FÁBIO CABRAL DE OLIVEIRA

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PASTAS DE CIMENTO: MICROESTRUTURA,
VARIABILIDADE E ANÁLISES PROBABILÍSTICAS**

SÃO PAULO

2021

FÁBIO CABRAL DE OLIVEIRA

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PASTAS DE CIMENTO: MICROESTRUTURA,
VARIABILIDADE E ANÁLISES PROBABILÍSTICAS**

VERSÃO CORRIGIDA

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
de Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências do Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Área de concentração:

Engenharia de Construção Civil e Urbana

Orientador:

Sérgio Cirelli Angulo

SÃO PAULO

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 04 de fevereiro de 2021

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catálogo-na-publicação

Oliveira, Fábio Cabral de

Propriedades Mecânicas de Pastas de Cimento: Microestrutura, Variabilidade e Análises Probabilísticas / F. C. Oliveira -- versão corr. -- São Paulo, 2021.

154 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1.Pasta de cimento 2.Resistência à tração 3.Módulo de elasticidade 4.Variabilidade I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II.t.

FÁBIO CABRAL DE OLIVEIRA

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PASTAS DE CIMENTO: MICROESTRUTURA,
VARIABILIDADE E ANÁLISES PROBABILÍSTICAS**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica de Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil.

Composição da Banda Examinadora:

Prof. Dr. Sérgio Cirelli Angulo (Orientador)

Universidade de São Paulo - USP

Prof. Dr. Luís Marcelo Marques Tavares

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Prof. Dr. Wellington Longuini Repette

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

SÃO PAULO

2021

AGRADECIMENTOS

Acredito que a educação seja a principal ferramenta pra criar um mundo justo. Portanto, agradeço primeiramente aos meus pais por nunca medirem esforços pra dar aos filhos uma educação de qualidade. Se hoje estou apresentando esta dissertação, devo isso a eles. Aproveitando o gancho familiar, agradeço às minhas irmãs pelas inúmeras partidas de baralho acompanhadas por um cafezinho, principalmente durante a pandemia, que me fizeram esquecer dos estresses da vida acadêmica.

Ao meu orientador, Prof. Sérgio Angulo, minha profunda gratidão pelos ensinamentos, dedicação, tempo disponibilizado e principalmente, pela paciência em lidar com um orientando que em cada revisão de texto vinha com uma nova ideia ou discussão. Tenho a certeza de que cresci absurdamente como pesquisador por ter tido ao lado um orientador como o senhor. Esse agradecimento se estende para todo o corpo docente, técnicos e auxiliares da USP que de alguma forma contribuíram durante essa trajetória.

Não posso deixar de agradecer aos amigos que compartilharam comigo as felicidades e percalços da vida acadêmica. Meu muito obrigado à Natália, que tem estado presente, tanto na pesquisa como na vida, desde os tempos de graduação. Agradeço igualmente aos amigos que a USP me deu, por todos os momentos de descontração, almoços no CICS, idas ao bandeirão, noites de pizza e, especialmente, pelos cupons. A companhia de vocês foi fundamental e espero, de verdade, tê-los ao meu lado pro resto da vida.

Por fim, agradeço à CAPES e à FAPESP (processo #2018/07623-7) pelo financiamento da minha bolsa e por incentivar a pesquisa e a ciência do país. Declaro que as opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do autor e não necessariamente refletem a visão da FAPESP.

Termino este ciclo orgulhoso da minha trajetória e com a certeza de que estou pronto pra começar o próximo.

“Comecei a entender que a caneta e as palavras podem ser muito mais poderosas que metralhadoras, tanques ou helicópteros. Estávamos aprendendo a lutar. E perceber como somos poderosos quando nos manifestamos.”

Malala Yousafzai

RESUMO

A pasta de cimento hidratada é um material frágil e, portanto, o desempenho mecânico é governado por defeitos pré-existentes na microestrutura. Durante a produção e moldagem, defeitos críticos (poros largos, trincas e fissuras) podem ser introduzidos causando drástica redução da resistência mecânica. Tais defeitos ocorrem e se distribuem aleatoriamente, o que intensifica a dispersão das propriedades mecânicas. Conhecer a variabilidade é importante para determinar valores característicos, que acabam por definir a confiabilidade estrutural do concreto. Neste contexto, o presente trabalho avalia a variabilidade da resistência à tração e do módulo de elasticidade de pastas de cimento, correlacionando-a à ocorrência de defeitos críticos. Dentre as variáveis investigadas estão a relação água/sólidos, o teor de fíler calcário (em substituição e em adição ao cimento) e o teor de superplastificante. Para cada composição, pelo menos 40 pequenas amostras cúbicas (~10 mm) foram moldadas para garantir representatividade estatística. As propriedades mecânicas foram determinadas através de um ensaio simples, baseado no ensaio de carga pontual e na teoria de contato elástico de Hertz. O comportamento da resistência à tração e do módulo elástico foi avaliado a partir de análises probabilísticas utilizando as distribuições de Weibull e lognormal, respectivamente. Ensaio de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (MIP) e Microtomografia de Raios-X foram realizados para correlacionar a dispersão dos resultados mecânicos com a microestrutura das amostras. O fíler calcário aumenta a porosidade aberta quando usado em substituição ao cimento (a/s constante); por outro lado, em adição ao cimento (a/c constante), a porosidade diminui. A magnitude do módulo elástico só foi afetada pela porosidade total, de maneira inversa, e a variabilidade das observações é pequena, independente da composição da pasta. A variabilidade da resistência à tração é relativamente alta devido à distribuição aleatória dos defeitos críticos; entretanto, pode ser substancialmente reduzida com a inclusão de fíler calcário e com o aumento da porosidade, devido ao mecanismo de tenacificação na zona de propagação da fratura. A ocorrência de exsudação/segregação após a moldagem das amostras aumentou significativamente a variabilidade dos resultados mecânicos. O diâmetro crítico determinado pela MIP apresentou correlação negativa com a resistência mecânica, e a relação a/c parece ser o principal fator que afeta sua dimensão.

Palavras-chave: pasta de cimento, resistência à tração, módulo de elasticidade, variabilidade, microestrutura.

ABSTRACT

Hydrated cement pastes are brittle materials and therefore their mechanical performance is governed by pre-existing defects in the microstructure. During production and molding, critical defects (large pores and cracks) may be introduced causing a drastic reduction of the mechanical strength. The occurrence and distribution of such defects are random, which intensify the dispersion of the mechanical properties. Knowing the variability is important to determine reliable characteristic values; nonetheless, little attention is given to the subject. In this context, the present work evaluates the variability of the tensile strength and elastic modulus of cement pastes, correlating it to the microstructure and occurrence of critical defects. Among the variables investigated are the water/solids ratio, the content of limestone filler (in replacement and addition to cement) and the content of superplasticizer. For each composition, at least 40 small cubic samples (~10 mm) were cast to ensure statistical representativeness. The mechanical properties were determined through a simple and practical test, based on the Point Load Test and the Hertz elastic contact theory. The behavior of tensile strength and elastic modulus were evaluated through probabilistic analyses using the Weibull and lognormal distributions, respectively. Mercury Intrusion Porosimetry (MIP) and X-ray Microtomography tests were performed to correlate the dispersion of the mechanical results with the microstructure of the samples. The results showed that the effect of limestone filler on the open porosity depends on the strategy used: in replacement to cement (constant w/s), the porosity increases; on the other hand, in addition to cement (constant w/c), the porosity decreases. The magnitude of the elastic modulus was only affected by the total porosity, in a negative way, and the data variability was low regardless of the composition of the paste. The increase in total porosity also tends to reduce the magnitude of the tensile strength; however, the presence of limestone filler can compensate this effect and improve the mechanical performance thanks to toughening mechanisms during fracture. Tensile strength variability is relatively high due to the random distribution of critical defects; however, it can be substantially reduced with the inclusion of limestone filler and with the increase of porosity, which is also due to the increase in toughness. The occurrence of bleeding/segregation after casting the samples significantly increased the variability of the mechanical results. The critical diameter determined by the MIP had a strong negative correlation with the mechanical strength, and the w/c ratio seems to be the main factor affecting its dimension.

Keywords: cement paste, tensile strength, elastic modulus, variability, microstructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Absorção de água e porosidade de uma pasta de cimento que sofreu exsudação. (Fonte: adaptado de [2]).....	6
Figura 2. Representações dos modelos da estrutura do C-S-H desenvolvidos por: Powers e Brownyard (a), Feldman e Sereda (b) e Jennings (c). (Fonte: adaptado de Muller [20]).....	25
Figura 3. a) Morfologia do C-S-H e do CH em concreto com relação $a/c=0,57$, retirado de Trigo e Liborio [41]. b) Poros capilares e poros do gel de C-S-H em pasta de cimento com relação $a/c=0,45$, adaptado de Lim et al. [42]. c) Bolhas de ar em pasta de cimento contendo incorporador de ar, retirado de Topic et al. [43].	26
Figura 4: Faixa de poros e sólidos da pasta de cimento hidratada caracterizada pelas principais técnicas de caracterização microestrutural. (Fonte: modificado de Metha e Monteiro [14]).....	28
Figura 5: Resultado da PIM aplicada em uma amostra de pasta de cimento com relação $a/c=0,5$ aos 28 dias.	29
Figura 6: Representação do efeito <i>ink bottle</i> que pode ocorrer em ensaios de PIM. (Fonte: Scrivener [47]).....	30
Figura 7: Radiografia de uma amostra de concreto obtida por Micro-TC. (Fonte: Landis e Keane [52])	32
Figura 8: Ilustração do processo de aquisição de imagens para construção de um sólido tridimensional através da microtomografia de raios X.....	32
Figura 9: Resultados obtidos por Atahan et al. através da porosimetria por intrusão de mercúrio de pastas de cimento com diferentes relações a/c e diferentes idades. (Fonte: adaptado de Atahan et al. [58]).....	35
Figura 10: Zona de processo de fratura (ZPF) de argamassas contendo fíler calcário (FC): a) FC=0%, b) FC=20% e c) FC=35%. (Fonte: Das et al. [69]).....	20
Figura 11: Gráfico tensão vs deformação de pasta de cimento, agregado e concreto. Retirado de Neville [17].	41
Figura 12: Representação da concentração de tensões gerada por defeitos de diferentes geometrias.....	42
Figura 13: Esquematização dos mecanismos de tenacificação encontrados na ZPF: a) microfissuras, b) mudança na direção de propagação de fissura, c) costuras das faces da fissura, d) rugosidade das superfícies da fissura, e) incorporação de vazios	

na ponta da trinca e f) ramificação da ponta da fissura (fonte: Alegre e Bittencourt [77]).	
.....	43
Figura 14: Resultados dos trabalhos desenvolvidos por a) Kendall [7] (adaptado) e b) Zhang et al. [80].	47
Figura 15: Ilustração do ensaio de carga pontual em uma amostra cúbica.	49
Figura 16: Estado de tensão, obtidos por fotoelasticidade, de partículas de diferentes geometrias quando submetidas a cargas pontuais. (Fonte: Hiramatsu e Oka [109])	50
Figura 17: Ilustração do contato entre uma esfera rígida e uma superfície plana.	52
Figura 18: resultados de reometria rotacional para pastas com a/c iguais a 0,3, 0,5 e 0,7: à esquerda, tensão de escoamento e, à direita, viscosidade. Os X representam teores com exsudação.	54
Figura 19: espalhamento das pastas sem aditivo e das pastas com os teores ótimos de superplastificante, obtidos por ensaio de <i>mini slump</i> .	55
Figura 20: a) moldes de silicone para a moldagem das amostras, b) vibrador de agulha usado na vibração das amostras com superplastificante.	55
Figura 21: Aspecto das amostras após desmoldagem.	56
Figura 22: aparato utilizado no PLT-LVDT: a) hastes superior e inferior, b) anéis de bronze e latão para suporte de amostra, c) aparato montado.	59
Figura 23: análise das curvas obtidas no ensaio mecânico experimental para validação da determinação do módulo elástico: a) bom ajuste inicial entre as curvas experimental e teórica de Hertz, resultado válido; b) falta de ajuste inicial entre as curvas experimental e teórica de Hertz, resultado inválido.	60
Figura 24: Volume médio aparente das amostras no estado fresco e endurecido. Na parte superior de cada barra são indicados os desvios-padrão.	64
Figura 25: Perda de água e composição média das amostras no estado fresco e endurecido, aos 28 dias. Na parte superior de cada barra são indicados os desvios padrão.	65
Figura 26: Relação entre a água combinada estimada pelo método proposto e a água combinada determinada por análise termogravimétrica.	66
Figura 27: Histogramas e curvas de frequência acumulada para relação a/c efetiva (à esquerda) e porosidade (à direita).	67
Figura 28: Curvas carga-deslocamento experimentais válidas obtidas pelo PLT-LVDT	69

Figura 29: Histogramas e curvas de frequência acumulada para módulo de elasticidade.....	70
Figura 30: Relação entre módulo de elasticidade e porosidade das amostras.	70
Figura 31: Histogramas e curvas de frequência acumulada para resistência à tração.	72
Figura 32: Relação entre resistência à tração e porosidade.	72
Figura 33: Gráficos de probabilidade dos resultados mecânicos: a) módulo de elasticidade, obtido pela distribuição lognormal, b) resistência à tração, obtido pela distribuição de Weibull.	73
Figura 34: Relação entre os resultados mecânicos e o fator a/c efetivo das amostras: à esquerda, pastas sem superplastificante; à direita, pastas com superplastificante. Os valores característicos de probabilidade de falha 5%, 50% e 95% foram ajustados potencialmente.	75
Figura 35: Relação entre os resultados mecânicos e a água quimicamente combinada estimada: a) módulo de elasticidade, b) resistência à tração.	76
Figura 36: Correlação entre a resistência à compressão estimada e o parâmetro combined water fraction (cwf). As linhas de tendência foram retiradas de John et al [133].	77
Figura 37: Relação entre os dados experimentais e da literatura com a escala de observação: a) módulo de elasticidade ([23,69,136–141,141–148]); e b) resistência à tração ([23,125,130,131,139,145,149–155,157,158]).	79
Figura 38: Curvas de MIP das amostras que apresentaram as resistências extremas nas pastas com superplastificante.	81
Figura 39: Tomografias de amostras do estudo exploratório: a) a/c=0,30, b) a/c=0,50 e c) a/c=0,70.	82
Figura 40: comparação entre o número de ensaios necessários para avaliar três variáveis: a) planejamento fatorial completo, b) experimento composto central e c) experimento Box-Behnken. (Fonte: [162]).	87
Figura 43: moldes utilizados para a moldagem das amostras do planejamento experimental.	90
Figura 44: Gráficos de barras das propriedades reológicas das pastas do planejamento experimental: viscosidade, tensão de escoamento e área de histerese. As cores das barras indicam o teor de fíler calcário (azul=sem fíler, laranja=25% de	

fíler, verde=50% de fíler). As hachuras indicam o teor de superplastificante (linhas diagonais=sem SP, linhas cruzadas=0,2% de SP, pontos=0,4% de SP).	94
Figura 45: Gráfico de barras dos resultados de ar aprisionado das pastas do planejamento experimental, separadas de acordo com a relação a/s.	95
Figura 46: a) relação entre o ar aprisionado e a viscosidade e b) relação entre ar aprisionado e tensão de escoamento das pastas do planejamento experimental. ...	97
Figura 47: Volume aparente e contração volumétrica das amostras do planejamento experimental.	97
Figura 48: Evidência de exsudação nos fragmentos das amostras das pastas #10 (a), #11 (b), #12 (c) e #13 (c).	98
Figura 49: Histogramas dos resultados de porosidade das amostras do planejamento experimental, separadas de acordo com a relação a/s.	99
Figura 49: Efeito do fíler calcário sob a porosidade: a) em substituição ao cimento (relação a/s constante) e b) em adição ao cimento (relação a/c constante).	101
Figura 62: Curvas de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio das amostras que apresentaram a maior resistência à tração de cada pasta do planejamento experimental, separadas de acordo com a relação a/s. As cores indicam o teor de fíler calcário (azul=sem fíler, laranja=25% de fíler e verde=50% de fíler). O formato dos marcadores indica o teor de superplastificante (quadrado=sem SP, círculo=0,2% de SP e triângulo=0,4% de SP).	103
Figura 50: Relação entre as porosidades determinadas pelo método de Arquimedes e pela Porosimetria por Intrusão de Mercúrio. Os resultados das pastas que exsudaram não foram considerados no ajuste.	104
Figura 63: Curvas de MIP que mostram o efeito do fíler calcário como adição. Os resultados são referentes às amostras que apresentaram a resistência máxima. ...	105
Figura 50: Curvas experimentais das amostras que apresentaram as maiores resistências à tração, separadas por teor de fíler calcário.	106
Figura 51: Histogramas e curvas de frequências acumuladas para módulo de elasticidade das amostras do planejamento experimental, separados de acordo com a relação a/s.	108
Figura 52: Efeito do fíler calcário sob o módulo elástico: a) em substituição ao cimento, e b) em adição ao cimento.	109

Figura 53: Gráficos de probabilidade lognormal para módulo elástico das amostras do planejamento experimental: a) $a/s=1$, b) $a/s=1,5$, c) $a/s=2$ e d) pastas que exsudaram.	111
Figura 54: Relação entre os valores característicos experimentais de módulo de elasticidade e as relações a/s (a) e a/c (b).	112
Figura 57: Histogramas e curvas de frequências acumulada da resistência à tração das amostras do planejamento experimental, separadas de acordo com a relação a/s .	115
Figura 58: a) Relação entre porosidade e tenacidade normalizada pela resistência à tração. b) Relação entre tenacidade normalizada e coeficiente de variação	117
Figura 59: Relação entre resistência à tração e relação a/c das amostras do planejamento experimental.	117
Figura 60: Gráfico de probabilidade de Weibull para resistência à tração das amostras do planejamento experimental.	119
Figura 61: Relação entre os valores característicos experimentais da resistência à tração e as relações a/s (a) e a/c (b).	120
Figura 64: a) relação entre área de histerese e coeficiente de variação de resistência à tração; b) relação entre ar incorporado e coeficiente de variação da resistência à tração.	122
Figura 65: Relação entre porosidade e propriedades mecânicas: a) módulo elástico e b) resistência à tração.	123
Figura 66: a) relação entre diâmetro de entrada crítico e resistência à tração. Os ajustes se referem apenas às amostras que apresentaram a resistência máxima, desconsiderando as pastas que exsudaram; b) relação entre resistência à flexão e dimensão do entalhe (retirado de Kendal et al. [52])	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do cimento, determinada por fluorescência de raios X.	53
Tabela 2: Área específica, densidade e composição mineralógica do cimento, determinados por BET, picnometria e equações de Bogue, respectivamente.	54
Tabela 3: Parâmetros utilizados nos ensaios de microtomografia de raios-X	63
Tabela 4: parâmetros estatísticos e valores característicos dos resultados de módulo elástico.....	74
Tabela 5: parâmetros estatísticos e valores característicos dos resultados de resistência à tração.	74
Tabela 6: Planejamento experimental: à esquerda, fatores (variáveis) e seus respectivos níveis; à direita, composições das pastas cimentícias.....	87
Tabela 7: Composição das pastas cimentícias do planejamento experimental.....	88
Tabela 8: Resultados da caracterização reológica das pastas do planejamento experimental.	93
Tabela 9: Médias e desvios-padrão de ar aprisionado das pastas do planejamento experimental.	95
Tabela 10: Médias, desvios-padrão e coeficiente de variação da porosidade das amostras do planejamento experimental.....	99
Tabela 11: Médias, desvios-padrão e coeficiente de variação para módulo de elasticidade das amostras do planejamento experimental.	107
Tabela 12: Parâmetros da distribuição lognormal e valores característicos experimentais de probabilidade falha (5, 50 e 95%) das amostras do planejamento experimental.	111
Tabela 13: Parâmetros de ajuste entre os valores característicos experimentais e as relações a/s e a/c.	112

Tabela 14: Médias, desvios-padrão e coeficientes de variação da resistência à tração das amostras do planejamento experimental. Os resultados foram organizados em ordem crescente de relação a/s, teor de substituição de cimento por fíler calcário e teor de superplastificante.	113
Tabela 15: Parâmetros da distribuição de Weibull e valores característicos experimentais de probabilidade de falha (5, 50 e 95%) para resistência à tração das amostras do planejamento experimental.....	119
Tabela 16: Parâmetros de ajuste entre os valores característicos experimentais de resistência à tração e as relações a/s e a/c.	120
Tabela 17: Resultados da Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (MIP) das amostras do planejamento experimental.....	102
Tabela 18: Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e os valores preditos pelo planejamento experimental utilizando os resultados de todas as composições.....	125

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NBR	Norma Brasileira
ZTI	Zona de Transição Interfacial
PLT	Point Load Test
LVDT	Linear Variable Differential Transformer
a/c	Relação água/cimento
MCS	Materiais Cimentícios Suplementares
micro-CT	Microtomografia de Raios X
nano-CT	Nanotomografia de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIP	Mercury Intrusion Porosimetry
SP	Superplastificante
ZPF	Zona de Processo de Fratura
FC	Filer Calcário
ASTM	American Society for Testing and Materials
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
LCT	Laboratório de Caracterização Tenológica
USP	Universidade de São Paulo
TG	Termogravimetria
FDP	Função Densidade de Probabilidade
CV	Coeficiente de variância
cwf	Combined Water Fraction
a/s	Relação água/sólidos
PLI	Point Load Index
PF	Perda ao fogo
AE	Área específica
PE	Ponto de escoamento

LISTA DE SÍMBOLOS

nm	Nanômetro
m	Metro ou módulo de Weibull
g	Grama
μ	Micro, média da distribuição lognormal
°C	Graus Celsius
CO ₂	Dióxido de carbono
C ₃ A	Aluminato tricálcico
γ	Tensão superficial
θ	Ângulo de contato
N	Newton
MPa	Megapascal
σ	Tensão, resistência, desvio padrão
mm	Milímetro
P _f	Probabilidade de falha
X ₀	Fator de escala
P	Carga, porosidade
σ_t	Resistência à tração
K _e	Módulo efetivo de contato
E	Módulo de elasticidade
s	Deslocamento
GPa	Gigapascal
CaO	Óxido de cálcio
SiO ₂	Dióxido de silício
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro
MgO	Óxido de magnésio
TiO ₂	Dióxido de titânio
K ₂ O	Óxido de potássio
Na ₂ O	Óxido de sódio
SO ₃	Óxido sulfúrico
cm	Centímetro
C ₃ S	Silicato tricálcico

C_2S	Silicato dicálcico
C_4AF	Ferro aluminato tetracálcico
M_f	Massa no estado fresco
M_{sss}	Massa superfície saturada seca
M_i	Massa imersa em água
M_s	Massa seca
V_{ap}	Volume aparente
ρ	Densidade específica
M_c	Massa de cimento
A_i	Água inicial
A_f	Água final
A_{ev}	Água evaporada
A_{rem}	Água remanescente
A_{livre}	Água livre
A_{comb}	Água combinada
a/c_{ef}	Relação água/cimento efetiva
kN	Kilonewton
min	Minuto
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
CH	Hidróxido de Cálcio
ν	Coeficiente de Poisson
K_n	Rigidez de contato
τ	Tensão de cisalhamento
τ_0	Tensão de escoamento
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
η	Viscosidade

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	21
OBJETIVO	22
ESTRUTURA DO TRABALHO	22
CAPÍTULO I: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
1 PASTAS DE CIMENTO	24
1.1 Microestrutura e natureza multiescala de poros	24
1.1.1 <i>Técnicas de caracterização microestrutural</i>	27
1.1.1.1 <i>Porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP)</i>	28
1.1.1.2 <i>Microtomografia de raios X</i>	31
1.2 Influência da relação a/c na porosidade	33
1.3 Uso de fíler calcário	36
1.4 Uso de dispersantes e a exsudação	38
1.5 Retração química e por secagem	39
2 COMPORTAMENTO MECÂNICO E À FRATURA DAS PASTAS DE CIMENTO	41
2.1 Efeito escala	44
2.2 Distribuição de Weibull	45
3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	47
CAPÍTULO 2: PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PASTAS DE CIMENTO: ANÁLISES PROBABILÍSTICAS	49
1 MATERIAIS E MÉTODOS	53
1.1 Produção e moldagem das pastas de cimento	53
1.2 Estimativa da água combinada, perda de água e relação a/c efetiva	57
1.3 Propriedades mecânicas: PLT-LVDT	58
1.3.1 <i>Análise probabilística dos resultados</i>	61
1.4 Análise termogravimétrica	62
1.5 Caracterização microestrutural: MIP e Micro-CT	62
1.5.1 <i>Porosimetria por intrusão de mercúrio</i>	62
1.5.2 <i>Microtomografia de raios X</i>	63
2 RESULTADOS	63
2.1 Água combinada e perda de água: variabilidade	63

2.2	Relação a/c efetiva e porosidade: variabilidade.....	66
2.3	Resistência à tração e módulo elástico: variabilidade	68
2.3.1	<i>Análise probabilística</i>	73
2.4	Correlações entre variáveis.....	74
2.5	Escala de observação.....	77
2.6	Caracterização microestrutural.....	80
2.6.1	<i>Porosimetria por Intrusão de Mercúrio</i>	80
2.6.2	<i>Microtomografia de Raios-X</i>	82
3	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	83

CAPÍTULO 3: PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PASTAS DE CIMENTO COM FÍLER CALCÁRIO: ANÁLISES PROBABILÍSTICAS 85

1	MATERIAIS E MÉTODOS	85
1.1	Planejamento experimental	85
1.2	Produção e moldagem das pastas cimentícias	88
1.2	Ensaio no estado fresco.....	90
1.2.1	<i>Caracterização reológica: reometria rotacional</i>	90
1.2.2	<i>Ar aprisionado</i>	91
1.3	Ensaio no estado endurecido	91
1.3.1	<i>Caracterização mecânica: PLT-LVDT</i>	91
1.3.1	<i>Caracterização microestrutural: Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (MIP)</i>	92
2	RESULTADOS.....	92
2.1	Efeitos das variáveis de análise nas respostas de interesse	92
2.1.1	<i>Propriedades reológicas</i>	92
2.1.2	<i>Ar aprisionado</i>	95
2.1.3	<i>Volume aparente e porosidade aberta</i>	97
2.1.3.1	<i>Efeito do fíler calcário em adição ao cimento</i>	100
2.1.4	<i>Caracterização microestrutural: MIP</i>	101
2.1.5.1	<i>Efeito do fíler calcário em adição ao cimento</i>	104
2.1.5	<i>Caracterização mecânica</i>	105
2.1.5.1	<i>Módulo de elasticidade</i>	106
2.1.5.1.1	<i>Efeito do fíler calcário em adição ao cimento</i>	109
2.1.5.1.2	<i>Análise probabilística</i>	110

2.1.5.2	<i>Resistência à tração</i>	113
2.1.5.2.1	Efeito do fíler calcário em adição ao cimento	117
2.1.5.2.2	Análises probabilísticas	118
2.2	Correlação entre as propriedades mecânicas e as demais respostas	121
2.2.1	<i>Área de histerese e ar aprisionado vs. variabilidade da resistência à tração</i>	121
2.2.2	<i>Porosidade vs. módulo elástico e resistência à tração</i>	122
2.2.3	<i>Microestrutura vs. resistência à tração</i>	123
2.3	Predição dos modelos estatísticos	125
3	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	126
	CONCLUSÕES GERAIS	128
	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	129
	REFERÊNCIAS	130
	APÊNDICE A: COMPARAÇÃO ENTRE PLT-LVDT E ENSAIOS TRADICIONAIS	144
	APÊNDICE B: ANÁLISES ANOVA (CAPÍTULO 2)	145
	APÊNDICE C: TESTES DE ADERÊNCIA (CAPÍTULO 2)	147
	APÊNDICE D: ANÁLISES ANOVA (CAPÍTULO 3)	148
	APÊNDICE E: EFEITOS PRINCIPAIS E DE INTERAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE ANÁLISE (CAPÍTULO 3)	149
	APÊNDICE F: MODELOS QUADRÁTICOS (CAPÍTULO 3)	152
	APÊNDICE G: TESTES DE ADERÊNCIA (CAPÍTULO 3)	153

INTRODUÇÃO

Atualmente, concretos e argamassas são muitas vezes utilizados em condições limítrofes de consistência (muito seca ou muito fluida), favorecendo a aglomeração das partículas de cimento ou a ocorrência de exsudação [1–3]. Ambos fenômenos se originam na matriz cimentícia e afetam o desempenho do material final [2,4], podendo aumentar a variabilidade dos resultados mecânicos.

Devido ao comportamento frágil das pastas de cimento, estes materiais são mais suscetíveis a defeitos aleatoriamente distribuídos na microestrutura - como poros, trincas e fissuras - que interferem na resistência mecânica [5–7] e podem aumentar a dispersão dos resultados. Os fatores que afetam tal dispersão não são bem compreendidos, assim como a influência dos fenômenos de exsudação e segregação. De maneira geral, pouca atenção tem sido dada a variabilidade das propriedades mecânicas dos materiais cimentícios.

As normas para avaliação da resistência mecânica dos cimentos não consideram a variabilidade de forma adequada. Poucas amostras são requeridas nos testes padronizados (em geral, de três a seis) [8–10] e são insuficientes para realizar uma análise estatística e adotar valores característicos precisos. A NBR 7215 [8], por exemplo, requer apenas quatro corpos de prova para a determinação da resistência à compressão de cimentos nas idades de interesse.

Neste e em outros ensaios padrões internacionais, a adição de areia normalizada (para evitar a fissuração por retração [11]) tende, por um lado, a reduzir a variabilidade dos resultados mecânicos, pois a inclusão de agregados dificulta a propagação de fissuras [12]. Por outro lado, a adição de areia em pastas de cimento altera a microestrutura e cria uma zona de transição interfacial (ZTI), que, de certa forma, mascara propriedades intrínsecas ao cimento [13]. Além disso, a produção da areia padronizada é centralizada e nem sempre está disponível a preços acessíveis aos diferentes laboratórios de controle tecnológico e pesquisa científica.

Desta maneira, torna-se necessário o desenvolvimento de um ensaio mecânico simples e prático que possa ser aplicado em amostras de pasta de cimento (sem areia normalizada), com dimensões suficientemente pequenas para reduzir o risco de

retração e o consumo de material. A relevância de caracterizar pastas de cimento pode ser questionada, pois sua utilização nesta condição como material cimentício é praticamente nula em comparação a argamassas e concretos. Mas com o avanço da indústria 4.0, a modelagem e a simulação computacional do comportamento mecânico de concretos têm ganhado espaço, tornando fundamental um maior entendimento sobre as fases constituintes e as propriedades constitutivas. Enquanto este trabalho tem como foco as pastas de cimento, outros pesquisadores do grupo desenvolvem trabalhos de caracterização das propriedades mecânicas das partículas de agregados graúdos e miúdos e da interface matriz-agregado.

OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo investigar a variabilidade da resistência à tração e do módulo de elasticidade de pastas de cimento.

Para isto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- aplicar o ensaio mecânico proposto, até então empregado apenas em vidro e agregados naturais, em pastas de cimento com diferentes relações água/cimento, incluindo ou não teor ótimo de aditivo dispersante;
- identificar outros fatores que influenciam na variabilidade dos resultados mecânicos, envolvendo a combinação de diferentes relações água/sólidos, teores de aditivos dispersantes e adição de fíler calcário no cimento.

ESTRUTURA DO TRABALHO

Esta dissertação foi dividida em três capítulos. O primeiro consiste na fundamentação teórica, que envolve assuntos que se relacionam com os dois capítulos subsequentes. Os dois primeiros tópicos tratam da microestrutura e comportamento mecânico das pastas de cimento, descrevendo como os defeitos interferem nas propriedades mecânicas. Em seguida, a base teórica por trás dos ensaios de carga pontual e da teoria do contato elástico de Hertz é apresentada. Por fim, faz-se uma breve discussão sobre o uso de delineamentos experimentais.

Os demais capítulos tratam da variabilidade das propriedades mecânicas das pastas de cimento. O capítulo 2 é resultado dos primeiros testes aplicando o ensaio mecânico proposto (PLT-LVDT) em pastas de cimento. Foram investigadas pastas com diferentes relações a/c, na presença e ausência do teor ótimo de aditivo superplastificante.

O capítulo 3 consiste num delineamento experimental de superfície de resposta que permite determinar os efeitos principais e de interação entre as variáveis e predizer, a partir de modelos quadráticos, as respostas de interesse. A influência de três variáveis na variabilidade das propriedades mecânicas de pastas de cimento foi investigada: relação água/sólidos, teor de fíler calcário e teor de superplastificante.

CAPÍTULO I: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1 PASTAS DE CIMENTO

A pasta de cimento é um material composto por cimento e água, na presença ou não de aditivos químicos e/ou materiais cimentícios suplementares (MCS). Quando o clínquer do cimento entra em contato com a água, ocorrem mecanismos de dissolução e precipitação que caracterizam a reação de hidratação do cimento [14,15].

Durante as primeiras horas, a pasta de cimento é um material fluido, com as funções de promover trabalhabilidade, envolver os agregados e preencher vazios intergranulares [16,17]. À medida que a hidratação avança, produtos sólidos são formados e a pasta de cimento ganha rigidez e resistência mecânica até se transformar em um sólido poroso [18–20].

1.1 Microestrutura e natureza multiescala de poros

Powers e Brownyard [21], por volta de 1950, foram os primeiros a descrever a porosidade de pastas de cimento. Em seu trabalho, os autores investigaram como a água é consumida no decorrer do tempo com o avanço da hidratação, distinguindo a água contida nos produtos de hidratação da água presente nos vazios não preenchidos pelos hidratos (os quais chamaram de poros capilares). A partir deste estudo, os autores desenvolveram modelos que são amplamente utilizados até os dias de hoje. O trabalho é considerado um marco no campo da química do cimento.

Hoje sabe-se que dentre os principais produtos da reação de hidratação estão o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio (CH); a etringita e o monossulfoaluminato de cálcio aparecem em menores quantidades [14,19]. O ganho de resistência mecânica do cimento hidratado é atribuído, principalmente, à redução de vazios e a crescente formação de C-S-H, que constitui mais da metade do volume de sólidos [18–20] e, portanto, é a principal fase contribuindo para as propriedades da pasta [14]. Sua composição e morfologia variam, podendo se apresentar em formato de fibras pouco cristalinas ou na forma de uma rede reticular [14].

Ainda não há um consenso sobre a estrutura interna do C-S-H e diversos modelos foram desenvolvidos com o objetivo de descrevê-la. O modelo de Powers e Brownayard [21] (Figura 1a) foi o pioneiro, propondo que o C-S-H consiste em diversas camadas que se combinam e incorporam uma grande quantidade de água. Posteriormente, Feldman e Sereda [22] (Figura 1b) afirmaram que o C-S-H é um conjunto irregular de camadas contendo espaços interlamelares (*interlayer spaces*). Um dos últimos modelos desenvolvidos, proposto por Jennings [23] (Figura 1c), sugere que o C-S-H é composto por glóbulos (camadas menores) que se unem e se ‘empacotam’, gerando novos espaços interlamelares e pequenos poros de gel (PPG), estes com dimensões que vão de 1 nm a 3 nm.

Figura 1. Representações dos modelos da estrutura do C-S-H desenvolvidos por: Powers e Brownayard (a), Feldman e Sereda (b) e Jennings (c). (Fonte: adaptado de Muller [20])

Embora tais modelos apresentem divergências entre si, existe um consenso de que o volume de água no C-S-H (combinada quimicamente e adsorvida) está em torno de 28% do seu volume [20,21,23] e sua remoção acarreta danos à estrutura do composto em questão [20,23]. Assim, assume-se que o C-S-H possui uma porosidade intrínseca de aproximadamente 28%, correspondente ao que se chama de poros do gel. De acordo com Kendall [24], os poros de gel têm dimensão muito pequena (2 a 8 nm) para poder interferir na resistência mecânica das pastas de cimento, mas possuem volume suficiente para reduzir o módulo de elasticidade e a energia de fratura e aumentar a retração (devido a tensões capilares).

Já o hidróxido de cálcio, também chamado de Portlandita, tem uma composição estequiométrica definida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e se apresenta como placas que tendem a formar largos cristais hexagonais prismáticos [14,19]. A contribuição do CH para a resistência mecânica da pasta hidratada é limitada, pois sua área superficial específica é baixa

comparada a do C-S-H (que pode variar entre 100 e 700 m²/g a depender da técnica utilizada) [14]. Alguns trabalhos [25,26] defendem que a fratura de pastas de cimento tende a passar ao longo do plano de clivagem da Portlandita, por ser uma região mais fraca.

A Figura 2a apresenta uma micrografia de um concreto com relação $a/c=0,57$, onde é possível observar a morfologia do C-S-H e do CH.

Figura 2. a) Morfologia do C-S-H e do CH em concreto com relação $a/c=0,57$, retirado de Trigo e Liborio [26]. b) Poros capilares e poros do gel de C-S-H em pasta de cimento com relação $a/c=0,45$, adaptado de Lim et al. [27]. c) Bolhas de ar em pasta de cimento contendo incorporador de ar, retirado de Topic et al. [28].

Os espaços não preenchidos pelos hidratos ou pelos grãos de cimento anidros dão origem aos poros capilares, que têm dimensão suficientemente grande (8 nm a 10 μm) para prejudicar o desempenho mecânico das pastas cimentícias [18,24]. O volume de poros capilares está diretamente relacionado ao grau de hidratação (afetado por condições de cura) e à relação água/cimento (a/c) [14,19,29]. À medida que a hidratação avança, a água da mistura é consumida para a formação dos produtos sólidos, e o volume de poros capilares diminui até que o grau de hidratação do cimento chegue a 100%. A Figura 2b mostra que os poros capilares mais largos tendem a se apresentar como vazios finos e alongados e em diferentes orientações.

Outros vazios podem ser introduzidos às pastas de cimento durante o processo de mistura e moldagem. Esses vazios são definidos como bolhas de ar, que ficam

aprisionadas no sistema e possuem dimensões que podem chegar à escala milimétrica, sendo, portanto, os maiores vazios que constituem a porosidade das pastas de cimento [14,19,20]. De acordo com Powers [16,30], grande parte da incorporação das bolhas de ar ocorre durante o processo de mistura, onde se cria um vórtice que captura o ar para dentro do sistema.

Por serem relativamente grandes e possuírem uma geometria essencialmente esférica (Figura 2c), as bolhas de ar são facilmente identificadas em técnicas de caracterização como microtomografia de raios X (μ CT) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), mesmo em baixas resoluções.

1.1.1 Técnicas de caracterização microestrutural

A porosidade total (muitas vezes determinada pelo ensaio de absorção de água ao longo do tempo, usando pressão de vácuo ou ainda fervendo as amostras em água) pode ser suficiente para estimar algumas macropropriedades dos materiais cimentícios. No entanto, uma análise da estrutura e distribuição dos poros é crucial para entender os fenômenos de transporte (gases, água, cloretos, etc.), fluência e retração destes materiais [31], inclusive a variabilidade dos resultados mecânicos.

Dentre as técnicas de caracterização microestrutural de materiais cimentícios, podem ser citadas: análise de imagens através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção de gases, ressonância magnética, porosimetria por intrusão de mercúrio (Mercury Intrusion Porosimetry, MIP) e tomografia de raios X, que vem ganhando destaque recentemente.

Na Figura 3 são apresentadas as fases de uma pasta de cimento hidratada que podem ser caracterizadas pelas principais técnicas de caracterização microestrutural. Percebe-se que união da porosimetria por intrusão de mercúrio e da microtomografia de raios X (μ TC) permite a caracterização de poros que vão da escala nanométrica à milimétrica. As duas técnicas foram utilizadas neste trabalho e serão discutidas com mais detalhes nesta seção.

Figura 3: Faixa de poros e sólidos da pasta de cimento hidratada caracterizada pelas principais técnicas de caracterização microestrutural. (Fonte: modificado de Metha e Monteiro [14]).

1.1.1.1 Porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP)

A porosimetria por intrusão de mercúrio é um dos métodos mais utilizados para caracterizar a microestrutura de materiais cimentícios devido a sua simplicidade e rapidez [32,33]. Esta técnica consiste em intrudir a amostra com um fluido que não molha a superfície do material (mercúrio) através da aplicação de uma pressão crescente.

O mercúrio é o único metal líquido em temperatura ambiente que não molha os materiais (ângulo de contato $\theta > 90^\circ$). Sua intrusão fica impedida em condições ambientes e torna-se necessária a aplicação de uma pressão para que o mercúrio possa ser intrudido nos poros da amostra [32].

Assumindo que os poros são cilíndricos e igualmente acessíveis pelo mercúrio, a pressão P_{MIP} aplicada pode ser relacionada ao diâmetro do poro (D_{poro}) utilizando a equação de Washburn (Equação 1), onde γ e θ são a tensão superficial e o ângulo de contato do mercúrio, respectivamente. Os valores geralmente assumidos para estes parâmetros são $\gamma = 0,485 \text{ N/m}$ e $\theta = 140^\circ$ [32,33].

$$P_{MIP} = \frac{-4\gamma \cos(\theta)}{D_{poro}} \quad \text{Equação 1}$$

Os maiores poros detectados pela PIM medem até 1 mm de diâmetro, enquanto a detecção dos menores poros irá depender da pressão máxima aplicada. Atualmente, os equipamentos utilizados alcançam uma pressão máxima de 400 MPa, o que permite detectar poros de aproximadamente 4 nm [31–33].

O equipamento utilizado nesta técnica é chamado de porosímetro, composto por uma câmara de preenchimento de baixa e alta pressão. A amostra seca é colocada em um recipiente (penetrômetro) e inserida na unidade de preenchimento, onde é evacuada para a remoção do ar contido nos poros. Em seguida, o mercúrio é introduzido no penetrômetro, de forma que a amostra fica flutuando em meio ao mercúrio sem que haja intrusão. À medida que a pressão é aplicada, o mercúrio intrude na amostra e o volume intrudido é registrado para cada acréscimo de pressão.

Os resultados da MIP são plotados na forma de curvas cumulativas e derivadas, que relacionam o diâmetro (ou raio) de entrada do poro em escala logarítmica com o volume de mercúrio intrudido. A Figura 4 mostra um exemplo do resultado da técnica de uma amostra de pasta de cimento com relação $a/c=0,5$ aos 28 dias.

Figura 4: Resultado da PIM aplicada em uma amostra de pasta de cimento com relação $a/c=0,5$ aos 28 dias.

Ressalta-se que o volume total de mercúrio intrudido não deve ser confundido com o volume total de poros, onde também estão incluídos poros não conectados e poros menores que 4 nm.

Embora seja um método rápido e simples, a credibilidade da porosimetria por intrusão de mercúrio é muitas vezes colocada em questão devido às suas limitações físicas e condições que devem ser assumidas para sua aplicação [33,34]. Dentre os pontos

mais criticados, estão: 1) deve-se assumir que todos os poros são cilíndricos, o que não retrata a realidade dos poros de materiais cimentícios que podem assumir diferentes formas e geometrias [33,34]; 2) a técnica só permite avaliar a estrutura de poros conectados e acessíveis a partir do exterior, não sendo, portanto, capaz de medir toda a porosidade da amostra [32–34]; e 3) o efeito *ink bottle* (Figura 5), onde grandes poros são acessados por aberturas estreitas, de forma que a técnica reconhece os poros como tendo a dimensão da abertura de entrada, resultando em uma superestimação de poros pequenos e uma subestimação de poros grandes [32,33,35]. Ciclos de intrusão e extrusão podem ser realizados com o objetivo de quantificar os poros do tipo *ink bottle*, em que uma maior área de histerese (diferença entre as curvas de intrusão e extrusão) indica maior a presença de poros *ink bottle*.

Figura 5: Representação do efeito *ink bottle* que pode ocorrer em ensaios de PIM. (Fonte: Scrivener [32]).

Estes pontos devem ser levados em consideração na análise dos resultados e, segundo Diamond [34], os parâmetros determinados pela técnica, como o diâmetro crítico e volume total de poros intrudidos, podem ser utilizados para fins comparativos relacionados à permeabilidade e à difusão de íons em materiais cimentícios.

1.1.1.2 *Microtomografia de raios X*

Geralmente, a análise microestrutural de materiais cimentícios é feita utilizando mais de uma técnica. A porosimetria por intrusão de mercúrio não permite avaliar características físicas da estrutura de poros (como forma e geometria) e, por isso, é muitas vezes utilizada em conjunto com técnicas de captura de imagens.

A tomografia computadorizada de raios X (TC) é uma técnica não destrutiva que gera imagens tridimensionais do interior de um objeto a partir de um conjunto de imagens bidimensionais. Dessa forma, a técnica permite avaliar qualitativamente a morfologia da estrutura de poros, como a geometria, dimensão, conectividade e tortuosidade. Além disso, avaliações quantitativas também podem ser feitas utilizando softwares especializados em processos de segmentação de imagens [36–38].

Nesta técnica, o objeto a ser escaneado é posicionado em um suporte rotacional localizado entre uma fonte de emissão de raios X e um detector. Os raios X são produzidos artificialmente através da aceleração de elétrons contra um metal de elevado número atômico (geralmente tungstênio). Quando os raios passam pelo objeto de estudo, a diferença de densidade das fases que constituem o objeto faz com que a radiação seja atenuada em intensidades diferentes e quanto maior a densidade da fase, maior a atenuação. A radiografia (imagem) é resultado da quantidade de radiação que chega ao detector, que é convertida em fótons e associada a um valor de escala de cinza equivalente. A diferença no grau de atenuação das fases do objeto cria o contraste nas imagens, onde áreas com maior brilho indicam uma maior absorção de raios X [36–38].

A Figura 6 exibe a radiografia de um concreto obtida por μ TC, onde as fases que constituem as amostras podem ser identificadas graças aos diferentes graus de atenuação de raios X. As bolhas de ar, por exemplo, podem ser facilmente identificadas pelos círculos pretos bem definidos, onde praticamente não houve absorção de raios X.

Figura 6: Radiografia de uma amostra de concreto obtida por Micro-TC. (Fonte: Landis e Keane [37])

Para a obtenção de um objeto tridimensional, uma série de radiografias é capturada à medida que o objeto é rotacionado e para cada incremento no ângulo de rotação uma nova captura é feita, de forma que o objeto é escaneado em 360°. Através de princípios matemáticos de tomografia, softwares específicos reconstróem essa série de imagens gerando um sólido 3D, onde cada voxel (elemento de volume ou pixel tridimensional) é associado a um valor na escala de cinza que representa a absorção de raios X naquele determinado ponto [36,37]. Uma ilustração do processo de aquisição de imagens e construção do sólido 3D é mostrado na Figura 7.

Figura 7: Ilustração do processo de aquisição de imagens para construção de um sólido tridimensional através da microtomografia de raios X.

Na tomografia, a resolução espacial é a capacidade de distinguir fases de densidades diferentes; portanto, quanto maior for a resolução espacial, mais fácil será discriminar

as fases que constituem o objeto escaneado. Amostras relativamente grandes requerem um maior campo de observação, o que aumenta a dimensão do pixel e reduz a resolução espacial. Esse problema pode ser contornado através do aumento do tempo de aquisição de dados; entretanto, devido ao elevado preço da técnica, a relação custo-benefício deve ser levada em consideração [38].

Uma maior resolução espacial pode ser alcançada com a diminuição do ponto focal (área em que o feixe de elétrons atinge o tungstênio durante a produção dos raios X). Nos últimos anos, a capacidade dos tubos de raios X em focar o feixe de elétrons (diminuir o ponto focal) melhorou significativamente, a ponto de a resolução espacial chegar a valores menores que 1 μm [37]. Dessa forma, a depender da resolução espacial, a tomografia de raios X pode ser classificada como micro-tomografia (micro-CT) ou até nano-tomografia (nano-CT).

Recentemente, a técnica tem ganhado destaque na caracterização da estrutura de poros de materiais cimentícios. Bossa et al. [39] aplicaram micro e nano-tomografia em pastas de cimento lixiviadas, conseguindo observar poros com diâmetros que se estendem desde alguns micrômetros até 130 nm. O uso da nano-CT permitiu aumentar oito vezes a resolução espacial alcançada pela micro-CT e o tamanho do voxel chegou a 63,5 nm.

Leite e Monteiro [40] mostraram que a micro-CT é adequada para avaliar a microestrutura de concretos reciclados, mas defendem que a necessidade de utilizar pequenas amostras para alcançar maiores resoluções ainda é um problema que precisa ser resolvido, uma vez que a representatividade é comprometida. A aplicação da técnica também se estende às áreas de biologia [41], medicina [42], geotecnia [38], entre outras.

1.2 Influência da relação a/c na porosidade

Os materiais cimentícios são geralmente classificados em função do seu desempenho mecânico, que é dependente da relação água/cimento (a/c). Num dado volume fixo de pasta, uma elevada relação a/c propicia um maior volume de poros capilares, que prejudica as propriedades mecânicas. Por outro lado, uma relação a/c muito baixa pode impedir a completa hidratação do cimento e diminuir sua eficiência [14,19,29].

Há quase um consenso de que a completa hidratação do cimento requer uma relação a/c mínima de 0,42 (g/g) [43,44]. Esse valor foi estabelecido a partir dos trabalhos de Powers [21], que concluiu que em 1 g de cimento hidratado há aproximadamente 0,23 g de água combinada quimicamente e 0,19 g de água adsorvida à superfície dos hidratos [43].

Alguns trabalhos defendem que a água combinada quimicamente só é removida em temperaturas acima de 100 °C [43], enquanto outros propõem que a evaporação pode ocorrer a partir de 50 °C [32]. Há um entendimento, porém, de que a remoção da água combinada quimicamente pode acarretar danos à microestrutura [20,23].

A relação a/c pode ser reduzida até 0,36 (g/g) sem prejudicar a total hidratação do cimento, desde que haja água disponível externamente, como ocorre na cura por imersão em água [43]. À medida que a hidratação avança, é possível que parte da externa penetre no material para preencher os vazios gerados pela retração química, podendo contribuir para a hidratação do cimento.

A relação a/c, além de influenciar a porosidade dos materiais cimentícios, também está diretamente relacionada à dimensão dos poros, como foi mostrado por Atahan *et al.* [45] que avaliaram a estrutura porosa de pastas com diferentes relações a/c e em diferentes graus de hidratação através da porosimetria por intrusão de mercúrio. O principal resultado do estudo é apresentado na Figura 8, onde os picos das curvas derivadas correspondem aos diâmetros críticos e indicam o diâmetro de entrada em que houve a maior intrusão de mercúrio. Os gráficos permitem concluir que quanto menor o fator a/c e quanto mais avançada é a idade das pastas de cimento, menor são a porosidade medida pelo MIP e diâmetro crítico dos poros. Resultados semelhantes foram obtidos por Scrivener [32] e Chen e Wu [46].

Figura 8: Resultados obtidos por Atahan et al. através da porosimetria por intrusão de mercúrio de pastas de cimento com diferentes relações a/c e diferentes idades. (Fonte: adaptado de Atahan et al. [45])

É comum a prática de aumentar a relação a/c além da mínima requerida para hidratar o cimento, com o objetivo de garantir uma trabalhabilidade adequada durante a aplicação dos materiais cimentícios. Uma maior quantidade de água facilita a mobilidade entre as partículas de cimento [29,47], promovendo uma maior fluidez que facilita a saída do ar aprisionado durante o processo de mistura e pode reduzir a ocorrência de defeitos de moldagem, gerados por trabalhabilidade insuficiente.

O aumento da relação a/c também ajuda a diminuir a aglomeração de partículas finas de cimento, conferindo mais fluidez da pasta, através da liberação de água presa nos

aglomerados, mas diminui resistência, pois a área superficial disponível para a reação de hidratação é reduzida [47].

Apesar de todos estes benefícios, o aumento da relação a/c gera mais poros capilares, o que dificulta a obtenção de materiais de elevada resistência. Por isso, os aditivos dispersantes são usados para aumentar a fluidez e promover a dispersão dos grãos de cimento, conferindo trabalhabilidade para concretos com relações a/c reduzidas.

Os aditivos dispersantes, por modificar a relação a/c ou porosidade das pastas, também interfere na estrutura de poros formada na matriz cimentícia. Khatib e Mangat [48] mostraram que o uso de superplastificante em pastas de cimento com $a/c=0,45$ causa o refinamento de poros e a redução da porosidade total detectada por Porosimetria por Intrusão de Mercúrio. Resultado semelhante foi encontrado por Puertas et al. [49].

1.3 Uso de fíler calcário

A produção do cimento gera grandes impactos ambientais associados à extração de matérias primas, queima de combustíveis fósseis e emissão de CO_2 . Uma das abordagens para reduzir esses impactos é diminuir o consumo de cimento através do uso de materiais cimentícios suplementares (MCS) [50,51], como o fíler calcário.

A *Portland Cement Association*, a partir de uma revisão da literatura [52], chegou à conclusão de que a substituição do cimento por fíler calcário em teores de até 5% não interfere na resistência mecânica de concretos. Em maiores teores, o fíler calcário pode reduzir o desempenho mecânico destes materiais devido ao efeito de diluição, causado pela substituição do material reativo (cimento) por um material não reativo (fíler calcário).

Entretanto, embora seja considerado inerte, o fíler calcário pode reagir com fases de aluminato de cálcio do clínquer (C_3A) para formar monocarboaluminato, que contribui para a densificação do material final [52–54]. Além disso, as partículas de calcário agem como sítios de nucleação que, além de melhorar a cinética da reação de hidratação do cimento, também contribui para um maior grau de hidratação.

Os principais efeitos do fíler calcário em materiais cimentícios são físicos, podendo melhorar o empacotamento de partículas e, com isso, reduzir a porosidade do sistema [52]. Dessa forma, o uso do fíler calcário como adição ao cimento é mais vantajoso em materiais cimentícios com baixa relação a/c ($<0,42$), onde parte do cimento permanece anidro [55].

Do ponto de vista mecânico, estudos [56–58] indicam que o fíler calcário pode aumentar a tenacidade através de mecanismos do tipo *crack-bridging* e *crack-deflection*, tornando os materiais mais resistentes ao fissuramento. Das *et al.* [57] estudaram a mecânica da fratura em amostras entalhadas de argamassas contendo fíler calcário, onde analisaram as deformações na zona de processo de fratura (ZPF) durante um ensaio de flexão em três pontos. Os resultados do estudo (Figura 9) mostraram que o aumento do teor de fíler calcário aumentou o tamanho da ZPF, resultando em deformações finais que chegaram a ser o dobro da deformação final apresentada pela argamassa sem adição de fíler. Segundo os autores, as partículas de fíler calcário permitem maior dissipação de energia na direção de abertura da fissura principal, o que dificulta sua propagação e aumenta a absorção de energia do material até ruptura, mecanismo conhecido como tenacificação.

Figura 9: Zona de processo de fratura (ZPF) de argamassas contendo fíler calcário (FC): a) FC=0%, b) FC=20% e c) FC=35%. (Fonte: Das *et al.* [57])

1.4 Uso de dispersantes e a exsudação

Os aditivos dispersantes ou redutores de água, promovem a dispersão através da repulsão eletrostática e/ou imposição de barreira física (afastamento estérico), dificultando a atração entre as partículas de cimento e tornando o sistema mais fluido [49,59]. Os denominados plastificantes são aditivos a base de lignosulfonatos, dentre outros, e operam por repulsão eletrostática, enquanto os superplastificantes são aditivos a base de policarboxilatos, e realizam a dispersão pelos dois mecanismos.

Devido à ação fluidificante destes aditivos, quando utilizados em dosagens excessivas, podem prejudicar a estabilidade do sistema e acarretar o surgimento de fenômenos como segregação e exsudação na pasta fluída [2,60].

A segregação é caracterizada pela separação de fases devido à diferença de densidade [14,61]; enquanto a exsudação é definida como a movimentação e ascensão da água de mistura [2,60], que pode se acumular na superfície externa sem contribuir para a formação da microestrutura. A vibração excessiva dos moldes e elevadas relações a/c, mesmo na ausência de superplastificante, propiciam a ocorrência de exsudação e segregação.

A consequência destes fenômenos em pastas de cimento é a distribuição não uniforme das partículas de cimento e dos produtos não hidratados, o que faz com que diferentes partes de uma pasta de cimento apresentem diferentes propriedades dependendo da região do corpo [2]. A Figura 10 apresenta a porosidade e absorção de água em diferentes pontos de uma pasta de cimento que sofreu exsudação. Observa-se que à medida que se aproxima da parte superior da pasta de cimento, a porosidade aumenta, o que se deve ao acúmulo de água nessa região. O contrário acontece à medida que se afasta do topo, consequência de um menor fator a/c na parte inferior da pasta.

Figura 10: Absorção de água e porosidade de uma pasta de cimento que sofreu exsudação. (Fonte: adaptado de Han e Wang [2])

A interação entre o superplastificante e o cimento pode ainda retardar a hidratação em idades iniciais e aumentar o tempo de pega [49,59], pois a nucleação e crescimento dos hidratos acaba sendo dificultada [49].

1.5 Retração química e por secagem

Retração é o nome dado à redução do volume dos materiais cimentícios, que ocorre devido às contrações volumétrica da matriz. O desenvolvimento da reação de hidratação é responsável pela retração química (ou retração de Le Chatelier), que ocorre pois o volume de hidratos é menor que o volume de reagentes (cimento e água) [14,62].

Nas primeiras horas, a retração química causa a redução do volume externo, até o momento em que a pasta ganha rigidez suficiente para superar as contrações volumétricas [43]. A partir de então, a retração química passa a ocorrer internamente, gerando poros parcialmente vazios [62,63].

À medida que a hidratação avança, a água livre contida nos poros vai sendo consumida em um mecanismo chamado auto-dessecação [64]. A redução da umidade

relativa interna forma meniscos capilares cuja tensão superficial induz a redução do volume externo [65,66]. Esta retração é chamada de autógena e é definida como a mudança do volume externo quando não há perda de água para o ambiente [65,66].

Pastas com baixa relação a/c são mais suscetíveis à retração autógena, pois seus poros são mais finos e geram maiores tensões superficiais nos meniscos [65]. Quando a cura é realizada por imersão em água, o desenvolvimento da hidratação é acompanhado pela absorção da água externa (desde que haja permeabilidade) [43,67], o que impede a formação de meniscos e torna a retração autógena desprezível [43]. A água absorvida pode auxiliar na hidratação cimento quando a água da mistura não é suficiente [43,44].

O volume aparente também pode diminuir devido à retração por secagem, caracterizada pela perda de água para o ambiente [68]. Primeiramente, ocorre a evaporação da água da exsudação; depois, a perda da água superficial, que resulta no surgimento de fissuras na superfície exposta (retração plástica); e por fim, ocorre a evaporação da água interna, que gera tensões capilares que induzem a redução do volume externo [63,69].

A retração é mais preocupante em idades iniciais, quando o material não tem rigidez suficiente para suportar as tensões contrativas, podendo vir a fissurar devido à retração diferencial causada por gradientes de pressão interna (num corpo livre) ou por restrições externas [69].

Lai *et al.* [70] mostraram que o uso de dispersantes, principalmente à base de policarboxilato, pode aumentar a retração por secagem em idades iniciais (<72 horas). A disponibilização de água e a diminuição da relação área exposta/volume também reduzem a retração por secagem [14].

As retrações podem ocasionar aumento de porosidade, alterar o tamanho e forma dos defeitos nas pastas cimentícias, após o endurecimento.

2 COMPORTAMENTO MECÂNICO E À FRATURA DAS PASTAS DE CIMENTO

Materiais cerâmicos como as pastas de cimento, devido à natureza das suas ligações químicas, são frágeis e, portanto, permitem pouca deformação antes de romper [71,72]. A pasta de cimento apresenta um gráfico tensão-deformação praticamente linear, que caracteriza um comportamento majoritariamente elástico e com pouca deformação plástica (Figura 11) [17,71,72]. O concreto, por outro lado, tem uma tendência mais curvilínea que é atribuída à interface agregado-pasta e às microfissuras que se desenvolvem nessa região [17].

Figura 11: Gráfico tensão vs deformação de pasta de cimento, agregado e concreto. Retirado de Neville [17].

Devido à elevada fragilidade, a resistência mecânica de pastas de cimento é determinada por defeitos pré-existent no material, como poros e microfissuras, que se propagam e causam a ruptura [71]. Tais defeitos geram concentrações de tensões que reduzem drasticamente o desempenho mecânico, de forma que a resistência observada pode vir a ser duas ordens menor que a resistência estimada teoricamente [73,74].

Esse comportamento foi descoberto por Griffith [6], em 1921, ao comparar a resistência do vidro (~100 MPa) e a tensão teórica necessária para romper suas ligações atômicas (~10.000 MPa). A partir de estudos envolvendo a inserção de entalhes em vidro, Griffith notou que “a redução da resistência de sólidos isotrópicos

se deve à presença de descontinuidades (defeitos), cujas dimensões são grandes quando comparadas às distancias intermoleculares” e concluiu que uma fissura irá se propagar quando a tensão na ponta da fissura atingir a resistência teórica [6,75].

