

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA - INFIS

BRENDA MEDEIROS DOS SANTOS

Caracterização e Correlação entre a Resistência e Intensidade Óptica em
Argamassas através de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido
por Laser (LIBS)

Uberlândia

2024

BRENDA MEDEIROS DOS SANTOS

Caracterização e Correlação entre a Resistência e Intensidade Óptica em
Argamassas através de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido
por Laser (LIBS)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Física (INFIS) da Universidade
Federal de Uberlândia como requisito parcial
para obtenção do título de bacharel em Física de
Materiais.

Área de concentração: Óptica – Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Jader de Souza Cabral

Uberlândia

2024

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S237 2024	<p>Santos, Brenda Medeiros dos, 2001- Caracterização e Correlação entre a Resistência e Intensidade Óptica em Argamassas através de Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Induzido por Laser (LIBS) [recurso eletrônico] / Brenda Medeiros dos Santos. - 2024.</p> <p>Orientador: Jader de Souza Cabral. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Uberlândia, Graduação em Física de Materiais. Modo de acesso: Internet. Inclui bibliografia.</p> <p>1. Física. I. Cabral, Jader de Souza, 1985-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Graduação em Física de Materiais. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 53</p>
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

BRENDA MEDEIROS DO SANTOS

Caracterização e Correlação entre a Resistência e Intensidade Óptica em
Argamassas através de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido
por Laser (LIBS)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Física (INFIS) da Universidade
Federal de Uberlândia como requisito parcial
para obtenção do título de bacharel em Física de
Materiais.

Área de concentração: Óptica – Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Jader de Souza Cabral

Uberlândia, 23 de abril de 2024

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Jader de Souza Cabral
Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

Prof. Dr. Augusto Miguel Alcalde Milla
Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

Prof. Dr. Gustavo Foresto Brito de Almeida
Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

Brenda Medeiros dos Santos – Universidade Federal de Uberlândia

Aos meus amados pais,
Em mil vidas, jamais conseguirei expressar toda a
gratidão que sinto por vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida que tenho.

Aos meus queridos pais, Aguina Medeiros e Jaime Roberto, e minhas irmãs, Bianca Medeiros e Bruna Medeiros, expresso minha profunda gratidão por todo amor, apoio, companheirismo e dedicação que dispensaram a mim. Sem a existência de vocês e o suporte, eu não teria conseguido.

Aos meus amigos da faculdade, e em especial, Stéfany Campos e Ítalo Menezes, agradeço por estarem sempre ao meu lado.

Agradeço ao meu orientador, o Prof. Dr. Jader de Souza Cabral, por sua orientação desde o início do curso, sua paciência e o conhecimento dedicado a mim. Tenho por você todo meu respeito e admiração.

Agradeço também à Profa. Dr. Eliane Betânia Carvalho Costa pelo tempo dedicado em me ajudar a confeccionar as amostras, e ao Prof. Dr. Edenir Pereira Filho pela disposição do laboratório para realização das medidas.

A todos os funcionários, reconheço e agradeço pelo trabalho essencial que desempenham. Sem vocês, a universidade não se manteria em pleno funcionamento.

Por fim, expresso minha gratidão ao CNPq pelo financiamento desta pesquisa, que possibilitou a realização deste trabalho.

“A lógica é apenas o princípio da sabedoria, e não o seu fim.”

(Jornada nas Estrelas III – À Procura de Spock)

RESUMO

No Brasil e no mundo, a indústria civil é um ramo cuja atividade econômica desempenha uma grande influência nos aspectos econômicos e ambientais. Muito se é investido em pesquisas destinadas ao controle da qualidade dos materiais empregados nas construções, como a argamassa. Nesse contexto, o presente trabalho de conclusão de curso, propôs buscar correlações, analisar e caracterizar argamassas de diferentes classes de resistência através de espectroscopia óptica combinada com medidas de resistência mecânica. Foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS) e Ensaio à compressão. Foram confeccionadas amostras com cimento CPV e CII-F32, ambas com idades de ruptura de 1,3,7 e 28 dias. O trabalho desenvolvido foi dividido em quatro etapas: (i) Confeção das amostras; (ii) Ensaio a compressão; (iii) Medidas espectrais com a técnica LIBS; (iv) Tratamento e análise dos dados. Para a análise elementar da argamassa, os resultados obtidos apresentaram uma grande presença do íon de Fe e elementos característicos do cimento e agregados, como Si e Ca. Os resultados obtidos para a correlação do cimento CPV se mostraram satisfatório, com um R de Pearson encontrado de 0,91, demonstrando haver uma correlação significativa. Já para o cimento CII-F32, o R de Pearson não apresentou uma boa correlação, com o valor de 0,73. Com os resultados desse trabalho, é possível aferir que a técnica LIBS se mostrou satisfatória para a caracterização e calibração das medidas de resistência do cimento CPV. Esse plano de trabalho faz parte de uma colaboração científica entre o Laboratório de Óptica e Informação Quântica (LOIQ) do Instituto de Física da UFU, o Laboratório de Materiais de Construção Civil (LabMAT) da UFU e o Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Palavras-chave: Argamassa, Espectroscopia por emissão, LIBS, Ensaio a compressão, Resistência, Caracterização elementar, Correlação.

Abstract

In Brazil and around the world, the civil industry is a branch whose economic activity has a great influence on economic and environmental aspects. Much is invested in research aimed at controlling the quality of materials used in construction, such as mortar. In this context, this course conclusion work proposed to seek correlations, analyze and characterize mortars of different resistance classes through optical spectroscopy combined with mechanical resistance measurements. The techniques of Laser Induced Plasma Optical Emission Spectroscopy (LIBS) and compression testing were used. Samples were made with CPV and CPII-F32 cement, both with rupture ages of 1,3,7 and 28 days. The work developed was divided into four stages: (i) Preparation of samples; (ii) Compression test; (iii) Spectral measurements with the LIBS technique; (iv) Data processing and analysis. For the elemental analysis of the mortar, the results obtained showed a large presence of the Fe ion and elements characteristic of cement and aggregates, such as Si and Ca. The results obtained for the correlation of CPV cement were satisfactory, with a Pearson's R found of 0.91, demonstrating that there is a significant correlation. For CPII-F32 cement, Pearson's R did not show a good correlation, with a value of 0.73. With the results of this work, it is possible to verify that the LIBS technique proved to be satisfactory for characterization and calibration of CPV cement resistance measurements. This work plan is part of a scientific collaboration between the Laboratory of Optics and Quantum Information (LOIQ) of the Institute of Physics at UFU, the Laboratory of Civil Construction Materials (LabMAT) at UFU and the Department of Chemistry at the Federal University of São Paulo. Carlos (UFSCar).

Keywords: Mortar, Emission Spectroscopy, LIBS, Compression Test, Resistance, Elementary Characterization, Correlation.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	13
2.1 LIBS	13
2.2 Ensaio de resistência à compressão	17
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
3.1 Amostras.....	19
3.2 Moldagem dos Corpos-de-Prova – Preparo de Amostra	20
3.3 Ensaio de Resistência à Compressão.....	23
3.4 Medidas com a Técnica Óptica LIBS.....	24
4. RESULTADOS	30
4.1 Ensaio a compressão	30
4.2 Medidas Ópticas com a Técnica LIBS	31
4.2.1 Espectro e Identificação Elementar da Amostra	31
4.3 Correlação LIBS e Resistência	43
5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	46
6. REFERÊNCIAS.....	48

1. INTRODUÇÃO

A construção civil é um ramo industrial cuja atividade econômica se demonstra importante desde a antiguidade em todo o mundo. No Brasil, a construção civil representa 7% do Produto Interno Bruto (PIB), sendo considerada como o “motor econômico”, pela sua influência direta e indireta na economia brasileira [1,2]. Dentre os materiais mais utilizados, argamassas e concretos possuem um papel importante na construção de uma edificação, sendo aplicados com diferentes funcionalidades. Esses são constituídos essencialmente por cimento, agregados e água [3,4].

