de umidade, reportando uma queda significativa no coeficiente de difusão das amostras com teores de saturação acima de 60%.

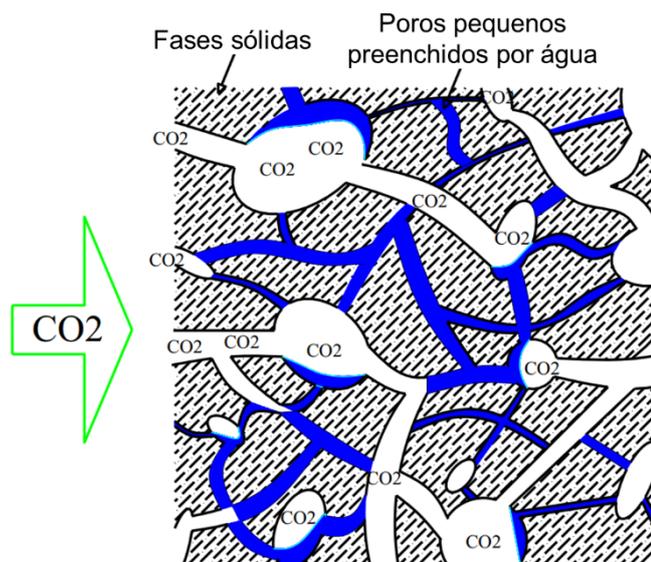


Figura 2.10 - Representação da difusão do CO_2 no concreto
 Fonte: Adaptado de Phung *et al.* (2015).

Após saída da cura e antes da entrada na câmara de carbonatação, os corpos de prova devem passar por uma etapa de homogeneização da sua umidade interna, visando homogeneizá-los para início do ensaio. Caso iniciem o processo de carbonatação com diferentes teores de saturação, as amostras demandarão tempos diferentes para absorver ou perder água e atingir o equilíbrio com a umidade interna da câmara, provocando, conseqüentemente, alterações nos resultados obtidos no ensaio (SILVA *et al.*, 2009).

A literatura é bastante diversa com relação a forma como o condicionamento deve ser realizado. As normas apresentadas no Quadro 2.1 e levantamentos feitos por Pauletti *et al.* (2007) e Silva *et al.* (2009) mostram divergências quanto ao local de realização do condicionamento, dentre eles o uso de ambiente climatizado ou estufa, quanto ao tempo destinado à etapa, variando de algumas horas até meses, e variações também quanto a umidade relativa do ar e a temperatura do ambiente. Alguns dos trabalhos levantados pelos autores nem realizam ou citam o que foi feito na etapa do condicionamento.

A União Internacional de Laboratórios e Especialistas em Materiais de Construção, Sistemas e Estruturas (RILEM, do nome em francês) apresenta uma recomendação para ensaios de carbonatação, CPC-18 (RILEM, 1988), pouco detalhada quanto a execução do ensaio, não indicando, por exemplo, as condições a serem utilizadas na câmara ou a necessidade de uma etapa de condicionamento. Já para ensaios de avaliação de permeabilidade ao gás e absorção capilar, o TC 116-PCD (RILEM, 1999) detalha um processo de condicionamento. Tal

processo constitui-se de uma etapa inicial de secagem, onde as amostras são colocadas em câmaras ventiladas a 50 °C até que atinjam uma perda de massa pré-determinada. Durante essa etapa, a superfície circunferencial das amostras é selada para evitar gradientes radiais de umidade. Em seguida, as amostras são submetidas a uma etapa de redistribuição de umidade, onde permanecem completamente seladas, em ambiente a 50 °C por, no mínimo, 14 dias, seguida por um período de 24 horas, ainda seladas, em ambiente de laboratório a 20 °C, para atingir o equilíbrio de temperatura antes das medições. Embora esse procedimento atenda ao objetivo de equilibrar a umidade com o interior da câmara de carbonatação, ele apresenta a desvantagem de expor as amostras ao CO₂, o que dificulta sua aplicação em ensaios de carbonatação acelerada.

Dentre os problemas causados em decorrência de falhas na etapa do condicionamento, cita-se o apresentado por Turcry *et al.* (2014) que, avaliando o condicionamento proposto pela norma francesa XP P18-458, observaram, nos primeiros dias de teste, que a camada mais superficial dos CPs de concreto analisados, apresentavam pH mais elevado que suas camadas mais internas. Os autores concluíram que tal fenômeno ocorreu devido ao excesso de secagem provocado pelo condicionamento proposto pela norma (permanência em estufa ventilada à 45 ± 3 °C por 14 dias), não deixando uma quantidade de água suficiente para o desencadeamento das reações de carbonatação na camada superficial das amostras.

Cui *et al.* (2018) também relatam problemas relacionados ao excesso de secagem na superfície das amostras. Os autores avaliaram dois processos de condicionamento: secagem em estufa à vácuo com temperatura de 60 °C por 48 horas e secagem em câmara climatizada à 20 °C e 65% de umidade relativa do ar por seis meses (com injeção periódica de nitrogênio para evitar a carbonatação). Apesar de verificarem que a geração de produtos de carbonatação nos dois processos foi similar, os autores detectaram, por meio da aspersão de fenolftaleína, uma profundidade carbonatada exagerada nas primeiras idades (antes de sete dias) para as amostras secas em estufa, devido à baixa umidade nas bordas. Essas amostras também apresentaram maiores flutuações na umidade ao longo da profundidade e durante o ensaio de carbonatação, em comparação às amostras secas em câmara climatizada. Os autores ainda verificaram que nenhum dos dois processos foi capaz de preservar completamente a microestrutura dos materiais, sendo que as amostras que foram submetidas a cura submersa sofreram mais danos durante o condicionamento do que aquelas submetidas à cura em câmara úmida.

Sanjuán e Martialay (1996) avaliaram o efeito da temperatura de secagem para ensaios de permeabilidade ao ar do concreto, submetendo as amostras a temperaturas variando de 20 °C à 80 °C até constância de massa. Os autores verificaram um aumento do coeficiente de permeabilidade ao ar do concreto com o aumento da temperatura adotada no condicionamento, resultado da influência do teor de saturação do material nesse parâmetro, além de verificarem um comportamento irregular de concretos com má distribuição do tamanho de agregados.

Estudos realizados por Cordeiro (2018) mostram que a exposição dos corpos de prova ao ar contendo CO₂, mesmo por curtos períodos de tempo, é suficiente para provocar a queda no pH da solução intersticial na superfície do material. Dessa forma, verifica-se que é importante evitar o contato das amostras com o ar durante o condicionamento, de forma a impedir o início da carbonatação de forma não controlada em suas superfícies, antes de serem colocadas na câmara para o ensaio acelerado.

Jungblut (2019) avaliou como os processos de condicionamento recomendados por algumas normas internacionais influenciam no avanço da frente de carbonatação em concretos com diferentes relações água/aglomerante e presença de adições. A autora constatou que alguns dos processos analisados não levaram os corpos de prova a atingirem uma umidade de equilíbrio com o ambiente interno da câmara de carbonatação, resultando em leituras significativamente distintas das espessuras carbonatadas. Além disso, a autora observou que a influência do condicionamento varia de acordo com a microestrutura do material.

Stefanoni *et al.* (2018) e Greve-Dierfeld *et al.* (2020) destacam o condicionamento como um possível fator causador de diferenças entre resultados reportadas na literatura. Observa-se, portanto, que mesmo se tratando de uma etapa importante nos ensaios acelerados, ainda há pouca padronização quanto aos procedimentos a serem realizados nessa fase entre diferentes trabalhos e normas de referência, o que pode dificultar na contribuição mútua entre os pesquisadores e o avanço do entendimento sobre a carbonatação.

2.4 Sílica ativa e nanosílica

A sílica ativa, também conhecida como microsílica, é um resíduo proveniente dos gases do processo de produção de silício metálico ou ligas de ferro silício, que se condensam formando partículas esféricas amorfas extremamente finas (Figura 2.11 (a)). O teor de SiO₂ do material fica em torno de 90%, variando de acordo com o tipo de liga que é produzido. O diâmetro médio das partículas é de aproximadamente 0,1 µm e sua área superficial está na faixa de 15 a 25 m²/g, tratando-se de um material duas ordens de grandeza mais finas que o cimento, o que o torna extremamente reativo. A finura elevada e a massa específica baixa (entre 200 e 300 kg/m³) dificulta o manuseio do material, fazendo com que ele seja comercialmente disponibilizado na forma densificada (aglomerados de partículas individuais) ou dispersa em água (MEHTA e MONTEIRO, 2005; NEVILLE, 2016).

Com o advento da nanociência, novos materiais em escala nanométrica têm mostrado aplicabilidade junto à materiais cimentícios, como é o caso da nanosílica ou sílica coloidal. Trata-se de um material formado por pequenas partículas, com tamanho variando entre 1 e 500 nm (Figura 2.11 (b)), com núcleo de SiO₂ amorfo e superfície hidroxilada, e insolúveis em água (BJÖRNSTRÖM *et al.*, 2004). Segundo Magliano (2009), a sílica coloidal pode ser comercializada em pó ou em solução. A primeira opção consiste em aglomerados de nanopartículas que se dispersam ao ser adicionada água. Já no caso da comercialização em suspensão, a nanosílica é mantida em um meio com pH acima de 9, o que impede a aglomeração das partículas, sendo que a concentração máxima de sílica nessa solução é, em geral, entre 30 e 40%.

Tanto a sílica ativa quanto a nanosílica são materiais pozolânicos e, portanto, a interação com o cimento se dá por meio de efeitos físicos e químicos. Segundo Lothenbach *et al.* (2011), nos primeiros momentos, a atuação da sílica ativa será majoritariamente resultante do efeito *filler* provocado pelo pequeno tamanho das partículas, que preenche os vazios entre os grãos de cimento e cria pontos de nucleação para os produtos de hidratação formados. Após um período, iniciam-se também as reações entre o hidróxido de cálcio gerado na hidratação do cimento com a sílica ativa, formando o silicato de cálcio hidratado, densificando ainda mais a microestrutura da matriz cimentícia.

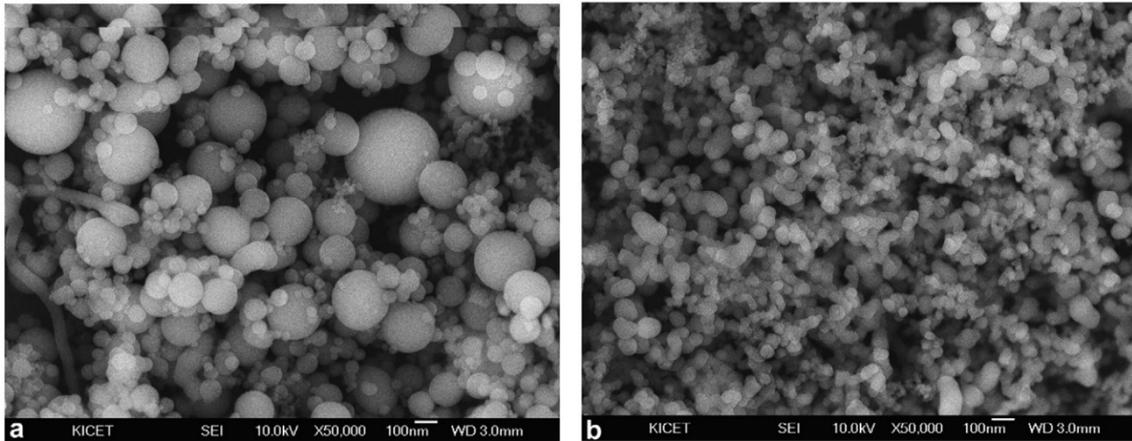


Figura 2.11 - Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

- (a) sílica ativa
- (b) nanosílica

Fonte: Jo *et al.* (2007).

Além da atuação da nanosílica por meio do efeito *filler* e das reações pozolânicas, que são ainda mais efetivas devida a sua área superficial mais elevada (JO *et al.*, 2007), Land e Stephan (2011) destacam que seu efeito é potencializado pelo surgimento de sementes de C-S-H. A reação entre as partículas de nanosílica e o cimento acontece imediatamente, criando cristais de C-S-H que atuam como sementes, acelerando o processo de hidratação do cimento e a formação da fase C-S-H, contribuindo para desenvolver uma matriz cimentícia menos porosa. A Figura 2.12 ilustra o processo de hidratação do cimento puro e quando partículas de sílica são adicionadas.

Li *et al.* (2017), Li *et al.* (2018) e Sharkawi *et al.* (2018) ainda destacam que o uso de sílica ativa e nanosílica combinados podem apresentar efeitos sinérgicos, onde as propriedades obtidas no uso conjunto são superiores às que são obtidas no uso isolado de cada uma dessas adições.

Um dos desafios associados à utilização dessas adições é a tendência de aglomeração. Por se tratarem de materiais com elevadas áreas e cargas superficiais, as partículas são propensas a se aglomerar na matriz cimentícia, comprometendo o desempenho que poderiam desempenhar. Para contornar essa questão, são utilizados procedimentos físicos ou químicos para promover a dispersão dessas partículas, como o uso de misturadores de alta rotação, ultrassonicação ou a incorporação de agentes dispersantes na composição (GIVI *et al.*, 2010; TSARDAKA e STEFANIDOU, 2019; WANG *et al.*, 2019).

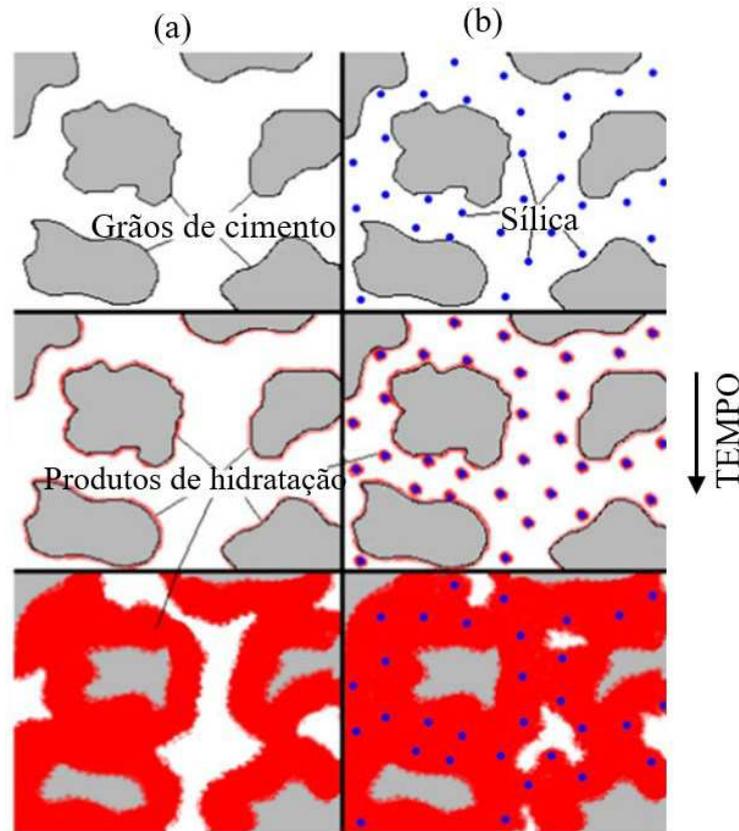


Figura 2.12 - Processo de hidratação do cimento
 (a) puro
 (b) com adição de sílica
 Fonte: Adaptado de Land e Stephan (2011).

2.4.1 Efeitos da sílica ativa e nanosílica em matrizes cimentícias

Ao interagir com o cimento, a sílica ativa e a nanosílica influenciam em uma série de propriedades dos compósitos cimentícios produzidos, tanto no estado fresco, quanto no estado endurecido. Algumas dessas alterações relatadas na literatura serão sumarizadas a seguir.

2.4.1.1 Trabalhabilidade

Um dos problemas da utilização de sílica ativa ou nanosílica é a queda na trabalhabilidade da mistura. Bolhassani e Samani (2015), ao trabalhar com micro e nanosílica com diferentes áreas superficiais e com teores variados observaram que há uma queda na trabalhabilidade das misturas com o aumento da área superficial dos materiais ou com o aumento do teor de adição. Conseqüentemente, com a redução da trabalhabilidade das massas, observa-se também um

aumento da dosagem necessária de aditivo superplastificante. Os autores reportam que em alguns traços propostos, com teores mais elevados de nanosílica de maior área superficial, a mistura tornou-se impraticável devido a demanda excessiva por superplastificante. Jo *et al.* (2007), Mukharjee e Barai (2014) e Rêgo *et al.* (2019) também reportam queda na trabalhabilidade e aumento da demanda por aditivo superplastificante em misturas contendo sílica ativa e nanosílica. Wang *et al.* (2019) mostram que a utilização de ultrasonicação para dispersão da sílica ativa causa uma redução no tamanho médio das partículas e, conseqüentemente, um aumento da área superficial, que acarretam redução da trabalhabilidade das pastas avaliadas.

De acordo com Mukharjee e Barai (2014) e Wang *et al.* (2019), as superfícies das partículas de sílica ativa e nanosílica são altamente reativas devido a presença de ligações insaturadas. De forma a balancear essas cargas, as moléculas de água do meio são atraídas e adsorvidas nessas partículas, reduzindo água livre disponível na mistura e, conseqüentemente, provocando uma queda na trabalhabilidade.

2.4.1.2 Microestrutura e porosidade

A atuação da sílica ativa e da nanosílica por meio dos efeitos *filler* e reações pozolânicas, além do desenvolvimento das sementes de C-S-H no caso da nanosílica, contribui para o desenvolvimento de uma matriz cimentícia mais densa e um melhor empacotamento das partículas do material. Imagens de MEV feitas por Jalal *et al.* (2012) em amostras mantidas em cura por 7 e 90 dias, apresentadas na Figura 2.13, mostram a microestrutura mais compacta das misturas contendo 10% de microsílica e 2% na nanosílica. Percebe-se também, já aos 7 dias de cura, o estado mais avançado de desenvolvimento do C-S-H, mostrando a aceleração no processo de hidratação do cimento provocada pelas partículas de nanosílica.

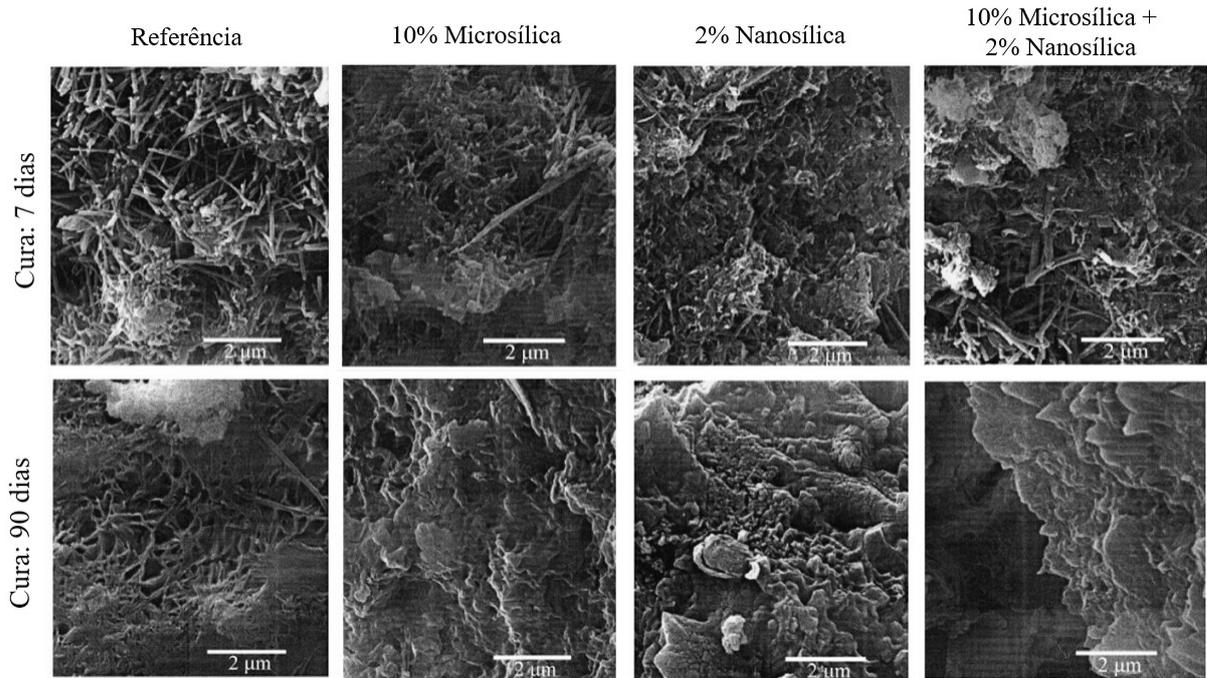


Figura 2.13 - Micrografias de MEV em amostras contendo diferentes teores de microsílica e nanosílica, após 7 e 90 dias de cura

Fonte: Adaptado de Jalal *et al.* (2012).

Azimi-Pour e Eskandari-Naddaf (2020) verificaram redução de até 30% na porosidade de amostras contendo nanosílica coloidal e microsílica após um período de 28 dias de cura. Imagens de MEV feitas pelos autores, reproduzidas na Figura 2.14, mostram que as amostras com a incorporação das duas adições são mais densas, menos porosas e menos propensas a formação de microfissuras, devido a eficiência pozolânica das partículas dos dois tipos de sílica utilizadas simultaneamente. O trabalho ainda mostra que, dentre os três fatores avaliados (relação água/aglomerante, teor de microsílica e teor de nanosílica), é a presença de microsílica que tem a maior contribuição para alteração da porosidade do material.

Rodríguez *et al.* (2012) e Rêgo *et al.* (2019), por meio de ensaios de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM), verificaram queda na porosidade e um refinamento dos poros da matriz de amostras contendo sílica ativa e nanosílica. Em amostras contendo 10% de sílica ativa tratada com sonicação, foi observada uma redução acima de 20% no volume total de poros maiores que 10 μm . Mehta e Monteiro (2005) destacam que os macroporos são os responsáveis pelo aumento da permeabilidade do material e da penetração de agentes agressivos, estando diretamente relacionados com a durabilidade dos compósitos cimentícios.

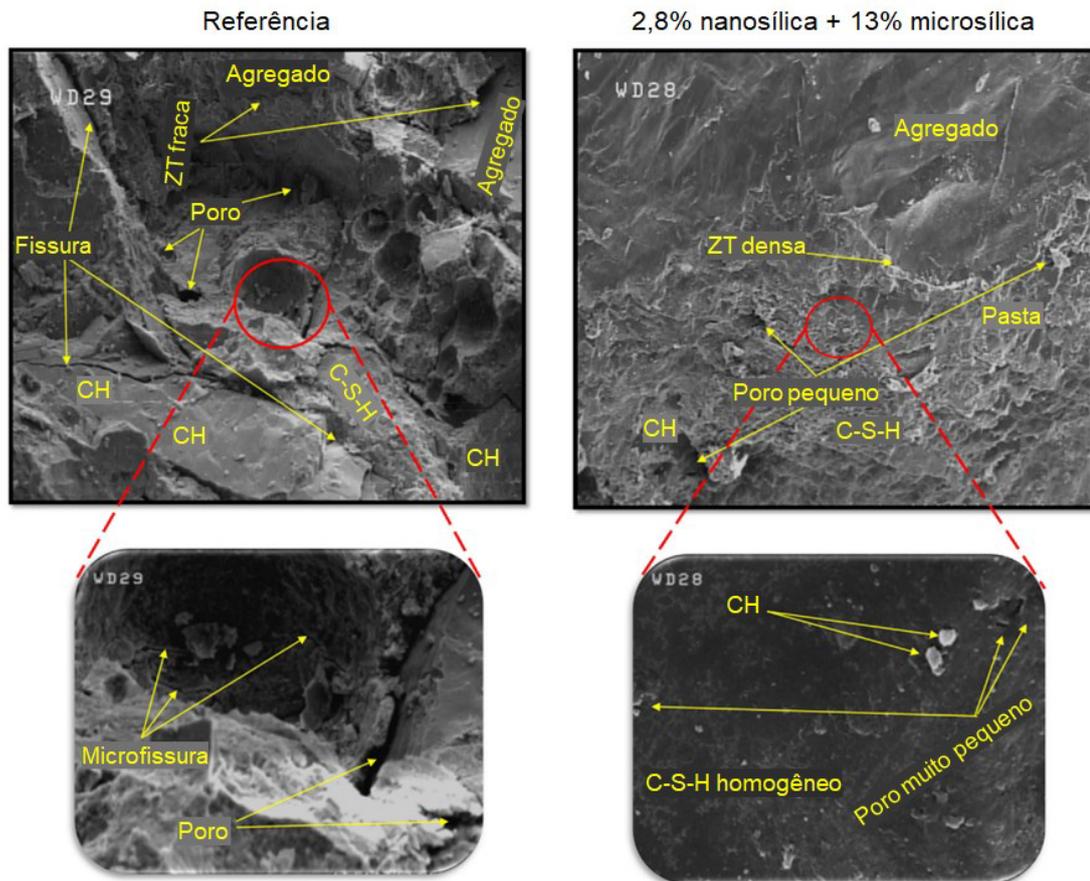


Figura 2.14 - Micrografias de MEV em amostra sem adições (referência) e em amostra contendo nanosílica coloidal e microsílca após 28 dias de cura

Fonte: Adaptado de Azimi-Pour e Eskandari-Naddaf (2020).

Massana *et al.* (2018) verificaram que a microsílca atua principalmente na redução do volume de poros, enquanto a nanosílca atua na redução do diâmetro dos poros. Nos ensaios realizados pelos autores, a atuação da nanosílca na redução do volume total de poros abertos foi inconclusiva. A Figura 2.15 apresenta a distribuição do tamanho de poros em amostras contendo 5% de microsílca, 5% de nanosílca e uma composição de 2,5% de cada adição, após 90 dias de cura. Os autores ainda destacam que nas misturas contendo nanosílca houve uma demanda elevada por aditivo superplastificante, que produz grande quantidade de bolhas no estado fresco e podem se converter em poros no estado endurecido. Esses poros podem influenciar nas propriedades mecânicas e de durabilidade do material, mas, caso não sejam interconectados, não serão detectados no ensaio de PIM, que avalia apenas a porosidade aberta.

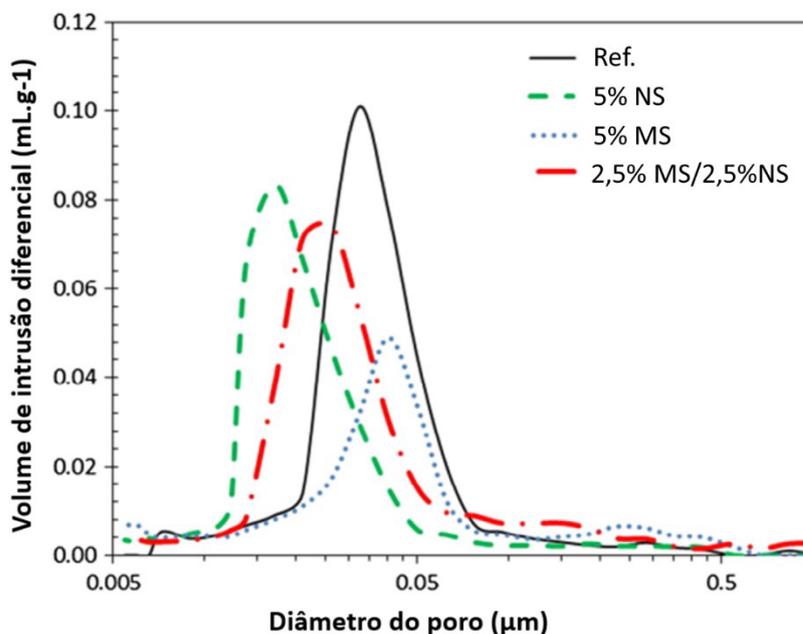


Figura 2.15 - Distribuição do tamanho de poros em amostras de concreto de referência e contendo microsíllica (MS) e nanosíllica (NS)
 Fonte: Adaptado de Massana *et al.* (2018).

2.4.1.3 Resistência mecânica

A redução da porosidade e o C-S-H adicional produzido pelas adições pozolânicas em estudo promovem ganhos de resistência à compressão dos compósitos cimentícios. Jalal *et al.* (2012) observaram aumento de resistência em todas as idades avaliadas com a presença das adições nas misturas, atingindo ganhos de até 73% em corpos de prova contendo 10% de sílica ativa e 2% de nanosíllica, após 90 dias de cura. Jo *et al.* (2007) também verificaram que a resistência aumenta à medida que aumenta o teor de adição no material, atingindo um ganho de quase 170% em amostras contendo 12% de nanosíllica em pó após 28 dias de cura. Givi *et al.* (2010) verificaram que a utilização de nanosíllica com menores tamanhos de partículas e, conseqüentemente, maior área superficial, promove um aumento maior na resistência quando comparado ao aumento gerado por uma nanosíllica de partículas maiores.

Alguns autores relatam que a utilização de teores elevados dessas adições pode causar prejuízos nas propriedades dos compósitos. Bolhassani e Samani (2015) obtiveram um aumento de 80% na resistência em pastas de cimento contendo 3% de nanosíllica em pó, com área superficial igual a 90 m²/g, rompidas após 7 dias de cura. Os autores verificaram que a utilização de teores acima desse valor ou de materiais com área superficial mais elevada não promovem aumentos

tão significativos, destacando que a tendência de aglomeração das partículas é a responsável pela queda no desempenho. Givi *et al.* (2010) verificaram que a utilização de 2% de nanosílica gerou um aumento menor na resistência que os aumentos verificados para teores menores de adição. Os autores indicam que esse teor de substituição pode ser superior ao que é necessário para reagir com o hidróxido de cálcio liberado na hidratação do cimento, não contribuindo na resistência do material.

Outro benefício associado a utilização de nanosílica é o aumento da resistência nas idades iniciais. Rêgo *et al.* (2019) verificaram que pastas contendo 10% de sílica ativa apresentaram queda de 6,5% na resistência à compressão após 2 dias de cura e aumento de 15% após 28 dias, enquanto pastas contendo 9% de sílica ativa e 1% de nanosílica apresentaram resistência similar ao traço de referência após 2 dias de cura e aumento de 21% após 28 dias. Esse comportamento mostra que a nanosílica apresenta alta reatividade e acelera as reações de hidratação do cimento, enquanto a sílica ativa atua mais fortemente após dois dias de cura.

Além dos ganhos individuais de resistência mecânica devido ao uso de sílica ativa ou nanosílica, o uso combinado dessas adições pode gerar efeitos sinérgicos que promovem benefícios ainda maiores. Li *et al.* (2018) verificaram a ocorrência desses efeitos principalmente para as relações água/cimento (a/c) mais altas. Nos ensaios realizados pelos autores em concretos com relação a/c 0,45, rompidos aos 28 dias de cura, foi obtido um aumento de 27% na resistência de corpos de prova contendo 5% de microsílica, um aumento de 23% nas amostras com 1% de nanosílica e, para o uso combinado de 5% de microsílica e 1% de nanosílica, os autores verificaram um aumento de 63,5% na resistência, resultado este, maior do que a soma direta dos aumentos obtidos por cada uma das adições usadas isoladamente.

Azimi-Pour e Eskandari-Naddaf (2020) também avaliaram a utilização conjunta de microsílica e nanosílica coloidal nos compósitos cimentícios, obtendo ganhos na resistência à compressão de até 38%, superiores aos obtidos no uso individual de cada adição. Os autores destacam que, em função da relação água/aglomerante da composição, há um teor ótimo para combinação dessas adições, que conduzem aos maiores ganhos de resistência. Acima desse teor, a redução da quantidade de cimento da mistura e a tendência de aglomeração das partículas reduziram os benefícios obtidos. O trabalho ainda constatou que, nas primeiras idades avaliadas, os traços com maiores teores de nanosílica tiveram os maiores aumentos de resistência, causado pela aceleração das reações provocadas por essa adição. Além da resistência a compressão, os

autores também verificaram ganhos de até 22% na resistência à flexão das amostras com a incorporação das adições.

Outras propriedades mecânicas também são influenciadas pela presença dessas adições. Mukharjee e Barai (2014), avaliando misturas contendo 0,75%, 1,5% e 3% de nanosílica, verificaram que a resistência à tração por compressão diametral e a resistência à flexão das amostras aumentaram proporcionalmente ao teor de nanosílica presente na mistura. Os autores justificam esse aumento devido ao fortalecimento da zona de transição entre os agregados e a pasta do compósito, que geralmente é uma região enfraquecida do material. A presença da nanosílica torna a região mais densa e compacta, gerando os ganhos de resistência reportados. Li *et al.* (2018) verificam um aumento da rigidez em corpos de prova de concreto devido a presença de sílica ativa ou nanosílica. Esse comportamento é esperado uma vez que o módulo de elasticidade do concreto geralmente é associado à sua resistência à compressão, cujo valor também aumenta com a presença das adições, segundo ensaios realizados pelos próprios autores.

2.4.1.4 Durabilidade

A durabilidade dos compósitos cimentícios está relacionada com a facilidade com que os agentes agressivos são transportados pelo sistema de vazios do material. Com o refinamento dos poros e a redução da porosidade promovidos pela utilização de sílica ativa e nanosílica na mistura, pode-se obter um material mais durável, com melhor desempenho frente aos mecanismos de deterioração das estruturas de concreto armado. Alguns dos aspectos comumente avaliados em relação à durabilidade são: absorção de água, ataques por cloretos e sulfatos, exposição à ciclos de gelo e degelo e o fenômeno da carbonatação, que receberá maior atenção por se tratar do objetivo de estudo do presente trabalho.

Observa-se que a utilização dessas adições é capaz de promover uma redução significativa na absorção de água dos materiais. Jalal *et al.* (2012) verificaram uma redução de 66% na absorção capilar de água em amostras contendo 10% de sílica ativa e 2% de nanosílica, após 72 horas de ensaio. Já Massana *et al.* (2018), obtiveram uma queda de 50% no coeficiente de absorção capilar em amostras contendo 2,5% de ambas as adições, em testes realizados aos 28 dias. Tsardaka e Stefanidou (2019) observaram uma redução de quase 90% em amostras contendo

3% de sílica ativa testadas aos 28 dias. Nos três trabalhos, os autores atribuem os resultados ao melhor empacotamento das partículas na presença das adições, que provoca uma densificação da microestrutura do material e um refinamento dos poros.

A utilização de sílica ativa e nanosílica também apresenta resultados positivos quanto ao ataque por cloretos. Garg *et al.* (2016) obtiveram uma redução de 32% na carga passante através das amostras contendo 10% de microsílica e 2% de nanosílica, em testes realizados aos 180 dias. Sharkawi *et al.* (2018) verificaram uma redução de 91% na carga passante em amostras contendo 8% de sílica ativa e 2% de nanosílica, alterando a classe de penetrabilidade aos íons cloretos de “Alta” para “Muito baixa”, segundo a norma aplicável ao ensaio. Nos dois trabalhos mencionados, resultados positivos também foram obtidos com a utilização das adições isoladamente.

Em ensaios de resistência ao ataque por sulfatos, Sharkawi *et al.* (2018) verificaram a mudança de classificação das amostras de “Não resistente à sulfatos” para “Resistência moderada à sulfatos”, ao utilizar nanosílica nas misturas, e para “Alta resistência à sulfatos” ao utilizar sílica ativa ou uma combinação das duas adições. Tsardaka e Stefanidou (2019), após ciclos de exposição à sulfatos durante 180 dias, verificaram que a queda na resistência à compressão das amostras de referência foi maior que das amostras contendo sílica ativa dispersa por meio de solução de bicarbonato de cálcio (que se mostrou uma forma eficiente, rápida e vantajosa para dispersão das partículas). Torres (2023) avaliou misturas contendo 10% de sílica ativa e combinações de 10% de sílica ativa com 1,5% ou 2,5% de sílica coloidal quanto à exposição ao sulfato de magnésio durante 20 semanas. Os resultados mostraram aumento mais expressivo da expansão volumétrica, da perda de massa e da queda na resistividade elétrica nas amostras contendo adições em relação às de referência, indicando uma resistência inferior ao ataque por sulfatos desses materiais.

Li *et al.* (2017) verificaram que em ensaios de resistência à sulfatos e carbonatação, os benefícios obtidos com a utilização de 1% de nanosílica são similares aos promovidos pelo uso de 10% de sílica ativa e ainda comprovaram efeitos sinérgicos da utilização conjunta dessas adições para esses mecanismos de deterioração. Já em ensaios de resistência a cloretos e absorção de água, os autores verificaram que a nanosílica isolada não apresenta grande eficiência quando comparada à microsílica, e efeitos sinérgicos não foram observados. Dessa forma, os autores indicam que a nanosílica deve ser sempre utilizada de forma combinada à

microsílica, para que se possa obter uma melhor densificação da microestrutura do material e um alto desempenho do compósito cimentício. A Tabela 3.1 apresenta alguns dos resultados obtidos pelos autores.

Tabela 2.1 - Quedas percentuais em relação ao traço de referência obtidas com o uso de micro (MS) ou nanosílica (NS) em compósitos cimentícios com relação água/aglomerante 0,40

Parâmetro	10%MS	1%NS	10%MS + 1%NS
Sulfato (perda de resistência)	18,9	11,6	33,9
Carbonatação (espessura carbonatada)	24,8	21,6	52,8
Cloretos (carga elétrica passante)	92,1	3,6	92,4
Água (taxa de absorção)	51,5	26,1	70,1

Fonte: Dados de Li *et al.* (2017).

Quanto à exposição aos ciclos de gelo e degelo, Tsardaka e Stefanidou (2019) verificaram um aumento da resistência das amostras a esse fenômeno com a utilização 1,5% e 3,0% de sílica ativa, e o desempenho foi melhor para o teor de adição mais elevado. O resultado se deve à redução da absorção de água promovido pela sílica, que reduz a quantidade de gelo gerada durante o congelamento e, conseqüentemente, as tensões internas resultantes desse processo. Massana *et al.* (2018) também destacam que o aumento do desempenho pode estar relacionado ao aumento da demanda por aditivo superplastificante das misturas contendo micro e nanosílica, já que esse aditivo pode aumentar o teor de ar incorporado do material, que contribui para a redução das tensões gerados durante o congelamento.

- Carbonatação

A presença de sílica ativa e nanosílica nas misturas é responsável por alterações na microestrutura do material que tem influências opostas na sua resistência à carbonatação. Por um lado, ocorre a densificação da estrutura do compósito, provocado pelos menores tamanhos de partículas constituintes dessas adições e pelo C-S-H adicional produzido nas reações pozolânicas. Por outro lado, observa-se o menor teor disponível de componentes carbonatáveis no material, devido a substituição de uma parcela de clínquer na mistura pelas adições minerais e pelo consumo de hidróxido de cálcio gerado durante a hidratação do cimento pelas reações pozolânicas.

Papadakis (2000) avaliou o desempenho quanto à carbonatação de argamassas contendo sílica ativa em teores de 5, 10 e 15%, tanto na forma de substituição à uma parcela de cimento Portland na mistura, quanto na forma de adição, substituindo uma parcela do agregado na composição. O autor verifica que para o uso do material em substituição ao cimento, há um aumento da espessura carbonatada, enquanto que para o uso como substituição ao agregado, há uma redução dessa espessura, ambos proporcionais ao teor de sílica ativa utilizado. De acordo com o autor, o uso em substituição ao agregado não altera a quantidade de componentes carbonatáveis disponíveis no material, já que há a formação de C-S-H pelas reações pozolânicas, que também pode ser submetido ao processo de carbonatação, além de se observar uma redução da porosidade do material decorrente do seu uso, justificando as menores taxas de carbonatação observadas. Por outro lado, o uso em substituição ao cimento provoca uma redução da quantidade de componentes carbonatáveis disponíveis, devido a redução do CaO total na composição, o que acelera o processo de carbonatação.

Alguns pesquisadores reportaram queda no desempenho à carbonatação de compósitos cimentícios contendo sílica ativa. Khan e Lynsdale (2002) avaliaram amostras contendo 40% de cinzas volantes e 10% de sílica ativa, expondo-as à carbonatação natural por dois anos e observaram uma espessura carbonatada ao final do período de, aproximadamente, 2 mm. Os autores destacam que o valor foi superior ao traço de referência utilizado, mas ainda bem abaixo do cobrimento usual das armaduras. Guerrero *et al.* (2016) avaliaram concretos contendo 10% de substituição de cimento por sílica ativa e verificaram aumento na susceptibilidade desses materiais a corrosão em comparação a concretos de referência, após exposição a ambiente agressivo contendo elevado teor de CO₂. Rea *et al.* (2012) avaliaram a utilização de 10% de sílica ativa em concretos contendo agregados reciclados. Apesar de verificarem queda na porosidade e aumento na resistência mecânica com a presença da sílica, os autores obtiveram aumento na espessura carbonatada e nas taxas de corrosão nas amostras do mesmo tipo, destacando que a queda de alcalinidade devido a presença da adição teve atuação governante em relação ao refinamento dos poros nesses materiais, para determinação do desempenho à carbonatação.

Já Kulakowski *et al.* (2009) mostram que o avanço da frente de carbonatação em compósitos contendo sílica ativa varia de acordo com a relação água/aglomerante (a/agl) da mistura. Quando a relação a/agl é menor que um limite, entre 0,45 e 0,50, o comportamento do material é dominado pela sua porosidade, observando-se, portanto, uma redução da espessura

carbonatada. Acima desse limite, os aspectos químicos tornam-se dominantes, sendo que o consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pelas reações pozolânicas reduz a reserva alcalina do material e acelera o avanço da frente de carbonatação.

Outros pesquisadores, entretanto, reportam melhoria no desempenho à carbonatação de compósitos contendo adição de micro e/ou nanosílica. Garg *et al.* (2016) avaliaram a espessura carbonatada aos 90 e 180 dias, em amostras com relação água/aglomerante igual a 0,45, contendo até 20% de sílica ativa e até 1,25% de nanosílica. Os autores verificaram redução da espessura carbonatada devido à presença das adições, tanto no uso individual de cada adição quanto no uso combinado, obtendo os valores mais baixos no uso conjunto de 10% de sílica ativa e 1% de nanosílica.

Li *et al.* (2021) verificam a existência de efeitos sinérgicos no uso combinado de micro e nanosílica quanto ao desempenho à carbonatação. Os autores avaliaram a utilização de teores de 5% de microsílica e de 0,5 e 1% de nanosílica, em misturas com relação água/cimento variando de 0,30 até 0,45. Os resultados mostraram uma queda na espessura carbonatada nas amostras contendo as adições em uso individual ou combinado, para todas as relações a/c e idades avaliadas. Além disso, conforme reproduzido na Tabela 2.2, que indica o percentual de redução da espessura carbonatada aos 56 dias, a queda obtida com o uso combinado das duas adições, em alguns casos, é superior a soma das quedas obtidas no uso individual de cada uma delas. Por meio de imagens de MEV, os autores observaram uma densificação da microestrutura dos compósitos analisados na presença das adições, que justificam os resultados obtidos.

Tabela 2.2 - Quedas percentuais obtidas com o uso de micro (MS) e/ou nanosílica (NS) na espessura carbonatada aos 56 dias

Adição	w/c = 0,30	w/c = 0,35	w/c = 0,40	w/c = 0,45
0,5 % NS apenas	6,8	20,0	20,2	20,8
1% NS apenas	12,6	28,2	31,3	33,5
5% MS apenas	4,1	18,6	17,6	19,2
5% MS + 0,5% NS	16,6	37,0	41,5	44,9
5% MS + 1% NS	19,4	43,9	57,2	62,3

Fonte: Dados de Li *et al.* (2021).

Lim e Mondal (2015) utilizaram termogravimetria e análise de imagens geradas por microscopia eletrônica para avaliação da carbonatação em pastas de cimento contendo 5% de

microsílica ou 5% de nanosílica. Os resultados mostraram uma redução da taxa de carbonatação tanto do hidróxido de cálcio quanto de outras fases (principalmente o C-S-H) para as duas adições, sendo que a melhoria apresentada pela nanosílica foi ainda mais expressiva. Também foram avaliadas amostras pulverizadas submetidas à carbonatação acelerada por 10 horas, verificando-se melhoria no desempenho devido à presença das adições. Com isso, os autores destacam que a redução observada na taxa de carbonatação não se deve somente à redução da porosidade, já que esse parâmetro não tem influência na amostra pulverizada. A redução do teor de álcalis na solução dos poros do material, que interfere na cinética das reações de carbonatação, ou o aumento da estabilidade química dos produtos de hidratação formados nessas misturas também podem justificar os resultados obtidos.

A carbonatação do C-S-H é destacada em alguns trabalhos para explicar os resultados obtidos na avaliação do desempenho de compósitos cimentícios contendo adições quanto à carbonatação. Os autores mostram que o aumento da fissuração por retração, a menor quantidade de água liberada nas reações e a redução do teor de hidróxido de cálcio na matriz contribuem para aumentar a taxa de carbonatação quando materiais cimentícios suplementares estão presentes na composição.

Os trabalhos complementares de Dutzer *et al.* (2019) e Auroy *et al.* (2015) avaliaram as propriedades de transporte de fluidos após a carbonatação em pastas de cimento puras e contendo adições, incluindo uma com 32,5% de sílica ativa e 30% de cinza volante. Os autores verificaram que, após a carbonatação, houve uma redução na permeabilidade nas pastas de cimento puro e um aumento nas pastas contendo adições. Nas pastas de cimento puro, a obstrução da porosidade induzida pela carbonatação é o efeito dominante que justifica os resultados obtidos. Já nas pastas contendo adições observou-se um nível de fissuração elevado provocado pela retração por carbonatação, que foi o efeito responsável pelo aumento nas propriedades de transporte desses materiais. A Figura 2.16 destaca a fissuração nas superfícies das amostras antes e depois da carbonatação para as pastas de cimento puro e contendo sílica ativa, além do índice de fissuras de cada uma, calculado com base na proporção entre o número de pixels das imagens atribuídos às fissuras e o número de pixels total da superfície dos discos.

Dutzer *et al.* (2019) ainda buscaram quantificar os fenômenos envolvidos no aumento da taxa de carbonatação em compósitos cimentícios contendo adições. Nos modelos utilizados pelos autores, espera-se que a carbonatação no traço contendo sílica ativa aconteça,

aproximadamente, oito vezes mais rápida que no traço de referência. Por meio desses modelos, os autores avaliaram a magnitude do efeito da queda na alcalinidade dos materiais e do aumento da difusibilidade dos gases devido a presença de adições no coeficiente de carbonatação. O efeito do aumento na difusão dos gases provocado pela fissuração do material induzida pela carbonatação tem um impacto consideravelmente maior no aumento da carbonatação nos compósitos contendo sílica ativa em comparação aos de referência do que o efeito da queda na alcalinidade. Enquanto a redução na alcalinidade aumenta o coeficiente de carbonatação nos traços contendo adições em cerca de 1,04 a 1,07 vezes, o aumento da difusão devido à fissuração faz com que esse coeficiente fique em torno de quatro vezes maior no traço contendo sílica ativa, o que justifica o aumento significativo da carbonatação em compósitos contendo adições à base de sílica.

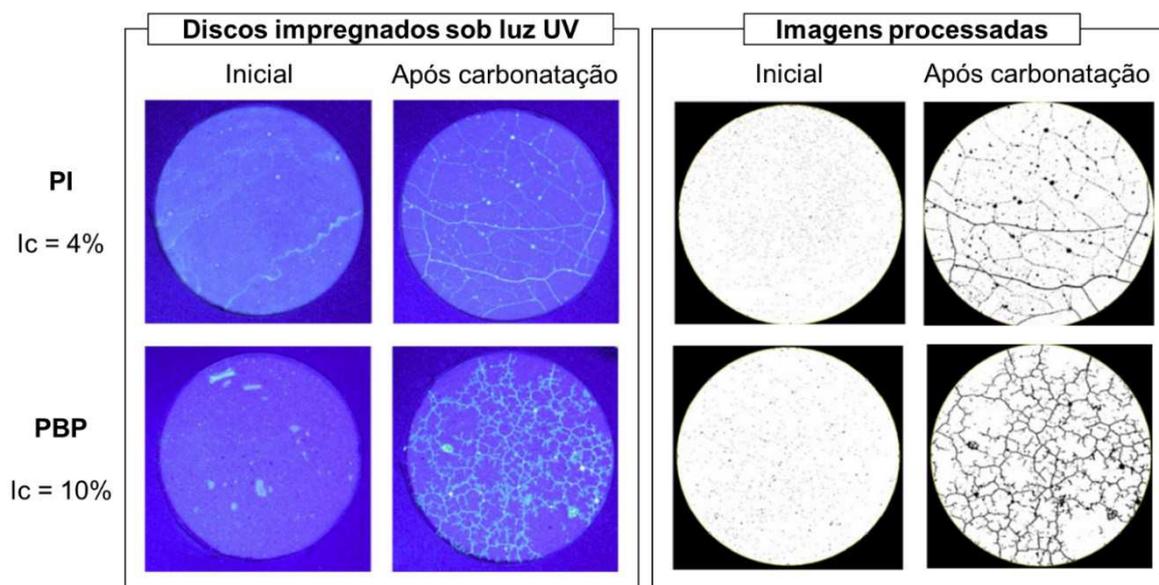


Figura 2.16 - Fissuração na superfície das amostras antes e após carbonatação e índice de fissuras (Ic) para pastas de cimento puro (PI) e contendo sílica ativa e cinza volante (PBP)

Fonte: Adaptado de Auroy *et al.* (2015).

Kangni-Foli *et al.* (2021) avaliaram a carbonatação em duas pastas, uma elaborada a partir de cimento puro, denominada C₃S, que apresenta uma matriz de C-S-H incorporando cristais de portlandita, e outra feita por uma mistura de cimento e nanosílica, denominada C-S-H, composta exclusivamente por C-S-H. Os resultados mostraram que o avanço da frente de carbonatação foi mais rápido na pasta C-S-H, com uma taxa de 2,1 mm/dia^{0,5}, enquanto o da pasta C₃S foi de 1,1 mm/dia^{0,5}. Os resultados podem ser justificados pela fissuração mais elevada na pasta de C-S-H, como mostra a Figura 2.17 obtida por microtomografia de raios X, provocada pela retração por carbonatação, que levou a um aumento do coeficiente de difusão

nessa pasta (quase 10 vezes maior que na pasta C₃S) e facilitou a penetração dos gases para o interior do material.

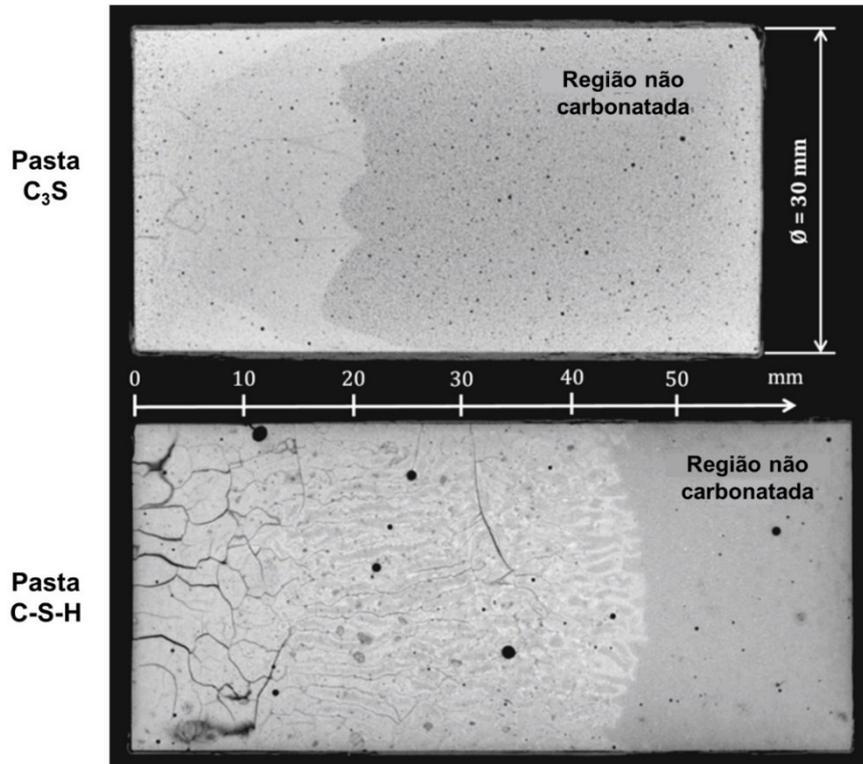


Figura 2.17 - Padrão de fissuras obtido por μ -CT em amostras submetidas à carbonatação acelerada
 Fonte: Adaptado de Kangni-Foli *et al.* (2021).

Kangni-Foli *et al.* (2021) também avaliaram o efeito protetor da portlandita para a carbonatação do C-S-H. A portlandita fornece os íons Ca^{2+} necessários para a reação com o CO_2 dissolvido e evita a descalcificação do C-S-H durante o processo de carbonatação, que reduz, consequentemente, a fissuração do material. Como é apresentado no gráfico da Figura 2.18, a carbonatação da pasta contendo apenas C-S-H resulta na descalcificação completa desse componente, produzindo gel de sílica e carbonato de cálcio (principalmente na forma de vaterita). Já na pasta C₃S, a carbonatação foi incompleta, uma vez que a portlandita e o C-S-H permanecem presentes no material carbonatado junto aos demais produtos gerados (gel de sílica e carbonato de cálcio, principalmente na forma de calcita), evidenciando, assim, o efeito protetor da portlandita.

Shah e Bishnoi (2021) mostram que a velocidade de avanço da frente de carbonatação também é influenciada pela quantidade de água liberada pelas próprias reações de carbonatação, uma vez que um aumento no teor de saturação dos poros dificulta a difusão do CO_2 para o interior

do material. Morandeu *et al.* (2014) destacam que a carbonatação de um mol de hidróxido de cálcio produz um mol de água, enquanto o C-S-H não libera água física durante sua carbonatação (acontece apenas a um aumento da hidratação do gel de sílica gerado). Assim, compósitos feitos a partir de cimentos com adições, que têm um teor mais elevado de C-S-H, tendem a liberar menos água durante a carbonatação e apresentar maiores profundidades carbonatadas, pois os poros permanecem livres para a difusão do CO_2 .

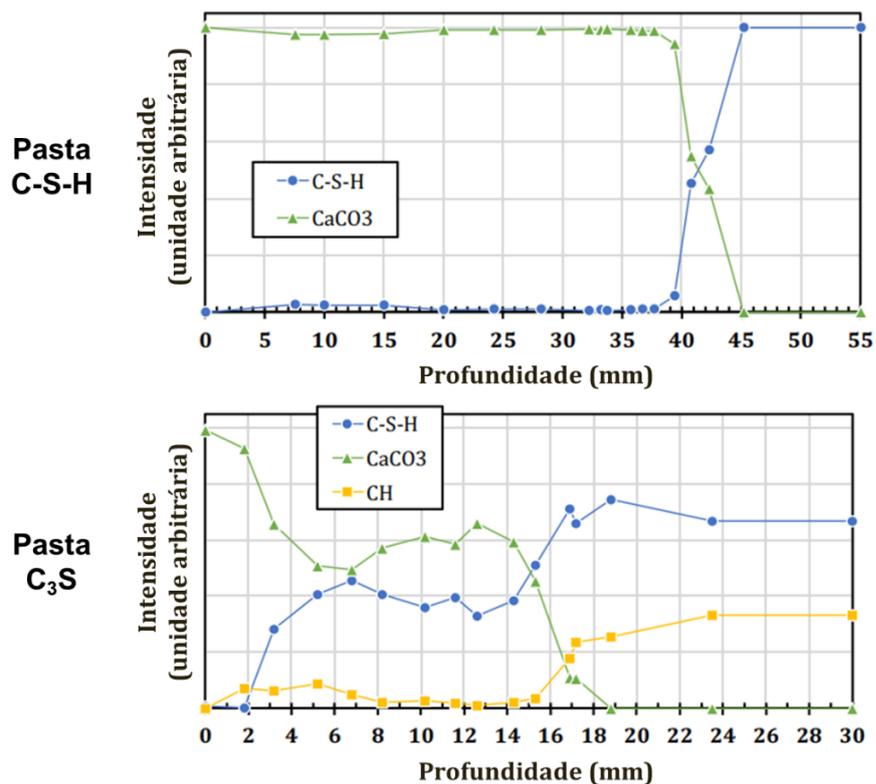


Figura 2.18 - Composição mineralógica de pastas submetidas à carbonatação acelerada obtida por difração de raios X

Fonte: Adaptado de Kangni-Foli *et al.* (2021).

A partir do levantamento realizado, observa-se que os trabalhos que avaliam a carbonatação do C-S-H, em geral, apresentam uma queda no desempenho de materiais contendo adições em relação à carbonatação. Em contrapartida, outros trabalhos da literatura reportam que o uso de sílica ativa e nanosílica pode melhorar a resistência dos materiais contra esse fenômeno, inclusive com efeitos sinérgicos quando ambas as adições são combinadas. Nesse contexto de falta de consenso do comportamento dessas adições, este trabalho busca contribuir com a literatura fornecendo novos dados para estudo, avaliando o desempenho à carbonatação de compósitos cimentícios produzidos com diferentes teores de sílica ativa e nanosílica.

3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada a metodologia adotada para avaliação do desempenho dos compósitos cimentícios em estudo no presente trabalho. São apresentadas as caracterizações física e química dos materiais utilizados, as proporções definidas para cada traço e o processo de fabricação dos corpos de prova. Além disso, apresentam-se também os parâmetros considerados, os procedimentos e as variáveis analisadas nos diversos ensaios realizados na pesquisa.

3.1 Materiais utilizados

O trabalho foi realizado com corpos de prova (CPs) de argamassa de formato prismático, com dimensões (5 x 5 x 10) cm, e cilíndricos, com dimensões (2 x 4) cm e (5 x 10) cm. Os materiais utilizados na confecção dessas amostras são: cimento, areia, água, sílica ativa, nanosílica e aditivo superplastificante. Tais materiais são apresentados e caracterizados a seguir.

3.1.1 Cimento

O cimento Portland de alta resistência inicial (CPV-ARI) foi utilizado devido a sua menor quantidade de adições, uma vez que a substituição de clínquer por material carbonático é limitada a 10% pela NBR 16697 (ABNT, 2018), reduzindo a quantidade de variáveis que poderiam causar alterações nos resultados obtidos. As caracterizações química e física do cimento utilizado, e os limites normativos de cada parâmetro, são apresentadas nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 - Caracterização física e mecânica do cimento

Ensaio	Referência normativa	Resultados ¹	Limites NBR 16697
Massa específica (g/cm ³)	-	3,15	-
Blaine (cm ² /g)	NBR 16372	4797	≥ 3000
Início pega (min)	NBR 16607	142	≥ 60
	1 dia	24,4	≥ 14
Resistência à compressão (MPa)	3 dias	37,4	≥ 24
	7 dias	41,5	≥ 34
	28 dias	48,3	-

¹ Resultados obtidos no relatório de análises da empresa fabricante do cimento.

Tabela 3.2 - Caracterização química do cimento

Determinação química	Referência normativa	Resultado (%) ¹	Limites NBR 16697 (%)
SO ₃	NBR 14656	2,72	≤ 4,5
MgO	NBR 14656	0,63	≤ 6,5
Perda ao fogo 1000 °C	NBR NM 18	5,82	≤ 6,5
Resíduo Insolúvel (R.I.)	NBR NM 15	0	≤ 3,5

¹ Resultados obtidos no relatório de análises da empresa fabricante do cimento.

3.1.2 Areia

A areia utilizada foi fornecida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT), atendendo os critérios estabelecidos pela NBR 7214 (ABNT, 2015), sendo dividida igualmente (em massa) em quatro frações granulométricas (grossa, média grossa, média fina e fina), conforme apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Frações granulométricas da areia

Denominação	Material retido entre as peneiras de abertura nominal	Peneira
Grossa	2,4 mm e 1,2 mm	16
Média Grossa	1,2 mm e 0,6 mm	30
Média Fina	0,6 mm e 0,3 mm	50
Fina	0,3 mm e 0,15 mm	100

Fonte: NBR 7214 (ABNT, 2015).

3.1.3 Água

Foi utilizada água potável na composição das misturas, fornecida pela rede pública de abastecimento, concessionada pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA), conforme recomendações da NBR 15900-1 (ABNT, 2009).

3.1.4 Sílica ativa e nanosílica

As propriedades da sílica ativa densificada e da nanosílica coloidal (suspensão aquosa) utilizadas são apresentadas nas Tabelas 3.4 e 3.5 e as distribuições do tamanho de partículas dos materiais são apresentadas na Figura 3.1. O tamanho partículas foi obtido por meio da técnica do Espalhamento Dinâmico de Luz (EDL), sendo que no caso da nanosílica foi utilizado um fator de diluição de 100 vezes para reduzir a aglomeração do material. O mesmo fator de diluição foi utilizado para determinação do Potencial Zeta da nanosílica. O equipamento utilizado para caracterização desses dois parâmetros foi o analisador do tamanho de partículas *Litesizer 500 (Anton Paar)*. A Figura 3.2 mostra imagens de MEV e a Figura 3.3 mostra uma foto desses materiais.

Tabela 3.4 - Caracterização da sílica ativa

Parâmetro	Resultado	Limites NBR 13956-1
Massa específica	2,36 g/cm ³	
Diâmetro hidrodinâmico médio	354 nm	
Potencial Zeta	-31,33 mV	
Densidade aparente ¹	478 kg/m ³	Entre 350 e 700 kg/m ³
Teor de SiO ₂ ¹	96,30%	≥ 85,0%
Umidade ¹	0,19%	≤ 3,0%
Perda ao fogo ¹	1,96%	≤ 6,0%
Equivalente alcalino em Na ₂ O ¹	0,55	≤ 1,5%

¹ Resultados obtidos no relatório de análises da empresa fabricante da sílica ativa.