Devido às contribuições do autor, hoje sabe-se que quando um material frágil contendo defeitos internos é submetido a uma carga, a tensão interna provocada por um defeito ($\sigma_{defeito}$) de comprimento a e raio r pode ser descrita pela Equação 2 [73]. A equação mostra que quanto menor o raio e maior o comprimento do defeito, maior será a intensificação da tensão interna dentro do material. A Figura 12 mostra uma esquematização das concentrações de tensão geradas por defeitos com diferentes geometrias, onde é possível observar que defeitos finos e alongados são mais críticos e resultam em uma concentração de tensões mais intensa.

$$\sigma_{defeito} \approx 2\sigma \sqrt{\frac{a}{r}} \quad \text{Equação 2}$$

Figura 12: Representação da concentração de tensões gerada por defeitos de diferentes geometrias.

De acordo com os conceitos de mecânica da fratura, existem duas maneiras de aumentar a resistência mecânica de materiais cerâmicos: 1) diminuir a dimensão do defeito crítico ou 2) aumentar a tenacidade à fratura, ou seja, a energia necessária para propagar a fissura principal [71,72]. Em materiais cimentícios, a primeira abordagem é geralmente alcançada através da diminuição da relação a/c e/ou da utilização de aditivos e materiais cimentícios suplementares, de forma a obter uma microestrutura mais densa.

A segunda abordagem, de aumentar a tenacidade à fratura do material, consiste em aumentar a dissipação de energia oriunda do carregamento para dificultar a propagação de fissuras [71,72]. A região localizada na ponta da fissura principal é

chamada de Zona de Processo de Fratura (ZPF) [5,12], uma região inelástica onde ocorre a transmissão de tensões e a redução da velocidade de propagação da fissura, sendo responsável pelo consumo de grande parte da energia oriunda da aplicação de carga [5,12,76,77]. Na ZPF podem ocorrer diferentes mecanismos que dificultam a propagação da fissura (Figura 13) e, portanto, aumentam a tenacidade à fratura dos materiais.

Figura 13: Esquematização dos mecanismos de tenacificação encontrados na ZPF: a) microfissuras, b) mudança na direção de propagação de fissura, c) costuras das faces da fissura, d) rugosidade das superfícies da fissura, e) incorporação de vazios na ponta da trinca e f) ramificação da ponta da fissura (fonte: Alegre e Bittencourt [77]).

A ocorrência destes mecanismos de tenacificação está diretamente relacionada à tolerância a danos e ao tamanho a ZPF, de forma que quanto maior a ZPF, maior será a resistência do material à propagação de fissuras. Em pastas de cimento, essa região é pequena e mede aproximadamente 1 mm, o que confere a estes materiais uma baixa tolerância a danos. Já em argamassas e concretos convencionais, a ZPF pode chegar a mais de 30 e 500 mm, respectivamente, o que se deve aos agregados (e sua rugosidade) que promovem mais mecanismos de aumento de tenacidade [5,12].

Struble et al. [25] investigaram a fratura de pastas de cimento com relação $a/c=0,45$ (g/g) e concluíram que a fissura principal tende a desviar de grãos de cimento anidro e passar ao longo dos planos de clivagem do hidróxido de cálcio, num padrão tipo *zigzag*. Este comportamento caracteriza o mecanismo de tenacificação conhecido como *crack deflection* (Figura 13b), em que a fissura principal precisa percorrer um caminho mais tortuoso para propagar, causando o aumento da energia de fratura. Os autores também observaram a presença de microfissuras na ponta da fissura principal

(Figura 13a), que também podem funcionar como mecanismo de aumento de tenacidade em pastas de cimento.

Devido à baixa tolerância a danos das pastas de cimento, a influência dos defeitos críticos no desempenho mecânico é mais evidente nestes materiais. Isso, somado à aleatoriedade das distribuições dos defeitos e às diferentes características (forma, geometria e dimensão) que estes podem apresentar, fazem com que a resistência das pastas de cimento apresente grande variabilidade.

2.1 Efeito escala

Como a ocorrência de defeitos em um material é aleatória [71], peças de maior volume têm maior probabilidade de conter defeitos e, por isso, tendem a apresentar resistências médias menores que peças de menor volume. Sendo assim, a sensibilidade dos materiais cimentícios a defeitos gera um efeito escala na resistência mecânica, fazendo com que peças produzidas com um mesmo material, porém, em dimensões diferentes, apresentem resistências distintas [78–80].

A ideia de que a dimensão de um material pudesse interferir na resistência data de 1500, quando Leonardo Da Vinci propôs que a resistência de uma corda seria inversamente proporcional ao seu tamanho [78,81]. Em 1686, Mariotte afirmou que cordas de tamanhos diferentes suportam o mesmo peso, a não ser que a corda mais longa tenha um espaço defeituoso que a fizesse romper mais rapidamente, criando assim o princípio de inequidade da matéria cuja resistência é menor em um ponto que em outro [78,82]. A explicação física do princípio de Mariotte só foi provada em 1921, por Griffith [6], ao concluir que a fraqueza de sólidos isotrópicos se deve a defeitos existentes em sua microestrutura.

Em 1939, Weibull [83] desenvolveu a Teoria do Elo Mais Fraco, aceita e bastante utilizada até os dias de hoje. Em sua teoria, Weibull idealiza a estrutura interna de um material como uma cadeia de elos conectados e defende que a ruptura de um único elo, ou seja, a ruptura de apenas uma dessas ligações, irá causar a redução da resistência do material como um todo [84]. A Teoria do Elo Mais Fraco leva em consideração o efeito escala ao postular que quanto maior o volume do material, maior é a probabilidade de encontrar um elemento (elo) de menor resistência.

Recentemente, Zhang et al [80] estudaram o efeito escala em pastas de cimento. Os autores produziram um grande número de amostras cúbicas com diferentes dimensões (0,10, 0,20, 0,50, 1, 5, 10, 20 e 40 mm) e submeteram-nas ao teste de resistência à tração por compressão diametral (*splitting test*). Os resultados ilustram bem o efeito escala, onde as amostras de menor dimensão apresentaram a maior resistência média (18 MPa) e as amostras de maior dimensão, a menor resistência média (1,2 MPa).

Além disso, foi mostrado que o tamanho da amostra também está relacionado à dispersão dos resultados, que diminuiu à medida que a dimensão das amostras aumentou. Segundo os autores, as amostras com maior volume possuem uma maior população de poros e, conseqüentemente, a distribuição aleatória destes poros tem menor impacto na dispersão dos resultados mecânicos. Resultados semelhantes foram obtidos em concretos [85–87].

2.2 Distribuição de Weibull

Devido à alta sensibilidade dos materiais cerâmicos a defeitos, que se distribuem de forma aleatória e possuem diferentes tamanhos e geometrias, a resistência mecânica é geralmente descrita estatisticamente através de funções probabilísticas [71,72].

Weibull [83] percebeu que as distribuições probabilísticas existentes até então não conseguiam descrever adequadamente a distribuição caudal assimétrica de amostras que apresentam baixa resistência e que têm pequena probabilidade de ocorrer. Então, com base na Teoria do Elo Mais Fraco, o autor desenvolveu uma distribuição probabilística que leva seu nome e que, atualmente, é uma das mais utilizadas na modelagem de dados de confiabilidade.

A popularidade da distribuição de Weibull se deve principalmente à sua flexibilidade em assumir diversas formas e permitir modelar dados que são simétricos ou assimétricos à direita ou à esquerda, diferente de outras distribuições, como a normal (totalmente simétrica), por exemplo. Portanto, pode ser utilizada para modelar a confiabilidade em diversas aplicações, incluindo tubos submetidos a vácuo, rolamentos de esferas e resistências de materiais cerâmicos [88,89]

A distribuição de Weibull de dois parâmetros (Equação 3) descreve a probabilidade de falha (P_f) de uma amostra retirada de uma população de amostras de volume fixo (V_0) para uma determinada propriedade X [90,91]. X_0 é o fator de escala e indica o valor em que a probabilidade de falha é igual a 63% (ou a probabilidade de sobrevivência é 37%), ou seja, 63% das amostras apresentam valores iguais ou menores que X_0 . m é o módulo de Weibull, que serve como um indicativo da dispersão dos dados, onde um maior valor de m indica uma menor variabilidade.

$$P_f(V_0) = 1 - \exp \left[\left(-\frac{X}{X_0} \right)^m \right] \quad \text{Equação 3}$$

Em metais, materiais dúcteis e menos sensíveis à defeitos críticos, o valor do módulo de Weibull gira em torno de 100; enquanto que para cerâmicas, onde se incluem os materiais cimentícios, esse número é bem menor, podendo chegar a valores menores que 3 dependendo do controle da produção [73].

Na literatura, a distribuição de Weibull tem sido bastante utilizada para reproduzir o comportamento e a variabilidade da resistência à tração de materiais cerâmicos [92–95], agregados naturais e fragmentos irregulares de rochas [96–98].

No que diz respeito às pastas de cimento, Kendall [7] mostrou que o uso de aditivos aliado a um processo de mistura eficiente não somente aumentou a resistência à flexão de pastas de cimento, como também diminuiu a variabilidade dos resultados, aumentando o módulo de Weibull de 3 para 20 (Figura 14a).

Já Zhang et al. [80] aplicaram Weibull nos resultados de resistência à tração por compressão diametral de amostras cúbicas de 0,1, 0,2 e 0,5 mm (Figura 14b). O módulo de Weibull das três populações de amostras variou entre 5 e 6 e as distribuições dos resultados foram semelhantes. Segundo os autores, esse resultado indica que nessa escala há somente um tipo de defeito crítico, os micro-poros.

Figura 14: Resultados dos trabalhos desenvolvidos por a) Kendall [7] (adaptado) e b) Zhang et al. [80].

3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Este capítulo tratou de tópicos importantes para maior entendimento dos capítulos subsequentes. A pasta de cimento ganha rigidez devido à nucleação e à expansão dos produtos da reação de hidratação, e à medida que a hidratação avança, o volume da pasta retrai, podendo gerar fissuração por retração. O aumento da relação a/c e do uso de superplastificante são estratégias utilizadas para aumentar a trabalhabilidade dos materiais cimentícios; entretanto, propiciam a ocorrência de exsudação e segregação, que aumentam a heterogeneidade e afetam as propriedades mecânicas.

Os vazios existentes nas pastas de cimento se estendem da escala nanométrica à milimétrica e agem como defeitos que reduzem drasticamente a resistência mecânica dos materiais cimentícios. Estes defeitos são responsáveis pela grande variabilidade dos resultados mecânicos e provocam um efeito escala em que peças de maior dimensão apresentam menores resistências, pois a probabilidade de conterem defeitos é maior.

A grande dispersão dos resultados mecânicos de materiais cimentícios torna necessário o emprego de uma análise estatística, que geralmente é feita através de funções probabilísticas como a de Weibull. Para garantir representatividade estatística, é necessária uma massa de dados relativamente grande.

A porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP) é uma das técnicas de caracterização microestrutural mais utilizadas, por ser simples e rápida; entretanto, é bastante

criticada devido às suas limitações, dentre elas o efeito *ink bottle*, em que poros grandes são acessados por poros pequenos (gerando uma superestimação de poros pequenos e subestimação de poros grandes). Por isso, a MIP geralmente é associada a técnicas de análise de imagens, como a microtomografia de raios X, que permite uma avaliação das características morfológicas dos poros (dimensão, geometria e forma).

CAPÍTULO 2: PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PASTAS DE CIMENTO: ANÁLISES PROBABILÍSTICAS

Muitas vezes, a avaliação da dispersão de resultados do desempenho mecânico de materiais cimentícios usando métodos padronizados e convencionais se torna inviável devido ao grande trabalho experimental, tempo gasto com ensaios e recursos humanos e questões financeiras. Assim, ensaios alternativos mais simples e práticos envolvendo amostras de menor volume, podem aumentar a velocidade de aquisição de dados para aplicação de análises estatísticas acerca da magnitude e variabilidade das observações.

O ensaio de carga pontual (PLT, sigla para *Point Load Test*) é um exemplo de ensaio de pequena escala, empregado geralmente para estimar a resistência de fragmentos de rochas [99–101], onde as amostras são carregadas pontualmente por compressão através de dois cones metálicos. O princípio básico do método é que a aplicação de uma carga compressiva vertical pontual em uma amostra sólida irá introduzir esforços de tração na direção horizontal, rompendo a amostra em duas ou mais partes (Figura 15). Dessa forma, é possível estimar as resistências à compressão e à tração.

Figura 15: Ilustração do ensaio de carga pontual em uma amostra cúbica.

A ASTM 5731 [100] preconiza que os aplicadores de carga sejam cônicos, com raio de 5 mm e curvatura de 60°, devendo ser feitos com material de dureza suficiente para não sofrer indentação plástica na superfície durante o ensaio, como carbeto de

tungstênio ou aço encruado. Como parâmetro, o ensaio fornece o índice de resistência à compressão puntiforme (PLI, Point Load Index), que pode ser utilizado para estimar propriedades importantes como a resistência à compressão uniaxial e a resistência à tração de rochas, levando-se em consideração o aumento da dimensão das amostras [102–104].

O PLI é determinado pela Equação 4, em função da carga de ruptura P e do diâmetro equivalente da amostra D_e . D_e representa o diâmetro de um círculo que tem a mesma área transversal da sessão de ruptura da amostra e é obtido pela Equação 5, onde A_c é a área da seção de ruptura (largura da amostra x distância entre os aplicadores de carga).

$$PLI = \frac{P}{D_e^2} \quad \text{Equação 4}$$

$$D_e = \sqrt{\frac{4A_c}{\pi}} \quad \text{Equação 5}$$

Diversos autores aplicaram o PLT em amostras cilíndricas de concreto com o objetivo de relacionar o PLI com a resistência à compressão uniaxial [105–108]. A maioria dos trabalhos mostra que esses parâmetros se relacionam de forma exponencial, do tipo $f_{ck} = a \cdot PLI^b$, onde a e b são constantes que dependem das propriedades do agregado gráúdo e do diâmetro dos corpos de prova cilíndricos.

A configuração do PLT permite a determinação da resistência à tração pela fórmula desenvolvida por Hiramatsu e Oka [109]. Os autores produziram partículas de epóxi com formatos padrões (esfera, prisma e cubo) e, através de fotoelasticidade, provaram que o estado de tensão das partículas quando submetidas a cargas concentradas é semelhante, independente da geometria (Figura 16).

Figura 16: Estado de tensão, obtidos por fotoelasticidade, de partículas de diferentes geometrias quando submetidas a cargas pontuais. (Fonte: Hiramatsu e Oka [109])

A partir destes resultados e baseados em uma série de análises matemáticas, os autores chegaram à conclusão que a resistência à tração é função somente da carga compressiva de ruptura e da distância entre os pontos de carregamento (Equação 6). Para validar a equação, os autores determinaram a resistência de rochas pelo PLT usando a equação proposta e pelo método brasileiro, onde obtiveram valores semelhantes pelos dois métodos.

$$\sigma_t = \frac{0,9P}{D^2} \quad \text{Equação 6}$$

A depender do contato criado entre o aplicador de carga e a amostra, a teoria de contato elástico de Hertz pode ser aplicada para determinar o módulo de elasticidade. Em 1882, Heinrich R. Hertz percebeu que quando dois corpos elásticos entram em contato, eles se tocam em um único ponto (ou ao longo de uma linha) e, a partir do momento que uma força externa é aplicada, os corpos se deformam de maneira elástica e a área de contato entre eles aumenta [110–112].

A partir destas observações, o pesquisador desenvolveu o que hoje é chamada de teoria do contato elástico de Hertz, que descreve a distribuição de tensão, deformação e área de contato entre dois corpos perfeitamente elásticos. Em sua teoria, Hertz assumiu que não há atrito entre as superfícies, de maneira que somente a pressão normal é transferida entre elas. Além disso, a teoria só é válida quando a região de contato entre os corpos é pequena quando comparada às dimensões de cada corpo e ao raio de curvatura relativo das superfícies [111].

A teoria do contato elástico de Hertz, ou simplesmente teoria de Hertz, forma a base teórica para testes de indentação em escala micro e nanométrica [112]. Uma das situações em que a teoria de Hertz é mais utilizada é no contato entre uma esfera rígida e uma superfície plana (Figura 17), no qual Hertz verificou que o raio da área de contato a pode ser determinado pela Equação 7, onde P é a carga aplicada e R é raio da esfera. K_e é o módulo efetivo do contato, calculado através da Equação 8, onde E_1 e E_2 são os módulos de elasticidade dos corpos e μ_1 e μ_2 são os coeficientes de Poisson dos corpos.

$$a = \left(\frac{3PR}{4K_e} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Equação 7}$$

$$K_e = \frac{(1-\mu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\mu_2^2)}{E_2} \quad \text{Equação 8}$$

Figura 17: Ilustração do contato entre uma esfera rígida e uma superfície plana.

Ainda de acordo com Hertz, no contato plano-esférico o deslocamento total na direção normal (s) devido a aplicação de uma carga P pode ser determinado pela Equação 9. No caso de ensaios de carga pontual, duas áreas de contato esféricas são formadas e o deslocamento total medido é a soma dos deslocamentos de ambos os contatos (Equação 10). Resolvendo a Equação 6 para a carga P em função do deslocamento s , tem-se que a relação $P \times s$ é descrita por uma lei de potência apresentada na Equação 11.

$$s = \frac{a^2}{R} \quad \text{Equação 9}$$

$$s = \left(\frac{a^2}{R} + \frac{a^2}{R} \right) = 2 \frac{a^2}{R} \quad \text{Equação 10}$$

$$P = \left(\frac{K_e \sqrt{2R}}{3} \right) s^{1,5} = C s^{1,5} \quad \text{Equação 11}$$

Considerando um ensaio de compressão em que o aplicador de carga e a amostra apresenta uma relação entre carga e deslocamento semelhante à teoria de Hertz, as equações 10 e 7 podem ser utilizadas para determinar o módulo de elasticidade da amostra, desde que se conheça as constantes elásticas do aparato.

O ensaio mecânico proposto neste trabalho é baseado no Point Load Test e na teoria do contato elástico de Hertz. Este ensaio é chamado PLT-LVDT e até então só havia sido empregado em vidro, por ser um material homogêneo e com propriedades bem definidas na literatura, e agregados naturais, que apesar de serem policristalinos, têm comportamento quase perfeitamente elástico e elevado módulo de elasticidade (20-100 GPa).

Dessa forma, foi necessário realizar um estudo exploratório para compreender o comportamento do PLT-LVDT quando aplicado em pastas de cimento, que são que materiais que: 1) possuem fases anisotrópicas, 2) têm volume de poros significativo para interferir no módulo elástico perto do contato (poroelasticidade), e 3) são sensíveis à defeitos críticos que prejudicam a resistência mecânica.

As variáveis analisadas neste capítulo foram então apenas a relação a/c e a presença de teor ótimo de dispersante, aonde a pasta de cimento se encontra totalmente dispersa. Além de aplicar o método em pasta de cimento, foi proposto um método simplificado para estimar a água perdida por exsudação, a relação a/c efetiva das amostras e a água quimicamente combinada.

1 MATERIAIS E MÉTODOS

1.1 Produção e moldagem das pastas de cimento

Seis pastas cimentícias foram produzidas com diferentes relações a/c (0,30, 0,50 e 0,70), três com superplastificante e três sem o aditivo. Esta faixa de relações a/c foi escolhida para abranger valores moderados e extremos, mesmo que não sejam usualmente aplicados, como no caso da a/c=0,70. Foi utilizado cimento Portland CP V de alta resistência inicial (resistência mínima de 42 MPa aos 28 dias); cuja caracterização química, mineralógica e física está apresentada na Tabela 1 e na Tabela 2. O superplastificante é a base de policarboxilato éter, dispersando o cimento por repulsão eletrostática e afastamento estérico, e tem teor de sólidos de 40% e massa específica de 1,075 g/cm³. A água utilizada foi deionizada previamente.

Composição química (óxidos - wt%)									
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	PF*
66,9	15,0	3,64	3,61	0,75	0,29	0,92	0,41	2,98	4,50

*Perda ao fogo

Tabela 1: Composição química do cimento, determinada por fluorescência de raios X.

AE (m ² /g)	Densidade (g/cm ³)	Composição mineralógica (fases cristalinas - wt%)			
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
1,55	3,053	64,88	4,76	8,05	7,89

Tabela 2: Área específica, densidade e composição mineralógica do cimento, determinados por BET, picnometria e equações de Bogue, respectivamente.

As pastas foram identificadas com acrônimos do tipo ACX ou ACXSP, em que X indica a relação a/c e SP, a presença de superplastificante. Para as pastas contendo aditivo, foram adotados os teores ótimos de SP, determinados a partir de ensaios de reometria rotacional (para atingir a viscosidade mínima) e mini slump (para averiguar a ocorrência de exsudação, visualmente). O equipamento e a metodologia utilizados nos ensaios de reometria são apresentados em detalhes no item 1.2.1 do Capítulo 3.

Os resultados da reometria compressiva são apresentados na Figura 18, onde os marcadores X representam os teores com exsudação. Os teores ótimos de SP determinados para as pastas com relação a/c de 0,30, 0,50 e 0,70 foram respectivamente 0,40, 0,23 e 0,10%, em relação à massa de cimento. A Figura 19 mostra o espalhamento das pastas sem aditivo e das pastas com os teores ótimos de SP, onde não se observam sinais de exsudação.

Figura 18: resultados de reometria rotacional para pastas com a/c iguais a 0,3, 0,5 e 0,7: à esquerda, tensão de escoamento e, à direita, viscosidade. Os X representam teores com exsudação.

Figura 19: espalhamento das pastas sem aditivo e das pastas com os teores ótimos de superplastificante, obtidos por ensaio de *mini slump*.

Utilizando uma balança de precisão, o superplastificante foi pesado no recipiente de mistura (para as pastas aditivadas), onde depois foram adicionados a água e o cimento, nesta ordem. Primeiramente, foi feita uma homogeneização de forma manual por 30 segundos e, em seguida, o material foi misturado mecanicamente em um misturador de alta velocidade rotacional (10.000 rpm) por 60 segundos. Por fim, as pastas foram vertidas em fôrmas de silicone cúbicas de 10 mm (Figura 20a) e vibradas para reduzir a ocorrência de defeitos de moldagem.

Figura 20: a) moldes de silicone para a moldagem das amostras, b) vibrador de agulha usado na vibração das amostras com superplastificante.

O método de vibração empregado dependeu da presença do superplastificante: para as pastas sem aditivo, as fôrmas foram submetidas à mesa vibratória por 30 segundos, e para as pastas contendo aditivo, utilizou-se uma agulha vibratória (Figura 20b) para evitar vibração excessiva, percorrendo as partes internas dos moldes de forma a eliminar o ar aprisionado.

Nas primeiras 24 horas, as amostras foram seladas em sacos plásticos contendo recipientes com água para garantir uma elevada umidade relativa (~90%) e minimizar a perda da água de mistura por secagem. Depois, as amostras foram desmoldadas e a cura foi realizada por imersão em água deionizada por 23 dias. Por fim, as amostras foram secadas em estufa a 45 °C por cinco dias, tempo suficiente para que a perda de massa devido à evaporação de água permanecesse constante e praticamente nula.

A Figura 21 mostra o aspecto das amostras aos 28 dias, onde é possível observar pequenos defeitos de moldagem nas quinas e arestas, regiões mais difíceis de serem preenchidas pela pasta. Entretanto, essas regiões não são solicitadas durante o ensaio mecânico e, portanto, supõe-se que tais defeitos não interferiram nos resultados.

Na direção perpendicular à moldagem, a dimensão média das amostras foi de 9,7 mm com uma variação máxima de 4%. A variação da altura (direção paralela à moldagem) foi mais significativa, entre 11 e 15% dependendo da relação a/c, o que se deve à falta de acuidade das medidas de altura dos moldes (variando de 9,4 a 10 mm), e/ou à ocorrência de exsudação de água nos corpos de prova, em condição estacionária.

Figura 21: Aspecto das amostras após desmoldagem.

40 partículas foram moldadas para cada pasta e a massa de cada uma foi determinada em diferentes estágios: estado fresco (M_f), superfície saturada seca (M_{SSS} , aos 23 dias), imersa em água (M_i , aos 23 dias) e seca (M_s , aos 28 dias). Com essas informações, o volume aparente (V_{ap}) e a porosidade (P) das amostras foram calculados a partir das equações Equação 12 e Equação 13, onde ρ_{H2O} é a densidade da água, assumida como 1 g/cm³. A massa de cimento (M_c) e a massa de água inicial (A_i) das amostras foram estimadas através das equações Equação 14 e Equação 15, onde a/c é a relação a/c inicial da pasta.

$$V_{ap} = \frac{M_{SSS} - M_i}{\rho_{H2O}} \quad \text{Equação 12}$$

$$P(\%) = 100 \frac{M_{SSS} - M_s}{V_{ap}} \frac{1}{\rho_{H2O}} \quad \text{Equação 13}$$

$$M_c = \frac{M_f}{1 + a/c} \quad \text{Equação 14}$$

$$A_i = \frac{a/c * M_f}{1 + a/c} \quad \text{Equação 15}$$

1.2 Estimativa da água combinada, perda de água e relação a/c efetiva

As amostras podem perder água por secagem e/ou exsudação. Neste trabalho, o primeiro é mais propenso de ocorrer durante a moldagem das amostras, antes de serem vedadas em sacos plástico. Já o segundo, depende da coesão da pasta em condições estacionárias, e pode ocorrer mesmo após a moldagem, enquanto as amostras estiverem no estado fresco até estado endurecido (~12 horas) [113–116].

A perda de água irá afetar a relação a/c das amostras, denominada como relação a/c efetiva, e, portanto, este fator precisa ser ajustado para ser corretamente relacionado às propriedades físicas e mecânicas.

A massa de água final de cada amostra (A_f) foi determinada a partir da Equação 16. A_{ev} é a massa de água evaporada durante a secagem na estufa, calculada a partir da Equação 17. A_{rem} é a massa de água remanescente que não evaporou durante a secagem na estufa, obtida pela Equação 18.

Como a temperatura da estufa foi mantida em menos de 50 °C, grande parte da água evaporada é água livre (A_{livre}) presente nos poros capilares, e portanto, a água remanescente foi considerada como água quimicamente combinada (A_{comb}) [32].

Substituindo as equações 17 e 18 na Equação 16, conclui-se que a massa de água em cada amostra depende apenas da massa de cimento e da massa na condição superfície saturada seca. Conhecendo essas informações, a relação a/c efetiva de cada amostra (a/c_{ef}) pode ser determinada pela Equação 19.

$$A_f = A_{ev} + A_{rem} = M_{sss,23d} - M_c \quad \text{Equação 16}$$

$$A_{ev} = M_{sss,23d} - M_s = A_{livre} \quad \text{Equação 17}$$

$$A_{rem} = M_s - M_c = A_{comb} \quad \text{Equação 18}$$

$$a/c_{ef} = \frac{A_f}{M_c} = \frac{M_{sss,23d}}{M_c} - 1 \quad \text{Equação 19}$$

1.3 Propriedades mecânicas: PLT-LVDT

As amostras foram submetidas à caracterização mecânica aos 28 dias, após a secagem em estufa. O PLT-LVDT é um método desenvolvido pelo grupo de pesquisa do qual esse trabalho faz parte e permite a obtenção da resistência à tração e do módulo de elasticidade de sólidos particulados [97].

O princípio do método é baseado no ensaio de carga pontual da ASTM 5731 [100], que usa dispositivos de pontas semiesféricas para determinar a resistência de fragmentos irregulares de rochas. O teste consiste em aplicar lentamente uma carga de compressão pontual para obter uma curva carga-deslocamento que segue uma tendência exponencial.

O ensaio foi realizado em uma Instron universal de coluna dupla (modelo 5569) com uma célula de carga de 50 kN, à uma taxa de deformação constante de 0,2 mm/min. O aparato é composto por duas hastes de terminais semiesféricos de carbeto de tungstênio (Figura 22a), uma associada à célula de carga e a outra fixada na parte inferior da máquina, servindo como aplicadores de carga. Um conjunto de anéis de bronze e esponja (Figura 22b) é posicionado sob a haste inferior para funcionar como

suporte e evitar o deslizamento de amostras; dessa forma, à medida que a carga é aplicada, o anel de esponja se deforma e permite o contato entre os terminais semi-esféricos e a amostra. Um LVDT é fixado ao aparato para medir o deslocamento com precisão.

A correta execução do ensaio necessita que as semiesferas de tungstênio das hastes superior e inferior estejam perfeitamente alinhadas. Por isso, antes dos ensaios serem iniciados, um prisma de vidro (16x16x32 mm) é rompido para a calibração do aparato. Se o valor do módulo de elasticidade determinado estiver próximo do valor encontrado na literatura (~ 70 MPa [12]), o aparato está calibrado; se não, as esferas são centralizadas novamente e um novo prisma de vidro é rompido.

Figura 22: aparato utilizado no PLT-LVDT: a) hastes superior e inferior, b) anéis de bronze e latão para suporte de amostra, c) aparato montado.

As amostras foram carregadas perpendicularmente à direção de moldagem, para evitar a superfície exposta mais rugosa e garantir que os aplicadores de carga estivessem em contato com superfície planas e perfeitamente paralelas, requisitos necessários para a aplicação de teoria do contato elástico de Hertz [117–119].

De acordo com a teoria, no contato plano-esférico, a carga (P) e o deslocamento vertical (s) se relacionam de acordo com a Equação 20, onde C é uma constante que depende do diâmetro da semi-esfera ($D=14\text{mm}$) e do módulo de elasticidade efetivo (K_e). Neste caso, foi realizada uma mudança de variáveis ($s^{1,5}=x$) e C foi determinado por regressão linear.

$$P = \left(\frac{4K_e\sqrt{D}}{3} \right) s^{1,5} = C \cdot s^{1,5} \quad \text{Equação 20}$$

Uma vez que K_e é determinado, o módulo de elasticidade da amostra (E_{am}) pode ser calculado pela Equação 21, onde E_{ap} é módulo de elasticidade do aparato (406 GPa [120]) e v_{ap} e v_{am} são os coeficientes de Poisson do aparato (0,3 [120]) e da amostra. O coeficiente de Poisson de pastas de cimento varia dependendo da relação a/c, entretanto essa variação é muito pequena e não interfere significativamente nos resultados; portanto, adotou-se $v_{am}=0,25$ para todas as amostras [121].

$$K_e = \frac{(1-v_{ap}^2)}{E_{ap}} + \frac{(1-v_{am}^2)}{E_{am}} \quad \text{Equação 21}$$

Como a teoria de Hertz se aplica somente a materiais perfeitamente elásticos, foi necessário identificar a região da curva experimental referente ao regime elástico. Essa região é caracterizada pelo aumento da rigidez de contato (K_n) até o ponto de escoamento (PE), a partir do qual a taxa de crescimento da rigidez diminui [119] ou a rigidez apresenta uma tendência constante (Figura 23a).