Dada à sua importância, o bom desempenho dos materiais cimentícios é de suma relevância para garantir uma boa construção, dessa forma, são atribuídas a eles características importantes como: trabalhabilidade, capacidade de absorver deformações, resistência mecânica e durabilidade [3]. Mediante a isto, existe um campo vasto de pesquisas que procuram melhorar cada vez mais sua resistência mecânica [5]. Devido ao impacto que o uso desses materiais causa no meio ambiente, principalmente pela emissão de dióxido de carbono (CO₂) oriunda da produção de cimento, muitas pesquisas desenvolvidas apresentam o uso de adições minerais em substituição ao clínquer para a sua composição [6,7]. Hoje, no mercado, são disponibilizados diferentes tipos de cimento Portland, com a incorporação de adições minerais, como fíler calcário, escória de alto-forno, pozolanas em diferentes teores, para obtenção de classes de resistência distintas [8].

A fim de minimizar a emissão de CO₂ da indústria cimentícia até 2050, espera-se que a redução da relação clínquer/ligante seja de 17,5% em nível mundial [9]. No Brasil, essa relação deverá ser reduzida de 0,67 para 0,52 [10]. A incorporação das adições minerais, benéfica em termos de impactos ambientais, pode alterar a resistência mecânica de argamassas e concretos. Outrossim, as construções voltadas para indústrias, estruturas de grande porte e até mesmo edificações que se encontram em ambientes destrutivos, como por exemplo, praias ou locais de mineração, estão sujeitas à grandes variações de carga, temperatura, e expostas a processos de intemperismo e corrosão. Todos estes fatores podem influenciar nas características físicas e químicas da matriz cimentícia e, conseqüentemente, comprometer as propriedades estruturais, como a resistência mecânica [11].

Nesse sentido, é importante entender como a composição dos cimentos pode impactar na resistência de argamassas e concretos, para isto, a análise elementar é um importante parâmetro para a avaliação e determinação composicional dos materiais. Investigar como essas condições podem interferir nas reações químicas, e como a concentração e presença de certos elementos na argamassa, se relaciona com características mecânicas, podem ajudar a fazer

previsões técnicas do comportamento das estruturas e evitar possíveis acidentes, como o colapso de uma construção.

A Espectroscopia óptica é uma técnica que permite estudar fundamentalmente a estrutura da matéria, através da radiação que é absorvida ou emitida pelas moléculas, pela interação com a luz [12]. Atualmente, é possível encontrar na literatura, abrangentes trabalhos que utilizam a espectroscopia óptica para pesquisas envolvendo matrizes cimentícias [13,14]. Entretanto, pouco se encontra com a aplicação da Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por laser (LIBS, acrônimo para Laser Induced Breakdown Spectroscopy).

A LIBS é uma técnica espectro-analítica, na qual um pulso da luz de uma fonte laser é focalizado diretamente na amostra, provocando a ablação e assim a emissão do espectro de energia dos elementos constituintes do material ablado. Devido às suas significativas vantagens, como: obtenção de dados precisos, trivialidade no manuseio das amostras, elevada frequência analítica e pelo seu método ser não destrutivo, o seu uso tem se tornado cada vez mais crescente nos últimos anos [15].

A técnica LIBS permite que as amostras sejam nos estados líquido, gasoso ou sólido, tendo como uma das características mais atraente, a possibilidade de uma análise direta, sem a necessidade de um prévio preparo da amostra. Correspondente a este fato, a sua aplicação in loco se torna uma grande vantagem para a sua utilização. Um grande exemplo, foi a utilização da técnica pela Agência Espacial Norte Americana (NASA), em que enviou para Marte um robô com o espectrômetro para poder fazer a análise do solo [16].

No cenário de pesquisas com a aplicação da LIBS com materiais da indústria civil, encontram-se trabalhos que buscam avaliar a presença do cloro na composição do concreto. A existência de íons de cloro, são uma das principais causas de corrosão do aço presente no concreto, levando a perda de resistência da estrutura. Deste modo, estudos utilizam a LIBS para quantificar o cloro presente no cimento [17,18].

Neste contexto, este trabalho de conclusão de curso, tem como objetivo principal fazer a identificação elementar dos principais constituintes de argamassas produzidas com cimentos distintos, bem como correlacionar medidas de resistência com medidas da técnica óptica LIBS. Mais especificamente, foram utilizados ensaios de argamassas produzidas em laboratório, com controle preciso dos constituintes. Para isto, os objetivos específicos como: (i) produção de amostras adequadas de diferentes composições e classes de dureza e resistência e (ii) realização de medidas experimentais LIBS e de resistência mecânica (Ensaio a compressão) para estudar e relacionar medidas ópticas com medidas mecânicas, foram desenvolvidas ao longo do trabalho.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 LIBS

A definição de matéria é baseada em conceitos físicos e químicos, sua constituição é formada por átomos, que através das ligações químicas, formam moléculas, que por sua vez, formam a estrutura da matéria. Na ciência de materiais, entender características como a composição e o arranjo atômico, é fundamental para o desenvolvimento de tecnologias e síntese de novos materiais [19]. O estudo dessas características permite conhecer propriedades fundamentais como: as elétricas, magnéticas, ópticas e químicas, o que possibilita a investigação dos fenômenos que ocorrem em diferentes materiais.

Um átomo é formado por um núcleo, que possui carga positiva, e a eletrosfera, formada por elétrons carregados negativamente. O seu estado neutro é quando a soma da carga do núcleo é igual a soma da carga dos elétrons. A estrutura atômica, é entendida através de conceitos da mecânica quântica, a equação de Schroedinger descreve fundamentalmente o comportamento de uma partícula, como o elétron, em função do tempo. De forma geral, ela é dada pela equação Eq. (2.1), onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano, $|\psi(\vec{r}, t)\rangle$ a função de onda do elétron e \hbar a constante de planck [20].

$$\hat{H}|\psi(\vec{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\vec{r}, t)\rangle \quad \text{Eq. (2.1)}$$

Além do mais, de acordo com a teoria da mecânica quântica, em um átomo, os elétrons são discretizados em diferentes níveis de energias, estando em estados estacionários. No entanto, os elétrons podem realizar transições de um nível E para outro nível permitido de energia diferente E' , tendo uma variação de energia $\Delta E = E' - E$. Essa variação de energia pode ser fornecida ao elétron (no caso de uma excitação para nível superior, ou seja $E' > E$) ou pode ser liberada pelo elétron no sistema átomo + meio ambiente (no caso de uma mudança de nível que $E' < E$). Uma das formas possíveis dessa energia de transição entre níveis é a energia de ondas eletromagnéticas, cuja a frequência de oscilação é dada por:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \quad \text{Eq. (2.2)}$$

A radiação, quando emitida, pode ser observada como um espectro, que consiste em uma sequência de picos (linhas espectrais) bem definidos em determinadas regiões de energia

ΔE . Tomando como exemplo o átomo de hidrogênio, a Figura 2.1 ilustra o diagrama dos níveis de energia da transição eletrônica [21].

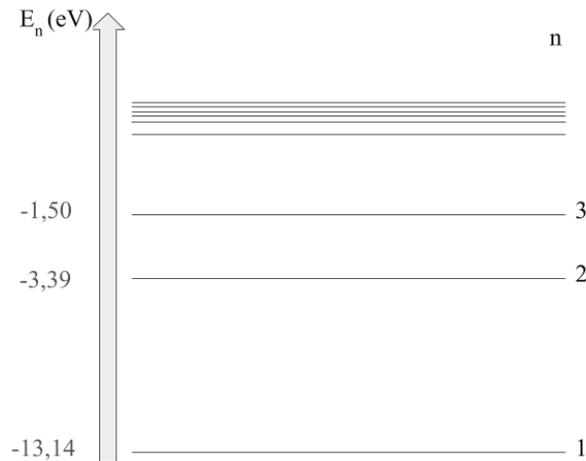


Figura 2.1– Imagem Ilustrativa do Diagrama de níveis de energia do átomo de Hidrogênio. Fonte: Autora

O estudo desses espectros constitui o que chamamos de espectroscopia, que é um campo da ciência que investiga a interação da luz (emissão ou absorção) com a matéria. Essa interação pode ser estudada através de técnicas diferentes, como: a espectroscopia atômica, molecular, de infravermelho, de fluorescência, dentre outras. Cada técnica permite analisar propriedades diferentes do material, como a caracterização elementar da amostra, a estrutura molecular e ligações químicas [12]. A Figura 2.2 ilustra um exemplo de espectro molecular da composição do sol, nela é indicado os picos referentes as moléculas de oxigênio, água e gás carbono.