Tabela 3.5 - Caracterização da nanosílica

Parâmetro	Resultado
Massa específica	1,30 g/cm ³
Diâmetro hidrodinâmico médio	79 nm
Potencial Zeta	-49,09 mV
Teor de SiO ₂ na solução	43%

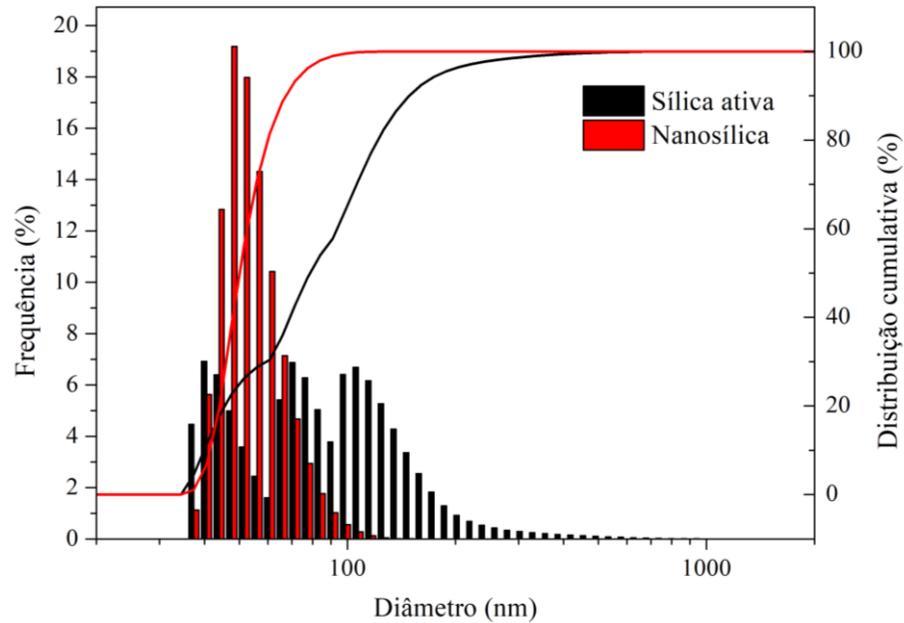


Figura 3.1 - Distribuições do tamanho de partículas da sílica ativa e da nanosílica utilizadas, obtidas por espalhamento dinâmico de luz

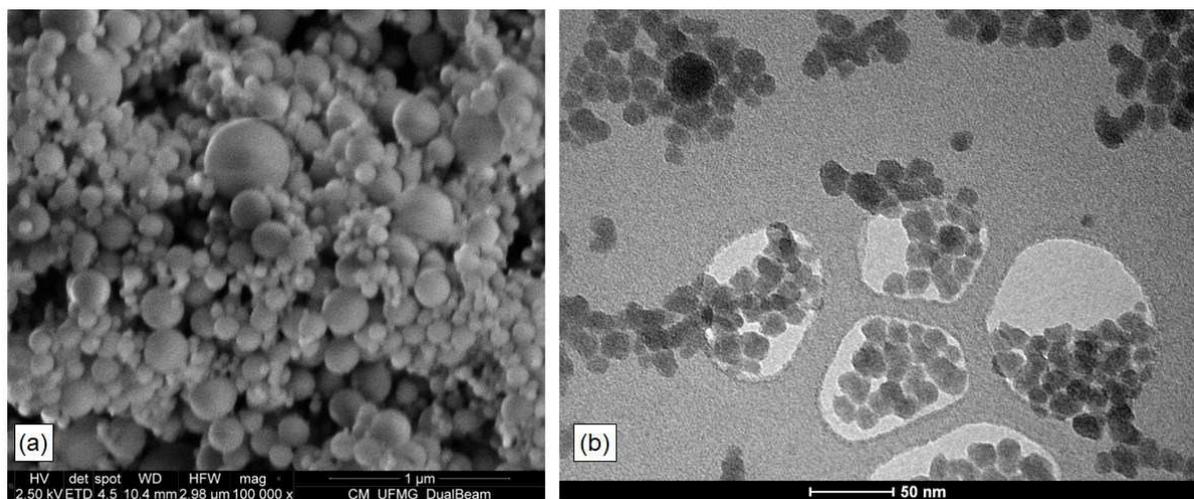


Figura 3.2 - Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura dos materiais utilizados

- (a) sílica ativa
- (b) nanosílica



Figura 3.3 - Sílica ativa (à esquerda) e nanosílica (à direita) utilizadas

3.1.5 Aditivo superplastificante

Um aditivo redutor de água tipo 2 (superplastificante) a base de éter policarboxilato (PCE), foi utilizado para melhoria da consistência das misturas, atendendo aos requisitos da NBR 11768-1 (ABNT, 2019), cujas características físicas e químicas fornecidas pelo fabricante são apresentadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Propriedades físicas e químicas do aditivo superplastificante

Característica	Valor
Aspecto	Líquido marrom
Densidade	1,12 kg/L
pH	6,15
Ponto de ebulição	100 °C
Solubilidade	Totalmente miscível

Fonte: Fichas técnicas do aditivo, disponibilizadas pelo fabricante.

3.2 Plano experimental e preparação dos corpos de prova

O plano experimental do presente trabalho consistiu nas seguintes etapas:

- a) dosagem do teor de aditivo superplastificante nas misturas para definição dos traços a serem avaliados, mantendo constante o índice de consistência em todos eles;

- b) determinação do teor de ar incorporado no estado fresco pelo método pressométrico;
- c) avaliação do acondicionamento a ser adotado para cada traço, a partir da determinação das curvas de secagem para cada um deles;
- d) moldagem dos corpos de prova, de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 2019);
- e) preparação dos corpos de prova para os ensaios propostos;
- f) execução dos ensaios propriamente ditos, a saber:
 - caracterização física dos CPs cilíndricos (2 x 4) cm, determinando densidade, porosidade aberta e absorção de água nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias, com base no princípio de Arquimedes;
 - caracterização física dos CPs prismáticos (5 x 5 x 10) cm por meio da determinação da resistividade volumétrica após 28 dias de cura;
 - caracterização mecânica dos CPs cilíndricos (5 x 10) cm por meio de ensaios de resistência à compressão axial nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias;
 - caracterização microestrutural das amostras por meio de ensaios de microtomografia computadorizada de raios-X (μ -CT);
 - acompanhamento do processo de carbonatação acelerada em CPs prismáticos (5 x 5 x 10) cm, submetidos a diferentes tipos de acondicionamento, nas idades de 14, 28, 49 e 70 dias, por meio do monitoramento do avanço da espessura carbonatada utilizando indicador colorimétrico de fenolftaleína e de medições de pH superficial nos CPs;
 - acompanhamento do processo de carbonatação acelerada em CPs prismáticos (5 x 5 x 10) cm, contendo diferentes teores de sílica ativa e nanosílica, nas idades de 0, 14, 28, 49, 70, 91, 119 e 175 dias, por meio do monitoramento do avanço da espessura carbonatada utilizando indicador colorimétrico de fenolftaleína e de medições de pH superficial nos CPs;

A Figura 3.4 apresenta um fluxograma representativo do plano experimental descrito.

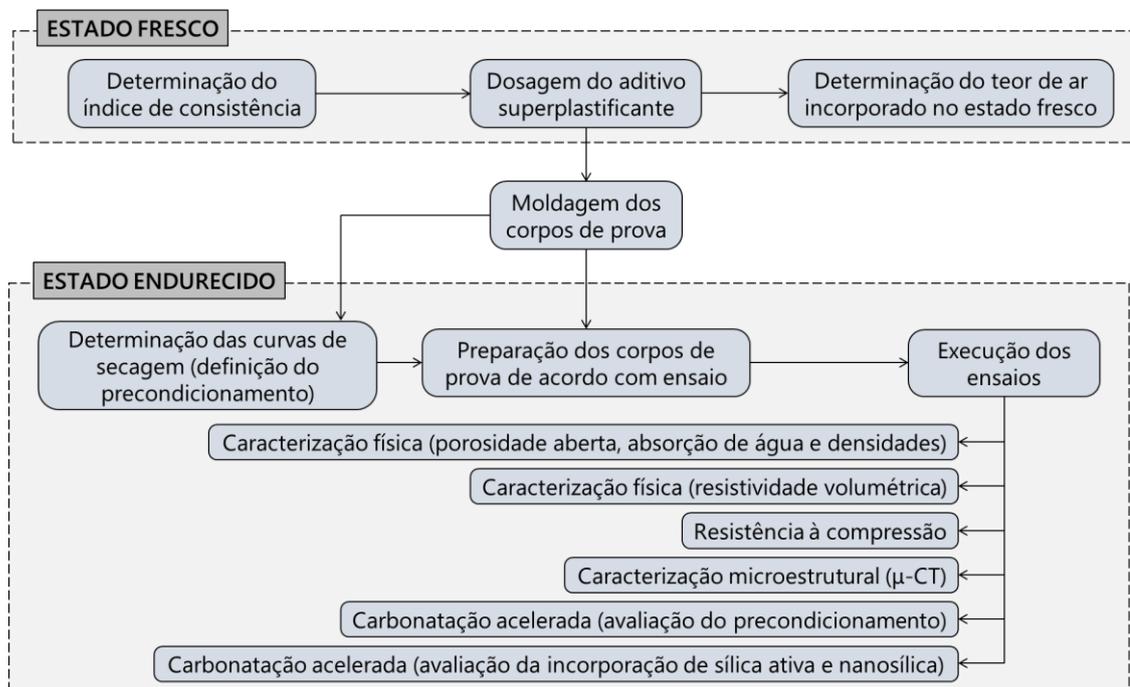


Figura 3.4 - Fluxograma do plano experimental

3.2.1 Especificação dos traços adotados

Para verificação da influência da sílica ativa e nanosílica nas propriedades dos compósitos cimentícios foram definidos doze traços para a realização desse trabalho, onde o teor de substituição de cimento Portland pelas adições variou de 0 a 10%. As relações água/aglomerante utilizadas nas misturas foram 0,55 e 0,45, que são as máximas previstas na NBR 6118 (ABNT, 2023) para o concreto armado em ambientes com classes de agressividade III e IV, respectivamente. Para a relação a/agl igual a 0,45, foram utilizados apenas os traços com um teor intermediário de adições (totalizando 7,5%), além dos traços sem adições ou contendo apenas nanosílica. Em todas as composições foi mantida a relação de uma parte de cimento para três de areia normalizada (1:3), em massa, conforme NBR 7215 (ABNT, 2019).

O traço com relação a/agl 0,55, sem a presença de adições, foi utilizado como referência para balizamento da trabalhabilidade dos demais traços. Nas composições contendo adições minerais e/ou relação a/agl igual a 0,45, observa-se uma queda no índice de consistência das misturas em relação ao traço de referência. Nesses casos, foi utilizado aditivo superplastificante na composição para ajustar a trabalhabilidade das massas para um valor próximo ao do traço

de referência (224 ± 1 mm), limitando-se uma variação de até 5 mm em torno da média obtida para ele, ou seja, 224 ± 5 mm. Os resultados detalhados dos índices de consistência para todas as misturas serão apresentados no item 4.1.

A Tabela 3.7 apresenta a quantidade dos materiais utilizados em cada mistura. A quantidade de água utilizada foi corrigida considerando-se a massa de superplastificante adicionada e a parcela de água presente na solução de nanosílica coloidal. Cada traço foi denominado de acordo com o padrão “T X - Y/Z”, onde X é a relação água aglomerante da mistura, Y é o teor de sílica ativa e Z é o teor de nanosílica.

Tabela 3.7 - Composição das misturas utilizadas

Denominação	Cimento (g)	Areia (g)	Sílica ativa (g)	Nanosílica (mL)	Superplastificante (mL)	Água (g)
T 0,55 - 0/0 (Ref.)	624,0	1872,0	0	0	0	343,20
T 0,55 - 5/0	592,8	1872,0	31,2	0	0,334	342,83
T 0,55 - 7,5/0	577,2	1872,0	46,8	0	0,724	342,39
T 0,55 - 10/0	561,6	1872,0	62,4	0	1,06	342,01
T 0,55 - 0/2,5	608,4	1872,0	0	27,91	0,669	321,77
T 0,55 - 2,5/2,5	592,8	1872,0	15,6	27,91	2,51	319,71
T 0,55 - 5/2,5	577,2	1872,0	31,2	27,91	3,01	319,15
T 0,55 - 7,5/2,5	561,6	1872,0	46,8	27,91	3,23	318,90
T 0,45 - 0/0	624,0	1872,0	0	0	2,79	277,68
T 0,45 - 7,5/0	577,2	1872,0	46,8	0	3,34	277,06
T 0,45 - 0/2,5	608,4	1872,0	0	27,91	6,80	252,51
T 0,45 - 5/2,5	577,2	1872,0	31,2	27,91	6,24	253,26

3.2.2 Produção dos corpos de prova

No presente trabalho foram utilizados CPs cilíndricos (5 x 10) cm ou (2 x 4) cm e CPs prismáticos (5 x 5 x 10) cm, a depender do ensaio a ser realizado. O processo de fabricação dos três tipos de CPs foi o mesmo, conforme as etapas descritas a seguir.

Inicialmente, nos traços contendo sílica ativa e/ou nanosílica, esses materiais foram previamente misturados à água para garantir uma dispersão e homogeneização adequada das partículas. O equipamento utilizado foi o “T 25 *easy clean control*”, mostrado na Figura 3.5 (a) e fabricado pela empresa IKA®, adotando-se o tempo mistura de 60 segundos à uma velocidade

de rotação de 15000 rpm. Em seguida, o aditivo superplastificante foi adicionado à solução resultante desse processo.

A adição do cimento e areia na solução preparada na etapa anterior foi feita na argamassadeira, de acordo com os procedimentos de mistura descritos na NBR 7215 (ABNT, 2019), que têm duração total de quatro minutos. Inicialmente, adiciona-se todo o cimento na solução preparada e aciona-se o cronômetro. Durante 30 segundos, os materiais são misturados em velocidade baixa do equipamento. Na sequência, adiciona-se gradualmente a areia durante 30 segundos. Nos 30 segundos subsequentes, a mistura é feita em velocidade alta da argamassadeira. Nos próximos 90 segundos, o equipamento é desligado, a massa aderida nas laterais da cuba é misturada com o auxílio de uma espátula e mantém-se o material em repouso pelo restante do tempo. Nos 60 segundos finais, a argamassadeira é ligada novamente em velocidade alta para concluir o processo.

A moldagem dos CPs foi iniciada após a conclusão da mistura dos materiais. O preenchimento das formas, previamente revestidas com uma fina camada de óleo desmoldante mineral, foi feito em duas camadas, sendo o adensamento feito em mesa vibratória, mostrada na Figura 3.5 (b). Os tempos de vibração adotados foram de 20 segundos para a primeira camada e 15 segundos para a segunda, definidos de modo que se verificasse, em cada camada, uma superfície lisa e sem a presença de água migrada por exsudação. Por fim, foi feito o rasamento da massa no topo das formas e o acabamento com o auxílio de uma espátula.



Figura 3.5 - Equipamentos utilizados na mistura

- (a) dispersor
- (b) mesa vibratória

Após a moldagem, as fôrmas com os CPs foram levadas para a câmara úmida, onde a superfície exposta foi coberta para evitar deformações por respingos de água. Decorridas 24 horas da moldagem, fez-se a desforma e o lixamento das faces laterais dos CPs, com uma lixa de granulação 600, de modo a remover o óleo desmoldante que pudesse estar aderido à superfície. Nos CPs destinados aos ensaios de caracterização foram tomadas ainda uma série de medidas de diâmetros, larguras e alturas para determinação de suas dimensões médias. A Figura 3.6 mostra os tipos de corpos de prova utilizados nesse trabalho.



Figura 3.6 - CP prismático (5 x 5 x 10) cm, à esquerda, CP cilíndrico (5 x 10), ao centro, e CP cilíndrico (2 x 4) cm, à direita

O restante do período de cura dos CPs foi feito de forma submersa. As amostras destinadas ao ensaio de resistência à compressão foram submersas em água saturada com cal, conforme recomendação da NBR 7215 (ABNT, 2019), enquanto as amostras destinadas aos demais ensaios foram mantidas submersas em água potável.

O Quadro 3.1 apresenta a relação dos CPs produzidos para o presente trabalho para cada um dos ensaios realizados. O detalhamento da quantidade de CPs utilizada por ensaio será apresentado no item 3.3.

Quadro 3.1 - CPs utilizados no trabalho

Ensaio	Tipos de CPs	Quantidade de CPs
Curvas de secagem	Prismáticos (5 x 5 x 10) cm	48
Caracterização física	Cilíndricos (2 x 4) cm	96
Resistividade elétrica	Prismáticos (5 x 5 x 10) cm	36
Resistência à compressão	Cilíndricos (5 x 10) cm	144
Carbonatação acelerada (precondicionamento)	Prismáticos (5 x 5 x 10) cm	96
Carbonatação acelerada (adições)	Prismáticos (5 x 5 x 10) cm	288

3.3 Métodos dos ensaios

Esta seção descreve os equipamentos utilizados, os parâmetros e os procedimentos adotados para desenvolvimento dos ensaios do plano experimental apresentado. Além dos ensaios de acompanhamento do processo de carbonatação, foram realizados ensaios de caracterização dos traços em estudo tanto no estado fresco quando no estado endurecido.

3.3.1 Índice de Consistência

A determinação do índice de consistência de cada traço foi feita de acordo com o procedimento descrito no Anexo A da NBR 7215 (ABNT, 2019). Tal parâmetro representa a trabalhabilidade das massas no estado fresco.

Inicialmente, aplicou-se óleo desmoldante mineral na fôrma de tronco de cone e na superfície da mesa utilizadas no ensaio. Após o término da mistura dos materiais na argamassadeira, foi feito o preenchimento da forma em três camadas de mesma altura e, com o auxílio de um soquete, foram aplicados 15, 10 e 5 golpes para adensamento da massa na primeira, segunda e terceira camadas, respectivamente. Na sequência, fez-se o acabamento da superfície superior, removendo-se o material transbordado, e a fôrma foi retirada verticalmente.

O abatimento do tronco de cone de argamassa foi feito por meio da rotação da manivela da mesa, fazendo com que ela caísse 30 vezes em, aproximadamente, 30 segundos. Por fim, com um paquímetro digital, foram medidos dois diâmetros ortogonais do material espalhado, cuja média representa o índice de consistência da mistura.

A Figura 3.7 (a) mostra a mesa e a fôrma utilizadas no ensaio, a Figura 3.7 (b) mostra o tronco de cone de argamassa após a remoção da forma e a Figura 3.7 (c) mostra a medição do diâmetro após o espalhamento da massa.



Figura 3.7 - Etapas do ensaio de determinação do índice de consistência

- (a) fôrma preenchida com a massa sobre a mesa
- (b) massa logo após remoção da fôrma
- (c) determinação do diâmetro do material espalhado

No presente trabalho, o índice de consistência foi adotado como condição de igualdade para todos os traços avaliados. Dessa forma, como a presença de sílica ativa ou nanosílica ou a utilização de uma relação a/agl mais baixa diminuem a trabalhabilidade da mistura, conforme discutido no item 2.4.1.1, foi utilizado aditivo superplastificante para fazer com que todos os traços atingissem uma consistência aproximadamente igual ao do traço de referência (T 0,55 - 0/0). A dosagem de aditivo, portanto, foi ajustada em cada traço em função da queda na trabalhabilidade causada pelos diferentes teores de adições minerais e relações a/agl utilizados.

3.3.2 Teor de ar incorporado no estado fresco

A determinação do teor de ar incorporado nas misturas no estado fresco foi feita pelo método pressométrico, conforme estabelecido pela NBR 16887 (ABNT, 2020). O ensaio baseia-se na redução de volume de material presente no reservatório do equipamento ao ser submetido a uma pressão conhecida. O equipamento utilizado nesse ensaio é mostrado na Figura 3.8.

Após o término da mistura dos materiais na argamassadeira é feito o lançamento da massa no reservatório do equipamento, cujas paredes internas foram previamente umedecidas. O preenchimento é feito em três camadas de mesma altura, sendo o adensamento realizado através da aplicação de 15 golpes com haste metálica na massa e 15 golpes com martelo de borracha

na parede externa, após cada camada inserida. Em seguida, o equipamento é fechado e insere-se água por meio da haste de vazão reta, até que ela saia limpa e sem bolhas pela haste curva, garantindo-se o preenchimento completo do reservatório. Por fim, aplica-se pressão na câmara superior do equipamento até que o manômetro indique a marcação 0, previamente estabelecida. A determinação do teor de ar incorporado à argamassa é feita com a liberação do ar da câmara superior para o reservatório, que indicará no manômetro o valor buscado.



Figura 3.8 - Medidor de ar incorporado à mistura no estado fresco

3.3.3 Porosidade aberta, absorção de água e densidades

Por meio da determinação das massas seca, saturada e submersa dos corpos de prova é possível determinar a porosidade aberta, o teor de absorção de água e as massas específicas de cada um deles. O ensaio foi feito nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias, sendo que os CPs permaneceram em cura submersa em água potável até a data do ensaio. Para cada idade e traço, foram utilizadas dois CPs cilíndricos, com dimensões (2 x 4) cm, contabilizando um total de 96 CPs para esse ensaio.

Após saírem da cura, as amostras foram secas em estufa a uma temperatura de 105 °C até a verificação de constância de massa na pesagem em intervalos de 24 horas (considerando-se uma variação menor que 0,2%), registrando-se a massa ao final do processo. Na sequência, elas foram levadas para uma câmara permanecendo sob um vácuo de, aproximadamente, 10 kPa,

durante 30 minutos. Foi, então, introduzida água deionizada na câmara, até que as amostras ficassem completamente submersas e o vácuo foi liberado. Após permanecerem 15 minutos nessa condição, elas foram secas com papel toalha e pesadas para determinação da massa referente aos corpos de prova saturados com a superfície seca. Por fim, foi feita a pesagem hidrostática das amostras, para determinação da massa submersa. A Figura 3.9 (a) mostra os equipamentos utilizados na realização do vácuo e saturação dos CPs e a Figura 3.9 (b), o aparato instalado na balança para a pesagem hidrostática.



Figura 3.9 - Determinação da porosidade aberta, absorção de água e densidades
 (a) equipamentos utilizados para realização do vácuo e saturação das amostras
 (b) pesagem hidrostáticas dos CPs

Conhecidas as massas seca (m_1), saturada com a superfície seca (m_2) e submersa (m_3) das amostras, foram calculados a porosidade aberta (P) e o teor de absorção de água (E), a massa específica do esqueleto (ρ_e) e a massa específica aparente (ρ_a) para cada CP, por meio das relações apresentadas nas Equações 3.1 à 3.4. O que está sendo denominado esqueleto do corpo de prova, corresponde ao seu volume total desconsiderando os poros abertos, ou seja, trata-se da soma do volume da parte sólida e dos poros fechados.

$$P = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \cdot 100 \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$E = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \quad \text{Eq. 3.2}$$

$$\rho_e = \frac{m_1}{m_1 - m_3} \quad \text{Eq. 3.3}$$

$$\rho_a = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \quad \text{Eq. 3.4}$$

3.3.4 Resistividade volumétrica

A medição da resistividade volumétrica nos corpos de prova foi realizada pelo método uniaxial, no qual placas metálicas com espumas saturadas são posicionadas no topo e na base da amostra, uma corrente elétrica alternada é aplicada nesses componentes e a diferença de potencial entre as duas superfícies é medida. Esse valor pode ser correlacionado com características de durabilidade do material, como porosidade, coeficiente de difusão e probabilidade de corrosão, por exemplo.

O ensaio foi feito com o equipamento *Resipod*, da marca *Proceq*, que opera com uma corrente alternada de 40 Hz a 38 V máx., gerada digitalmente. Foram utilizados três corpos de prova prismáticos (5 x 5 x 10) cm para cada traço, contabilizando um total de 36 CPs para esse ensaio, que permaneceram na cura submersa em água potável por 28 dias e foram testados ainda em estado saturado. As resistências das espumas saturadas utilizadas no topo e na base foram medidas isoladamente e subtraídas da medição feita para os CPs. O cálculo da resistividade volumétrica para cada corpo de prova é feito através da Equação 3.5, conforme correções numéricas recomendadas pelo manual do equipamento. A Figura 3.10 mostra uma medição sendo realizada.

$$\rho = \frac{R}{2 \cdot \pi \cdot a} \cdot \frac{A}{L} \quad \text{Eq. 3.5}$$

Em que:

- ρ é a resistividade volumétrica do corpo de prova;
- R é a resistência medida pelo equipamento (já descontada a resistência das espumas);
- a é o espaçamento entre as sondas do equipamento utilizado (igual a 38 mm);
- A é a área da seção transversal do corpo de prova;
- L é o comprimento do corpo de prova.



Figura 3.10 - Medição da resistividade volumétrica em um corpo de prova

3.3.5 Resistência à compressão

A caracterização mecânica dos corpos de prova foi realizada por meio do ensaio de resistência à compressão axial, de acordo com os parâmetros definidos na NBR 7215 (ABNT, 2019). As rupturas foram feitas nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias, sendo que os CPs permaneceram em cura submersa em água saturada com cal até a data do ensaio. Para cada idade e traço foram rompidos três CPs cilíndricos, com dimensões (5 x 10) cm, contabilizando um total de 144 CPs para esse ensaio.

Antes da ruptura, os CPs foram retirados da cura, secos e capeados com enxofre nas extremidades de topo e base para garantia do paralelismo entre as faces. Foi utilizada uma prensa da marca *Shimadzu* com capacidade de 300 kN no ensaio. O carregamento foi aplicado continuamente e sem choques, com velocidade de $(0,25 \pm 0,05)$ MPa/s. A Figura 3.11 (a) mostra a prensa utilizada no ensaio e a Figura 3.11 (b), os CPs capeados com enxofre.

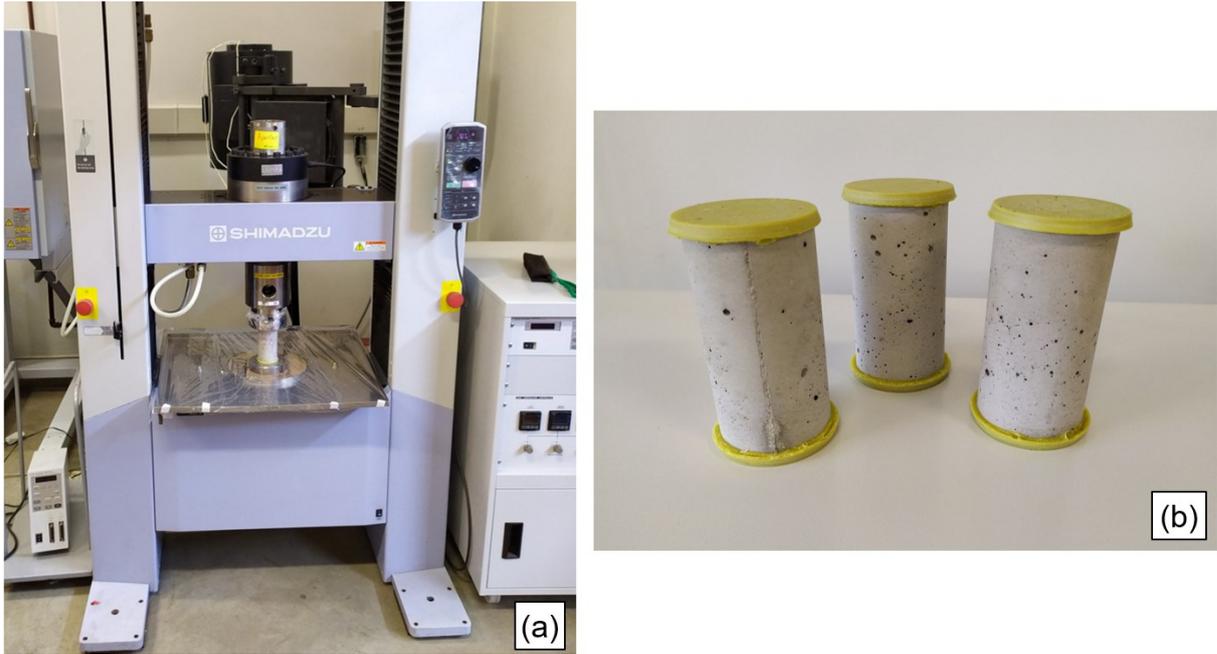


Figura 3.11 - Ensaio de resistência à compressão
 (a) prensa utilizada
 (b) CPs capeados com enxofre

3.3.6 Microtomografia computadorizada de raios-X (μ -CT)

Para caracterização microestrutural dos traços, utilizou-se a técnica da microtomografia computadorizada de raios-X, que é capaz de gerar imagens detalhadas da região interna dos materiais. Os microtomógrafos computadorizados realizam a reconstrução completa das amostras na forma de uma imagem 3D a partir do empilhamento de seções em duas dimensões (2D), que são obtidas pela exposição das seções ao feixe de radiação, repetidamente, até a rotação completa da amostra (MOREIRA, 2006).

A análise de μ -CT foi realizada no Laboratório de Biomateriais da Escola de Engenharia da UFMG. Foi utilizado equipamento *SkyScan 1174 (Bruker Micro-CT, Bélgica)*, empregando-se uma voltagem de 50 kV, corrente de 800 μ A e tamanho de *pixel* de 23,46 μ m. Foi utilizado filtro de 0,5 mm de alumínio. As amostras foram colocadas em uma plataforma giratória, e as imagens foram adquiridas a cada 0,7°. As projeções obtidas (formato 16-bit TIFF) foram reconstruídas em camadas 2D utilizando *software NRecon (v.1.7.4.6, SkyScan, Bruker micro-CT, Bélgica)* e a análise quantitativa foi realizada no *software CTAn (v.1.20.3.0, SkyScan, Bruker Micro-CT, Bélgica)*.

O ensaio de microtomografia computadorizada de raios-X foi realizado apenas para os traços T 0,55 - 0/0, T 0,55 - 10/0 e T 0,45 - 0/0. A seleção dos traços foi feita de forma a avaliar a influência da relação água/aglomerante e da presença de adições pozolânicas na microestrutura do material. As amostras foram extraídas, utilizando uma serra com disco diamantado, de corpos de prova que foram submetidos somente a cura submersa em água por 28 dias e secagem em estufa à vácuo a 45 °C. A Figura 3.12 mostra a dimensão das amostras (25 x 10 x 5 mm) e a região dos corpos de prova de onde elas foram extraídas.

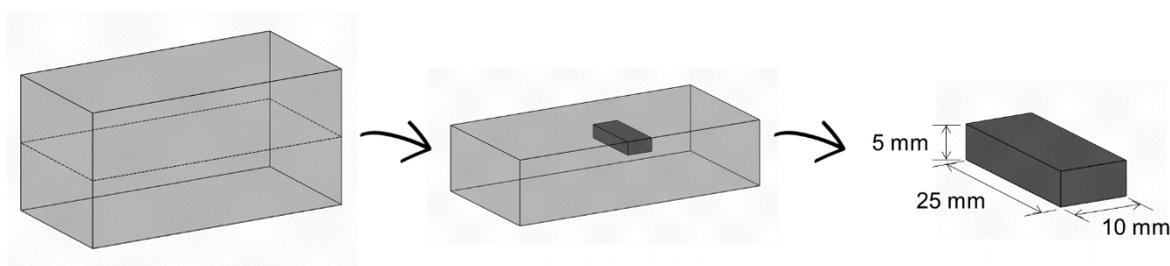


Figura 3.12 - Amostra para ensaio de μ -CT

3.3.7 Ensaio de carbonatação acelerada

Os corpos de prova prismáticos (5 x 5 x 10) cm destinados ao ensaio de carbonatação permaneceram em cura submersa em água potável por 28 dias, conforme recomendação da ISO 1920-12 (2015). Após esse período, os CPs são submetidos à etapa do condicionamento, que tem por objetivo reduzir o teor de saturação de seus poros para um valor próximo ao da umidade de equilíbrio, a ser obtida no interior da câmara de carbonatação. Considerando que essa etapa pode provocar alterações significativas no processo de carbonatação e é realizada de forma bastante variável nos trabalhos presentes na literatura, conforme discutido no item 2.3.2.1, o presente estudo buscou avaliar a influência do condicionamento para o ensaio.

3.3.7.1 Avaliação do condicionamento

Durante essa etapa deve-se evitar o contato das amostras com o ar, a fim de impedir o início da carbonatação de forma não controlada antes da entrada na câmara. Além disso, é interessante não expor os CPs à altas temperaturas capazes de alterar a microestrutura do material e as fases formadas em decorrência da hidratação dos aglomerantes. O primeiro efeito das temperaturas sobre as microestruturas dos compósitos de matriz cimentícia ocorre entre 20°C e 80 °C. Nesta

faixa de temperatura, a porção de água livre, ou capilar, dentro do material evapora lentamente, diminuindo a densidade de massa (LIMA, 2005). Aos 70 °C pode-se iniciar a decomposição da etringita, sendo que, dependendo dos sulfatos presentes no cimento, esta fase pode permanecer estável mesmo em temperaturas mais altas (TAYLOR *et al.*, 2001; ZHOU e GLASSER, 2001).

Levando-se em consideração esses fatores, o condicionamento sugerido é feito em uma estufa a vácuo com temperatura interna ajustada para 45 °C, de modo a minimizar os possíveis efeitos decorrentes da exposição das amostras a temperaturas mais elevadas, ao mesmo tempo que a secagem em condições de vácuo favorece a manutenção de seu pH. O tempo de permanência na estufa varia de acordo com o traço e é definido por meio das curvas de secagem características de cada um deles. Para finalizar o condicionamento, as amostras são enroladas em plástico filme e deixadas em ambiente de laboratório por, aproximadamente, dois dias, para que ocorra uma redistribuição e uniformização da umidade por todo o seu volume.

A verificação da influência do condicionamento foi feita utilizando os dois traços propostos sem a presença de adições minerais, mas com diferentes relações água/cimento: T 0,55 - 0/0 e T 0,45 - 0/0. Inicialmente foi feita a definição da curva de secagem para cada traço e, em seguida, amostras provenientes de diferentes tipos de condicionamento foram submetidas ao ensaio de carbonatação acelerada.

- Determinação das curvas de secagem

Para determinação das curvas de secagem, foram utilizados quatro CPs prismáticos (5 x 5 x 10) cm por traço que permaneceram em cura submersa em água por 28 dias. Após esse período, dois deles foram levados para uma estufa convencional com temperatura interna ajustada em 105 °C e dois para a estufa a vácuo com temperatura interna de 45 °C. Foi feito o acompanhamento de massa dessas amostras, em intervalos de 24 horas, até que os CPs da estufa convencional registrassem constância de massa entre leituras consecutivas (considerando-se uma variação menor que 0,2%) e os da estufa a vácuo apresentassem um teor de saturação abaixo de 65%. Ao final desse procedimento, todas as massas obtidas foram normalizadas tomando-se como referência a média das massas obtidas logo após a cura das amostras (antes do início da secagem), de acordo com a Equação 3.6.

$$m_{i,\text{normalizada}} = \frac{m_{i,\text{real}}}{m_{0,\text{amostra}}} \cdot m_{0,\text{traço}} \quad \text{Eq. 3.6}$$

Em que:

- $m_{i,\text{normalizada}}$ é a massa normalizada do CP em um dado momento do processo de secagem;
- $m_{i,\text{real}}$ é a massa real (medida) do CP em um dado momento do processo de secagem;
- $m_{0,\text{amostra}}$ é a massa inicial (após a cura) do CP;
- $m_{0,\text{traço}}$ é a média da massa inicial (após da cura) de todos os CPs do traço;

A partir das massas obtidas, estimou-se o teor de saturação dos poros de cada CP, por meio das Equações 3.7 e 3.8. Considerando que as amostras secas em estufa à 105 °C iniciaram a secagem com 100% de saturação nos poros (após a cura) e terminam com 0% de saturação, a perda de massa durante o processo corresponde a massa total de água presente em cada amostra (Equação 3.7). Tomando-se como referência essa massa de água perdida foi possível calcular o teor de saturação dos CPs para cada valor de massa obtido durante o acompanhamento da secagem, por meio da Equação 3.8.

$$\Delta m = m_0^{105} - m_F^{105} \quad \text{Eq. 3.7}$$

$$w_i = \left(1 - \frac{m_0 - m_i}{\Delta m}\right) \cdot 100 \quad \text{Eq. 3.8}$$

Nessas equações:

- Δm é a variação de massa no processo de secagem dos CPs secos na estufa à 105°C, correspondente a massa de água por amostra;
- m_0^{105} é massa inicial dos CPs secos em estufa à 105°C;
- m_F^{105} é a massa final dos CPs após secagem em estufa à 105°C;
- w_i é o teor de saturação dos poros do CP em um dado momento do processo de secagem, em %;
- m_0 é a massa inicial do CP (após a cura), no processo de secagem considerado;
- m_i é a massa do CP em um dado momento do processo de secagem considerado;

As curvas de secagem em estufa a vácuo com temperatura interna de 45 °C para os CPs dos traços T 0,55 - 0/0 e T 0,45 - 0/0 são apresentadas na Figura 3.13. Um modelo de decaimento exponencial foi usado para representar os valores obtidos e os parâmetros dessas curvas são mostrados na Tabela 3.8. Observa-se que os modelos são adequados para representar a secagem, dado que os coeficientes de determinação (R^2) foram bem próximos de 1. Os gráficos completos para cada traço, com as curvas de variação de massa e umidade para os dois processos de secagem, são apresentados no Apêndice A.

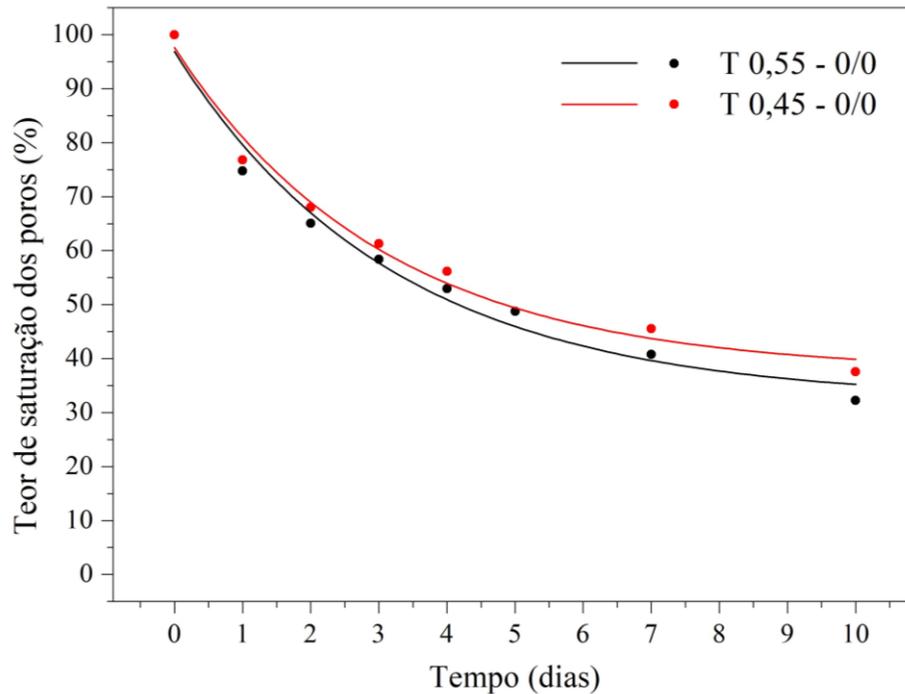


Figura 3.13 - Curvas de secagem em estufa a vácuo com temperatura interna de 45 °C para os traços T 0,55 - 0/0 e T 0,45 - 0/0

Tabela 3.8 - Modelos de decaimento exponencial das curvas de teor de saturação dos poros dos CPs secos em estufa a vácuo à 45°C

Denominação	Equação	R^2
T 0,55 - 0/0	$S(\%) = 64,51 \cdot e^{\left(\frac{-t}{3,22}\right)} + 32,34$	0,98126
T 0,45 - 0/0	$S(\%) = 60,07 \cdot e^{\left(\frac{-t}{3,08}\right)} + 37,54$	0,98518

- Definição dos processos de condicionamento

Com as curvas de secagem traçadas, é possível determinar o tempo que os CPs de cada traço devem permanecer na estufa a vácuo com temperatura de 45 °C, para atingirem um teor de

saturação dos poros compatível com a umidade interna da câmara de carbonatação, definida como $(65 \pm 5) \%$, conforme recomendações da ISO 1920-12 (2015).

Foram adotados, então, quatro tipos de acondicionamento para que os CPs fossem submetidos antes da entrada na câmara. Os processos definidos deixaram os CPs com diferentes teores de saturação dos poros para início da carbonatação, conforme apresentado a seguir. A Tabela 3.9 apresenta os tempos adotados em cada etapa do acondicionamento para cada traço em estudo. Destaca-se que o tipo B representa o cenário ideal, onde os CPs finalizam a etapa de acondicionamento com a umidade próxima do valor definido para o interior da câmara.

- Tipo A: tempo de permanência curto em estufa à vácuo, atingindo um teor de saturação dos poros de, aproximadamente, 90%, seguido por uma etapa de regularização da umidade em plástico filme;
- Tipo B: tempo de permanência médio em estufa à vácuo, atingindo um teor de saturação dos poros de, aproximadamente, 65%, seguido por uma etapa de regularização da umidade em plástico filme;
- Tipo C: tempo de permanência longo em estufa à vácuo, atingindo um teor de saturação dos poros de, aproximadamente, 40%, seguido por uma etapa de regularização da umidade em plástico filme;
- Tipo D: processo definido pela ISO 1920-12 (2015), permanecendo 14 dias em ambiente de laboratório, seguindo diretamente para a câmara de carbonatação. O laboratório possui umidade relativa do ar e temperatura controlados, com valores variando em torno de 60% e 22 °C, respectivamente;

Tabela 3.9 - Processos de acondicionamento avaliados

Traço	Etapa	Duração do acondicionamento			
		Tipo A ^a	Tipo B ^a	Tipo C ^a	Tipo D ^b
T 0,55 - 0/0	1ª etapa (Secagem)	0,42 dias	2 dias	7 dias	14 dias
	2ª etapa (Regularização)	2,58 dias	2 dias	2 dias	
	Tempo total	3 dias	4 dias	9 dias	
T 0,45 - 0/0	1ª etapa (Secagem)	0,42 dias	2 dias	9 dias	14 dias
	2ª etapa (Regularização)	2,58 dias	2 dias	2 dias	
	Tempo total	3 dias	4 dias	11 dias	

^a Para os tipos A, B e C, a 1ª etapa consiste no período de secagem em estufa à vácuo à 45°C e a 2ª etapa consiste no período de regularização da umidade interna com os CPs envolvidos por plástico filme.

^b Para o processo definido pela norma ISO 1920-12:2015 (tipo D), o processo é constituído por uma etapa única de secagem em ambiente de laboratório durante 14 dias.

O diagrama esquemático da Figura 3.14 apresenta o processo descrito de avaliação do condicionamento.

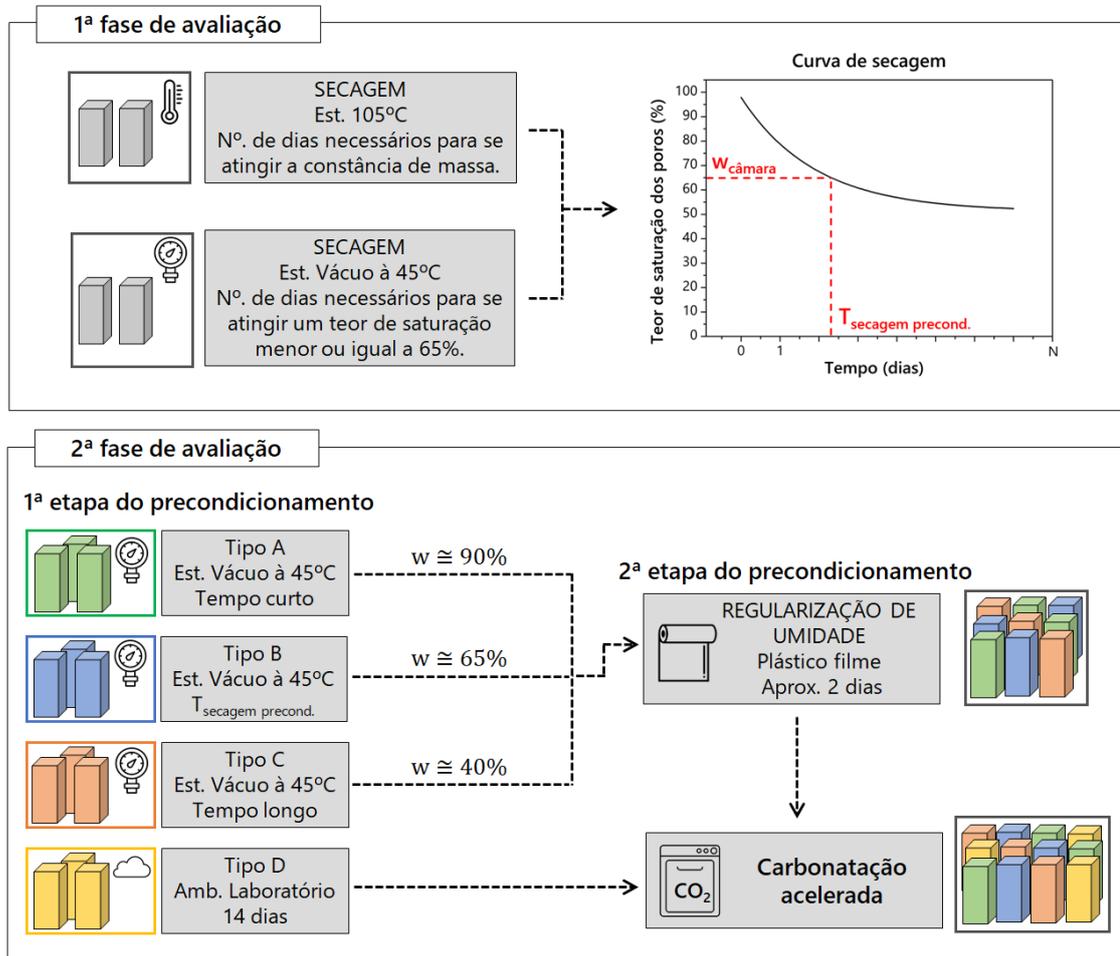


Figura 3.14 - Representação do processo de avaliação do condicionamento

- Condições do ensaio de carbonatação acelerada

Finalizado o condicionamento, foi feita a impermeabilização de quatro faces dos CPs, deixando apenas duas expostas, permitindo que a penetração do CO₂ durante a carbonatação acontecesse de forma controlada apenas por essas duas faces. Essa impermeabilização foi feita com fita adesiva, cobrindo toda a superfície das faces do corpo de prova que deveriam ser isoladas.

Os CPs foram, então, acondicionados na câmara de carbonatação acelerada, cujos parâmetros foram ajustados de acordo com as recomendações da ISO 1920-12 (2015) para locais de clima

quente: concentração de CO₂ igual a $(3,0 \pm 0,5)$ %, temperatura de (27 ± 2) °C e umidade relativa de (65 ± 5) %. A câmara utilizada no ensaio é do modelo *Thermo Scientific SteriCult CO₂*, mostrada na Figura 3.15.



Figura 3.15 - Câmara de carbonatação acelerada utilizada, com destaque para o painel com as condições de exposição

Para esse ensaio, foram consideradas quatro idades para acompanhamento da carbonatação: 14, 28, 49 e 70 dias. Para cada idade e traço foram utilizados três CPs, que foram submetidos a dois métodos de avaliação: medição do pH superficial com equipamento específico e verificação do avanço da espessura carbonatada por indicador colorimétrico de fenolftaleína. O pH superficial dos CPs também foi avaliado após as etapas de cura e condicionamento em um CP de cada conjunto de três CPs destinados a esse ensaio, permitindo verificar as alterações de pH durante o processo de preparação das amostras, antes da entrada na câmara.

Em cada idade os CPs foram retirados da câmara, pesados e foram tomadas as leituras de pH superficial externo nas duas faces expostas dos CPs. Em seguida, os CPs foram cortados, utilizando disco diamantado em processo refrigerado (com aplicação de água durante o corte), na direção longitudinal e plano perpendicular as faces expostas, conforme apresenta o esquema da Figura 3.16. Uma das metades do CP geradas no corte foi utilizada para medição do pH superficial interno, enquanto a outra foi utilizada para aspersão da fenolftaleína e medição do avanço da frente de carbonatação. Todas as medições de pH foram feitas no centro das faces avaliadas.

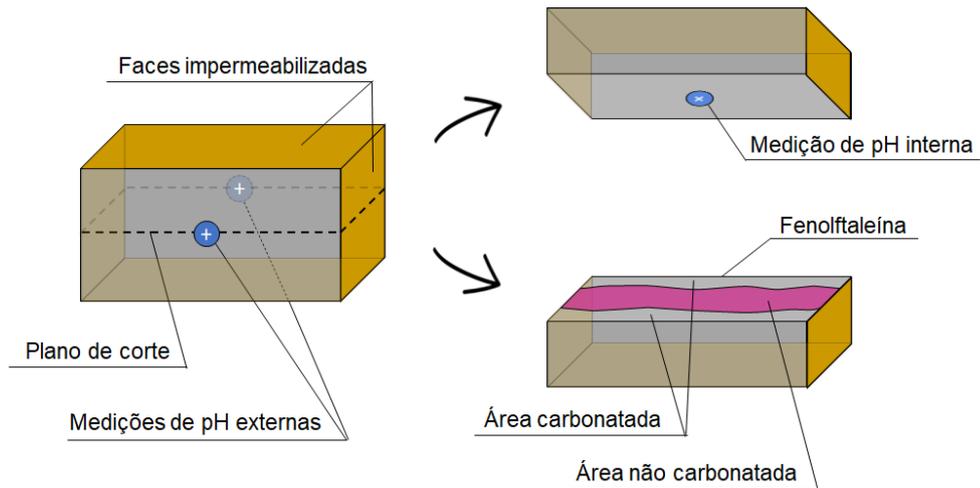


Figura 3.16 - Esquema de corte e medições dos CPs

A sonda utilizada para medição de pH foi a *ExStick PH150-C* da *Extech*, específica para avaliação de pH em superfícies de materiais cimentícios sólidos, semi-sólidos e líquidos. Este equipamento possui um eletrodo de medição de pH combinado com uma sonda de compensação automática de temperatura na faixa entre 0 até 90 °C, conforme recomenda a norma ASTM C 25 (2011), apresentando uma incerteza de 0,01 no valor do pH medido. A calibração do aparelho foi feita ao início das leituras em cada dia, utilizando as soluções tampão com pH de 7, 4 e 10, nessa ordem, conforme recomendações do fabricante. Cada medida de pH foi feita durante um período de cinco minutos, para que ocorresse a estabilização do aparelho. A Figura 3.17 mostra a utilização do equipamento em um CP e destaca o eletrodo de medição, que tem diâmetro de 1 cm, aproximadamente.

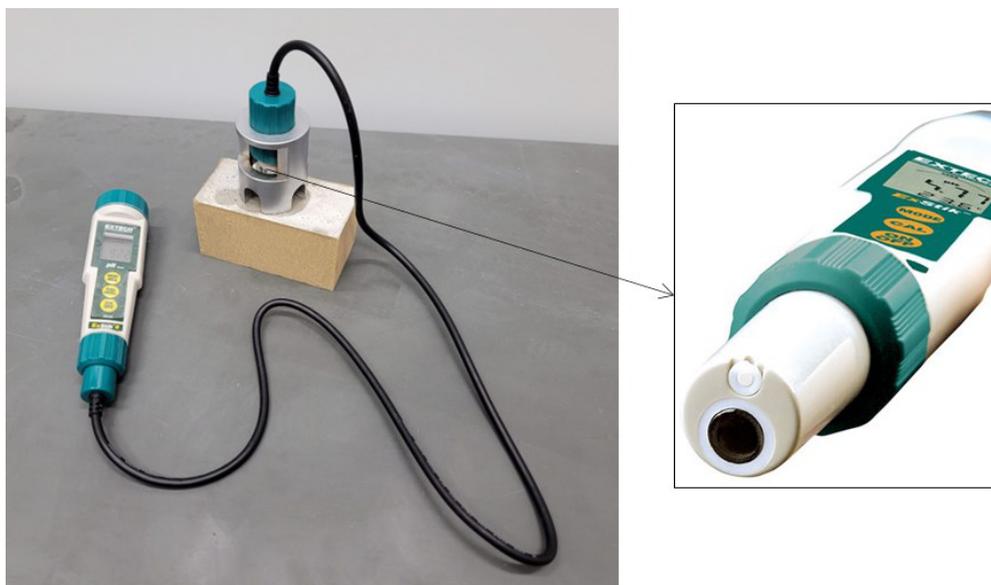


Figura 3.17 - Leitura de pH em um corpo de prova, com destaque para o eletrodo de medição

O indicador colorimétrico utilizado foi a fenolftaleína, conforme recomendação da ISO 1920-12 (2015) cuja solução é composta por 1 g de fenolftaleína em pó, dissolvida em 70 ml de álcool etílico e 30 ml de água deionizada. A sua faixa de viragem acontece para valores de pH próximos de 9 (BERTOLINI *et al.*, 2013), sendo que a região onde não há mudança de cor representa a área carbonatada (com pH abaixo da faixa de viragem), e a região com coloração rosada é considerada como a área não carbonatada (com pH acima da faixa de viragem). Após aspersão do indicador e mudança de cor, foram registradas fotos de todos os CPs para que as imagens fossem tratadas por meio do *software ImageJ*.

O *ImageJ* é um *software* de domínio público que permite a análise de imagens e possui ferramentas para a medição de valores desejados pelo usuário, como distâncias, ângulos e áreas, desde que a escala em *pixels* seja adequadamente definida. Com as fotos feitas dos CPs, foram feitas medições do comprimento (ℓ), da área total do contorno (A_T) e da área da região não carbonatada definida pela fenolftaleína (A_{NC}), para que a profundidade de carbonatação média de cada CP (e_C) fosse calculada a partir da Equação 3.9.

$$e_C = \frac{A_T - A_{NC}}{2 \cdot \ell} \quad \text{Eq. 3.9}$$

3.3.7.2 Avaliação da influência da sílica ativa e nanosílica

Para avaliação da influência da sílica ativa e nanosílica quanto ao fenômeno da carbonatação, considerando os doze traços apresentados na Tabela 3.7, inicialmente foram definidas as curvas de secagem para cada traço para que o tempo de condicionamento de cada um pudesse ser estabelecido. O processo de condicionamento adotado nessa etapa do trabalho corresponde ao processo Tipo B realizado na etapa de estudo do condicionamento, uma vez que esse processo leva os corpos de prova a uma condição próxima do equilíbrio de umidade com o interior da câmara de carbonatação. As Figuras 3.18 a 3.20 apresentam as curvas de secagem em estufa a vácuo com temperatura interna de 45 °C para todos os traços. Os gráficos completos para cada traço, com as curvas de variação de massa e umidade para os dois processos de secagem avaliados, são apresentados no Apêndice A.

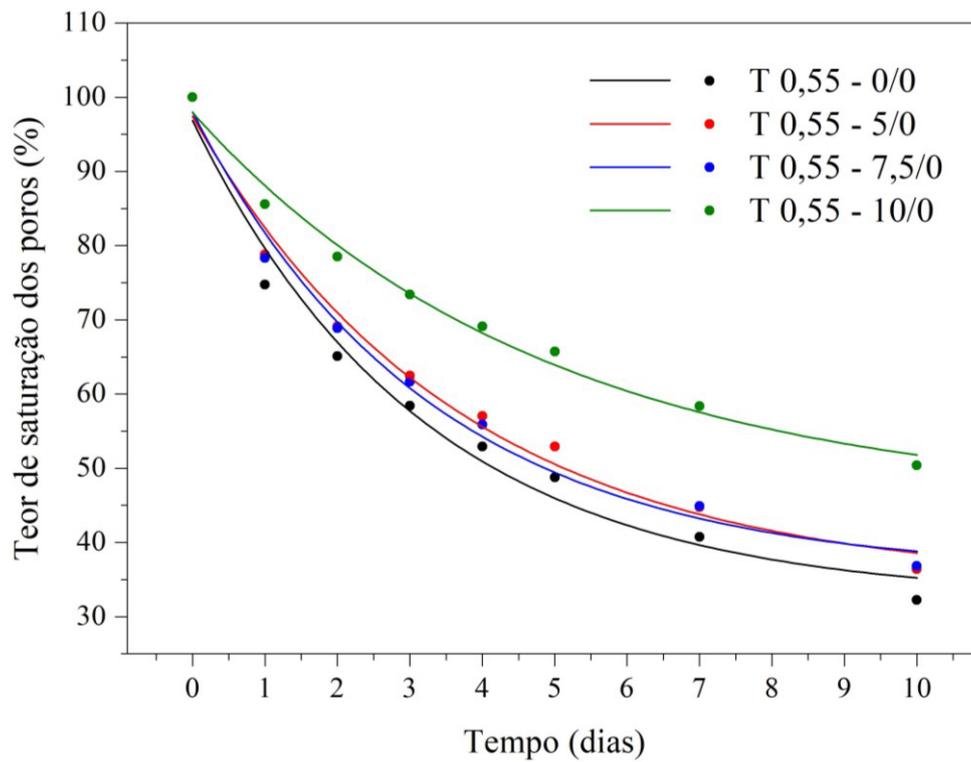


Figura 3.18 - Curvas de secagem em estufa a vácuo com temperatura interna de 45 °C para os traços T 0,55 - 0/0, T 0,55 - 5/0, T 0,55 - 7,5/0 e T 0,55 - 10/0

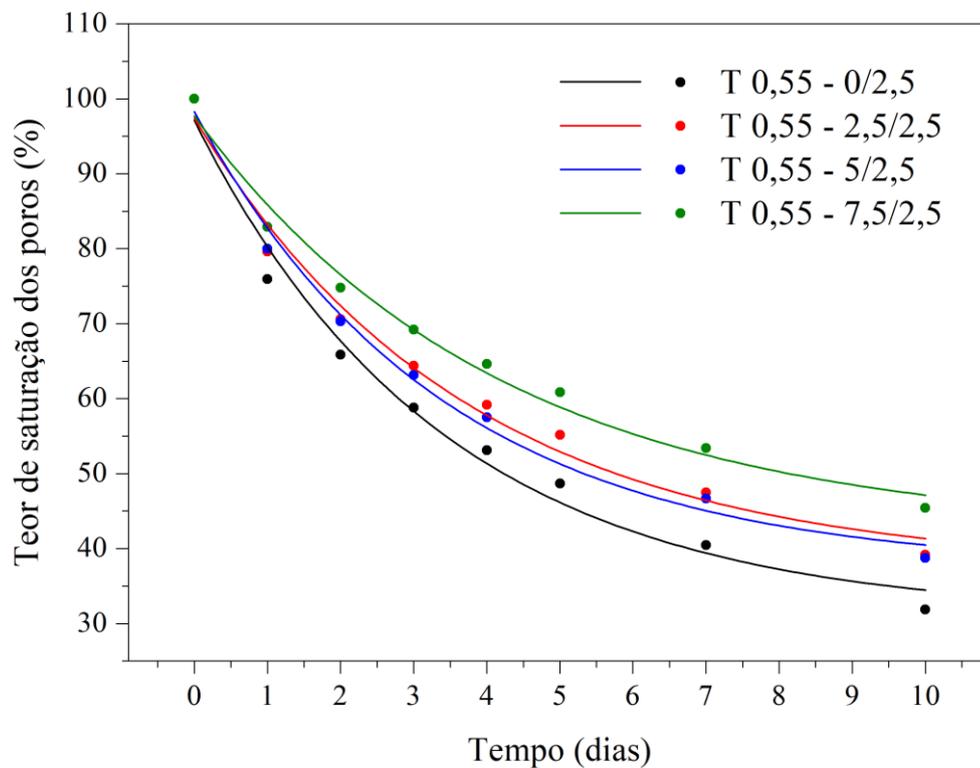


Figura 3.19 - Curvas de secagem em estufa a vácuo com temperatura interna de 45 °C para os traços T 0,55 - 0/2,5, T 0,55 - 2,5/2,5, T 0,55 - 5/2,5 e T 0,55 - 7,5/2,5

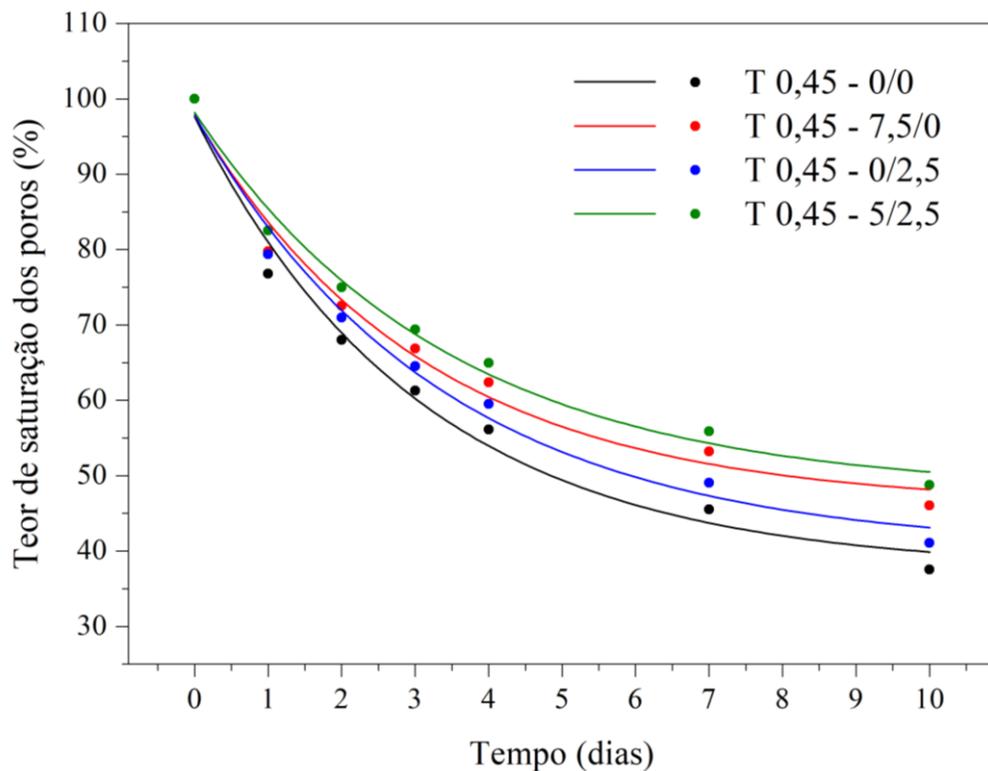


Figura 3.20 - Curvas de secagem em estufa a vácuo com temperatura interna de 45 °C para os traços T 0,45 - 0/0, T 0,45 - 7,5/0, T 0,45 - 0/2,5 e T 0,45 - 5/2,5

A Tabela 3.10 apresenta os modelos de decaimento exponencial obtidos para as curvas de teor de saturação dos poros dos CPs secos em estufa a vácuo com temperatura de 45°C para cada traço. Observa-se, novamente, que os modelos são adequados para representar a secagem, dado que os coeficientes de determinação (R^2) foram bem próximos de 1 em todos os casos. A tabela também apresenta o tempo de secagem a ser adotado para cada traço, de modo que o teor de saturação ao final do processo fique próximo ao valor definido para o interior da câmara de carbonatação ($65 \pm 5 \%$). Apresenta-se, ainda, o teor de saturação teórico calculado pelo modelo de decaimento exponencial obtido, de acordo com o tempo de secagem adotado, mostrando que o valor se aproxima de 65% para todos os traços.