Para avaliar o comportamento da rigidez, a curva experimental foi dividida em seções e K_n foi determinada para cada seção por regressão linear ($K_n = dP/ds$). De acordo com Portnikov [119], as curvas carga-deslocamento experimental e teórica devem se aderir no regime elástico até o ponto de escoamento; dessa forma, a constante C foi determinada iterativamente para atender esta condição. Os casos em que não foi possível obedecer a esta condição foram considerados inválidos (Figura 23b).

Figura 23: análise das curvas obtidas no ensaio mecânico experimental para validação da determinação do módulo elástico: a) bom ajuste inicial entre as curvas experimental e teórica de Hertz, resultado válido; b) falta de ajuste inicial entre as curvas experimental e teórica de Hertz, resultado inválido.

A resistência à tração (σ_t) foi determinada pela Equação 22 desenvolvida por Hiramatsu e Oka [109], onde P_{rup} é a carga de ruptura e D_{ap} é a distância entre os aplicadores de carga.

$$\sigma_t = \frac{0,9P_{rup}}{D_{ap}^2} \quad \text{Equação 22}$$

Para comparar os resultados do PLT-LVDT com os de ensaios tradicionais e padronizados, amostras cilíndricas de pasta de cimento foram produzidas e submetidas ao ensaio Brasileiro (compressão diametral). Uma pasta com relação a/c=0,48 foi produzida de acordo com a norma brasileira para avaliação de cimentos [8] (a areia não foi adicionada, mas o respectivo tempo de mistura foi considerado) e, da mesma batelada, foram produzidos corpos de prova cúbicos (10x10x10 mm) e cilíndricos (25x50 mm). As amostras cúbicas foram submetidas ao PLT-LVDT e as cilíndricas, ao ensaio brasileiro.

Além disso, uma argamassa também foi produzida seguindo a mesma norma brasileira. Corpos de prova cilíndricos padronizados (50x100 mm) foram moldados e submetidos aos testes Brasileiro e de compressão axial, com o objetivo de estabelecer uma relação entre a resistência à compressão e à tração. Adicionalmente, amostras cilíndricas de 25x50 mm foram moldadas e rompidas no ensaio Brasileiro para comparar os resultados com os observados em pastas. Estes dados são apresentados no Apêndice A.

1.3.1 *Análise probabilística dos resultados*

A variabilidade dos resultados mecânicos foi avaliada através de uma abordagem probabilística utilizando distribuições consolidadas na literatura.

Para os resultados de módulo de elasticidade, utilizou-se a distribuição lognormal, pois esta apresentou melhor aderência aos resultados (Ver apêndices C e G), o que é corroborado pela literatura [122,123]. Como o nome sugere, uma variável se distribui de maneira lognormal se a variável aleatória $y=\ln(x)$ seguir distribuição normal [124]. Esta relação significa que os parâmetros de média (μ) e desvio padrão (σ) fornecidos pela distribuição lognormal são correspondentes à média e ao desvio padrão de $\ln(x)$.

Para a resistência à tração foi utilizada a distribuição de Weibull, que tem sido bastante empregada para descrever estatisticamente a resistência à tração de materiais frágeis [125–129].

A determinação dos parâmetros das distribuições probabilísticas foi realizada pelo software *Origin*.

1.4 Análise termogravimétrica

Com o objetivo de verificar a eficiência do método proposto para estimar a água combinada das amostras, ensaios de termogravimetria foram realizados após a caracterização mecânica. Apenas uma amostra de cada pasta sem superplastificante foi caracterizada, escolhida aleatoriamente.

Os fragmentos das amostras foram mantidos em estufa (~50 °C) até a realização do ensaio, em recipientes com cal hidratada e sílica gel. Logo antes do ensaio, os fragmentos foram moídos, peneirados em malha 75 µm e uma alíquota de aproximadamente 50 mg foi colocada em um cadinho de alumina aberto. Utilizando uma termobalança Netzch (TG 209 F1 Libra), a amostra foi aquecida até 1000 °C a uma taxa de 10 °C/min, em atmosfera inerte de N₂ com fluxo de gás de 20 cm³/min. A água combinada foi considerada como a perda de massa entre 50 e 550 °C [32].

1.5 Caracterização microestrutural: MIP e Micro-CT

1.5.1 Porosimetria por intrusão de mercúrio

A Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (MIP) foi aplicada com o objetivo de investigar a distribuição de tamanho de poros das amostras de forma a tentar justificar a variabilidade das propriedades mecânicas.

Os ensaios foram realizados apenas nas pastas com superplastificante, nas duas amostras que apresentaram a maior e a menor resistência à tração. Utilizou-se um porosímetro da Micromeritics (Autopore III) com tempo e pressão de evacuação de 5 minutos e 50 µmHg, respectivamente, e tempo de equilíbrio de 30 segundos.

1.5.2 Microtomografia de raios X

A Microtomografia de raios X (Micro-CT) foi utilizada para avaliar a distribuição e a morfologia (dimensão, forma e geometria) dos defeitos mais largos (acima de 100 μm). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Universidade de São Paulo (USP), em um microtomógrafo da Zeiss (Xradiz Versa XRM-510). Apenas uma amostra de cada pasta com SP foi ensaiada, escolhida de forma aleatória. Os parâmetros utilizados nos ensaios são apresentados na Tabela 3.

Microtomógrafo Zeiss Xradia Versa XRM-510	
Tempo total de escaneamento (hh:mm)	01:00
Objetiva	0,39X
Configuração da fonte	80kV-7W
Tamanho do pixel (μm)	14,5
Número de visualizações	1000
Tempo por visualização (s)	2
Resolução do detector (pixels)	1024x1024
Campo de visão (mm)	14,8
Filtro da fonte	Sem filtro (ar)
Distância da fonte (mm)	27
Distância do detector (mm)	100

Tabela 3: Parâmetros utilizados nos ensaios de microtomografia de raios-X

2 RESULTADOS

2.1 Água combinada e perda de água: variabilidade

Na Figura 24 é possível comparar o volume aparente das amostras nos estados fresco e endurecido. Observa-se que todas as amostras apresentaram uma redução do volume aparente, o que pode ser atribuído, principalmente, à retração química e à perda de água quando as amostras não estão suficientemente rígidas para suportar as contrações volumétricas.

O volume fresco médio das amostras variou entre 0,87 e 0,92 cm^3 , o que é compatível com o volume dos moldes aferido com água ($0,90 \pm 0,2 \text{ cm}^3$). O volume endurecido tende a diminuir com o aumento da relação a/c e as amostras da pasta AC07SP apresentaram os menores volumes, o que é devido à perda de água mais acentuada, como será visto a seguir.

Figura 24: Volume médio aparente das amostras no estado fresco e endurecido. Na parte superior de cada barra são indicados os desvios-padrão.

A Figura 25 apresenta a perda de água e a composição em massa das amostras nos estados fresco e endurecido. Observa-se que a perda de água aumenta com o aumento da relação a/c e com a adição de superplastificante, resultado que pode ser atribuído à exsudação pois estes fatores propiciam a ocorrência do fenômeno. Dessa forma, a pasta AC07SP foi a que apresentou a maior perda de água, o que corrobora os resultados apresentados na Figura 24.

A massa total das amostras no estado fresco diminuiu com o aumento da relação a/c , o que se deve à redução da densidade das pastas. A partir de ensaios gravimétricos, a densidade das pastas no estado fresco foi de 2,09, 1,82 e 1,66 g/cm³ para as relações a/c de 0,30, 0,50 e 0,70, respectivamente. Esses valores são muito próximos das densidades teóricas e, portanto, indicam que o teor de ar aprisionado é baixo (<1%), independente da presença de superplastificante.

Em valores absolutos médios, as amostras das pastas com relações a/c iguais a 0,30 e 0,50 tiveram teores de água combinada semelhantes, mesmo tendo massas de cimento diferentes. Embora as pastas com $a/c=0,30$ tenham mais cimento, a pequena quantidade de água de mistura limitou a hidratação; dessa forma, parte do cimento permaneceu anidro. Por outro lado, as pastas com $a/c=0,50$ tinham mais água

disponível para reação de hidratação, o que fez com que o cimento fosse consumido de maneira mais eficaz. A água livre, que representa a água presente nos poros capilares, aumentou com o aumento da relação a/c, como esperado.

Figura 25: Perda de água e composição média das amostras no estado fresco e endurecido, aos 28 dias. Na parte superior de cada barra são indicados os desvios padrão.

A Figura 26 relaciona a água combinada média estimada pelo método proposto e a água combinada determinada por TG. Vale ressaltar que os resultados são referentes apenas às amostras sem superplastificante, onde os resultados estimados foram normalizados pela massa das amostras secas, de forma análoga ao procedimento da TG. Observa-se que os dados estimados são ligeiramente maiores que os determinados por termogravimetria; mesmo assim, há uma correlação expressiva entre os dois métodos ($R^2 > 0,99$), o que indica que o método proposto fornece boas estimativas de água combinada.

O gráfico ainda mostra que a água combinada, quando normalizada pela massa seca, aumenta com o aumento da relação a/c. Esse resultado está relacionado ao grau de hidratação e confirma que as pastas com relação a/c=0,30 tiveram a hidratação do cimento reduzida devido à menor quantidade de água de mistura, contendo cimento anidro nas pastas.

Figura 26: Relação entre a água combinada estimada pelo método proposto e a água combinada determinada por análise termogravimétrica.

2.2 Relação a/c efetiva e porosidade: variabilidade

Na Figura 27 são apresentados os histogramas e as curvas de frequência acumulada para relação a/c efetiva e porosidade. As amostras das pastas AC03, AC03SP e AC05, que praticamente não perderam água, têm relação a/c efetiva muito próxima da relação a/c inicial. Inclusive houve amostras em que a relação a/c efetiva foi maior que a inicial, o que pode ser atribuído à absorção da água da cura. Nas pastas em que a perda de água foi mais acentuada (AC05SP e AC07 e AC07SP), praticamente todas as amostras apresentaram relação a/c efetiva menor que a inicial.

A porosidade aumentou com o aumento da relação a/c, como esperado. A influência do superplastificante na magnitude da porosidade só foi significativa para a pasta com relação a/c=0,5, onde o aditivo reduziu a porosidade média em aproximadamente 3% em valor absoluto.

Os gráficos ainda mostram que a adição de SP aumentou a variabilidade da relação a/c efetiva, principalmente para as pastas em que a perda de água por exsudação foi mais severa. Para porosidade, não é possível afirmar que o aditivo tenha interferido na variabilidade dos resultados. De maneira geral, os resultados de relação a/c efetiva e porosidade apresentaram baixa dispersão, com coeficientes de variabilidade entre 0 e 3.

Figura 27: Histogramas e curvas de frequência acumulada para relação a/c efetiva (à esquerda) e porosidade (à direita).

2.3 Resistência à tração e módulo elástico: variabilidade

A comparação dos resultados do PLT-LVDT e do ensaio de Brasileiro é apresentada no Apêndice A (Tabela a-1). A resistência média dos corpos de prova cúbicos submetidos ao PLT-LVDT foi ~40% maior que a observada nos cp's cilíndricos rompidos no teste Brasileiro, o que pode ser devido ao efeito escala já que as amostras cilíndricas têm maior volume. A análise ANOVA (Tabela a-2) concluiu que as médias não são estatisticamente as mesmas em um nível de significância de 5%. Além disso, a inclusão de areia aumentou a média da resistência mecânica em ~26% em relação à média das amostras de pasta, o que deve estar associado à tenacificação causada pelos grãos de areia que dificultam a propagação da fissura principal. Mais uma vez, a análise ANOVA (Tabela a-3) mostrou que as médias não são estatisticamente as mesmas para um nível de significância de 5%.

Em relação as pastas com relações a/c iguais a 0,30, 0,50 e 0,70, as curvas carga-deslocamento válidas são apresentadas na Figura 28, onde as curvas tracejadas representam as pastas sem SP e as contínuas, pastas com SP. Cerca de 90% dos resultados foram considerados válidos e as amostras com mesma relação a/c seguiram a mesma tendência, o que evidencia a eficiência e a repetibilidade do PLT-LVDT.

Percebe-se que o aumento da relação a/c implica na redução da inclinação das curvas experimentais. Consequentemente, a inclinação das curvas teóricas também diminui, o que leva à redução do módulo de elasticidade. A adição de SP pode interferir ligeiramente no comportamento das curvas, quando as relações a/c são extremas (0,3 ou 0,7).

Figura 28: Curvas carga-deslocamento experimentais válidas obtidas pelo PLT-LVDT

A Figura 29 mostra os resultados de módulo de elasticidade em histogramas e curvas de frequência acumulada. O módulo elástico diminuiu consideravelmente com o aumento da relação a/c , o que se deve ao aumento substancial da porosidade [24]. De fato, a Figura 30 evidencia que a porosidade é o principal fator influenciando na magnitude do módulo elástico. Dessa forma, não houve sobreposição entre as observações de pastas com relações a/c diferentes: $a/c=0,3$ variou entre 12 e 20 GPa; $a/c=0,5$, entre 7 e 11 GPa; e $a/c=0,7$, entre 3 e 6 GPa.

Figura 29: Histogramas e curvas de frequência acumulada para módulo de elasticidade.

Figura 30: Relação entre módulo de elasticidade e porosidade das amostras.

A adição de superplastificante não interferiu na magnitude dos resultados da pasta com $a/c=0,5$ e o módulo elástico médio foi praticamente o mesmo da pasta sem aditivo. Para as demais relações a/c , análises ANOVA indicaram que as médias das pastas com e sem aditivo são estatisticamente diferentes, com um grau de confiança de 95% (ver Apêndice B).

Na pasta com relação $a/c=0,30$, o SP tem efeito mais acentuado, reduzindo o módulo elástico médio em cerca 2 GPa. Este resultado não foi investigado, mas pode estar relacionado a diferenças no grau de hidratação ou incompatibilidade entre o aditivo e o cimento, já que há uma maior quantidade de dispersante.

Em relação à dispersão dos resultados, os coeficientes de variância (CV) foram baixos para todas as pastas, variando entre 6 e 8. Este comportamento é esperado, pois o módulo de elasticidade é afetado pelo volume total de defeitos (porosidade) [24], que variou pouco entre amostras de uma mesma pasta (ver Figura 27). A ocorrência de exsudação nas pastas com elevada relação a/c e/ou presença de superplastificante não parece ter interferido na variabilidade das observações.

Na Figura 31 são apresentados os resultados para resistência à tração. Neste caso, houve uma maior influência do superplastificante: para $a/c=0,30$, o aditivo reduziu substancialmente a resistência, o que reforça a hipótese de que o SP interferiu no grau de hidratação; já para $a/c=0,5$, a pasta com aditivo alcançou maiores resistências, o que pode estar relacionado a sua menor porosidade (ver Figura 27).

A resistência à tração média tende a diminuir com o aumento da relação a/c, como esperado devido à influência da porosidade (ver Figura 32). O CV das pastas variou entre 13 e 30, o que representa uma variabilidade de 2 a 4 vezes maior que a do módulo de elasticidade. Ao contrário do módulo elástico, que depende principalmente do volume total de defeitos, a resistência à tração é significativamente afetada por defeitos críticos isolados e suas características [24].

Para todas as relações a/c, a adição de SP aumentou o coeficiente de variação, efeito que foi mais evidente para a relação $a/c=0,70$, onde a pasta com aditivo teve o dobro da variabilidade da pasta sem aditivo. Este resultado indica que o uso de superplastificantes pode aumentar a dispersão da resistência à tração devido à exsudação.

As pastas AC03 e AC07 foram as que apresentaram os menores coeficientes de variação, o que pode estar associado à maior presença de partículas de cimento anidro e ao grande volume de poros, respectivamente. Estes fatores podem dificultar a propagação da fissura principal através de mecanismos do tipo *crack deflection* (desvio da fissura) e *crack branching* (ramificação da fissura) [25], contribuindo para a estabilização da fratura e diminuição da variabilidade da resistência à tração, como será visto no Capítulo 3.

Figura 31: Histogramas e curvas de frequência acumulada para resistência à tração.

Figura 32: Relação entre resistência à tração e porosidade.

2.3.1 Análise probabilística

A Figura 33 apresenta os resultados mecânicos em gráficos de probabilidade obtidos pelas distribuições lognormal (para módulo de elasticidade) e Weibull (para resistência à tração). Os parâmetros das distribuições e os valores característicos experimentais de probabilidade de falha (5, 50 e 95%) são apresentados na Tabela 4 e na Tabela 5.

As observações de módulo elástico (Figura 33a) se ajustaram muito bem às linhas de referência, indicando que a distribuição lognormal é adequada para descrever o comportamento dessa propriedade, o que é corroborado por Dimas *et al.* [122]. As inclinações das linhas de referência e os desvios padrão são semelhantes, o que confirma que a variabilidade do módulo elástico pouco difere entre as pastas.

Em relação à resistência à tração (Figura 33b), grande parte das observações se ajustaram bem às equações de ajuste (função potência). As linhas de referência têm inclinações bem diferentes e o módulo de Weibull (m) variou entre 4 e 9, valores que estão dentro do esperado para pastas de cimento [129,130] e confirmam a alta variabilidade da resistência à tração.

Figura 33: Gráficos de probabilidade dos resultados mecânicos: a) módulo de elasticidade, obtido pela distribuição lognormal, b) resistência à tração, obtido pela distribuição de Weibull.

Pasta	μ (lnGPa)	σ (lnGPa)	F=5% (GPa)	F=50% (GPa)	F=95% (GPa)
AC03	2,82	0,07	14,25	16,66	19,72
AC03SP	2,70	0,06	12,89	14,71	17,14
AC05	2,18	0,08	7,44	8,74	10,60
AC05SP	2,15	0,06	7,52	8,71	9,86
AC07	1,51	0,08	3,79	4,59	5,48
AC07SP	1,60	0,08	4,24	4,99	5,89

Tabela 4: Parâmetros estatísticos e valores característicos dos resultados de módulo elástico.

Pasta	m	σ_0 (MPa)	F=5% (MPa)	F=50% (MPa)	F=95% (MPa)
AC03	8,12	13,32	7,76	12,76	15,78
AC03SP	6,79	8,90	4,67	7,87	10,93
AC05	4,55	6,62	2,61	6,53	9,04
AC05SP	4,09	9,70	3,51	9,47	13,73
AC07	9,01	5,94	3,61	5,59	6,93
AC07SP	4,52	6,80	2,70	5,93	9,29

Tabela 5: Parâmetros estatísticos e valores característicos dos resultados de resistência à tração.

A Tabela 5 mostra que 5% das partículas das pastas com $a/c=0,50$ apresentaram resistência à tração menor que 4 Mpa. Assumindo um fator de 9,2 (encontrado para argamassas com relação $a/c=0,48$, ver tabela X) esse valor pode ser convertido para uma resistência à compressão de ~37 MPa. Entretanto, a resistência à compressão mínima esperada para o cimento utilizado é 42,2 Mpa, definida a partir de ensaios padronizados em argamassas com relação $a/c=0,48$ [8], valor muito próximo da relação a/c efetiva das amostras (ver Figura 27). Este resultado põe em perspectiva a precisão dos ensaios padrões em adotar valores característicos para cimentos e enfatiza a necessidade de aumentar o número de amostras para que seja possível a aplicação de uma análise estatística adequada.

2.4 Correlações entre variáveis

A Figura 34 relaciona os resultados mecânicos com as respectivas relações a/c efetivas, onde os valores característicos de probabilidade de falha (5, 50 e 95%) foram ajustados potencialmente. Para o módulo de elasticidade, independente da presença de superplastificante, todos os valores característicos apresentaram uma forte relação negativa com a relação a/c efetiva ($R^2>0,98$), comportamento que já é bem consolidado na literatura [131].

Por outro lado, para resistência à tração, o ajuste da função com a relação a/c efetiva variou dependendo do valor característico e da presença do aditivo. Para as pastas sem SP, o valor característico F=95% teve forte relação com a a/c efetiva ($R^2=0,99$), que foi ligeiramente enfraquecida para F=50 e F=5% ($R^2=0,95$) provavelmente devido à uma maior interferência dos defeitos críticos, que reduzem a resistência.

A adição de SP afetou o ajuste e, pelo fato de a pasta AC05SP ter apresentado valores maiores e mais dispersos que a pasta AC03SP, a relação entre resistência à tração e a/c efetiva ficou comprometida para os valores característicos 50 e 95% ($R^2<0,25$).

Figura 34: Relação entre os resultados mecânicos e o fator a/c efetivo das amostras: à esquerda, pastas sem superplastificante; à direita, pastas com superplastificante. Os valores característicos de probabilidade de falha 5%, 50% e 95% foram ajustados potencialmente.

A Figura 35 relaciona os resultados mecânicos com a estimativas de água quimicamente combinada normalizada pela água total da amostra, parâmetro definido

como *combined water fraction* (*cwf*) por John *et al.* [132]. Observa-se que o módulo elástico e resistência à tração aumentam com o aumento do *cwf*, o que é esperado uma vez que este indica a parcela da água de mistura utilizada para a formação de hidratos.

Figura 35: Relação entre os resultados mecânicos e a água quimicamente combinada estimada: a) módulo de elasticidade, b) resistência à tração.

No trabalho de John *et al.* [132], baseado em uma série de dados experimentais e da literatura, os autores concluíram que o *cwf* se relaciona com a resistência à compressão (σ_{comp}) de acordo com a equação $\sigma_{comp} = 136cwf^{-3}$. Para verificar a aderência dos resultados mecânicos deste trabalho à tendência proposta por John *et al.*, os resultados de resistência à tração foram convertidos para resistência à compressão usando um fator de 9,2 (ver Tabela a-1 do Apêndice A) e então, relacionados ao respectivo *cwf*. O resultado é apresentado na Figura 36, onde foram adicionadas as tendências médias e desvios padrão encontrados por John *et al.* [132].

Observa-se que grande parte dos resultados se encontram dentro da faixa proposta na literatura referenciada e, devido à grande variabilidade da resistência à tração, os valores extremos tendem a se afastar dos limites propostos. Apenas os resultados da pasta AC03 se afastaram de forma mais acentuada da tendência da literatura, estando acima do limite superior. Este resultado pode estar relacionado ao efeito escala, que é mais pronunciado em concretos com baixa relação a/c [87,133], principalmente para amostras cúbicas [87,134]. Além disso, o misturador de alta energia pode ter

desaglomerado o cimento sem uso de aditivos, o que pode ter conferido redução do tamanho de defeitos e aumento de resistência.

Figura 36: Correlação entre a resistência à compressão estimada e o parâmetro combined water fraction (cwf). As linhas de tendência foram retiradas de John et al [132].

2.5 Escala de observação

Os resultados mecânicos foram plotados juntos a dados da literatura (para pastas contendo apenas cimento e com relação a/c dentro da faixa usada neste estudo) e relacionados às respectivas escalas de observação (Figura 37). Devido à escassez de dados tão específicos, admitiu-se resultados obtidos por diferentes técnicas, dentre elas: nanoindentação, modelagem, tensão uniaxial, compressão, *splitting test*, ensaio brasileiro e flexão. Nos casos de nanoindentação e modelagem, a escala do ensaio foi assumida baseada na dimensão do nanoindentor ou da estrutura sendo modelada. Para os outros testes, a escala foi adotada de acordo com a dimensão da amostra.

Os resultados indicam que a aplicação do PLT-LVDT em amostras cúbicas de ~10 mm forneceu resultados que se aproximam da macroescala, tanto para resistência à tração como para módulo de elasticidade. A mesma conclusão pode ser feita ao comparar os resultados das amostras cúbicas e cilíndricas submetidas ao PLT-LVDT e ao ensaio brasileiro, respectivamente (ver Apêndice A). Embora a média dos corpos

de prova cúbicos seja ~40% que a dos cp's cilíndricos, os resultados estão na mesma escala de observação.

Isso significa que o método experimental é capaz de obter as mesmas informações de ensaios mecânicos padronizados, com as seguintes vantagens: 1) é mais simples e prático, o que aumenta a velocidade de aquisição de dados, 2) dispensa a necessidade de área normalizada, pois as amostras são suficientemente pequenas para evitar a fissuração por retração, e 3) reduz o consumo de material, uma vez que cada amostra consumiu menos de 2g de cimento. Devido a essas vantagens, a produção das amostras (240 no total) precisou de cerca de 480 g de cimento e a caracterização mecânica foi realizada em menos de 16 horas corridas (considerando 4 minutos por amostra).

Os gráficos também mostram que os resultados têm maior magnitude e dispersão na microescala. Em dimensões tão pequenas ($<0,1$ mm), as amostras não contêm grandes poros capilares e bolhas de ar [130] e dependendo do teste, os resultados podem representar as propriedades de uma única fase (grãos de cimento anidro ou produtos de hidratação) [135–137]. À medida que a escala aumenta, a possibilidade de inclusão de poros e defeitos mais críticos aumenta e tende a ser constante quando uma determinada dimensão é alcançada, de forma que a magnitude e a dispersão dos resultados diminuam [138].

Figura 37: Relação entre os dados experimentais e da literatura com a escala de observação: a) módulo de elasticidade ([57,63,136,138–149]); e b) resistência à tração ([63,125,130,137,139,146,149–159]).

2.6 Caracterização microestrutural

2.6.1 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

Na Figura 38 e na Tabela 6 são apresentados os resultados da Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (MIP), que foi aplicada nos fragmentos das amostras que apresentaram as resistências extremas, apenas para as pastas com superplastificante.

Observa-se que as curvas de intrusão são bastante semelhantes e que há pouca diferença entre os resultados das amostras da mesma pasta, o que não justifica a discrepância no desempenho mecânico e reafirma a dependência entre a resistência à tração e as características do defeito crítico. Infelizmente a MIP assume que todos os defeitos são cilíndricos, desprezando sua real geometria e forma, que exercem grande influência sobre a resistência mecânica.

Além disso, embora a população de defeitos seja representativa nos fragmentos ensaiados, uma vez que a porosimetria foi aplicada após a caracterização mecânica, o defeito crítico que provocou a ruptura deixou de existir. Portanto, a Porosimetria por Intrusão de Mercúrio e a forma com que foi empregada neste trabalho apresentam limitações na detecção de defeitos críticos.

A Figura 38d mostra que o aumento da relação a/c resulta no aumento da porosidade e do diâmetro de entrada crítico, de forma que amostras das pastas de relação $a/c=0,70$ apresentaram poros mais largos que as amostras das pastas com a/c iguais a 0,30 e 0,50. Resultados semelhantes foram observados por Abell et al. [63] e Webb [162].

Figura 38: Curvas de MIP das amostras que apresentaram as resistências extremas nas pastas com superplastificante.

Pasta	Resistência à tração (MPa)	Diâmetro de entrada crítico (μm)*	Porosidade PIM (%)	
			Capilar	Total
AC03SP	3,57	0,0426	16,89	21,81
	16,03	0,0534	15,88	19,87
AC05SP	2,04	0,0531	26,11	30,28
	9,07	0,0534	25,07	31,21
AC07SP	2,05	0,0664	35,03	38,07
	5,31	0,0665	35,06	40,35

*Diâmetro correspondente à maior intrusão de mercúrio

Tabela 6: Resultados de MIP das amostras de menor e maior resistência à tração das pastas com superplastificante.

2.6.2 Microtomografia de Raios-X

A Figura 39 apresenta as microtomografias de amostras com superplastificante, onde os vazios foram isolados. Pelo fato de amostras cúbicas serem relativamente grandes para ensaios de micro-CT, só foi possível a visualização de bolhas de ar de escala micrométrica, que não seriam perceptíveis a olho nu. A resolução de pixel alcançada ($15\ \mu\text{m}$) não permitiu a visualização dos poros capilares.

Figura 39: Tomografias de amostras do estudo exploratório: a) $a/c=0,30$, b) $a/c=0,50$ e c) $a/c=0,70$.

O software utilizado para a geração dos sólidos 3D permitiu estimar o volume de bolhas de ar, que nas amostras com relação a/c igual a 0,30, 0,50 e 0,70 corresponde a respectivamente 0,18, 0,013 e 0,34% do volume total aparente. Estes resultados mostram que o teor de ar nas pastas com SP é muito baixo, o que está de acordo com os dados obtidos pelos ensaios gravimétricos, em que a densidade das pastas no estado fresco foi praticamente igual à densidade teórica.

A amostra com relação $a/c=0,30$ (Figura 39a) foi a que apresentou o maior número de bolhas de ar, com diâmetro variando entre 18 e $450\ \mu\text{m}$. A quantidade de bolhas na amostra de relação $a/c=0,70$ (Figura 39c) foi menor, porém estas apresentaram os maiores diâmetros, chegando a $544\ \mu\text{m}$. A amostra com $a/c=0,50$ (Figura 39b) foi a que apresentou menos bolhas de ar, com dimensões entre 18 e $331\ \mu\text{m}$. Embora estas pastas tenham sido produzidas em condição dispersa, a pasta de relação $a/c=0,50$ apresentou as menores viscosidade e tensão de escoamento (ver resultados de reometria rotacional na Figura 18), o que pode explicar o menor número de bolhas de ar, uma vez que a ascensão e coalescência das bolhas são facilitadas [30].

A partir destes resultados, não foi possível estabelecer uma relação entre as bolhas de ar e a variabilidade das propriedades mecânicas. A resolução do ensaio não permitiu a visualização dos poros capilares, defeitos que, ao contrário das bolhas de ar, não possuem geometria esférica e, portanto, podem agir mais drasticamente sob a resistência à tração [12,75].

3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Neste capítulo, a aplicação do ensaio mecânico PLT-LVDT em pastas de cimento foi validada. A pequena dimensão das amostras evitou a ocorrência de fissuração por retração, dispensando a necessidade de areia. O ensaio aplicado em amostras cúbicas de ~10 mm forneceu resultados próximos à macroescala, o que põe em perspectiva o potencial em ser utilizado como alternativa aos ensaios mecânicos padronizados, principalmente para a avaliação de cimentos. Graças à praticidade do método e às pequenas dimensões das amostras, mais de 210 resultados válidos foram obtidos em cerca de 16 horas e consumindo menos de 500 g de cimento.

Um método foi proposto para estimar a água quimicamente combinada, a perda de água por exsudação e a relação a/c efetiva das amostras. A perda de água mostrou que mesmo que não sejam observados sinais visíveis de exsudação nos ensaios de espalhamento, este fenômeno ainda pode ocorrer em condições estacionárias e reduzir a relação a/c efetiva das amostras. Os valores estimados de água combinada tiveram forte correlação com os valores determinados por termogravimetria e seguiram o comportamento esperado, onde o aumento da relação a/c foi acompanhado pelo aumento do grau de hidratação.