O espectro de cada material é formado pela maneira que sua estrutura atômica interage com a radiação eletromagnética, o que resulta em padrões específicos de absorção, emissão ou dispersão para cada substância e elemento atômico. Esses padrões formam um espectro único, o que significa que absorve energia em comprimentos de onda específicos, correspondentes às transições de energia permitidas para os elétrons nos estados quânticos dos átomos ou moléculas.

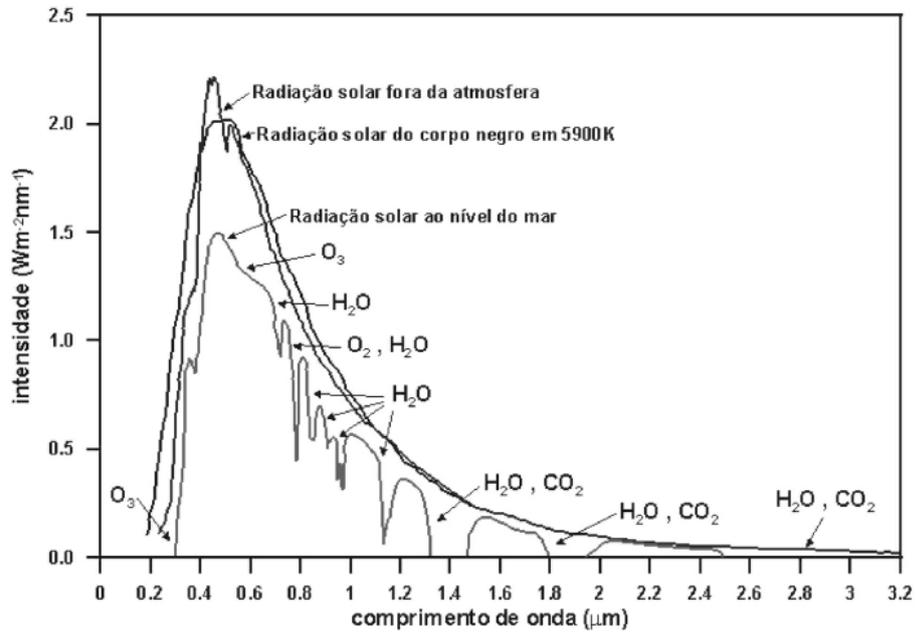


Figura 2.2- Imagem Ilustrativa das curvas do espectro de emissão de radiação pelo Sol. Fonte [22]

A espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS do inglês *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) é uma técnica de espectroscopia atômica que utiliza um laser focalizado para fazer a ablação do material e assim, gerar um estado de plasma. A LIBS utiliza lasers pulsados para a excitação atômica da amostra, um laser pulsado é um tipo de laser que emite vários picos em um certo intervalo de tempo, na ordem de nano, femto, pico e microssegundos. Dessa forma, quando um laser pulsado com alta fluência (energia por área da amostra) atinge a superfície de uma amostra sólida, há uma rápida vaporização da superfície, que conseqüentemente, forma uma pluma de plasma [23].

O plasma é um estado da matéria que se dá pela ionização das moléculas do material, onde elétrons são retirados dos átomos, resultando em íons positivos e elétrons livres. Essa ionização decorre da grande quantidade de energia recebida pelo o sistema, elevando assim a agitação térmica, fazendo com que o elétron ganhe energia o suficiente para realizar saltos quânticos, criando assim um gás ionizado [24].

De forma sucinta, na técnica LIBS, um laser pulsado irá atingir a amostra, essa interação do laser com a superfície do material irá exercer uma alta pressão e, conseqüentemente, levará à vaporização de parte da amostra. A vaporização fará com que seja expelido uma pequena quantidade do material (ablação), formando uma pluma de plasma de alta temperatura, superior a 50.000 K. A temperatura do plasma possui um tempo de duração na ordem de milissegundo,

desta forma, após o início do seu resfriamento, os elétrons excitados irão perder energia cinética e consequentemente, retornar para o nível mais baixo de energia – processo chamado de recombinação. No caso da LIBS, as transições observadas são aquelas por emissão atômica, ou seja, a detecção será feita através da energia emitida pelos íons e elétrons, em função disto, haverá a emissão de sinais elétricos que serão transmitidos para um detector, resultando em um espectro. Os comprimentos frequentes detectados pela LIBS estão na faixa de 190 nm a 850nm [25].

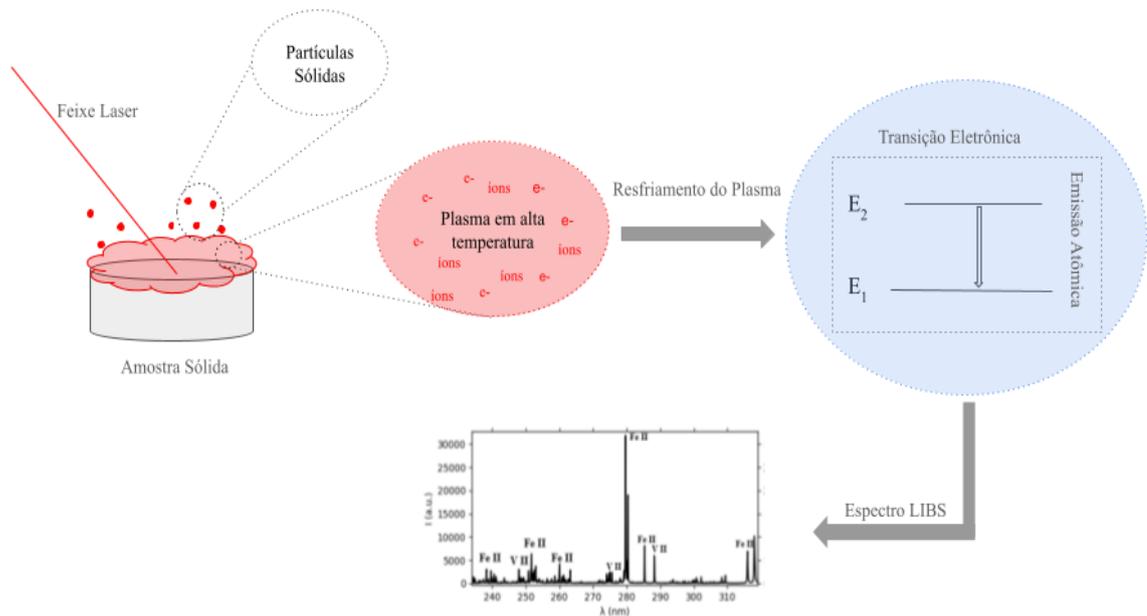


Figura 2.3 - Ilustração da esquematização da Técnica LIBS. Fonte: Autora

Na próxima seção, será apresentado de forma mais detalhada, a descrição dos equipamentos LIBS, nela será descrito o procedimento realizado neste trabalho para a detecção dos espectros das amostras de argamassa.

2.2 Ensaio de resistência à compressão

O estudo das características mecânicas, previsão de desempenho em campo e propriedades específicas dos materiais, é determinado através de variados tipos de ensaios mecânicos. A garantia da qualidade de uma obra se dá pelo aproveitamento efetivo de todas as funcionalidades daquele material, dessa forma, conhecendo bem as características específicas, é possível controlar as suas propriedades, evitando possíveis patologias e desperdício de materiais [26].

A resistência dos materiais é o estudo das relações das cargas internas e externas quando um corpo deformável está sujeito a uma tensão [27]. Dessa forma, é possível determinar a tensão máxima aplicada que a amostra suporta sem se deformar. No caso da argamassa, os ensaios mais comuns para obter a resistência são através de ensaios a tração e compressão [28].

Durante o ensaio de resistência, o corpo de prova será submetido a uma compressão uniaxial, que irá fazer com que haja a deformação da argamassa, ocasionando no rompimento da matriz cimentícia. Com a progressão da tensão aplicada, são formadas fissuras que crescem progressivamente e se agrupam, formando uma superfície de ruptura com ângulos de cerca de 20° a 30° em função da direção da carga. Esse comportamento resulta em uma curva denominada como curva tensão-deformação, a qual descreve o comportamento da deformação em função da tensão da argamassa (Veja Figura 2.4 - b). A formação de fissuras no material é resultante dos esforços aplicados sobre ele, a observação do comportamento, evolução e características das fissuras formadas, fornecem informações significativas sobre as propriedades do material em questão [27] (Veja Figura 2.4 - a).