Para finalizar a etapa de condicionamento, após a secagem em estufa a vácuo, os CPs foram revestidos por plástico filme e mantidos em ambiente de laboratório por mais dois dias para garantir a redistribuição de água e homogeneização da umidade em seu volume.

Tabela 3.10 - Condições de secagem em estufa à vácuo à 45°C para os traços avaliados

Denominação	Equação	R ²	Tempo de secagem (dias)	Teor de saturação teórico (%)
T 0,55 - 0/0	$S(\%) = 64,51 \cdot e^{\left(\frac{-t}{3,22}\right)} + 32,34$	0,98126	2	67
T 0,55 - 5/0	$S(\%) = 62,94 \cdot e^{\left(\frac{-t}{3,67}\right)} + 34,47$	0,98717	3	62
T 0,55 - 7,5/0	$S(\%) = 62,17 \cdot e^{\left(\frac{-t}{3,30}\right)} + 35,80$	0,99028	3	61
T 0,55 - 10/0	$S(\%) = 52,87 \cdot e^{\left(\frac{-t}{4,85}\right)} + 45,05$	0,98868	4	68
T 0,55 - 0/2,5	$S(\%) = 66,13 \cdot e^{\left(\frac{-t}{3,40}\right)} + 30,97$	0,98526	2	68
T 0,55 - 2,5/2,5	$S(\%) = 60,16 \cdot e^{\left(\frac{-t}{3,72}\right)} + 37,24$	0,98607	3	64
T 0,55 - 5/2,5	$S(\%) = 61,04 \cdot e^{\left(\frac{-t}{3,41}\right)} + 37,23$	0,99249	3	63
T 0,55 - 7,5/2,5	$S(\%) = 55,63 \cdot e^{\left(\frac{-t}{4,18}\right)} + 42,07$	0,98742	4	63
T 0,45 - 0/0	$S(\%) = 60,07 \cdot e^{\left(\frac{-t}{3,08}\right)} + 37,54$	0,98518	2	69
T 0,45 - 7,5/0	$S(\%) = 51,73 \cdot e^{\left(\frac{-t}{3,13}\right)} + 46,05$	0,98303	3	66
T 0,45 - 0/2,5	$S(\%) = 57,63 \cdot e^{\left(\frac{-t}{3,35}\right)} + 40,20$	0,98725	3	64
T 0,45 - 5/2,5	$S(\%) = 50,42 \cdot e^{\left(\frac{-t}{3,43}\right)} + 47,77$	0,98824	4	63

Por fim, os CPs foram levados à câmara de carbonatação ajustada com os mesmos parâmetros utilizados no ensaio de avaliação do condicionamento. Nessa fase do trabalho, para verificação da influência das adições minerais no desempenho dos compósitos cimentícios, o acompanhamento da carbonatação foi feito em oito idades: 0, 14, 28, 49, 70, 91, 119 e 175 dias. As medições feitas seguiram o mesmo procedimento apresentado no item 3.3.7.1, sendo feitas as leituras de pH superficial externo e interno dos CPs, com uso de medidor específico, e a determinação da profundidade da frente de carbonatação, por meio do uso de indicador colorimétrico de fenolftaleína.

3.4 Análise estatística dos resultados

As medições feitas nos diferentes ensaios realizados foram compiladas e submetidas a análises estatísticas. O objetivo dessa etapa é verificar a significância e a representatividade dos resultados, verificando se os fatores avaliados no trabalho têm influência nos valores dos parâmetros obtidos em cada ensaio.

Inicialmente, listou-se todos os parâmetros avaliados no trabalho, os fatores intervenientes em cada um deles e os níveis desses fatores, além da quantidade de observações. Tais informações são apresentadas no Quadro 3.2. Ressalta-se que não foram conduzidas análises estatísticas para os resultados dos ensaios de índice de consistência e teor de ar incorporado no estado fresco, devido ao número reduzido de dados coletados. Além disso, para avaliar os efeitos da presença de sílica ativa e nanosílica na composição, optou-se pelo agrupamento em dois níveis (conter ou não conter essas adições na composição), ao invés de considerar os teores específicos dessas adições.

Quadro 3.2 - Resumo de dados para análise estatística

Ensaio	Variáveis resposta	Fatores (níveis)	Número de observações
Pesagem hidrostática	Porosidade aberta	Relação a/agl (0,45 e 0,55)	96
	Absorção de água	Presença de sílica ativa (sim e não)	
	Densidade do esqueleto	Presença de nanosílica (sim e não)	
	Densidade aparente	Tempo de cura (3, 7, 28 e 91 dias)	
Resistividade volumétrica	Resistividade volumétrica	Relação a/agl (0,45 e 0,55)	36
		Presença de nanosílica (sim e não)	
Resistência à compressão	Resistência à compressão	Relação a/agl (0,45 e 0,55)	144
		Presença de sílica ativa (sim e não)	
		Idade de ruptura (3, 7, 28 e 91 dias)	
Carbonatação acelerada (estudo do condicionamento)	pH cura	Relação a/agl (0,45 e 0,55)	96
	pH condicionamento		
	pH externo	Tipo de condicionamento (A, B, C e D)	
	pH interno	Idade de leitura (14, 28, 49 e 70 dias)	
	Espessura carbonatada		
Relação de massa			
Carbonatação acelerada (estudo das adições)	pH externo	Relação a/agl (0,45 e 0,55)	288
	pH interno	Presença de sílica ativa (sim e não)	
	Espessura carbonatada	Presença de nanosílica (sim e não)	
	Relação de massa	Idade de ruptura (0, 14, 28, 49, 70, 91, 119 e 175 dias)	

Após a listagem inicial, foi realizada uma análise exploratória e gráfica para todos os parâmetros avaliados. Além de verificar da influência de cada fator individualmente, foi avaliado também a interação entre os pares de fatores intervenientes para cada variável resposta. Nessa etapa, foram gerados gráficos do tipo *boxplot*, que representam a variação dos dados observados para as variáveis analisadas.

Em sequência, foram realizados testes de hipóteses para avaliar a significância da influência das variáveis explicativas e suas interações. Para essa análise, empregou-se a ANOVA (Análise de Variância), a qual permite decompor a variabilidade da variável resposta em influência entre grupos e dentro de cada grupo, possibilitando a avaliação dessas influências individualmente. Além disso, uma abordagem fatorial na análise experimental foi adotada para investigar interações entre mais de um fator. Para cada variável, as seguintes hipóteses foram consideradas:

H_0 : o fator não influencia na variável resposta, $\mu = 0$;

H_1 : pelo menos um nível do fator influencia na variável resposta, $\mu \neq 0$.

A hipótese H_0 é rejeitada quando se observa um p-valor menor que 5%, implicando que pelo menos um nível do fator analisado tem efeito sobre a variável resposta.

Para todos os fatores que foram significativas, ou seja, que houve rejeição de H_0 , foi possível avaliar em quais níveis do fator há influência sobre a resposta, por meio das Comparações Múltiplas de Tukey. O teste é feito sob as seguintes hipóteses:

H_0 : não há diferença entre os níveis A e B, $\mu_A = \mu_B$;

H_1 : há diferença entre os níveis A e B, $\mu_A \neq \mu_B$.

A avaliação é feita da mesma forma que para a análise de variância. A hipótese H_0 é rejeitada quando se observa um p-valor menor que 5%, implicando que os níveis A e B geram resultados distintos na variável resposta.

Por fim, para validação dos modelos adotados nos testes, procedeu-se com a análise de resíduos gerados em cada um deles. Para isso, busca-se verificar se as suposições de homocedasticidade (variância constante) e normalidade dos resíduos é atendida. Quando há muitos dados, pelo Teorema Central do Limite (TCL), pode-se considerar que as médias dos dados convergirão para normal (TRIOLA, 2017). Caso contrário, testes de normalidade são aplicados para verificar essa hipótese. Já a homocedasticidade pode ser validada graficamente, por meio de uma distribuição aleatória e homogênea dos resíduos em torno de zero.

3.5 Apresentação dos resultados

Os resultados obtidos nos sucessivos ensaios de laboratório dificilmente coincidem, mesmo sendo tomados os devidos cuidados de execução e repetibilidade das atividades. Os erros estatísticos são intrínsecos ao processo de medição e afetam as medidas desordenadamente, ora para mais, ora para menos. Nesse sentido, os resultados apresentados nesse trabalho foram dados pelo valor médio das leituras realizadas acompanhado da respectiva incerteza no valor, que indica qual o desvio máximo esperado em relação ao valor mais provável da medida.

O valor mais provável dos resultados é calculado pela média aritmética de todas as leituras realizadas (Equação 3.10). Já o desvio máximo esperado é calculado com base na técnica do erro médio absoluto, ou seja, por meio da média dos módulos das diferenças entre as medidas realizadas e média dessas medidas (Equação 3.11).

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{Eq. 3.10}$$

$$\Delta\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \quad \text{Eq. 3.11}$$

Onde:

- \bar{x} é a média aritmética das leituras;
- n é o número de leituras realizado;
- x_i é o valor de cada medição sucessiva;
- $\Delta\bar{x}$ é o erro médio absoluto.

4

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios do plano experimental descrito no Capítulo 3. Os doze traços propostos, contendo diferentes teores de sílica ativa e/ou nanosílica e variações de relação a/agl, tiveram seus desempenhos avaliados no estado fresco e no estado endurecido, em relação às suas características físicas, mecânicas e de durabilidade. Um estudo complementar foi realizado para verificar a influência da etapa de condicionamento no ensaio de carbonatação acelerada.

Para melhorar a apresentação e entendimento dos resultados, em alguns momentos os traços são divididos em três grupos. No primeiro, são agrupados os quatro traços com relação a/agl igual a 0,55 e sem adição nanosílica: T 0,55 - 0/0; T 0,55 - 5/0; T 0,55 - 7,5/0 e T 0,55 - 10/0. No segundo grupo estão os traços com relação a/agl igual a 0,55 e com incorporação de nanosílica: T 0,55 - 0/2,5; T 0,55 - 2,5/2,5; T 0,55 - 5/2,5 e T 0,55 - 7,5/2,5. Já o terceiro grupo contém os traços com relação a/agl igual a 0,45: T 0,45 - 0/0; T 0,45 - 7,5/0; T 0,45 - 0/2,5 e T 0,45 - 5/2,5.

Os resultados apresentados, dados pela média aritmética das leituras, estão acompanhados dos respectivos desvios máximos esperados para as medições realizadas, calculados pela técnica do erro médio absoluto. Cada parâmetro também é acompanhado da análise estatística dos dados experimentais obtidos nos ensaios.

4.1 Índice de consistência das misturas no estado fresco

A determinação do índice de consistência das misturas foi feita de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 2019). Verificou-se, inicialmente, a trabalhabilidade em cada traço sem a adição de

aditivo superplastificante, que permitiu visualizar o efeito provocado pela adição de sílica ativa e nanosílica nas composições e a variação da relação a/agl. Na sequência, fez-se a dosagem do aditivo para cada traço de forma que o valor do espalhamento se aproximasse do traço de referência (T 0,55 - 0/0). Os índices de consistência obtidos para cada traço, sem a presença de aditivo e com o teor de aditivo ajustado, são apresentados na Figura 4.1.

A dosagem de superplastificante definida para cada traço é apresentada na Figura 4.1 (no eixo da direita) e descrita na Tabela 4.1, onde também é apresentada a queda percentual do espalhamento de cada traço em relação ao T 0,55 - 0/0. A dosagem apresentada na Tabela 4.1 é feita em relação a massa total de aglomerantes na mistura e o valor foi utilizado para o cálculo da quantidade de superplastificante em cada composição, apresentado na Tabela 3.7.

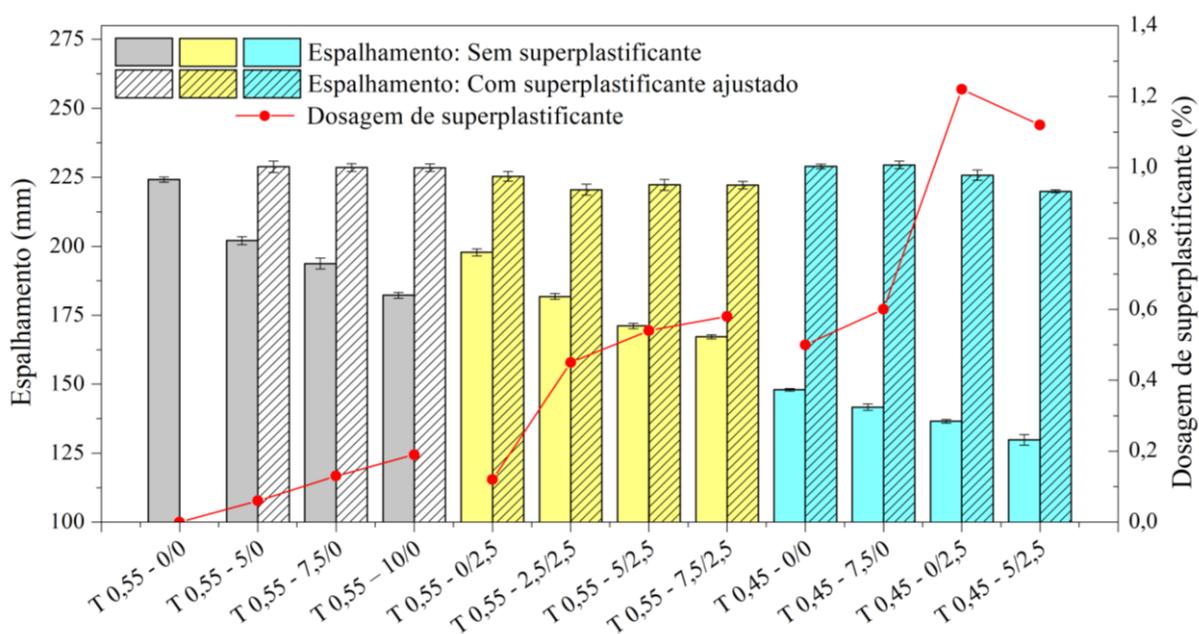


Figura 4.1 - Índice de consistência obtido para cada traço e dosagem do aditivo superplastificante

Na Figura 4.2 é possível visualizar a variação do espalhamento entre os traços T 0,55 - 0/0 (a), T 0,55 - 7,5/2,5 (b) e T 0,45 - 5/2,5 (c), sem a presença de aditivo plastificante.

Tabela 4.1 - Queda percentual da consistência das misturas e dosagem do aditivo superplastificante

Denominação	Redução % no espalhamento (em relação ao T 0,55 - 0/0)	Dosagem de superplastificante (%)
T 0,55 - 0/0	-	0
T 0,55 - 5/0	-9,86	0,06
T 0,55 - 7,5/0	-13,58	0,13
T 0,55 - 10/0	-18,71	0,19
T 0,55 - 0/2,5	-11,77	0,12
T 0,55 - 2,5/2,5	-18,89	0,45
T 0,55 - 5/2,5	-23,67	0,54
T 0,55 - 7,5/2,5	-25,42	0,58
T 0,45 - 0/0	-33,98	0,50
T 0,45 - 7,5/0	-36,79	0,60
T 0,45 - 0/2,5	-39,08	1,22
T 0,45 - 5/2,5	-42,08	1,12



Figura 4.2 - Variação do espalhamento entre os traços sem superplastificante

- (a) T 0,55 - 0/0
- (b) T 0,55 - 7,5/2,5
- (c) T 0,45 - 5/2,5

Nos resultados é possível observar a queda na consistência das misturas devido a utilização de sílica ativa e nanosílica e observa-se também que o valor do espalhamento reduz com o aumento do teor de adição. Verifica-se que a nanosílica tem um efeito bem mais significativo que a sílica ativa nesse aspecto. Ao utilizar apenas 2,5% de nanosílica (T 0,55 - 0/2,5), a redução na consistência ficou entre as diminuições observadas para os traços com substituição de 5% e 7,5% de sílica ativa (T 0,55 - 5/0 e T 0,55 - 7,5/0). Além disso, percebe-se também que o efeito do uso conjunto dos dois materiais é mais significativo que seus usos isolados. O espalhamento do traço T 0,55 - 5/2,5, por exemplo, foi menor que do traço T 0,55 - 7,5/0, onde o teor total de substituição do cimento pelas adições foi o mesmo (7,5%).

Os traços com relação a/agl igual a 0,45 apresentaram os menores valores de índice de consistência e a presença de nanosílica nessas composições provocou um aumento significativo da dosagem de superplastificante. Assim, observa-se que a redução da quantidade de água na mistura pode limitar o teor máximo de adições no traço, devido à queda na trabalhabilidade da massa e a demanda excessiva por aditivos plastificantes, que poderiam restringir a aplicabilidade do material.

Ao utilizar aditivo superplastificante na mistura foi possível fazer com que todos os traços atingissem aproximadamente o mesmo espalhamento. Observou-se que a dosagem necessária de aditivo aumentou de acordo com o aumento do teor de adições e que a dosagem nos traços onde há a utilização conjunta da sílica ativa e nanosílica foi bem mais elevada que nos demais traços.

Os resultados encontrados estão de acordo com a literatura, conforme discutido no item 2.4.1.1. Essas adições minerais possuem área superficial elevada, que demandam grande quantidade de água para molhamento das partículas. No caso da nanosílica, onde as partículas são menores que as da sílica ativa, esse efeito torna-se ainda mais significativo. Com isso, reduz-se a quantidade de água livre na mistura e, conseqüentemente, observa-se uma redução de sua consistência.

4.2 Teor de ar incorporado no estado fresco

A medição do teor de ar incorporado às misturas no estado fresco foi feita para todos os traços, utilizando-se método pressométrico. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.3.

Para a relação a/agl igual a 0,55, observa-se que há um aumento no teor de ar incorporado às misturas nos traços onde há a presença de sílica ativa e nanosílica. Senff *et al.* (2009) obtiveram resultados semelhantes nas argamassas avaliadas, verificando um aumento do teor de ar incorporado e uma redução da densidade aparente da massa no estado fresco à medida que o teor de nanosílica na mistura também aumentava.

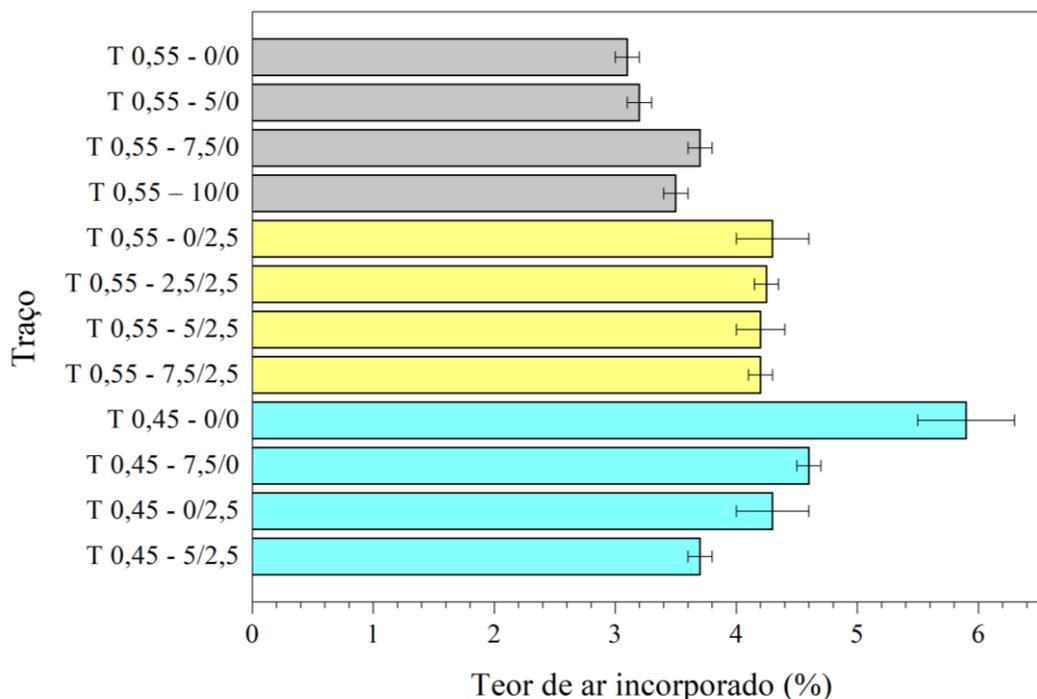


Figura 4.3 - Resultados da medição do teor de ar incorporado pelo método pressométrico

Acredita-se que o esse fenômeno seja causado pela presença do aditivo superplastificante na composição dos traços. O aumento do teor de adições na mistura provoca um aumento na demanda por aditivo e este pode ser o responsável pelo incremento no teor de ar incorporado. Segundo Łazniewska-Piekarczyk (2014), o tipo de superplastificante utilizado tem grande influência no teor de ar incorporado ao material, sendo que o tipo PCE (utilizado nesse trabalho) está entre os de maior impacto. A autora verificou um aumento significativo no teor de ar ao utilizar esse tipo de aditivo sem o uso de nenhum agente antiespumante, além de destacar também que ele provoca um refinamento dos poros.

Apesar do efeito do aditivo no aumento do teor de ar estar prevalecendo para os traços com relação a/agl igual a 0,55, nota-se que o aumento não foi proporcional a quantidade de aditivo adicionada. Isso indica que a sílica ativa e a nanosílica podem estar contribuindo para a mitigação desse aumento, devido ao melhor empacotamento das partículas que elas promovem.

Para os traços com relação a/agl igual a 0,45, o efeito positivo provocado pela presença de adições parece ser mais significativo que o efeito negativo provocado pelo uso de aditivo superplastificante em relação ao teor de ar incorporado na mistura. Observa-se que o traço T 0,45 - 0/0 apresenta o maior teor de ar dentre os quatro traços com essa relação a/agl, e esse

valor diminui à medida que a sílica ativa e a nanosílica são adicionadas nas misturas, o que pode ser causado pela densificação do material provocada por essas adições minerais. Łaźniewska-Piekarczyk (2009) destaca que o teor de ar incorporado provocado pelo uso de aditivo superplastificante aumenta em função da relação a/c, devido à redução das tensões superficiais entre os componentes das fases líquida e sólida. Isso pode justificar o efeito menos expressivo do aditivo nos traços com menor quantidade de água (comparado ao efeito do empacotamento das partículas).

4.3 Porosidade aberta, absorção de água e densidades

Por meio da pesagem dos corpos de provas nas condições seca, saturada e submersa, é possível correlacionar as massas obtidas para determinação da porosidade aberta, absorção de água e massas específicas do esqueleto e aparente dos CPs. Todas as propriedades foram avaliadas após 3, 7, 28 e 91 dias de cura. A porosidade aberta e a absorção de água obtidas para cada traço e idade são apresentadas nas Figuras 4.4 e 4.5, respectivamente.

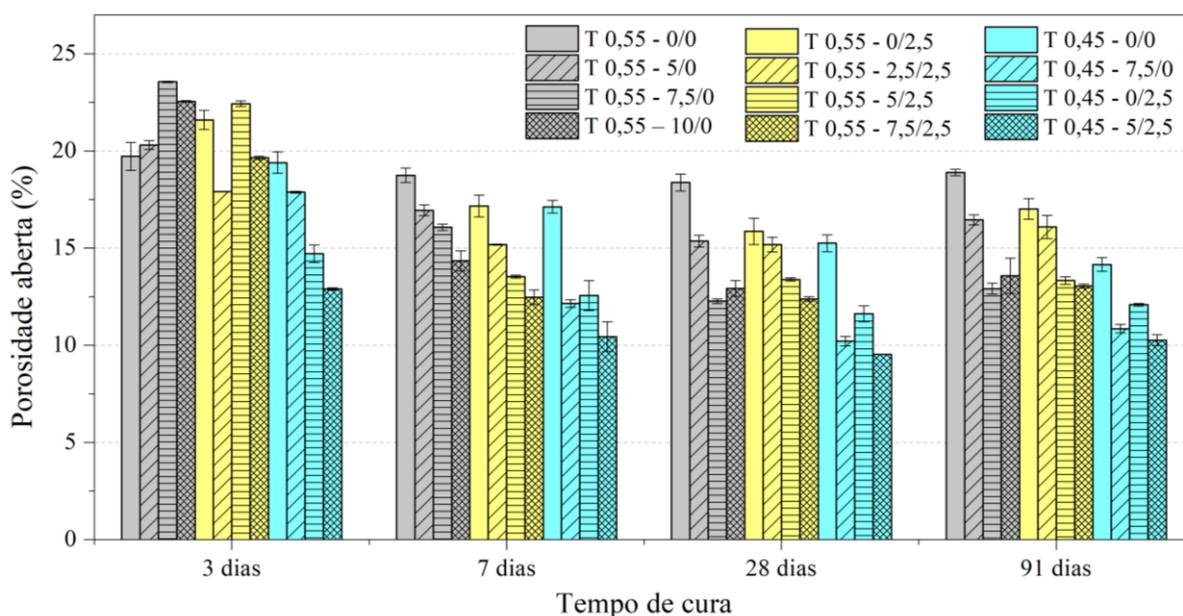


Figura 4.4 - Porosidade aberta dos traços avaliados

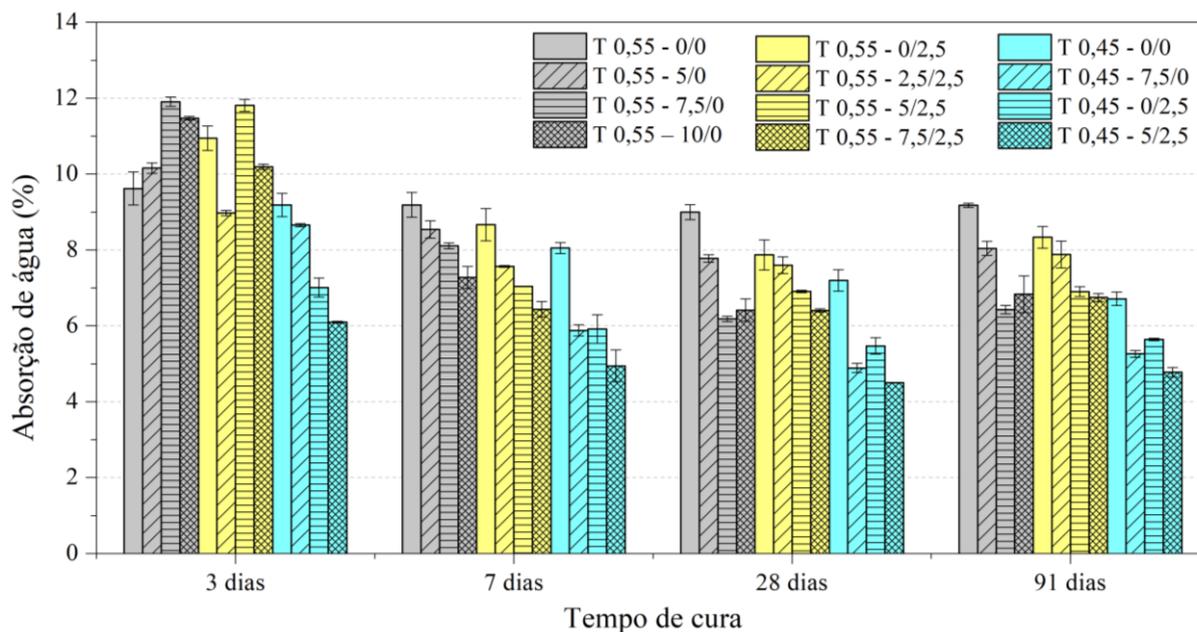


Figura 4.5 - Absorção de água dos traços avaliados

Após 3 dias de cura, não é possível identificar um padrão de alterações nas propriedades devido à incorporação de sílica ativa ou nanosílica na mistura. No entanto, a partir de 7 dias de cura, há uma redução da porosidade aberta e absorção de água devido a presença das adições na composição e ao avanço da idade da amostra até os 28 dias, com esses valores permanecendo praticamente constantes entre 28 e 91 dias. Em todas as idades, os traços com relação a/agl 0,45 apresentam valores de porosidade e absorção de água menores que os traços com maior quantidade de água. Nota-se também que as duas propriedades estão relacionadas entre si e apresentam comportamentos semelhantes quando comparados os diferentes traços e idades em estudo, já que o teor de água absorvido pelo material depende da sua porosidade aberta.

A falta de um padrão nos valores de porosidade e absorção de água obtidos aos 3 dias de cura pode estar associada a substituição de uma parcela do cimento CPV-ARI (que desenvolve as reações mais rapidamente) pelas adições pozolânicas, além da possibilidade de aglomeração das partículas desses materiais. As quedas nos resultados ao longo do tempo são atribuídas ao progresso da hidratação do cimento, uma vez que os produtos gerados nessas reações ocupam um volume maior que o cimento anidro, preenchendo os espaços vazios inicialmente presentes na matriz cimentícia (NEVILLE, 2016). Em relação ao uso de sílica ativa e nanosílica, a queda observada nas propriedades avaliadas pode ser justificada pelo empacotamento e densificação da microestrutura que essas partículas de menor tamanho proporcionam, além dos produtos gerados pelas reações pozolânicas, que contribuem para a diminuição do volume de poros

abertos do material. Os menores valores de porosidade e absorção de água nas idades mais avançadas foram observados nos traços com maiores teores de adições.

Nota-se, ainda, que, nas idades iniciais, os traços com nanosílica apresentam porosidade aberta e absorção de água inferiores à dos traços contendo apenas sílica ativa com mesmo percentual total de substituição. No entanto, esse comportamento não se mantém em idades mais avançadas. A nanosílica acelera o processo de hidratação do cimento (SENFF *et al.*, 2009; RÊGO *et al.*, 2019), ajudando a preencher os vazios da matriz cimentícia e influenciando de forma mais relevante o comportamento dos materiais nas primeiras idades. Porém, conforme reportado por Massana *et al.* (2018) ao avaliar a porosidade de concretos aos 28 e 90 dias, a nanosílica atua principalmente no refinamento dos poros, mas não tem influência significativa na redução da porosidade. Por isso, nas análises realizadas aos 28 e 91 dias, quando o processo de hidratação do cimento já está mais desenvolvido, observou-se que os traços que contêm nanosílica apresentaram resultados de porosidade similares aos dos traços que contêm apenas sílica ativa (quando comparados os traços com mesmo percentual total de substituição).

As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam as densidades do esqueleto e aparente, respectivamente, para todos os traços e idades avaliadas. Optou-se por utilizar a mesma amplitude na escala vertical dos dois gráficos para facilitar a visualização das diferenças entre os resultados.

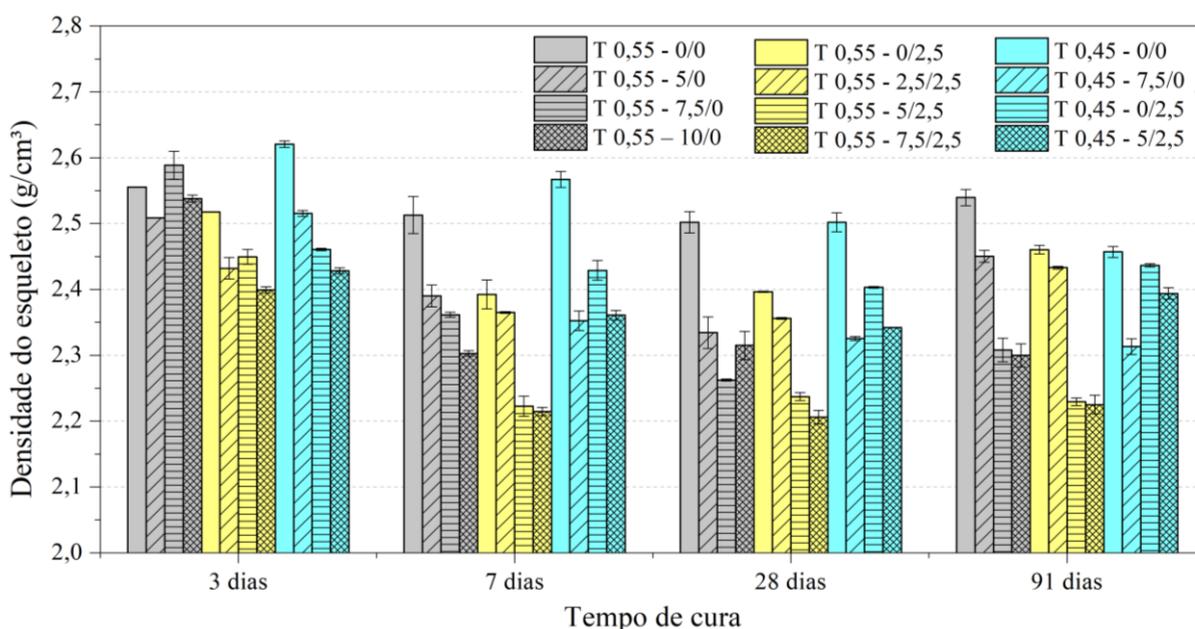


Figura 4.6 - Densidade do esqueleto dos traços avaliados

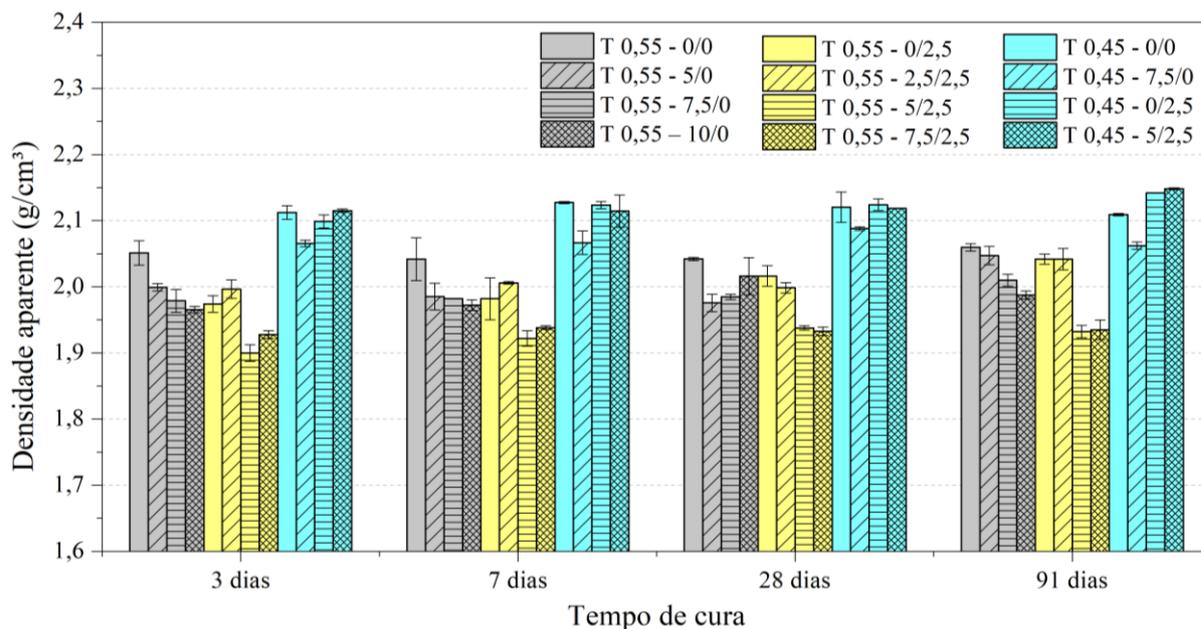


Figura 4.7 - Densidade aparente dos traços avaliados

De modo geral, observa-se que tanto a densidade do esqueleto quanto a densidade aparente apresentam uma redução nos traços contendo sílica ativa ou nanosílica em comparação com os traços que não possuem essas adições. Tal fato justifica-se pela substituição de parcela de cimento por esses materiais, cujas massas específicas são mais baixas. As massas específicas do cimento, sílica ativa e nanosílica utilizados, conforme informado no item 3.1, são, respectivamente, $3,15 \text{ g/cm}^3$, $2,36 \text{ g/cm}^3$ e $1,30 \text{ g/cm}^3$.

Observa-se também que a densidade do esqueleto apresenta uma queda ao longo do tempo, que não é vista na densidade aparente, cuja variação máxima em um mesmo traço ao longo do período avaliado é de $0,07 \text{ g/cm}^3$. Esse comportamento acontece porque a densidade do esqueleto desconsidera os poros abertos na determinação do volume da amostra, tornando-o variável ao longo do tempo devido a hidratação do cimento e as reações pozolânicas que preenchem alguns espaços vazios do material, como visto na variação da porosidade aberta das amostras. Por outro lado, a densidade aparente é avaliada em relação ao volume do envelope da amostra, considerando o volume de poros abertos, não sendo, portanto, um valor variável ao longo do tempo.

- *Análise estatística dos resultados*

Para realização das análises estatísticas dos resultados de porosidade aberta, absorção de água e densidades, considerou-se como fatores intervenientes a relação a/agl, a presença de sílica ativa ou de nanosílica na composição e o tempo de cura das amostras, bem como as interações entre eles.

Porosidade aberta

Os *boxplots* gerados para cada um dos fatores intervenientes são apresentados na Figura 4.8 e, para a interação entre eles, na Figura 4.9.

Na análise da influência de cada variável, é observado um aumento da porosidade aberta quando há um aumento da relação a/agl. Já a presença de sílica ativa ou nanosílica e o aumento do tempo de cura causam uma redução nos valores de porosidade aberta.

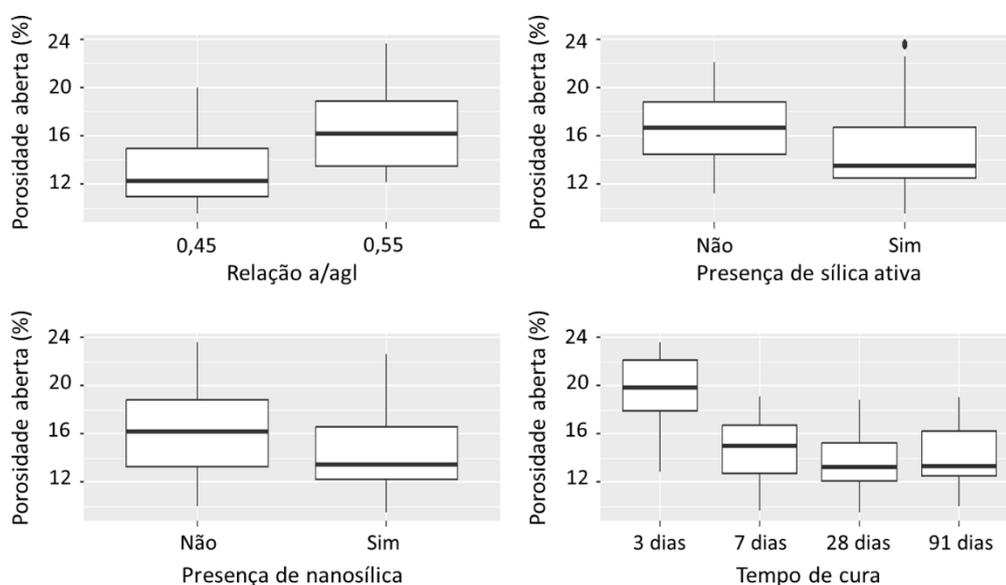


Figura 4.8 - *Boxplots* de porosidade aberta por variável

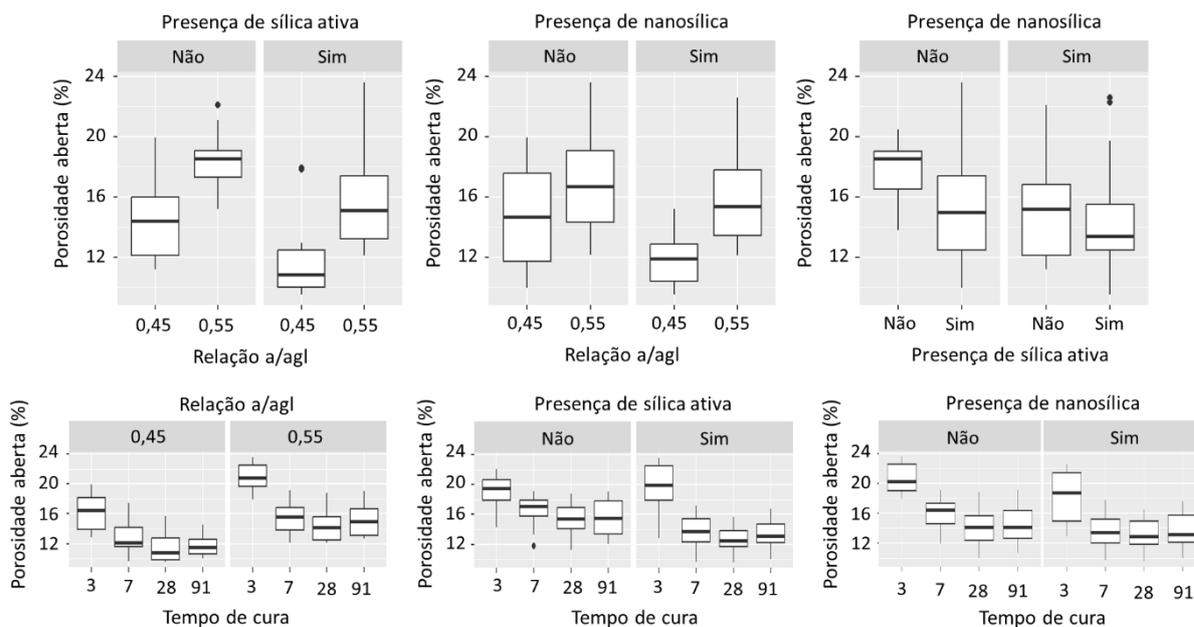


Figura 4.9 - *Boxplots* de porosidade aberta para interação entre as variáveis

Na análise da interação entre as variáveis, observa-se que o comportamento de crescimento da porosidade em função do aumento da relação a/agl se manteve em todos os grupos, tanto na presença quanto na ausência de sílica ativa ou de nanosílica. A presença de nanosílica levou aos valores mais baixos dessa variável, independentemente da presença de sílica ativa. Observa-se também um decréscimo da porosidade ao se aumentar o tempo de cura para todas as variáveis. Quando não há nanosílica, verifica-se uma redução dos valores até os 28 dias de cura, enquanto na presença dessa adição, verifica-se uma maior redução já aos 7 dias de cura e uma constância a partir desse tempo.

A Tabela 4.2 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo estatístico adotado para os resultados de porosidade aberta. Verifica-se que todas as variáveis isoladas foram significativas a 5% de significância para explicar os valores de porosidade aberta, além das interações entre relação a/agl e presença de nanosílica, entre relação a/agl e tempo de cura e entre presença de sílica ativa e tempo de cura. Para os resíduos do modelo adotado, as suposições de normalidade e de homocedasticidade não foram rejeitadas para as condições estabelecidas, como explicitado na análise de resíduos apresentada no Apêndice B.

Tabela 4.2 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de porosidade aberta

Variável	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Relação a/agl	1	238.382	238.382	126.701	<0.001
Presença de sílica ativa	1	139.508	139.508	74.149	<0.001
Presença de nanosílica	1	65.749	65.749	34.946	<0.001
Tempo de cura	3	519.296	173.099	92.002	<0.001
Relação a/agl e sílica ativa ¹	1	0.511	0.511	0.272	0.604
Relação a/agl e nanosílica ¹	1	17.527	17.527	9.316	0.003
Relação a/agl e tempo de cura ¹	3	15.904	5.301	2.818	0.045
Sílica ativa e nanosílica ¹	1	2.343	2.343	1.245	0.268
Sílica ativa e tempo de cura ¹	3	33.011	11.004	5.849	0.001
Nanosílica e tempo de cura ¹	3	11.916	3.972	2.111	0.106
Resíduo	77	144.872	1.881		

¹ Interação entre as variáveis

As comparações múltiplas entre os níveis dos fatores realizadas conforme o teste de Tukey são apresentadas no Apêndice C. Confirma-se que há um aumento da porosidade aberta com o aumento da relação a/agl e uma redução nessa variável em função da presença de sílica ativa ou nanosílica na composição, ou com o aumento do tempo de cura da amostra.

Absorção de água

Os *boxplots* gerados para cada um dos fatores intervenientes são apresentados na Figura 4.10 e, para a interação entre eles, na Figura 4.11.

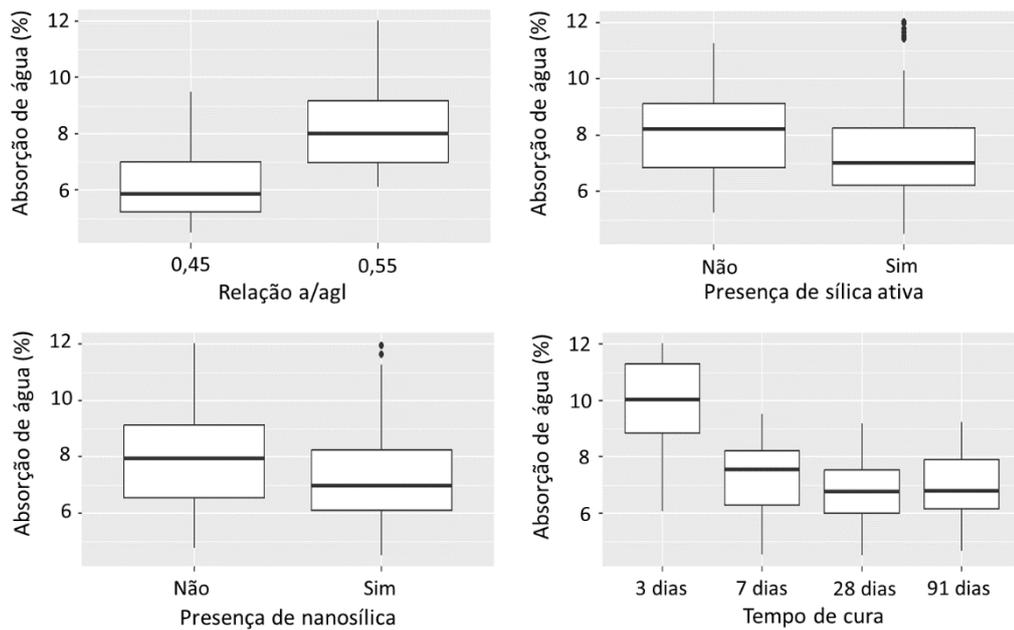


Figura 4.10 - *Boxplots* de absorção de água por variável

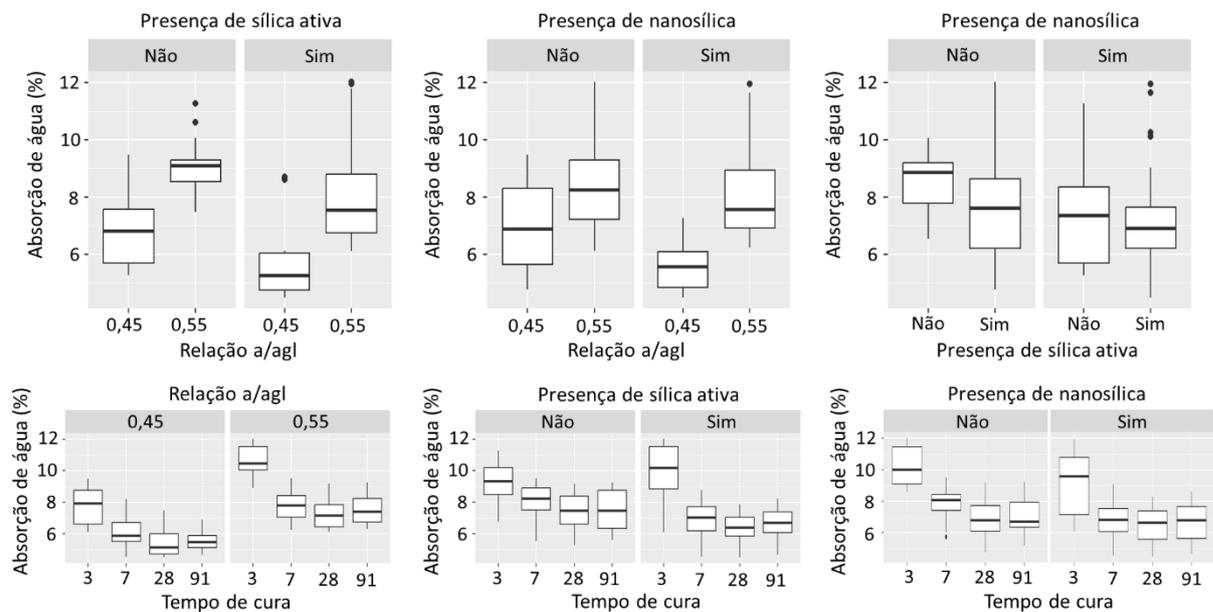


Figura 4.11 - *Boxplots* de absorção de água para interação entre as variáveis

Tanto na análise da influência de cada fator, quanto na análise da interação entre as variáveis, as observações são as mesmas feitas para os *boxplots* de porosidade aberta. Há um aumento da absorção de água quando há um aumento da relação a/agl e uma redução dessa variável na presença de sílica ativa ou nanosílica ou com o aumento do tempo de cura. A presença de nanosílica promove uma queda maior da variável já aos 7 dias de cura, enquanto na sua ausência, observa-se uma redução até os 28 dias.

A Tabela 4.3 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo estatístico adotado para os resultados de absorção de água. A análise indicou que todas as variáveis isoladas e as interações entre relação a/agl e presença de nanosílica, relação a/agl e tempo de cura e presença de sílica ativa e tempo de cura são significativas a 5% de significância para explicar os valores de absorção de água. O modelo segue a suposição de normalidade e de homocedasticidade de variância, como é apresentado na análise dos resíduos no Apêndice B.

Tabela 4.3 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de absorção de água

Variável	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Relação a/agl	1	90.728	90.728	180.666	<0.001
Presença de sílica ativa	1	25.495	25.495	50.768	<0.001
Presença de nanosílica	1	12.500	12.500	24.892	<0.001
Tempo de cura	3	136.856	45.619	90.841	<0.001
Relação a/agl e sílica ativa ¹	1	0.276	0.276	0.55	0.461
Relação a/agl e nanosílica ¹	1	6.091	6.091	12.13	0.001
Relação a/agl e tempo de cura ¹	3	5.186	1.729	3.442	0.021
Sílica ativa e nanosílica ¹	1	0.234	0.234	0.465	0.497
Sílica ativa e tempo de cura ¹	3	8.451	2.817	5.609	0.002
Nanosílica e tempo de cura ¹	3	2.432	0.811	1.614	0.193
Resíduo	77	38.668	0.502		

¹ Interação entre as variáveis

As comparações múltiplas entre os níveis dos fatores realizadas conforme o teste de Tukey são apresentadas no Apêndice C. Confirma-se que há um aumento da absorção de água com o aumento da relação a/agl e uma redução nessa variável em função da presença de sílica ativa ou nanosílica na composição, ou com o aumento do tempo de cura da amostra.

Densidade do esqueleto

Os *boxplots* gerados para cada um dos fatores intervenientes são apresentados na Figura 4.12 e, para a interação entre eles, na Figura 4.13.

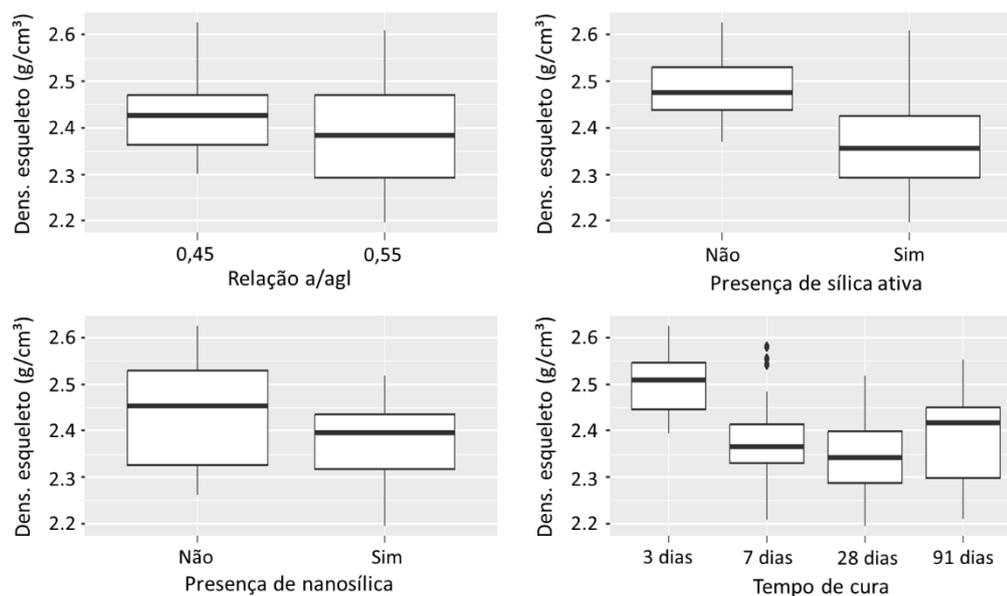


Figura 4.12 - *Boxplots* de densidade do esqueleto por variável

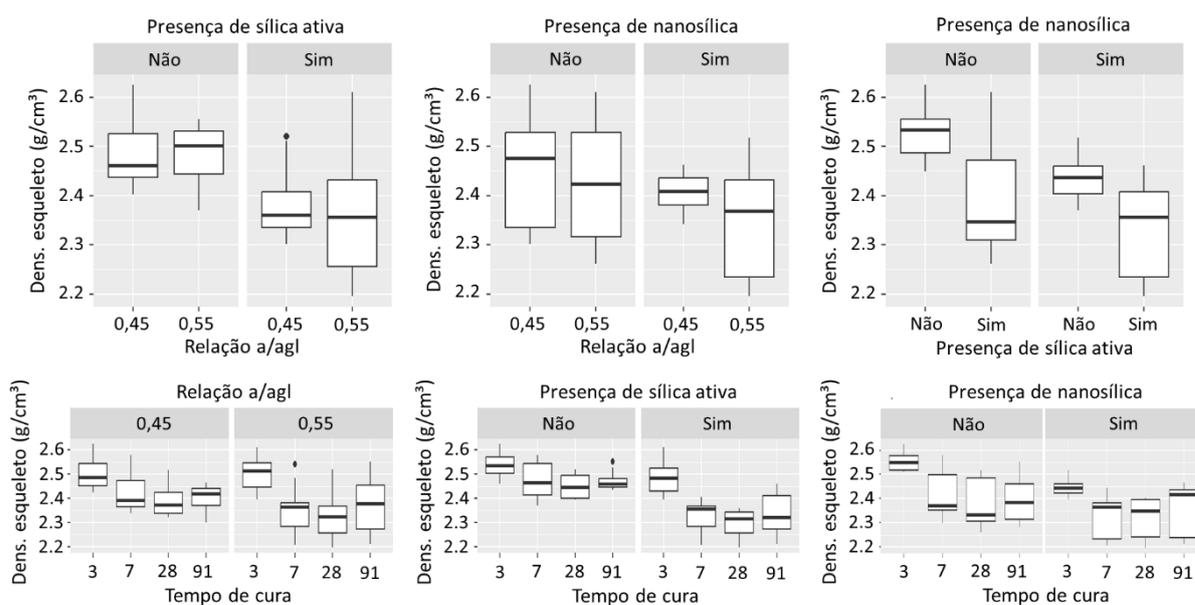


Figura 4.13 - *Boxplots* de densidade do esqueleto para interação entre as variáveis

Observa-se que os valores de densidade do esqueleto apresentam queda para o aumento da relação a/agl, para a presença de sílica ativa ou nanosílica na composição e para o aumento do tempo de cura. Independentemente da relação a/agl, a presença de sílica ativa ou nanosílica provocam redução da densidade do esqueleto. A presença de sílica ativa resulta em uma maior variabilidade dos resultados. Nota-se, também, que a presença de nanosílica promove uma queda maior da variável já aos 7 dias de cura (e uma manutenção do valor nas demais idades), enquanto na sua ausência, observa-se uma redução gradual até os 28 dias.

A Tabela 4.4 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo estatístico adotado para os resultados de densidade do esqueleto. Verifica-se que todos os fatores isolados e as interações entre presença de sílica ativa e presença de nanosílica e entre presença de sílica ativa e tempo de cura são significativos a 5% de significância para explicar os valores de densidade do esqueleto. Para esse modelo, a normalidade dos resíduos é aceita apenas pelo TCL. Embora, os resíduos não estejam localizados, aproximadamente, ao longo de uma linha reta de forma homogênea em torno do zero, como a variabilidade se dá apenas no início das observações, considera-se tolerável assumir homocedasticidade inclusive nos níveis das variáveis. A análise de resíduos é apresentada no Apêndice B.

Tabela 4.4 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de densidade do esqueleto

Variável	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Relação a/agl	1	0.048	0.048	17.117	<0.001
Presença de sílica ativa	1	0.299	0.299	107.579	<0.001
Presença de nanosílica	1	0.111	0.111	39.956	<0.001
Tempo de cura	3	0.338	0.113	40.607	<0.001
Relação a/agl e sílica ativa ¹	1	0.004	0.004	1.323	0.254
Relação a/agl e nanosílica ¹	1	0.004	0.004	1.429	0.236
Relação a/agl e tempo de cura ¹	3	0.018	0.006	2.186	0.096
Sílica ativa e nanosílica ¹	1	0.013	0.013	4.592	0.035
Sílica ativa e tempo de cura ¹	3	0.028	0.009	3.323	0.024
Nanosílica e tempo de cura ¹	3	0.020	0.007	2.434	0.071
Resíduo	77	0.214	0.003		

¹ Interação entre as variáveis

As comparações múltiplas entre os níveis dos fatores realizadas conforme o teste de Tukey são apresentadas no Apêndice C. Confirma-se que o aumento da relação a/agl, a presença de sílica ativa ou nanosílica e o aumento do tempo de cura provocam uma redução na densidade do esqueleto.

Densidade aparente

Os *boxplots* gerados para cada um dos fatores intervenientes são apresentados na Figura 4.14 e, para a interação entre eles, na Figura 4.15.

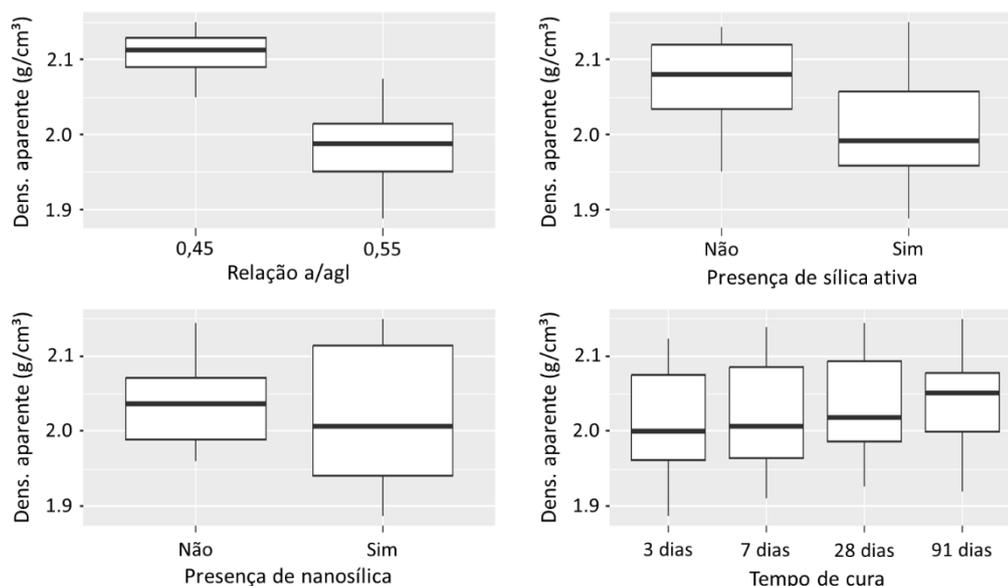


Figura 4.14 - *Boxplots* de densidade aparente por variável

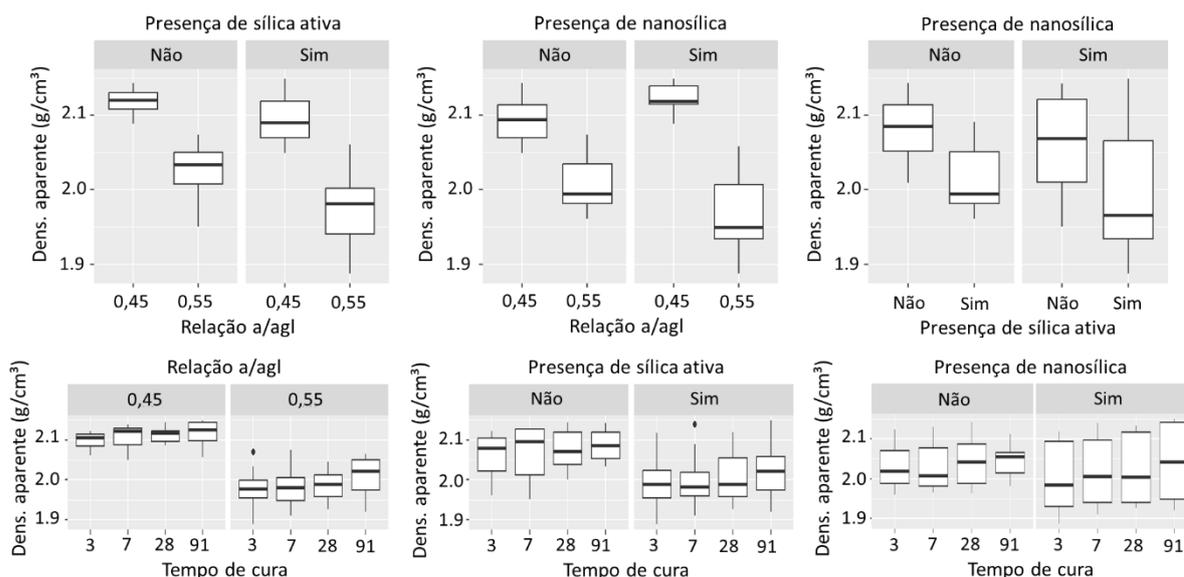


Figura 4.15 - *Boxplots* de densidade aparente para interação entre as variáveis

Observa-se que há uma redução da densidade aparente em função do aumento da relação a/agl ou da presença de sílica ativa ou nanosílica na composição. Não se observou alteração dos valores desse parâmetro com o aumento do tempo de cura, na interação com qualquer um dos outros fatores.