Investigou-se a variabilidade da resistência à tração e do módulo de elasticidade de pastas com relações a/c de 0,30, 0,50 e 0,70, sem e com teor ótimo de superplastificante. A variabilidade do módulo de elasticidade entre amostras da mesma pasta é relativamente baixa, independente da relação a/c e da presença de SP, pois não sofre influência de defeitos críticos isolados e suas características. O volume total de defeitos (porosidade) foi o único fator que influenciou na magnitude dos resultados.

Por outro lado, a resistência à tração apresentou uma alta dispersão entre amostras da mesma pasta, pois é mais sensível a defeitos críticos, considerando a configuração de ensaio e o tamanho da amostra propostos. A adição de superplastificante aumentou a variabilidade dos resultados, principalmente nas pastas que exsudaram, indicando que a ocorrência de exsudação pode aumentar a variabilidade da resistência à tração.

A técnica de porosimetria não detectou diferenças expressivas no diâmetro de entrada crítico de poros entre as amostras de maior e menor resistência mecânica das pastas; só entre as amostras de pastas com diferentes relações água/cimento. O volume de bolhas de ar detectado pela microtomografia de raios X foi baixo ($<0,4\%$) e não permitem estabelecer uma correlação entre estes defeitos e a variabilidade das propriedades mecânicas.

CAPÍTULO 3: PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PASTAS DE CIMENTO COM FÍLER CALCÁRIO: ANÁLISES PROBABILÍSTICAS

No capítulo anterior, a aplicação do PLT-LVDT foi validada em pastas de cimento com diferentes relações a/c, na presença e ausência do teor ótimo de superplastificante. Neste capítulo, 14 composições de pastas cimentícias foram definidas a partir de um planejamento experimental de superfície de resposta com três variáveis: 1) relação a/s, 2) teor de superplastificante e 3) teor de substituição do cimento por fíler calcário. Cada variável foi avaliada em três níveis, permitindo determinar os efeitos principais e de interação entre os fatores analisados e gerar modelos de segunda ordem que possibilitam prever as respostas de interesse. O planejamento experimental também permitiu avaliar o efeito do fíler calcário em adição ao cimento.

Para melhorar a representatividade estatística, o número de amostras por pasta foi aumentado para 100, totalizando mais de 1400 amostras. O restante da metodologia se assemelha à apresentada no capítulo anterior, com algumas modificações que serão discutidas nos itens a seguir.

1 MATERIAIS E MÉTODOS

1.1 Planejamento experimental

O planejamento de experimentos é uma abordagem sistemática utilizada para entender os parâmetros que afetam um determinado processo ou propriedade física, permitindo determinar de forma quantitativa quais fatores (e interações entre estes fatores) contribuem significativamente para o efeito sendo medido [161].

Para Neto [162], o planejamento experimental é a atividade estatística mais importante, que, se feita de forma adequada, pode reduzir custos e tempo com experimentação. Por outro lado, um planejamento mal estruturado pode resultar em um grande conjunto de números de onde não é possível tirar conclusões satisfatórias.

Ao iniciar um planejamento experimental, geralmente é feita uma triagem para descartar variáveis que não contribuem ou que são pouco significantes para a

resposta sendo estudada. Esta etapa normalmente é feita utilizando planejamentos fatoriais de dois níveis (máximo, representado por 1, e mínimo, representado por -1) para determinar quando o efeito é presente [162].

Um planejamento fatorial fracionado diminui o número de experimentos, porém, a quantidade de informações fornecidas também é reduzida. Já o planejamento fatorial completo fornece maiores informações sobre possíveis interações entre as variáveis, entretanto, necessita de um maior número de ensaios [161–163].

Muitas vezes, o objetivo de um estudo é otimizar uma resposta e, para isto, pode-se utilizar a metodologia de superfície de resposta (MSR). A MSR gera modelos de até três ordem e fornece uma representação geométrica da resposta em função das variáveis independentes. Essa metodologia é bastante usada como alternativa ao planejamento fatorial, pois requer menos experimentos e fornece informações semelhantes, sendo, portanto, mais eficiente [161,162,164,165].

Dentre os experimentos de superfície de resposta de segunda ordem mais conhecidos estão o experimento composto central e o Box-Behnken. O experimento composto central é baseado em um planejamento fatorial de dois níveis mais 2k pontos (onde k é o número de variáveis) que permitem estimar os modelos de segunda ordem.

O experimento do tipo Box-Behnken geralmente requer menos experimentos que o composto central e permite avaliar as variáveis em três níveis diferentes. Uma das principais vantagens do experimento Box-Behnken é não necessitar da experimentação dos pontos de vértice, onde todas as variáveis estão em um extremo e podem inviabilizar o ensaio devido a restrições físicas. Ambos experimentos realizam réplicas do ponto central para a determinação de erros experimentais [162,165,166].

A Figura 40 mostra uma comparação entre os ensaios necessários na análise de três variáveis para um planejamento fatorial completo, um experimento composto central e um experimento Box-Behnken, onde cada experimento é representado por um ponto. A maior eficiência da MSR é percebida quando o número de experimentos é comparado: enquanto o planejamento fatorial completo necessita de 27 experimentos, o composto central e o Box-Behnken requerem apenas 17 e 15 experimentos, respectivamente (considerando 3 réplicas do ponto central).

Figura 40: comparação entre o número de ensaios necessários para avaliar três variáveis: a) planejamento fatorial completo, b) experimento composto central e c) experimento Box-Behnken. (Fonte: [163])

As composições das pastas cimentícias foram então definidas a partir de um planejamento experimental de superfície de resposta Box-Behnken. Com o auxílio de um software estatístico (Minitab), 14 composições foram formuladas para avaliar três fatores: 1) relação água/sólidos (A/S, em volume), 2) teor de substituição do cimento por fíler calcário (FC, em volume) e 3) teor de superplastificante (SP, em relação à massa de sólidos). Os níveis dos fatores e as composições das pastas são apresentados na Tabela 7. O símbolo # indica a ordem de produção das pastas, realizada de forma aleatória para equilibrar o efeito de variáveis não controladas que possam afetar os resultados, como a temperatura e a umidade do ambiente.

FATOR	Níveis		
	-1	0	1
Água/sólidos ¹	1	1,5	2
Fíler calcário ² (%)	0	25	50
Superplastificante ³ (%)	0	0,2	0,4

¹em cm³/cm³
²em substituição ao volume de cimento
³em relação à massa de sólidos

#	Acrônimo	A/S	FC (%)	SP (%)
6	AS ₁ FC ₀ SP _{0,2}	1	0	0,2
9	AS ₁ FC ₂₅ SP ₀	1	25	0
4	AS ₁ FC ₂₅ SP _{0,4}	1	25	0,4
3	AS ₁ FC ₅₀ SP _{0,2}	1	50	0,2
2	AS _{1,5} FC ₀ SP ₀	1,5	0	0
10	AS _{1,5} FC ₀ SP _{0,4}	1,5	0	0,4
1	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	1,5	25	0,2
8	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	1,5	25	0,2
14	AS _{1,5} FC ₅₀ SP ₀	1,5	50	0
12	AS _{1,5} FC ₅₀ SP _{0,4}	1,5	50	0,4
11	AS ₂ FC ₀ SP _{0,2}	2	0	0,2
5	AS ₂ FC ₂₅ SP ₀	2	25	0
13	AS ₂ FC ₂₅ SP _{0,4}	2	25	0,4
7	AS ₂ FC ₅₀ SP _{0,2}	2	50	0,2

Tabela 7: Planejamento experimental: à esquerda, fatores (variáveis) e seus respectivos níveis; à direita, composições das pastas cimentícias.

Decidiu-se trabalhar com relação água/sólidos ao invés de água/cimento pois a produção e moldagem das pastas com baixa relação a/c e alto teor de fíler seriam comprometidas devido à elevada consistência das pastas. O nível mais alto de fíler

calcário foi escolhido levando em consideração a nova geração de concretos LEAP (Low Emission Advanced Performance) desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência (LME), da USP, que chegam a conter até 70% de fíler calcário na pasta de cimento [167]. Os teores de superplastificante foram definidos para que algumas pastas deliberadamente apresentassem exsudação ou segregação, tornando possível observar os efeitos destes fenômenos nas propriedades mecânicas e sua variabilidade.

Mais detalhes sobre as composições são apresentados na Tabela 8, onde é possível observar as dosagens de cada material e relações importantes como: a/c, a/s e volume de fíler/volume de pasta.

É importante salientar que a substituição do cimento por fíler calcário aumenta indiretamente a relação a/c, o que interfere na porosidade e nas propriedades mecânicas das pastas. Isto será levado em consideração nas discussões ao longo do trabalho. Dessa forma, será possível observar o efeito do fíler calcário em substituição ao cimento (quando se aumenta o teor de fíler e a relação a/s é mantida constante) e em adição ao cimento (quando se aumenta o teor de fíler e a relação a/c é mantida constante).

EXPERIMENTOS		COMPOSIÇÕES							RELAÇÕES				
#	Acrônimo	Cimento		FC		SP	Água*		a/c		a/s		V _{FC} /V _{PASTA} (cm ³ /cm ³)
		g	cm ³	g	cm ³	g	g	cm ³	g/g	cm ³ /cm ³	g/g	cm ³ /cm ³	
6	AS ₁ FC ₀ SP _{0,2}	305,3	100,0	0,0	0,0	0,6	100,0	100,0	0,3	1,0	0,3	1,0	0,00
9	AS ₁ FC ₂₅ SP ₀	229,0	75,0	69,0	25,0	0,0	100,0	100,0	0,4	1,3	0,3	1,0	0,13
4	AS ₁ FC ₂₅ SP _{0,4}	229,0	75,0	69,0	25,0	1,2	100,0	100,0	0,4	1,3	0,3	1,0	0,13
3	AS ₁ FC ₅₀ SP _{0,2}	152,7	50,0	138,0	50,0	0,6	100,0	100,0	0,7	2,0	0,3	1,0	0,25
2	AS _{1,5} FC ₀ SP ₀	305,3	100,0	0,0	0,0	0,0	150,0	150,0	0,5	1,5	0,5	1,5	0,00
10	AS _{1,5} FC ₀ SP _{0,4}	305,3	100,0	0,0	0,0	1,2	150,0	150,0	0,5	1,5	0,5	1,5	0,00
1 e 8	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	229,0	75,0	69,0	25,0	0,6	150,0	150,0	0,7	2,0	0,5	1,5	0,10
14	AS _{1,5} FC ₅₀ SP ₀	152,7	50,0	138,0	50,0	0,0	150,0	150,0	1,0	3,0	0,5	1,5	0,20
12	AS _{1,5} FC ₅₀ SP _{0,4}	152,7	50,0	138,0	50,0	1,2	150,0	150,0	1,0	3,0	0,5	1,5	0,20
11	AS ₂ FC ₀ SP _{0,2}	305,3	100,0	0,0	0,0	0,6	200,0	200,0	0,7	2,0	0,7	2,0	0,00
5	AS ₂ FC ₂₅ SP ₀	229,0	75,0	69,0	25,0	0,0	200,0	200,0	0,9	2,7	0,7	2,0	0,08
13	AS ₂ FC ₂₅ SP _{0,4}	229,0	75,0	69,0	25,0	1,2	200,0	200,0	0,9	2,7	0,7	2,0	0,08
7	AS ₂ FC ₅₀ SP _{0,2}	152,7	50,0	138,0	50,0	0,6	200,0	200,0	1,3	4,0	0,7	2,0	0,17

*levou-se em consideração a água do superplastificante

Tabela 8: Composição das pastas cimentícias do planejamento experimental.

1.2 Produção e moldagem das pastas cimentícias

Foi utilizado um cimento Portland CP V de alta resistência inicial, água deionizada, superplastificante líquido à base de policarboxilato (igual ao do Capítulo 2) e fíler

calcário (proveniente da moagem comercial do calcário, com granulometria inferior à do cimento e teor de CaCO_3 de 99%). A Figura 42 e a Tabela 9 apresentam as curvas e parâmetros de granulometria do cimento e do filer calcário, bem como as densidades e áreas específicas.

Figura 41: Distribuições granulométricas do cimento e do filer calcário, obtidas por difração de laser.

Material	Densidade (g/cm^3)	Área específica (m^2/g)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
Cimento	3,05	1,56	1,92	11,1	29,6
Filer calcário	2,76	3,73	0,73	2,49	7,17

Tabela 9: Densidade, área específica e parâmetros granulométricos do cimento e filer calcário, obtidos por picnometria de gás hélio, BET e difração de laser, respectivamente.

A produção das pastas foi igual à utilizada no capítulo anterior. Os mesmos moldes cúbicos foram usados para a produção das amostras, com a diferença de estarem unidos em única fôrma (Figura 42). A vibração se deu apenas pela mesa vibratória. Para cada pasta, cerca de 100 amostras cúbicas foram produzidas, totalizando mais de 1400 amostras.

Figura 42: moldes utilizados para a moldagem das amostras do planejamento experimental.

As etapas de desmoldagem, cura e secagem em estufa também foram iguais às do Capítulo 2. As massas das amostras foram medidas apenas nas condições superfície saturada seca (aos 23 dias), imersa em água (aos 23 dias) e seca em estufa (aos 28 dias). Como a massa no estado fresco não foi determinada, não foi possível calcular a perda de água e a relação a/c efetiva das amostras.

1.2 Ensaio no estado fresco

1.2.1 Caracterização reológica: reometria rotacional

As condições reológicas e de dispersão do sistema podem ser associadas a defeitos de moldagem e presença de aglomerados que talvez ajam como defeitos críticos interferindo no comportamento mecânico.

Para confirmar esta hipótese, as 14 pastas foram submetidas a ensaios reológicos, em um reômetro da marca Thermo, modelo HAAKE Mars60, utilizando uma geometria de cilindros concêntricos e aleta Vane. O procedimento consistiu em submeter um volume fixo de pasta (~20 ml) a uma taxa de cisalhamento crescente (aceleração) e decrescente (desaceleração), variando de 0,01 a 50 1/s. Foram realizados dois ciclos de aceleração e desaceleração, onde o primeiro foi desprezado. A diferença entre as curvas de aceleração e desaceleração é chamada área de histerese, que indica a condição de dispersão das partículas [47].

A avaliação dos resultados foi feita a partir do modelo de Herschel-Bulkley (Equação 23 [168]), onde τ é tensão de cisalhamento, τ_0 é a tensão de escoamento, k é o índice de consistência e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento. n é um parâmetro que serve para classificar o comportamento do fluido em tixotrópico (diminuição da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento [169]) ou reopético (aumento da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento [169]).

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad \text{Equação 23}$$

1.2.2 Ar aprisionado

Pelo fato de as bolhas de ar agirem como defeitos que podem prejudicar a resistência dos materiais cimentícios, o teor de ar aprisionado das pastas foi determinado. Para isto, utilizou-se o método gravimétrico [170], onde o teor de ar (A) é calculado através da Equação 24, em que d e d_t são respectivamente as densidades real e teórica da pasta (calculada pela teores em massa e densidades dos materiais presentes). d é calculado através da Equação 25 após a pesagem da pasta utilizando um recipiente cilíndrico de volume conhecido, onde m_{conj} é massa do conjunto recipiente + pasta, m_{recip} é a massa do recipiente e v_{recip} é o volume do recipiente. Após verter a pasta no recipiente, cinco golpes foram aplicados para melhorar o preenchimento pela pasta.

$$A = 100 * \left(1 - \frac{d}{d_t}\right) \quad \text{Equação 24}$$

$$d = \frac{m_{conj} - m_{recip}}{v_{recip}} \quad \text{Equação 25}$$

1.3 Ensaio no estado endurecido

1.3.1 Caracterização mecânica: PLT-LVDT

Para cada pasta, 100 amostras foram submetidas ao PLT-LVDT para a determinação da resistência à tração e do módulo de elasticidade, aos 28 dias na condição seca. A análise probabilística dos resultados foi feita de forma semelhante à do capítulo anterior, utilizando a distribuição de Weibull para a resistência à tração e a distribuição lognormal para o módulo de elasticidade.

Devido ao grande volume de dados, a análise das curvas para determinação do módulo de elasticidade foi feita até que se obtivesse 30 resultados válidos para cada pasta, e apenas estes resultados foram utilizados para a avaliação do módulo de elasticidade. Para resistência à tração, todos os dados obtidos foram utilizados na avaliação estatística.

1.3.1 Caracterização microestrutural: Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (MIP)

A MIP foi empregada com o mesmo objetivo e abordagem do Capítulo 2, para todas as pastas, nos fragmentos das amostras que apresentaram as resistências extremas. O equipamento e procedimento utilizados também foram os mesmos.

2 RESULTADOS

2.1 Efeitos das variáveis de análise nas respostas de interesse

2.1.1 Propriedades reológicas

A Tabela 10 apresenta os resultados para viscosidade (η), tensão de escoamento (τ_0) e área de histerese das pastas, que foram dispostas em ordem crescente de relação a/s, teor de superplastificante e teor de substituição de cimento por fíler calcário.

A Figura 43 apresenta os resultados em gráficos de barras separados de acordo com a relação a/s. As hachuras das barras indicam o teor de superplastificante (linhas diagonais=sem SP, linhas cruzadas=0,2% de SP e pontos=0,4% de SP). As cores das barras representam o teor de substituição de cimento por fíler (azul=sem fíler, laranja=25% de fíler e verde=50% de fíler).

Pasta		η^* (Pa.s)	τ_0 (Pa)	Histerese (1º ciclo)
#	Acrônimo			
9	AS ₁ FC ₂₅ SP ₀	2,15	24,27	435,76
6	AS ₁ FC ₀ SP _{0,2}	2,37	3,61	19,63
3	AS ₁ FC ₅₀ SP _{0,2}	2,2	37,59	148,84
4	AS ₁ FC ₂₅ SP _{0,4}	0,85	0,69	40,60
2	AS _{1,5} FC ₀ SP ₀	1,36	28,67	4,02
14	AS _{1,5} FC ₅₀ SP ₀	2,22	63,99	115,86
1	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	0,39	0,68	10,60
8	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	0,2	0,42	9,11
10	AS _{1,5} FC ₀ SP _{0,4}	0,51	0,19	23,55
12	AS _{1,5} FC ₅₀ SP _{0,4}	0,28	0,09	6,11
5	AS ₂ FC ₂₅ SP ₀	0,73	16,21	8,40
11	AS ₂ FC ₀ SP _{0,2}	0,26	0,04	9,33
7	AS ₂ FC ₅₀ SP _{0,2}	0,17	0,13	6,29
13	AS ₂ FC ₂₅ SP _{0,4}	0,21	0,08	4,98

*valor correspondente à taxa de cisalhamento de 50 1/s

Tabela 10: Resultados da caracterização reológica das pastas do planejamento experimental.

Os resultados mostram que o aumento da relação a/s e do teor de superplastificante tendem a diminuir as três propriedades reológicas em questão. Os gráficos de efeitos principais do Apêndice E levam às mesmas conclusões. Este comportamento já é bem consolidado na literatura e se deve ao aumento da dispersão e da distância entre as partículas de cimento, que facilita o fluxo e aumenta a fluidez do sistema, reduzindo a viscosidade, a tensão de escoamento e a área de histerese [169,171].

Nas pastas com baixo grau de dispersão – i.e. baixa relação a/s e/ou baixo teor de superplastificante – a substituição do cimento por fíler calcário tende a aumentar a viscosidade, a tensão de escoamento e a área de histerese (comparar pastas #6 e #3 e pastas #2 e #14). Nestes casos, a dispersão dos finos grãos de fíler calcário é dificultada e, como consequência, a fluidez do sistema é prejudicada.

Figura 43: Gráficos de barras das propriedades reológicas das pastas do planejamento experimental: viscosidade, tensão de escoamento e área de histerese. As cores das barras indicam o teor de fíler calcário (azul=sém fíler, laranja=25% de fíler, verde=50% de fíler). As hachuras indicam o teor de superplastificante (linhas diagonais=sém SP, linhas cruzadas=0,2% de SP, pontos=0,4% de SP).

2.1.2 Ar aprisionado

A Tabela 11 apresenta as médias e os desvios-padrão para ar aprisionado, onde os pastas foram ordenadas em função da relação a/s, teor de superplastificante e teor de substituição do cimento por filler calcário. A Figura 44 apresenta os mesmos resultados em gráficos de barra separados de acordo com a relação a/s.

Pasta		Ar aprisionado (%)	
#	Acrônimo	Média	Desvio
9	AS ₁ FC ₂₅ SP ₀	1,94	0,56
6	AS ₁ FC ₀ SP _{0,2}	1,27	0,18
3	AS ₁ FC ₅₀ SP _{0,2}	1,38	0,41
4	AS ₁ FC ₂₅ SP _{0,4}	0,37	0,24
2	AS _{1,5} FC ₀ SP ₀	3,77	1,62
14	AS _{1,5} FC ₅₀ SP ₀	2,05	0,96
1	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	0,25	0,3
8	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	0,08	0,15
10	AS _{1,5} FC ₀ SP _{0,4}	0,44	0,33
12	AS _{1,5} FC ₅₀ SP _{0,4}	0,39	0,43
5	AS ₂ FC ₂₅ SP ₀	10,31	2,2
11	AS ₂ FC ₀ SP _{0,2}	0,13	0,16
7	AS ₂ FC ₅₀ SP _{0,2}	0,21	0,38
13	AS ₂ FC ₂₅ SP _{0,4}	1,49	1,15

Tabela 11: Médias e desvios-padrão de ar aprisionado das pastas do planejamento experimental.

Figura 44: Gráfico de barras dos resultados de ar aprisionado das pastas do planejamento experimental, separadas de acordo com a relação a/s.

Observa-se que as pastas sem superplastificante apresentaram os maiores teores de ar aprisionado, chegando a mais de 10%; enquanto as pastas com aditivo tiveram ar praticamente nulo em grande parte dos casos. De fato, os gráficos de efeitos principais e de interação (Apêndice E) mostram que a ausência do superplastificante é o principal fator que influencia o aprisionamento de ar. Este resultado está relacionado às condições reológicas das pastas.

De acordo com Powers [16,30], grande parte da incorporação das bolhas de ar ocorre durante o processo de mistura, onde se cria um vórtice que captura o ar para dentro do sistema. Porém, a estabilização das bolhas depende das condições reológicas, de maneira que uma elevada fluidez facilita a ascensão e a coalescência das bolhas [30]. Portanto, o aumento do teor de SP tende a reduzir o aprisionamento de ar, pois este reduz a viscosidade e a tensão de escoamento das pastas.

Viscosidades e tensões de escoamento muito altas, por um lado, diminuem a velocidade de coalescência das bolhas, mas por outro dificulta a captura de ar. Dessa forma, valores moderados facilitam a formação e a estabilização das bolhas no sistema [30].

Para ilustrar a influência das características reológicas no aprisionamento de ar, na Figura 45, as pastas foram categorizadas em função da relação a/s , e a viscosidade e a tensão de escoamento foram relacionadas com o respectivo teor de ar. Os resultados estão de acordo com o comportamento descrito no parágrafo anterior e as composições com viscosidade moderada foram as que apresentaram os maiores teores de ar aprisionado; enquanto as pastas extremamente fluidas ou com elevada viscosidade aprisionaram pouco ar. O aumento da relação a/c parece interferir nos resultados, mas não é possível confirmar esta dependência.

Figura 45: a) relação entre o ar aprisionado e a viscosidade e b) relação entre ar aprisionado e tensão de escoamento das pastas do planejamento experimental.

2.1.3 Volume aparente e porosidade aberta

A Figura 46 apresenta o volume aparente médio das amostras aos 23 dias. A contração volumétrica foi estimada considerando que o volume inicial das amostras era igual ao volume médio dos moldes, 0,90 cm³, aferido experimentalmente com água.

Figura 46: Volume aparente e contração volumétrica das amostras do planejamento experimental.

Praticamente todas as pastas apresentaram contração volumétrica, devido principalmente à retração. Entretanto, a contração é substancialmente maior para as pastas #10, #11, #12 e #13 e não pode ser atribuída apenas à retração. Estas pastas têm relações a/s e teores de SP relativamente altos, que propiciam a ocorrência de exsudação. Durante a exsudação, parte da água de mistura migra para a superfície exposta e não contribui para a formação da microestrutura das amostras, levando à redução do volume aparente.

A Figura 47, que mostra fragmentos de amostras das pastas #10, #11, #12 e #13, confirma que estas composições exsudaram/segregaram. Estes fenômenos são facilmente identificados pela graduação de tons de cinza ao longo dos corpos de prova (Figura 47a e Figura 47b) e pela separação das fases cimento e fíler calcário (Figura 47c e Figura 47d). A ocorrência destes fenômenos será levada em consideração nas próximas discussões.

Figura 47: Evidência de exsudação nos fragmentos das amostras das pastas #10 (a), #11 (b), #12 (c) e #13 (d)

A Tabela 12 exibe as médias, desvios-padrão e coeficiente de variação da porosidade aberta determinada pelo método de Arquimedes (Equação 13), onde os resultados foram dispostos em ordem crescente de relação a/s, teor de substituição de cimento por fíler calcário e teor de superplastificante. As pastas que exsudaram foram destacadas em amarelo.

Na Figura 48 os resultados são apresentados em histogramas separados de acordo com a relação a/s. As pastas que exsudaram não foram adicionadas aos gráficos. Vale ressaltar que as cores indicam o teor de fíler calcário e as hachuras, o teor de superplastificante.

Pasta		Porosidade		
#	Acrônimo	Média (%)	Desvio padrão (%)	CV
6	AS ₁ FC ₀ SP _{0,2}	26,4	0,3	1,2
9	AS ₁ FC ₂₅ SP ₀	29,2	0,4	1,3
4	AS ₁ FC ₂₅ SP _{0,4}	29,0	0,3	1,0
3	AS ₁ FC ₅₀ SP _{0,2}	33,8	0,4	1,2
2	AS _{1,5} FC ₀ SP ₀	36,0	0,5	1,3
10	AS _{1,5} FC ₀ SP _{0,4}	30,7	0,9	3,0
1	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	40,1	0,6	1,6
8	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	40,2	0,4	1,1
14	AS _{1,5} FC ₅₀ SP ₀	44,5	0,5	1,1
12	AS _{1,5} FC ₅₀ SP _{0,4}	40,4	0,6	1,5
11	AS ₂ FC ₀ SP _{0,2}	39,8	0,8	2,0
5	AS ₂ FC ₂₅ SP ₀	46,3	1,3	2,8
13	AS ₂ FC ₂₅ SP _{0,4}	33,9	1,0	2,8
7	AS ₂ FC ₅₀ SP _{0,2}	52,5	0,4	0,8

Tabela 12: Médias, desvios-padrão e coeficiente de variação da porosidade das amostras do planejamento experimental. As pastas que exsudaram foram destacadas em amarelo.

Figura 48: Histogramas dos resultados de porosidade das amostras do planejamento experimental, separadas de acordo com a relação a/s.

Os resultados deixam evidente que o aumento da relação a/s implica no aumento da porosidade. Além disso, percebe-se que para grupos de mesma relação a/s, o a substituição do cimento por fíler calcário também aumenta a porosidade, o que se deve ao aumento indireto da relação a/c e à substituição do material reativo (cimento) por material inerte (fíler calcário).

Não é possível afirmar que a adição de superplastificante tenha interferido na porosidade das pastas. A interferência do SP na porosidade só o visível nas pastas que exsudaram, causando uma redução da porosidade em função da perda da água exsudada (ver Tabela 12). Dessa forma, a redução da porosidade deve ser associada à exsudação e não ao aditivo dispersante.

Observa-se que os desvios-padrão e os coeficientes de variação são baixos ($CV < 3$); portanto, a variabilidade da porosidade entre amostras da mesma pasta é baixa.

2.1.3.1 Efeito do fíler calcário em adição ao cimento

Foi visto que a utilização do fíler em substituição ao cimento gera um aumento da porosidade devido ao aumento indireto da relação a/c e ao efeito de diluição. A Figura 49a evidencia este efeito, mostrando que para uma mesma relação a/s, o aumento do teor de fíler implica no aumento da porosidade.

Para analisar o efeito do fíler em adição ao cimento, as pastas foram categorizadas em função do teor de fíler calcário e a relação a/c foi relacionada às respectivas porosidades médias (Figura 49)b. O gráfico mostra que o aumento do teor de fíler causou o deslocamento das linhas de tendência para a direita, indicando que para pastas de mesma relação a/c, a adição de fíler calcário pode reduzir a porosidade. O mesmo comportamento foi observado em concretos por Bhuiyan [154] e Chen et al. [155].

Dois fatores podem estar associados a este comportamento: 1) melhora do empacotamento das partículas [52,56] e 2) formação de monocarboaluminato devido à reação entre o fíler calcário e o aluminato de cálcio do clínquer (C_3A) [54], que contribuem para a densificação do material final.

Na prática, esse resultado mostra que a adição de fíler calcário pode ser feita sem comprometer a porosidade.

Figura 49: Efeito do fíler calcário sob a porosidade: a) em substituição ao cimento (relação a/s constante) e b) em adição ao cimento (relação a/c constante).

2.1.4 Caracterização microestrutural: MIP

Na Tabela 13 são apresentados os resultados da Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (MIP), que foi aplicada para todas as pastas nos fragmentos das amostras que apresentaram as resistências extremas.

Na maioria dos casos há pouca diferença entre os resultados das amostras da mesma pasta, como também foi observado no Capítulo 2. As pastas #10 e #12, que exsudaram, foram as que apresentaram as maiores diferenças. Pelo fato da exsudação criar um gradiente de porosidade ao longo do corpo de prova [2], o resultado irá depender do fragmento utilizado no ensaio, pois um fragmento da parte superior da amostra terá uma porosidade maior que um fragmento da parte inferior.

Pasta		Resistência (MPa)	Porosidade (%)		Diâmetro de entrada crítico* (μm)
#	Acrônimo		Capilar	Total	
6	AS ₁ FC ₀ SP _{0,2}	3,49	13,79	16,16	0,0424
		12,34	17,11	23,07	0,0337
9	AS ₁ FC ₂₅ SP ₀	4,00	20,48	26,12	0,0338
		16,34	18,42	21,08	0,0337
4	AS ₁ FC ₂₅ SP _{0,4}	2,49	19,60	26,14	0,0338
		16,75	15,10	18,30	0,0425
3	AS ₁ FC ₅₀ SP _{0,2}	7,58	26,28	30,92	0,0533
		12,59	26,25	31,75	0,0535
2	AS _{1,5} FC ₀ SP ₀	1,77	23,33	26,84	0,0425
		8,66	27,14	33,94	0,0534
10	AS _{1,5} FC ₀ SP _{0,4}	3,25	7,56	9,17	0,0425
		13,25	22,60	27,14	0,0663
1	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	8,73	29,01	34,53	0,0673
		12,04	28,85	31,76	0,0535
8	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	7,69	30,12	36,28	0,0534
		11,11	28,08	31,27	0,0535
14	AS _{1,5} FC ₅₀ SP ₀	1,23	38,85	40,80	0,1643
		5,57	40,35	44,29	0,1036
12	AS _{1,5} FC ₅₀ SP _{0,4}	0,99	21,70	23,27	0,0832
		5,00	48,13	51,32	0,5204
11	AS ₂ FC ₀ SP _{0,2}	2,38	erro	erro	erro
		10,35	23,99	32,36	0,0533
5	AS ₂ FC ₂₅ SP ₀	2,73	45,53	50,14	0,1626
		4,84	42,58	44,84	0,1643
13	AS ₂ FC ₂₅ SP _{0,4}	2,22	16,32	18,32	0,0658
		9,30	12,07	17,12	0,0532
7	AS ₂ FC ₅₀ SP _{0,2}	2,73	46,96	50,70	0,3347
		4,18	41,71	43,50	0,2616

*Diâmetro referente ao maior incremento da derivada da curva de intrusão.