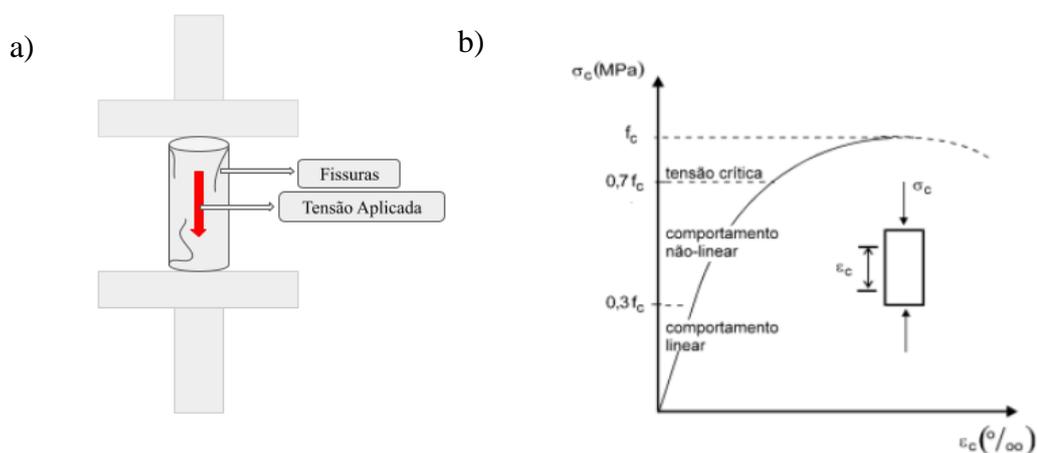


Figura 2.4 – Imagem Ilustrativa da tensão aplicada e formação de fissuras no corpo-de-prova. Fonte: ABNT- NBR-8522.

No início da aplicação da tensão, fissuras microscópicas podem começar a se formar, indicando o início da deformação, entretanto, essas pequenas aberturas não ocorrem na matriz da argamassa. Sendo assim, é assumido que a propagação da formação de fissuras é estável, uma vez que a força (tensão) aplicada é constante, o que não produzirá mais o processo de fissuração. Neste ponto, o comportamento da deformação se mostra linear-elástico, como previsto pela lei de Hooke, Eq. (2.3)

$$\vec{F} = -k\vec{x} \quad \text{Eq. (2.3)}$$

onde \vec{F} é a força aplicada na argamassa, k é a constante elástica da argamassa e \vec{x} é o comprimento da deformação gerada na argamassa.

À medida que a carga continua a aumentar, as fissuras podem se expandir e se tornar cada vez mais instáveis. Com o aumento da energia interna do sistema, ocorre a superação da energia necessária para resistir a formação de fissuras, resultando assim, em um aumento rápido na velocidade de formação de falhas do material. Neste ponto, o sistema é considerado instável e a tensão aplicada é denominada como tensão crítica. Ao atingir este ponto máximo de tensão, o corpo-de-prova pode vir a colapsar, em uma ruptura acentuada, considerada como o rompimento da argamassa. Dessa forma, é obtido o valor da resistência para cada idade de ruptura. A Eq. (2.4) calcula a força de resistência (F_c), dada pela força de ruptura (F) dividida pela área nominal do corpo-de-prova.

$$F_c = \frac{F}{A} \quad \text{Eq. (2.4)}$$

Ademais, o valor da resistência da argamassa, não depende somente da resposta do corpo de prova à tensão aplicada, mas também à combinação dos fatores que influenciam na porosidade da matriz cimentícia. A porosidade do material possui uma relação exponencial com a resistência, descrita pela Eq. (2.5), e um dos fatores mais importantes que pode afetá-la é a relação água/cimento.

$$S = S_0 e^{-kp} \quad \text{Eq. (2.5)}$$

onde S é a resistência do material com uma determinada porosidade p , S_0 é a resistência intrínseca sob porosidade zero e k uma constante.

A porosidade da argamassa é determinada pelo grau de hidratação do cimento, em função de uma certa relação água/cimento. Dessa forma, a água em excesso na mistura pode gerar espaços vazios em forma de poros após a evaporação da água presente no material. Esses espaços vazios formam poros irregulares em todo o material, o que aumenta o volume de ar no sistema, e conseqüentemente, diminui a resistência da argamassa [29].

A propriedade dos agregados, adicionado à mistura água/cimento, podem afetar a resistência em diferentes graus. As suas características, como a forma, granulometria e qualidade, podem influenciar na resistência quando há uma influência na consistência da pasta formada. Isso se deve a interação química entre os agregados e cimento, além da influência dos intemperismos do ambiente. Estudos mostraram que, para uma mistura com um agregado mais rugoso, a argamassa apresentará maior resistência, em comparação com um agregado que se tornou mais liso devido ao intemperismo natural. Além do mais, na literatura existem diversos artigos sobre a influência de agregados com composições químicas diferentes, que podem afetar na resistência da argamassa [30,31].

Com isto, a relação da composição química e características físicas dos materiais da argamassa contribuem de forma significativa nos resultados de resistência. Para garantir que a relação entre os componentes seja adequada para determinada aplicação, é calculado o traço do cimento. O traço é processo de dosagem que irá definir a proporção de cada material da argamassa, a sua especificação pode ser em massa (kg), volume (m³) ou em peso (N) [27].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Amostras

As argamassas são o produto de uma mistura homogênea de materiais ligantes, com agregados e água. Os materiais ligantes (cimento, gesso, cal ou outros materiais), são responsáveis por fazer a liga entre seus constituintes. Essa liga, com o tempo, irá caracterizar as propriedades químicas, além de garantir que a argamassa tenha a consistência adequada para sua aplicação específica na construção civil [31]. Os agregados (como areia), por sua vez, têm grande influência no comportamento físico da argamassa. O desempenho e a funcionalidade das argamassas dependerão das características físicas como: granulometria, dureza, forma dos grãos e porosidade. Essas características irão afetar em várias finalidades, como: trabalhabilidade, resistência, durabilidade e aparência [3].

Dessa forma, a mistura dos materiais ligantes com água e agregados, formará uma pasta que, ao passar do tempo, irá endurecer e adquirir propriedades químicas e físicas para tornar-se um material com desempenhos estruturais. Esse desempenho irá depender da classe do cimento utilizado, da idade de ruptura, da relação cimento e água, e da quantidade e tipos de agregados utilizados.

Atualmente no mercado, existem diferentes tipos de cimentos que são classificados pelas suas composições e resistência. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), reconhece 11 tipos de cimentos, no qual, o mais utilizado é o Portland.

As amostras de argamassa utilizadas neste trabalho, foram confeccionadas com a mistura de dois diferentes tipos de cimento: CPV e CP II-F32, e como agregado, areia, em diferentes granularidades. O cimento CPV (Cimento Portland de alta resistência inicial), é tipo uma variação de cimento Portland, sua composição é feita a partir da moagem do clínquer, que é produzido com a adição de calcário e argila. A diferente dosagem desses minerais, em relação aos demais tipos de cimento, caracteriza o cimento CPV como um Portland de alta resistência inicial. Já o cimento CP II-F32 (Cimento Portland composto com Fíler), diferentemente de outras classes cimentícias, tem incorporado em sua composição o Fíler, obtido através da moagem do calcário. Sua principal característica é possuir granulometria fina, o que viabiliza seu uso em aplicações de uso geral, salvo a exceção para meios mais agressivos, como tanques industriais, indústrias químicas, armazém de fertilizantes e áreas que entram em contato com água do mar [32].

3.2 Moldagem dos Corpos-de-Prova – Preparo de Amostra

Toda a moldagem dos corpos-de-prova, foi feita seguindo a ABNT NBR 7215:2019. Essa norma estabelece os requisitos e procedimentos para o cimento Portland. Os materiais utilizados para a composição da argamassa, foram: água filtrada, cimentos CPV e CP II-F32 e areia normal: fina, grossa, média grossa e média fina.