A Tabela 4.5 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo estatístico adotado para os resultados de densidade aparente. Verifica-se que todas os fatores isolados e a interação da relação a/agl com a presença de sílica ativa ou de nanosílica são significativos a 5% de

significância para explicar os valores de densidade aparente. A normalidade dos resíduos é considerada apenas pelo TCL e, embora os resíduos não estejam localizados homogeneamente em torno do zero, o que violaria o termo de homocedasticidade, há apenas pequenos desvios, considerando-se aceitável assumir variância constante, inclusive nos níveis de cada variável. A análise de resíduos é apresentada no Apêndice B.

Tabela 4.5 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de densidade aparente

Variável	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Relação a/agl	1	0.316	0.316	353.276	<0.001
Presença de sílica ativa	1	0.032	0.032	36.281	<0.001
Presença de nanosílica	1	0.006	0.006	6.864	0.011
Tempo de cura	3	0.010	0.003	3.794	0.014
Relação a/agl e sílica ativa ¹	1	0.004	0.004	4.792	0.032
Relação a/agl e nanosílica ¹	1	0.024	0.024	27.394	<0.001
Relação a/agl e tempo de cura ¹	3	0.001	0.000	0.489	0.691
Sílica ativa e nanosílica ¹	1	0.003	0.003	3.425	0.068
Sílica ativa e tempo de cura ¹	3	0.000	0.000	0.04	0.989
Nanosílica e tempo de cura ¹	3	0.001	0.000	0.498	0.684
Resíduo	77	0.069	0.001		

¹ Interação entre as variáveis

As comparações múltiplas entre os níveis dos fatores realizadas conforme o teste de Tukey são apresentadas no Apêndice C. Confirma-se que o aumento da relação a/agl e a presença de sílica ativa ou nanosílica causam uma redução da densidade aparente. Apesar do tempo de cura mostrar-se um fator significativo, verifica-se que apenas uma comparação dentre os níveis desse fator foi significativa a 5% de significância, indicando que há uma constância dessa variável com o tempo.

4.4 Resistividade volumétrica

A Figura 4.16 apresenta os valores de resistividade volumétrica obtidos para cada traço após os corpos de prova permanecerem 28 dias em cura submersa.

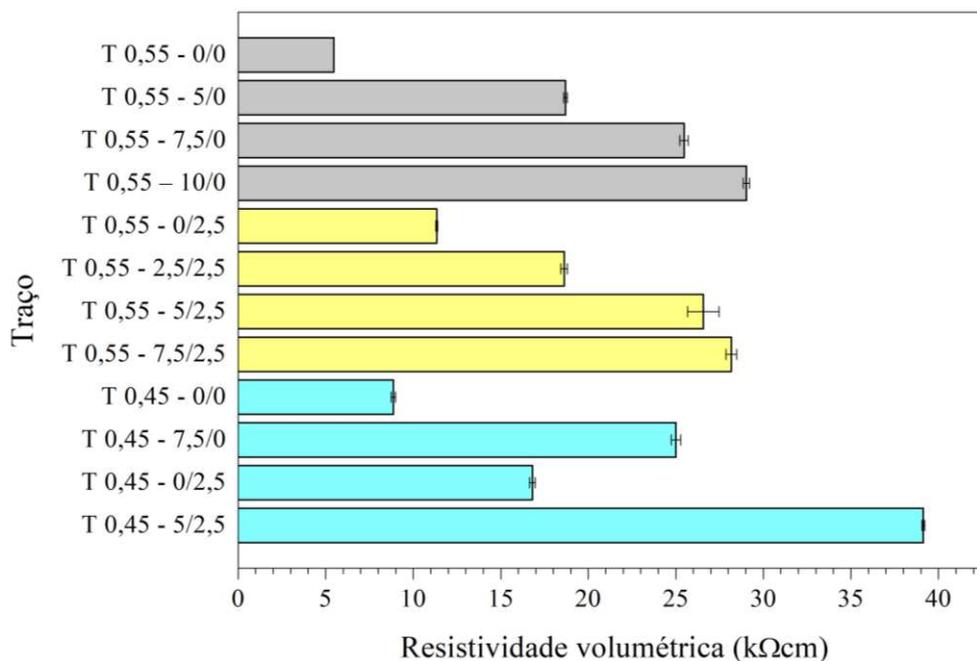


Figura 4.16 - Resultados da medição da resistividade volumétrica para todos os traços

Observa-se que a resistividade volumétrica dos traços aumenta com a presença de sílica ativa e/ou nanosílica, e esse aumento acentua-se com o aumento do teor de adições incorporado na mistura. Nos traços com relação a/agl igual a 0,55, não são notáveis os benefícios provocados pelo uso da nanosílica, já que os traços contendo apenas sílica ativa com a mesma proporção total de substituição apresentam valores de resistividade similares aos traços que combinam ambas as adições. Por outro lado, para a relação a/agl igual a 0,45, a nanosílica promoveu um aumento mais expressivo na resistividade volumétrica do material em comparação com o traço contendo apenas sílica ativa (mantendo-se a proporção total de substituição). Verifica-se, também, que os traços com menor relação a/agl apresentam resistividades superiores aos traços com maior quantidade de água.

Azarsa e Gupta (2017) reportam que a resistividade elétrica do concreto é um bom indicador para avaliação de propriedades relacionadas a sua durabilidade, já que a corrente elétrica é transportada por meio dos íons presentes na água que preenche a matriz de poros do material. Dessa forma, aspectos relacionados à sua microestrutura, como distribuição do tamanho de poros e conectividade entre eles, influenciam nos valores de resistividade. Nos resultados obtidos, a presença de adições e a redução da relação a/agl da mistura causaram um aumento da resistividade volumétrica, ou seja, mostraram maior dificuldade para condução da corrente elétrica, indicando que esses materiais são menos porosos e permeáveis. Tais resultados vão de acordo com as verificações feitas no ensaio de porosidade, discutidas no item 4.3, e se justificam

pelo melhor empacotamento das partículas e pelo desenvolvimento das reações pozolânicas, nos traços contendo adições, e pela redução da quantidade de água de mistura que poderia evaporar do material, nos traços com relação a/agl igual a 0,45. O refinamento dos poros causado pela nanosílica pode ter resultado no fechamento de alguns poros menores nas misturas com relação a/agl igual a 0,45, o que possivelmente não ocorreu nos traços com relação a/agl 0,55, e que explicaria o efeito mais acentuado da nanosílica para a relação a/agl mais baixa.

No caso das misturas contendo sílica ativa ou nanosílica, outro fator que contribui para o aumento resistividade é o consumo da reserva alcalina dos compósitos cimentícios provocada pelas reações pozolânicas. A redução da quantidade de íons presentes na fase líquida do material reduz a condutividade elétrica do concreto, contribuindo no aumento observado na resistividade (QUERCIA *et al.*, 2014).

- Análise estatística dos resultados

Para realização das análises estatísticas dos resultados de resistividade volumétrica, considerou-se como fatores intervenientes a relação a/agl, a presença de sílica ativa ou de nanosílica na composição dos traços, bem como as interações entre eles. Os *boxplots* para cada uma dessas variáveis são apresentados na Figura 4.17 e, para a interação entre elas, na Figura 4.18.

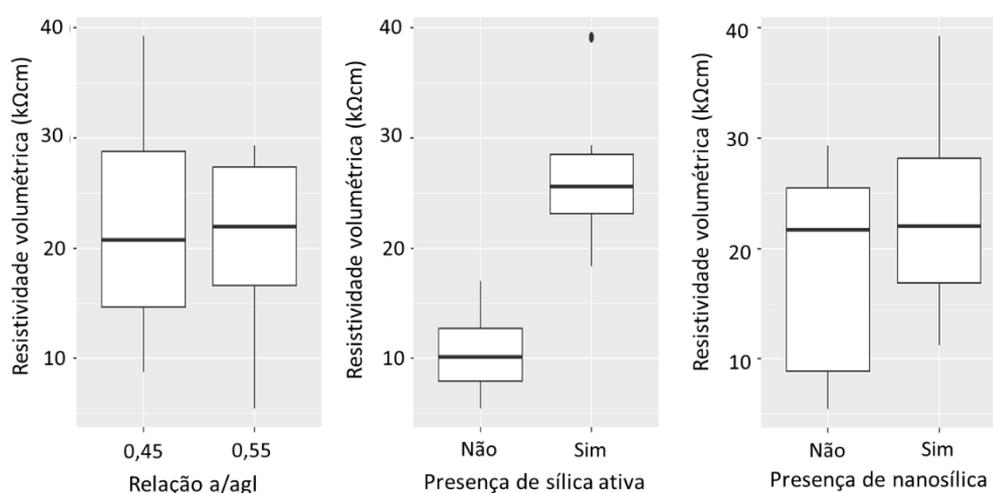


Figura 4.17 - *Boxplots* de resistividade volumétrica por variável

Na análise da influência de cada variável, observa-se que, quanto à relação a/agl, as medianas e as distribuições dos dados são bastante semelhantes, indicando que a variação desse fator

pode não ter impacto na resistividade. Em relação a presença de sílica ativa, nota-se que ter essa adição na composição aumenta a resistividade em relação a não ter. Quanto a nanosílica, as medianas dos valores estão próximas e há grande variabilidade dos dados, o que torna a análise inconclusiva graficamente.

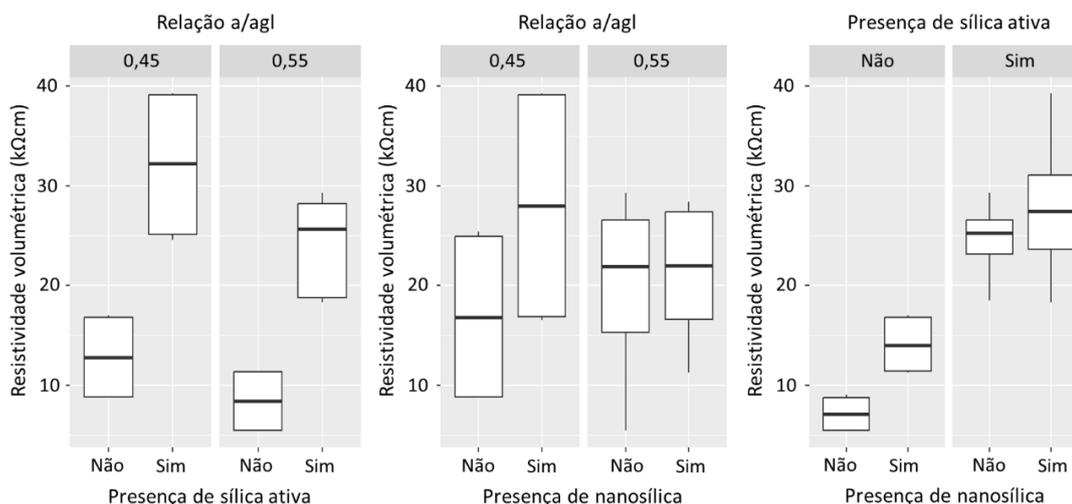


Figura 4.18 - *Boxplots* de resistividade volumétrica para interação entre as variáveis

Na análise da interação entre as variáveis, observa-se que a presença de sílica ativa promove um aumento da resistividade, independentemente da relação a/agl da composição ou da presença de nanosílica. Para a relação a/agl igual a 0,55, nota-se que a presença ou a ausência de nanosílica na composição não gera alteração na resistividade, mas, para a relação 0,45, nota-se que há um aumento dessa variável com a presença de nanosílica.

A Tabela 4.6 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo estatístico adotado para os resultados de resistividade volumétrica. Verifica-se que as variáveis presença de sílica ativa e presença de nanosílica, e a interação entre a relação água aglomerante e presença de nanosílica foram significativas a 5% de significância para explicar os valores de resistividade volumétrica. Os gráficos de análise dos resíduos para o modelo adotado são apresentados no Apêndice B. Embora não haja indícios gráficos para validar a suposição de normalidade, o modelo pode ser considerado significativo para explicar a variável resposta através do TCL.

As comparações múltiplas entre os níveis dos fatores realizadas conforme o teste de Tukey são apresentadas no Apêndice C. Confirma-se que a presença de sílica ativa ou de nanosílica na

composição aumentam o valor da resistividade volumétrica e que o comportamento da nanosílica varia em função da relação a/agl da mistura.

Tabela 4.6 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de resistividade volumétrica

Variável	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Relação a/agl	1	32.913	32.913	2.436	0.129
Presença de sílica ativa	1	2247.520	2247.520	166.355	<0.001
Presença de nanosílica	1	197.474	197.474	14.616	0.001
Relação a/agl e sílica ativa ¹	1	18.623	18.623	1.378	0.250
Relação a/agl e nanosílica ¹	1	181.503	181.503	13.434	0.001
Sílica ativa e nanosílica ¹	1	1.952	1.952	0.145	0.707
Resíduo	29	391.801	13.510		

¹ Interação entre as variáveis

4.5 Resistência à compressão

Os resultados das resistências à compressão médias obtidas para todos os traços, nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias são apresentados na Figura 4.19. A Tabela 4.7 apresenta uma comparação percentual das resistências, tanto em relação aos valores do traço de referência, T 0,55 - 0/0, quanto em relação aos valores da primeira idade de ruptura, 3 dias.

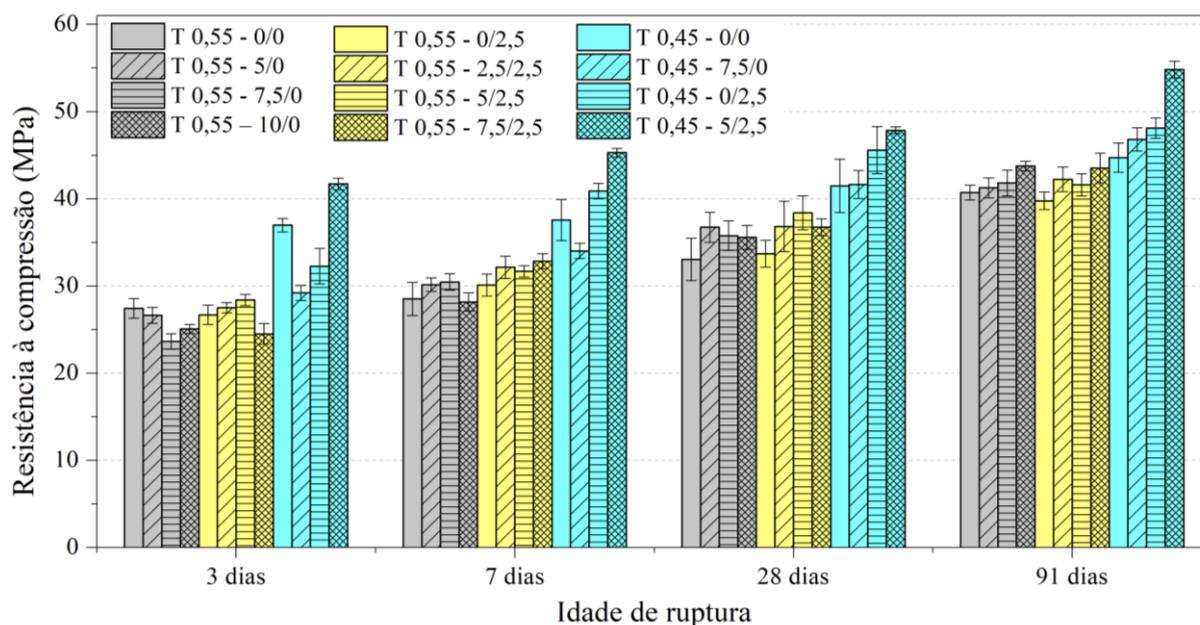


Figura 4.19 - Resistência média à compressão para todos os traços avaliados

Tabela 4.7 - Variação percentual dos resultados de resistência à compressão

Traço	Variação de resistência em relação ao traço T 0,55 - 0/0 (%)				Variação de resistência em relação à idade de 3 dias (%)			
	3 dias	7 dias	28 dias	91 dias	3 dias	7 dias	28 dias	91 dias
T 0,55 - 0/0	-	-	-	-	-	4,0	20,5	48,5
T 0,55 - 5/0	-2,9	5,7	11,2	1,3	-	13,2	37,9	54,9
T 0,55 - 7,5/0	-13,8	6,8	8,2	2,7	-	28,9	51,4	77,0
T 0,55 - 10/0	-8,6	-1,2	7,7	7,5	-	12,4	42,0	74,7
T 0,55 - 0/2,5	-2,7	5,6	2,0	-2,3	-	12,8	26,3	49,1
T 0,55 - 2,5/2,5	0,3	12,7	11,4	3,7	-	16,9	33,9	53,6
T 0,55 - 5/2,5	3,6	11,1	16,1	2,2	-	11,5	35,1	46,5
T 0,55 - 7,5/2,5	-10,7	15,2	11,2	6,9	-	34,1	50,0	77,7
T 0,45 - 0/0	34,8	31,8	25,6	9,8	-	1,6	12,2	21,0
T 0,45 - 7,5/0	6,5	19,3	26,0	15,0	-	16,5	42,6	60,3
T 0,45 - 0/2,5	17,6	43,4	38,0	18,2	-	26,8	41,3	49,2
T 0,45 - 5/2,5	52,1	58,9	44,8	34,6	-	8,7	14,7	31,5

Aos 3 dias, os traços sem adições apresentam resistências aproximadamente iguais ou superiores aos demais traços que contêm a mesma relação a/agl e que contêm sílica ativa ou nanosílica em sua composição. Tal comportamento pode ser causado devido à substituição de parcela do cimento utilizado nessas misturas por essas adições, já que o cimento adotado neste trabalho apresenta a propriedade de desenvolver elevada resistência inicial.

Nas demais idades, observa-se uma alteração do comportamento inicial, com ganho de resistência nos traços contendo sílica ativa ou nanosílica, devido ao desenvolvimento das reações pozolânicas e melhoria no empacotamento das partículas, conforme discutido no item 2.4. Aos 91 dias, os maiores ganhos de resistência nas misturas com relação a/agl igual a 0,55 são dos traços T 0,55 - 10/0 e T 0,55 - 7,5/2,5, que correspondem, respectivamente, a 7,5% e 6,9% de aumento em relação ao valor obtido para o traço de referência. Considerando as misturas com relação a/agl 0,45, o maior ganho de resistência foi reportado para o traço T 0,45 - 5/2,5, que representa um aumento de 22,6% em relação à mistura com a mesma quantidade de água e sem adições (T 0,45 - 0/0). Observa-se, portanto, que os maiores ganhos de resistência na idade mais avançada são provenientes dos traços com maior percentual de substituição de cimento pelas adições pozolânicas dentre as composições avaliadas.

Observa-se também que os traços com presença de nanosílica apresentam maiores ganhos de resistência já aos 7 dias quando comparado aos traços contendo apenas sílica ativa. Esse

comportamento pode ser devido à aceleração do processo de hidratação do cimento promovida pela presença de nanosílica na mistura (SENF *et al.*, 2009; TOBÓN *et al.*, 2012), que contribui para o preenchimento dos vazios do material e o desenvolvimento de resistência do compósito.

O desempenho das adições nos traços com diferentes relações a/agl mostra algumas diferenças. Nas misturas com relação a/agl iguais a 0,55, verifica-se que o uso isolado da nanosílica (traço T 0,55 - 0/2,5) não promove ganhos significativos de resistência. Além disso, aos 91 dias, os traços contendo sílica ativa combinada à nanosílica apresentam resistências similares aos traços contendo apenas sílica ativa com mesmo percentual total de substituição. Dessa forma, alterações na resistência promovidas pelo uso da nanosílica não são evidenciadas nas composições com relação a/agl igual a 0,55. Já nos traços com relação a/agl igual a 0,45, os benefícios do uso das adições são mais significativos. A resistência do traço contendo apenas nanosílica (T 0,45 - 0/2,5) a partir dos 7 dias é superior à do traço sem adições (T 0,45 - 0/0). Observa-se também que o traço contendo as duas adições de forma combinada (T 0,45 - 5/2,5) apresenta resistência superior ao traço contendo apenas sílica ativa com o mesmo teor de substituição (T 0,45 - 7,5/0). Como reportado nos resultados de resistividade, é possível que o refinamento dos poros causado pela nanosílica tenha levado ao fechamento de alguns poros para os traços com relação a/agl igual a 0,45, o que possivelmente não aconteceu para os traços de relação a/agl 0,55, justificando o comportamento mais expressivo dessa adição observado para a relação a/agl mais baixa.

Verifica-se, ainda, que os traços contendo adições apresentam os maiores ganhos de resistência em relação à idade inicial avaliada. Aos 91 dias, os maiores aumentos de resistência para os traços de relação a/agl igual a 0,55 foram de 77,7% para o T 0,55 - 7,5/2,5, e de 77,0% para o T 0,55 - 7,5/0, enquanto que, para os traços de relação a/agl igual a 0,45, o maior aumento foi de 60,3% para o T 0,45 - 7,5/0. Conforme supracitado, o desencadeamento das reações pozolânicas e a melhoria do empacotamento das partículas pode ser responsável pelo desenvolvimento superior das resistências dos traços contendo sílica ativa ou nanosílica ao longo do tempo.

- *Análise estatística dos resultados*

Para realização das análises estatísticas dos resultados de resistência à compressão, considerou-se como fatores intervenientes a relação a/agl, a presença de sílica ativa ou de nanosílica na composição dos traços e a idade de ruptura das amostras, bem como as interações entre eles. Os *boxplots* para cada uma dessas variáveis são apresentados na Figura 4.20 e, para a interação entre elas, na Figura 4.21.

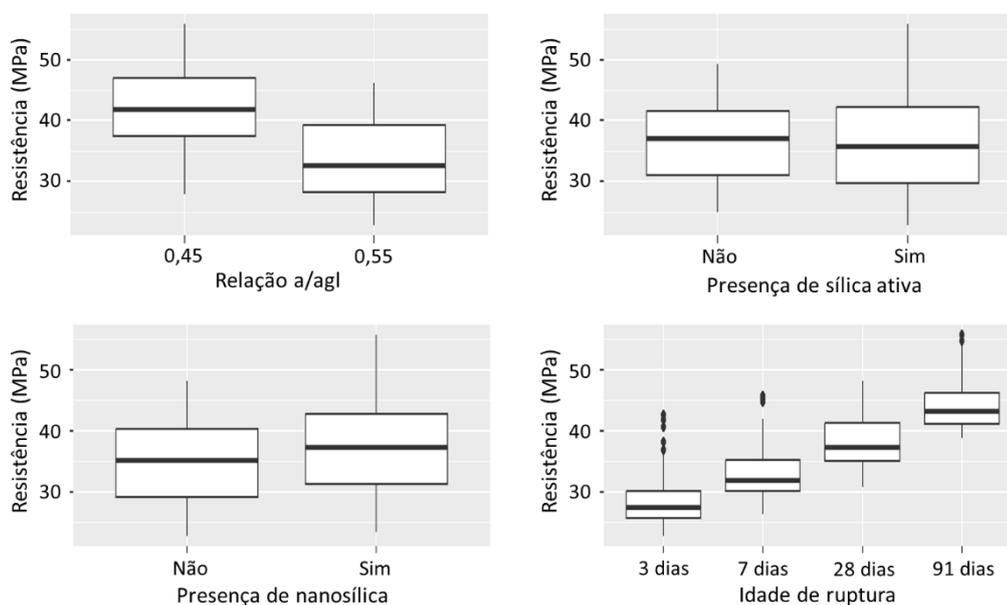


Figura 4.20 - *Boxplots* de resistência à compressão por variável

Na análise da influência de cada variável, verifica-se uma queda da resistência devido ao aumento da relação a/agl e um aumento dessa variável com o aumento do tempo de ruptura. Na análise da interação entre as variáveis, observa-se que mesmo sob a influência da presença de sílica ativa ou nanosílica, o comportamento de redução da resistência devido ao aumento da relação a/agl ou de aumento dessa variável ao longo do tempo permanecem. Nota-se, também, que, aos três dias, a resistência com a presença de sílica ativa é menor do que sem essa adição, enquanto a presença de nanosílica já promove um aumento da resistência desde os três dias de ruptura.

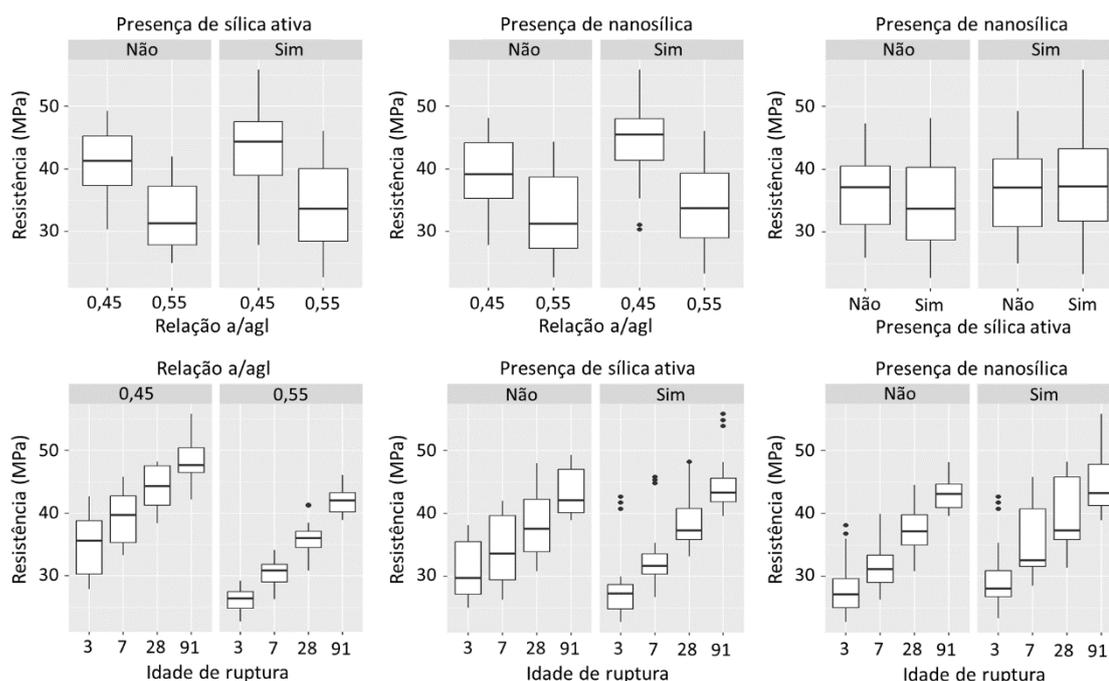


Figura 4.21 - *Boxplots* de resistência à compressão para interação entre as variáveis

A Tabela 4.8 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo estatístico adotado para os resultados de resistência à compressão. Todos os fatores isolados foram significativos a 5% de significância para explicar os valores obtidos de resistência, além das interações entre relação a/agl e presença de nanosílica, presença de sílica ativa e presença de nanosílica e presença de sílica ativa e idade de ruptura. A análise de resíduos é apresentada no Apêndice B, onde verifica-se que os pressupostos de normalidade e homocedasticidade dos resíduos são verdadeiros.

Tabela 4.8 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de resistência à compressão

Variável	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Relação a/agl	1	2155.145	2155.145	444.23	<0.001
Presença de sílica ativa	1	74.398	74.398	15.335	<0.001
Presença de nanosílica	1	240.075	240.075	49.486	<0.001
Idade de ruptura	3	4499.419	1499.806	309.148	<0.001
Relação a/agl e sílica ativa ¹	1	0.417	0.417	0.086	0.770
Relação a/agl e nanosílica ¹	1	154.215	154.215	31.788	<0.001
Relação a/agl e idade ¹	3	23.406	7.802	1.608	0.191
Sílica ativa e nanosílica ¹	1	118.463	118.463	24.418	<0.001
Sílica ativa e idade ¹	3	50.355	16.785	3.46	0.018
Nanosílica e idade ¹	3	26.529	8.843	1.823	0.146
Resíduo	125	606.427	4.851		

¹ Interação entre as variáveis

As comparações múltiplas entre os níveis dos fatores realizadas conforme o teste de Tukey são apresentadas no Apêndice C. Confirma-se que a presença de sílica ativa ou nanosílica, a redução da relação a/agl e o aumento da idade de ruptura provocam aumento na resistência à compressão. Percebe-se, também, que a presença de nanosílica tem mais influência no aumento de resistência para a relação a/agl igual a 0,45 do que para a relação 0,55.

4.6 Microtomografia computadorizada de raios-X (μ -CT)

As amostras dos corpos de prova submetidas à μ -CT foram analisadas quanto à estrutura de poros. A Figura 4.22 mostra o modelo 3D reconstruído e duas seções 2D de cada amostra avaliada. A Tabela 4.9 apresenta os resultados de porosidade aberta e fechada e o diâmetro médio dos poros obtidos no ensaio.

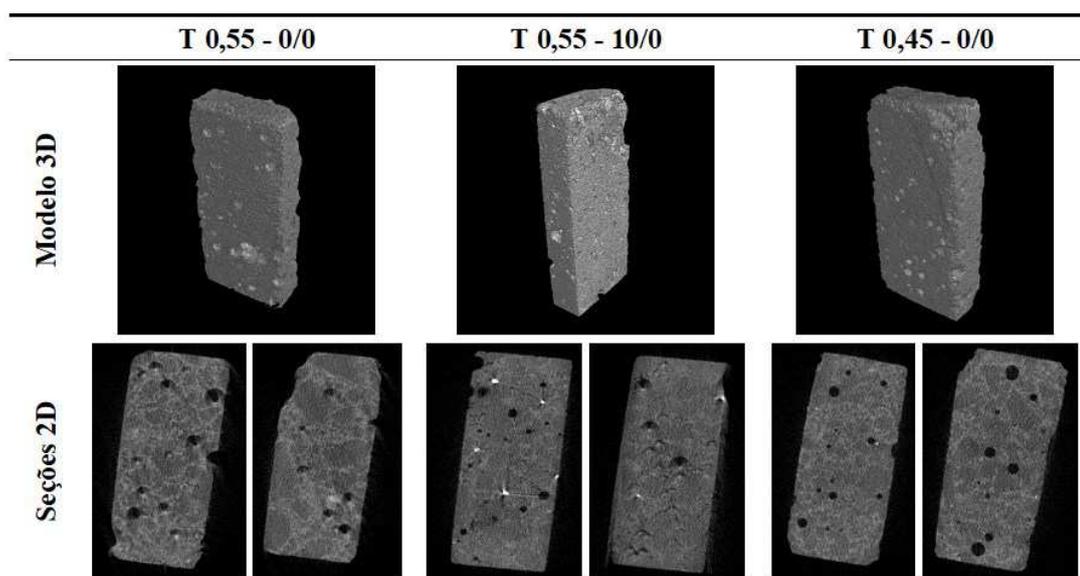


Figura 4.22 - μ -CT dos três traços avaliados: modelos 3D e seções 2D

Tabela 4.9 - Dados obtidos por μ -CT para os três traços avaliados

Traço	Porosidade aberta (%)	Porosidade fechada (%)	Tamanho médio de poros (μ m)
T 0,55 - 0/0	18,37	1,04	545,28
T 0,55 - 10/0	16,92	1,34	374,13
T 0,45 - 0/0	13,20	1,32	356,32

Os resultados mostram uma redução da porosidade aberta (e total, se somados os valores de porosidade aberta e fechada) e do tamanho médio dos poros devido a incorporação de sílica ativa na composição do traço ou devido a redução da relação a/agl. Para o traço T 0,55 - 10/0, esse comportamento está relacionado a melhoria do empacotamento das partículas e ao desenvolvimento das reações pozolânicas, que contribuem para o preenchimento dos poros do material. Já para o traço T 0,45 - 0/0, há uma menor parcela de vazios deixados pela saída de água do material, já que foi utilizada menor quantidade de água na mistura. Nos dois casos, os resultados vão de acordo com os dados obtidos nos demais ensaios de caracterização realizados. Observa-se, também, que tanto o traço contendo sílica ativa quanto o com relação a/agl mais baixa apresentaram valores de porosidade fechada maiores que do traço de referência. Tal resultado pode estar associado ao aumento do teor de ar incorporado no estado fresco nesses traços, conforme apresentado no item 4.2, o que foi relacionado à presença de aditivo superplastificante nessas composições.

4.7 Correlação dos resultados de caracterização no estado endurecido

Os resultados obtidos nos ensaios de caracterização no estado endurecido dos materiais mostraram que as reações pozolânicas e o empacotamento das partículas promovidos pela incorporação de sílica ativa e nanosílica ou a redução da relação a/agl da mistura causam uma densificação do compósito cimentício produzido. Esse comportamento está associado a uma redução da porosidade do material, que, por sua vez, promove um aumento da sua resistência mecânica e resistividade elétrica. As relações entre esses parâmetros (porosidade aberta, resistência à compressão e resistividade volumétrica) foram avaliadas graficamente, confirmando a interdependência dessas propriedades. As Figuras 4.23, 4.24 e 4.25 apresentam esses gráficos e contêm o ajuste linear feito em cada um deles, que representa a tendência de variação dos dados.

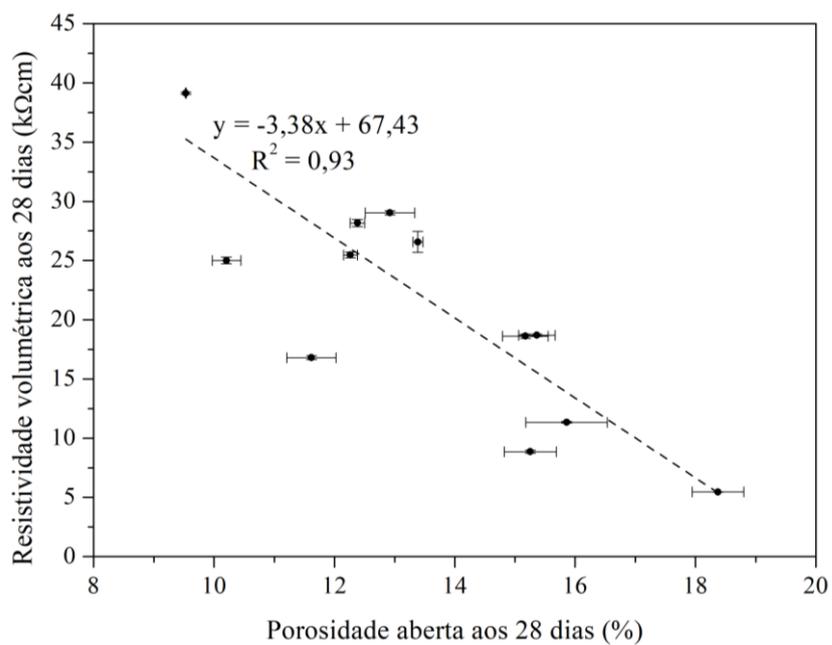


Figura 4.23 - Correlação entre os resultados de porosidade aberta aos 28 dias e resistividade volumétrica

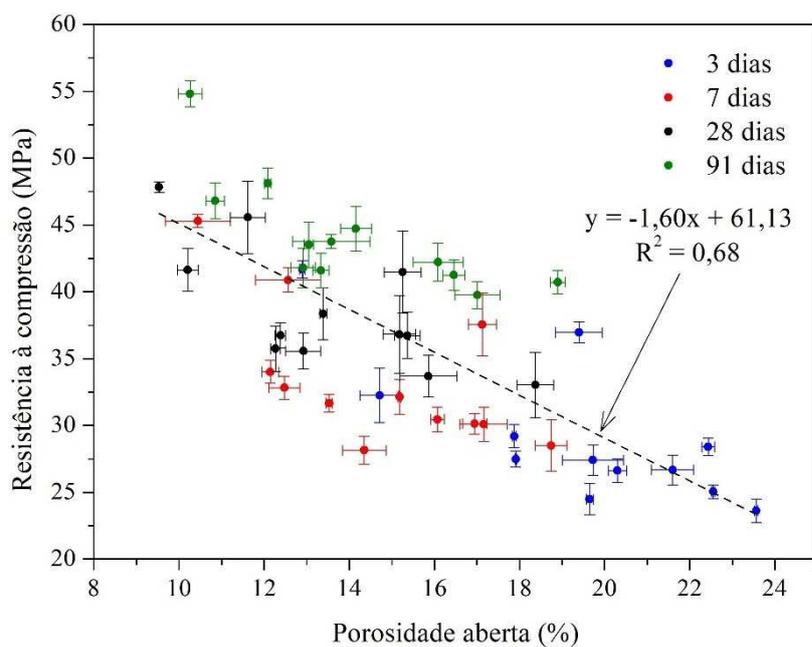


Figura 4.24 - Correlação entre os resultados de porosidade aberta e resistência à compressão

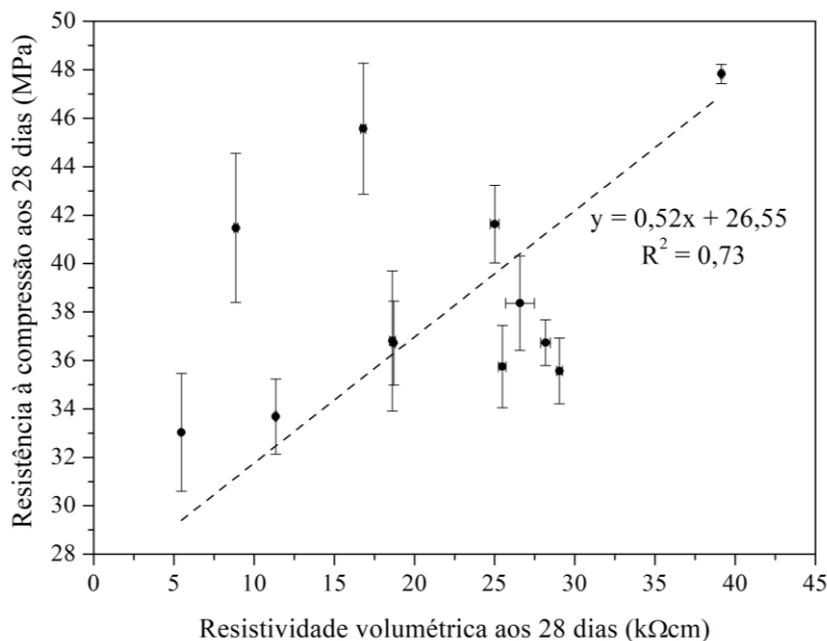


Figura 4.25 - Correlação entres os resultados de resistividade volumétrica e resistência à compressão aos 28 dias

As propriedades obtidas nos ensaios de caracterização refletem a condição dos materiais após a etapa de cura dos corpos de prova (momento em que os ensaios foram realizados). Considerando esse cenário, ao serem submetidos a testes de durabilidade, as amostras dos traços contendo adições ou com menor relação a/agl devem demonstrar maior resistência à penetração de agentes agressivos externos, devido à densificação do material observada nos resultados.

4.8 Carbonatação acelerada

O processo de carbonatação foi avaliado segundo duas frentes de estudo: uma com foco na verificação da influência da etapa de condicionamento para os ensaios acelerados e outra para avaliação do impacto da utilização de sílica ativa e nanosílica no desempenho dos compósitos cimentícios. Os resultados obtidos são apresentados nos itens a seguir.

4.8.1 Avaliação do condicionamento

A influência da etapa do condicionamento foi verificada por meio da avaliação do pH das amostras nas etapas anteriores à entrada na câmara de carbonatação, além do acompanhamento das mudanças no material após serem expostas ao CO_2 por um período de até 70 dias.

4.8.1.1 Medições de pH

Foram feitas medições de pH nos CPs, utilizando equipamento específico para superfícies de materiais cimentícios sólidos, em dois momentos antes da entrada na câmara de carbonatação: após as etapas de cura e de cada um dos tipos de condicionamento avaliados (denominados A, B, C e D, conforme item 3.3.7.1). Os resultados médios obtidos para os dois traços avaliados nesse estudo (T 0,55 - 0/0 e T 0,45 - 0/0) são apresentados na Figura 4.26.

Observa-se que os CPs apresentam alcalinidade inicial elevada após a etapa de cura, com valores de pH próximos de 13, para os dois traços. Após passarem pelo condicionamento dos tipos A, B ou C, que são realizados em estufa à vácuo com diferenças no tempo de secagem, verifica-se que o pH é aproximadamente igual ou superior ao valor inicial. Já o condicionamento do Tipo D, realizado com permanência dos CPs em ambiente de laboratório por 14 dias, conforme recomendado pela ISO 1920-12 (2015), provoca uma redução do pH quando comparado aos demais processos. Essa queda indica que o processo de carbonatação pode ter sido iniciado durante a etapa de condicionamento do Tipo D, antes mesmo da entrada na câmara, uma vez que os CPs já estavam expostos ao ar contendo CO₂ desde essa etapa.

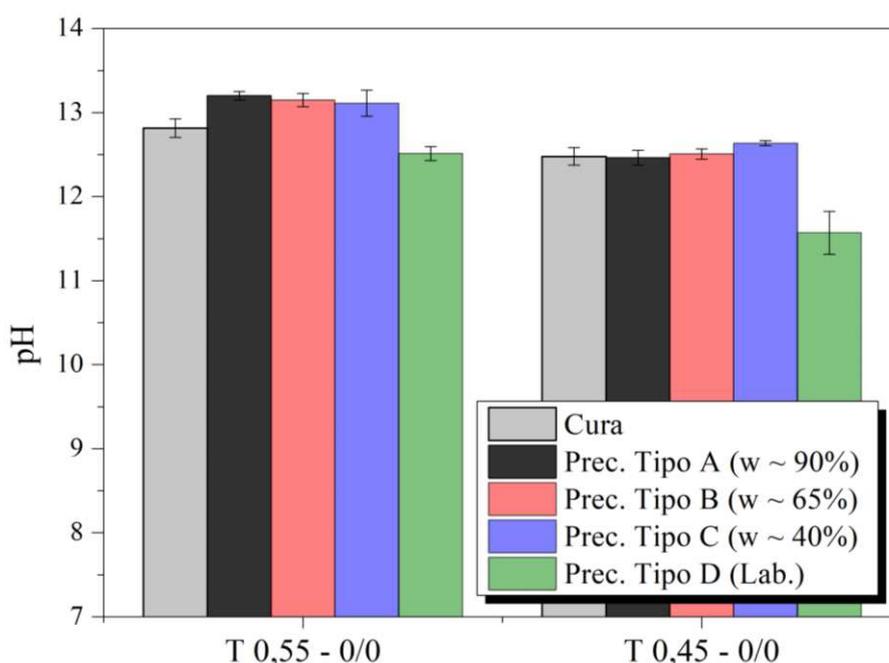


Figura 4.26 - Valores de pH obtidos após as etapas de cura e condicionamento (Tipos A, B, C e D) para os traços T 0,55 - 0/0 e T 0,45 - 0/0

Em cada idade de avaliação do avanço da frente de carbonatação, também foram feitas medições do pH externo e interno na superfície dos CPs. Os valores médios obtidos para os traços T 0,55 - 0/0 e T 0,45 - 0/0 são mostrados nas Figuras 4.27 e 4.28, respectivamente.

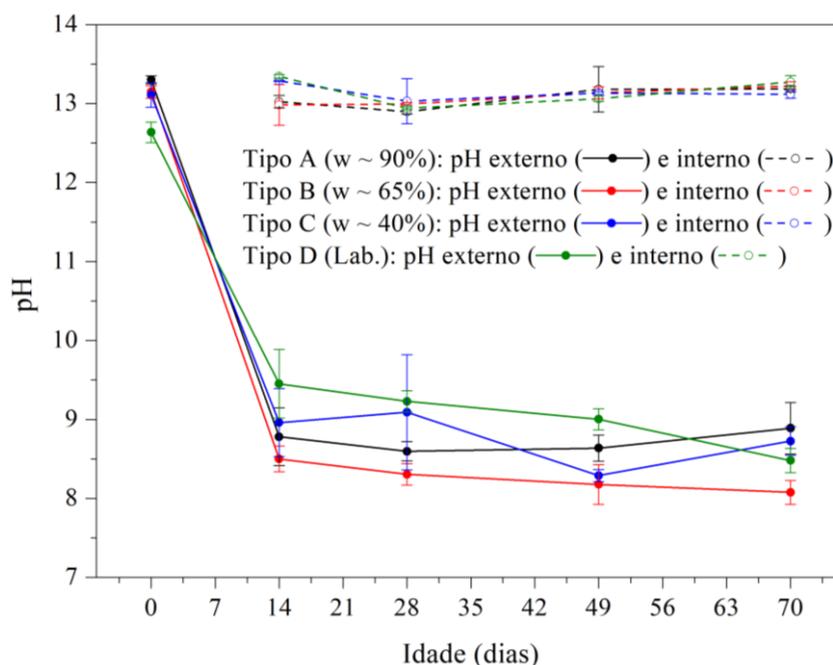


Figura 4.27 - Valores médios de pH externo e interno após carbonatação dos CPs do traço T 0,55 - 0/0 submetidos à diferentes processos de condicionamento

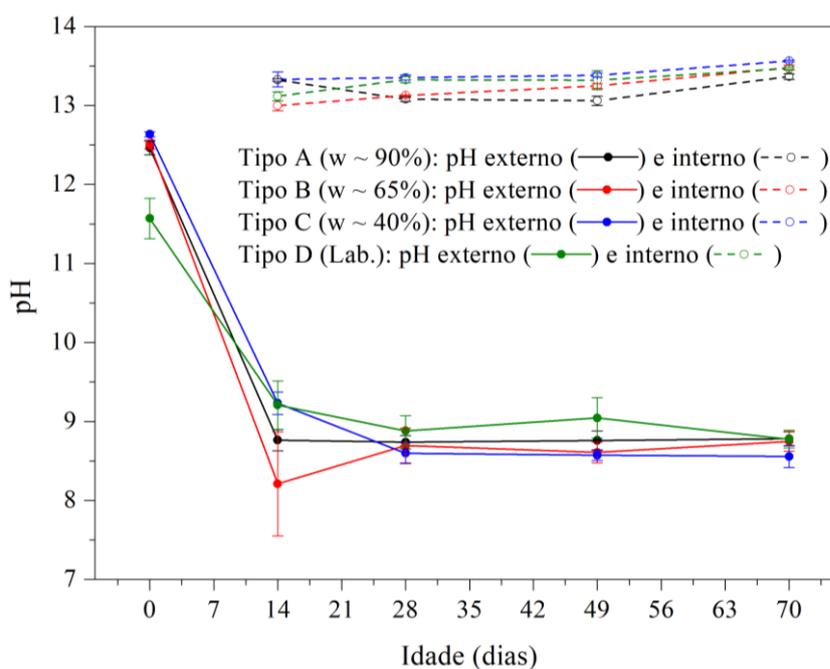


Figura 4.28 - Valores médios de pH externo e interno após carbonatação dos CPs do traço T 0,45 - 0/0 submetidos à diferentes processos de condicionamento

Observa-se que as variações propostas na etapa de condicionamento não provocaram alterações nos valores de pH externo e interno obtidos para os CPs após a carbonatação para os dois traços avaliados. Verifica-se também que a mudança na relação a/agl entre os traços não promoveu variação de comportamento dos valores de pH.

Os efeitos da carbonatação são notáveis na face externa dos CPs, onde o nível de alcalinidade é reduzido para 9, aproximadamente, já aos 14 dias de ensaio. Os valores de pH se mantêm quase constantes nas leituras subsequentes, indicando-se ter atingido os menores valores possíveis durante o primeiro período de exposição ao CO₂. Já os valores de pH interno, obtidos após o corte dos CPs ao meio, mostram que a alcalinidade dessa região foi preservada ao longo de toda a duração do ensaio, indicando que a carbonatação não atingiu o ponto central das seções transversais das amostras.

- Análise estatística dos resultados

Para realização das análises estatísticas dos resultados de pH antes da entrada na câmara de carbonatação, considerou-se como fatores intervenientes apenas a relação a/agl, o tipo de condicionamento e o instante da leitura (pós cura ou pós condicionamento). Já para análise do pH durante o ensaio de carbonatação, os fatores intervenientes foram a relação a/agl, o tipo de condicionamento e a idade da leitura. Também foram consideradas todas as interações entre esses fatores.

pH antes da entrada na câmara de carbonatação

Os *boxplots* para dos fatores intervenientes nessa análise são apresentados na Figura 4.29.

Observa-se que os valores de pH para a relação a/agl igual a 0,55 são mais altos que para a relação 0,45. Para os tipos de condicionamento A, B e C, os valores de pH após o condicionamento são um pouco maiores que após a cura. Já para o Tipo D, esse comportamento se inverte.

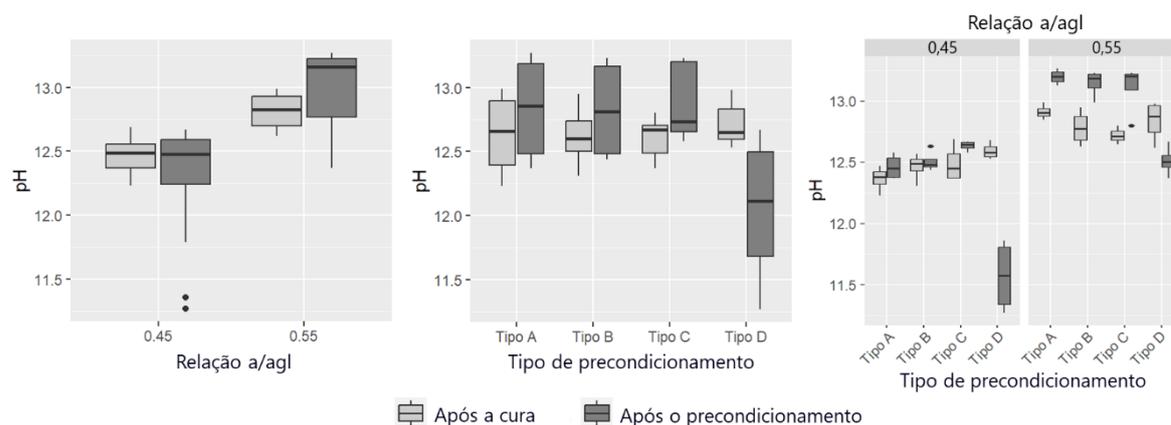


Figura 4.29 - *Boxplots* dos fatores intervenientes no pH antes da estrada na câmara de carbonatação

A Tabela 4.10 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo estatístico adotado para os resultados de pH em estudo. Verifica-se que o único fator que não foi significativo a 5% de significância para explicar os valores de pH obtidos foi o instante de leitura de forma isolada. Apesar disso, na interação com a relação a/agl ou com o tipo de acondicionamento, esse fator mostrou-se significativo, indicando que seu efeito não pode ser desprezado. A análise de resíduos é apresentada no Apêndice B. A suposição de normalidade para o modelo adotado é validada pelo TCL e a homogeneidade de variância pode ser verificada pela aleatoriedade dos resíduos.

Tabela 4.10 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de pH antes da entrada na câmara de carbonatação

Variável	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Relação a/agl	1	12.824	12.824	1029.821	<0.001
Tipo de acondicionamento	3	4.541	1.514	121.565	<0.001
Instante da leitura	1	0.000	0.000	0.024	0.877
Relação a/agl e tipo acond. ¹	3	0.602	0.201	16.114	<0.001
Relação a/agl e instante leitura ¹	1	1.588	1.588	127.508	<0.001
Tipo acond. e instante leitura ¹	3	7.248	2.416	194.033	<0.001
Resíduo	161	2.005	0.012		

¹ Interação entre as variáveis

As comparações múltiplas entre os níveis dos fatores realizadas conforme o teste de Tukey são apresentadas no Apêndice C. As comparações indicam que há um aumento do pH com o aumento da relação a/agl e que o pH após o acondicionamento Tipo D é inferior ao pH dos outros tipos. Nas comparações da interação entre tipo de acondicionamento e instante de

leitura, percebe-se que o condicionamento tipo D promove uma queda no valor do pH entre as etapas de cura e condicionamento, que não acontece nos demais tipos.

pH externo durante o ensaio de carbonatação

Os *boxplots* para cada um dos fatores intervenientes no pH externo são apresentados na Figura 4.30 e, para a interação entre eles, na Figura 4.31.

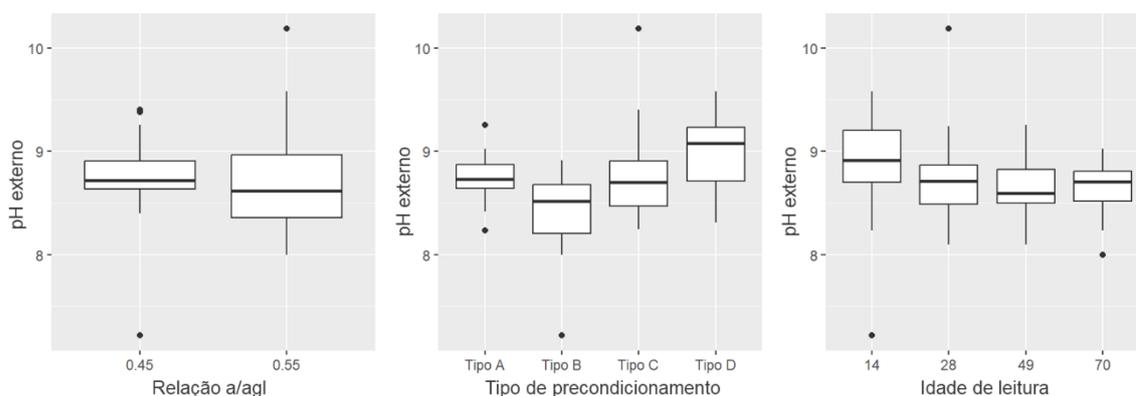


Figura 4.30 - *Boxplots* de pH externo (estudo do condicionamento) por variável

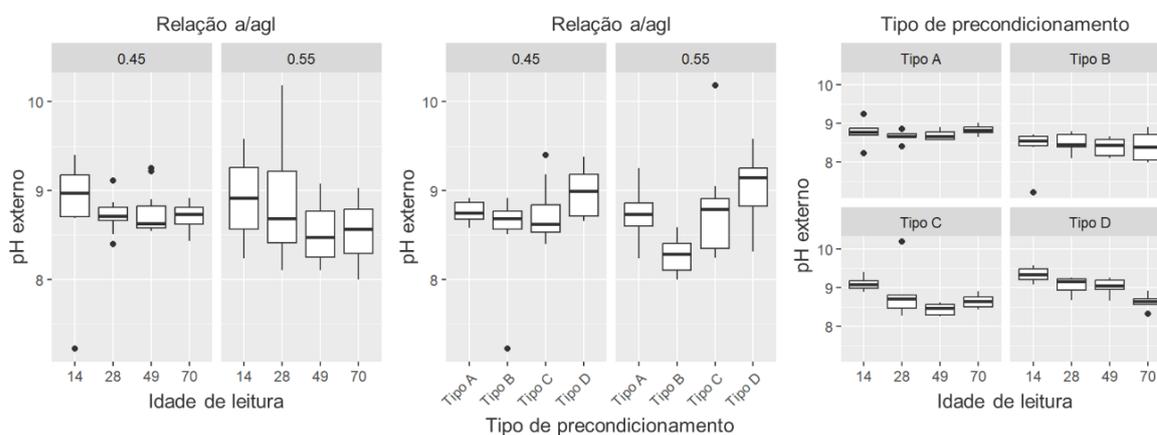


Figura 4.31 - *Boxplots* de pH externo (estudo do condicionamento) para interação entre as variáveis

Não se verifica diferenças no comportamento do pH externo em função da alteração da relação a/agl. Quanto à idade, é possível observar uma queda no pH externo nas leituras feitas após o 14º dia. Nota-se, também, que o pH externo das amostras submetidas ao condicionamento Tipo D é superior ao dos demais tipos para as duas relações a/agl avaliadas.

A Tabela 4.11 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo estatístico adotado para os resultados de pH externo. Observa-se que o tipo de condicionamento, a idade de leitura e a interação entre esses dois fatores são significativos a 5% de significância para explicar os valores obtidos de pH externo. Para o modelo adotado, há homogeneidade de variância e a suposição de normalidade é validada pelo TCL, como é apresentado na análise de resíduos no Apêndice B.

Tabela 4.11 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de pH externo (estudo do condicionamento)

Variável	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Relação a/agl	1	0.089	0.089	0.983	0.325
Tipo de condicionamento	3	4.263	1.421	15.671	<0.001
Idade da leitura	3	1.087	0.362	3.995	0.011
Relação a/agl e tipo acond. ¹	3	0.488	0.163	1.796	0.156
Relação a/agl e idade ¹	3	0.442	0.147	1.625	0.191
Tipo acond. e idade ¹	9	2.038	0.226	2.497	0.015
Resíduo	73	6.619	0.091		

¹ Interação entre as variáveis

As comparações múltiplas entre os níveis dos fatores realizadas conforme o teste de Tukey são apresentadas no Apêndice C. Observa-se que as comparações mais significativas estão relacionadas à idade de 14 dias, indicando que há uma constância do pH externo após essa idade.

pH interno durante o ensaio de carbonatação

Os *boxplots* para cada um dos fatores intervenientes no pH interno são apresentados na Figura 4.32 e, para a interação entre eles, na Figura 4.33.

É possível observar um aumento do pH interno devido a redução da relação a/agl ou devido ao aumento da idade de leitura. O condicionamento do Tipo C tem o maior valor de mediana dessa variável. Apesar dessas comparações, as variações nos valores de pH interno são pequenas para todos os fatores avaliados, considerando a precisão de medição do equipamento utilizado.

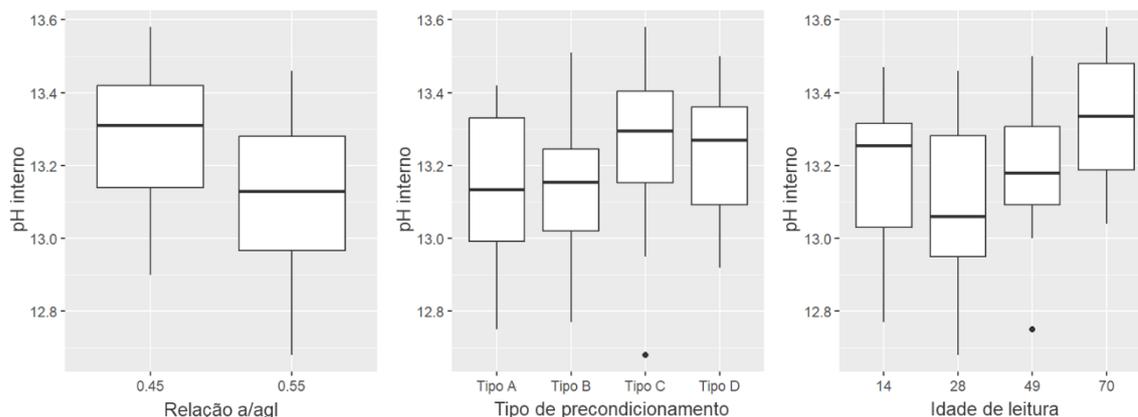


Figura 4.32 - *Boxplots* de pH interno (estudo do condicionamento) por variável

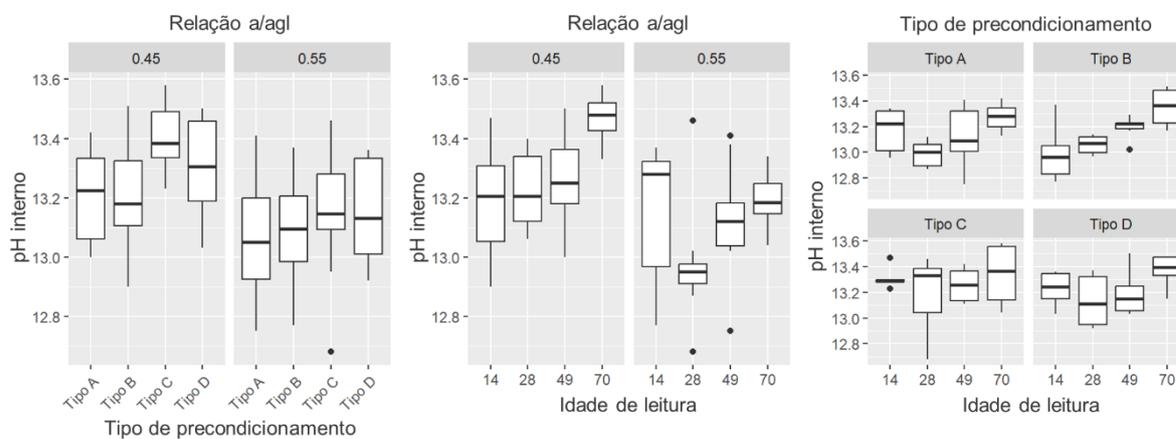


Figura 4.33 - *Boxplots* de pH interno (estudo do condicionamento) para interação entre as variáveis

A Tabela 4.12 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo estatístico adotado para os resultados de pH interno. Todos os fatores isolados, além da interação entre a relação a/agl e a idade de leitura são significativos a 5% de significância para justificar os valores de pH interno. Para o modelo adotado, a suposição de normalidade é válida e há homogeneidade de variância dos resíduos, já que eles são distribuídos em torno de zero de modo aleatório e homogêneo, conforme gráficos apresentados no Apêndice B.