Tabela 13: Resultados da Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (MIP) das amostras do planejamento experimental. As pastas que exsudaram foram destacadas em amarelo.

A Figura 50 exibe as curvas de intrusão das amostras que apresentaram as maiores resistências em cada pasta, separadas de acordo com a relação a/s. As pastas que exsudaram não foram adicionadas aos gráficos. O formato dos marcadores indica o teor de superplastificante (quadrado=sem SP, círculo=0,2% de SP e triângulo=0,4% de SP).

Figura 50: Curvas de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio das amostras que apresentaram a maior resistência à tração de cada pasta do planejamento experimental, separadas de acordo com a relação a/s. As cores indicam o teor de fíler calcário (azul=som fíler, laranja=25% de fíler e verde=50% de fíler). O formato dos marcadores indica o teor de superplastificante (quadrado=som SP, círculo=0,2% de SP e triângulo=0,4% de SP).

Como esperado, o aumento da relação a/s aumentou a porosidade detectada pela MIP. Além disso, os poros se tornam mais largos e os diâmetros de entrada críticos tendem a aumentar, como também foi observado no Capítulo 2.

Há ainda uma tendência de aumento da porosidade e alargamento dos poros com a substituição do cimento por fíler calcário no teor de 50%. No teor de 25%, não foi observada diferenças significativas em relação às pastas sem fíler. De fato, os gráficos de efeitos principais (Apêndice E) indicam que em teores de até aproximadamente 20%, a substituição de cimento por fíler calcário não interfere no diâmetro de entrada crítico.

A Figura 51 relaciona a porosidade total obtida pelos métodos de Arquimedes e Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (MIP). Os métodos têm excelente correlação, porém, a porosidade de Arquimedes é cerca de 11% maior que a determinada pela MIP, o que pode ser devido às limitações desta técnica em detectar apenas poros conectados e maiores que 4 nm [32].

Figura 51: Relação entre as porosidades determinadas pelo método de Arquimedes e pela Porosimetria por Intrusão de Mercúrio. Os resultados das pastas que exsudaram não foram considerados no ajuste.

2.1.5.1 Efeito do fíler calcário em adição ao cimento

Na Figura 52 é possível observar o efeito do fíler como adição, onde são apresentadas as curvas de MIP de amostras com mesma relação a/c, mesmo teor de SP e diferentes teores de fíler.

Ao contrário do que foi mostrado nos resultados de porosidade de Arquimedes (Figura 48), a MIP não detectou diminuição da porosidade com a adição do fíler calcário, o que pode estar relacionado às limitações da porosimetria. Os resultados mostram que, desde que seja mantida a mesma relação a/c, o aumento do teor de fíler calcário de 25 para 50% alterou discretamente a distribuição do tamanho de poros.

Figura 52: Curvas de MIP que mostram o efeito do fíler calcário como adição. Os resultados são referentes às amostras que apresentaram a resistência máxima.

2.1.5 Caracterização mecânica

Na Figura 53 são apresentadas as curvas carga-deslocamento e curvas de rigidez experimentais das amostras de maior resistência à tração de cada pasta, separadas de acordo com o teor de fíler calcário. O ponto de escoamento (PE), que determina o término do regime perfeitamente elástico e início de deformações inelásticas, é indicado pelo marcador vermelho.

Os resultados corroboram os do Capítulo 2 e confirmam que quanto maior a relação a/s , menor é a inclinação das curvas carga-deslocamento experimentais, ou seja, menor é o módulo elástico.

As amostras com fíler calcário alcançaram maiores deformações totais e tiveram maior contribuição de deformações inelásticas em comparação às amostras sem fíler. De acordo com a Figura 53b, as deformações inelásticas médias das amostras

contendo 25 e 50% de fíler calcário correspondem a 75 e 76% da deformação total, respectivamente. Pras amostras contendo apenas cimento, esse valor é de 65%.

Este resultado é corroborado pelos trabalhos de Das *et al.* [57,58], que concluíram que a inclusão de fíler calcário em argamassas pode duplicar a capacidade de deformação total. Os autores atribuíram este comportamento ao aumento da zona de propagação de fissura causado pelos mecanismos de tenacificação das partículas de fíler calcário, que permitem maiores deformações inelásticas.

Figura 53: Curvas experimentais das amostras que apresentaram as maiores resistências à tração, separadas por teor de fíler calcário.

2.1.5.1 Módulo de elasticidade

A Tabela 14 apresenta as médias, desvios-padrão e coeficientes de variação do módulo elástico das amostras, dispostos em ordem crescente de relação a/s , teor de substituição de cimento por fíler calcário e teor de superplastificante. A Figura 54 mostra os resultados em histogramas e curvas de frequência acumulada, separados de acordo com a relação a/s . As pastas que exsudaram não foram adicionadas aos gráficos.

#	Pasta	Média (Gpa)	Desvio (GPa)	CV
	Acrônimo			
6	AS ₁ FC ₀ SP _{0,2}	13,19	0,89	6,73
9	AS ₁ FC ₂₅ SP ₀	10,73	0,36	3,37
4	AS ₁ FC ₂₅ SP _{0,4}	11,81	0,78	6,59
3	AS ₁ FC ₅₀ SP _{0,2}	7,29	0,15	2,08
2	AS _{1,5} FC ₀ SP ₀	7,18	0,37	5,12
10	AS _{1,5} FC ₀ SP _{0,4}	12,77	1,31	10,24
1	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	5,81	0,27	4,64
8	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	5,47	0,15	2,71
14	AS _{1,5} FC ₅₀ SP ₀	2,95	0,21	7,13
12	AS _{1,5} FC ₅₀ SP _{0,4}	2,09	0,32	15,49
11	AS ₂ FC ₀ SP _{0,2}	6,81	0,69	10,2
5	AS ₂ FC ₂₅ SP ₀	2,45	0,17	6,81
13	AS ₂ FC ₂₅ SP _{0,4}	6,69	1,22	18,24
7	AS ₂ FC ₅₀ SP _{0,2}	1,69	0,09	5,41

Tabela 14: Médias, desvios-padrão e coeficiente de variação para módulo de elasticidade das amostras do planejamento experimental. As pastas que exsudaram foram destacadas em amarelo.

De acordo com os resultados, o aumento da relação a/s e do teor de substituição de cimento por filer calcário tendem a reduzir o módulo de elasticidade, o que está relacionado ao aumento da porosidade. De fato, o módulo elástico e a porosidade apresentaram forte relação negativa, como será mostrado no item 2.2.2 deste capítulo.

O superplastificante só influenciou no módulo elástico das pastas que exsudaram, tendendo a aumentar as observações. Este resultado é atribuído à redução da porosidade em função da exsudação, como foi discutido anteriormente (item 2.1.3.),

Portanto, o efeito das variáveis no módulo elástico dependem do seu efeito sobre a porosidade, de maneira que as variáveis que tem efeito positivo sobre a porosidade (relação a/s e teor de substituição de cimento por filer calcário) tendem a reduzir o módulo elástico e as variáveis que tem efeito negativo sobre a porosidade (superplastificante, em função da exsudação) tendem a aumentar o módulo elástico.

As curvas de frequência acumulada têm inclinações acentuadas e semelhantes entre si, indicando que a variabilidade do módulo elástico entre amostras da mesma pasta é baixa, independente da composição. De fato, o coeficiente de variação da maioria das composições foi baixo ($CV \leq 7$), na mesma faixa de valores do Capítulo 2.

A variabilidade das pastas que exsudaram é maior, com CVs entre 10 e 18. Os gráficos de efeitos principais (Apêndice E) corroboram esta afirmação e mostram que

o CV do módulo elástico tende a aumentar com o aumento da relação a/s e do teor de superplastificante, fatores que propiciam a exsudação. Estes resultados indicam que a ocorrência do fenômeno pode aumentar a dispersão do módulo elástico.

Figura 54: Histogramas e curvas de frequências acumuladas para módulo de elasticidade das amostras do planejamento experimental, separados de acordo com a relação a/s.

2.1.5.1.1 Efeito do filer calcário em adição ao cimento

A Figura 55 permite avaliar o efeito do filer calcário em substituição e em adição ao cimento. Como já foi visto, a substituição do cimento por filer (Figura 55a) diminui o módulo elástico, pois aumenta a porosidade das amostras.

Já a Figura 55b indica que, em adição ao cimento, o aumento do teor de filer calcário tende a aumentar o módulo de elasticidade, o que deve estar relacionado à diminuição da porosidade quando o filer é utilizado como adição (ver Figura 49). Este mesmo comportamento foi observado por Li e Kuan [174], que mostraram que a adição de filer calcário em concretos com a mesma relação a/c aumenta o módulo elástico.

Portanto, pelo fato de o módulo elástico sofrer grande influência da porosidade, o efeito do filer irá depender do seu efeito sobre a porosidade. A utilização do filer em substituição ao cimento aumenta a porosidade, portanto reduz o módulo elástico. Por outro lado, quando o filer é utilizado em adição ao cimento, a porosidade diminui e consequentemente o módulo elástico aumenta.

Figura 55: Efeito do filer calcário sob o módulo elástico: a) em substituição ao cimento, e b) em adição ao cimento.

2.1.5.1.2 *Análise probabilística*

A Figura 56 apresenta os gráficos de probabilidade lognormal das observações de módulo elástico de cada pasta, separados de acordo com a relação a/s. Os resultados das pastas que exsudaram são apresentados separadamente na Figura 56d. A Tabela 15 exibe os parâmetros da distribuição lognormal (média e desvio-padrão) e os valores característicos experimentais para as probabilidades de falha de 5, 50 e 95%.

Os dados se ajustam bem às linhas de referência e os testes de aderência (Apêndice G) mostram que para a maioria das composições, a distribuição lognormal é adequada para representar o comportamento do módulo elástico. Os gráficos se assemelham às curvas de frequência acumulada, deixando evidente o efeito da substituição do cimento por fíler calcário em reduzir o módulo elástico e o efeito da exsudação em aumentar a variabilidade (reduzir a inclinação das linhas de referências).

As pastas que exsudaram, #10, #11, #12 e #13, apresentaram os maiores desvios-padrão lognormal: 0,10, 0,10, 0,15 e 0,19 lnGPa, respectivamente; enquanto os desvios das demais pastas foram iguais ou menores que 0,07 lnGPa. Este resultado está de acordo com as discussões feitas anteriormente de que a exsudação intensifica a variabilidade do módulo de elasticidade.

Figura 56: Gráficos de probabilidade lognormal para módulo elástico das amostras do planejamento experimental: a) $a/s=1$, b) $a/s=1,5$, c) $a/s=2$ e d) pastas que exsudaram.

Pasta		μ (lnGPa)	σ (lnGPa)	F=5% (GPa)	F=50% (GPa)	F=95% (GPa)
#	Acrônimo					
6	AS ₁ FC ₀ SP _{0,2}	2,58	0,07	12,05	13,19	14,65
9	AS ₁ FC ₂₅ SP ₀	2,37	0,03	10,2	10,61	11,23
4	AS ₁ FC ₂₅ SP _{0,4}	2,47	0,07	10,64	11,67	12,93
3	AS ₁ FC ₅₀ SP _{0,2}	1,99	0,02	7,03	7,30	7,52
2	AS _{1,5} FC ₀ SP ₀	1,97	0,05	6,63	7,18	7,81
10	AS _{1,5} FC ₀ SP _{0,4}	2,54	0,10	10,67	12,53	14,75
1	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	1,76	0,05	5,38	5,84	6,17
8	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	1,70	0,03	5,23	5,47	5,71
14	AS _{1,5} FC ₅₀ SP ₀	1,08	0,07	2,68	2,93	3,34
12	AS _{1,5} FC ₅₀ SP _{0,4}	0,72	0,15	1,67	2,05	2,68
11	AS ₂ FC ₀ SP _{0,2}	1,91	0,10	5,86	6,68	7,85
5	AS ₂ FC ₂₅ SP ₀	0,89	0,07	2,2	2,50	2,72
13	AS ₂ FC ₂₅ SP _{0,4}	1,88	0,19	4,73	6,83	8,76
7	AS ₂ FC ₅₀ SP _{0,2}	0,52	0,05	1,54	1,72	1,80

Tabela 15: Parâmetros da distribuição lognormal e valores característicos experimentais de probabilidade falha (5, 50 e 95%) das amostras do planejamento experimental. As pastas que exsudaram foram destacadas em amarelo.

A Figura 57 relaciona os valores característicos com as relações a/s (a) e a/c (b), e a Tabela 16 apresenta os parâmetros dos ajustes. As pastas que exsudaram não foram adicionadas aos gráficos.

Os gráficos facilitam a observação dos diferentes efeitos do fíler calcário a depender da utilização: em substituição ao cimento (Figura 57a), levando à redução do módulo elástico; e em adição ao cimento (Figura 57b), que implica no aumento do módulo elástico.

Como as observações têm baixa variabilidade independentemente da composição, todos os valores característicos seguem praticamente a mesma tendência, com forte relação negativa ($R^2>0,9$) entre o módulo de elasticidade e as relações a/s e a/c.

Figura 57: Relação entre os valores característicos experimentais de módulo de elasticidade e as relações a/s (a) e a/c (b).

		Parâmetros do ajuste ($y=ax^b$)								
		FC=0			FC=25%			FC=50%		
		a	b	R ²	a	b	R ²	a	b	R ²
Relação a/s	5	12,05	-1,47	1,00	10,49	-1,85	0,98	7,01	-2,29	1,00
	50	13,19	-1,50	1,00	11,21	-1,83	0,98	7,29	-2,17	1,00
	95	14,65	-1,55	1,00	12,13	-1,88	0,97	7,53	-2,03	1,00
Relação a/c	5	2,95	-1,17	1,00	2,86	-1,42	0,96	2,79	-2,58	1,00
	50	3,15	-1,19	1,00	3,09	-1,41	0,96	3,04	-2,45	1,00
	95	3,33	-1,23	1,00	3,23	-1,44	0,95	3,32	-2,29	1,00

Tabela 16: Parâmetros de ajuste entre os valores característicos experimentais e as relações a/s e a/c.

2.1.5.2 Resistência à tração

A Tabela 17 apresenta as médias, desvios-padrão e coeficiente de variação da resistência à tração das amostras, ordenadas em função da relação a/s, teor de substituição de cimento por fíler calcário e teor de superplastificante. Na Figura 58, os resultados são apresentados em histogramas e curvas de frequência acumuladas, separados de acordo com a relação a/s. As pastas que exsudaram não foram adicionadas aos gráficos.

Pasta		Média (MPa)	Desvio (MPa)	CV
#	Acrônimo			
6	AS ₁ FC ₀ SP _{0,2}	7,58	2,06	27,12
9	AS ₁ FC ₂₅ SP ₀	12,42	2,02	16,24
4	AS ₁ FC ₂₅ SP _{0,4}	7,67	2,94	38,34
3	AS ₁ FC ₅₀ SP _{0,2}	10,11	0,95	9,41
2	AS _{1,5} FC ₀ SP ₀	5,61	1,60	28,56
10	AS _{1,5} FC ₀ SP _{0,4}	9,03	2,43	26,87
1	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	10,41	0,66	6,32
8	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	9,72	0,69	7,13
14	AS _{1,5} FC ₅₀ SP ₀	4,56	0,48	10,49
12	AS _{1,5} FC ₅₀ SP _{0,4}	2,44	0,71	28,95
11	AS ₂ FC ₀ SP _{0,2}	7,23	1,53	21,22
5	AS ₂ FC ₂₅ SP ₀	4,00	0,43	10,70
13	AS ₂ FC ₂₅ SP _{0,4}	4,53	1,41	31,17
7	AS ₂ FC ₅₀ SP _{0,2}	3,46	0,26	7,62

Tabela 17: Médias, desvios-padrão e coeficientes de variação da resistência à tração das amostras do planejamento experimental. Os resultados foram organizados em ordem crescente de relação a/s, teor de substituição de cimento por fíler calcário e teor de superplastificante. As pastas que exsudaram foram destacadas em amarelo.

Como esperado, a resistência à tração tende a diminuir com o aumento da relação a/s, o que se deve ao aumento da porosidade.

O efeito da substituição do cimento por fíler calcário variou a depender da relação a/s. Para a/s=1, a substituição do cimento por fíler aumentou a resistência à tração, em relação à pasta contendo apenas cimento. Para a/s=1,5, apenas o teor de substituição de 25% teve melhora do desempenho mecânico, enquanto o teor de 50% teve resistência menor que a da pasta sem fíler. Para a/s=2 não é possível fazer essa comparação, pois as pastas sem fíler exsudaram.

Esse comportamento é devido à tenacificação das amostras em função da inclusão das partículas de fíler calcário, como será discutido nos próximos parágrafos. Embora a porosidade total aumente com a substituição do cimento por fíler, a tenacificação

pode compensar o efeito prejudicial do aumento da porosidade e melhorar o desempenho mecânico, desde que a dimensão dos defeitos críticos não aumente de maneira substancial [71,72].

De fato, nas pastas com relação $a/s=1$, o diâmetro de entrada crítico não aumentou significativamente com a substituição do cimento por fíler calcário (ver Figura 50). Consequentemente, a resistência à tração das pastas com fíler aumentou em relação à pasta contendo apenas cimento devido ao aumento da tenacidade.

Já para $a/s=1,5$, a substituição do cimento por fíler no teor de 50% aumentou o diâmetro crítico dos poros, o que fez com que a resistência mecânica fosse prejudicada em relação à pasta contendo apenas cimento. Essa discussão sobre a interferência do defeito crítico no desempenho mecânico será feita com mais detalhes no item 2.2.3 deste capítulo.

A variabilidade da resistência à tração é alta, com coeficientes de variação que chegam a ser 5 vezes maior que o do módulo de elasticidade, o que se deve aos defeitos críticos, suas posições nas amostras e condições de solicitações do teste. A ocorrência de exsudação aumentou o CV das pastas com mesma relação a/s , indicando um aumento da dispersão. Este resultado corrobora as conclusões do Capítulo 2 de que a ocorrência de exsudação aumenta a variabilidade da resistência à tração.

Percebe-se ainda que as curvas de frequência acumulada se tornam mais inclinadas com o aumento da relação a/s e do teor de fíler calcário. Além disso, os gráficos de efeitos principais (Apêndice E) mostram que estes dois fatores reduzem consideravelmente o coeficiente de variação da resistência à tração. De fato, as pastas com fíler calcário apresentaram os menores CVs (entre 6 e 16); enquanto as pastas contendo apenas cimento tiveram CVs maiores que 27, excluindo as pastas que exsudaram. Estes resultados indicam que o aumento da relação a/s e do teor de fíler calcário podem reduzir a variabilidade da resistência à tração.

A única pasta que fugiu a esse comportamento foi a #4 ($AS_1FC_{25}SP_{0,4}$), que apresentou o maior coeficiente de variação ($CV=38$). Há duas possíveis razões para este resultado: 1) segregação das fases cimento e calcário em razão do alto teor de

superplastificante; e 2) incompatibilidade entre o cimento e o SP, que é mais propensa a ocorrer para baixas relações a/c e altos teores de aditivo.

Figura 58: Histogramas e curvas de frequências acumulada da resistência à tração das amostras do planejamento experimental, separadas de acordo com a relação a/s.

A redução da variabilidade em função do aumento da relação a/s e do teor de filer calcário pode ser atribuída a mecanismos de tenacificação, que por sua vez estão associados ao aumento da porosidade (em função do aumento da relação a/s) e à inclusão das partículas de filer. Tais mecanismos dificultam a propagação da fissura principal através de deformações inelásticas na ponta da fissura principal (ou seja, na zona de processo de fratura) [5,12,57], que dissipam a energia oriunda do

carregamento e podem estar contribuindo para a redução da variabilidade da resistência à tração.

Para confirmar esta hipótese, primeiro, a média do deslocamento até a ruptura das amostras de cada pasta foi determinada e relacionada à respectiva porosidade aberta (Figura 59a). Depois, o deslocamento máximo foi relacionado ao coeficiente de variação da resistência à tração. Os gráficos são apresentados na Figura 59.

Os resultados confirmam que o aumento da porosidade e a inclusão de fíler calcário agem como mecanismos de tenacificação e permitem que as amostras alcancem maiores deformações totais (Figura 59a), o que está de acordo com os resultados apresentados por Das *et al.* [5,60] e Gdoutos [61].

Entretanto, enquanto o aumento da porosidade foi acompanhado pelo aumento da deformação total, o aumento do teor de fíler calcário de 25% para 50% parece não interferir significativamente nos resultados. Este comportamento é corroborado por Faber e Evans [175] que mostraram que o aumento da tenacidade só é significativo para volumes de *deflecting particles* (partículas associadas a mecanismos de desvio de fissuras) de até 20%.

A Figura 59b permite concluir que quanto maior a deformação total, menor é o coeficiente de variação da resistência à tração; dessa forma, é possível relacionar a redução da variabilidade com o aumento da tenacidade. O trabalho de Kendall *et al.* [176] corrobora este resultado, onde os autores concluíram que em materiais sensíveis a defeitos, o aumento da tenacidade implica na redução da dispersão da resistência à tração. A mesma observação foi feita por Gong *et al.* [151], que sugeriu que a melhora da estabilidade da fissura devido à tenacificação é a principal razão para a diminuição da variabilidade das observações.

Figura 59: a) Relação entre porosidade e tenacidade normalizada pela resistência à tração. b) Relação entre tenacidade normalizada e coeficiente de variação

2.1.5.2.1 Efeito do filer calcário em adição ao cimento

A Figura 60 relaciona a resistência à tração com as respectivas relações a/s e a/c das pastas, que foram categorizadas em função do teor de filer calcário para avaliar seu efeito em substituição e em adição ao cimento. A pasta #4 e as pastas que exsudaram não foram consideradas no ajuste.

Como já foi discutido, a substituição do cimento por filer no teor de 25% melhorou o desempenho mecânico em relação às pastas contendo apenas cimento. Este efeito também é observado para o teor de substituição de 50%, mas apenas para a/s=1.

Figura 60: Relação entre resistência à tração e relações a/s (a) e a/c (b) das amostras do planejamento experimental.

Por outro, quando utilizado como adição (Figura 60b), a inclusão de fíler calcário melhorou o desempenho mecânico das pastas de cimento, o que está relacionado principalmente ao aumento da tenacidade. A leve redução da porosidade aberta, observada quando o fíler é utilizado em adição ao cimento (Figura 49), também pode ter influenciado neste resultado.

O aumento do teor de fíler calcário de 25% para 50% não interferiu no desempenho mecânico de maneira significativa pois não houve aumento de tenacidade, como mostrado na Figura 59a.

2.1.5.2.2 Análises probabilísticas

A Figura 61 apresenta os gráficos de probabilidade de Weibull para resistência a tração, separados de acordo com a relação a/s. As pastas que exsudaram são apresentadas separadamente na Figura 61d. Na Tabela 18 são exibidos os parâmetros da distribuição de Weibull (módulo de Weibull e fator de escala) e os valores característicos experimentais para as probabilidades de falha de 5, 50 e 95%, onde as pastas foram dispostas em ordem crescente de relação a/s, teor de fíler calcário e teor de superplastificante.

Os gráficos mostram que as observações das pastas que não exsudaram tiveram boa aderência às linhas de referência, tendendo a se afastar apenas nos valores mais baixos, da mesma forma observada no Capítulo 2. Já as pastas binárias que exsudaram não se ajustaram bem à distribuição de Weibull.

Observa-se ainda que as pastas que exsudaram apresentaram os menores módulo de Weibull (<4), o que corrobora as afirmações de que a exsudação aumenta a variabilidade da resistência à tração. Por outro lado, as pastas que não exsudaram e que têm fíler calcário na composição tiveram os maiores módulos de Weibull, chegando a 18, o que também está de acordo com as discussões anteriores de que a inclusão de fíler reduz a variabilidade das observações.

Figura 61: Gráfico de probabilidade de Weibull para resistência à tração das amostras do planejamento experimental: a) $a/s=1$, b) $a/s=1,5$, c) $a/s=2$, e d) pastas que exsudaram.

#	Pasta	m	σ_0 (MPa)	F=5% (MPa)	F=50% (MPa)	F=95% (MPa)
	Acrônimo					
6	AS ₁ FC ₀ SP _{0,2}	4,23	8,35	3,92	7,90	10,32
9	AS ₁ FC ₂₅ SP ₀	7,93	13,2	9,11	12,82	14,74
4	AS ₁ FC ₂₅ SP _{0,4}	2,74	8,62	3,93	7,33	14,38
3	AS ₁ FC ₅₀ SP _{0,2}	11,4	10,54	8,46	10,03	11,78
2	AS _{1,5} FC ₀ SP ₀	4,27	6,18	2,31	6,03	7,57
10	AS _{1,5} FC ₀ SP _{0,4}	4,43	9,94	4,59	9,24	12,36
1	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	18,04	10,71	9,20	10,41	11,30
8	AS _{1,5} FC ₂₅ SP _{0,2}	16,35	10,03	8,18	9,69	10,74
14	AS _{1,5} FC ₅₀ SP ₀	13	4,73	3,86	4,62	5,12
12	AS _{1,5} FC ₅₀ SP _{0,4}	3,51	2,7	1,57	2,30	3,93
11	AS ₂ FC ₀ SP _{0,2}	5,75	7,81	3,28	7,30	9,42
5	AS ₂ FC ₂₅ SP ₀	11,73	4,18	3,08	4,03	4,56
13	AS ₂ FC ₂₅ SP _{0,4}	3,4	5,04	2,59	4,32	7,15
7	AS ₂ FC ₅₀ SP _{0,2}	13,73	3,58	3,09	3,45	3,88

Tabela 18: Parâmetros da distribuição de Weibull e valores característicos experimentais de probabilidade de falha (5, 50 e 95%) para resistência à tração das amostras do planejamento experimental.

A Figura 62 relaciona os valores característicos com as respectivas relações a/s e a/c das pastas, categorizadas em função do teor de filer calcário. A pasta #4 e as pastas que exsudaram não foram adicionadas aos gráficos. Os parâmetros dos ajustes são apresentados na Tabela 19.

Figura 62: Relação entre os valores característicos experimentais da resistência à tração e as relações a/s (a) e a/c (b).

		Parâmetros do ajuste ($y=ax^b$)								
		F (%)			FC=0			FC=25%		
		a	b	R²	a	b	R²	a	b	R²
Relação a/s	5	3,92	-1,3	1,00	10,1	-0,9	0,51	8,4	-1,6	0,98
	50	7,9	-0,7	1,00	13,6	-1,1	0,76	9,9	-1,7	0,99
	95	10,3	-0,8	1,00	15,5	-1,2	0,82	12	-1,8	0,99
Relação a/c	5	1,12	-1,04	1,00	5,54	-0,63	0,40	4,32	-1,85	0,98
	50	4,18	-0,53	1,00	6,24	-0,84	0,67	5,04	-1,90	0,99
	95	4,97	-0,61	1,00	6,80	-0,89	0,73	5,68	-2,02	0,98

Tabela 19: Parâmetros de ajuste entre os valores característicos experimentais de resistência à tração e as relações a/s e a/c.

Os gráficos deixam evidente o aumento da resistência à tração para o teor de filer de 25%, independente de ser utilizado em substituição ou em adição ao cimento. Também é notória a redução da variabilidade com o aumento da relação a/s e do teor de filer calcário.

Observa-se que as composições sem filer calcário apresentaram as resistências mais baixas (F=5%), o que se deve à sensibilidade destas composições aos defeitos

críticos. Neste sentido, a inclusão de filer calcário diminui a probabilidade de encontrar valores muito baixos e atípicos, o que confere maior confiabilidade.

2.2 Correlação entre as propriedades mecânicas e as demais respostas

2.2.1 *Área de histerese e ar aprisionado vs. variabilidade da resistência à tração*

Dentre as questões levantadas neste projeto está a interferência de aglomerados e bolhas de ar na variabilidade da resistência à tração. A premissa é de que estes fatores podem agir como defeitos críticos e aumentar a dispersão dos resultados mecânicos.

Para verificar esta hipótese, as pastas foram categorizadas em função do teor de filer calcário, e os resultados de área de histerese (indicador da dispersão das partículas) e aprisionamento de ar foram relacionados aos respectivos coeficientes de variância da resistência à tração. Os gráficos são apresentados na Figura 63. A pasta #4 e as pastas que exsudaram não foram consideradas nos ajustes.

Os resultados indicam uma tendência de aumento da variabilidade da resistência com o aumento da área histerese e do teor de ar, porém mais resultados são necessários para confirmar estas hipóteses.

Vale ressaltar que as bolhas de ar, apesar de serem vazios relativamente grandes, têm formato esférico e, portanto, devem gerar concentrações de tensão menores que as de poros capilares com geometrias mais finas e alongadas [6,75].

Além disso, o ar aprisionado foi medido logo após a produção das pastas e sem vibração. Já para a moldagem das amostras, os moldes foram submetidos à mesa vibratória e houve um maior tempo para a coalescência e colapso das bolhas de ar (tempo este que vai desde a moldagem até a consolidação). Dessa forma, não é possível garantir que o teor de ar medido corresponda ao existente nas amostras.

Figura 63: a) relação entre área de histerese e coeficiente de variação de resistência à tração; b) relação entre ar incorporado e coeficiente de variação da resistência à tração.

2.2.2 Porosidade vs. módulo elástico e resistência à tração

A Figura 64 relaciona a porosidade com o módulo de elasticidade e a resistência à tração das amostras. As pastas que exsudaram não foram consideradas nos ajustes. Para resistência à tração, a pasta #4 também foi excluída do ajuste.