A quantidade utilizada de cada componente (seguindo ABNT NBR 7215:2019) está descrita na Tabela 3.1

Tabela 3.1- Quantidade, em gramas, de todos os materiais utilizados no preparo das argamassas. Os erros apresentados são extraídos da norma ABNT NBR 7215:2019

Material	Quantidade em massa para a argamassa (g)
Água	300,0 ± 0,2
Cimentos (CPV e CP II-F32)	624,0 ± 0,4
Areia Grossa	468,0 ± 0,3
Areia Fina	468,0 ± 0,3
Areia média grossa	468,0 ± 0,3
Areia média fina	468,0 ± 0,3

Com cada material pesado e separado, a próxima etapa realizada foi a mistura através de um misturador mecânico. Essa mistura deve ser feita adicionando primeiramente toda a quantidade de água (300 ± 0,2 g) na cuba. Em seguida, a adição do cimento é feita durante 30 s com o misturador em velocidade baixa, o cronômetro é acionado imediatamente no primeiro contato do cimento com a água. Continuadamente, a areia (mistura da areia grossa, fina, média fina e média grossa), foi adicionada de forma gradual durante 30 s. Após a adição completa da areia, o misturador, ininterruptamente, foi ajustado para a velocidade alta e o processo continuou por 30s. Após esse tempo, o misturador foi desligado por 90 s, nos 30 s foi feita a tiragem da argamassa nas paredes das cubas, e, nos próximos 60 s, a argamassa foi deixada em repouso. Em seguida, o misturador foi ligado novamente em velocidade alta por mais 60 s,

Figura 3.1

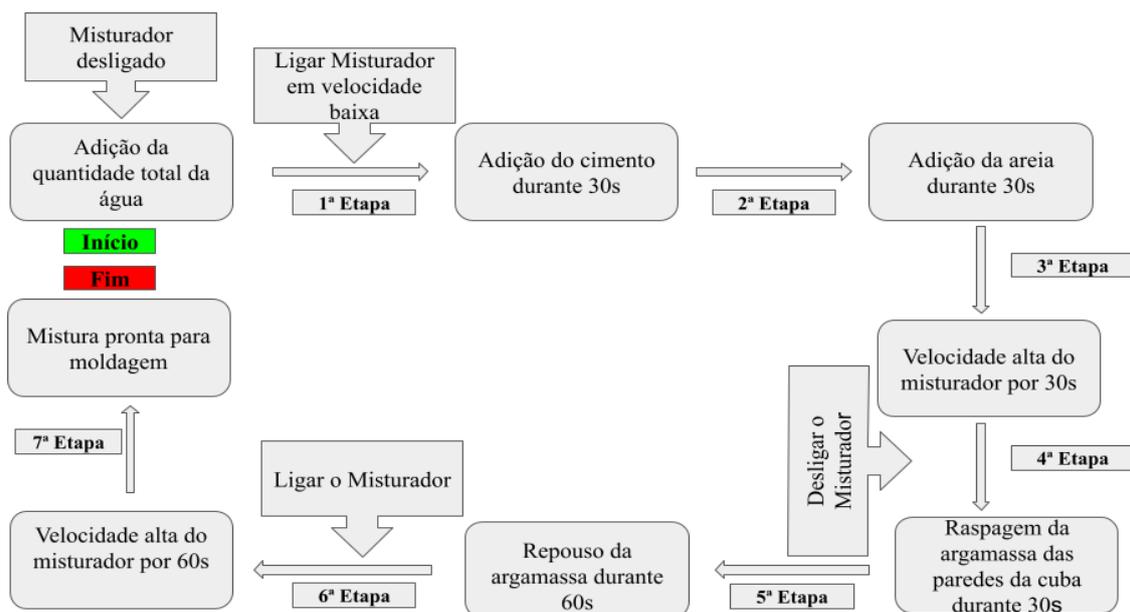


Figura 3.1 - Esquematisação das etapas de mistura da argamassa utilizando um misturador mecânico. Fonte: Autora

Com a mistura pronta, foi iniciada imediatamente a etapa de moldagem dos corpos-de-prova, como previsto na norma. Para a moldagem, foram utilizados moldes de cilindros com dimensões de diâmetro interno ($50,0 \pm 0,5$) mm e altura: ($100 \pm 0,5$) mm. Utilizando uma espátula, a argamassa foi retirada da cuba e adicionada ao molde 4 camadas por vez, a cada 4 camadas, eram deferidas 30 golpes e assim sucessivamente até completar o molde.



Figura 3.2 Molde utilizado para corpos-de-prova da argamassa. Fonte: Autora

Feito isto, os moldes foram levados para uma câmara úmida e permaneceram nela durante 24h. Após esse tempo, foram desenformados, identificados e colocados de forma imersa, em um tanque de água saturada com cal (não há especificações na norma da concentração de cal em função do volume, o controle deve ser feito de forma que o pH da água esteja entre 12,6 e 13,5). As amostras permaneceram nesse tanque até o momento da sua ruptura.

Foram feitas moldagens de 4 corpos-de-prova para cada idade de ruptura, para as diferentes classes de cimento, com o total de 32 corpos-de-prova de 8 amostras diferentes. As idades de ruptura foram de 1, 3, 7, e 28 dias, como mostra a Tabela 3.2

Tabela 3.2 - Corpos-de-prova para diferentes idades de ruptura e classes de cimento.

Idade (Dias)	Tipos de Cimento	
	CPV	CP II-F32
1	4 corpos-de-prova	4 corpos-de-prova
3	4 corpos-de-prova	4 corpos-de-prova
7	4 corpos-de-prova	4 corpos-de-prova
28	4 corpos-de-prova	4 corpos-de-prova

Cada amostra foi nomeada com índices, o primeiro número indica a amostra e o segundo número, indica a sua réplica (veja Tabela 3.3). Para as medidas com a técnica LIBS, as amostras de argamassa foram cortadas em cilindros de 50 mm de diâmetro e 20 mm de altura. Após a idade de ruptura específica para cada uma, todas foram submetidas a imersão em álcool até o dia das medidas ópticas. Esse procedimento foi realizado para a retardação da cura da argamassa, de forma que seja garantida as condições das amostras durante as medidas LIBS, às condições presentes durante os ensaios à compressão. Após a retirada das amostras do álcool, elas foram embaladas a vácuo e guardadas em local apropriado.

Tabela 3.3 - Corpos-de-prova para diferentes idades de ruptura e

Idade (Dias)	Tipos de Cimento	
	CPV	CP II-F32
1	a00=a01	a40=a41
3	a10=a11	a50=a51
7	a20=a21	a60=a61
28	a30=a31	a70=a71

3.3 Ensaio de Resistência à Compressão

Após atingir a idade de ruptura específica, mostrada na Tabela 3.2, para cada amostra, foi feito o ensaio de resistência à compressão. Nesta etapa, o corpo-de-prova foi posicionado entre duas placas da máquina e submetido a uma força, que tende reduzir o seu volume. É importante certificar que o corpo-de-prova esteja posicionado de forma correta e estável no equipamento, para garantir que toda força feita, seja ao longo do eixo longitudinal.

O ensaio foi feito em uma máquina hidráulica universal, em que é aplicada uma força de forma gradual e linear no corpo-de-prova. A taxa de aplicação da carga é mantida constante e controlada, de forma que variações não influenciam e atrapalham os resultados das medidas. Durante o teste, foram registradas duas grandezas principais: a carga aplicada na amostra e a deformação resultante. A carga medida no laboratório, foi em unidade de quilogramas-força (kgf), enquanto a deformação foi expressa em relação a uma porcentagem da deformação unitária.

Os dados resultantes do ensaio de compressão foram registrados em um software, que traça uma curva da força aplicada em função da deformação do corpo-de-prova. A força para de ser aplicada e o ensaio é finalizado quando a amostra atinge a sua resistência máxima

suportada. É possível observar a deformação e a ruptura da amostra quando atingida a sua capacidade máxima.

Todo o ensaio foi seguido pela a norma ABNT NBR 16697:2019, a partir dela, é possível obter as previsões da resistência máxima que cada tipo de cimento deve atingir para cada idade de ruptura.