As comparações múltiplas entre os níveis dos fatores realizadas conforme o teste de Tukey são apresentadas no Apêndice C. Apesar de indicar significância nas comparações, as variações nos valores de pH interno obtidas nessas comparações são pequenas (considerando a precisão do equipamento utilizado). Observa-se que todos os valores tendem a ficar próximos de 13.

Tabela 4.12 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de pH interno (estudo do condicionamento)

Variável	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Relação a/agl	1	0.704	0.704	34.903	<0.001
Tipo de condicionamento	3	0.310	0.103	5.117	0.003
Idade da leitura	3	0.724	0.241	11.974	<0.001
Relação a/agl e tipo acond. ¹	3	0.074	0.025	1.217	0.310
Relação a/agl e idade ¹	3	0.232	0.077	3.829	0.013
Tipo acond. e idade ¹	9	0.250	0.028	1.377	0.214
Resíduo	73	1.472	0.020		

¹ Interação entre as variáveis

4.8.1.2 Acompanhamento da frente de carbonatação

Além da determinação do pH, em cada idade de leitura os CPs foram cortados ao meio para aspersão de fenolftaleína e medição da espessura carbonatada no *software ImageJ*. As fotos do avanço da frente de carbonatação e os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 4.34 e 4.35 para o traço T 0,55 - 0/0 e nas Figuras 4.36 e 4.37 para o traço T 0,45 - 0/0. Apresenta-se também as curvas de regressão dos valores obtidos segundo o modelo de avanço da carbonatação descrito na Equação 2.10. Os parâmetros obtidos nessa regressão são apresentados na Tabela 4.13.

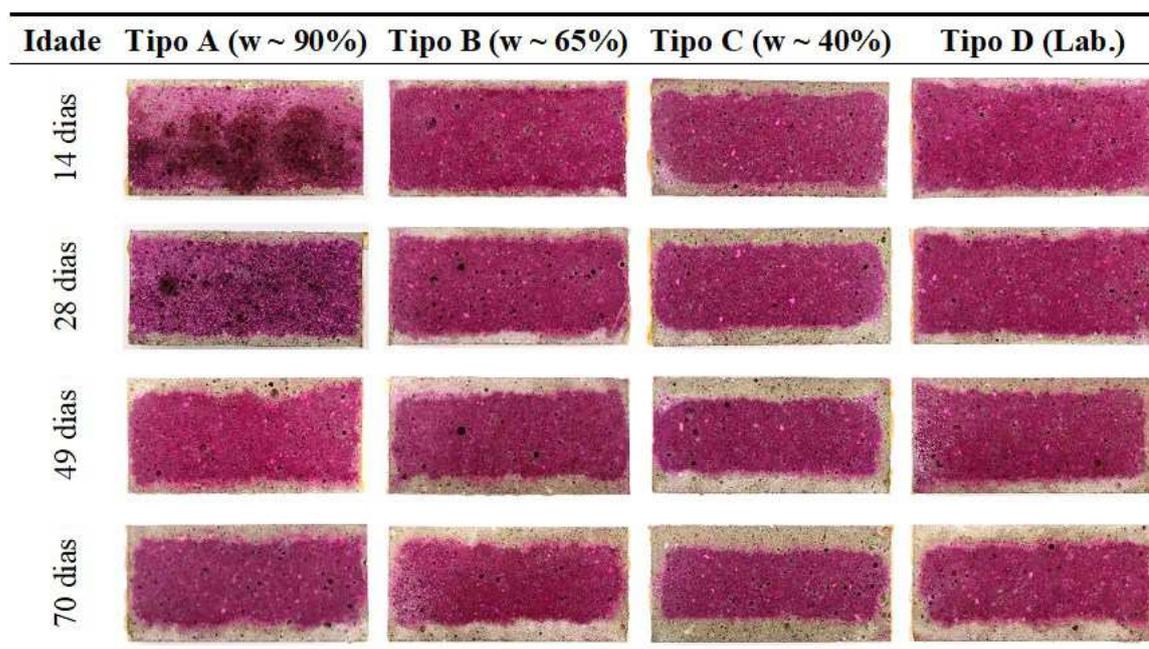


Figura 4.34 - Fotos do avanço da frente de carbonatação dos CPs do traço T 0,55 - 0/0 submetidos à diferentes processos de condicionamento

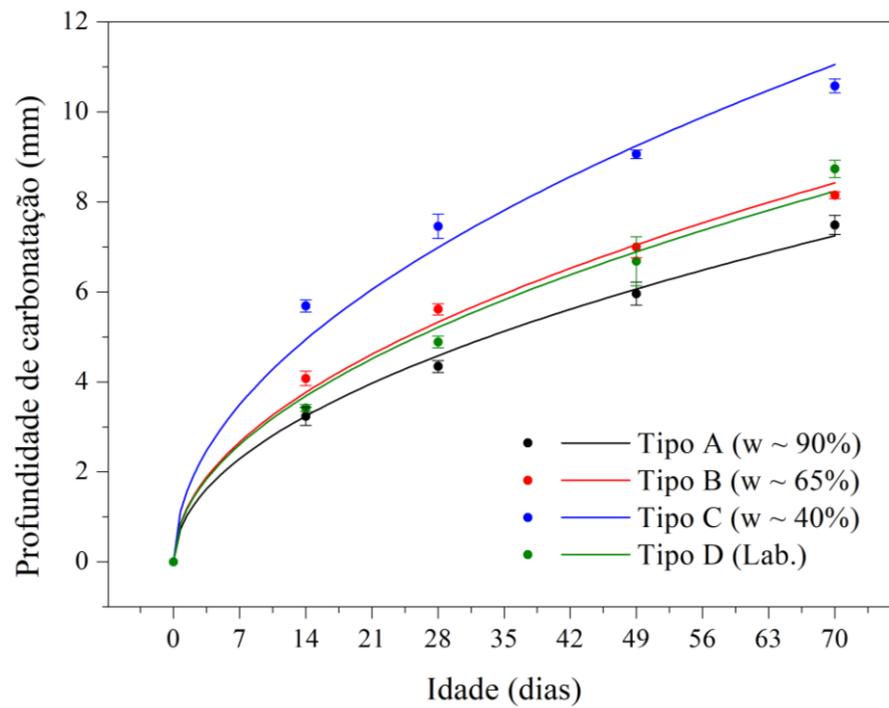


Figura 4.35 - Avanço da frente de carbonatação para os CPs do traço T 0,55 - 0/0 submetidos à diferentes processos de condicionamento

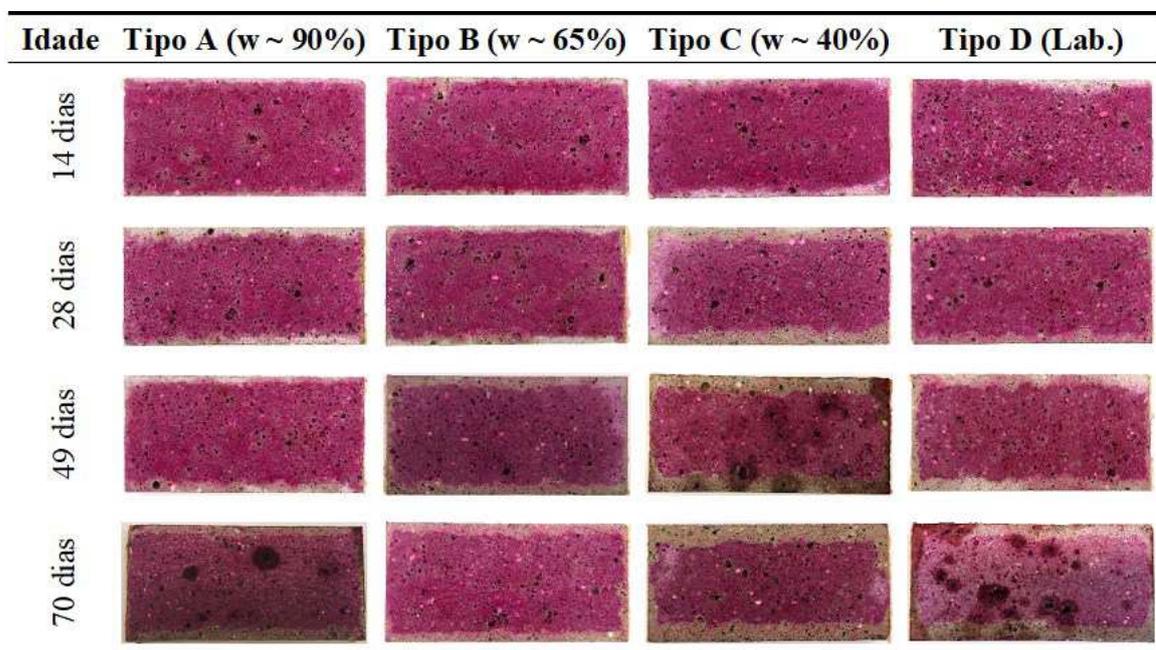


Figura 4.36 - Fotos do avanço da frente de carbonatação dos CPs do traço T 0,45 - 0/0 submetidos à diferentes processos de condicionamento

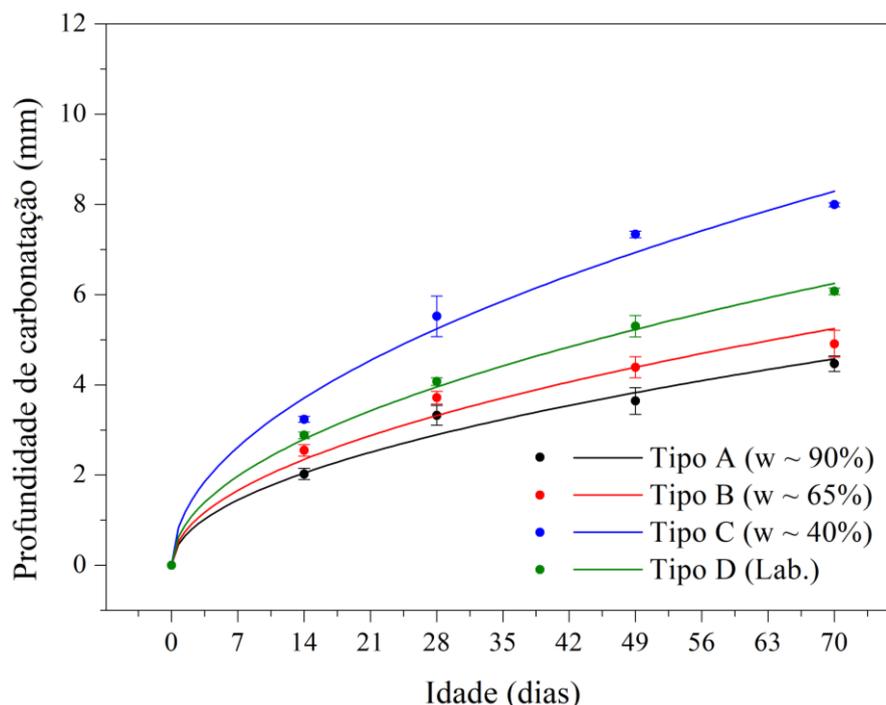


Figura 4.37 - Avanço da frente de carbonatação para os CPs do traço T 0,45 - 0/0 submetidos à diferentes processos de condicionamento

Tabela 4.13 - Parâmetros obtidos na regressão dos valores de profundidade da frente de carbonatação (estudo do condicionamento)

Traço	Precondicionamento	k (mm.dia ^{-0,5})	Modelo	R ²
T 0,55 - 0/0	Tipo A (w ~ 90%)	0,86617	$X_c(t) = 0,86617 \cdot \sqrt{t}$	0,99611
	Tipo B (w ~ 65%)	1,00677	$X_c(t) = 1,00677 \cdot \sqrt{t}$	0,99362
	Tipo C (w ~ 40%)	1,32072	$X_c(t) = 1,32072 \cdot \sqrt{t}$	0,98457
	Tipo D (Lab.)	0,98447	$X_c(t) = 0,98447 \cdot \sqrt{t}$	0,98946
T 0,45 - 0/0	Tipo A (w ~ 90%)	0,54680	$X_c(t) = 0,54680 \cdot \sqrt{t}$	0,98091
	Tipo B (w ~ 65%)	0,62727	$X_c(t) = 0,62727 \cdot \sqrt{t}$	0,97941
	Tipo C (w ~ 40%)	0,99092	$X_c(t) = 0,99092 \cdot \sqrt{t}$	0,98717
	Tipo D (Lab.)	0,74701	$X_c(t) = 0,74701 \cdot \sqrt{t}$	0,99736

Os resultados obtidos evidenciam a influência da etapa de condicionamento na velocidade de avanço da frente de carbonatação. Para os dois traços avaliados, o avanço da frente se deu de forma mais rápida para os CPs submetidos ao condicionamento do Tipo C e de forma mais lenta para os que foram submetidos ao condicionamento do Tipo A. Nas duas condições, as amostras são secas em estufa à vácuo, com variações na duração da secagem. Uma vez que as amostras do Tipo A são secas por menos tempo, elas iniciam o processo de carbonatação com teor de saturação mais elevado. Essa água pode ocupar alguns vazios do

material e quebrar a conectividade entre os poros, dificultando a penetração do CO₂ e desacelerando o avanço da frente de carbonatação, conforme observado.

Outro ponto que pode contribuir no entendimento dos resultados é que, nos CPs do Tipo C, que iniciam o processo de carbonatação com teor de saturação mais baixo, o equilíbrio com a umidade interna da câmara de carbonatação é atingido por meio da entrada de vapor de água no material. Esse fluxo acontece do exterior para o interior das amostras, que é o mesmo sentido de penetração do CO₂. Pode ter acontecido, portanto, uma contribuição entre os fluxos, definindo um sentido preferencial de movimentação dos fluidos e acelerando o avanço da frente de carbonatação, como foi visto nos resultados obtidos. Nos CPs do Tipo A, por outro lado, a difusão do CO₂ pode ter sido dificultada pelo contrafluxo formado com o sentido de movimentação do vapor de água devido a secagem da amostra.

Alguns trabalhos também reportam situações onde a penetração do CO₂ é acelerada por outros processos que ocorrem simultaneamente. Phung *et al.* (2016) verificaram que quando há um gradiente de pressão aplicado à amostra, além da difusão, força-se o transporte de CO₂ pela solução líquida presente nos poros, acelerando a penetração do gás no material. Já Zou *et al.* (2015) verificaram que a atuação da pressão de vento na face da estrutura exposta ao CO₂ favorece a transferência de massa dentro do concreto e provoca um aumento da profundidade de carbonatação quando comparada a condições em que a carbonatação é controlada apenas pela difusão do gás.

Os CPs submetidos ao condicionamento do Tipo B permanecem em estufa à vácuo para secagem por tempo intermediário ao dos processos dos Tipos A e C, e também apresentam velocidade de avanço da frente de carbonatação intermediária a esses dois tipos, indicando haver uma relação proporcional entre o teor de saturação dos poros do material e o avanço da frente de carbonatação.

Os CPs submetidos ao condicionamento do Tipo D também apresentam curva intermediária aos Tipos A e C, sendo quase coincidente ao Tipo B para o traço T 0,55 - 0/0, indicando que, após o período de exposição de 14 dias em ambiente de laboratório recomendado pela ISO 1920-12 (2015), com umidade relativa do ar próxima de 60%, o teor de saturação dos poros das amostras deve estar próximo dos valores obtidos ao final do condicionamento do Tipo B.

Observa-se também que a influência da etapa de condicionamento varia em função da composição da amostra. Ao comparar os coeficientes de carbonatação, k , das amostras dos dois traços submetidas ao condicionamento do Tipo B, observa-se que o T 0,55 - 0/0 apresenta valor 37,7% maior que o T 0,45 - 0/0. Comparando-se os resultados dos CPs submetidos ao condicionamento do Tipo D, essa diferença é de 24,1% entre os dois traços. Assim, verifica-se que as variações encontradas nos resultados de pesquisas relacionadas à carbonatação podem não ser devidas apenas aos aspectos relacionados aos materiais utilizados, mas também aos procedimentos adotados nos ensaios. O condicionamento do Tipo B pode minimizar essas variações, uma vez que o tempo de secagem é definido de forma a fazer com que todos os CPs iniciem o processo de carbonatação com um teor de saturação dos poros próximo ao da umidade interna da câmara.

Observa-se, ainda, que o modelo utilizado para descrever o avanço da frente de carbonatação, apresentado na Equação 2.10, se mostrou adequado para representar as condições analisadas e os dados obtidos, uma vez que o coeficiente de determinação (R^2) de todas as regressões ficou próximo de 1.

- Análise estatística dos resultados

Para realização das análises estatísticas dos resultados de profundidade de carbonatação, considerou-se como fatores intervenientes a relação a/agl , o tipo de condicionamento e a idade da leitura, além da interação entre esses fatores. Os *boxplots* para cada uma dessas variáveis são apresentados na Figura 4.38 e, para a interação entre elas, na Figura 4.39.

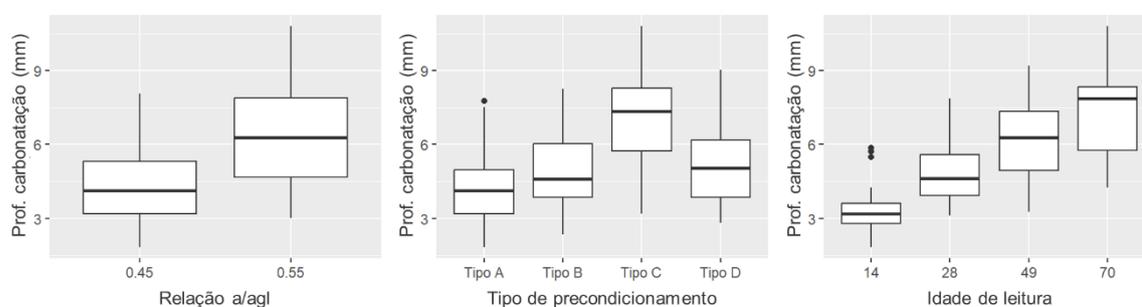


Figura 4.38 - *Boxplots* de profundidade de carbonatação (estudo do condicionamento) por variável

Observa-se que os três fatores avaliados têm influência nos valores da profundidade de carbonatação. Para a relação a/agl , nota-se um aumento da profundidade com o aumento da quantidade de água na mistura. Quanto ao tipo de condicionamento, verifica-se que o Tipo C possui o maior valor de mediana, enquanto o Tipo A possui o menor. Já os tipos B e D apresentam valores semelhantes. Em relação à idade da leitura, o valor da mediana da espessura carbonatada e a variabilidade dos dados aumentam com o tempo.

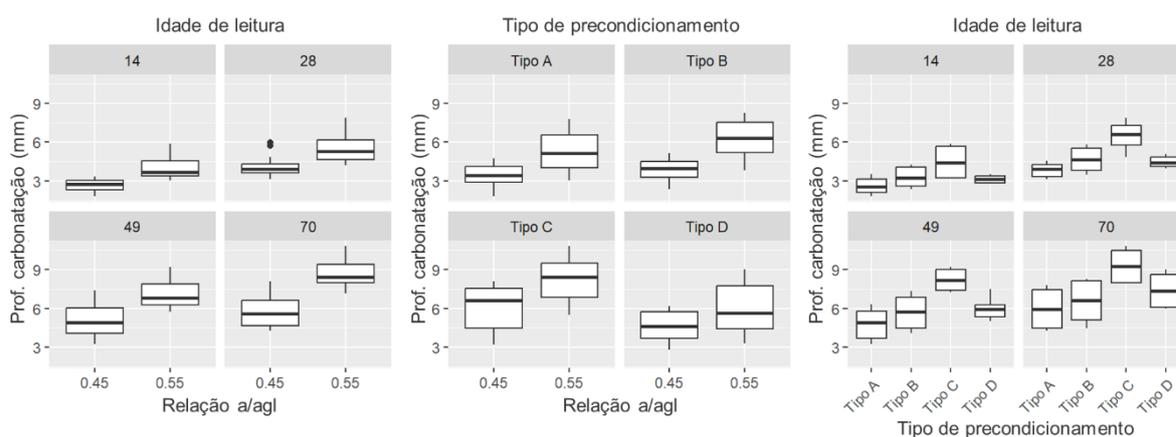


Figura 4.39 - *Boxplots* de profundidade de carbonatação (estudo do condicionamento) para interação entre as variáveis

Na análise da interação entre os fatores, verificam-se os mesmos pontos avaliados na análise dos fatores isolados. Há um aumento da profundidade de carbonatação com o aumento da relação a/agl para todas as idades e tipos de condicionamento. Os tipos de condicionamento A e C apresentam os menores e maiores valores dessa variável, respectivamente. Também se observa um aumento da espessura carbonatada com o tempo, independentemente de qualquer outro fator.

A Tabela 4.14 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo estatístico adotado para os resultados de profundidade de carbonatação. Verifica-se que todas as variáveis e interações entre elas são significativas a 5% de significância para explicar os valores obtidos. Como é apresentado no Apêndice B, os pressupostos de normalidade e homocedasticidade dos resíduos são válidos para o modelo adotado.

Tabela 4.14 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de profundidade de carbonatação (estudo do condicionamento)

Variável	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Relação a/agl	1	89.650	89.650	829.898	<0.001
Tipo de condicionamento	3	101.845	33.948	314.263	<0.001
Idade da leitura	3	204.584	68.195	631.288	<0.001
Relação a/agl e tipo acond. ¹	3	3.302	1.101	10.189	<0.001
Relação a/agl e idade ¹	3	8.476	2.825	26.155	<0.001
Tipo acond. e idade ¹	9	7.436	0.826	7.648	<0.001
Resíduo	73	7.886	0.108		

¹ Interação entre as variáveis

As comparações múltiplas entre os níveis dos fatores realizadas conforme o teste de Tukey são apresentadas no Apêndice C. Confirma-se que o aumento da relação a/agl causa um aumento na espessura carbonatada e verifica-se que todas as comparações entre as idades são significativas, confirmando o crescimento da profundidade de carbonatação com o tempo. Verifica-se, também, que, com exceção dos tipos de condicionamento B e D, todos os demais pares apresentaram-se estatisticamente diferentes (a 5% de significância).

4.8.1.3 Acompanhamento da variação de massa após carbonatação

Por meio das pesagens dos CPs realizadas em todas as etapas do ensaio, foi feito um acompanhamento das variações de massa das amostras ao longo do processo de carbonatação, utilizando a Equação 3.8. Esse parâmetro representa a relação entre a soma da massa de água presente no CP e do CO₂ incorporado ao material em cada idade do processo de carbonatação, com a massa total de água existente no CP saturado. Apesar de não indicar diretamente o teor de saturação dos poros das amostras em cada idade, devido a massa de CO₂ incorporada durante a carbonatação, esse valor é um bom indicador das variações de umidade ao longo do processo. Os resultados obtidos para os traços T 0,55 - 0/0 e T 0,45 - 0/0 são mostrados nas Figuras 4.40 e 4.41, respectivamente.

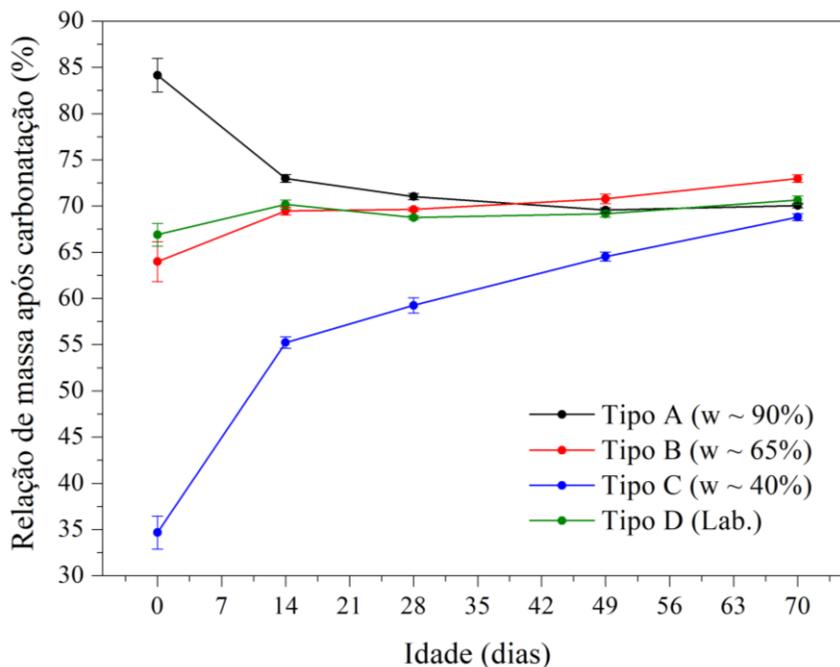


Figura 4.40 - Acompanhamento da variação de massa dos CPs do traço T 0,55 - 0/0 ao longo do ensaio de carbonatação

As curvas obtidas indicam que as variações de massa se devem, de forma mais significativa, às mudanças na quantidade de água nas amostras do que ao CO₂ incorporado durante o processo. Observa-se que os CPs submetidos ao condicionamento do Tipo A iniciam o ensaio de carbonatação acelerada com teor de saturação dos poros acima da umidade interna da câmara ($65 \pm 5\%$), enquanto os CPs submetidos ao processo do Tipo C iniciam o ensaio com o teor de saturação dos poros abaixo desse valor. Já os CPs submetidos ao condicionamento dos Tipos B e D, iniciam o ensaio com teores de saturação dos poros bem próximos à umidade interna da câmara. Tais resultados estão de acordo com o comportamento observado nas curvas de avanço da frente de carbonatação, já que as amostras mais saturadas apresentaram maior resistência ao avanço do CO₂ através do seu sistema de poros.

Observa-se que os teores de saturação dos poros das amostras ao longo do ensaio convergem para um valor próximo de 70%, sendo que o tipo de condicionamento influencia no tempo necessário para que esse equilíbrio seja atingido. Essas variações de umidade podem impactar na velocidade de avanço da frente de carbonatação durante o ensaio. A adoção de um processo de condicionamento onde as amostras são levadas a um teor de saturação próximo à umidade interna da câmara reduz tais variações e, conseqüentemente, pode minimizar os impactos nos resultados.

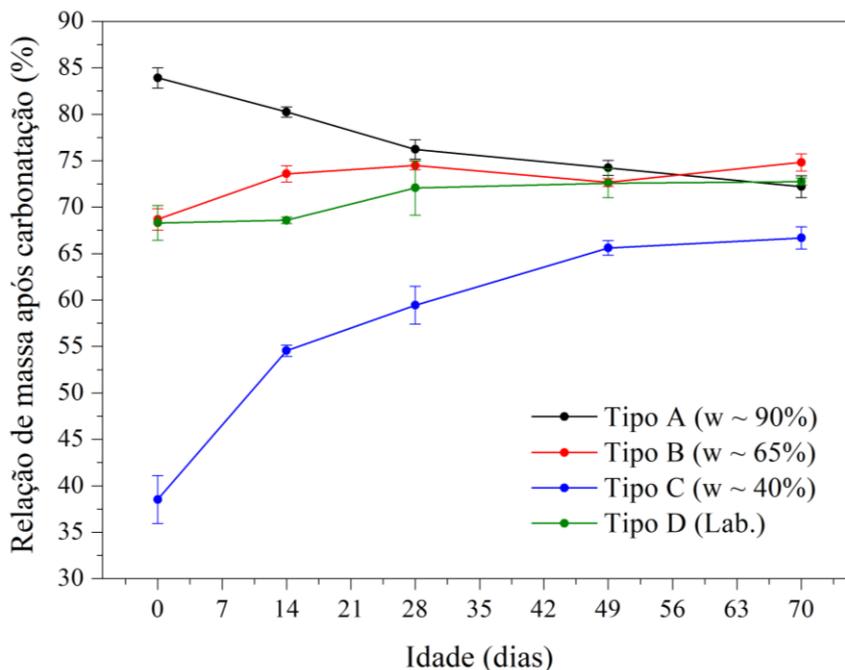


Figura 4.41 - Acompanhamento da variação de massa dos CPs do traço T 0,45 - 0/0 ao longo do ensaio de carbonatação

A estabilização do parâmetro de relação de massa considerado em um valor acima da umidade interna definida para a câmara pode estar relacionada com a massa de CO₂ incorporada durante o processo de carbonatação, já que as pesagens realizadas durante o ensaio e os cálculos realizados pela Equação 3.8 incluem essa parcela.

- Análise estatística dos resultados

Para realização das análises estatísticas dos resultados de variação de massa após carbonatação, considerou-se como fatores intervenientes a relação a/agl, o tipo de acondicionamento e a idade da leitura, além da interação entre esses fatores. Os *boxplots* para cada uma dessas variáveis são apresentados na Figura 4.42 e, para a interação entre elas, na Figura 4.43.

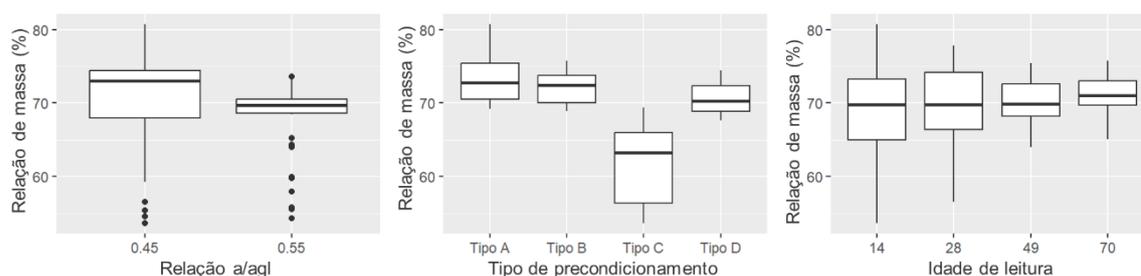


Figura 4.42 - *Boxplots* da relação de massa após carbonatação (estudo do acondicionamento) por variável

Na análise da influência de cada variável, observa-se que os tipos de condicionamento A, B e D apresentam comportamento similar, enquanto o tipo C apresenta a menor mediana da relação de massa após carbonatação, com uma distribuição assimétrica a esquerda, sugerindo que valores menores são mais frequentes para esse nível. Em relação ao fator idade de leitura, observa-se uma redução da variabilidade dos dados ao longo do tempo, indicando uma tendência de constância desse valor. Quanto ao fator relação a/agl, as medianas estão próximas e há *outliers* nos dois níveis.

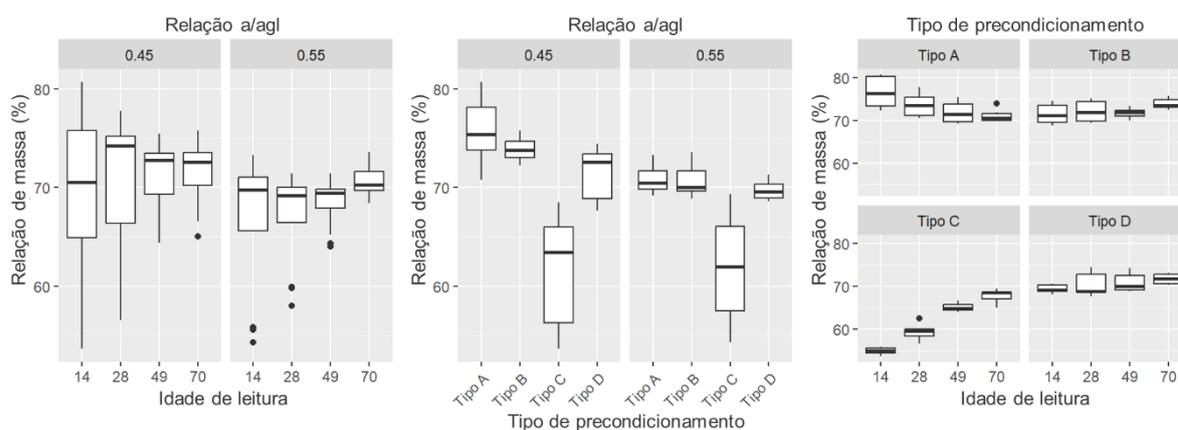


Figura 4.43 - *Boxplots* da relação de massa após carbonatação (estudo do condicionamento) para interação entre as variáveis

Na análise da interação entre os fatores, observa-se que o comportamento dos dados ao longo do tempo é similar para as duas relações a/agl avaliadas. O condicionamento do tipo C apresenta os menores valores de relação de massa após carbonatação em comparação com os demais tipos, para as duas relações a/agl. Em relação a interação do fator tipo de condicionamento com idade de leitura, observa-se uma alteração de comportamento. A relação de massa para o processo tipo A apresenta uma redução com o tempo, enquanto para o tipo C é observado um aumento. Já os tipos B e D exibem uma tendência similar de permanecerem constantes com o avanço do tempo.

A Tabela 4.15 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo estatístico adotado para os resultados de relação de massa após carbonatação. Verifica-se que todos os fatores e as interações entre eles são significativos a 5% de significância para explicar os valores obtidos. Para o modelo adotado, a suposição de normalidade é válida e há homogeneidade de variância dos resíduos, como é mostrado no Apêndice B.

Tabela 4.15 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de relação de massa após carbonatação (estudo do condicionamento)

Variável	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Relação a/agl	1	133.384	133.384	68.075	<0.001
Tipo de condicionamento	3	2003.425	667.808	340.826	<0.001
Idade da leitura	3	123.256	41.085	20.969	<0.001
Relação a/agl e tipo precond. ¹	3	87.158	29.053	14.828	<0.001
Relação a/agl e idade ¹	3	18.412	6.137	3.132	0.031
Tipo precond. e idade ¹	9	620.105	68.901	35.164	<0.001
Resíduo	73	143.035	1.959		

¹ Interação entre as variáveis

As comparações múltiplas entre os níveis dos fatores realizadas conforme o teste de Tukey são apresentadas no Apêndice C. Confirmam-se as diferenças existentes entre os tipos de condicionamento avaliados. Há uma interação significativa entre a idade de leitura e o tipo de condicionamento, confirmando a tendência de redução da relação de massa para o processo do tipo A, de aumento para o tipo C e de constância para os tipos B e D.

4.8.2 Avaliação da influência da sílica ativa e nanosílica

Para avaliação da influência da incorporação de sílica ativa e nanosílica na composição das misturas, foi feito o acompanhamento da carbonatação em oito idades entre 0 e 175 dias de permanência na câmara.

4.8.2.1 Medições de pH

As Figuras 4.44 a 4.46 apresentam os resultados médios obtidos nas medições de pH externo e interno dos CPs em cada uma das idades de avaliação.

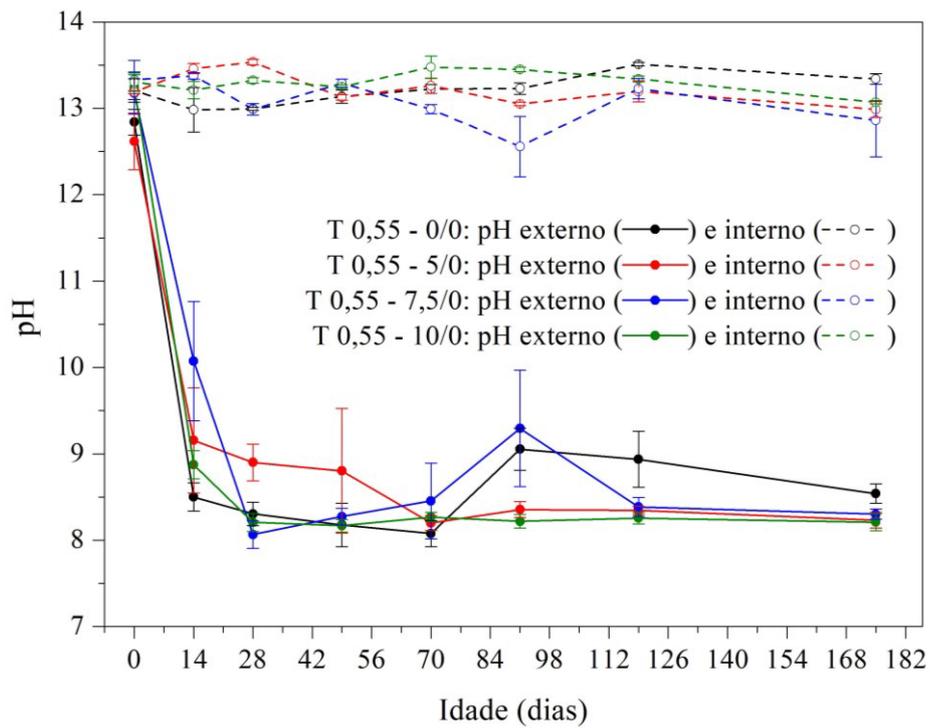


Figura 4.44 - Valores médios de pH externo e interno após carbonatação dos CPs dos traços T 0,55 - 0/0, T 0,55 - 5/0, T 0,55 - 7,5/0, T 0,55 - 10/0

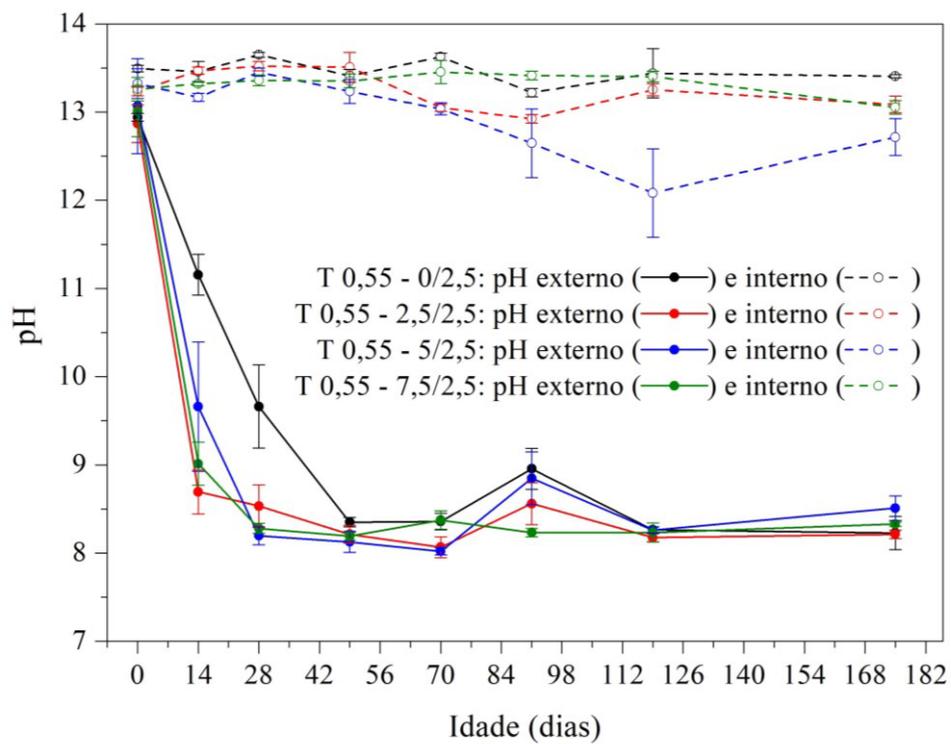


Figura 4.45 - Valores médios de pH externo e interno após carbonatação dos CPs dos traços T 0,55 - 0/2,5, T 0,55 - 2,5/2,5, T 0,55 - 5/2,5, T 0,55 - 7,5/2,5

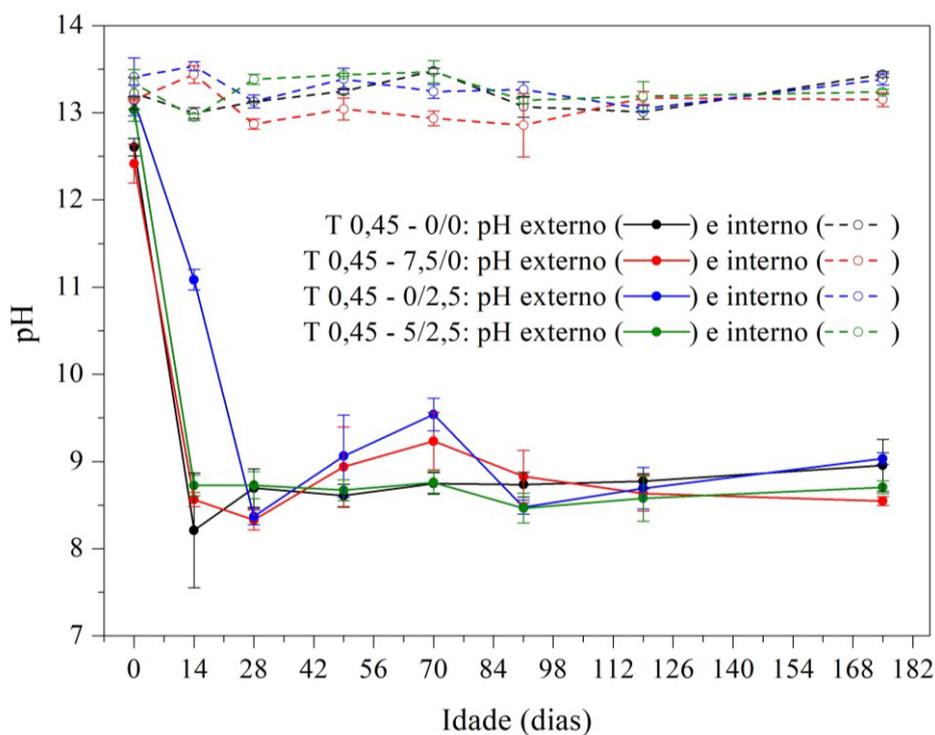


Figura 4.46 - Valores médios de pH externo e interno após carbonatação dos CPs dos traços T 0,45 - 0/0, T 0,45 - 7,5/0, T 0,45 - 0/2,5, T 0,45 - 5/2,5

Observa-se que a variação dos valores de pH externo e interno ao longo do ensaio de carbonatação apresenta comportamento semelhante para todos os traços avaliados. A presença de sílica ativa e/ou nanosílica ou a relação a/agl da mistura não provoca alterações nos valores de pH medidos ao longo do ensaio.

Mesmo que não tenha sido notável alguma diferença entre os traços avaliados, os resultados obtidos revelam os efeitos da carbonatação no material. Já nas primeiras idades avaliadas, o pH é reduzido para valores próximos de 9 e se mantém quase constantes nas leituras subsequentes, indicando que as faces externas foram completamente carbonatadas no primeiro período de exposição ao CO₂. Já os valores de pH interno, com exceção de algumas leituras em idades mais avançadas, mantiveram-se próximos de 13, indicando que a frente de carbonatação não atingiu o ponto central dos CPs (onde a leitura foi realizada), preservando a alcalinidade inicial do material.

- *Análise estatística dos resultados*

Para realização das análises estatísticas dos resultados de pH externo e interno, considerou-se como fatores intervenientes a relação a/agl, a presença de sílica ativa ou de nanosílica na composição dos traços e a idade de leitura, bem como as interações entre eles.

pH externo

Os *boxplots* para cada um dos fatores intervenientes nos resultados de pH externo são apresentados na Figura 4.47 e, para a interação entre eles, na Figura 4.48.

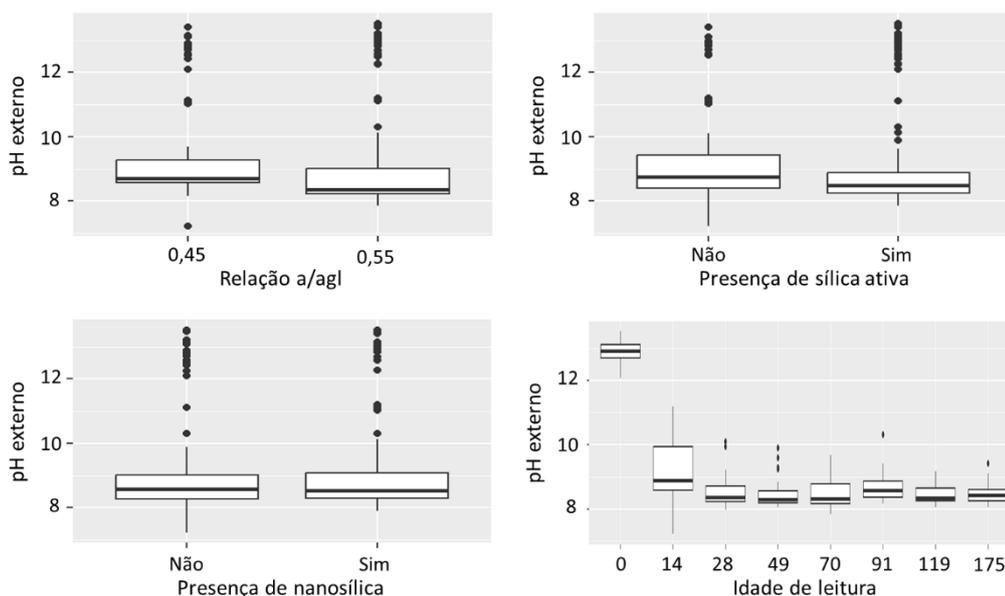


Figura 4.47 - *Boxplots* de pH externo (estudo das adições) por variável

Com exceção do fator idade de leitura, observa-se que os fatores relação a/agl, presença de sílica ativa ou de nanosílica não geram alterações relevantes entre seus níveis: medianas próximas, variabilidade baixa e presença de *outliers* acima do terceiro quartil. Quanto ao tempo, observa-se valores de pH inicialmente mais elevados, com queda aos 14 dias e pequenas variações a partir de 28 dias. Nota-se, também, uma redução da variabilidade dos dados nas idades mais avançadas. Nas interações entre as variáveis, são observados os mesmos pontos citados.

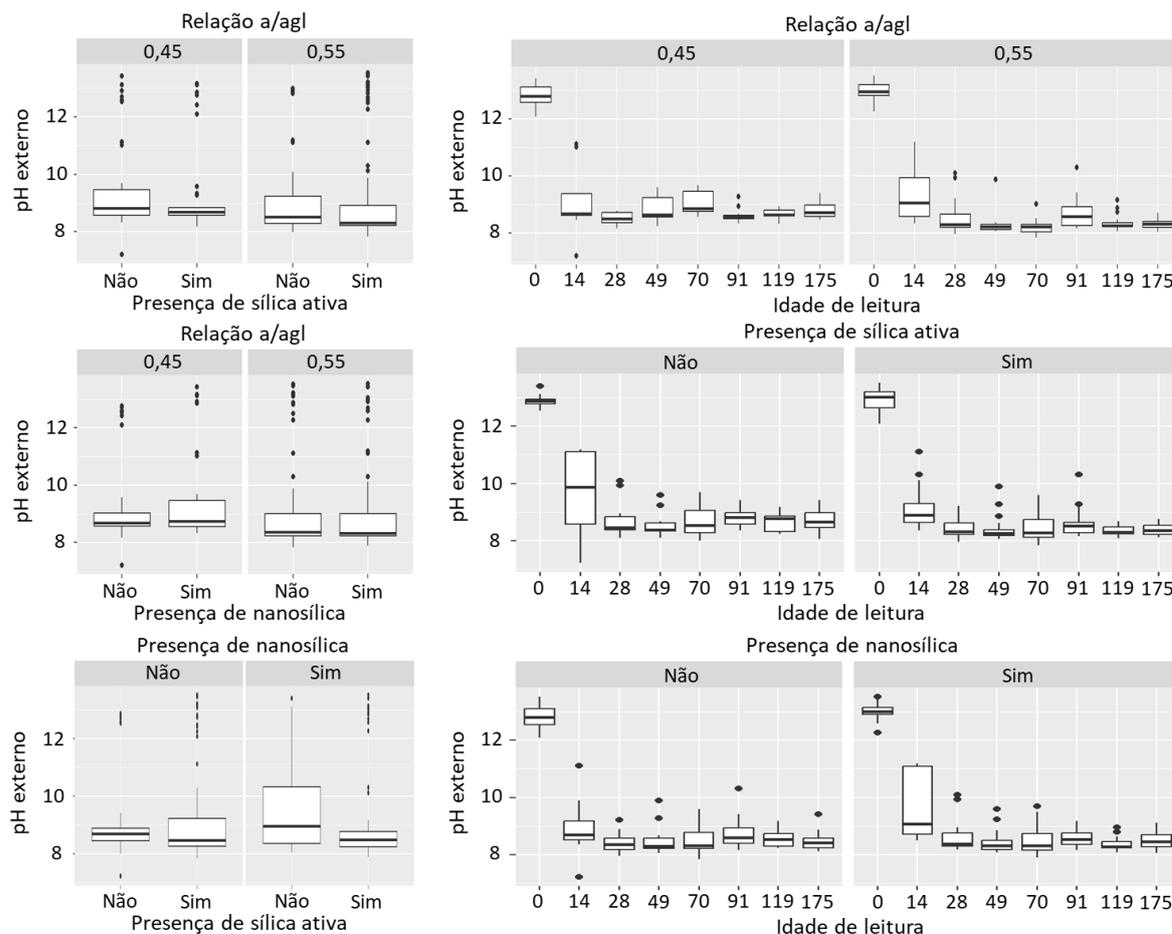


Figura 4.48 - *Boxplots* de pH externo (estudo das adições) para interação entre as variáveis

A Tabela 4.16 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo estatístico adotado para os resultados de pH externo. Verifica-se que apenas a interação entre os fatores relação a/agl e presença de sílica ativa não foi significativa a 5% de significância para explicar os valores de pH externo. Todos os demais fatores e interações apresentam significância. Para o modelo adotado, a suposição da normalidade é validada pelo TCL e, nos níveis dos fatores, é possível observar uma variância constante dos resíduos em torno zero, como é apresentado no Apêndice B.

As comparações múltiplas entre os níveis dos fatores realizadas conforme o teste de Tukey são apresentadas no Apêndice C. Observa-se que as comparações mais significativas estão relacionadas às idades de 0 e 14 dias, confirmando que o pH externo nas duas primeiras idades de leitura é mais elevado e que, a partir da leitura feita aos 28 dias, os valores permanecem constantes.

Tabela 4.16 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de pH externo (estudo das adições)

Variável	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Relação a/agl	1	2.922	2.922	15.059	<0.001
Presença de sílica ativa	1	3.186	3.186	16.42	<0.001
Presença de nanosílica	1	0.884	0.884	4.555	0.034
Idade de leitura	7	598.055	85.436	440.321	<0.001
Relação a/agl e sílica ativa ¹	1	0.002	0.002	0.009	0.924
Relação a/agl e nanosílica ¹	1	0.854	0.854	4.4	0.037
Relação a/agl e idade ¹	7	8.478	1.211	6.242	<0.001
Sílica ativa e nanosílica ¹	1	3.991	3.991	20.567	<0.001
Sílica ativa e idade ¹	7	3.269	0.467	2.406	0.021
Nanosílica e idade ¹	7	6.585	0.941	4.848	<0.001
Resíduo	253	49.090	0.194		

¹ Interação entre as variáveis

pH interno

Os *boxplots* para cada um dos fatores intervenientes nos resultados de pH interno são apresentados na Figura 4.49 e, para a interação entre eles, na Figura 4.50.

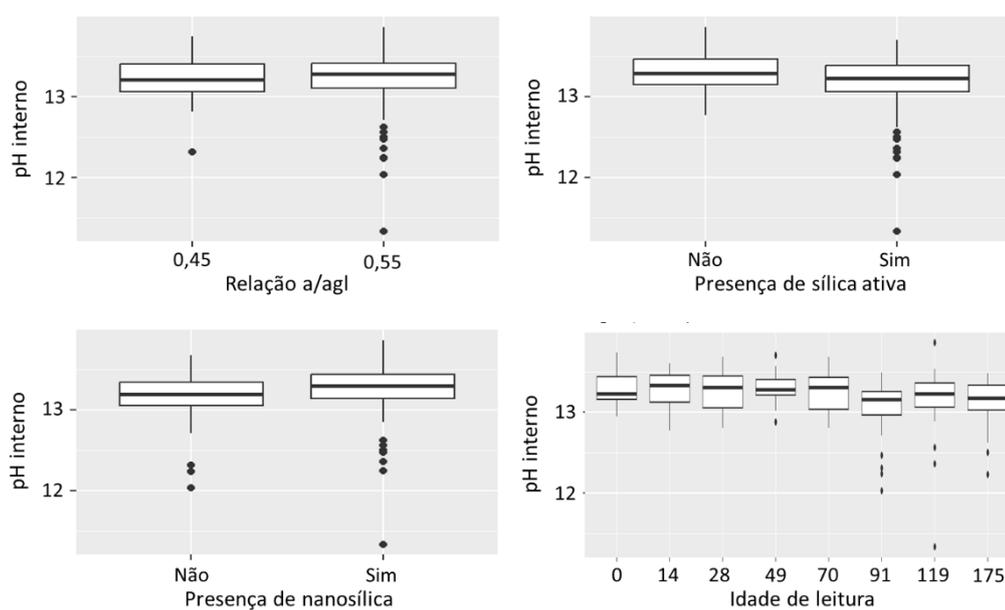


Figura 4.49 - *Boxplots* de pH interno (estudo das adições) por variável

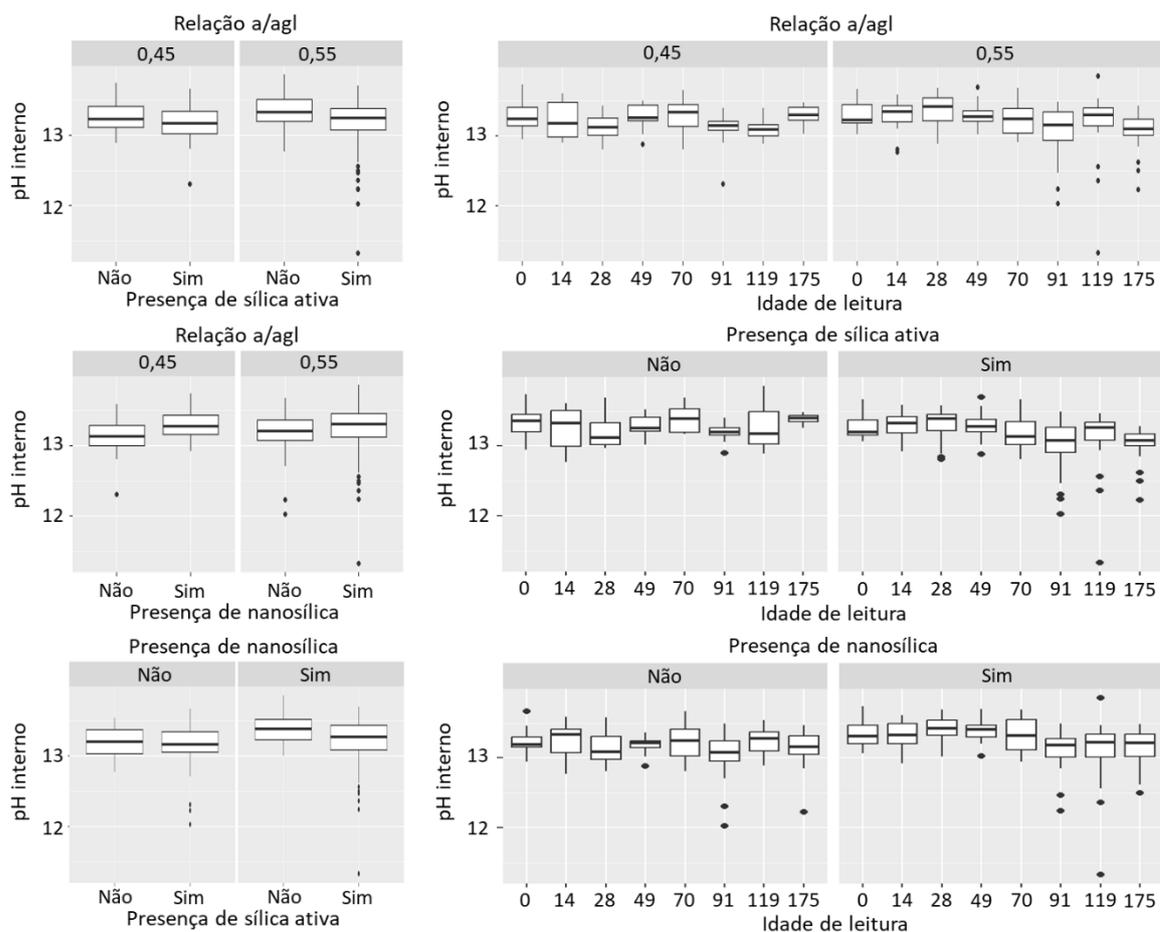


Figura 4.50 - *Boxplots* de pH interno (estudo das adições) para interação entre as variáveis

Avaliando os valores das medianas em cada gráfico, observa-se que nenhum fator avaliado gera alterações significativas nos resultados de pH interno. Nas medições em idades mais avançadas, observa-se o surgimento de alguns *outliers* abaixo dos primeiros quartis, indicando a presença de alguns valores de pH interno mais baixos nessas idades. Os gráficos das interações entre os fatores não apresentam observações diferentes das que foram feitas na análise dos fatores isolados.

A Tabela 4.17 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo estatístico adotado para os resultados de pH externo. Verifica-se que os fatores isolados presença de sílica ativa ou de nanosílica e idade de leitura, ou a interação dos fatores relação a/agl com idade de leitura, presença de sílica ativa com presença de nanosílica e presença de nanosílica com idade de leitura são significativos a 5% de significância para explicar os valores de pH interno. Para o modelo adotado, a suposição da normalidade é validada pelo TCL e há homogeneidade de variância dos resíduos, como é apresentado no Apêndice B.

Tabela 4.17 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de pH interno (estudo das adições)

Variável	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Relação a/agl	1	0.015	0.015	0.239	0.625
Presença de sílica ativa	1	0.804	0.804	12.477	<0.001
Presença de nanosílica	1	0.476	0.476	7.39	0.007
Idade de leitura	7	1.840	0.263	4.079	<0.001
Relação a/agl e sílica ativa ¹	1	0.062	0.062	0.958	0.329
Relação a/agl e nanosílica ¹	1	0.153	0.153	2.371	0.125
Relação a/agl e idade ¹	7	0.951	0.136	2.108	0.043
Sílica ativa e nanosílica ¹	1	0.266	0.266	4.128	0.043
Sílica ativa e idade ¹	7	0.885	0.126	1.962	0.061
Nanosílica e idade ¹	7	1.120	0.160	2.484	0.018
Resíduo	253	16.301	0.064		

¹ Interação entre as variáveis

As comparações múltiplas entre os níveis dos fatores realizadas conforme o teste de Tukey são apresentadas no Apêndice C. Apesar de indicar significância nas comparações, as variações nos valores de pH interno obtidas nessas comparações são pequenas (considerando a precisão do equipamento utilizado nas medições). Observa-se que todos os valores tendem a ficar próximos de 13.

4.8.2.2 Acompanhamento da frente de carbonatação

O avanço da frente de carbonatação também foi avaliado por meio da espessura carbonatada em cada idade, através da aspensão de fenolftaleína e medições no *software ImageJ*. As Figuras 4.51 a 4.53 apresentam fotos da frente de carbonatação nos CPs em cada uma das idades e traços avaliados. Nas Figuras 4.54 a 4.56, apresenta-se os resultados obtidos e as curvas de regressão traçadas segundo o modelo de avanço da carbonatação descrito na Equação 2.10. Já os parâmetros obtidos nas regressões são mostrados na Tabela 4.18.