Os resultados confirmam a forte dependência entre módulo elástico e porosidade ($R^2 > 0,9$) e parecem indicar que a inclusão e o aumento do teor de fíler calcário tendem a reduzir a magnitude do módulo de elasticidade, desde que seja mantida a mesma porosidade. Este resultado pode estar relacionado ao módulo de elasticidade das partículas de fíler, que talvez seja ligeiramente menor que o dos hidratos. De fato, o calcário e as fases do cimento hidratado têm faixas de módulo elástico semelhantes [177–179].

A Figura 64b também deixa evidente a relação negativa entre resistência à tração e porosidade. Observa-se que para a mesma porosidade, as pastas com fíler alcançaram resistência maiores que a das pastas contendo apenas cimento, o que se deve ao aumento da tenacidade, como foi discutido no item 2.1.5.2 deste capítulo.

Figura 64: Relação entre porosidade e propriedades mecânicas: a) módulo elástico e b) resistência à tração.

2.2.3 Microestrutura vs. resistência à tração

A Figura 65a relaciona a resistência à tração ao respectivo diâmetro de entrada crítico das amostras, determinado pelo ensaio de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (MIP). O ajuste foi feito considerando apenas as amostras que apresentaram a resistência máxima, excluindo também as pastas que exsudaram.

Os resultados indicam uma forte dependência ($R^2 > 0,9$) entre o diâmetro de entrada crítico e a resistência à tração máxima das amostras, independente do teor de filler calcário. Observa-se que para um dado diâmetro crítico, as amostras com filler alcançaram maiores resistências, o que corrobora as discussões de que a tenacificação causada pelas partículas de filler é a principal responsável pelo aumento da resistência mecânica.

Parece haver uma dimensão limite a partir da qual o aumento do diâmetro não mais interfere na resistência à tração, que tende a se estabilizar em ~5 MPa. O gráfico se assemelha aos resultados de Kendall *et al.* [24] (Figura 65b), que avaliaram o comportamento da resistência à flexão de amostras de pastas de cimento entalhadas. A resistência das pastas só foi afetada por entalhes de até ~0,1 mm e, a partir deste ponto, o aumento da dimensão do entalhe até 4 mm não interferiu no desempenho mecânico.

Os ensaios de porosimetria permitiram observar a teoria de Griffith em escala micrométrica e sem a necessidade de entalhes, de forma que a resistência mecânica foi condicionada apenas à dimensão de defeitos pré-existent. Este comportamento só foi observado para as amostras de maior resistência à tração, pois supostamente o defeito que causou a ruptura não difere substancialmente dos demais defeitos. Por outro lado, nas amostras que apresentaram as resistências mínimas, os defeitos que provocaram a ruptura são mais críticos e, provavelmente, têm características distintas dos defeitos dos fragmentos ensaiados na porosimetria.

Também é possível que os defeitos críticos nas amostras de maior e menor resistência não sejam significativamente diferentes em dimensão e morfologia, mas o posicionamento e a localização destes na região solicitada durante no carregamento também interferem no desempenho mecânico.

A resistência mecânica, além de depender da dimensão do defeito crítico, é também afetada pela distribuição, morfologia e posicionamento dos defeitos. Apesar dos resultados indicarem que existe uma correlação entre o diâmetro crítico e a resistência à tração, não se deve confundir o diâmetro de entrada crítico da porosimetria com o defeito crítico que causou a ruptura da amostra. Mais resultados microestruturais, em conjunto com análises de imagem, são necessários para se aprofundar nesta análise.

Figura 65: a) relação entre diâmetro de entrada crítico e resistência à tração. Os ajustes se referem apenas às amostras que apresentaram a resistência máxima, desconsiderando as pastas que exsudaram; b) relação entre resistência à flexão e dimensão do entalhe (retirado de Kendal et al. [52])

2.3 Predição dos modelos estatísticos

A aplicação do planejamento experimental com auxílio do software estatístico Minitab gerou modelos estatísticos para cada uma das respostas analisadas (Apêndice F). Para validar os modelos, uma nova pasta foi produzida e todos os testes foram realizados novamente, com exceção da MIP.

Com base nos próprios modelos, a composição da pasta foi otimizada para obter os melhores parâmetros possíveis para resistência à tração: maior média e menor coeficiente de variação. A composição otimizada, de acordo com o software, foi: A/S=1,303, FC=29,8% e SP=0,15%. Na Tabela 20 são apresentados os valores preditos e os valores obtidos experimentalmente.

Propriedade		Predição		Experimental	Diferença (%)
		Ajuste	Erro padrão		
Viscosidade (Pa.s)		0,89	0,29	1,32	-47,9
Tensão de escoamento (Pa)		10,93	7,09	5,96	45,5
Área de Histerese		349,12	210,91	119,78	65,7
Ar incorporado (%)		0,34	1,51	1,90	-459,4
Porosidade (%)		38,11	1,24	35,61	6,6
Resistência à tração	Média (MPa)	10,85	1,11	9,27	14,6
	CV	6,10	3,5	11,65	-91
Módulo de elasticidade	Média (GPa)	6,24	0,51	6,60	-5,8
	CV	7,38	2,87	4,92	33,3

Tabela 20: Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e os valores preditos pelo planejamento experimental utilizando os resultados de todas as composições.

Percebe-se que as menores diferenças entre os resultados preditos e experimentais foram obtidas para porosidade (6,6%), módulo de elasticidade médio (-5,8%) e resistência à tração média (14,6%). Estes resultados são bastante interessantes para fins de modelagem computacional, considerando o contexto da indústria 4.0. As propriedades reológicas e o ar aprisionado apresentaram as maiores diferenças.

Embora os modelos estatísticos tenham um elevado coeficiente de determinação ($R^2 > 0,75$), isto não significa necessariamente que o modelo tem boa capacidade de predição, pois o software determina a equação quadrática que melhor conecta todas as observações ao invés de mostrar o verdadeiro relacionamento entre as variáveis [180].

3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Este capítulo deu continuidade à investigação da variabilidade das propriedades mecânicas de pastas de cimento, através de um planejamento experimental que avaliou a influência da relação a/s , do teor de superplastificante (em condições não totalmente dispersas) e da inclusão de fíler calcário em substituição e em adição ao cimento.

A substituição do cimento por fíler calcário aumentou a porosidade das pastas devido ao aumento indireto da relação a/c e ao efeito de diluição. Por outro lado, quando utilizado em adição ao cimento (relação água/cimento fixa), o aumento do teor de fíler diminuiu a porosidade determinada por Arquimedes. Além disso, a presença de fíler calcário aumentou a capacidade de deformação até a ruptura das amostras, em relação às pastas contendo apenas cimento.

O efeito do fíler calcário no módulo de elasticidade depende do seu efeito sobre a porosidade. Dessa forma, quando o fíler é utilizado em substituição ao cimento, o módulo elástico diminui devido ao aumento da porosidade. Já quando o fíler é utilizado em adição ao cimento, o módulo elástico aumenta, pois, a porosidade diminui.

Embora a substituição do cimento por fíler calcário aumente a porosidade, as pastas com teor de substituição de 25% apresentaram um aumento da resistência à tração em relação às pastas contendo apenas cimento, o que foi atribuído à tenacificação durante a fratura devido à inclusão das partículas de fíler calcário. Quando o fíler é utilizado em adição ao cimento, uma melhora substancial da resistência mecânica foi observada para todos os teores de adição.

Em relação à variabilidade dos resultados mecânicos, foi visto que a exsudação pode aumentar a dispersão da resistência à tração e do módulo de elasticidade de amostras da mesma pasta, o que corrobora as conclusões do Capítulo 2. Nas pastas que não exsudaram, o aumento da relação a/s e do teor de fíler calcário reduziram substancialmente a variabilidade da resistência à tração. Este comportamento se deve aos mecanismos de tenacificação na ruptura devido à inclusão de fíler e ao aumento da porosidade, que dificultam a propagação da fissura nas amostras.

Por fim, os resultados da Porosimetria por Intrusão de Mercúrio confirmaram a dependência entre os defeitos críticos de entrada e a resistência à tração.

CONCLUSÕES GERAIS

Esta dissertação teve como objetivo principal avaliar a variabilidade das propriedades mecânicas de pastas de cimento através de uma abordagem estatística e probabilística.

O ensaio mecânico utilizado (PLT-LVDT) se mostrou adequado para determinar a resistência à tração e o módulo de elasticidade de pequenas amostras cúbicas de pastas de cimento, fornecendo resultados próximos à macroescala. O teste tem potencial para ser utilizado como alternativa a ensaios padronizados, pois aumenta a velocidade de aquisição de dados e reduz o consumo de material devido à pequena dimensão das amostras.

Foram propostos métodos simples para estimar a exsudação (após moldagem), a relação a/c efetiva e a água quimicamente combinada de cada amostra. Os resultados são coerentes e as pastas com maiores relações a/c e/ou alto teor de superplastificante perderam mais água por exsudação. Além disso, as estimativas de água combinada tiveram correlação expressiva com os valores determinados por termogravimetria.

A utilização do fíler calcário em substituição ao cimento aumentou a porosidade aberta (acessível à água), o que se deve ao aumento indireto da relação a/c e ao efeito de diluição. Por outro lado, quando utilizado em adição ao cimento, observou-se uma redução da porosidade aberta e uma melhora expressiva da resistência mecânica em relação às pastas contendo apenas cimento, independente do teor de fíler calcário.

A resistência à tração apresentou uma grande variabilidade entre amostras da mesma pasta, o que se deve à sensibilidade desta propriedade a defeitos críticos. Já o módulo de elasticidade teve variabilidade substancialmente menor, pois não depende de defeitos críticos isolados, mas sim do volume total de defeitos. A ocorrência dos fenômenos de exsudação e/ou segregação intensificou a dispersão dos resultados mecânicos.

Nas pastas que não exsudaram, o aumento da relação água/sólidos e do teor de fíler calcário reduziram a dispersão da resistência à tração, o que também foi atribuído ao

aumento de tenacificação na zona de propagação da fratura. Estes resultados mostram que a inclusão de partículas de calcário diminui a sensibilidade de pastas cimentícias a defeitos críticos, diminuindo a probabilidade de observar resistências extremamente baixas e atípicas, e conferindo uma maior confiabilidade ao material.

SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Como este trabalho se deu apenas em amostras de 10 mm, sugere-se que trabalhos futuros apliquem o PLT-LVDT em amostras de maior dimensão, com o objetivo de estudar o efeito escala. Tal pesquisa seria particularmente interessante em pastas binárias contendo fíler calcário, pois supostamente a presença do fíler iria reduzir o efeito escala, uma vez que torna as pastas menos suscetíveis a defeitos críticos.

Seria interessante também, pesquisas que comparem a resistência à tração e à compressão de pastas contendo fíler calcário. Foi visto que o fíler pode melhorar o desempenho mecânico à tração pois dificulta a propagação da fissura principal. Isto não significa que o comportamento seja observado na mesma ordem de magnitude à compressão, uma vez que o corpo de prova é solicitado de maneira totalmente diferente.

Por fim, sugere-se um estudo para avaliar a variabilidade das propriedades mecânicas de argamassas e concretos, com inclusões dos agregados, que também reduzem o comportamento frágil das pastas de cimento, e podem mascarar parte dos benefícios observados pelo uso do fíler calcário.

REFERÊNCIAS

- [1] M.R. Rixom, N.P. Mailvaganam, Chemical admixtures for concrete, E. & F.N. Spon, London, 1999.
- [2] J. Han, K. Wang, Influence of bleeding on properties and microstructure of fresh and hydrated Portland cement paste, *Constr. Build. Mater.* 115 (2016) 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.059>.
- [3] B.L. Damineli, R.G. Pileggi, V.M. John, Influence of packing and dispersion of particles on the cement content of concretes, *Rev. IBRACON Estrut. E Mater.* 10 (2017) 998–1024. <https://doi.org/10.1590/s1983-41952017000500004>.
- [4] G. Giaccio, A. Giovambattista, Bleeding: Evaluation of its effects on concrete behaviour, *Mater. Struct.* 19 (1986) 265–271. <https://doi.org/10.1007/BF02472109>.
- [5] E.E. Gdoutos, *Fracture Mechanics: An Introduction*, Springer Netherlands, 2006. <https://books.google.com.br/books?id=w7swgZq4xRoC>.
- [6] A.A. Griffith, The Phenomena of Rupture and Flow in Solids, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 221 (1921) 163–198. <https://doi.org/10.1098/rsta.1921.0006>.
- [7] K. Kendall, Structuring of particles in concentrated pastes: a source of defects in powder processed materials, *Mater. Sci. Technol.* 13 (1997) 977–981. <https://doi.org/10.1179/mst.1997.13.12.977>.
- [8] Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 7215 - Cimento Portland - Determinação da Resistência à compressão de Corpos de Prova Cilíndricos, Rio de Janeiro, 2019.
- [9] British Standards Institution, *Methods of testing cement. Part 1*, Part 1, 2016.
- [10] C01 Committee, Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens), ASTM International, n.d. https://doi.org/10.1520/C0109_C0109M-16A.
- [11] W. Zhang, M. Zakaria, Y. Hama, Influence of aggregate materials characteristics on the drying shrinkage properties of mortar and concrete, *Constr. Build. Mater.* 49 (2013) 500–510. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.069>.
- [12] B. Cotterell, Y.W. Mai, *Fracture Mechanics of Cementitious Materials*, CRC Press, 1995. <https://books.google.com.br/books?id=g0RZDwAAQBAJ>.
- [13] K.L. Scrivener, A.K. Crumbie, P. Laugesen, The Interfacial Transition Zone (ITZ) Between Cement Paste and Aggregate in Concrete, *Interface Sci.* 12 (2004) 411–421. <https://doi.org/10.1023/B:INTS.0000042339.92990.4c>.

- [14] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, Concrete: microstructure, properties, and materials, Fourth edition, McGraw-Hill Education, New York, 2014.
- [15] H.F.W. Taylor, Cement chemistry, 2nd ed, T. Telford, London, 1997.
- [16] K. Kovler, N. Roussel, Properties of fresh and hardened concrete, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 775–792. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.009>.
- [17] A.M. Neville, Properties of concrete, 5th ed, Pearson, Harlow, England ; New York, 2011.
- [18] H.M. Jennings, J.W. Bullard, J.J. Thomas, J.E. Andrade, J.J. Chen, G.W. Scherer, Characterization and Modeling of Pores and Surfaces in Cement Paste: Correlations to Processing and Properties, (n.d.) 25.
- [19] S. Diamond, The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer, *Cem. Concr. Compos.* 26 (2004) 919–933. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.028>.
- [20] A.C.A. Muller, Characterization of porosity & C-S-H in cement pastes by ¹H NMR, (n.d.) 208.
- [21] T.C. Powers, T.L. Brownyard, Studies of the physical properties of hardened portland cement paste, Portland Cement Association, Research Laboratories, 1948. <https://books.google.com.br/books?id=Pc1YAAAAAYAAJ>.
- [22] R.F. Feldman, P.J. Sereda, A New model for hydrated Portland cement and its practical implications, (n.d.) 10.
- [23] H.M. Jennings, Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 275–289. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.10.006>.
- [24] K. Kendall, A.J. Howard, J.D. Birchall, P.L. Pratt, B.A. Proctor, S.A. Jefferis, The Relation between Porosity, Microstructure and Strength, and the Approach to Advanced Cement-Based Materials [and Discussion], *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* 310 (1983) 139–153.
- [25] L.J. Struble, P.E. Stutzman, E.R. Fuller, Microstructural Aspects of the Fracture of Hardened Cement Paste, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 2295–2299. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06078.x>.
- [26] A.P.M. Trigo, J.B.L. Liborio, Doping technique in the interfacial transition zone between paste and lateritic aggregate for the production of structural concretes, *Mater. Res.* 17 (2013) 16–22. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000169>.
- [27] S. Lim, H.-S. Lee, S. Kawashima, Pore structure refinement of cement paste incorporating nanosilica: Study with dual beam scanning electron microscopy/focused ion beam (SEM/FIB), *Mater. Charact.* 145 (2018) 323–328. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.045>.

- [28] J. Topič, Z. Prošek, K. Indrová, T. Plachý, V. Nežerka, L. Kopecký, P. Tesárek, EFFECT OF PVA MODIFICATION ON PROPERTIES OF CEMENT COMPOSITES, *Acta Polytech.* 55 (2015) 64–75. <https://doi.org/10.14311/AP.2015.55.0064>.
- [29] J. Bensted, P. Barnes, eds., *Structure and performance of cements*, 2nd ed, Spon Press, London ; New York, 2002.
- [30] X. Zeng, X. Lan, H. Zhu, H. Liu, H.A. Umar, Y. Xie, G. Long, C. Ma, A Review on Bubble Stability in Fresh Concrete: Mechanisms and Main Factors, *Materials*. 13 (2020) 1820. <https://doi.org/10.3390/ma13081820>.
- [31] J. Kaufmann, Characterization of Pore Space of Cement-Based Materials by Combined Mercury and Wood's Metal Intrusion, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 209–216. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02834.x>.
- [32] K.L. Scrivener, *Practical guide to microstructural analysis of cementitious materials.*, CRC Press, Place of publication not identified, 2017.
- [33] A.B. Abell, K.L. Willis, D.A. Lange, Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-Based Materials, *J. Colloid Interface Sci.* 211 (1999) 39–44. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5986>.
- [34] S. Diamond, Mercury porosimetry An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, *Cem. Concr. Res.* (2000) 9.
- [35] J. Zhou, G. Ye, K. van Breugel, Characterization of pore structure in cement-based materials using pressurization–depressurization cycling mercury intrusion porosimetry (PDC-MIP), *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1120–1128. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.02.011>.
- [36] L. Palombo, A microtomografia de raios X e a porosimetria por intrusão de mercúrio na determinação de porosidade e densidade de rochas reservatório., *Mestrado em Engenharia Mineral*, Universidade de São Paulo, 2017. <https://doi.org/10.11606/D.3.2017.tde-11042017-140904>.
- [37] E.N. Landis, D.T. Keane, X-ray microtomography, *Mater. Charact.* 61 (2010) 1305–1316. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.09.012>.
- [38] J.M. dos Reis Neto, A.P. Fiori, A.P. Lopes, C. Marchese, C.V. Pinto-Coelho, E.M.G. Vasconcellos, G.F. da Silva, R. Secchi, A microtomografia computadorizada de raios x integrada à petrografia no estudo tridimensional de porosidade em rochas, *Rev. Bras. Geociências*. 41 (2011) 498–508. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.2011413498508>.
- [39] N. Bossa, P. Chaurand, J. Vicente, D. Borschneck, C. Levard, O. Aguerre-Chariol, J. Rose, Micro- and nano-X-ray computed-tomography: A step forward in the characterization of the pore network of a leached cement paste, *Cem. Concr. Res.* 67 (2015) 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.08.007>.

- [40] M.B. Leite, P.J.M. Monteiro, Microstructural analysis of recycled concrete using X-ray microtomography, *Cem. Concr. Res.* 81 (2016) 38–48. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.11.010>.
- [41] A. du Plessis, C. Broeckhoven, A. Guelpa, S.G. le Roux, Laboratory x-ray micro-computed tomography: a user guideline for biological samples, *GigaScience*. 6 (2017). <https://doi.org/10.1093/gigascience/gix027>.
- [42] K. Orhan, *Micro-Computed Tomography (micro-CT) in Medicine and Engineering*, Springer, Cham, 2019. <https://public.ebookcentral.proquest.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=5841060> (accessed August 22, 2018).
- [43] P.-C. Aïtcin, Phenomenology of cement hydration, in: *Sci. Technol. Concr. Admix.*, Elsevier, 2016: pp. 15–25. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00002-3>.
- [44] O.M. Jensen, P.F. Hansen, Water-entrained cement-based materials, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 647–654. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00463-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00463-X).
- [45] H.N. Atahan, O.N. Oktar, M.A. Taşdemir, Effects of water–cement ratio and curing time on the critical pore width of hardened cement paste, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 1196–1200. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.08.011>.
- [46] X. Chen, S. Wu, Influence of water-to-cement ratio and curing period on pore structure of cement mortar, *Constr. Build. Mater.* 38 (2013) 804–812. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.058>.
- [47] B.L. Damineli, Conceitos para formulação de concretos com baixo consumo de ligantes: controle reológico, empacotamento e dispersão de partículas., *Doutorado em Engenharia de Construção Civil e Urbana, Universidade de São Paulo*, 2013. <https://doi.org/10.11606/T.3.2013.tde-19092014-103459>.
- [48] J.M. Khatib, P.S. Mangat, Influence of superplasticizer and curing on porosity and pore structure of cement paste, (1999) 7.
- [49] F. Puertas, H. Santos, M. Palacios, S. Martinez-Ramirez, Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes, *Adv. Cem. Res.* (2005) 13.
- [50] K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
- [51] Technology Roadmap - Low-Carbon Transition in the Cement Industry, (n.d.) 66.
- [52] P. Hawkins, P.D. Tennis, R.J. Detwiler, The Use of Limestone in Portland Cement: A State-of-the-Art Review, (n.d.) 42.

- [53] D.P. Bentz, Modeling the influence of limestone filler on cement hydration using CEMHYD3D, *Cem. Concr. Compos.* 28 (2006) 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2005.10.006>.
- [54] V.L. Bonavetti, V.F. Rahhal, E.F. Irassar, Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 853–859. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00491-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00491-4).
- [55] V. Bonavetti, H. Donza, G. Menéndez, O. Cabrera, E.F. Irassar, Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 865–871. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01087-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01087-6).
- [56] W. Li, Z. Huang, T. Zu, C. Shi, W.H. Duan, S.P. Shah, Influence of Nanolimestone on the Hydration, Mechanical Strength, and Autogenous Shrinkage of Ultrahigh-Performance Concrete, *J. Mater. Civ. Eng.* 28 (2016) 04015068. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001327](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001327).
- [57] S. Das, M. Aguayo, G. Sant, B. Mobasher, N. Neithalath, Fracture process zone and tensile behavior of blended binders containing limestone powder, *Cem. Concr. Res.* 73 (2015) 51–62. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.002>.
- [58] S. Das, M. Aguayo, V. Dey, R. Kachala, B. Mobasher, G. Sant, N. Neithalath, The fracture response of blended formulations containing limestone powder: Evaluations using two-parameter fracture model and digital image correlation, *Cem. Concr. Compos.* 53 (2014) 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.018>.
- [59] E. Sakai, T. Kasuga, T. Sugiyama, K. Asaga, M. Daimon, Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 2049–2053. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.08.003>.
- [60] T.C. Powers, *The properties of fresh concrete*, Wiley, New York, 1968.
- [61] A.M. Neville, J.J. Brooks, *Concrete technology*, 2. ed, Prentice Hall, Harlow, 2010.
- [62] J.J. Brooks, Shrinkage of Concrete, in: *Concr. Mason. Mov.*, Elsevier, 2015: pp. 137–185. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801525-4.00006-6>.
- [63] C. Di Bella, *Drying shrinkage of cementitious materials at early age*, ETH Zurich, 2016. <https://doi.org/10.3929/ETHZ-A-010786652>.
- [64] I.M. Nikbin, M.H.A. Beygi, M.T. Kazemi, J. Vaseghi Amiri, S. Rabbanifar, E. Rahmani, S. Rahimi, A comprehensive investigation into the effect of water to cement ratio and powder content on mechanical properties of self-compacting concrete, *Constr. Build. Mater.* 57 (2014) 69–80. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.098>.
- [65] V. Rajayogan, *AUTOGENOUS SHRINKAGE IN CEMENTITIOUS SYSTEMS*, (n.d.) 390.

- [66] A. Radocea, Autogenous volume change of concrete at very early age, *Mag. Concr. Res.* 50 (1998) 107–113. <https://doi.org/10.1680/mac.1998.50.2.107>.
- [67] T. Powers, Absorption of Water by Portland Cement Paste during the Hardening Process, *Ind. Eng. Chem.* 27 (1935) 790–794. <https://doi.org/10.1021/ie50307a011>.
- [68] W. Hansen, Drying Shrinkage Mechanisms in Portland Cement Paste, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 323–328. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05002.x>.
- [69] G.W. Scherer, Drying, Shrinkage, and Cracking of Cementitious Materials, *Transp. Porous Media.* 110 (2015) 311–331. <https://doi.org/10.1007/s11242-015-0518-5>.
- [70] J. Lai, L. Zhang, X. Qian, C. Shen, J. Zhang, Influence of superplasticizers on early age drying shrinkage of cement paste with the same consistency, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed.* 29 (2014) 1201–1207. <https://doi.org/10.1007/s11595-014-1068-3>.
- [71] *Mechanical Behaviour of Engineering Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73448-2>.
- [72] J.B. Wachtman, W.R. Cannon, M.J. Matthewson, *Mechanical properties of ceramics*, 2nd ed, Wiley, Hoboken, N.J, 2009.
- [73] D.R. Askeland, P.P. Fulay, *Essentials of materials science and engineering*, 2nd ed, Cengage Learning, Australia ; United States, 2009.
- [74] F. Radjy, T.C. Hansen, Fracture of hardened cement paste and concrete, *Cem. Concr. Res.* 3 (1973) 343–361. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(73\)90075-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(73)90075-6).
- [75] A.T. Zehnder, Griffith Theory of Fracture, in: Q.J. Wang, Y.-W. Chung (Eds.), *Encycl. Tribol.*, Springer US, Boston, MA, 2013: pp. 1570–1573. https://doi.org/10.1007/978-0-387-92897-5_259.
- [76] R.E. Vasconcelos, Fratura do concreto reforçado com fibras de aço e de polipropileno em meios normal e agressivo, (n.d.) 181.
- [77] P. Alegre, E. Bittencourt, *MODELOS PARA ANÁLISE DE FRATURA DO CONCRETO SIMPLES EMPREGANDO INTERFACES COESIVAS*, (2009) 114.
- [78] Z.P. Bažant, Size effect on structural strength: a review, (n.d.) 23.
- [79] Z.P. Bazant, M.T. Kazemi, Size Effect in Fracture of Ceramics and Its Use To Determine Fracture Energy and Effective Process Zone Length, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1841–1853. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05233.x>.
- [80] H. Zhang, B. Šavija, Y. Xu, E. Schlangen, Size effect on splitting strength of hardened cement paste: Experimental and numerical study, *Cem. Concr. Compos.* 94 (2018) 264–276. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.09.018>.

- [81] E. Williams, Some observations of Leonardo, Galileo, Mariotte and others relative to size effect, *Ann. Sci.* 13 (1957) 23–29. <https://doi.org/10.1080/00033795700200031>.
- [82] E. Mariotte, P. de La Hire, *Traité du mouvement des eaux et des autres corps fluides: Divisé en v. parties*, E. Michallet, 1686. <https://books.google.com.br/books?id=tLAUAAAAQAAJ>.
- [83] W. Weibull, *The phenomenon of rupture in solids*, Generalstabens litografiska anstalts förlag, 1939.
- [84] A.R.C. da Silva, Uma abordagem probabilista da ruptura de painéis tracionados de concreto de granulometria fina armados com telas soldadas, *Doutorado em Estruturas, Universidade de São Paulo*, 2002. <https://doi.org/10.11606/T.18.2002.tde-18072006-145508>.
- [85] B.L. Karihaloo, H.M. Abdalla, Q.Z. Xiao, Size effect in concrete beams, *Eng. Fract. Mech.* 70 (2003) 979–993. [https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(02\)00161-3](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(02)00161-3).
- [86] A.L. Gamino, J.U.A. Borges, T.N. Bittencourt, SIZE EFFECT OF CONCRETE: UNIAXIAL AND FLEXURAL COMPRESSION, in: M.S. KONSTA-GDOUTOS (Ed.), *Meas. Monit. Model. Concr. Prop.*, Springer Netherlands, 2006: pp. 107–113.
- [87] J. Su, J. Ye, Z. Fang, M. Zhao, Size effect on cubic and prismatic compressive strength of cement paste, *J. Cent. South Univ.* 22 (2015) 4090–4096. <https://doi.org/10.1007/s11771-015-2954-3>.
- [88] Distribuição de Weibull em análise de confiabilidade - Minitab, (n.d.). <https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/reliability/supporting-topics/distribution-models/weibull-distribution/> (accessed August 19, 2019).
- [89] Distribuição Weibull - Minitab, (n.d.). <https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/probability-distributions-and-random-data/supporting-topics/distributions/weibull-distribution/> (accessed August 19, 2019).
- [90] R.B. Abernethy, *The new Weibull handbook: reliability & statistical analysis for predicting life, safety, risk, support costs, failures, and forecasting warranty claims, substantiation and accelerated testing, using Weibull, Log normal, Crow-AMSAA, Probit, and Kaplan-Meier models*, R.B. Abernethy, North Palm Beach, Fla., 2008.
- [91] H. Rinne, *The Weibull distribution: a handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [92] L. Ćurković, A. Bakić, J. Kodvanj, T. Haramina, Flexural strength of alumina ceramics: Weibull analysis, *Trans. FAMENA.* 34 (2010) 13–19.
- [93] B. Deng, D. Jiang, Determination of the Weibull parameters from the mean value and the coefficient of variation of the measured strength for brittle ceramics, *J. Adv. Ceram.* 6 (2017) 149–156. <https://doi.org/10.1007/s40145-017-0227-3>.

- [94] R. Danzer, P. Supancic, J. Pascual, T. Lube, Fracture statistics of ceramics – Weibull statistics and deviations from Weibull statistics, *Eng. Fract. Mech.* 74 (2007) 2919–2932. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2006.05.028>.
- [95] F.C. de Oliveira, S.C. Angulo, M.K. Pires, P.C.R.A. Abrão, Weibull Probabilistic Analyses on Tensile Strength of Limestone Calcined Clay (LC3) and Portland Cement Pastes, in: S. Bishnoi (Ed.), *Calcined Clays Sustain. Concr.*, Springer Singapore, Singapore, 2020: pp. 417–424.
- [96] W.L. Lim, G.R. McDowell, A.C. Collop, The application of Weibull statistics to the strength of railway ballast, *Granul. Matter.* 6 (2004) 229–237. <https://doi.org/10.1007/s10035-004-0180-z>.
- [97] N.V. Silva, S.C. Angulo, A. da Silva Ramos Barboza, D.A. Lange, L.M. Tavares, Improved method to measure the strength and elastic modulus of single aggregate particles, *Mater. Struct.* 52 (2019) 77. <https://doi.org/10.1617/s11527-019-1380-7>.
- [98] S.C. Angulo, N.V. Silva, D.A. Lange, L.M. Tavares, Probability distributions of mechanical properties of natural aggregates using a simple method, *Constr. Build. Mater.* 233 (2020) 117269. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117269>.
- [99] E. Broch, J.A. Franklin, The point-load strength test, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr.* 9 (1972) 669–676. [https://doi.org/10.1016/0148-9062\(72\)90030-7](https://doi.org/10.1016/0148-9062(72)90030-7).
- [100] D18 Committee, Test Method for Determination of the Point Load Strength Index of Rock and Application to Rock Strength Classifications, ASTM International, n.d. <https://doi.org/10.1520/D5731-16>.
- [101] M.A. Perras, M.S. Diederichs, A Review of the Tensile Strength of Rock: Concepts and Testing, *Geotech. Geol. Eng.* 32 (2014) 525–546. <https://doi.org/10.1007/s10706-014-9732-0>.
- [102] K.S. Rezende, E.A.G. Marques, CARACTERIZAÇÃO E ESTIMATIVA DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE ROCHAS DA PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DE SÃO JOÃO DEL REI, MINAS GERAIS, BRASIL, 1 (2018) 8.
- [103] D.R. Reichmuth, Point Load Testing of Brittle Materials to Determine Tensile Strength and Relative Brittleness, (n.d.) 27.
- [104] M. Heidari, G.R. Khanlari, M. Torabi Kaveh, S. Kargarian, Predicting the Uniaxial Compressive and Tensile Strengths of Gypsum Rock by Point Load Testing, *Rock Mech. Rock Eng.* 45 (2012) 265–273. <https://doi.org/10.1007/s00603-011-0196-8>.
- [105] A. Zacob, K. Ishibashi, Point load test application for estimating compressive strength of concrete structures from small core, 4 (2009) 12.
- [106] L. Selçuk, H. Süleyman Gökçe, Estimation of the compressive strength of concrete under point load and its approach to strength criteria, *KSCE J. Civ. Eng.* 19 (2015) 1767–1774. <https://doi.org/10.1007/s12205-015-1303-2>.