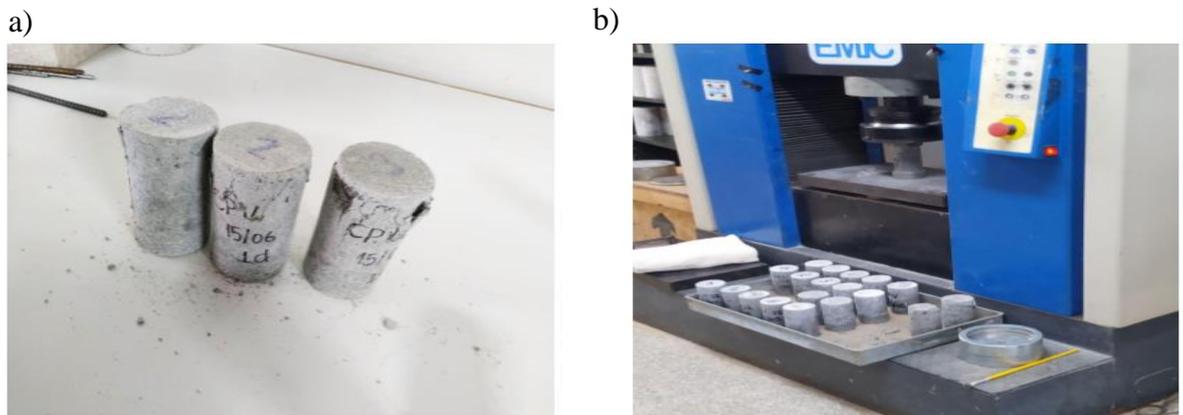


Figura 3.3 – a) Corpos-de-prova colapsados após o rompimento. b) Corpo-de-prova sendo rompido na máquina hidráulica universal. Fonte: Autora

3.4 Medidas com a Técnica Óptica LIBS

Como mencionado no capítulo 2 (Fundamentos Teóricos), a espectroscopia LIBS é uma técnica que utiliza um laser pulsado com alta fluência para vaporizar e ionizar amostras de materiais (gasosas, líquidas ou sólidas), gerando um plasma. Esse plasma emite radiação característica quando os átomos e íons excitados retornam ao estado fundamental, essa radiação forma o espectro e é então analisado para identificar os elementos presentes na amostra e em determinados casos, encontrar suas concentrações [18].

O entendimento do funcionamento da instrumentação LIBS é essencial para a implementação da técnica. Cada componente do setup desempenha um papel importante na obtenção de resultados, tornando-a uma ferramenta para uma variedade de aplicações analíticas em diversos campos. O conjunto experimental LIBS é formado por: (i) Um laser Q-switching; (ii) um conjunto óptico para focalização e coleta da luz emitida pelo plasma; (iii) cabos ópticos; (iv) uma unidade de detecção; e um (v) computador. A figura 3.4 ilustra como a montagem dos componentes da LIBS é disposta.

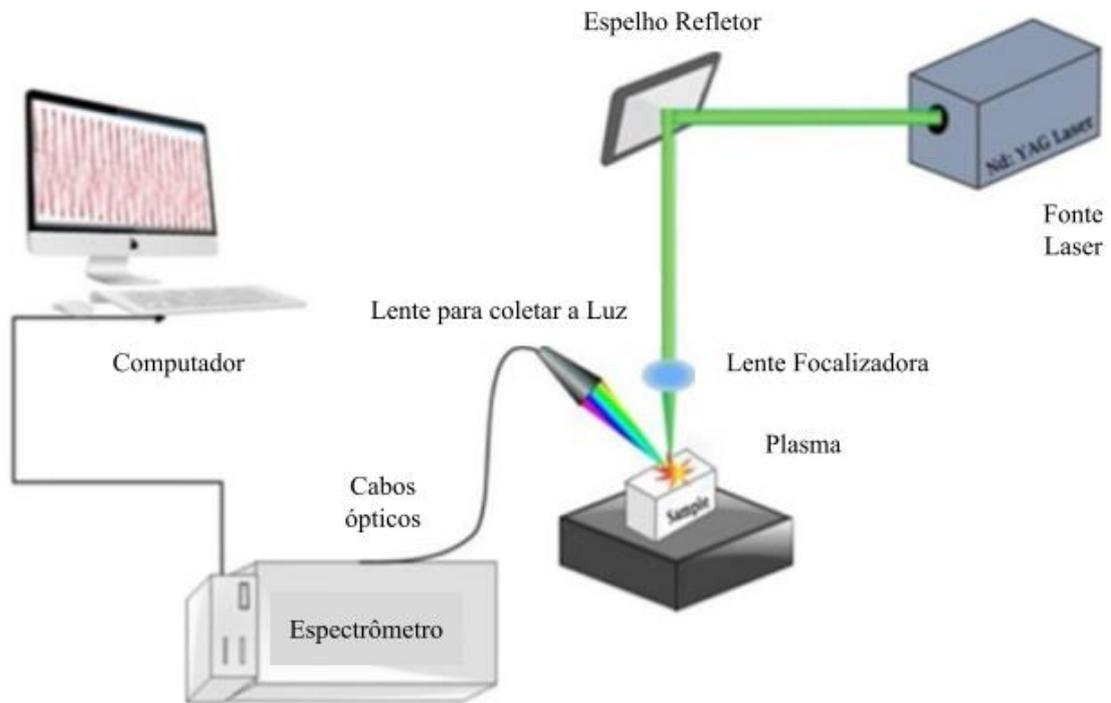


Figura 3.4- Representação esquemática do setup experimental da técnica LIBS. Fonte: [33]

Uma atenção especial é dada ao comprimento de onda (energia) do laser em operação e ao conjunto de lentes e espelhos integrados ao sistema com a finalidade de garantir a precisão e eficiência na interação entre o laser e a amostra. A configuração das lentes e dos espelhos, irá garantir uma focalização da luz laser suficiente para gerar a ruptura da amostra e iniciar o processo de formação do plasma. Os cabos ópticos têm a função de transportar a luz do plasma até o espectrômetro, garantindo a coleta da radiação emitida pelos elementos presentes na amostra. Para a utilização dos cabos ópticos, é preciso ter uma lente que irá focalizar a luz até o cabo de coleta, assim, irá ajudar a reduzir o ruído e a interferência durante a transmissão do sinal de luz, garantindo a integridade dos dados espectrais obtidos durante as medidas LIBS. Por fim, a unidade de detecção (espectrômetros) é responsável por separar as componentes espectrais da luz coletada e enviar os dados para o computador, que os organiza e os armazena para análise dos espectros gerados.

As medidas LIBS foram realizadas com um laser de Nd:YAG em 1064 nm no equipamento da fabricante Applied Spectra, modelo J200, pertencente ao laboratório GAIA do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) (veja a Figura 3.5).

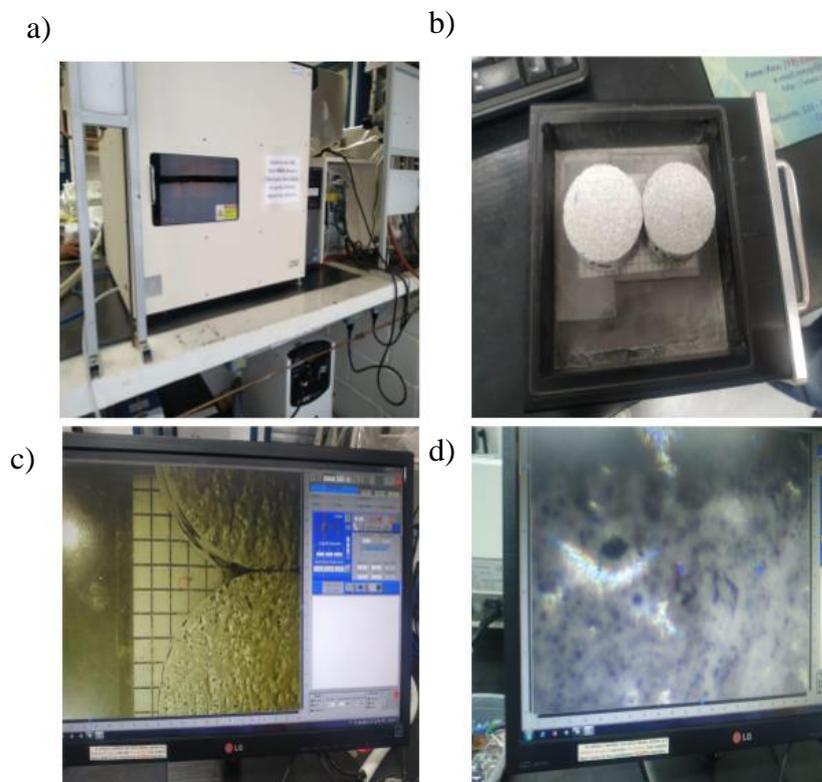


Figura 3.5- a) Equipamento LIBS utilizado; b) Amostras sendo posicionadas para a realização das medidas; c) Amostra sendo vista pela câmera dentro do Equipamento LIBS; d) Zoom e focalização na melhor região da amostra. Fonte: Autora

Com as amostras devidamente posicionadas dentro do porta-amostra, após uma otimização das condições experimentais, os parâmetros foram ajustados de acordo com a Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Configuração e otimização dos parâmetros para as medidas LIBS

Configuração dos Parâmetros das Medidas	
Varredura do Laser	0,5 mm/s
Potência	80 mJ
Spot Size	100 μm
Delay Time	0,5 μs

Com o alinhamento e a focalização do zoom, é então selecionado os pontos de início e fim dos pulsos do laser. A Figura 3.6 ilustra o posicionamento do laser e seu caminho percorrido em cada amostra.