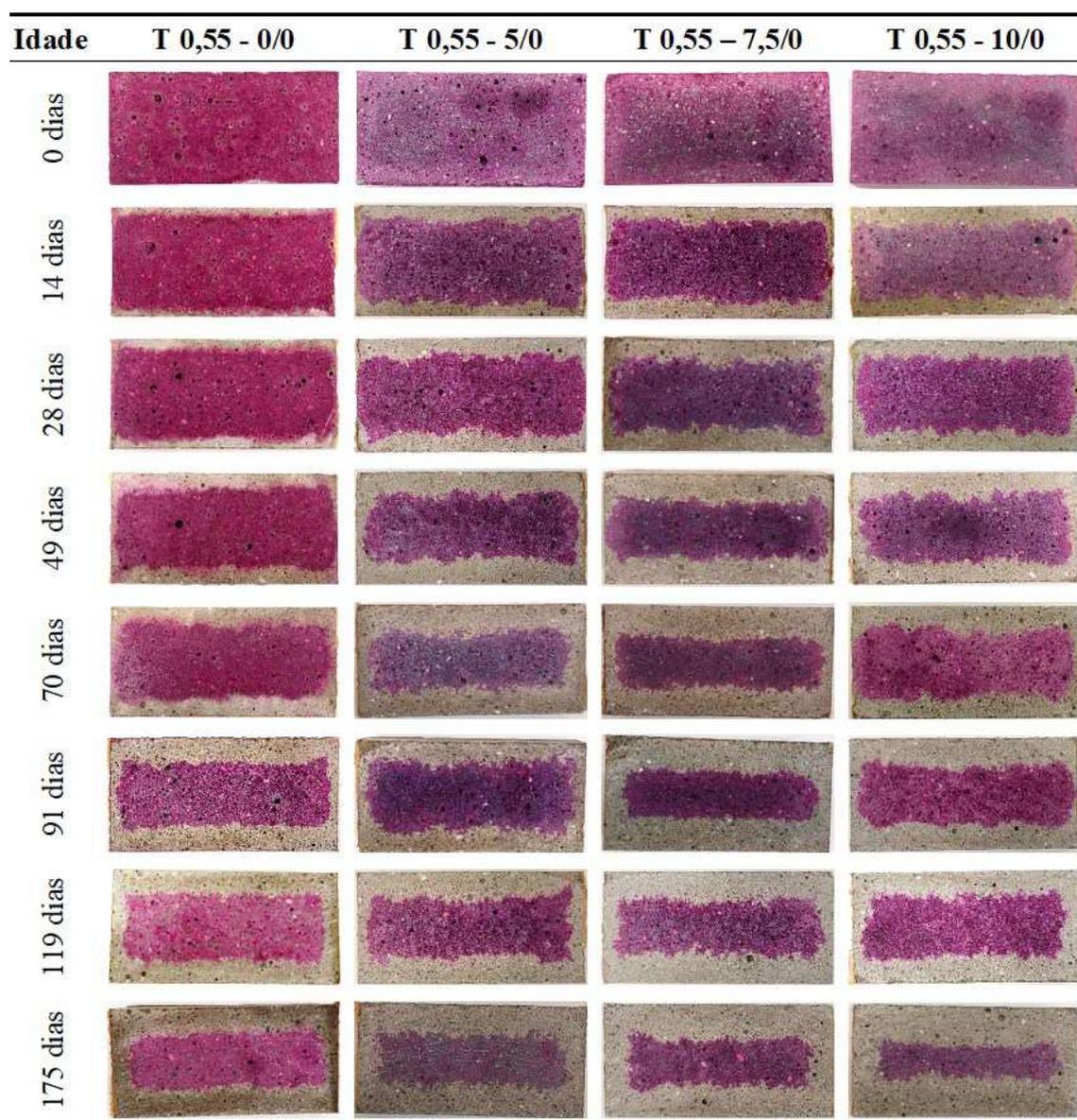


Figura 4.51 - Fotos do avanço da frente de carbonatação dos CPs dos traços T 0,55 - 0/0, T 0,55 - 5/0, T 0,55 - 7,5/0, T 0,55 - 10/0

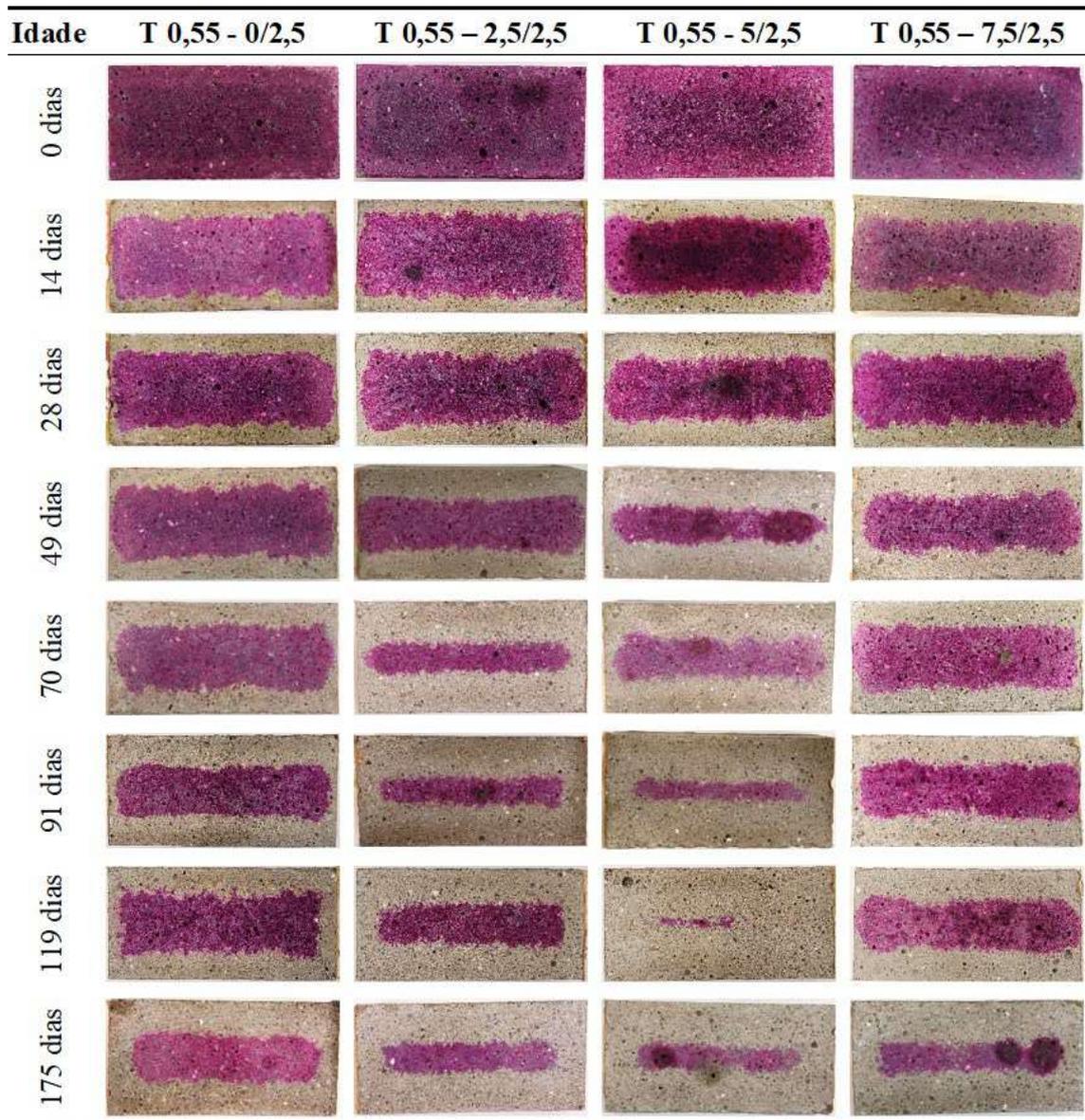


Figura 4.52 - Fotos do avanço da frente de carbonatação dos CPs dos traços T 0,55 - 0/2,5, T 0,55 - 2,5/2,5, T 0,55 - 5/2,5, T 0,55 - 7,5/2,5

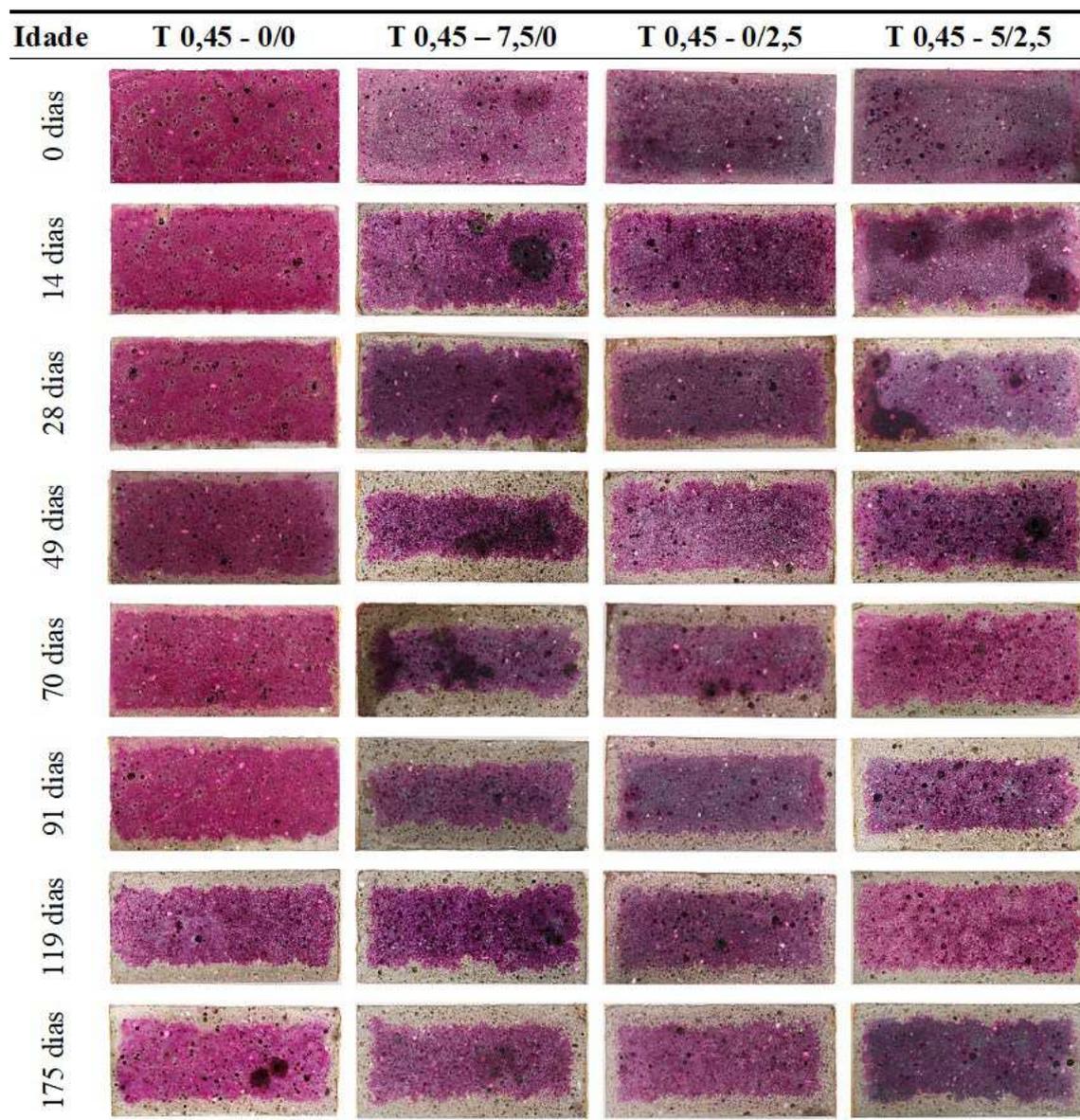


Figura 4.53 - Fotos do avanço da frente de carbonatação dos CPs dos traços T 0,45 - 0/0, T 0,45 - 7,5/0, T 0,45 - 0/2,5, T 0,45 - 5/2,5

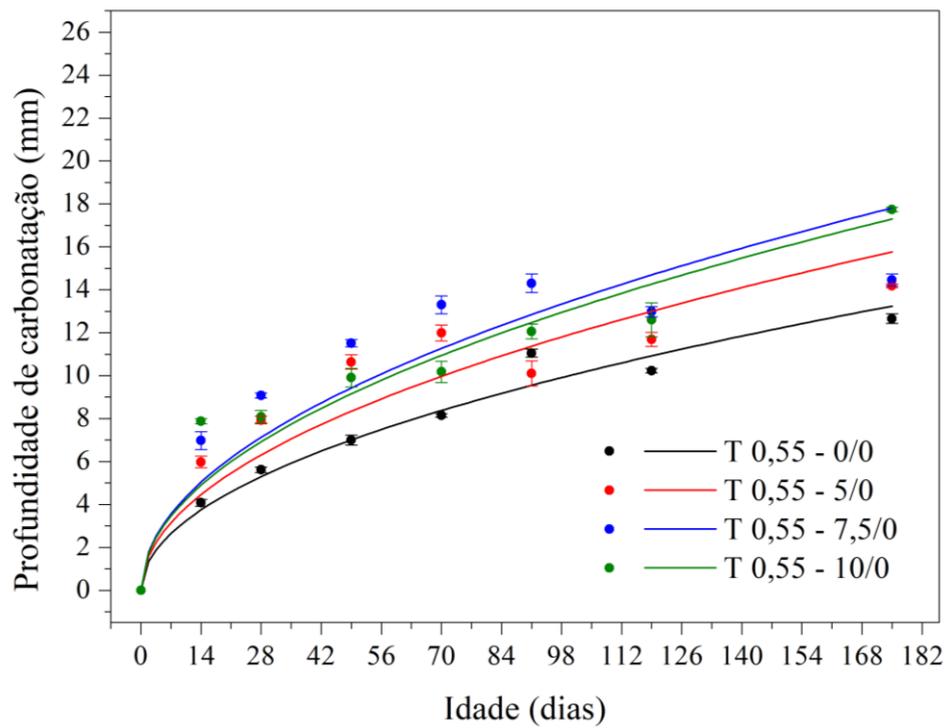


Figura 4.54 - Avanço da frente de carbonatação para os CPs dos traços T 0,55 - 0/0, T 0,55 - 5/0, T 0,55 - 7,5/0, T 0,55 - 10/0

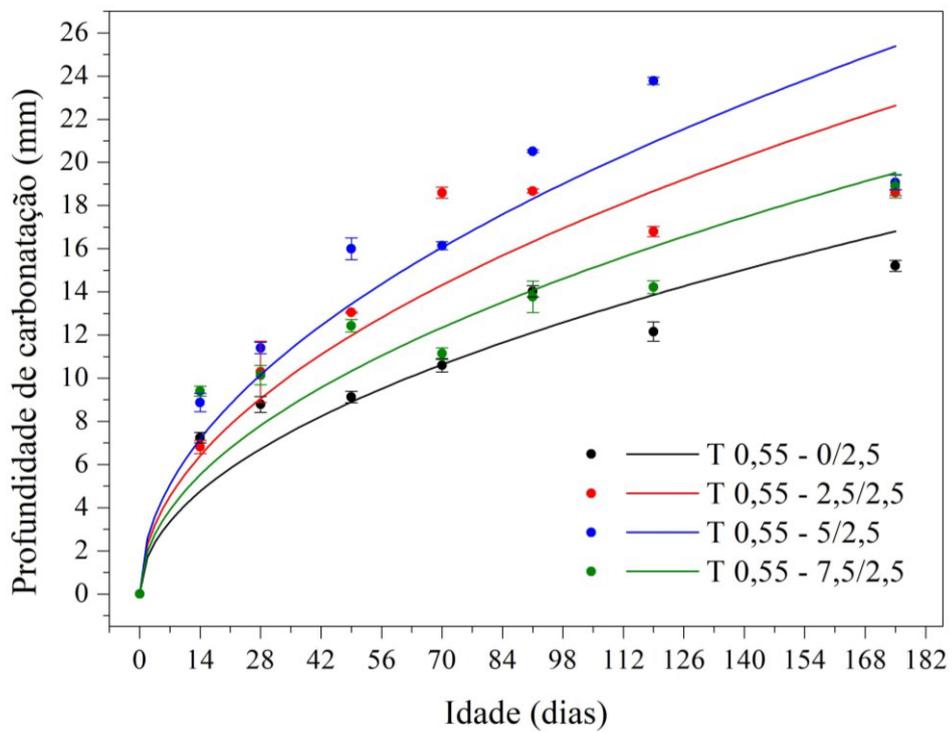


Figura 4.55 - Avanço da frente de carbonatação para os CPs dos traços T 0,55 - 0/2,5, T 0,55 - 2,5/2,5, T 0,55 - 5/2,5, T 0,55 - 7,5/2,5

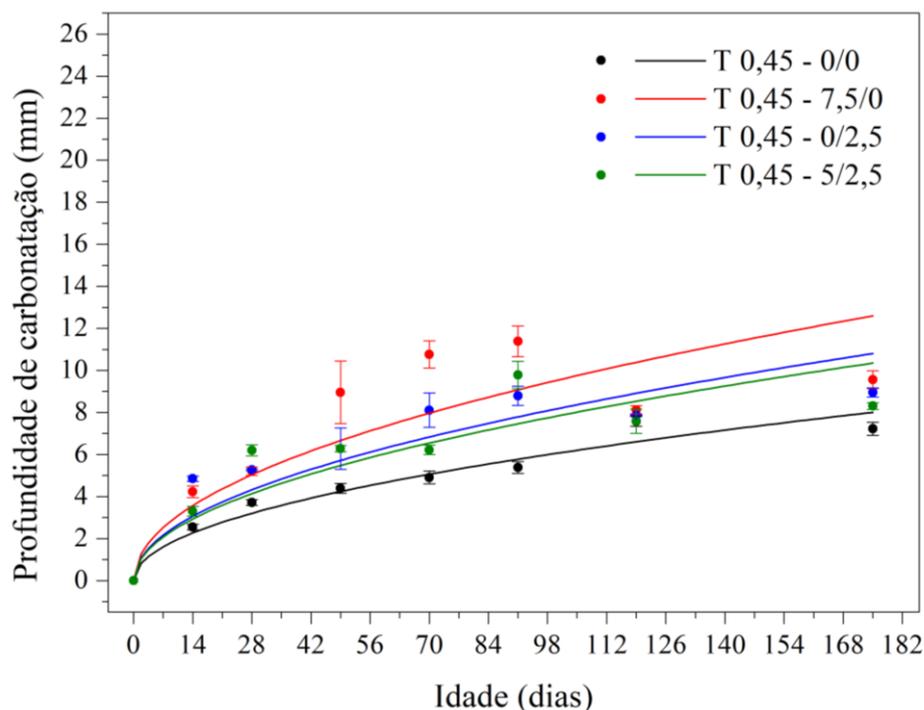


Figura 4.56 - Avanço da frente de carbonatação para os CPs dos traços T 0,45 - 0/0, T 0,45 - 7,5/0, T 0,45 - 0/2,5, T 0,45 - 5/2,5

Tabela 4.18 - Parâmetros obtidos na regressão dos valores de profundidade da frente de carbonatação (estudo das adições)

Traço	k (mm.dia ^{-0,5})	Modelo	R ²
T 0,55 - 0/0	1,00096	$X_c(t) = 1,00096 \cdot \sqrt{t}$	0,97197
T 0,55 - 5/0	1,19168	$X_c(t) = 1,19168 \cdot \sqrt{t}$	0,85459
T 0,55 - 7,5/0	1,34659	$X_c(t) = 1,34659 \cdot \sqrt{t}$	0,80939
T 0,55 - 10/0	1,30763	$X_c(t) = 1,30763 \cdot \sqrt{t}$	0,91848
T 0,55 - 0/2,5	1,27045	$X_c(t) = 1,27045 \cdot \sqrt{t}$	0,87516
T 0,55 - 2,5/2,5	1,71125	$X_c(t) = 1,71125 \cdot \sqrt{t}$	0,85639
T 0,55 - 5/2,5	1,91915	$X_c(t) = 1,91915 \cdot \sqrt{t}$	0,84045
T 0,55 - 7,5/2,5	1,47550	$X_c(t) = 1,47550 \cdot \sqrt{t}$	0,85277
T 0,45 - 0/0	0,60523	$X_c(t) = 0,60523 \cdot \sqrt{t}$	0,95070
T 0,45 - 7,5/0	0,95184	$X_c(t) = 0,95184 \cdot \sqrt{t}$	0,68196
T 0,45 - 0/2,5	0,81664	$X_c(t) = 0,81664 \cdot \sqrt{t}$	0,81247
T 0,45 - 5/2,5	0,78221	$X_c(t) = 0,78221 \cdot \sqrt{t}$	0,76261

Os resultados mostram que, apesar da redução da porosidade dos materiais observada nos ensaios de caracterização realizados, a utilização de sílica ativa e nanosílica aumenta a taxa de carbonatação dos compósitos cimentícios em comparação com os traços sem essas adições. Os maiores aumentos no coeficiente de carbonatação, k, para cada relação a/agl avaliada, foram observados no traço T 0,55 - 5/2,5, com um aumento de 91,7% em relação ao T 0,55 - 0/0, e no

traço T 0,45 – 7,5/0, com um aumento de 57,3% em relação ao T 0,45 - 0/0. Esses resultados podem ser justificados pela produção adicional de C-S-H devido às reações pozolânicas que ocorrem na presença dessas adições. Além do consumo da reserva alcalina do compósito nessas reações, que diminui a quantidade de hidróxidos disponíveis, a carbonatação do C-S-H causa fissuras por retração que facilitam a difusão do CO₂ para o interior do material, acelerando o processo de carbonatação, conforme discutido no item 2.4 (AUROY *et al.*, 2015; DUTZER *et al.*, 2019; KANGNI-FOLI *et al.*, 2021).

Nos traços T 0,55 - 10/0 e T 0,55 - 7,5/2,5, que apresentam os maiores teores de adições na composição, foi observada uma redução nos coeficientes de carbonatação em comparação com os outros traços que contêm menores teores de sílica ativa e nanosílica. É possível que nesses traços, a obstrução dos poros decorrente do melhor empacotamento das partículas e das reações pozolânicas desenvolvidas, tenha compensado a fissuração causada pela carbonatação do C-S-H, resultando em uma taxa de carbonatação menor nesses materiais.

Observa-se, ainda, que a inclusão de nanosílica na composição resultou em um efeito oposto para as duas relações a/agl avaliadas. Nos traços com relação a/agl igual a 0,55, a inclusão de nanosílica na mistura promoveu um aumento na velocidade de carbonatação das amostras em comparação àquelas que contêm apenas sílica ativa. Já nos traços com relação a/agl igual a 0,45, a incorporação de nanosílica na composição trouxe uma melhoria do desempenho dos materiais em relação ao uso isolado de sílica ativa. Comparando os coeficientes de carbonatação dos traços com um total de 7,5% de adições, verifica-se que o traço T 0,55 - 5/2,5 teve um aumento de 42,5% em relação ao T 0,55 - 7,5/0, enquanto o traço T 0,45 - 5/2,5 apresentou uma redução de 17,8% em relação ao T 0,45 - 7,5/0. Tal comportamento se assemelha ao que foi observado nos resultados de resistência à compressão e resistividade elétrica, onde a incorporação de nanosílica promoveu uma melhoria do desempenho apenas para a relação a/agl igual a 0,45. É possível que o refinamento dos poros causado pela nanosílica tenha levado ao fechamento de alguns poros para os traços com relação a/agl igual a 0,45, o que possivelmente não aconteceu para os traços de relação a/agl 0,55, justificando o comportamento mais expressivo dessa adição observado para a relação a/agl mais baixa.

A relação a/agl da composição também tem influência significativa nos resultados obtidos. Em todos os traços com relação a/agl igual a 0,45, os coeficientes de carbonatação foram inferiores aos dos traços com relação a/agl igual a 0,55. Comparando os traços sem adição (T 0,55 - 0/0 e

T 0,45 - 0/0), observa-se que o coeficiente do traço com menor relação a/agl é 39,5% menor que o do traço com maior quantidade de água. A adição de menor quantidade de água na mistura resulta em um material menos poroso e permeável, como mostram os itens 4.3 e 4.6, com maior dificuldade para difusão do CO₂, e, conseqüentemente, com menor velocidade de avanço da frente de carbonatação.

Por fim, os maiores valores de coeficientes de determinação (R²) foram obtidos para os traços sem adições (T 0,55 - 0/0 e T 0,45 - 0/0). Segundo Dutzer *et al.* (2019) e conforme observa-se na Equação 2.10, o coeficiente de carbonatação, k, do modelo empregado nessas regressões assume que o coeficiente de difusão do material se mantém constante ao longo da região carbonatada, o que acaba sendo contraditório com as próprias alterações que a carbonatação provoca no material. Além disso, o modelo também faz considerações a respeito da forma do C-S-H presente na matriz, o que pode ser inadequado dependendo da composição do cimento empregado na fabricação do material. Essas limitações podem explicar os menores valores de R² obtidos para os traços que contêm adições.

- Análise estatística dos resultados

Para realização das análises estatísticas dos resultados de profundidade de carbonatação, considerou-se como fatores intervenientes a relação a/agl, a presença de sílica ativa ou de nanosílica na composição dos traços e a idade de leitura, além da interação entre esses fatores. Os *boxplots* para cada uma dessas variáveis são apresentados na Figura 4.57 e, para a interação entre elas, na Figura 4.58.

Todos os fatores avaliados apresentam alguma influência nos valores de profundidade de carbonatação. O valor dessa variável aumenta com o aumento da relação a/agl, com a presença de sílica ativa ou nanosílica na composição e com o avanço do tempo. A interação entre os fatores não alterou os comportamentos observados na análise dos fatores isolados.

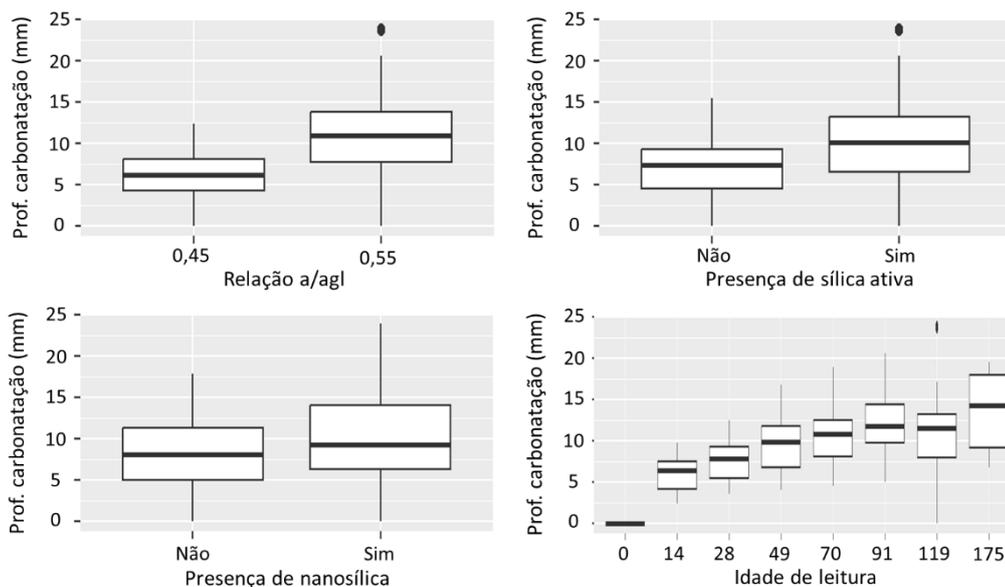


Figura 4.57 - *Boxplots* de profundidade de carbonatação (estudo das adições) por variável

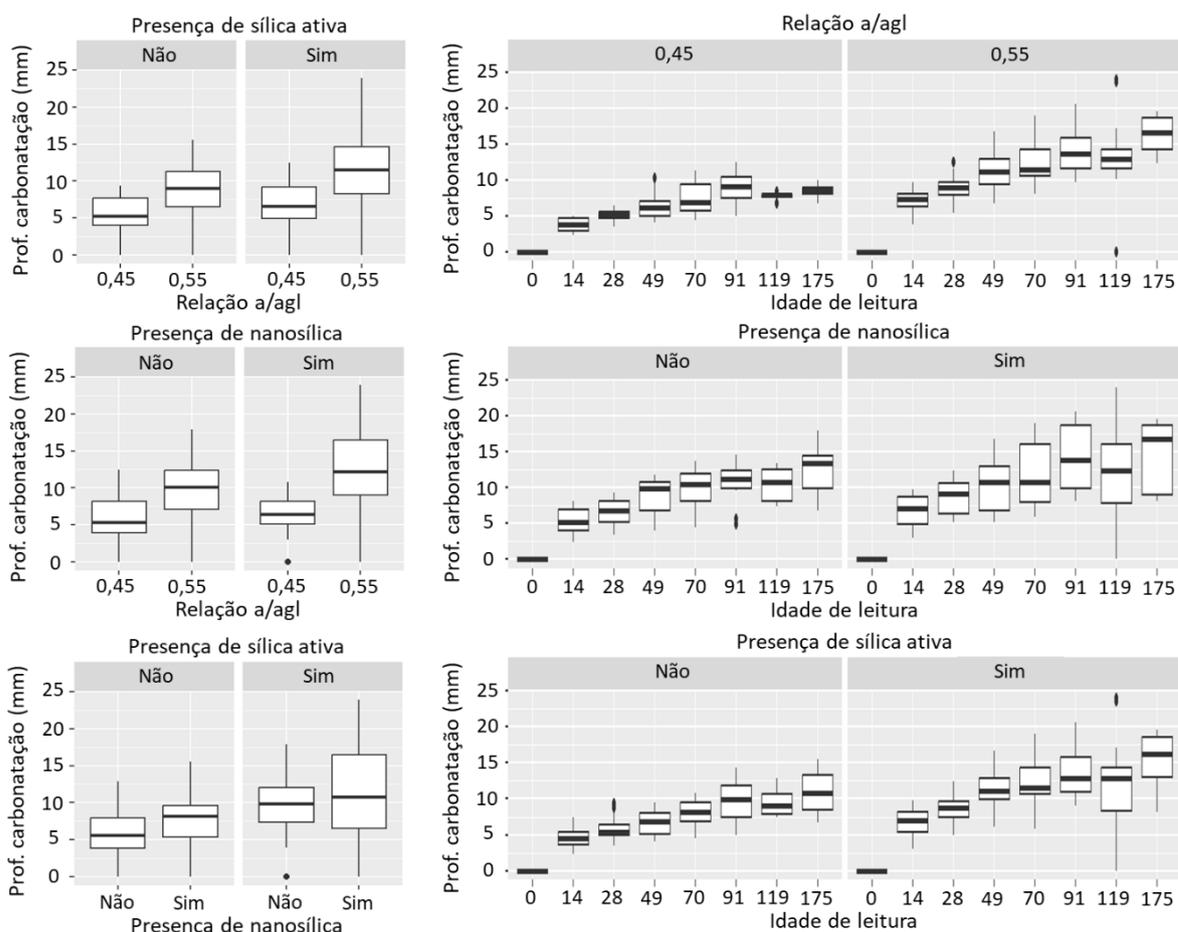


Figura 4.58 - *Boxplots* de profundidade de carbonatação (estudo das adições) para interação entre as variáveis

A Tabela 4.19 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo estatístico adotado para os resultados de profundidade de carbonatação. Verifica-se que todas as informações são

significativas no efeito da variável resposta. Para o modelo adotado, a suposição da normalidade é validada pelo TCL e, nos níveis dos fatores, é possível observar uma variância constante dos resíduos em torno zero, como é apresentado no Apêndice B, validando o pressuposto da homocedasticidade.

Tabela 4.19 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de profundidade de carbonatação (estudo das adições)

Variável	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Relação a/agl	1	1284.105	1284.105	376.023	<0.001
Presença de sílica ativa	1	260.173	260.173	76.186	<0.001
Presença de nanosílica	1	249.268	249.268	72.993	<0.001
Idade de leitura	7	4905.037	700.720	205.191	<0.001
Relação a/agl e sílica ativa ¹	1	27.570	27.570	8.073	0.005
Relação a/agl e nanosílica ¹	1	94.597	94.597	27.701	<0.001
Relação a/agl e idade ¹	7	283.038	40.434	11.84	<0.001
Sílica ativa e nanosílica ¹	1	13.421	13.421	3.93	0.049
Sílica ativa e idade ¹	7	68.454	9.779	2.864	0.007
Nanosílica e idade ¹	7	59.776	8.539	2.501	0.017
Resíduo	253	863.986	3.415		

¹ Interação entre as variáveis

As comparações múltiplas entre os níveis dos fatores realizadas conforme o teste de Tukey são apresentadas no Apêndice C. Verifica-se o aumento da profundidade de carbonatação devido ao aumento da relação a/agl ou à presença de sílica ativa ou nanosílica na composição. Além disso, quase todas as comparações entre pares de idades são significativamente diferentes, indicando um crescimento da espessura carbonatada com o tempo.

4.8.2.3 Acompanhamento da variação de massa após carbonatação

A partir das pesagens dos CPs realizadas em cada idade de avaliação, foi feito um acompanhamento das variações de massa das amostras ao longo do processo de carbonatação, utilizando a Equação 3.8. Esse parâmetro representa a relação entre a soma da massa de água presente no CP e do CO₂ incorporado ao material em cada idade do processo de carbonatação, com a massa total de água existente no CP saturado. Apesar de não indicar diretamente o teor de saturação dos poros das amostras em cada idade, devido a massa de CO₂ incorporada durante

a carbonatação, esse valor é um bom indicador das variações de umidade ao longo do processo. Os resultados são apresentados da Figura 4.59 a 4.61.

Observa-se que, para todos os traços avaliados, o teor de saturação inicial médio dos poros das amostras ficou próximo do valor da umidade interna definida para a câmara de carbonatação, igual a $(65 \pm 5) \%$. Com isso, conclui-se que o processo de condicionamento empregado atendeu os objetivos esperados para essa etapa, que era equilibrar o teor de saturação dos poros dos CPs com a umidade interna da câmara antes do período de exposição ao CO_2 , evitando que as trocas de vapor de água das amostras com o ambiente tivessem influência nos resultados.

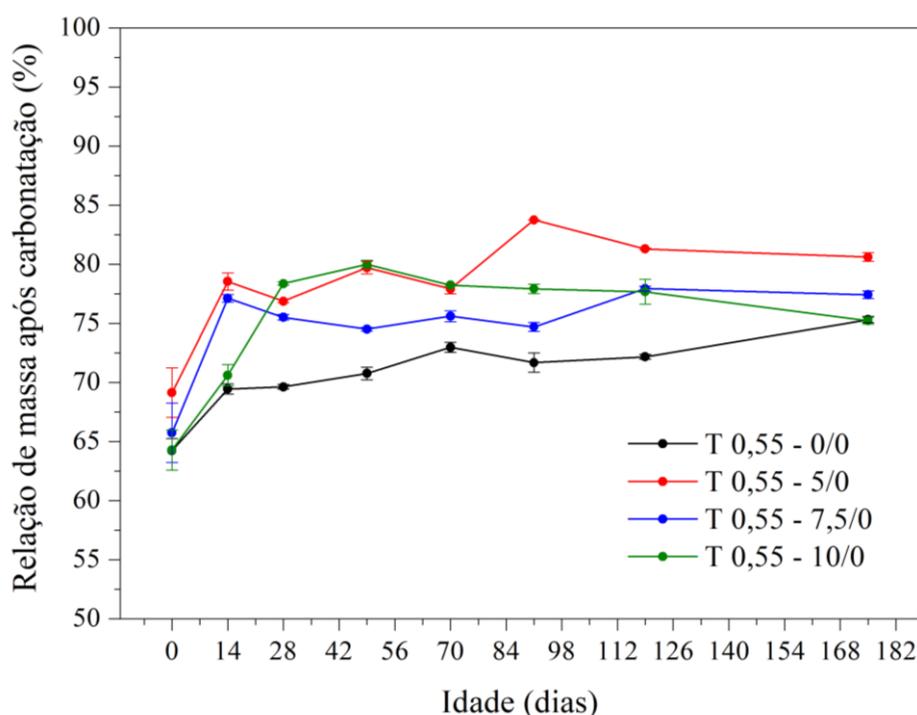


Figura 4.59 - Acompanhamento da variação de massa dos CPs dos traços T 0,55 - 0/0, T 0,55 - 5/0, T 0,55 - 7,5/0, T 0,55 - 10/0 ao longo do ensaio de carbonatação

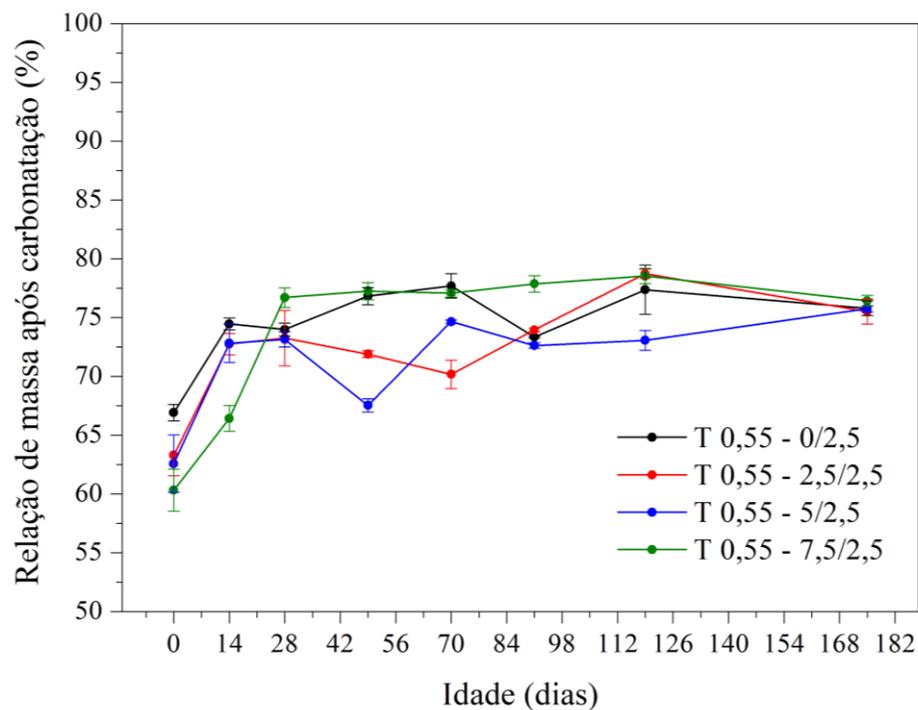


Figura 4.60 - Acompanhamento da variação de massa dos CPs dos traços T 0,55 - 0/2,5, T 0,55 - 2,5/2,5, T 0,55 - 5/2,5, T 0,55 - 7,5/2,5 ao longo do ensaio de carbonatação

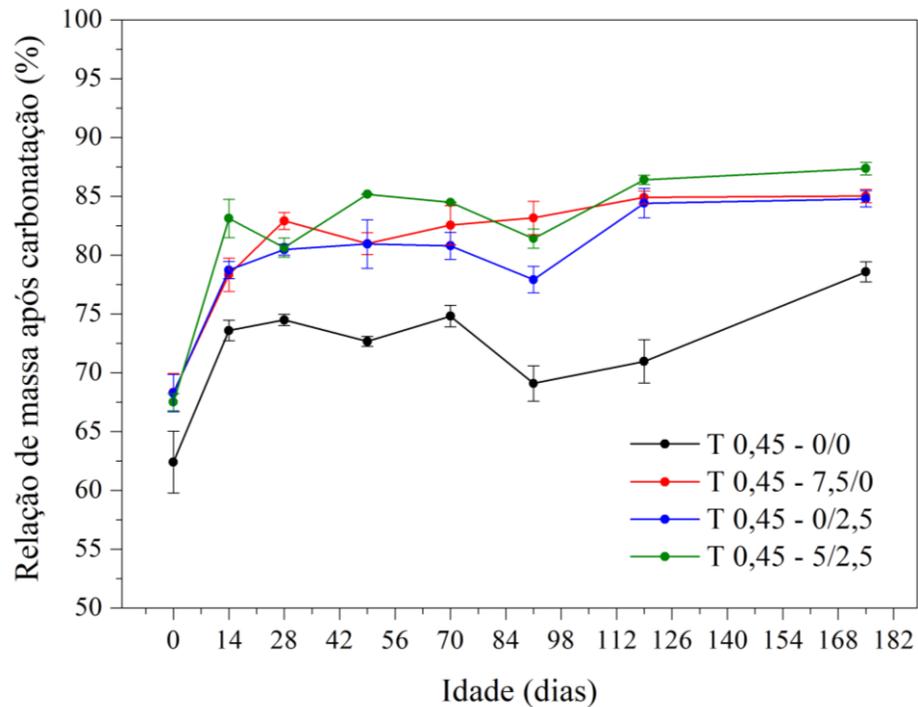


Figura 4.61 - Acompanhamento da variação de massa dos CPs dos traços T 0,45 - 0/0, T 0,45 - 7,5/0, T 0,45 - 0/2,5, T 0,45 - 5/2,5 ao longo do ensaio de carbonatação

Também é possível perceber uma tendência de estabilização do parâmetro de relação de massa dos CPs ao longo do ensaio, em valores um pouco acima do teor inicial de cada traço, indicando uma condição de equilíbrio com a câmara. A estabilização em valores acima da umidade interna da câmara de carbonatação pode estar relacionada com a massa de CO_2 incorporada durante o processo de carbonatação, já que as pesagens realizadas durante o ensaio e os cálculos realizados pela Equação 3.8 incluem essa parcela.

- *Análise estatística dos resultados*

Para realização das análises estatísticas dos resultados de variação de massa após carbonatação, considerou-se como fatores intervenientes a relação a/agl, a presença de sílica ativa ou de nanosílica na composição dos traços e a idade de leitura, além da interação entre esses fatores. Os *boxplots* para cada uma dessas variáveis são apresentados na Figura 4.62 e, para a interação entre elas, na Figura 4.63.

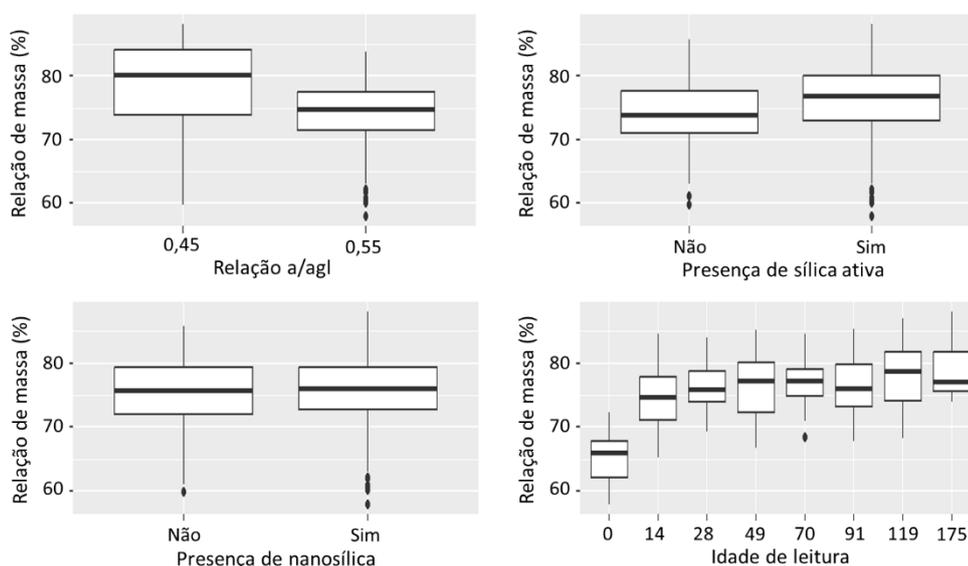


Figura 4.62 - *Boxplots* da relação de massa após carbonatação (estudo das adições) por variável

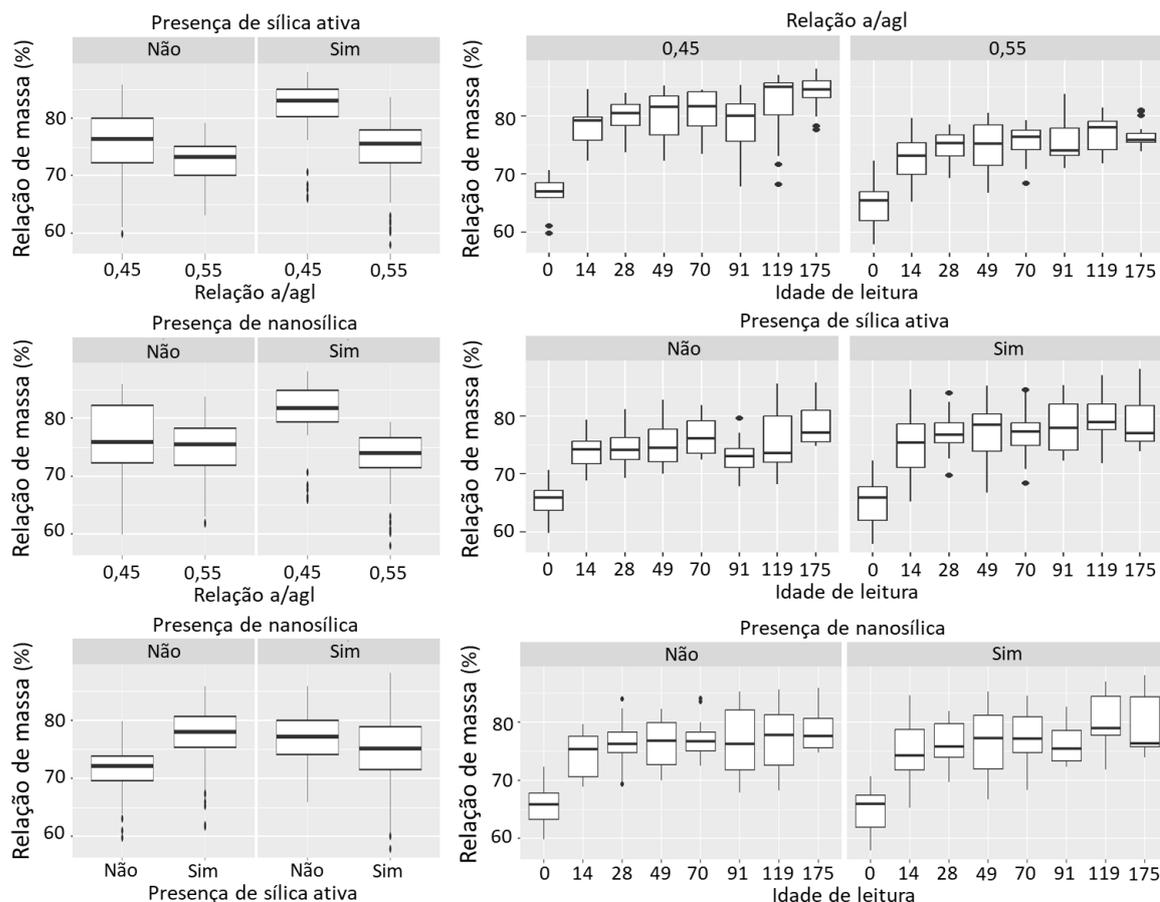


Figura 4.63 - *Boxplots* da relação de massa após carbonatação (estudo das adições) para interação entre as variáveis

O fator com maior influência nos resultados da relação de massa foi a idade de leitura: na primeira leitura observa-se um valor mais baixo para esse parâmetro e, nas demais idades, há uma tendência de estabilização. A relação a/agl igual a 0,45 e a presença de sílica ativa na composição provocam um aumento nesse parâmetro. Já a presença de nanosílica não se mostra influente para essa variável.

A Tabela 4.20 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo estatístico adotado para os resultados de relação de massa após carbonatação. Verifica-se que a presença de nanosílica e a interação desse fator com a idade de leitura não são significativos para explicar os valores de teor de saturação. Os resíduos do modelo adotado atendem aos pressupostos de normalidade e homocedasticidade, como é mostrado no Apêndice B.

Tabela 4.20 - Análise de variância (ANOVA) para os resultados de relação de massa após carbonatação (estudo das adições)

Variável	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Relação a/agl	1	1376.035	1376.035	238.78	<0.001
Presença de sílica ativa	1	643.816	643.816	111.72	<0.001
Presença de nanosílica	1	5.589	5.589	0.97	0.326
Idade de leitura	7	4796.191	685.170	118.896	<0.001
Relação a/agl e sílica ativa ¹	1	213.570	213.570	37.06	<0.001
Relação a/agl e nanosílica ¹	1	598.241	598.241	103.811	<0.001
Relação a/agl e idade ¹	7	177.169	25.310	4.392	<0.001
Sílica ativa e nanosílica ¹	1	716.141	716.141	124.27	<0.001
Sílica ativa e idade ¹	7	170.817	24.402	4.234	<0.001
Nanosílica e idade ¹	7	55.168	7.881	1.368	0.219
Resíduo	253	1457.982	5.763		

¹ Interação entre as variáveis

As comparações múltiplas entre os níveis dos fatores realizadas conforme o teste de Tukey são apresentadas no Apêndice C. Verifica-se que as comparações mais significativas são feitas envolvendo as idades de 0 e 14 dias, indicando que essas idades apresentam valores diferenciados em relação as demais.

5

CONCLUSÕES

Neste capítulo são apresentadas as conclusões obtidas com o desenvolvimento do trabalho, além de recomendações e oportunidades que podem ser consideradas para planejamento de pesquisas futuras relacionadas ao tema.

5.1 Conclusões da pesquisa

Os resultados indicaram que a incorporação de sílica ativa ou de nanosílica na preparação dos compósitos cimentícios e a mudança da relação água/aglomerante utilizada na mistura têm impacto nas propriedades dos materiais produzidos, tanto no estado fresco, quanto no estado endurecido. A alteração desses fatores pode resultar em melhorias ou deterioração do desempenho e aplicabilidade dos compósitos produzidos, dependendo do aspecto avaliado. Esses fatores também se mostraram ser interdependentes, já que o comportamento dos materiais foi variável em função das interações entre eles para algumas propriedades avaliadas.

A trabalhabilidade das misturas no estado fresco é reduzida em função da inclusão de sílica ativa ou nanosílica na composição dos traços, e essa redução cresceu com o aumento do teor de adições utilizado, devido a área superficial mais elevada das partículas desses materiais. A nanosílica teve um efeito mais expressivo que a sílica ativa nesse comportamento, atingindo uma diminuição acima de 25% em relação ao traço sem adições, mantendo-se a mesma relação a/agl na comparação. A redução da relação a/agl também promoveu uma queda na consistência das misturas, apresentando uma redução de quase 34% na alteração da relação a/agl de 0,55 para 0,45 (nos traços sem adições). Como consequência, houve um aumento da dosagem necessária de aditivo superplastificante para manter a trabalhabilidade de todas as misturas aproximadamente constante. Verificou-se, então, que a quantidade de água na mistura pode

limitar o teor máximo de adições no traço, devido a demanda por altas dosagens de aditivos plastificantes, que poderiam exceder os valores recomendados pelos fabricantes.

Ainda no estado fresco, foi observado que nas misturas com relação a/agl igual a 0,55, houve um aumento do teor de ar incorporado ao se utilizar sílica ativa ou nanosílica na composição, possivelmente devido ao aumento do teor de aditivo plastificante adotado nesses traços. Por outro lado, nas misturas com menor quantidade de água (relação a/agl igual a 0,45), houve uma redução do teor de ar incorporado em função da presença de sílica ativa ou nanosílica. Nestes casos, a melhoria do empacotamento das partículas promovido por essas adições pode ter superado os efeitos de incorporação de ar provocados pelo uso do aditivo superplastificante, justificando os resultados obtidos.

No estado endurecido, observou-se que a incorporação de sílica ativa ou nanosílica promoveu uma redução da porosidade aberta e uma densificação dos materiais, resultante do melhor empacotamento das partículas e do desenvolvimento das reações pozolânicas. Na primeira idade avaliada (após três dias de cura), houve melhoria das propriedades apenas nos traços contendo nanosílica, apontando uma aceleração do processo de hidratação do cimento promovido por essa adição. Nas idades subsequentes, quando a hidratação do cimento já estava em estágio avançado, os traços contendo nanosílica apresentaram valores de porosidade semelhantes aos dos traços contendo apenas sílica ativa com o mesmo teor total de substituição, indicando que as duas adições têm efeito similar na redução da porosidade do material.

A resistividade volumétrica foi mais elevada nos traços com menor relação a/agl ou nos que contêm sílica ativa e/ou nanosílica na composição, e o aumento observado acentuou-se com o aumento do teor de adições incorporadas na mistura, chegando a um valor de resistividade sete vezes maior do que o traço de referência. Para a relação a/agl igual a 0,45, o uso de nanosílica teve um efeito mais significativo no crescimento da resistividade em comparação com os traços de relação a/agl igual a 0,55. Um dos fatores que contribui no aumento da resistividade é a maior dificuldade para transmissão de corrente elétrica por meio da matriz de poros do material, indicando uma redução da porosidade e corroborando os resultados obtidos em outros ensaios. Outro fator associado a esse comportamento é o consumo da reserva alcalina pelas reações pozolânicas nos traços contendo adições, que reduz a quantidade de íons presentes na fase líquida do material e a condutividade do concreto.

A resistência à compressão aumentou com a presença de sílica ativa e/ou nanosílica ou pela redução da quantidade de água na mistura. Os maiores ganhos foram obtidos para os traços com maiores teores de substituição de cimento por essas adições, atingindo um aumento de quase 35% aos 91 dias em relação ao traço de referência. O uso de nanosílica promoveu uma aceleração do ganho de resistência do material, observando-se resistências mais elevadas desde as primeiras idades avaliadas, e verificou-se um efeito mais expressivo dessa adição nas composições com relação a/agl igual a 0,45. Tais resultados também estão associados a redução da porosidade do material e ao desenvolvimento das reações pozolânicas devido às adições incorporadas nas misturas.

A caracterização microestrutural realizada por meio de ensaios de microtomografia computadorizada de raios-X também indicou a redução da porosidade aberta e total no traço contendo sílica ativa ou com menor relação a/agl em comparação com o traço de referência. Além disso, foi observada uma diminuição do diâmetro médio dos poros nesses materiais. A porosidade fechada nesses traços apresentou um aumento em relação ao traço de referência, o que pode estar associado ao aumento do teor de ar incorporado no estrado fresco observado nessas composições.

No estudo da influência da etapa do condicionamento nos ensaios de carbonatação acelerada, observou-se impacto significativo do processo adotado nos resultados obtidos. O condicionamento proposto pela norma ISO 1920-12 (2015) envolve a exposição dos corpos de prova ao ar contendo CO₂ antes do início do processo de carbonatação na câmara, causando uma redução no valor do pH superficial durante essa etapa preparatória. Além disso, o teor de saturação dos poros das amostras no início do ensaio divergiu da umidade de equilíbrio do interior da câmara para os diferentes processos de secagem testados, o que acelerou ou retardou significativamente o avanço da frente de carbonatação. Quando comparados os valores extremos de coeficiente de carbonatação obtidos em um mesmo traço para os diferentes métodos avaliados, a diferença é superior a 80%. Logo, as medições feitas nos ensaios de carbonatação acelerada podem ser impactadas pelo tempo necessário para que o teor de saturação dos poros alcance o equilíbrio com a umidade interna da câmara, potencialmente distorcendo as conclusões obtidas.

O método de condicionamento proposto por esse trabalho realiza a secagem em estufa a vácuo por um período de tempo ajustado de acordo com o traço em estudo. Esse método impede

o contato das amostras com o ar antes do início do processo de carbonatação, além de levá-las a um teor de saturação próximo da umidade interna definida para a câmara ($65 \pm 5 \%$), cumprindo os objetivos desejados para essa etapa. Este procedimento foi utilizado no estudo da incorporação de sílica ativa e nanosílica, e confirmou-se que os corpos de prova entraram na câmara de carbonatação com teores de saturação bem próximos da sua umidade interna, validando a premissa estabelecida. Nas idades mais avançadas de leitura, observou-se uma tendência de estabilização do parâmetro de relação de massa considerado (associado ao teor de saturação dos poros) em um valor superior à umidade interna da câmara, que pode estar relacionado com a massa de CO_2 incorporada durante o processo de carbonatação.

As medições de pH realizadas, tanto no estudo do condicionamento quanto no estudo das adições, não indicaram alterações de comportamento em função do tipo de condicionamento ou do traço avaliado. Em ambos os estudos, observou-se uma manutenção da alcalinidade interna das amostras, com valores de pH próximos de treze durante todo o período de avaliação. O pH externo apresentou uma queda acentuada já aos quatorze dias (primeira idade avaliada após a entrada na câmara), reduzindo para valores próximos de nove e permanecendo estável nas demais idades, indicando que as superfícies dos CPs atingem os menores valores possíveis de pH já no primeiro período de exposição ao CO_2 .

Apesar da redução da porosidade do material observada nos ensaios de caracterização para os traços contendo sílica ativa e nanosílica, o avanço da frente de carbonatação acontece de forma mais acelerada para os traços contendo essas adições, chegando a quase 92% de aumento no coeficiente de carbonatação. Para os traços com relação a/agl igual a 0,55, observou-se que a taxa de carbonatação é maior quando há incorporação de nanosílica em comparação com a incorporação apenas de sílica ativa no mesmo teor de substituição, enquanto para os traços com relação a/agl igual a 0,45, a nanosílica promoveu uma redução dessa taxa em relação ao traço que contém apenas sílica ativa. Além da redução da reserva alcalina devido às reações pozolânicas nos traços contendo adições, que reduzem a quantidade de hidróxidos disponíveis para carbonatação, o C-S-H adicional produzido por essas reações pode contribuir para esse aumento do coeficiente de carbonatação. Segundo alguns estudos de referência, a carbonatação do C-S-H provoca um aumento da fissuração por retração, que facilita a difusão do CO_2 para o interior do material e, conseqüentemente, acelera o processo de carbonatação. Dessa forma, o desempenho do material em relação à carbonatação não depende apenas das suas características iniciais, mas, também, das alterações que ele sofre durante o desenvolvimento do fenômeno.

O trabalho mostrou que a sílica ativa e a nanosílica promovem benefícios consideráveis para os compósitos cimentícios, como aumento da resistência mecânica, redução da porosidade e aumento da resistividade elétrica, embora também causem uma redução no desempenho a carbonatação e na trabalhabilidade no estado fresco. De forma a mitigar esses efeitos negativos e maximizar as vantagens oferecidas por essas adições, os traços utilizados devem ser adequadamente dosados, controlando a relação a/agl e o teor dessas adições. No estudo realizado, o uso da relação a/agl mais baixa mostrou-se mais viável, com a nanosílica apresentando um comportamento mais expressivo, melhorando algumas propriedades físicas e mecânicas do material e reduzindo o impacto negativo sobre a taxa de carbonatação. O traço T 0,45 - 5/2,5, por exemplo, em comparação ao T 0,45 - 0/0, mostrou um aumento de 23% na resistência à compressão, resistividade elétrica mais de quatro vezes maior, redução de 27% na porosidade aberta e 29% de aumento na taxa de carbonatação. A redução no desempenho a carbonatação foi menor do que a observada em outros traços, mostrando a viabilidade dessa mistura, considerando os benefícios apresentados.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

O estudo realizado trouxe conclusões relevantes e contribuiu para o entendimento das alterações que a sílica ativa e a nanosílica provocam no comportamento dos compósitos cimentícios, bem como da influência da etapa do condicionamento para os ensaios de carbonatação acelerada. Entretanto, com o desenvolvimento das atividades e resultados obtidos, algumas oportunidades foram observadas para o planejamento de trabalhos futuros relacionados ao tema.

Pesquisas com teores mais elevados de sílica ativa e nanosílica podem contribuir para definir o desempenho dessas adições, permitindo verificar se as propriedades estão diretamente correlacionadas com os teores utilizados ou se há um ponto de inflexão que resulta nas maiores alterações. Além disso, avaliar outras relações a/agl se mostra promissor, principalmente abaixo de 0,45, visto que foi observada uma inversão do comportamento dessas adições em algumas propriedades ao alterar a quantidade de água utilizada na mistura.

Sugere-se, também, a investigação das alterações microestruturais que a carbonatação provoca em compósitos fabricados com cimento puro e com adição de sílica ativa e nanosílica, que aumentam proporção de C-S-H na pasta endurecida. Ensaio que quantifiquem a porosidade

das amostras antes e depois da carbonatação ou ensaios com imagens onde seria possível visualizar as fissuras geradas no processo, podem justificar o desempenho à carbonatação de compósitos contendo essas adições pozolânicas.

O trabalho revelou também a necessidade de avaliar o impacto provocado por aditivos plastificantes na incorporação de ar nas massas no estado fresco. É necessário avaliar se há alguma interação desses aditivos com as adições, como a sílica ativa e a nanosílica, e se esse ar incorporado provoca alguma mudança nas propriedades do material no estado endurecido.

6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 6118*: Projeto de estruturas de concreto. Rio de Janeiro, 2023.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 7214*: Areia normal para ensaio de cimento - especificação. Rio de Janeiro, 2015.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 7215*: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 12655*: Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação - Procedimento. Rio de Janeiro, 2022.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 13956-1*: Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta - Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 14724*: Informação e documentação - Trabalhos acadêmicos - Apresentação. Rio de Janeiro, 2011.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 15900-1*: Água para amassamento do concreto - Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2009.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 16697*: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 16887*: Concreto - Determinação do teor de ar em concreto fresco - Método pressométrico. Rio de Janeiro, 2020.

ACI - AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. *ACI 201.2R-08*: Guide to Durable Concrete. Farmington Hills, 2008.

ACI - AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. *ACI 222R-01*: Protection of Metals in Concrete Against Corrosion. Farmington Hills, 2002.

ACI - AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. *ACI 318-19: Building Code Requirements for Structural Concrete*. Farmington Hills, 2019.

AFNOR - ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALIZATION. *XP P18-458: Tests for hardened concrete - Accelerated carbonation test - Measurement of the thickness of carbonated concrete*. Saint-Denis, 2008.

ALEXANDER, M., BEUSHAUSEN, H. Durability, service life prediction, and modelling for reinforced concrete structures – review and critique. *Cement and Concrete Research*, v. 122, p. 17–29. 2019.

ANDRADE, C. *Manual para Diagnóstico de Obras Deterioradas por Corrosão de Armaduras*. 1 ed. São Paulo: PINI, 1992.

APOSTOLOPOULOS, C. A.; PAPADAKIS, V. G. Consequences of steel corrosion on the ductility properties of reinforcement bar. *Construction and Building Materials*, v. 22, n. 12, p. 2316–2324. 2008.

ASHRAF, W. Carbonation of cement-based materials: Challenges and opportunities. *Construction and Building Materials*, v. 120, p. 558–570. 2016.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *C 25-19: Standard Test Methods for Chemical Analysis of Limestone, Quicklime, and Hydrated Lime*. West Conshohocken, 2019.

AUROY, M. *et al.* Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, v. 74, p. 44–58. 2015.

AZARSA, P.; GUPTA, R. Electrical Resistivity of Concrete for Durability Evaluation: A Review. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2017, p. 8453095. 2017.

AZIMI-POUR, M., ESKANDARI-NADDAF, H. Synergistic effect of colloidal nano and micro-silica on the microstructure and mechanical properties of mortar using full factorial design. *Construction and Building Materials*, v. 261, p. 120497. 2020.

BERNAL, S. A. *et al.* Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: The role of pore solution chemistry. *Cement and Concrete Research*, v. 42 n. 10, p. 1317–1326. 2012.

BERTOLINI, L. *et al.* *Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair*. 2 ed. Weinheim: Wiley, 2013.

BJÖRNSTRÖM, J. *et al.* Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement. *Chemical Physics Letters*, v. 392, n. 1-3, p. 242-248. 2004.

BOLHASSANI, M.; SAMANI, M. Effect of Type, Size, and Dosage of Nanosilica and Microsilica on Properties of Cement Paste and Mortar. *ACI Materials Journal*, v. 112, n. 2, p. 259-266. 2015.