- [107] P.J. Robins, The point-load strength test for concrete cores, *Mag. Concr. Res.* 32 (1980) 101–111. <https://doi.org/10.1680/mac.1980.32.111.101>.
- [108] R. Madandoust, Z.F.Z. Bazkijaei, M. Kazemi, Factor influencing point load tests on concrete, *Asian J. Civ. Eng.* 19 (2018) 937–947. <https://doi.org/10.1007/s42107-018-0074-8>.
- [109] Y. Hiramatsu, Y. Oka, Determination of the tensile strength of rock by a compression test of an irregular test piece, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr.* 3 (1966) 89–90. [https://doi.org/10.1016/0148-9062\(66\)90002-7](https://doi.org/10.1016/0148-9062(66)90002-7).
- [110] É.N. Duarte, *Mecânica do contato*, in: *Mec. Contato Entre Corpos Revestidos*, 1st ed., Editora Blucher, 2016: pp. 25–36. <https://doi.org/10.5151/9788580391992-02>.
- [111] K.L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139171731>.
- [112] A.C. Fischer-Cripps, *Introduction to contact mechanics*, 2nd ed, Springer, New York, 2007.
- [113] A. Radocea, A new method for studying bleeding of cement paste, *Cem. Concr. Res.* 22 (1992) 855–868. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(92\)90110-H](https://doi.org/10.1016/0008-8846(92)90110-H).
- [114] Harald Justnes, A.V. Gemert, F. Verboven, Erik J. Sellevold, Dionys A. Van Gemert, Influence of Measuring Method on Bleeding and Chemical Shrinkage values of Cement paste, in: *Gothenburg, Sweden, n.d.*: p. 8.
- [115] Y. Ji, L. Pel, Z. Sun, The microstructure development during bleeding of cement paste: An NMR study, *Cem. Concr. Res.* 125 (2019) 105866. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105866>.
- [116] J. Han, K. Wang, Influence of bleeding on properties and microstructure of fresh and hydrated Portland cement paste, *Constr. Build. Mater.* 115 (2016) 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.059>.
- [117] N.V. Silva, S.C. Angulo, A.S.R. Barbosa, D.A. Lange, L.M. Tavares, Method to measure the strength and elastic modulus of single aggregate particles, *Mater. Struct.* Submitted (2019). <https://doi.org/MAAS-S-19-00196>.
- [118] S.C. Angulo, N.V. Silva, D.A. Lange, L.M. Tavares, Probability distributions of mechanical properties of natural aggregates using a simple method, *Constr. Build. Mater.* 233 (2020) 117269. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117269>.
- [119] D. Portnikov, H. Kalman, Determination of elastic properties of particles using single particle compression test, *Powder Technol.* 268 (2014) 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.08.011>.
- [120] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*, 4th ed, Wiley, Hoboken, N.J, 2012.

- [121] R.N. Swamy, Dynamic Poisson's ratio of portland cement paste, mortar and concrete, *Cem. Concr. Res.* 1 (1971) 559–583.
- [122] L.S. Dimas, D. Veneziano, T. Giesa, M.J. Buehler, Random Bulk Properties of Heterogeneous Rectangular Blocks With Lognormal Young's Modulus: Effective Moduli, *J. Appl. Mech.* 82 (2015) 011003. <https://doi.org/10.1115/1.4028783>.
- [123] S. Aman, J. Tomas, H. Kalman, Breakage probability of irregularly shaped particles, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 1503–1512. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.10.016>.
- [124] J.L. Devore, Probability and statistics for engineering and the sciences, Eighth edition, Brooks/Cole, Cengage Learning, Boston, MA, 2012.
- [125] H. Zhang, B. Šavija, S. Chaves Figueiredo, M. Lukovic, E. Schlangen, Microscale Testing and Modelling of Cement Paste as Basis for Multi-Scale Modelling, *Materials*. 9 (2016) 907. <https://doi.org/10.3390/ma9110907>.
- [126] W.L. Lim, G.R. McDowell, A.C. Collop, The application of Weibull statistics to the strength of railway ballast, *Granul. Matter*. 6 (2004) 229–237.
- [127] X. Chen, S. Wu, J. Zhou, Variability of Compressive Strength of Concrete Cores, *J. Perform. Constr. Facil.* 28 (2014) 06014001. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)CF.1943-5509.0000513](https://doi.org/10.1061/(ASCE)CF.1943-5509.0000513).
- [128] B. Basu, D. Tiwari, D. Kundu, R. Prasad, Is Weibull distribution the most appropriate statistical strength distribution for brittle materials?, *Ceram. Int.* 35 (n.d.) 237–246.
- [129] H. Zhang, B. Šavija, S.C. Figueiredo, E. Schlangen, Experimentally validated multi-scale modelling scheme of deformation and fracture of cement paste, *Cem. Concr. Res.* 102 (2017) 175–186. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.09.011>.
- [130] H. Zhang, B. Šavija, Y. Xu, E. Schlangen, Size effect on splitting strength of hardened cement paste: Experimental and numerical study, *Cem. Concr. Compos.* 94 (2018) 264–276. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.09.018>.
- [131] C.-J. Haecker, E.J. Garboczi, J.W. Bullard, R.B. Bohn, Z. Sun, S.P. Shah, T. Voigt, Modeling the linear elastic properties of Portland cement paste, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1948–1960. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.05.001>.
- [132] P.C.R.A. Abrão, F.A. Cardoso, V.M. John, Efficiency of Portland-pozzolana cements: Water demand, chemical reactivity and environmental impact, *Constr. Build. Mater.* 247 (2020) 118546. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118546>.
- [133] D.L. Nguyen, D.J. Kim, G.S. Ryu, K.T. Koh, Size effect on flexural behavior of ultra-high-performance hybrid fiber-reinforced concrete, *Compos. Part B Eng.* 45 (2013) 1104–1116. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.07.012>.

- [134] J.R. del Viso, J.R. Carmona, G. Ruiz, Shape and size effects on the compressive strength of high-strength concrete, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 386–395. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.020>.
- [135] P. Mondal, S.P. Shah, L. Marks, A reliable technique to determine the local mechanical properties at the nanoscale for cementitious materials, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1440–1444. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.07.001>.
- [136] K. Velez, S. Maximilien, D. Damidot, G. Fantozzi, F. Sorrentino, Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 555–561. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00505-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00505-6).
- [137] J. Němeček, V. Králík, V. Šmilauer, L. Polívka, A. Jäger, Tensile strength of hydrated cement paste phases assessed by micro-bending tests and nanoindentation, *Cem. Concr. Compos.* 73 (2016) 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.07.010>.
- [138] C. Hu, Z. Li, Micromechanical investigation of Portland cement paste, *Constr. Build. Mater.* 71 (2014) 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.017>.
- [139] Z. Qian, Multiscale modeling of fracture processes in cementitious materials., [s.n.], 2012.
- [140] Zhiwei Qian, Erik Schlangen, Guang Ye, Klaas van Breugel, Modeling Framework for Fracture in Multiscale Cement-Based Material Structures, *Materials*. 10 (2017) 587. <https://doi.org/10.3390/ma10060587>.
- [141] G. Constantinides, F.-J. Ulm, The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 67–80. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00230-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00230-8).
- [142] H.M. Jennings, J.J. Thomas, J.S. Gevrenov, G. Constantinides, F.-J. Ulm, A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 329–336. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.021>.
- [143] J. Fu, Nano-indentation experiment for determining mechanical properties of typical cement phases at nano/micro-scale, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 439 (2018) 042019. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/439/4/042019>.
- [144] W. Zhu, J.J. Hughes, N. Bicanic, C.J. Pearce, Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks, *Mater. Charact.* 58 (2007) 1189–1198. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.05.018>.
- [145] V. Šmilauer, Z. Bittnar, Microstructure-based micromechanical prediction of elastic properties in hydrating cement paste, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 1708–1718. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.05.014>.
- [146] Z. Lu, D. Hou, L. Meng, G. Sun, C. Lu, Z. Li, Mechanism of cement paste reinforced by graphene oxide/carbon nanotubes composites with enhanced

- mechanical properties, RSC Adv. 5 (2015) 100598–100605. <https://doi.org/10.1039/C5RA18602A>.
- [147] J. Huang, K. Krabbenhoft, A.V. Lyamin, Statistical homogenization of elastic properties of cement paste based on X-ray microtomography images, *Int. J. Solids Struct.* 50 (2013) 699–709. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2012.10.030>.
- [148] M. Irfan-ul-Hassan, B. Pichler, R. Reihnsner, Ch. Hellmich, Elastic and creep properties of young cement paste, as determined from hourly repeated minute-long quasi-static tests, *Cem. Concr. Res.* 82 (2016) 36–49. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.11.007>.
- [149] A. Almadi, Investigating mechanical properties of ordinary portland cement. Investigating improvements to the mechanical properties of Ordinary Portland Cement (OPC) bodies by utilizing the phase transformation properties of a ceramic (Zirconia)., University of Bradford, 2012.
- [150] M. Luković, B. Šavija, H. Dong, E. Schlangen, G. Ye, Micromechanical Study of the Interface Properties in Concrete Repair Systems, *J. Adv. Concr. Technol.* 12 (2014) 320–339. <https://doi.org/10.3151/jact.12.320>.
- [151] J. Gong, W. Si, Z. Guan, Weibull modulus of fracture strength of toughened ceramics subjected to small-scale contacts, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 2391–2396. <https://doi.org/10.1023/A:1017965628525>.
- [152] K. Jin, C. Wei, A Micro-Fracture Model and its Application in Hardened Cement Paste, *Adv. Compos. Lett.* 25 (2016) 096369351602500. <https://doi.org/10.1177/096369351602500204>.
- [153] Y. Barabanshchikov, I. Gutskalov, Strength and Deformability of Fiber Reinforced Cement Paste on the Basis of Basalt Fiber, *Adv. Civ. Eng.* 2016 (2016) 1–5. <https://doi.org/10.1155/2016/6562526>.
- [154] Y. Li, J. Li, Relationship between fracture area and tensile strength of cement paste with supplementary cementitious materials, *Constr. Build. Mater.* 79 (2015) 223–228. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.052>.
- [155] Park, Sung-Sik, Hou, Yaolong, 섬유가 혼합된 시멘트 페이스트의 인장강도 특성에 관한 연구, 한국지반공학회논문집. 31 (2015) 5–16. <https://doi.org/10.7843/KGS.2015.31.3.5>.
- [156] S. Xu, J. Liu, Q. Li, Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste, *Constr. Build. Mater.* 76 (2015) 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.049>.
- [157] D. M. A. Ismail, Compressive and Tensile Strength of Natural Fibre-reinforced Cement base Composites, *AL-Rafdain Eng. J. AREJ.* 15 (2007) 42–51. <https://doi.org/10.33899/rengj.2007.44954>.

- [158] M. Luković, E. Schlangen, G. Ye, Combined experimental and numerical study of fracture behaviour of cement paste at the microlevel, *Cem. Concr. Res.* 73 (2015) 123–135. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.008>.
- [159] M. Etman, S. Shebl, M. El-Dimerdash, EFFECT OF CARBON NANOTUBES ADDITION ON MECHANICAL PROPERTIES OF CEMENT PASTE, *HBRC J.* 7 (2011).
- [160] P.A. Webb, *An Introduction To The Physical Characterization of Materials by Mercury Intrusion Porosimetry with Emphasis On Reduction And Presentation of Experimental Data*, (n.d.) 23.
- [161] D.C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*, Eighth edition, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, 2013.
- [162] B. de Barros Neto, I.S. Scarminio, R.E. Bruns, *Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimeno na ciência e na indústria.*, Editora da Unicamp, Campinas, 2001.
- [163] J.R. Wagner, E.M. Mount, H.F. Giles, *Design of Experiments*, in: *Extrusion*, Elsevier, 2014: pp. 291–308. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3481-2.00025-9>.
- [164] C. G. Novaes, R. T. Yamaki, V. F. de Paula, B. B. do Nascimento Júnior, J. A. Barreto, G. S. Valasques, M. A. Bezerra, Optimization of Analytical Methods Using Response Surface Methodology - Part I: Process Variables, *Rev. Virtual Quím.* 9 (2017) 1184–1215. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170070>.
- [165] S.L.C. Ferreira, R.E. Bruns, H.S. Ferreira, G.D. Matos, J.M. David, G.C. Brandão, E.G.P. da Silva, L.A. Portugal, P.S. dos Reis, A.S. Souza, W.N.L. dos Santos, Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods, *Anal. Chim. Acta.* 597 (2007) 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011>.
- [166] Portal Action, 6.1.2 Experimento de Box-Behnken - Planejamento de Experimento | Portal Action, (n.d.). <http://www.portalaction.com.br/planejamento-de-experimento/612-experimento-de-box-behnken> (accessed September 4, 2019).
- [167] A. Elton, Nova formulação do produto permite redução de emissões de CO₂ pela indústria cimenteira, aumenta a eficiência e diminui a concentração do produto na composição de concreto e argamassa, Agência FAPESP. (n.d.). <https://agencia.fapesp.br/pesquisadores-da-usp-desenvolvem-cimento-ecoeficiente/17215/>.
- [168] H.S. Tang, D.M. Kalyon, Estimation of the parameters of Herschel-Bulkley fluid under wall slip using a combination of capillary and squeeze flow viscometers, *Rheol. Acta.* 43 (2004) 80–88. <https://doi.org/10.1007/s00397-003-0322-y>.
- [169] S. Mueller, E.W. Llewellyn, H.M. Mader, The rheology of suspensions of solid particles, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 466 (2009) 1201–1228.

- [170] D18 Committee, Test Method for Density (Unit Weight), Yield, Cement Content, and Air Content (Gravimetric) of Controlled Low-Strength Material (CLSM), ASTM International, n.d. <https://doi.org/10.1520/D6023-16>.
- [171] G. Sant, C.F. Ferraris, J. Weiss, Rheological properties of cement pastes: A discussion of structure formation and mechanical property development, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 1286–1296. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.06.008>.
- [172] S. Bhuiyan, Permeability of Concrete Incorporating Limestone Filler and Pulverised Fuel Ash, (n.d.) 7.
- [173] J.J. Chen, A.K.H. Kwan, Y. Jiang, Adding limestone fines as cement paste replacement to reduce water permeability and sorptivity of concrete, *Constr. Build. Mater.* 56 (2014) 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.066>.
- [174] L.G. Li, A.K.H. Kwan, Adding limestone fines as cementitious paste replacement to improve tensile strength, stiffness and durability of concrete, *Cem. Concr. Compos.* 60 (2015) 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.02.006>.
- [175] K.T. Faber, A.G. Evans, Crack deflection processes—I. Theory, *Acta Metall.* 31 (1983) 565–576. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(83\)90046-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(83)90046-9).
- [176] K. Kendall, N.McN. Alford, S.R. Tan, J.D. Birchall, Influence of toughness on Weibull modulus of ceramic bending strength, *J. Mater. Res.* 1 (1986) 120–123. <https://doi.org/10.1557/JMR.1986.0120>.
- [177] E.M. Winkler, *Stone*, Springer Vienna, Vienna, 1975. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-3819-9>.
- [178] J. Fu, S. Kamali-Bernard, F. Bernard, M. Cornen, Comparison of mechanical properties of C-S-H and portlandite between nano-indentation experiments and a modeling approach using various simulation techniques, *Compos. Part B Eng.* 151 (2018) 127–138. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.05.043>.
- [179] V. Palchik, On the Ratios between Elastic Modulus and Uniaxial Compressive Strength of Heterogeneous Carbonate Rocks, *Rock Mech. Rock Eng.* 44 (2011) 121–128. <https://doi.org/10.1007/s00603-010-0112-7>.
- [180] Análise de regressão múltipla: Use o R-quadrado ajustado e o R-quadrado predito para incluir o número correto de variáveis, (n.d.). <https://blog.minitab.com/pt/analise-de-regressao-multipla-use-o-r-quadrado-ajustado-e-o-r-quadrado-predito-para-incluir-o-numero-correto-de-variaveis> (accessed June 18, 2020).

APÊNDICE A: Comparação entre PLT-LVDT e ensaios tradicionais

Material	Geometria e dimensões	Número de amostras	Teste	Resistência à tração			Resistência à compressão		
				Média (MPa)	Desvio (MPa)	CV	Média (MPa)	Desvio (MPa)	CV
Pasta	Cubo (10x10x10 mm)	39	PLT-LVDT	5,5	1,3	23,3	-	-	-
	Cilindro (25x50 mm)	9	Brasileiro	3,4	0,6	16,6	-	-	-
Argamassa	Cilindro (25x50 mm)	7	Brasileiro	4,6	0,6	13,0	-	-	-
	Cilindro (50x100 mm)	10	Brasileiro	3,9	0,4	10,2	-	-	-
	Cilindro (50x100 mm)	7	Compressão axial	-	-	-	36,1	3,4	9,5

Tabela a-1: Resultados dos testes realizados em pastas e argamassas para comparar os dados obtidos pelo PLT-LVDT e os obtidos por ensaios tradicionais padronizados (Brasileiro e compressão axial).

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor P
Fator	1	32,79	32,79	23,32	0,00
Erro	46	64,67	1,41		
Total	47	97,46			

Tabela a-2: Análise ANOVA para comparar os resultados do PLT-LVDT com os do ensaio Brasileiro: amostras cúbicas de pasta (10x10x10 mm) submetidas ao PLT-LVDT vs. amostras cilíndricas de pasta (25x50 mm) submetidas ao ensaio Brasileiro.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (AJ.)	Valor F	Valor-P
Fator	1	5,912	5,9121	18,97	0,001
Erro	14	4,363	0,3116		
Total	15	10,275			

Tabela a-3: Análise ANOVA para avaliar o efeito da inclusão de areia na resistência à tração observada em amostras cilíndricas (25x50 mm) pelo ensaio Brasileiro: amostras de pasta vs. amostras de argamassa.

APÊNDICE B: Análises ANOVA (Capítulo 2)

Neste apêndice estão as análises ANOVA que comparam o efeito do superplastificante nas médias da resistência à tração e módulo de elasticidade das pastas do Capítulo 2. Ressalta-se que a hipótese nula representa a hipótese de que todas as médias são iguais, que deve ser rejeitada quando $\text{Valor-P} \leq \alpha$, onde α é o nível de significância.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fator	1	243,2	243,159	84,3	0
Erro	67	193,3	2,885		
Total	68	436,4			

Tabela b-1: ANOVA para resistência à tração das pastas AC03 e AC03SP.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fator	1	122,8	122,808	25,45	0
Erro	66	318,5	4,826		
Total	67	441,3			

Tabela b-2: ANOVA para resistência à tração das pastas AC05 e AC05SP.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fator	1	0,559	0,559	0,28	0,601
Erro	66	133,609	2,0244		
Total	67	134,168			

Tabela b-3: ANOVA para resistência à tração das pastas AC07 e AC07SP.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fator	1	58,54	58,537	36,13	0
Erro	60	97,2	1,62		
Total	61	155,74			

Tabela b-4: ANOVA para módulo de elasticidade das pastas AC03 e AC03SP.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fator	1	3,142	3,1418	4,8	0,033
Erro	57	37,322	0,6548		
Total	58	40,464			

Tabela b-5: ANOVA para módulo de elasticidade das pastas AC05 e AC05SP.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fator	1	1,454	1,4539	6,2	0,016
Erro	57	13,362	0,2344		
Total	58	14,816			

Tabela b-6: ANOVA para módulo de elasticidade das pastas AC07 e AC07SP.

APÊNDICE C: Testes de aderência (Capítulo 2)

Neste apêndice constam os testes de aderência das observações de resistência à tração e módulo de elasticidade das pastas do Capítulo 2. AD representa a estatística de Anderson-Darling e quanto menor seu valor, melhor os dados se ajustam à distribuição. O valor de P indica se os dados vêm da distribuição em questão, de maneira que para valores menor que 0,05 deve-se rejeitar esta hipótese, considerando um grau de confiança de 95%. As células verdes indicam os menores valores de AD entre as 4 distribuições. As vermelhas indicam os valores de P que representam falta de ajuste à distribuição.

Pasta	Distribuição							
	Normal		Lognormal		Weibull		Logística	
	AD	P	AD	P	AD	P	AD	P
AC03	0,433	0,287	0,587	0,119	0,508	0,203	0,495	0,17
AC05	0,239	0,762	0,363	0,423	0,242	>0,250	0,331	>0,250
AC07	0,574	0,126	1,204	<0,005	0,357	>0,250	0,386	>0,250
AC03SP	0,447	0,263	0,551	0,144	0,641	0,089	0,401	>0,250
AC05SP	0,77	0,041	1,268	<0,005	0,852	0,025	0,786	0,022
AC07SP	0,439	0,275	0,962	0,013	0,472	0,236	0,467	0,201

Tabela c-1: Teste de aderência das observações de resistência à tração às distribuições Normal, Lognormal, Weibull e Logística.

Pasta	Distribuição							
	Normal		Lognormal		Weibull		Logística	
	AD	P	AD	P	AD	P	AD	P
AC03	0,634	0,089	0,461	0,235	1,286	<0,010	0,466	0,207
AC05	0,751	0,045	0,514	0,178	1,563	<0,010	0,476	0,191
AC07	0,78	0,039	0,486	0,211	1,569	<0,010	0,445	0,226
AC03SP	0,466	0,237	0,351	0,449	1,035	<0,010	0,384	>0,250
AC05SP	0,726	0,052	1,021	0,009	0,266	>0,250	0,408	>0,250
AC07SP	0,44	0,268	0,456	0,245	0,539	0,171	0,487	0,178

Tabela c-2: Teste de aderência das observações de módulo elástico às distribuições Normal, Lognormal, Weibull e Logística.

APÊNDICE D: Análises ANOVA (Capítulo 3)

Neste apêndice constam as análises ANOVA que comparam as médias das pastas do Capítulo 3 que têm a mesma composição (#1 e #8).

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fator	1	0,07047	0,07047	1,26	0,295
Erro	8	0,44915	0,05614		
Total	9	0,51962			

Tabela d-1: ANOVA para ar incorporado.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fator	1	1,955	1,9547	6,41	0,012
Erro	208	63,432	0,305		
Total	209	65,387			

Tabela d-2: ANOVA para porosidade.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fator	1	1,707	1,70696	36,09	0
Erro	58	2,743	0,0473		
Total	59	4,45			

Tabela d-3: ANOVA para módulo de elasticidade.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fator	1	25,54	25,5366	55,93	0
Erro	208	94,98	0,4566		
Total	209	120,51			

Tabela d-4: ANOVA para resistência à tração.

APÊNDICE E: Efeitos principais e de interação das variáveis de análise (Capítulo 3)

Neste apêndice são apresentados os gráficos de efeitos principais das variáveis do planejamento experimental do Capítulo 3 (relação a/s, teor de superplastificante e teor de substituição de cimento por filer calcário).

Figura e-1: Gráficos de efeitos principais e de interação para viscosidade.

Figura e-2: Gráficos de efeitos principais e de interação para tensão de escoamento.

Figura e-3: Gráficos de efeitos principais e de interação para área de histerese.

Figura e-4: Gráficos de efeitos principais e de interação para teor de ar aprisionado.

Figura e-5: Gráficos de efeitos principais e de interação para porosidade de Arquimedes.

Figura e-6: Gráficos de efeitos principais e de interação para módulo de elasticidade médio.

Figura e-7: Gráficos de efeitos principais e de interação para coeficiente de variação do módulo de elasticidade.

Figura e-8: Gráficos de efeitos principais e de interação para resistência à tração média.

Figura e-9: Gráficos de efeitos principais e de interação para coeficiente de variação da resistência à tração.

Figura e-10: Gráficos de efeitos principais e de interação para diâmetro de entrada crítico determinado pela MIP.

Figura e-11: Gráficos de efeitos principais e de interação para porosidade capilar determinada pela MIP.

APÊNDICE F: Modelos quadráticos (Capítulo 3)

Este apêndice apresenta os modelos quadráticos obtidos no planejamento experimental do Capítulo 3 e fornecidos pelo software estatístico.

Propriedade		R ²	Modelo codificado (A=AS, B=SP, C=FC)
Viscosidade (1/s)		0,92	$\eta = 8,16 - 7,09A - 7,15B - 0,0321C + 1,702A^2 + 6,68B^2 + 0,000847C^2 + 1,97AB + 0,0016AC - 0,0544BC$
Tensão de escoamento (Pa)		0,90	$\tau_0 = 6,9 + 19,6A - 179B + 0,809C - 6,3A^2 + 283B^2 + 0,01817C^2 + 18,6AB - 0,678AC - 1,77BC$
Área de histerese		0,89	$AH = 6100 - 5457A - 10600B - 12,0C + 1184A^2 + 5940B^2 - 0,093C^2 + 4527AB + 10,0AC - 6,3BC$
Ar aprisionado (%)		0,77	$Ar = 7,1 - 9,2A - 5,9B + 0,027C + 4,89A^2 + 53,5SPB^2 - 0,00102C^2 - 18,1AB - 0,0005AC + 0,084BC$
Porosidade (%)		0,93	$P = -13,3 + 49,1A + 59,2B - 0,030C - 10,72A^2 - 72,0B^2 + 0,00101C^2 - 30,36AB + 0,1066AC + 0,060BC$
Resistência à tração	Média (MPa)	0,90	$\sigma = 6,19 + 3,2A + 8,3B + 0,389C - 2,45A^2 - 57,4B^2 - 0,00377C^2 + 13,19AB - 0,1260AC - 0,277BC$
	CV	0,92	$CV = 81,8 - 66,4A - 105,8B - 0,930C + 20,0A^2 + 309,5B^2 + 0,00738C^3 - 4,1AB + 0,082AC + 1,008BC$
Módulo de elasticidade	Média (MPa)	0,99	$E = 30,80 - 24,80A - 1,58B - 0,0859C + 5,70A^2 + 9,8B^2 + 0,000377C^2 + 8,06AB + 0,0064AC - 0,3366BC$
	CV	0,87	$CV = 7,7 + 4,0A - 85,2B - 0,289C + 0,07A^2 + 168,1B^2 + 0,00488C^2 + 16,6AC + 0,077BC + 0,303BC$

Tabela f-1: Modelos quadráticos do planejamento experimental do Capítulo 3.

APÊNDICE G: Testes de aderência (Capítulo 3)

Este apêndice apresenta os testes de aderência das observações de resistência à tração e módulo de elasticidade das pastas do Capítulo 3.

Pasta	Distribuição							
	Normal		Lognormal		Weibull		Logística	
	AD	P	AD	P	AD	P	AD	P
#1	0,533	0,169	0,804	0,036	0,783	0,041	0,367	>0,250
#2	2,24	<0,005	4,832	<0,005	2,017	<0,010	2,039	<0,005
#3	0,196	0,887	0,271	0,669	0,787	0,041	0,309	>0,250
#4	1,744	<0,005	0,262	0,697	1,559	<0,010	0,824	0,019
#5	1,149	0,005	2,04	<0,005	0,216	>0,250	0,731	0,033
#6	1,253	<0,005	2,439	<0,005	1,065	<0,010	1,383	<0,005
#7	0,497	0,208	0,409	0,339	1,454	<0,010	0,607	0,077
#8	0,521	0,181	0,799	0,037	0,642	0,093	0,376	>0,250
#9	1,632	<0,005	4,538	<0,005	0,489	0,227	0,738	0,032
#10	0,827	0,032	2,229	<0,005	0,723	0,058	0,909	0,01
#11	1,393	<0,005	4,491	<0,005	0,83	0,031	0,631	0,064
#12	1,9	<0,005	0,415	0,329	2,409	<0,010	1,216	<0,005
#13	1,139	0,005	0,442	0,283	1,222	<0,010	0,933	0,009
#14	3,367	<0,005	9,105	<0,005	1,341	<0,010	0,845	0,016

Tabela g-1: Teste de aderência das observações de resistência à tração às distribuições Normal, Lognormal, Weibull e Logística.

Pasta	Distribuição							
	Normal		Lognormal		Weibull		Logística	
	AD	P	AD	P	AD	P	AD	P
#1	0,674	0,07	0,698	0,061	0,676	0,073	0,693	0,041
#2	0,422	0,301	0,39	0,361	0,674	0,074	0,475	0,192
#3	0,269	0,658	0,277	0,629	0,323	>0,250	0,321	>0,250
#4	0,588	0,117	0,569	0,128	0,759	0,044	0,624	0,066
#5	0,608	0,104	0,672	0,072	0,455	>0,250	0,672	0,046
#6	0,316	0,524	0,292	0,583	0,496	0,213	0,389	>0,250
#7	1,123	0,005	1,173	<0,005	0,985	0,012	1,118	<0,005
#8	0,265	0,67	0,259	0,691	0,543	0,169	0,286	>0,250
#9	1,19	<0,005	1,146	<0,005	1,591	<0,010	1,193	<0,005
#10	0,355	0,436	0,271	0,649	0,665	0,078	0,386	>0,250
#11	0,535	0,157	0,506	0,187	0,629	0,094	0,596	0,08
#12	0,519	0,173	0,444	0,267	0,633	0,092	0,545	0,115
#13	0,451	0,256	0,558	0,137	0,417	>0,250	0,522	0,14
#14	0,72	0,054	0,607	0,104	1,192	<0,010	0,642	0,057

Tabela g-2: Teste de aderência das observações de módulo elástico às distribuições Normal, Lognormal, Weibull e Logística.