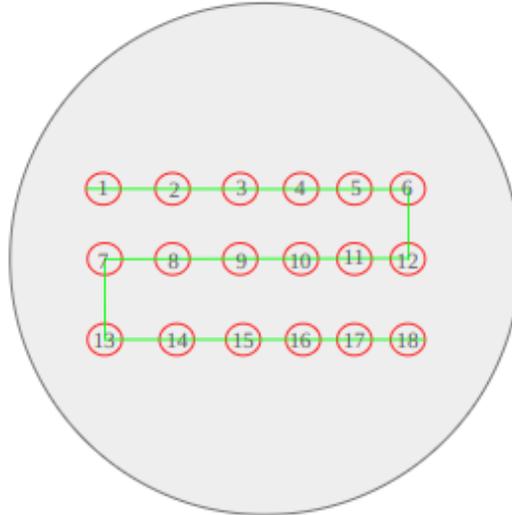


Figura 3.6- Ilustração do caminho percorrido do laser (em verde) e os pontos onde foram feitos os tiros de laser (em vermelho) em uma determinada região da amostra. Fonte: Autora

Após o término dos tiros de laser, o software do computador ligado a LIBS, gera um espectro da amostra em que está sendo feita a medida (Figura 3.7). Os dados de cada espectro foram obtidos em arquivos .txt que continham 18 colunas e 12286 linhas. Toda a análise dos dados fora feita através de rotinas desenvolvidas por Python, utilizando bibliotecas como Numpy, Scipy, Pandas e Matplotlib.

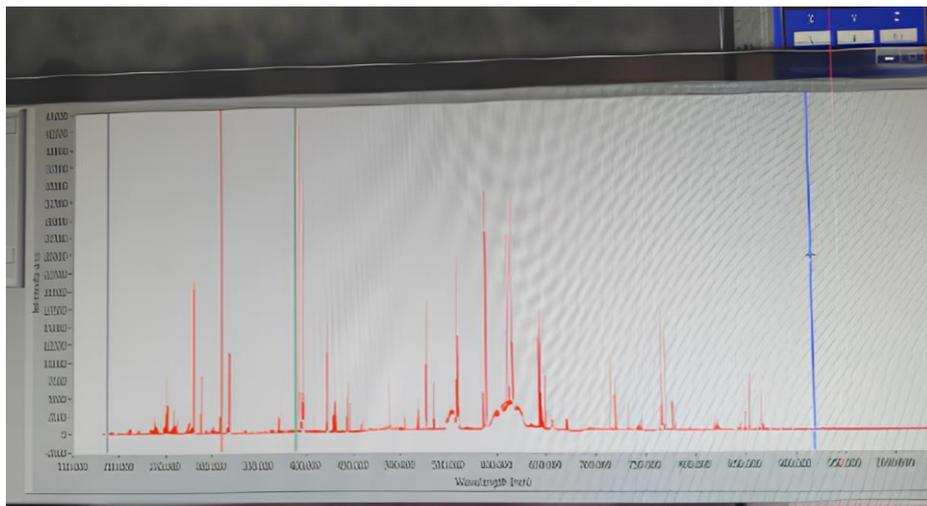


Figura 3.7 – Espectro fornecido pelo software do equipamento LIBS logo após a medida de uma amostra. Fonte: Autora.

Na próxima seção, serão apresentados os resultados obtidos para as medidas de resistência e da técnica LIBS.

4. RESULTADOS

4.1 Ensaio a compressão

Na tabela 4.1, são apresentados os resultados obtidos no ensaio a compressão para as amostras com diferentes idades (veja Tabela 3.3). Na Figura 4.1, é apresentado graficamente os valores da resistência em função das idades de rupturas em dias.

Tabela 4.1 - Tabela com os valores da resistência obtidas no ensaio a compressão para cada amostra

Valores da resistência à compressão (kgf) \pm 0,01							
A00	A10	A20	A30	A40	A50	A60	A70
3021,37	3295,39	5049,44	6525,87	814,44	1952,35	2494,97	3562,19
3015,96	2422,87	5276,5	6922,47	796,81	1912,69	2500,38	3587,43
2390,42	2421,06	5175,63	6260,87	782,38	1975,79	2678,85	3371,10
2570,69	2613,95	5296,41	5972,44	822,04	1986,61	2651,81	3306,20

Esse resultado expressa, a tensão máxima que a argamassa é capaz de resistir a uma determinada força aplicada, antes de colapsar. A determinação da qualidade dos valores obtidos, são regulamentadas pela ABNT.

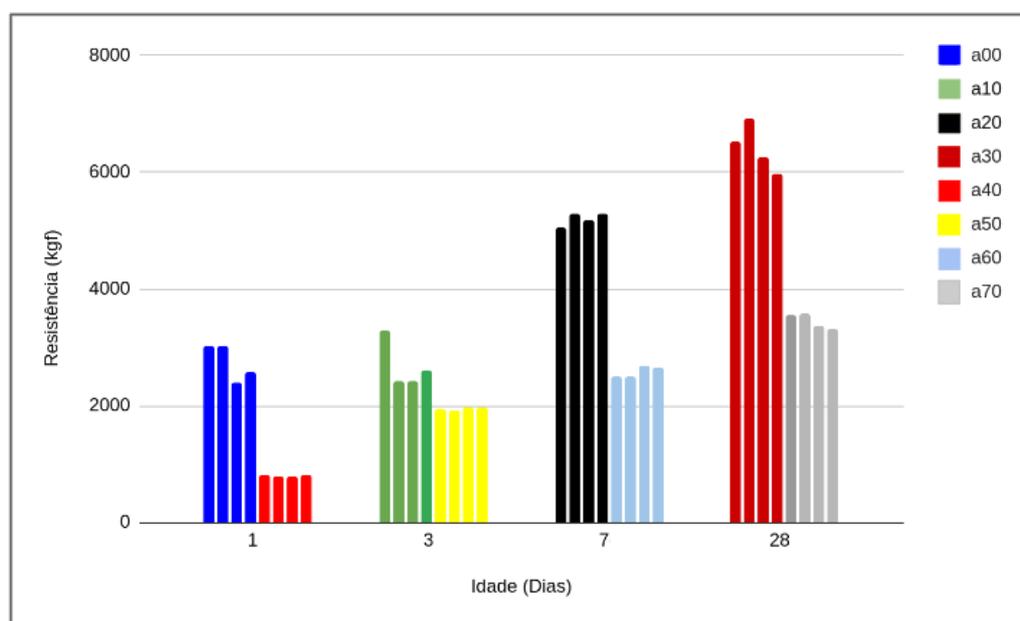


Figura 4.1 – Gráfico de barras da Resistência (kgf) em função das idades (dias).

As medidas de resistência, são um dos parâmetros mais importantes para o dimensionamento e inspeccionamento de estruturas. A partir dela, é possível fazer o controle da estabilidade e segurança estrutural. Entretanto, é importante ressaltar, que apesar de buscarmos uma relação entre as medidas do ensaio com as medidas LIBS, a discussão dos valores obtidos em comparação com os resultados esperados, não são relevantes neste trabalho. Para esta discussão, deveria ser considerado outros fatores que influenciam nas medidas, como por exemplo, a relação da porosidade, da fração de resíduos, condições de preparo e realização dos ensaios. Dessa forma, a análise dos resultados obtidos foi focada em buscar uma relação entre as medidas, sem se preocupar, neste instante, com as variabilidades da amostra.

Na próxima seção, apresentaremos os resultados experimentais da técnica de espectroscopia óptica LIBS, nela serão evidenciados os espectros e a identificação elementar de cada amostra.

4.2 Medidas Ópticas com a Técnica LIBS

4.2.1 Espectro e Identificação Elementar da Amostra

A análise feita dos resultados obtidos das medidas LIBS, foram através de rotinas desenvolvidas em Python. As Figuras 4.2 e 4.3 ilustram os espectros obtidos para cada uma das amostras. É possível notar uma grande quantidade de linhas espectrais exibindo cores distintas, as quais estão sobrepostas umas sobre as outras. Isto decorre do fato de que para cada amostra, foram adquiridos 18 espectros correspondentes a cada ponto de medição do laser LIBS.