BROOMFIELD, J. P. *Corrosion of steel in concrete: understanding, investigation and repair*. 2 ed. Abingdon: Taylor & Francis, 2007.

BRUNTLAND, G. H. (editor). *Our Common Future: The World Commission on Environment and Development*. Oxford: Oxford University Press. 1987.

CASCUDO, O.; CARASEK, H. Ação da Carbonatação no Concreto. In: ISAIA, G. C. (ed.). *Concreto: Ciência e Tecnologia*. Vol. 1. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 849-885.

CASTELLOTE, M.; FERNANDEZ, L.; ANDRADE, C.; ALONSO, C. Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations. *Materials and Structures*, v. 42 n. 4, p. 515–525. 2008.

CEB - COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON. *Durable concrete structures - Design guide*. London: Thomas Telford, 1992.

CEN - EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. *EN 1992-1-1: Eurocode 2: Design of concrete structures - Part 1-1: General rules and rules for buildings*. Brussels, 2004.

CEN - EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. *EN 12390-10: Testing hardened concrete - Part 10: Determination of the carbonation resistance of concrete at atmospheric levels of carbon dioxide*. Brussels, 2018.

CEN - EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. *EN 13295: Products and systems for the protection and repair of concrete structures - Test methods - Determination of resistance to carbonation*. Brussels, 2004.

CABP - CHINA ARCHITECTURE AND BUILDING PRESS. *GB/T 50082-2009: Standard for test methods of long-term performance and durability of ordinary concrete*. Beijing, 2009.

CORDEIRO, P. C. *Estudo do avanço da frente de carbonatação em compósitos cimentícios produzidos com baixos teores de aditivos incorporadores de ar*. 137 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2018.

CUI, H. *et al.* Experimental study on effects of CO₂ concentrations on concrete carbonation and diffusion mechanisms. *Construction and Building Materials*, v. 93, p. 522–527. 2015.

CUI, D.; SUN, W.; BANTHIA, N. Use of tomography to understand the influence of preconditioning on carbonation tests in cement-based materials. *Cement and Concrete Composites*, v. 88, p. 52-63. 2018.

DUTZER, V. *et al.* The link between gas diffusion and carbonation in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, v. 123, p. 105795. 2019.

EKOLU, S. A review on effects of curing, sheltering, and CO₂ concentration upon natural carbonation of concrete. *Construction and Building Materials*, v. 127, p. 306–320. 2016.

GARG, R.; BANSAL, M.; AGGARWAL, Y. Strength, Rapid Chloride Penetration and Microstructure Study of Cement Mortar Incorporating Micro and Nano Silica. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 11, p. 3697-3713. 2016.

GIVI, A. N.; RASHID, S. A.; AZIZ, F. N. A.; SALLEH, M. A. M. Experimental investigation of the size effects of SiO₂ nano-particles on the mechanical properties of binary blended concrete. *Composites Part B: Engineering*, v. 41, n. 8, p. 673-677. 2010.

GREVE-DIERFELD, S. *et al.* Understanding the carbonation of concrete with supplementary cementitious materials: a critical review by RILEM TC 281-CCC. *Materials and Structures*, v. 53, n. 6, p. 1-34. 2020.

GUERRERO, A. A. M., GUTIÉRREZ, R. M.; CORREIA, M. J. R. M. Corrosion performance of blended concretes exposed to different aggressive environments. *Construction and Building Materials*, v. 121, p. 704–716. 2016.

HAMADA, M. *Neutralization of concrete and corrosion of reinforcing steel. Properties of cement paste and concrete.* Proc. of The Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokio, Part III, Vol. III, p. 343-369. 1969.

HAMMOND, G. P.; JONES, C. I. *Embodied Carbon: The Inventory of Carbon & Energy (ICE)*. Bath: University of Bath, 2011.

HAN, J., SUN, W., PAN, G., CAIHUI, W. Monitoring the Evolution of Accelerated Carbonation of Hardened Cement Pastes by X-Ray Computed Tomography. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 25, n. 3, p. 347-354. 2013.

HELENE, P. R. L. *Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado.* 248 p. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1993.

ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 1920-12: Testing of concrete - Part 12: Determination of the carbonation resistance of concrete - Accelerated carbonation method.* Geneva, 2015.

JALAL, M.; MANSOURI, E.; SHARIFIPOUR, M.; POULADKHAN, A. R. Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO₂ micro and nanoparticles. *Materials & Design*, v. 34, p. 389-400. 2012.

JO, B.-W.; KIM, C.-H.; TAE, G.; PARK, J.-B. Characteristics of cement mortar with nanoSiO₂ particles. *Construction and Building Materials*, v. 21, n. 6, p. 1351-1355. 2007.

JSA - JAPANESE STANDARDS ASSOCIATION. *JIS A 1153: Method of accelerated carbonation test for concrete.* Tokyo, 2012.

JUNGBLUT, M. E. *Estudo do condicionamento para o ensaio de carbonatação acelerada do concreto.* 110 f. Dissertação (Mestrado em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil) – Escola de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2019.

- KANGNI-FOLI, E. *et al.* Carbonation of model cement pastes: The mineralogical origin of microstructural changes and shrinkage. *Cement and Concrete Research*, v. 144, p. 106446. 2021.
- KHAN, M. I.; LYNSDALE, C. J. Strength, permeability, and carbonation of high-performance concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 32, n. 1, p. 123–131. 2002.
- KROPP, J. *et al.* Transport mechanisms and definitions. In: KROPP, J.; HILSDORF, H. K. (ed.). *RILEM - Technical Committee TC 116-PCD - Performance Criteria for Concrete Durability*. London: E & FN Spon, 1995. p. 4-14.
- KULAKOWSKI, M. P.; PEREIRA, F. M.; MOLIN, D. C. C. D. Carbonation-induced reinforcement corrosion in silica fume concrete. *Construction and Building Materials*, v. 23, n. 3, p. 1189–1195. 2009.
- LAND, G.; STEPHAN, D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. *Journal of Materials Science*, v. 47, n. 2, p. 1011-1017. 2011.
- ŁAŻNIEWSKA-PIEKARCZYK, B. The effect of superplasticizers and anti-foaming agents on the air entrainment and properties of the mix of self compacting concrete. *Cement Wapno Beton*, v. 29, n. 3, p. 133-147. 2009.
- ŁAŻNIEWSKA-PIEKARCZYK, B. The methodology for assessing the impact of new generation superplasticizers on air content in self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, v. 53, p. 488-502. 2014.
- LEHNE, J.; PRESTON, F. *Making concrete change: innovation in low-carbon cement and concrete*. London: Chatham House, 2018.
- LIM, S.; MONDAL, P. Effects of incorporating nanosilica on carbonation of cement paste. *Journal of Materials Science*, v. 50, n. 10, p. 3531–3540. 2015.
- LIMA, R. C. A. *Investigação do comportamento de concretos em temperaturas elevadas*. 241 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- LI, L. G. *et al.* Combined effects of microsilica and nano-silica on durability of mortar. *Construction and Building Materials*, v. 157, p. 337-347. 2017.
- LI, L. G.; ZHENG, J. Y.; NG, P. L., KWAN, A. K. H. Synergistic cementing efficiencies of nano-silica and micro-silica in carbonation resistance and sorptivity of concrete. *Journal of Building Engineering*, v. 33, p. 101862. 2021.
- LI, L. G.; ZHENG, J. Y.; ZHU, J.; KWAN, A. K. H. Combined usage of micro-silica and nanosilica in concrete: SP demand, cementing efficiencies and synergistic effect. *Construction and Building Materials*, v. 168, p. 622-632. 2018.
- LNEC – LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL. *LNEC E 391: Betões. Determinação da resistência à carbonatação*. Lisboa, 1993.

- LOO, Y.; CHIN, M.; TAM, C.; ONG, K. A carbonation prediction model for accelerated carbonation testing of concrete. *Magazine of Concrete Research*, v. 46, n. 168, p. 191-200. 1994.
- LOTTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, v. 41, p. 1244-1256. 2011.
- MAGLIANO, M. V. M. *Sílica coloidal como agente ligante e fonte multizadora em concretos refratários*. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- MASSANA, J. *et al.* Influence of nano- and micro-silica additions on the durability of a high-performance self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, v. 165, p. 93-103. 2018.
- MEDEIROS, M. H. F.; ANDRADE, J. J. O.; HELENE, P. Durabilidade e Vida Útil das Estruturas de Concreto. In: ISAIA, G. C. (ed.). *Concreto: Ciência e Tecnologia*. Vol. 1. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 773-808.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*. 3 ed. New York: McGraw-Hill, 2005.
- MEYER, A. *Investigations on the carbonation of concrete*. Proc. of The Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokio, Part III, Vol. III, pp. 394-401. 1969.
- MINDESS, S. Resistance of Concrete to Destructive Agencies. In: HEWLETT, P.; LISKA, M. (ed.). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 5 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2019. p. 251-283.
- MORANDEAU, A.; THIÉRY, M.; DANGLA, P. Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. *Cement and Concrete Research*, v. 56, p. 153-170. 2014.
- MOREIRA, A. C. *Caracterização da Microestrutura de Materiais Porosos por Microtomografia de Raios X e Transmissão de Raios Gama*. 110 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.
- MUKHARJEE, B. B.; BARAI, S. V. Influence of Nano-Silica on the properties of recycled aggregate concrete. *Construction and Building Materials*, v. 55, p. 29-37. 2014.
- NEVILLE, A. M. *Properties of concrete*. 5 ed. Harlow: Pearson, 2016.
- OLIVIER, J. G. J.; PETERS, J. A. H. W. *Trends in global CO₂ and total greenhouse gas emissions: 2020 Report*. The Hague: PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, 2020.
- OTIENO, M.; IKOTUN, J.; BALLIM, Y. Experimental investigations on the effect of concrete quality, exposure conditions and duration of initial moist curing on carbonation rate in concretes exposed to urban, inland environment. *Construction and Building Materials*, v. 246, 118443. 2020.

PAPADAKIS, V. G. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. *Cement and Concrete Research*, v. 30, n. 2, p. 291–299. 2000.

PAPADAKIS, V. G.; FARDIS, M. N.; VAYENAS, C. G. Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation. *Materials and Structures*, v. 25, p. 293-304. 1992a.

PAPADAKIS, V. G.; FARDIS, M. N.; VAYENAS, C. G. Hydration and Carbonation of Pozzolanic Cements. *ACI Materials Journal*, v. 89, n. 2, p. 119-130. 1992b.

PAPADAKIS, V. G.; VAYENAS, C. G.; FARDIS, M. N. Fundamental Modeling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation. *ACI Materials Journal*, v. 88, n. 4, p. 363-373. 1991a.

PAPADAKIS, V. G.; VAYENAS, C. G.; FARDIS, M. N. Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete. *ACI Materials Journal*, v. 88, n. 2, p. 186-196. 1991b.

PAULETTI, C.; POSSAN, E.; DAL MOLIN, D.; Carbonatação acelerada: estado da arte das pesquisas no Brasil. *Ambiente construído*, v. 7, n. 4, p. 7-20. 2007.

PETER, M. A.; MUNTEAN, A.; MEIER, S. A.; BÖHM, M. Competition of several carbonation reactions in concrete: A parametric study. *Cement and Concrete Research*, v. 38, n. 12, p. 1385–1393. 2008.

PHUNG, Q. T. *et al.* Effect of limestone fillers on microstructure and permeability due to carbonation of cement pastes under controlled CO₂ pressure conditions. *Construction and Building Materials*, v. 82, p. 376–390. 2015.

PHUNG, Q. T. *et al.* Modelling the carbonation of cement pastes under a CO₂ pressure gradient considering both diffusive and convective transport. *Construction and Building Materials*, v. 114, p. 333–351. 2016.

POSSAN, E. *Modelagem da carbonatação e previsão de vida útil de estruturas de concreto em ambiente urbano*. 263 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.

QIU, Q. A state-of-the-art review on the carbonation process in cementitious materials: Fundamentals and characterization techniques. *Construction and Building Materials*, v. 247, 118503. 2020.

QUERCIA, G.; SPIESZ, P.; HÜSKEN, G.; BROUWERS, H. J. H. SCC modification by use of amorphous nano-silica. *Cement and Concrete Composites*, v. 45, p. 69–81. 2014.

RATHNARAJAN, S. *et al.* Carbonation model for concretes with fly ash, slag, and limestone calcined clay - using accelerated and five - year natural exposure data. *Cement and Concrete Composites*, v. 126, 104329. 2022.

REA, S. P. A. *et al.* Carbonation Rate and Reinforcing Steel Corrosion of Concretes with Recycled Concrete Aggregates and Supplementary Cementing Materials. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 7, p. 1602 - 1610. 2012.

RÊGO, J. H. S. *et al.* Effect of Partial Substitution of Highly Reactive Mineral Additions by Nanosilica in Cement Pastes. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 31, n. 1, p. 04018360. 2019.

RIBEIRO, D. V. *et al.* Comitê Técnico IBRACON/ALCONPAT 702. *Procedimentos de ensaio de carbonatação acelerada e natural do concreto – Prática Recomendada*. 1ª edição, São Paulo, 2021.

RILEM CPC-18. Measurement of hardened concrete carbonation depth. *Materials and Structures*, v. 21, n. 6, p. 453-455. 1988.

RILEM TC-116-PCD. Test for gas permeability of concrete. *Materials and Structures*, v. 32, p. 174-176. 1999.

RODRÍGUEZ, E. D. *et al.* Structure of Portland Cement Pastes Blended with Sonicated Silica Fume. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 24, n. 10, p. 1295-1304. 2012.

ROUQUEROL, J. *et al.* Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 66, n. 8, p. 1739-1758. 1994.

SANJUÁN, M. A.; MARTIALAY, R. M. Oven-drying as a preconditioning method for air permeability test on concrete. *Materials Letters*, v. 27, n. 4-5, p. 263–268. 1996.

ŠAVIJA, B.; LUKOVIC, M. Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and Opportunities. *Construction and Building Materials*, v. 117, p. 285-301. 2016.

SCHIESSL, P. Corrosion of reinforcement. *Report of international workshop on Durability of concrete structures*, CEB-RILEM, Copenhagen, p. 73-93. 1983.

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research*, v. 114, p. 2-26. 2018.

SENF, L. *et al.* Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. *Construction and Building Materials*, v. 23, n. 7, p. 2487-2491. 2009.

SERCOMBE, J.; VIDAL, R.; GALLÉ, C.; ADENOT, F. Experimental study of gas diffusion in cement paste. *Cement and Concrete Research*, v. 37, n. 4, p. 579–588. 2007.

SHAH, V.; BISHNOI, S. Understanding the Process of Carbonation in Concrete using Numerical Modeling. *Journal of Advanced Concrete Technology*, v. 19, p. 1148-1161. 2021.

SHAH, V.; SCRIVENER, K.; BHATTACHARJEE, B.; BISHNOI, S. Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation. *Cement and Concrete Research*, v. 109, p. 184-197. 2018.

- SHARKAWI, A. M.; ABD-ELATY, M. A.; KHALIFA, O. H. Synergistic influence of micronano silica mixture on durability performance of cementitious materials. *Construction and Building Materials*, v. 164, p. 579-588. 2018.
- SHEN, Q.; PAN, G.; BAO, B. Influence of CSH carbonation on the porosity of cement paste. *Magazine of Concrete Research*, v. 68, n. 10, p. 504-514. 2016.
- SILVA, F. G.; HELENE, P.; CASTRO-BORGES, P.; LIBORIO, J. B. Sources of Variations When Comparing Concrete Carbonation Results. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 21, n. 7, p. 333-342. 2009.
- SILVA, T. J. Mecanismos de Transporte de Massa no Concreto. In: ISAIA, G. C. (ed.) *Concreto: Ciência e Tecnologia*. Vol. 1. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 809-847.
- STEFANONI, M.; ANGST, U.; ELSENER, B. Corrosion rate of carbon steel in carbonated concrete – A critical review. *Cement and Concrete Research*, v. 103, p. 35-48. 2018.
- SUDA, Y.; TOMIYAMA, J.; SAITO, T.; SAEKI, T. Phase Assemblage, Microstructure and Shrinkage of Cement Paste during Carbonation at Different Relative Humidities. *Journal of Advanced Concrete Technology*, v. 19, p. 687-699. 2021.
- TAYLOR, H. F. W.; FAMY, C.; SCRIVENER, K. L. Delayed ettringite formation. *Cement and Concrete Research*, v. 31, n. 5, p. 683-693. 2001.
- TOBÓN, J. I.; PAYÁ, J. J.; BORRACHERO, M. V.; RESTREPO, O. J. Mineralogical evolution of Portland cement blended with silica nanoparticles and its effect on mechanical strength. *Construction and Building Materials*, v. 36, p. 736-742. 2012.
- TORRES, F. N. *Influência da adição de sílica ativa e coloidal na durabilidade de materiais cimentícios submetidos a ataque por sulfatos*. 134 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2023.
- TRIOLA, M. F. *Introdução à Estatística*. Tradução e revisão técnica: Ana Maria Lima de Farias, Vera Regina Lima de Farias e Flores. 12 ed. Rio de Janeiro: LTC. 2017.
- TSARDAKA, E.-C.; STEFANIDOU, M. Application of an alternative way for silica fume dispersion in cement pastes without ultrasonication. *Cement and Concrete Research*, v. 115, p. 59-69. 2019.
- TURCRY, P.; OKSRI-NELFIA, L.; YOUNSI, A.; AÏT-MOKHTAR, A. Analysis of an accelerated carbonation test with severe preconditioning. *Cement and Concrete Research*, v. 57, p. 70-78. 2014.
- WANG, X. *et al.* Effect of silica fume particle dispersion and distribution on the performance of cementitious materials: A theoretical analysis of optimal sonication treatment time. *Construction and Building Materials*, v. 212, p. 549-560. 2019.
- WU, B.; YE, G. Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation. *Construction and Building Materials*, v. 145, p. 52-61. 2017.

ZHOU, Q.; GLASSER, F. P. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <math><120^{\circ}\text{C}</math>. *Cement and Concrete Research*, v. 31, n. 9, p. 1333-1339. 2001.

ZOU, D.; LIU, T.; DU, C.; TENG, J. Influence of Wind Pressure on the Carbonation of Concrete. *Materials*, v. 8, n. 8, p. 4652–4667. 2015.

APÊNDICE A - Curvas de secagem

As Figuras A.1 a A.12 apresentam todas as curvas de secagem para os doze traços em estudo, incluindo a variação de massa e de teor de saturação dos poros para os processos de secagem em estufa convencional, com temperatura interna de 105 °C, e em estufa a vácuo, com temperatura de 45 °C.

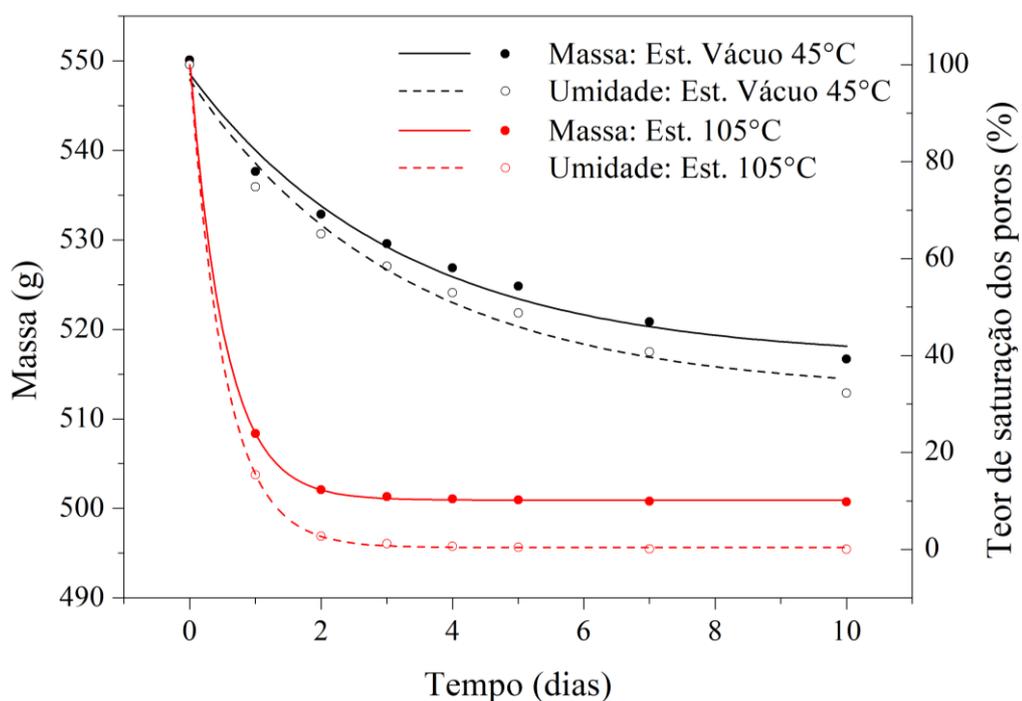


Figura A.1 - Curvas de secagem para o traço T 0,55 - 0/0

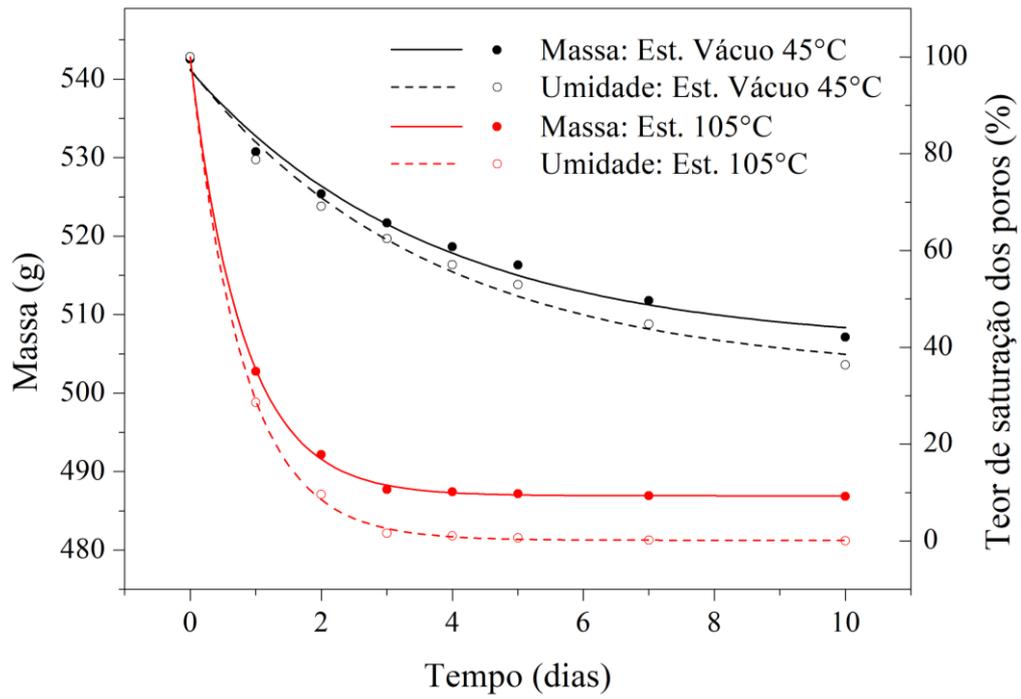


Figura A.2 - Curvas de secagem para o traço T 0,55 - 5/0

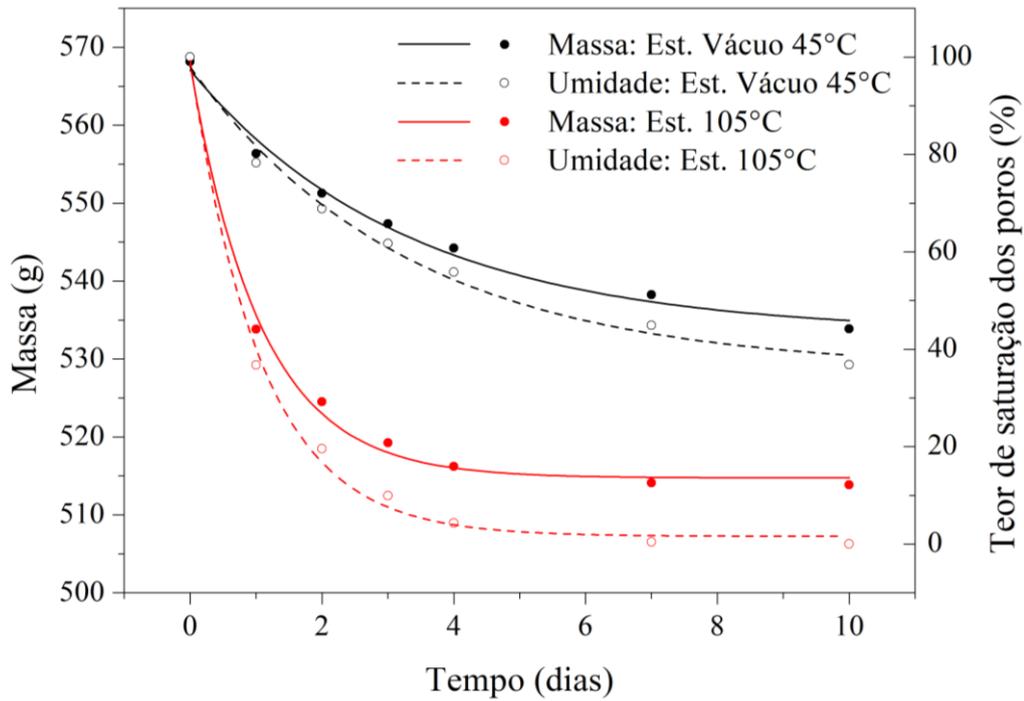


Figura A.3 - Curvas de secagem para o traço T 0,55 - 7,5/0

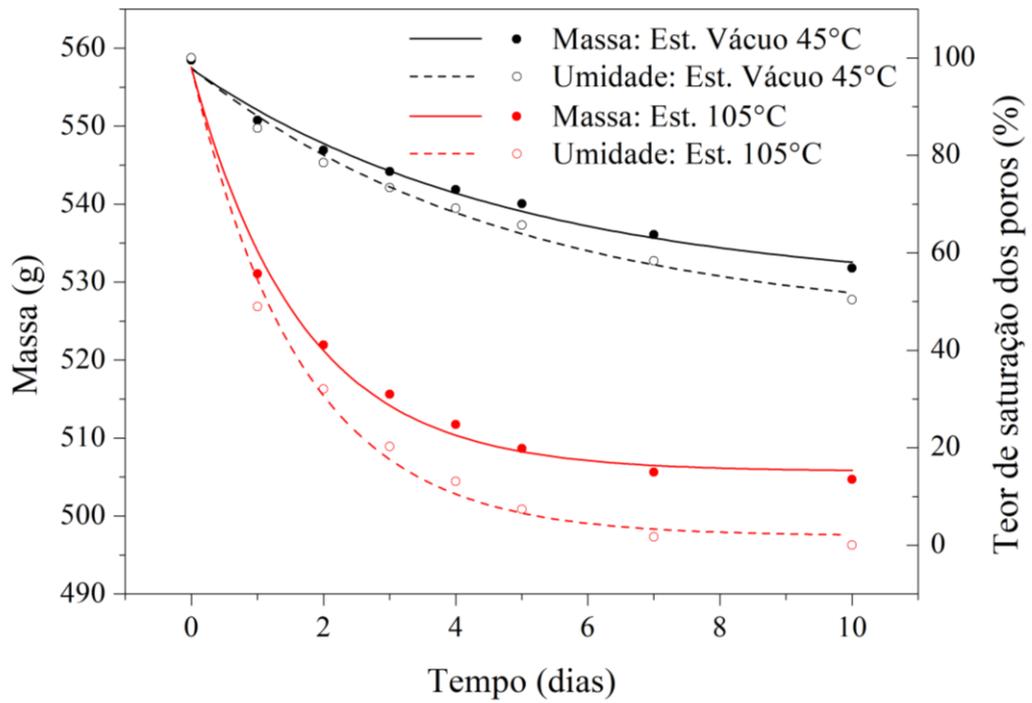


Figura A.4 - Curvas de secagem para o traço T 0,55 - 10/0

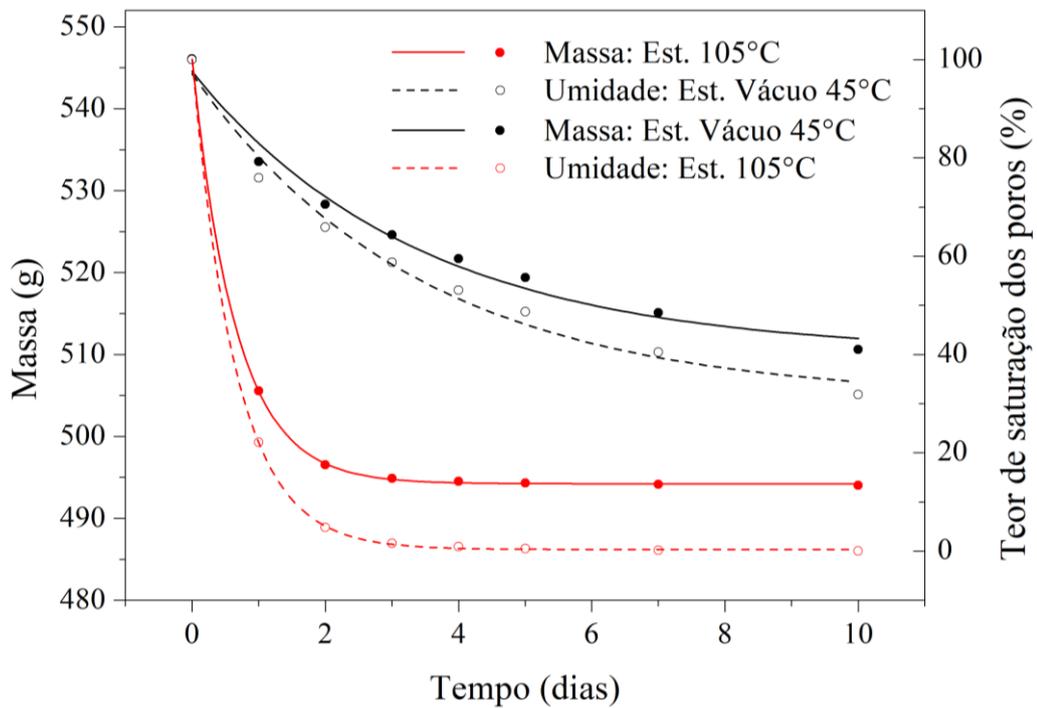


Figura A.5 - Curvas de secagem para o traço T 0,55 - 0/2,5

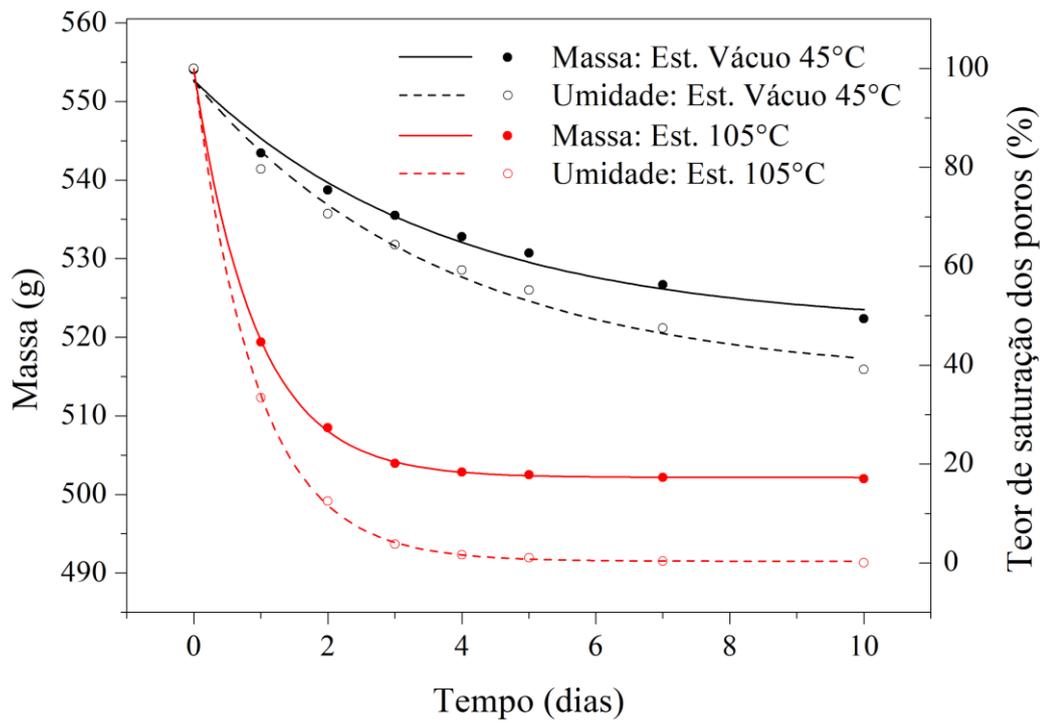


Figura A.6 - Curvas de secagem para o traço T 0,55 - 2,5/2,5

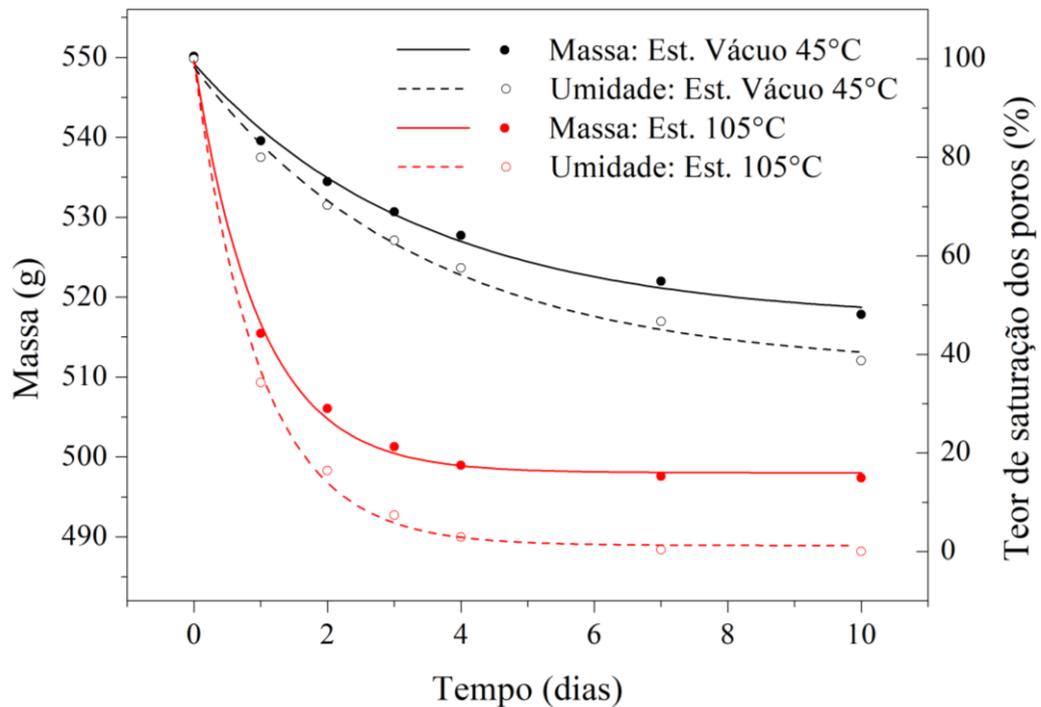


Figura A.7 - Curvas de secagem para o traço T 0,55 - 5/2,5

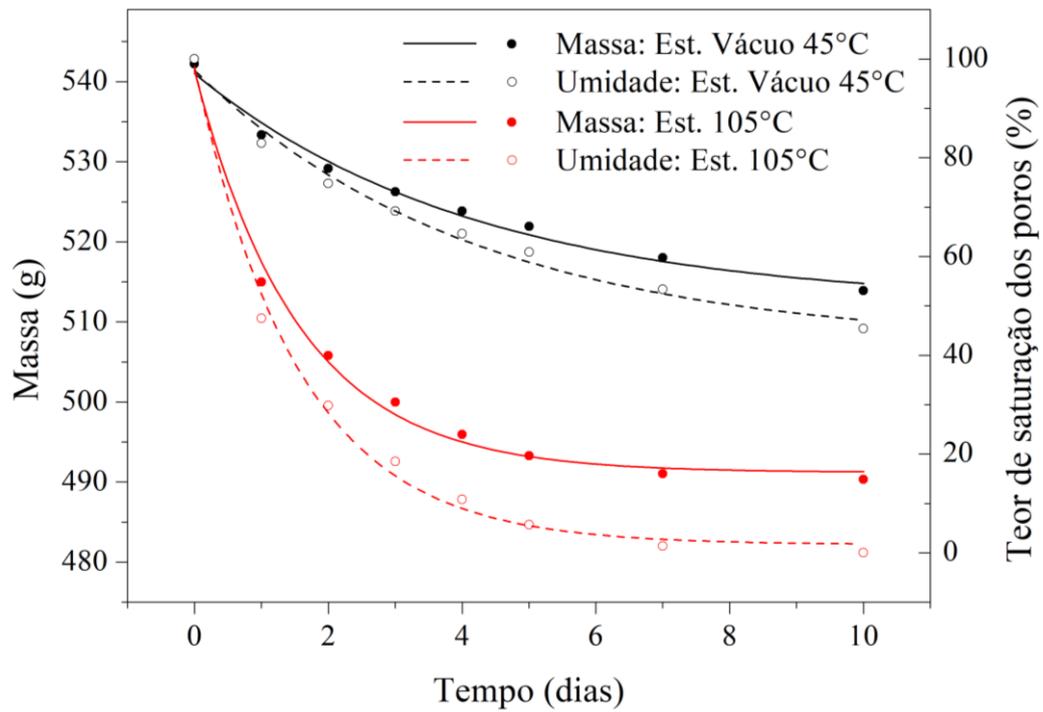


Figura A.8 - Curvas de secagem para o traço T 0,55 - 7,5/2,5

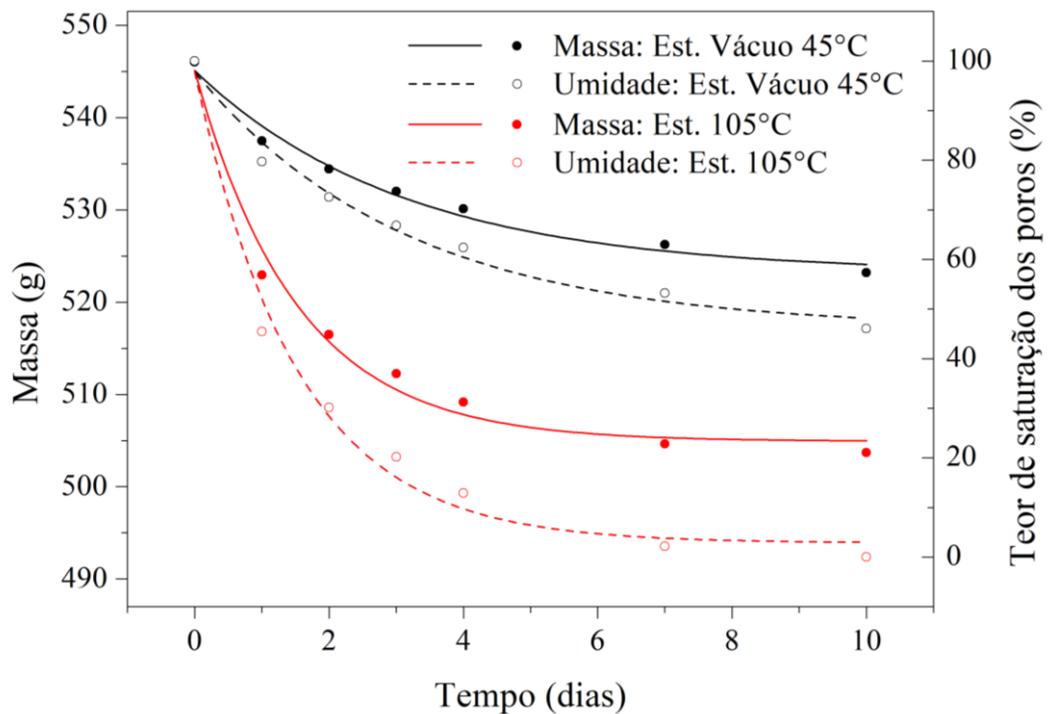


Figura A.9 - Curvas de secagem para o traço T 0,45 - 7,5/0

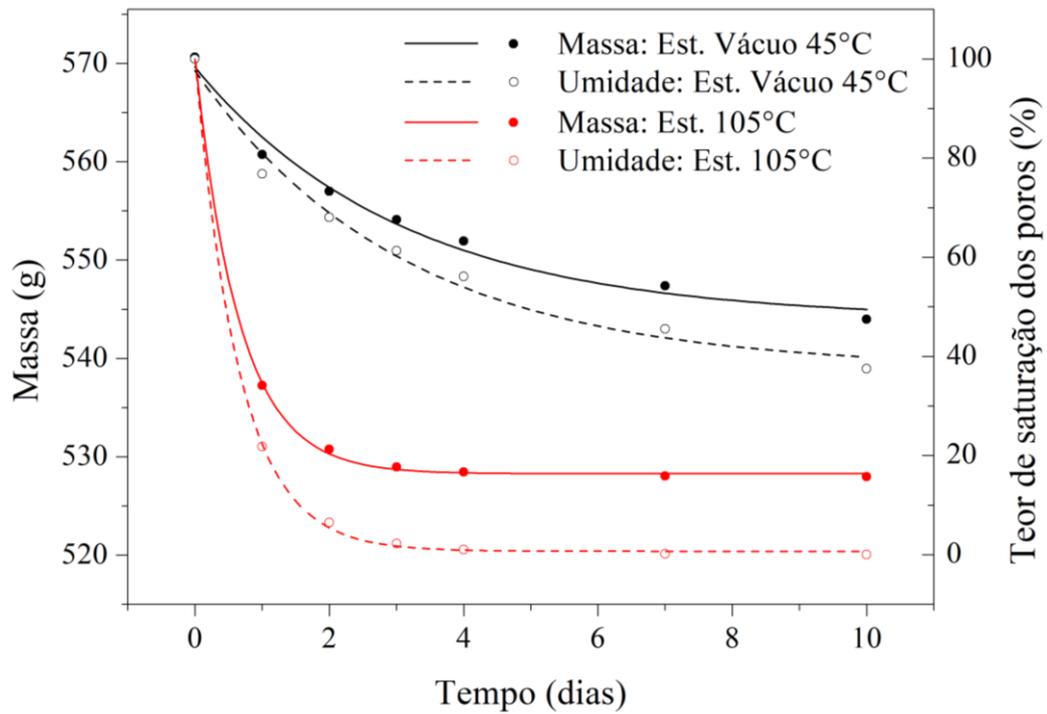


Figura A.10 - Curvas de secagem para o traço T 0,45 - 0/0

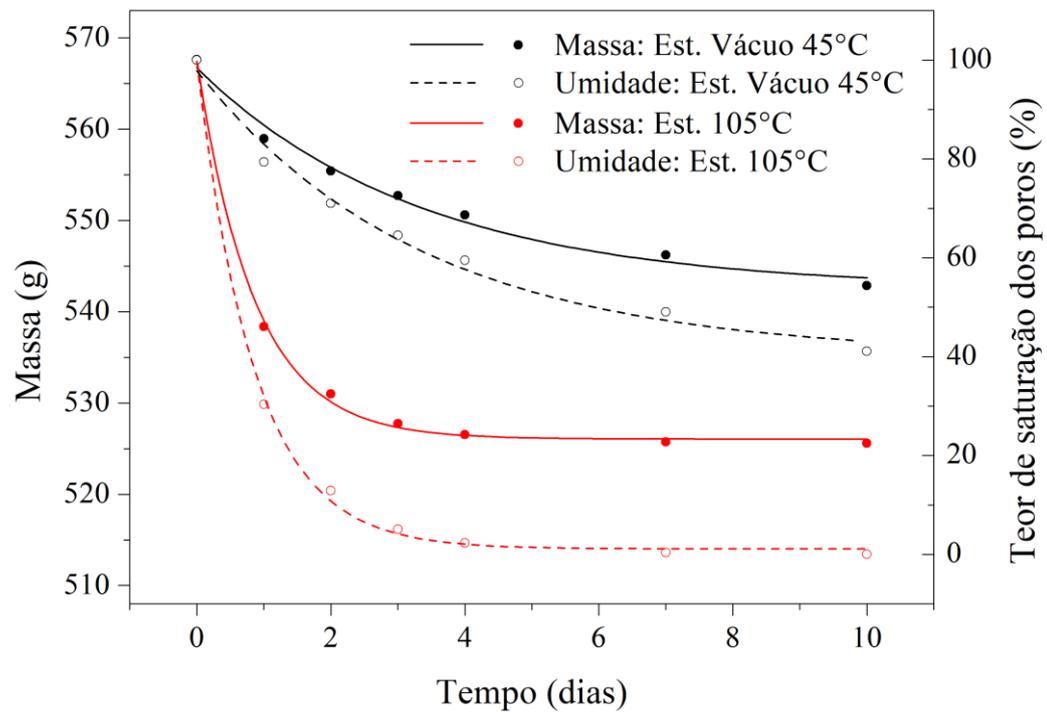


Figura A.11 - Curvas de secagem para o traço T 0,45 - 0/2,5

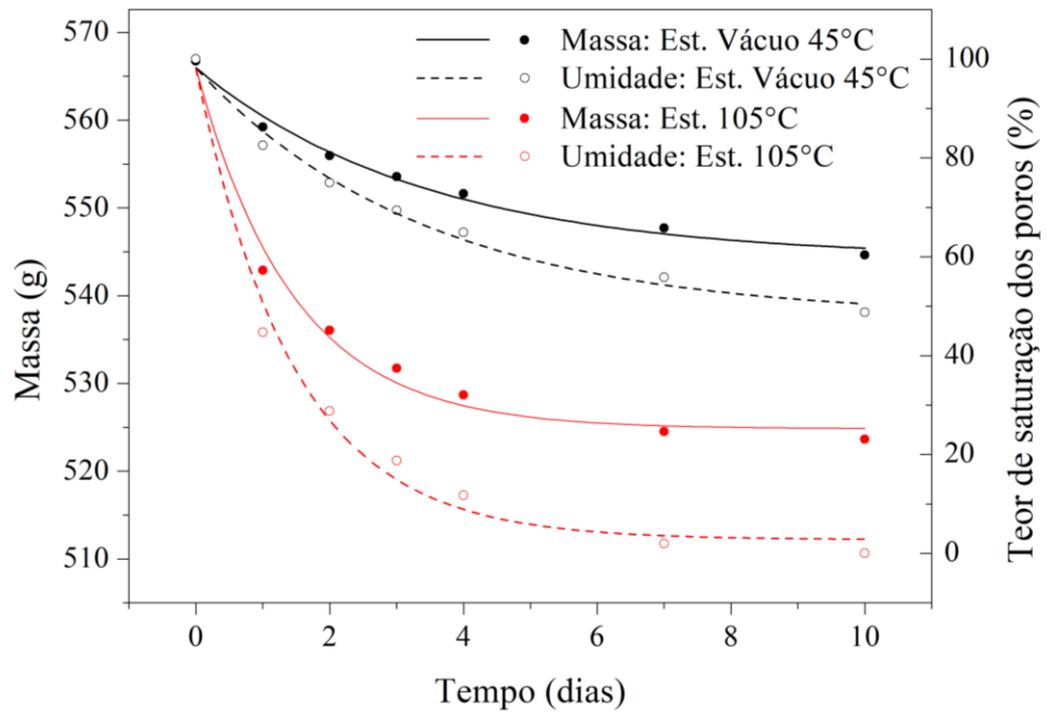


Figura A.12 - Curvas de secagem para o traço T 0,45 - 5/2,5

APÊNDICE B - Análise dos resíduos (modelos estatísticos)

As Figuras B.1 a B.15 apresentam as análises dos resíduos dos dados para cada um dos modelos estatísticos adotados para os resultados obtidos, apresentados no capítulo 4.

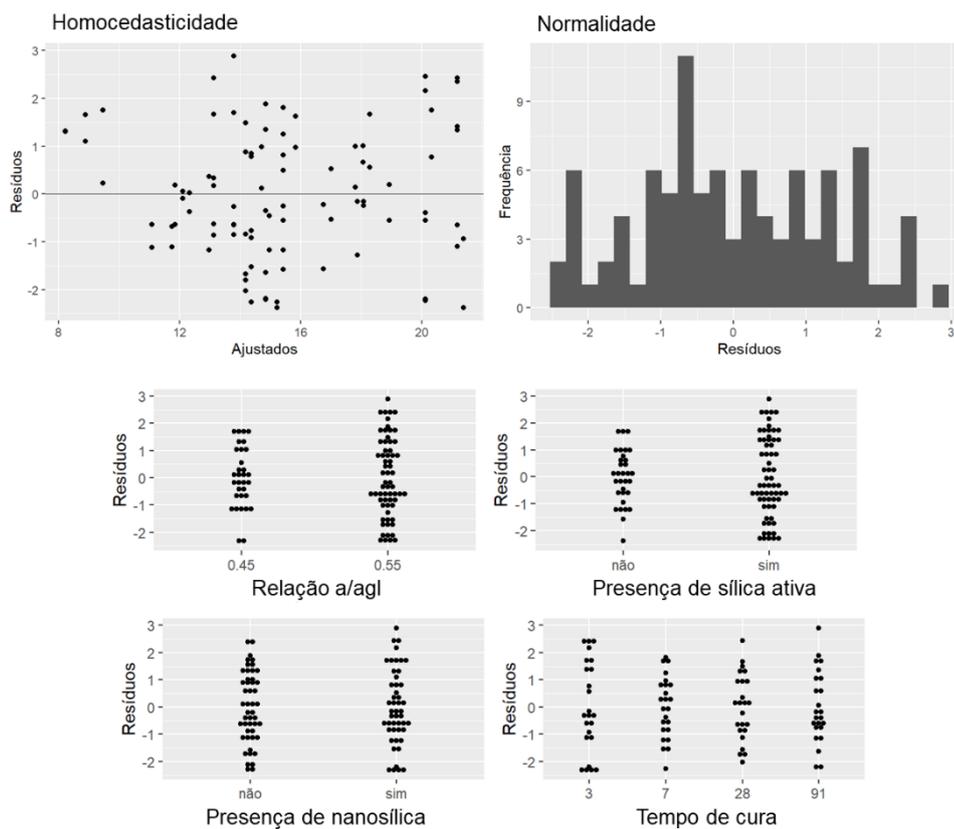


Figura B.1 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de porosidade aberta

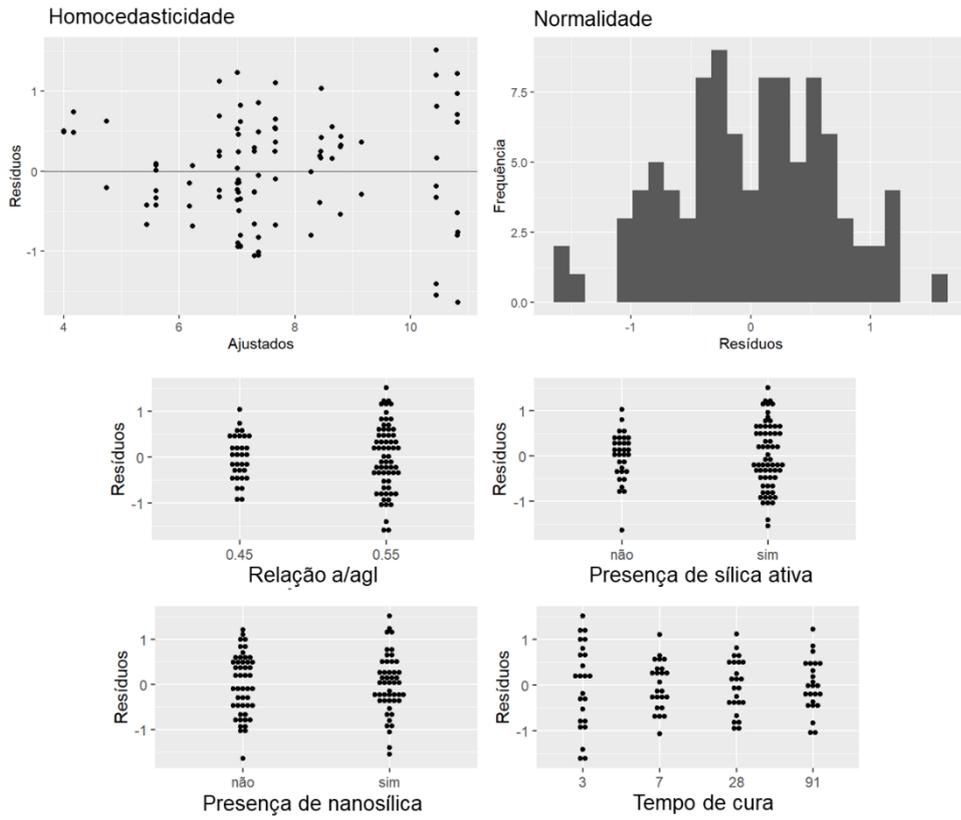


Figura B.2 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de absorção de água

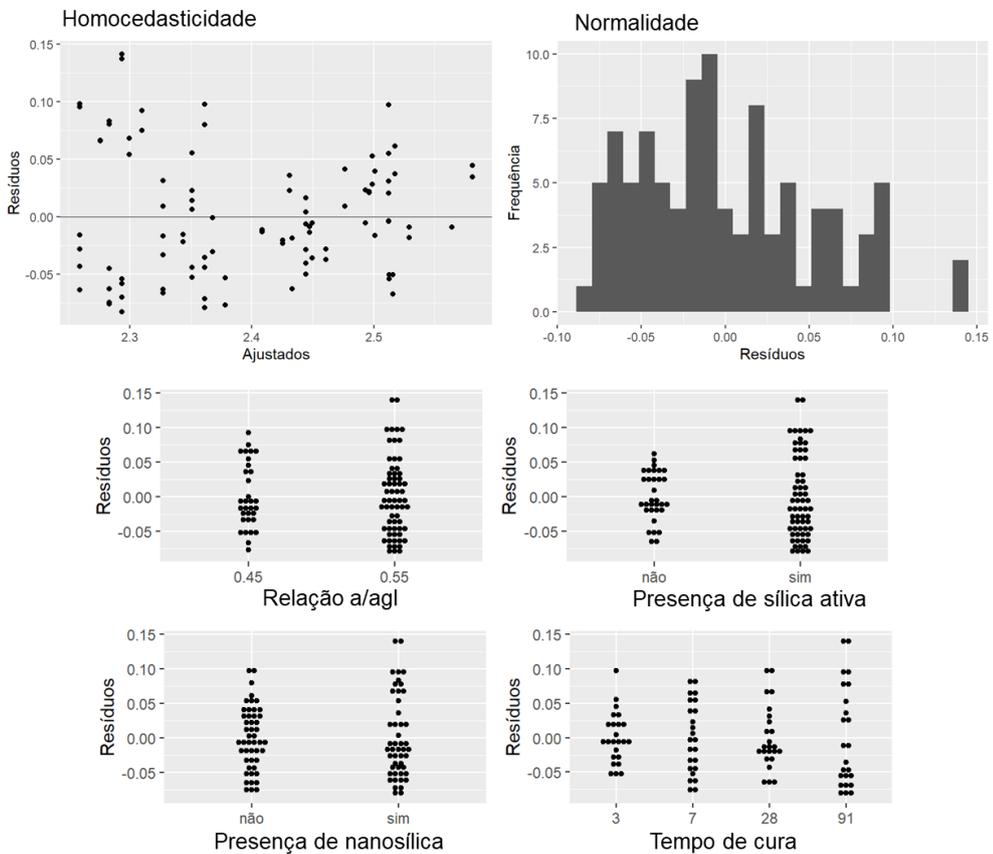


Figura B.3 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de densidade do esqueleto

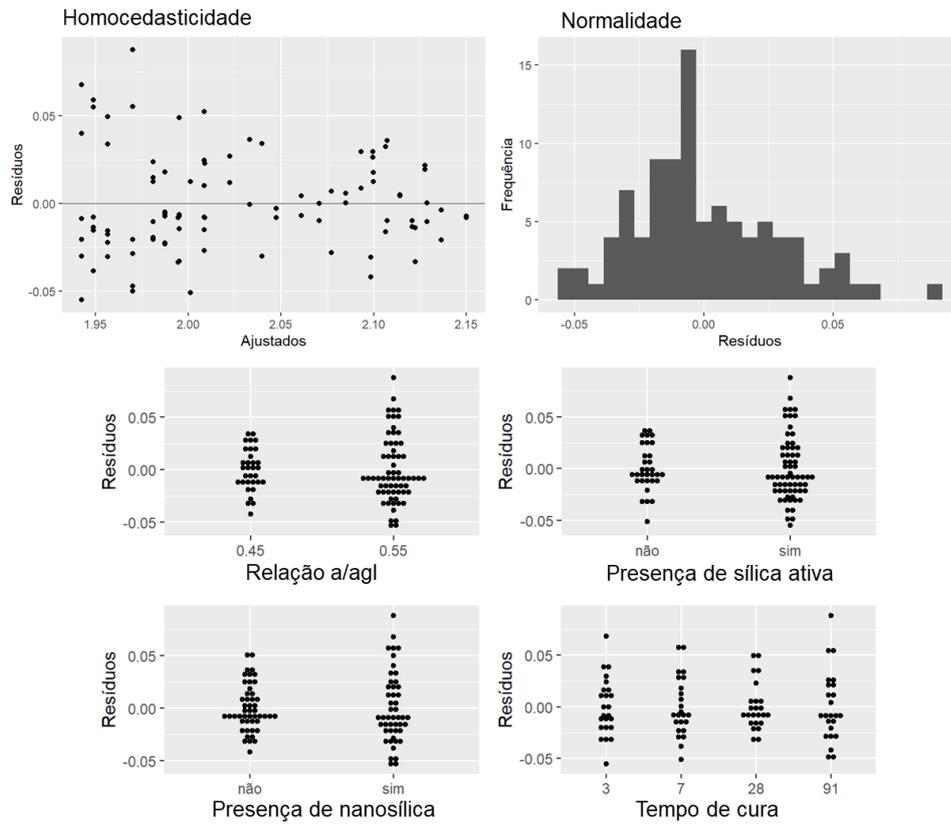


Figura B.4 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de densidade aparente

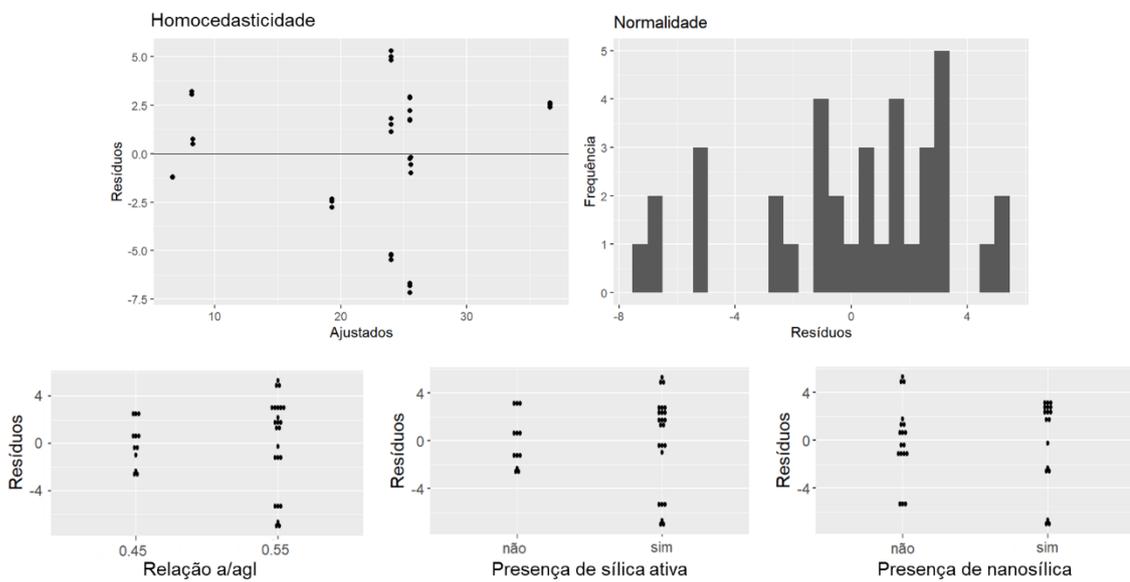


Figura B.5 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de resistividade volumétrica

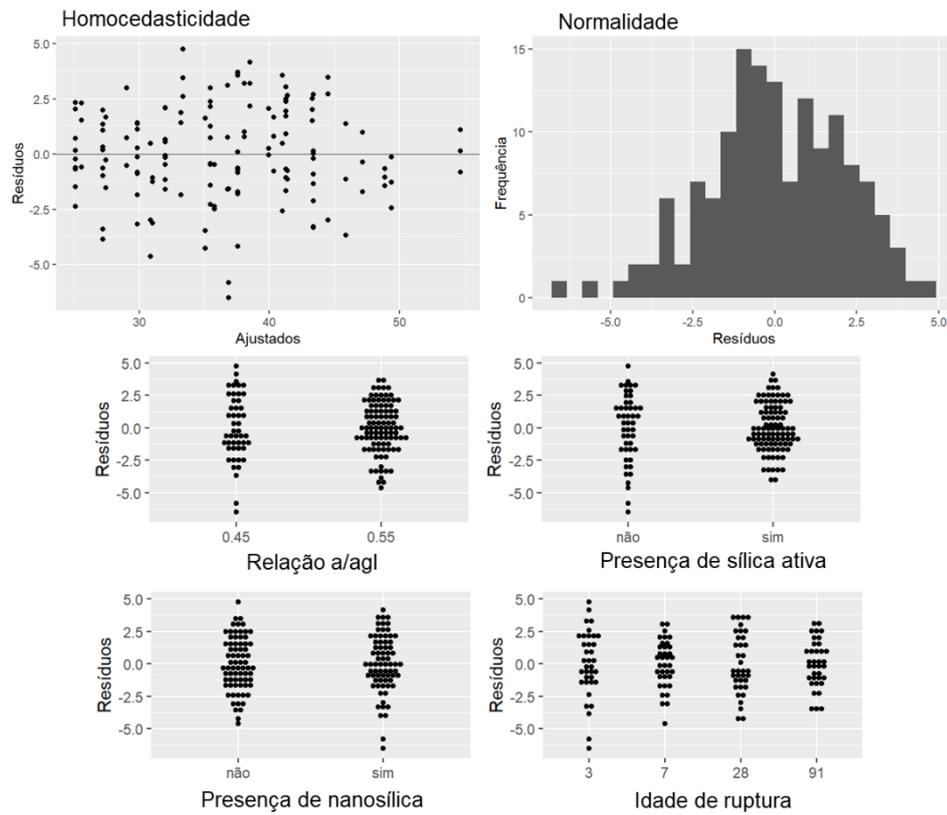


Figura B.6 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de resistência à compressão

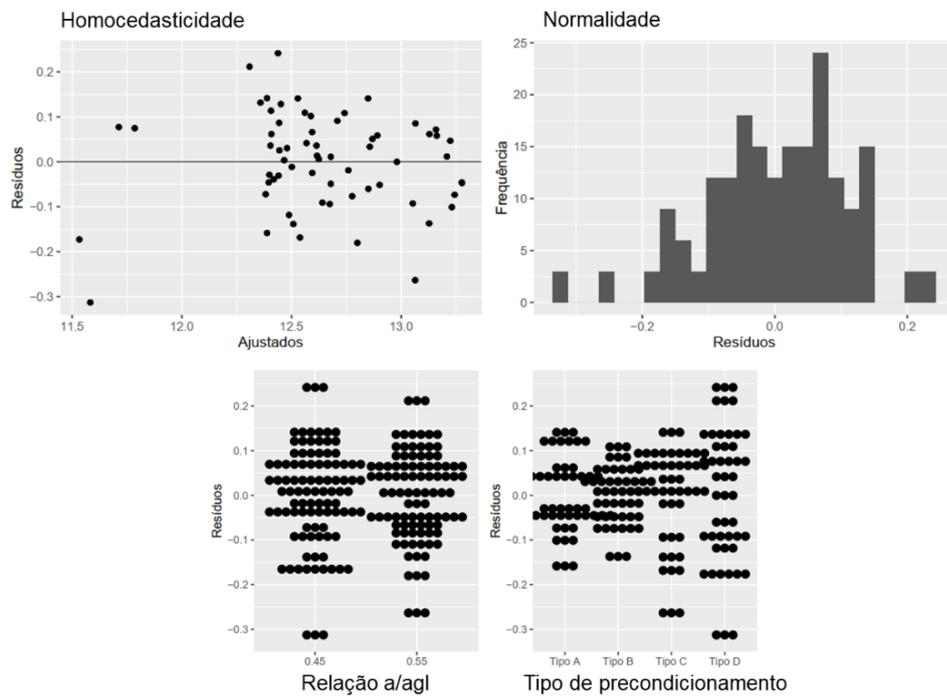


Figura B.7 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de pH antes da entrada na câmara de carbonatação

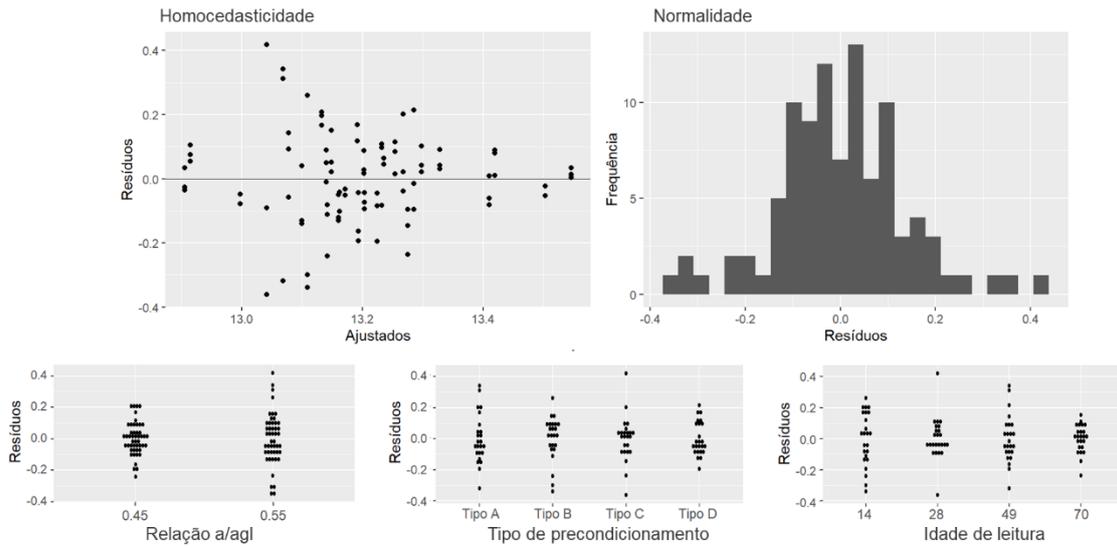


Figura B.8 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de pH externo (estudo do condicionamento)

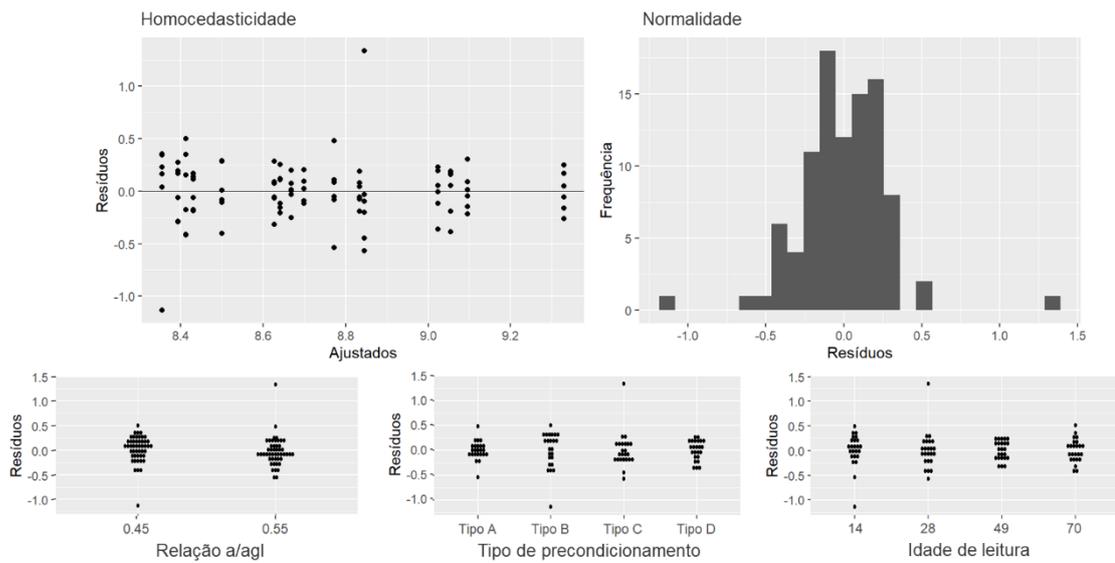


Figura B.9 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de pH interno (estudo do condicionamento)

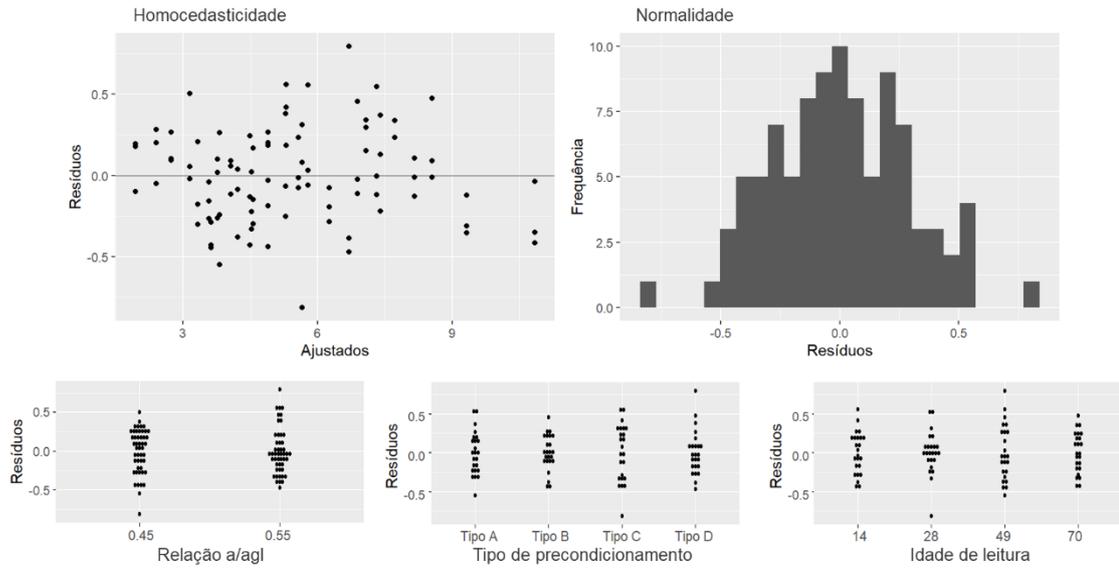


Figura B.10 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de profundidade de carbonatação (estudo do condicionamento)

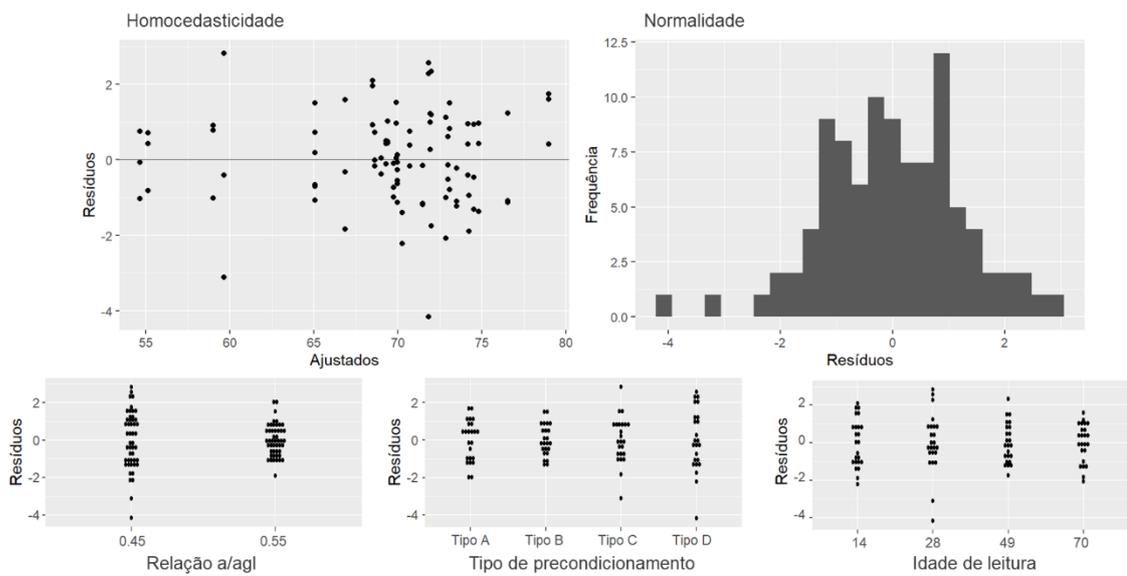


Figura B.11 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de relação de massa após carbonatação (estudo do condicionamento)

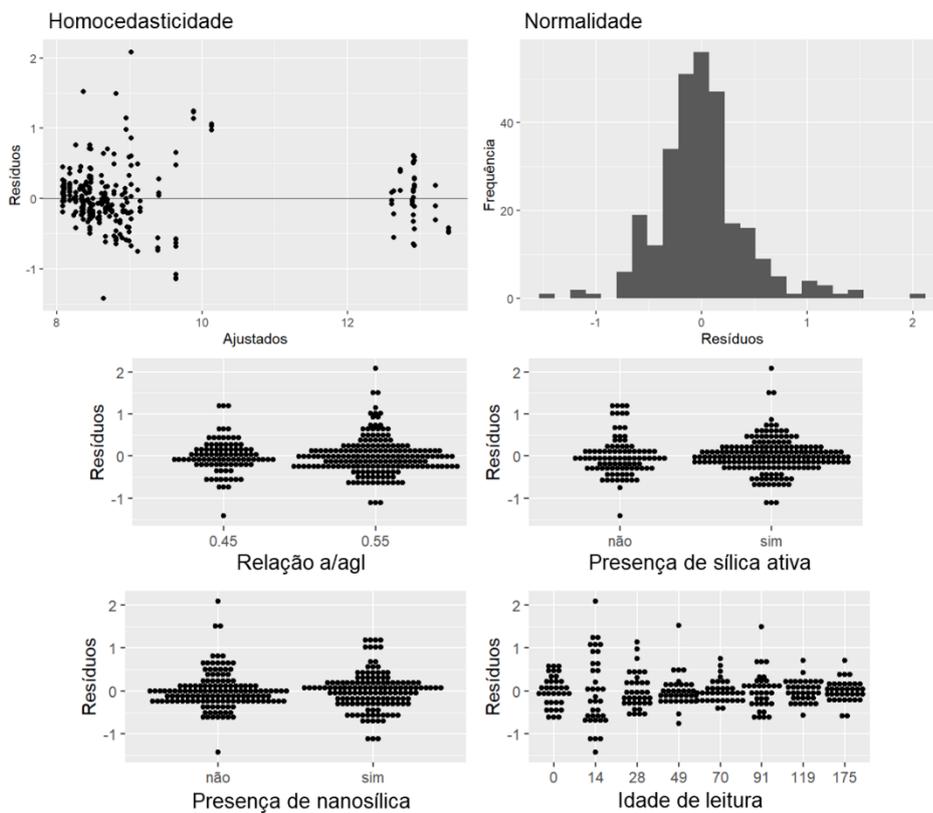


Figura B.12 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de pH externo (estudo das adições)

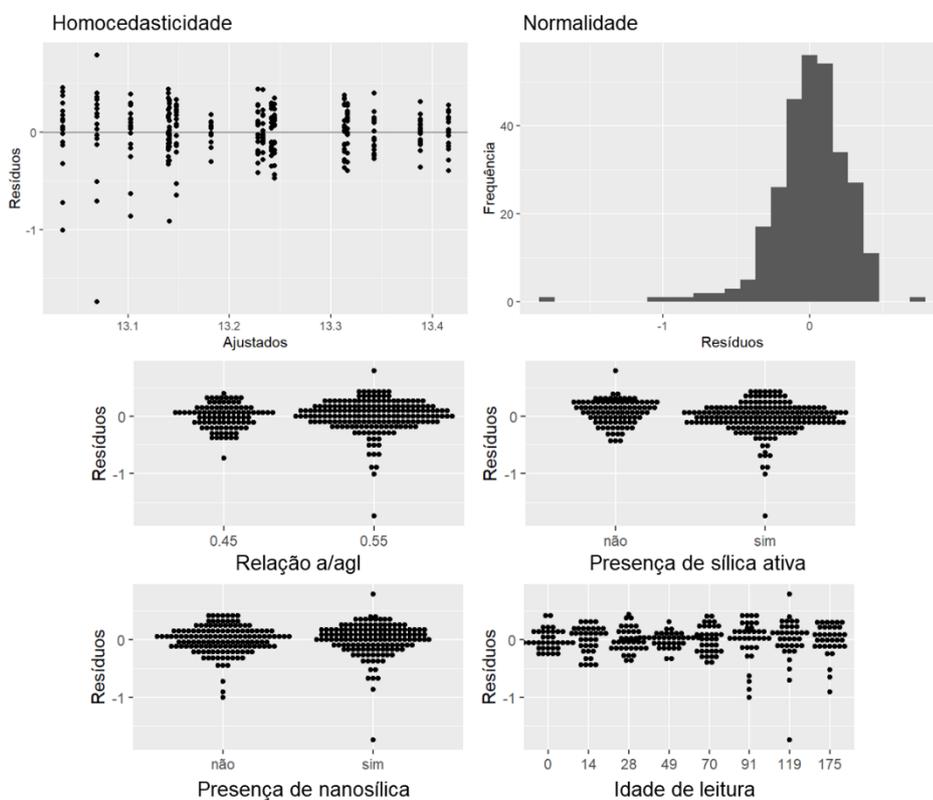


Figura B.13 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de pH interno (estudo das adições)

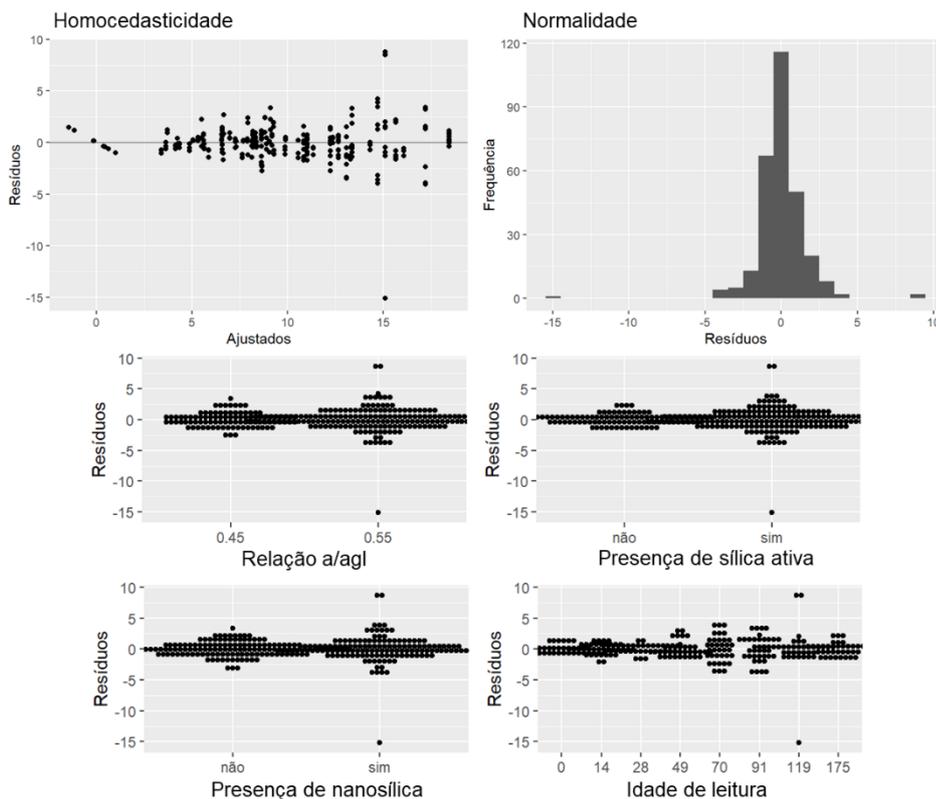


Figura B.14 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de profundidade de carbonatação (estudo das adições)

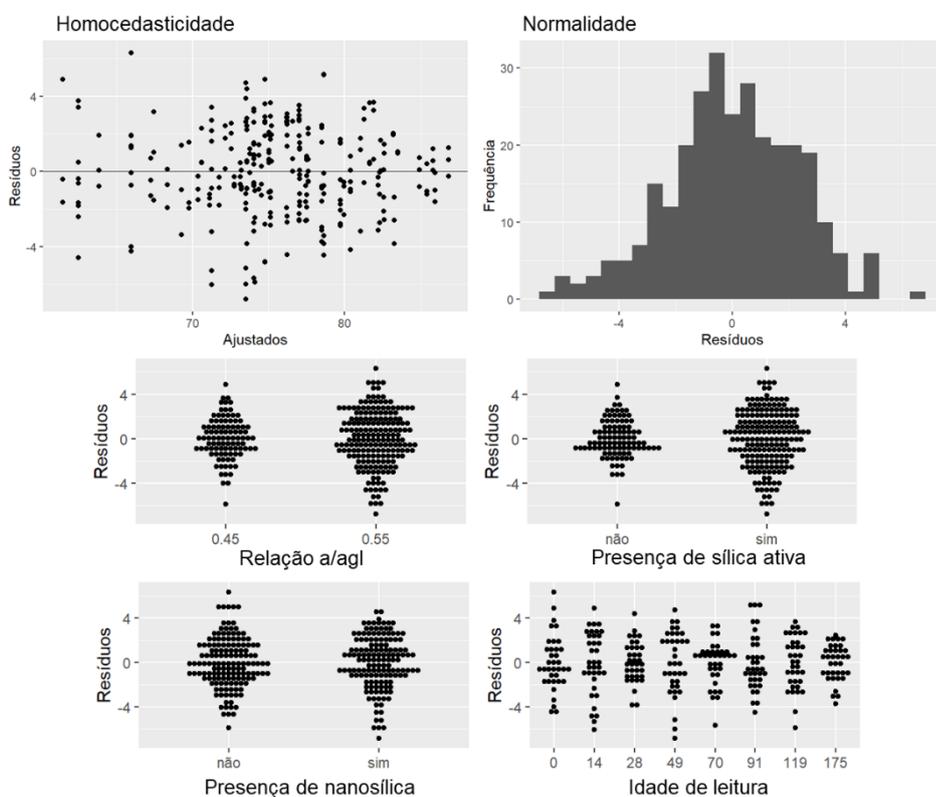


Figura B.15 - Análise de resíduos do modelo estatístico dos valores de relação de massa após carbonatação (estudo das adições)

APÊNDICE C - Comparações múltiplas de Tukey

As Tabelas C.1 a C.30 apresentam as comparações múltiplas de Tukey utilizadas para analisar os efeitos dos níveis dos fatores nas diversas variáveis respostas obtidas nos ensaios laboratoriais realizados.

Nas tabelas de comparações de fatores isolados, valores de “Diferença” positivos indicam que a variável resposta para o primeiro nível é maior que para o segundo, enquanto valores negativos desse parâmetro indicam que a variável resposta é maior para o segundo nível. Nas tabelas que avaliam a interação entre os fatores, a comparação é feita entre o conjunto do primeiro nível do fator 1 e o primeiro nível do fator 2, com o conjunto do segundo nível do fator 1 e o segundo nível do fator 2. Novamente, valores de “Diferença” positivos indicam que a variável resposta é maior para o primeiro conjunto e, caso contrário, é menor.

Devido à grande quantidade de comparações possíveis, principalmente nas interações entre fatores, optou-se por apresentar apenas aquelas mais ou menos significativas para explicar a variável resposta em estudo. Nesses casos, foram apresentadas as cinco comparações que apresentam os maiores valores absolutos de “Diferença” e as cinco que apresentam os menores valores absolutos desse parâmetro, mantendo-se um dos fatores fixo nas comparações com interação entre fatores. As tabelas onde essa estratégia foi utilizada contêm uma nota indicativa.

Tabela C.1 - Porosidade aberta - comparações entre os níveis de cada fator

Fator	Níveis do fator	Diferença	p-valor
Relação a/agl	0.55 - 0.45	3.343	<0.001
Presença de sílica ativa	Sim - Não	-2.476	<0.001
Presença de nanosílica	Sim - Não	-1.655	<0.001
	7 - 3	-4.657	<0.001
	28 - 3	-5.857	<0.001
	28 - 7	-1.200	0.020
	91 - 3	-5.328	<0.001
Tempo de cura	91 - 7	-0.672	0.349
	91 - 28	0.529	0.559

Tabela C.2 - Porosidade aberta - comparações entre os níveis das interações de fatores

Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Primeira interação: Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Presença de nanosílica	0.45 - 0.55	Sim - Não	-5.300	<0.001
	0.55 - 0.45	Sim - Sim	4.249	<0.001
	0.45 - 0.45	Sim - Não	-2.864	<0.001
	0.55 - 0.45	Não - Não	2.436	<0.001
	0.55 - 0.45	Sim - Não	1.385	0.009
	0.55 - 0.55	Sim - Não	-1.051	0.018
Segunda interação: ¹ Fator 1 = Tempo de cura Fator 2 = Presença de sílica ativa	28 - 3	Sim - Sim	-6.994	<0.001
	91 - 3	Sim - Sim	-6.332	<0.001
	7 - 3	Sim - Sim	-5.756	<0.001
	28 - 3	Não - Não	-3.582	<0.001
	28 - 28	Sim - Não	-3.458	<0.001
	3 - 3	Sim - Não	-0.046	1.000
	91 - 28	Não - Não	0.261	1.000
	91 - 7	Sim - Sim	-0.576	0.939
	91 - 28	Sim - Sim	0.663	0.881
	91 - 7	Não - Não	-0.863	0.919

¹ Estão apresentadas apenas algumas comparações mais ou menos significativas.

Tabela C.3 - Absorção de água - comparações entre os níveis de cada fator

Fator	Níveis do fator	Diferença	p-valor
Relação a/agl	0.55 - 0.45	2.062	<0.001
Presença de sílica ativa	Sim - Não	-1.058	<0.001
Presença de nanosílica	Sim - Não	-0.722	<0.001
Tempo de cura	7 - 3	-2.368	<0.001
	28 - 3	-2.985	<0.001
	28 - 7	-0.618	0.018
	91 - 3	-2.775	<0.001
	91 - 7	-0.407	0.204
	91 - 28	0.211	0.735

Tabela C.4 - Absorção de água - comparações entre os níveis das interações de fatores

(Continua)

Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Primeira interação: Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Presença de nanosílica	0.45 - 0.55	Sim - Não	-2.962	<0.001
	0.55 - 0.45	Sim - Sim	2.597	<0.001
	0.55 - 0.45	Não - Não	1.528	<0.001
	0.45 - 0.45	Sim - Não	-1.434	<0.001
	0.55 - 0.45	Sim - Não	1.162	<0.001
	0.55 - 0.55	Sim - Não	-0.365	0.178

Tabela C.4 - Absorção de água - comparações entre os níveis das interações de fatores

				(Conclusão)
Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Segunda interação: ¹ Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Tempo de cura	0.55 - 0.55	28 - 3	-3.366	<0.001
	0.55 - 0.55	91 - 3	-3.093	<0.001
	0.55 - 0.45	3 - 3	2.897	<0.001
	0.55 - 0.55	7 - 3	-2.782	<0.001
	0.45 - 0.45	28 - 3	-2.223	<0.001
	0.45 - 0.45	91 - 28	0.084	1.000
	0.55 - 0.55	91 - 28	0.274	0.958
	0.55 - 0.55	91 - 7	-0.311	0.919
	0.55 - 0.55	28 - 7	-0.585	0.295
	0.45 - 0.45	91 - 7	-0.599	0.698
Terceira interação: ¹ Fator 1 = Tempo de cura Fator 2 = Presença de nanosílica	28 - 3	Sim - Sim	-3.479	<0.001
	91 - 3	Sim - Sim	-3.220	<0.001
	7 - 3	Sim - Sim	-2.830	<0.001
	28 - 3	Não - Não	-1.997	<0.001
	91 - 3	Não - Não	-1.884	<0.001
	3 - 3	Sim - Não	-0.007	1.000
	91 - 28	Não - Não	0.113	1.000
	91 - 28	Sim - Sim	0.259	0.968
	91 - 7	Sim - Sim	-0.390	0.780
	91 - 7	Não - Não	-0.442	0.917

¹ Estão apresentadas apenas algumas comparações mais ou menos significativas.

Tabela C.5 - Densidade do esqueleto - comparações entre os níveis de cada fator

Fator	Níveis do fator	Diferença	p-valor
Relação a/agl	0.55 - 0.45	-0.047	<0.001
Presença de sílica ativa	Sim - Não	-0.115	<0.001
Presença de nanosílica	Sim - Não	-0.068	<0.001
	7 - 3	-0.129	<0.001
	28 - 3	-0.153	<0.001
	28 - 7	-0.024	0.438
Tempo de cura	91 - 3	-0.122	<0.001
	91 - 7	0.006	0.979
	91 - 28	0.030	0.236

Tabela C.6 - Densidade do esqueleto - comparações entre os níveis das interações de fatores

Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Primeira interação: ¹ Fator 1 = Tempo de cura Fator 2 = Presença de sílica ativa	28 - 3	Sim - Sim	-0.185	<0.001
	7 - 3	Sim - Sim	-0.161	<0.001
	91 - 3	Sim - Sim	-0.151	<0.001
	28 - 28	Sim - Não	-0.142	<0.001
	7 - 7	Sim - Não	-0.142	<0.001
	91 - 7	Não - Não	-0.002	1.000
	91 - 7	Sim - Sim	0.010	0.999
	91 - 28	Não - Não	0.022	0.992
	28 - 7	Não - Não	-0.024	0.987
Segunda interação: Fator 1 = Presença de nanosílica Fator 2 = Presença de sílica ativa	28 - 7	Sim - Sim	-0.024	0.923
	Sim - Não	Sim - Não	-0.190	<0.001
	Não - Não	Sim - Não	-0.138	<0.001
	Sim - Não	Não - Não	-0.100	<0.001
	Sim - Sim	Sim - Não	-0.091	<0.001
	Sim - Não	Sim - Sim	-0.052	0.001
	Não - Sim	Sim - Não	-0.039	0.086

¹ Estão apresentadas apenas algumas comparações mais ou menos significativas.

Tabela C.7 - Densidade aparente - comparações entre os níveis de cada fator

Fator	Níveis do fator	Diferença	p-valor
Relação a/agl	0.55 - 0.45	-0.122	<0.001
Presença de sílica ativa	Sim - Não	-0.038	<0.001
Presença de nanosílica	Sim - Não	-0.016	0.009
Tempo de cura	7 - 3	0.006	0.874
	28 - 3	0.014	0.342
	28 - 7	0.008	0.793
	91 - 3	0.028	0.008
	91 - 7	0.021	0.065
	91 - 28	0.013	0.391

Tabela C.8 - Densidade aparente - comparações entre os níveis das interações de fatores

Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Primeira interação: Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Presença de sílica ativa	0.55 - 0.45	Sim - Não	-0.146	<0.001
	0.55 - 0.45	Sim - Sim	-0.124	<0.001
	0.55 - 0.45	Não - Não	-0.094	<0.001
	0.45 - 0.55	Sim - Não	0.071	<0.001
	0.55 - 0.55	Sim - Não	-0.052	<0.001
	0.45 - 0.45	Sim - Não	-0.022	0.143

(Continua)

Tabela C.8 - Densidade aparente - comparações entre os níveis das interações de fatores

				(Conclusão)
Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Segunda interação: Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Presença de nanosílica	0.55 - 0.45	Sim - Sim	-0.156	<0.001
	0.55 - 0.45	Sim - Não	-0.126	<0.001
	0.45 - 0.55	Sim - Não	0.117	<0.001
	0.55 - 0.45	Não - Não	-0.088	<0.001
	0.55 - 0.55	Sim - Não	-0.039	<0.001
	0.45 - 0.45	Sim - Não	0.029	0.030

Tabela C.9 - Resistividade volumétrica - comparações entre os níveis de cada fator

Fator	Níveis do fator	Diferença	p-valor
Presença de sílica ativa	Sim - Não	16.229	<0.001
Presença de nanosílica	Sim - Não	4.684	0.001

Tabela C.10 - Resistividade volumétrica - comparações entre os níveis das interações de fatores

Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Primeira interação: Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Presença de nanosílica	0.45 - 0.45	Sim - Não	11.035	<0.001
	0.45 - 0.55	Sim - Não	8.300	<0.001
	0.55 - 0.45	Sim - Sim	-6.792	0.004
	0.55 - 0.45	Sim - Não	4.244	0.114
	0.55 - 0.45	Não - Não	2.735	0.450
	0.55 - 0.55	Sim - Não	1.509	0.743

Tabela C.11 - Resistência à compressão - comparações entre os níveis de cada fator

Fator	Níveis do fator	Diferença	p-valor	
Relação a/agl	0.55 - 0.45	-8.207	<0.001	
Presença de sílica ativa	Sim - Não	1.476	<0.001	
Presença de nanosílica	Sim - Não	2.582	<0.001	
	7 - 3	4.319	<0.001	
	28 - 3	9.445	<0.001	
	28 - 7	5.126	<0.001	
	Idade de ruptura	91 - 3	14.934	<0.001
	91 - 7	10.615	<0.001	
	91 - 28	5.489	<0.001	

Tabela C.12 - Resistência à compressão - comparações entre os níveis das interações de fatores

Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Primeira interação: Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Presença de nanosílica	0.45 - 0.55	Sim - Não	11.521	<0.001
	0.55 - 0.45	Sim - Sim	-10.402	<0.001
	0.55 - 0.45	Não - Não	-6.011	<0.001
	0.45 - 0.45	Sim - Não	5.509	<0.001
	0.55 - 0.45	Sim - Não	-4.892	<0.001
	0.55 - 0.55	Sim - Não	1.119	0.068
Segunda interação: Fator 1 = Presença de nanosílica Fator 2 = Presença de sílica ativa	Sim - Não	Sim - Sim	3.824	<0.001
	Sim - Não	Sim - Não	3.438	<0.001
	Sim - Sim	Sim - Não	3.339	<0.001
	Não - Sim	Sim - Não	-0.485	0.817
	Não - Não	Sim - Não	-0.387	0.897
	Sim - Não	Não - Não	0.098	0.999
Terceira interação: ¹ Fator 1 = Idade de ruptura Fator 2 = Presença de sílica ativa	91 - 3	Sim - Sim	16.151	<0.001
	91 - 3	Não - Não	12.500	<0.001
	91 - 7	Sim - Sim	11.388	<0.001
	28 - 3	Sim - Sim	10.358	<0.001
	91 - 7	Não - Não	9.068	<0.001
	3 - 3	Sim - Não	-0.454	0.999
	7 - 7	Sim - Não	0.876	0.951
	28 - 28	Sim - Não	2.287	0.076
	91 - 91	Sim - Não	3.197	0.002
	7 - 3	Não - Não	3.432	0.005

¹ Estão apresentadas apenas algumas comparações mais ou menos significativas.

Tabela C.13 - pH antes da entrada na câmara de carbonatação - comparações entre os níveis de cada fator

Fator	Níveis do fator	Diferença	p-valor
Relação a/agl	0.55 - 0.45	0.517	<0.001
	Tipo B - Tipo A	-0.009	0.978
	Tipo C - Tipo A	0.004	0.998
Tipo de condicionamento	Tipo D - Tipo A	-0.357	<0.001
	Tipo C - Tipo B	0.013	0.942
	Tipo D - Tipo B	-0.348	<0.001
	Tipo D - Tipo C	-0.361	<0.001

Tabela C.14 - pH antes da entrada na câmara de carbonatação - comparações entre os níveis das interações de fatores

Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Primeira interação: ¹ Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Tipo de precondicionamento	0.55 - 0.45	Tipo A - Tipo A	0.643	<0.001
	0.55 - 0.45	Tipo D - Tipo D	0.594	<0.001
	0.45 - 0.45	Tipo D - Tipo C	-0.481	<0.001
	0.55 - 0.45	Tipo B - Tipo B	0.479	<0.001
	0.45 - 0.45	Tipo D - Tipo B	-0.405	<0.001
	0.55 - 0.55	Tipo C - Tipo B	-0.050	0.795
	0.45 - 0.45	Tipo B - Tipo A	0.072	0.353
	0.45 - 0.45	Tipo C - Tipo B	0.076	0.289
Segunda interação: Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Instante da leitura	0.55 - 0.55	Tipo B - Tipo A	-0.091	0.108
	0.55 - 0.55	Tipo C - Tipo A	-0.141	0.001
	0.55 - 0.45	Pós precond. - Pós precond.	0.699	<0.001
	0.45 - 0.55	Pós precond. - Pós cura	-0.519	<0.001
	0.55 - 0.45	Pós precond. - Pós cura	0.514	<0.001
Terceira interação: ¹ Fator 1 = Tipo de precondicionamento Fator 2 = Instante da leitura	0.55 - 0.45	Pós cura - Pós cura	0.335	<0.001
	0.45 - 0.45	Pós precond. - Pós cura	-0.184	<0.001
	0.55 - 0.55	Pós precond. - Pós cura	0.179	<0.001
	Tipo D - Tipo C	Pós precond. - Pós precond.	-0.831	<0.001
	Tipo D - Tipo A	Pós precond. - Pós precond.	-0.790	<0.001
	Tipo D - Tipo B	Pós precond. - Pós precond.	-0.786	<0.001
	Tipo D - Tipo D	Pós precond. - Pós cura	-0.674	<0.001
	Tipo C - Tipo C	Pós precond. - Pós cura	0.268	<0.001
	Tipo B - Tipo A	Pós precond. - Pós precond.	-0.004	1.000
	Tipo B - Tipo A	Pós cura - Pós cura	-0.015	1.000
Tipo C - Tipo B	Pós cura - Pós cura	-0.019	0.999	
Tipo C - Tipo A	Pós cura - Pós cura	-0.034	0.970	
Tipo C - Tipo A	Pós precond. - Pós precond.	0.041	0.914	

¹ Estão apresentadas apenas algumas comparações mais ou menos significativas.

Tabela C.15 - pH externo (estudo do condicionamento) - comparações entre os níveis de cada fator

(Continua)			
Fator	Níveis do fator	Diferença	p-valor
Tipo de condicionamento	Tipo B - Tipo A	-0.328	0.002
	Tipo C - Tipo A	0.010	0.999
	Tipo D - Tipo A	0.266	0.020
	Tipo C - Tipo B	0.338	0.002
	Tipo D - Tipo B	0.594	<0.001
	Tipo D - Tipo C	0.256	0.027

Tabela C.15 - pH externo (estudo do condicionamento) - comparações entre os níveis de cada fator

Fator	Níveis do fator	Diferença	(Conclusão)
			p-valor
Idade de leitura	28 - 14	-0.121	0.528
	49 - 14	-0.251	0.030
	70 - 14	-0.259	0.024
	49 - 28	-0.130	0.467
	70 - 28	-0.138	0.415
	70 - 49	-0.008	1.000

Tabela C.16 - pH externo (estudo do condicionamento) - comparações entre os níveis das interações de fatores

Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Primeira interação: ¹ Fator 1 = Tipo de precondicionamento Fator 2 = Idade de leitura	Tipo D - Tipo B	14 - 14	0.974	<0.001
	Tipo C - Tipo B	14 - 14	0.741	0.007
	Tipo D - Tipo D	70 - 14	-0.702	0.015
	Tipo C - Tipo C	49 - 14	-0.665	0.029
	Tipo D - Tipo B	49 - 49	0.631	0.050
	Tipo D - Tipo C	70 - 70	-0.014	1.000
	Tipo B - Tipo B	70 - 49	0.019	1.000
	Tipo A - Tipo A	49 - 28	0.031	1.000
	Tipo D - Tipo D	49 - 28	-0.031	1.000
Tipo C - Tipo B	49 - 49	0.038	1.000	

¹ Estão apresentadas apenas algumas comparações mais ou menos significativas.

Tabela C.17 - pH interno (estudo do condicionamento) - comparações entre os níveis de cada fator

Fator	Níveis do fator	Diferença	p-valor
Relação a/agl	0.55 - 0.45	-0.171	<0.001
Tipo de condicionamento	Tipo B - Tipo A	0.009	0.996
	Tipo C - Tipo A	0.135	0.009
	Tipo D - Tipo A	0.092	0.133
	Tipo C - Tipo B	0.126	0.018
	Tipo D - Tipo B	0.083	0.205
	Tipo D - Tipo C	-0.043	0.731
Idade de leitura	28 - 14	-0.082	0.213
	49 - 14	0.015	0.985
	70 - 14	0.159	0.002
	49 - 28	0.097	0.105
	70 - 28	0.241	<0.001
	70 - 49	0.145	0.005

Tabela C.18 - pH interno (estudo do condicionamento) - comparações entre os níveis das interações de fatores

Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Primeira interação: ¹ Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Idade de leitura	0.45 - 0.45	70 - 14	0.278	<0.001
	0.55 - 0.45	70 - 70	-0.271	<0.001
	0.55 - 0.45	28 - 28	-0.257	0.001
	0.45 - 0.45	70 - 28	0.248	0.002
	0.55 - 0.55	70 - 28	0.234	0.004
	0.45 - 0.45	28 - 14	0.030	1.000
	0.45 - 0.45	49 - 28	0.031	1.000
	0.55 - 0.45	14 - 14	-0.032	0.999
	0.55 - 0.55	49 - 14	-0.032	0.999
	0.55 - 0.55	70 - 14	0.040	0.997

¹ Estão apresentadas apenas algumas comparações mais ou menos significativas.

Tabela C.19 - Profundidade de carbonatação (estudo do condicionamento) - comparações entre os níveis de cada fator

Fator	Níveis do fator	Diferença	p-valor
Relação a/agl	0.55 - 0.45	1.933	<0.001
	Tipo B - Tipo A	0.739	<0.001
	Tipo C - Tipo A	2.797	<0.001
Tipo de condicionamento	Tipo D - Tipo A	0.946	<0.001
	Tipo C - Tipo B	2.059	<0.001
	Tipo D - Tipo B	0.207	0.137
	Tipo D - Tipo C	-1.851	<0.001
	28 - 14	1.479	<0.001
	49 - 14	2.783	<0.001
Idade de leitura	70 - 14	3.910	<0.001
	49 - 28	1.304	<0.001
	70 - 28	2.431	<0.001
	70 - 49	1.127	<0.001

Tabela C.20 - Profundidade de carbonatação (estudo do condicionamento) - comparações entre os níveis das interações de fatores

(Continua)

Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Primeira interação: ¹ Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Tipo de condicionamento	0.55 - 0.55	Tipo C - Tipo A	2.938	<0.001
	0.45 - 0.45	Tipo C - Tipo A	2.657	<0.001
	0.55 - 0.45	Tipo B - Tipo B	2.318	<0.001
	0.55 - 0.55	Tipo D - Tipo C	-2.264	<0.001
	0.55 - 0.45	Tipo C - Tipo C	2.174	<0.001
	0.55 - 0.55	Tipo D - Tipo B	-0.278	0.445
	0.45 - 0.45	Tipo B - Tipo A	0.526	0.005
	0.55 - 0.55	Tipo D - Tipo A	0.674	<0.001
	0.45 - 0.45	Tipo D - Tipo B	0.693	<0.001
	0.55 - 0.55	Tipo B - Tipo A	0.952	<0.001

Tabela C.20 - Profundidade de carbonatação (estudo do condicionamento) - comparações entre os níveis das interações de fatores

				(Conclusão)
Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Segunda interação: ¹ Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Idade de leitura	0.55 - 0.55	70 - 14	4.632	<0.001
	0.45 - 0.45	70 - 14	3.187	<0.001
	0.55 - 0.55	70 - 28	3.161	<0.001
	0.55 - 0.55	49 - 14	3.071	<0.001
	0.55 - 0.45	70 - 70	2.876	<0.001
	0.45 - 0.45	70 - 49	0.692	<0.001
	0.45 - 0.45	49 - 28	1.009	<0.001
	0.55 - 0.45	28 - 28	1.417	<0.001
	0.55 - 0.45	14 - 14	1.431	<0.001
	0.55 - 0.55	28 - 14	1.471	<0.001
Terceira interação: ¹ Fator 1 = Tipo de precondicionamento Fator 2 = Idade de leitura	Tipo C - Tipo C	70 - 14	4.823	<0.001
	Tipo D - Tipo D	70 - 14	4.252	<0.001
	Tipo C - Tipo C	49 - 14	3.738	<0.001
	Tipo C - Tipo A	49 - 49	3.398	<0.001
	Tipo A - Tipo A	70 - 14	3.348	<0.001
	Tipo D - Tipo B	14 - 14	-0.162	1.000
	Tipo D - Tipo B	28 - 28	-0.183	1.000
	Tipo D - Tipo B	49 - 49	0.300	0.967
	Tipo D - Tipo A	14 - 14	0.521	0.322
	Tipo B - Tipo A	70 - 70	0.551	0.240

¹ Estão apresentadas apenas algumas comparações mais ou menos significativas.

Tabela C.21 - Relação de massa após carbonatação (estudo do condicionamento) - comparações entre os níveis de cada fator

Fator	Níveis do fator	Diferença	p-valor
Relação a/agl	0.55 - 0.45	-2.357	<0.001
	Tipo B - Tipo A	-1.016	0.066
Tipo de condicionamento	Tipo C - Tipo A	-11.555	<0.001
	Tipo D - Tipo A	-2.726	<0.001
	Tipo C - Tipo B	-10.538	<0.001
	Tipo D - Tipo B	-1.710	<0.001
	Tipo D - Tipo C	8.829	<0.001
	28 - 14	0.762	0.243
Idade de leitura	49 - 14	1.786	<0.001
	70 - 14	3.018	<0.001
	49 - 28	1.025	0.063
	70 - 28	2.257	<0.001
	70 - 49	1.232	0.017

Tabela C.22 - Relação de massa após carbonatação (estudo do condicionamento) - comparações entre os níveis das interações de fatores

Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Primeira interação: ¹ Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Tipo de precondicionamento	0.45 - 0.45	Tipo C - Tipo A	-14.155	<0.001
	0.45 - 0.45	Tipo C - Tipo B	-12.320	<0.001
	0.45 - 0.45	Tipo D - Tipo C	9.929	<0.001
	0.55 - 0.55	Tipo C - Tipo A	-8.955	<0.001
	0.55 - 0.55	Tipo C - Tipo B	-8.757	<0.001
	0.55 - 0.55	Tipo B - Tipo A	-0.198	1.000
	0.55 - 0.45	Tipo C - Tipo C	0.383	0.998
	0.55 - 0.55	Tipo D - Tipo B	-1.029	0.622
Segunda interação: ¹ Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Idade de leitura	0.55 - 0.55	70 - 14	3.656	<0.001
	0.55 - 0.55	70 - 28	3.449	<0.001
	0.55 - 0.45	28 - 28	-3.386	<0.001
	0.55 - 0.45	49 - 49	-2.765	<0.001
	0.45 - 0.45	70 - 14	2.381	0.002
	0.55 - 0.55	28 - 14	0.207	1.000
	0.45 - 0.45	70 - 49	0.350	0.999
	0.45 - 0.45	49 - 28	0.714	0.914
Terceira interação: ¹ Fator 1 = Tipo de precondicionamento Fator 2 = Idade de leitura	0.55 - 0.45	70 - 70	-1.002	0.653
	0.45 - 0.45	70 - 28	1.065	0.580
	Tipo C - Tipo A	14 - 14	-21.722	<0.001
	Tipo C - Tipo B	14 - 14	-16.634	<0.001
	Tipo D - Tipo C	14 - 14	14.490	<0.001
	Tipo C - Tipo A	28 - 28	-14.278	<0.001
	Tipo C - Tipo C	70 - 14	12.858	<0.001
	Tipo B - Tipo A	49 - 49	-0.181	1.000
	Tipo B - Tipo B	49 - 14	0.194	1.000
	Tipo B - Tipo B	49 - 28	-0.348	1.000
Tipo D - Tipo D	49 - 28	0.445	1.000	
Tipo B - Tipo B	28 - 14	0.542	1.000	

¹ Estão apresentadas apenas algumas comparações mais ou menos significativas.

Tabela C.23 - pH externo (estudo das adições) - comparações entre os níveis de cada fator

Fator	Níveis do fator	Diferença	p-valor
Relação a/agl	0.55 - 0.45	-0.214	<0.001
Presença de sílica ativa	Sim - Não	-0.216	<0.001
Presença de nanosílica	Sim - Não	0.111	0.033
Idade de leitura ¹	119 - 0	-4.453	<0.001
	49 - 0	-4.448	<0.001
	175 - 0	-4.430	<0.001
	70 - 0	-4.405	<0.001
	28 - 0	-4.391	<0.001
	119 - 49	-0.004	1.000
	70 - 28	-0.014	1.000
	175 - 49	0.018	1.000
	175 - 119	0.023	1.000
	175 - 70	-0.025	1.000

¹ Estão apresentadas apenas algumas comparações mais ou menos significativas.

Tabela C.24 - pH externo (estudo das adições) - comparações entre os níveis das interações de fatores

(Continua)

Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Primeira interação: Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Presença de nanosílica	0.45 - 0.55	Sim - Não	0.363	<0.001
	0.55 - 0.45	Sim - Sim	-0.329	<0.001
	0.45 - 0.45	Sim - Não	0.265	0.018
	0.55 - 0.45	Não - Não	-0.098	0.587
	0.55 - 0.45	Sim - Não	-0.064	0.841
	0.55 - 0.55	Sim - Não	0.034	0.951
Segunda interação: ¹ Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Idade de leitura	0.55 - 0.55	70 - 0	-4.743	<0.001
	0.55 - 0.55	49 - 0	-4.683	<0.001
	0.55 - 0.55	175 - 0	-4.650	<0.001
	0.55 - 0.55	119 - 0	-4.614	<0.001
	0.55 - 0.55	28 - 0	-4.452	<0.001
	0.45 - 0.45	175 - 49	-0.009	1.000
	0.55 - 0.45	28 - 28	-0.011	1.000
	0.55 - 0.55	175 - 49	0.032	1.000
	0.55 - 0.55	175 - 119	-0.036	1.000
	0.45 - 0.45	119 - 91	0.043	1.000
Terceira interação: Fator 1 = Presença de nanosílica Fator 2 = Presença de sílica ativa	Sim - Sim	Sim - Não	-0.458	<0.001
	Sim - Não	Não - Não	0.433	<0.001
	Não - Sim	Sim - Não	-0.407	<0.001
	Sim - Não	Sim - Sim	-0.050	0.857
	Não - Não	Sim - Não	0.026	0.987
	Sim - Não	Sim - Não	-0.025	0.989

Tabela C.24 - pH externo (estudo das adições) - comparações entre os níveis das interações de fatores

				(Conclusão)
Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Quarta interação: ¹ Fator 1 = Idade de leitura Fator 2 = Presença de sílica ativa	119 - 0	Sim - Sim	-4.531	<0.001
	28 - 0	Sim - Sim	-4.509	<0.001
	175 - 0	Sim - Sim	-4.493	<0.001
	49 - 0	Não - Não	-4.450	<0.001
	49 - 0	Sim - Sim	-4.448	<0.001
	0 - 0	Sim - Não	0.004	1.000
	175 - 119	Não - Não	-0.006	1.000
	49 - 49	Sim - Não	0.006	1.000
	175 - 28	Sim - Sim	0.016	1.000
	119 - 28	Sim - Sim	-0.022	1.000
Quinta interação: ¹ Fator 1 = Presença de nanosílica Fator 2 = Idade de leitura	Sim - Sim	119 - 0	-4.643	<0.001
	Sim - Sim	49 - 0	-4.574	<0.001
	Sim - Sim	175 - 0	-4.506	<0.001
	Sim - Sim	70 - 0	-4.489	<0.001
	Sim - Sim	91 - 0	-4.420	<0.001
	Não - Não	70 - 49	0.002	1.000
	Sim - Sim	175 - 70	-0.017	1.000
	Sim - Não	70 - 70	0.023	1.000
	Não - Não	175 - 49	-0.031	1.000
	Não - Não	175 - 70	-0.033	1.000

¹ Estão apresentadas apenas algumas comparações mais ou menos significativas.

Tabela C.25 - pH interno (estudo das adições) - comparações entre os níveis de cada fator

Fator	Níveis do fator	Diferença	p-valor
Presença de sílica ativa	Sim - Não	-0.109	0.001
Presença de nanosílica	Sim - Não	0.081	0.008
Idade de leitura ¹	91 - 0	-0.219	0.009
	91 - 49	-0.216	0.010
	91 - 14	-0.211	0.013
	91 - 28	-0.209	0.015
	91 - 70	-0.202	0.022
	49 - 28	0.007	1.000
	70 - 28	-0.007	1.000
	49 - 14	0.005	1.000
	49 - 0	-0.003	1.000
28 - 14	-0.002	1.000	

¹ Estão apresentadas apenas algumas comparações mais ou menos significativas.

Tabela C.26 - pH interno (estudo das adições) - comparações entre os níveis das interações de fatores

Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Primeira interação: ¹ Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Idade de leitura	0.55 - 0.55	91 - 28	-0.292	0.010
	0.55 - 0.55	175 - 28	-0.288	0.012
	0.55 - 0.55	91 - 14	-0.244	0.082
	0.55 - 0.55	175 - 14	-0.241	0.093
	0.55 - 0.45	175 - 175	-0.238	0.388
	0.45 - 0.45	49 - 0	-0.002	1.000
	0.45 - 0.45	70 - 0	0.003	1.000
	0.55 - 0.55	49 - 0	-0.003	1.000
	0.55 - 0.55	175 - 91	0.003	1.000
Segunda interação: Fator 1 = Presença de nanosílica Fator 2 = Presença de sílica ativa	0.45 - 0.45	70 - 49	0.004	1.000
	Não - Sim	Sim - Não	-0.215	<0.001
	Sim - Sim	Sim - Não	-0.183	<0.001
	Sim - Não	Não - Não	0.181	0.004
	Não - Não	Sim - Não	-0.034	0.878
	Sim - Não	Sim - Sim	0.032	0.830
Terceira interação: ¹ Fator 1 = Presença de nanosílica Fator 2 = Idade de leitura	Sim - Não	Sim - Não	-0.002	1.000
	Sim - Sim	119 - 28	-0.347	0.007
	Sim - Sim	119 - 49	-0.319	0.021
	Sim - Sim	91 - 28	-0.313	0.027
	Sim - Sim	91 - 49	-0.286	0.073
	Sim - Não	28 - 28	0.276	0.100.
	Não - Não	175 - 28	0.001	1.000
	Não - Não	119 - 14	-0.003	1.000
	Sim - Sim	70 - 14	-0.003	1.000
	Não - Não	70 - 0	-0.005	1.000
Sim - Não	175 - 175	0.007	1.000	

¹ Estão apresentadas apenas algumas comparações mais ou menos significativas.

Tabela C.27 - Profundidade de carbonatação (estudo das adições) - comparações entre os níveis de cada fator

Fator	Níveis do fator	Diferença	p-valor
Relação a/agl	0.55 - 0.45	4.479	<0.001
Presença de sílica ativa	Sim - Não	1.952	<0.001
Presença de nanosílica	Sim - Não	1.861	<0.001
	175 - 0	13.738	<0.001
	91 - 0	12.486	<0.001
	119 - 0	11.473	<0.001
	70 - 0	10.840	<0.001
	49 - 0	9.630	<0.001
	119 - 70	0.633	0.831
	119 - 91	-1.013	0.284
	70 - 49	1.210	0.105
	175 - 91	1.251	0.083
Idade de leitura ¹	28 - 14	1.630	0.005

¹ Estão apresentadas apenas algumas comparações mais ou menos significativas.

Tabela C.28 - Profundidade de carbonatação (estudo das adições) - comparações entre os níveis das interações de fatores

(Continua)

Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Primeira interação: Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Presença de sílica ativa	0.55 - 0.45	Sim - Não	5.764	<0.001
	0.55 - 0.45	Sim - Sim	4.512	<0.001
	0.55 - 0.45	Não - Não	3.128	<0.001
	0.55 - 0.55	Sim - Não	2.636	<0.001
	0.45 - 0.55	Sim - Não	-1.876	<0.001
	0.45 - 0.45	Sim - Não	1.252	0.006
Segunda interação: Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Presença de nanosílica	0.55 - 0.45	Sim - Não	5.935	<0.001
	0.55 - 0.45	Sim - Sim	5.695	<0.001
	0.55 - 0.45	Não - Não	3.264	<0.001
	0.45 - 0.55	Sim - Não	-3.024	<0.001
	0.55 - 0.55	Sim - Não	2.671	<0.001
	0.45 - 0.45	Sim - Não	0.240	0.921
Terceira interação: ¹ Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Idade de leitura	0.55 - 0.55	175 - 0	16.352	<0.001
	0.55 - 0.55	91 - 0	14.313	<0.001
	0.55 - 0.55	119 - 0	13.316	<0.001
	0.55 - 0.55	70 - 0	12.511	<0.001
	0.55 - 0.55	49 - 0	11.206	<0.001
	0.55 - 0.45	0 - 0	0.000	1.000
	0.45 - 0.45	119 - 70	0.289	1.000
	0.45 - 0.45	175 - 91	-0.324	1.000
	0.45 - 0.45	175 - 119	0.722	1.000
	0.55 - 0.55	119 - 70	0.805	0.981
Quarta interação: Fator 1 = Presença de nanosílica Fator 2 = Presença de sílica ativa	Sim - Não	Sim - Não	3.961	<0.001
	Sim - Não	Não - Não	2.452	<0.001
	Não - Não	Sim - Não	2.396	<0.001
	Sim - Não	Sim - Sim	1.565	<0.001
	Sim - Sim	Sim - Não	1.509	<0.001
	Não - Sim	Sim - Não	-0.056	0.998
Quinta interação: ¹ Fator 1 = Idade de leitura Fator 2 = Presença de sílica ativa	175 - 0	Sim - Sim	14.449	<0.001
	91 - 0	Sim - Sim	13.367	<0.001
	175 - 0	Não - Não	12.315	<0.001
	119 - 0	Sim - Sim	12.020	<0.001
	70 - 0	Sim - Sim	11.872	<0.001
	0 - 0	Sim - Não	0.000	1.000
	119 - 70	Sim - Sim	0.148	1.000
	119 - 91	Não - Não	-0.347	1.000
	49 - 28	Não - Não	1.002	0.995
	175 - 91	Sim - Sim	1.082	0.807

Tabela C.28 - Profundidade de carbonatação (estudo das adições) - comparações entre os níveis das interações de fatores

				(Conclusão)
Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Sexta interação: ¹ Fator 1 = Presença de nanosílica Fator 2 = Idade de leitura	Sim - Sim	175 - 0	14.839	<0.001
	Sim - Sim	91 - 0	14.261	<0.001
	Não - Não	175 - 0	12.636	<0.001
	Sim - Sim	119 - 0	12.413	<0.001
	Sim - Sim	70 - 0	11.800	<0.001
	Sim - Não	0 - 0	0.000	1.000
	Não - Não	119 - 91	-0.178	1.000
	Sim - Sim	175 - 91	0.578	1.000
	Sim - Sim	119 - 70	0.613	1.000
	Não - Não	119 - 70	0.653	1.000

¹ Estão apresentadas apenas algumas comparações mais ou menos significativas.

Tabela C.29 - Relação de massa após carbonatação (estudo das adições) - comparações entre os níveis de cada fator

Fator	Níveis do fator	Diferença	p-valor
Relação a/agl	0.55 - 0.45	-4.637	<0.001
Presença de sílica ativa	Sim - Não	3.071	<0.001
	175 - 0	13.729	<0.001
	119 - 0	13.366	<0.001
	70 - 0	11.991	<0.001
	49 - 0	11.265	<0.001
Idade de leitura ¹	91 - 0	11.196	<0.001
	91 - 49	-0.069	1.000
	91 - 28	0.119	1.000
	49 - 28	0.188	1.000
	175 - 119	0.363	0.998
	70 - 49	0.726	0.907

¹ Estão apresentadas apenas algumas comparações mais ou menos significativas.

Tabela C.30 - Relação de massa após carbonatação (estudo das adições) - comparações entre os níveis das interações de fatores

				(Continua)
Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Primeira interação: Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Presença de sílica ativa	0.45 - 0.55	Sim - Não	8.732	<0.001
	0.55 - 0.45	Sim - Sim	-6.996	<0.001
	0.45 - 0.45	Sim - Não	5.586	<0.001
	0.55 - 0.45	Não - Não	-3.145	<0.001
	0.55 - 0.55	Sim - Não	1.735	<0.001
	0.55 - 0.45	Sim - Não	-1.410	0.003

Tabela C.30 - Relação de massa após carbonatação (estudo das adições) - comparações entre os níveis das interações de fatores

				(Conclusão)
Fatores da interação	Níveis do fator 1	Níveis do fator 2	Diferença	p-valor
Segunda interação: Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Presença de nanosílica	0.55 - 0.45	Sim - Sim	-7.694	<0.001
	0.45 - 0.55	Sim - Não	5.935	<0.001
	0.45 - 0.45	Sim - Não	4.355	<0.001
	0.55 - 0.45	Sim - Não	-3.339	<0.001
	0.55 - 0.55	Sim - Não	-1.760	<0.001
	0.55 - 0.45	Não - Não	-1.579	0.001
Terceira interação: ¹ Fator 1 = Relação a/agl Fator 2 = Idade de leitura	0.45 - 0.45	175 - 0	17.303	<0.001
	0.45 - 0.45	119 - 0	15.036	<0.001
	0.45 - 0.45	70 - 0	14.026	<0.001
	0.45 - 0.45	49 - 0	13.306	<0.001
	0.45 - 0.45	28 - 0	12.997	<0.001
	0.55 - 0.55	49 - 28	0.127	1.000
	0.55 - 0.55	91 - 70	0.190	1.000
	0.45 - 0.45	49 - 28	0.310	1.000
	0.45 - 0.45	91 - 14	-0.547	1.000
0.55 - 0.55	175 - 119	-0.590	1.000	
Quarta interação: Fator 1 = Presença de sílica ativa Fator 2 = Presença de nanosílica	Sim - Não	Não - Não	6.310	<0.001
	Não - Não	Sim - Não	4.319	<0.001
	Sim - Não	Sim - Não	4.151	<0.001
	Sim - Sim	Sim - Não	-2.159	<0.001
	Não - Sim	Sim - Não	-1.991	<0.001
	Sim - Não	Sim - Sim	-0.168	0.979
Quinta interação: ¹ Fator 1 = Idade de leitura Fator 2 = Presença de sílica ativa	119 - 0	Sim - Sim	14.873	<0.001
	175 - 0	Sim - Sim	14.461	<0.001
	91 - 0	Sim - Sim	13.032	<0.001
	70 - 0	Sim - Sim	12.688	<0.001
	28 - 0	Sim - Sim	12.265	<0.001
	49 - 28	Sim - Sim	-0.032	1.000
	0 - 0	Sim - Não	0.208	1.000
	119 - 70	Não - Não	-0.245	1.000
	91 - 70	Sim - Sim	0.343	1.000
175 - 119	Sim - Sim	-0.412	1.000	

¹ Estão apresentadas apenas algumas comparações mais ou menos significativas.