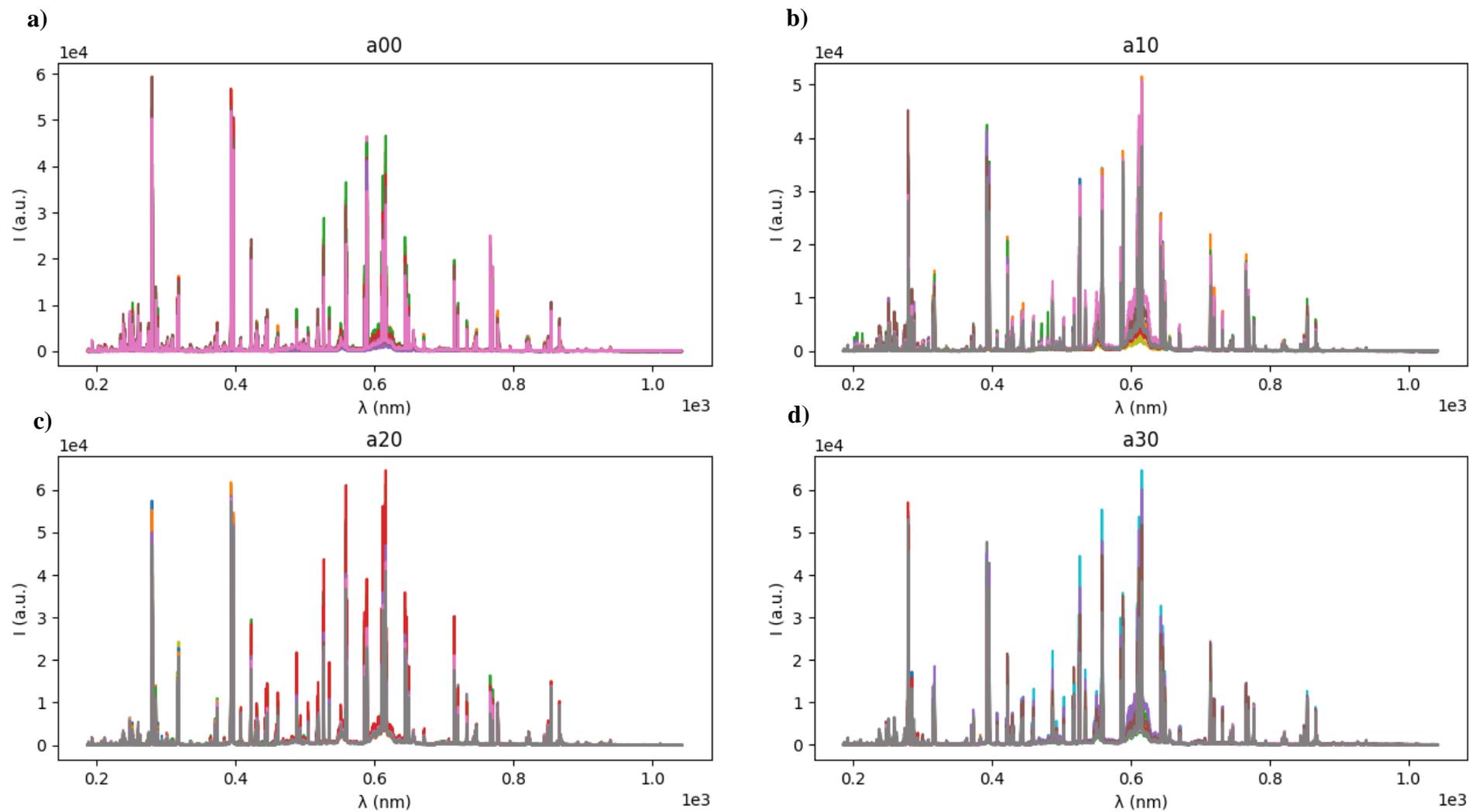


Figura 4.2 - Espectros das amostras a00, a10, a20 e a30. Para cada amostra, é contido 18 espectros sobrepostos, representado com cores diferentes.

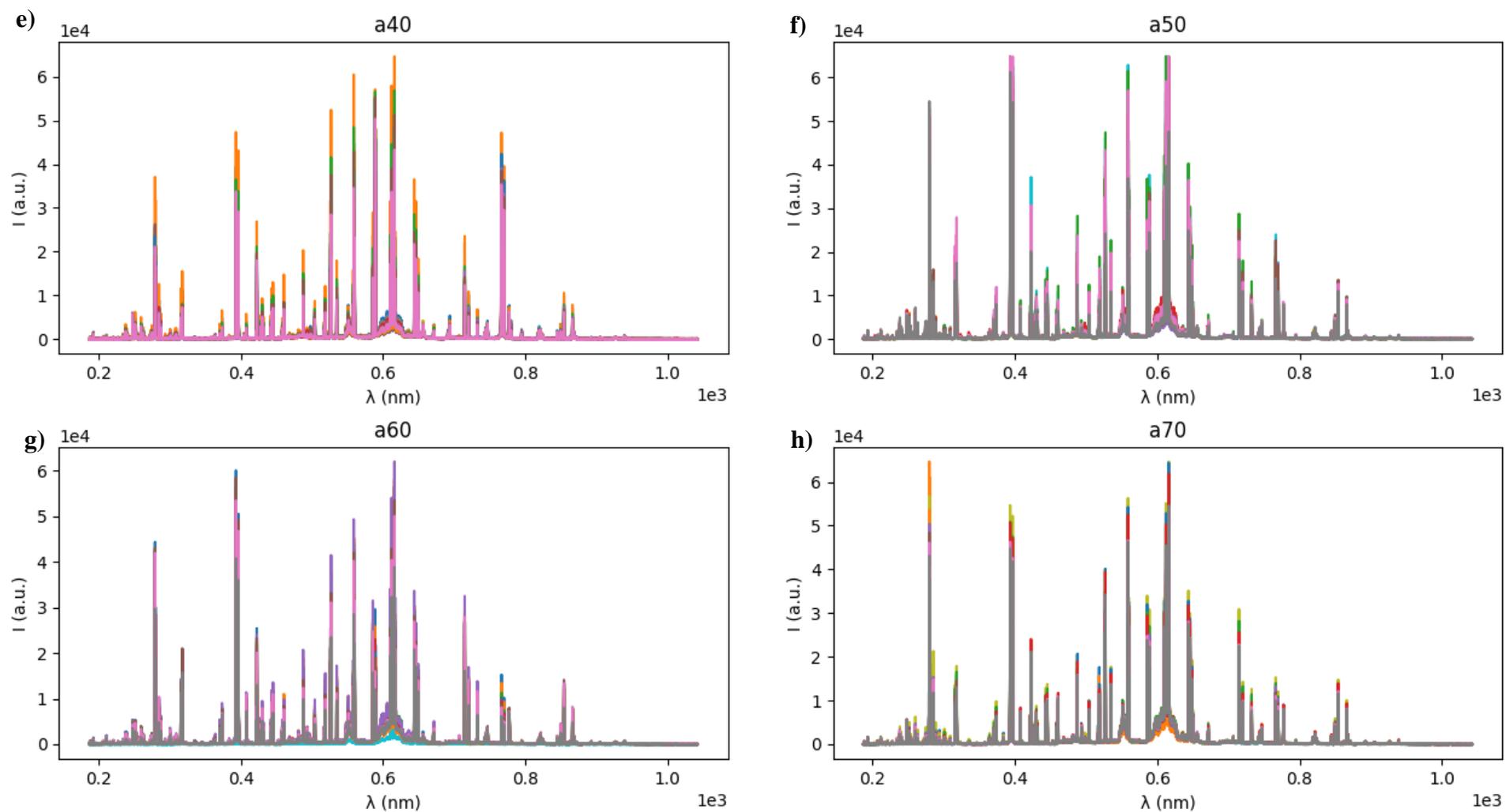


Figura 4.3 - Espectros das amostras a40, a50, a60 e a70. Espectros das amostras a00, a10, a20 e a30. Para cada amostra, é contido 18 espectros sobrepostos, representado com cores diferentes.

A partir desses espectros realizamos um estudo para identificação e remoção de outliers, ou seja, espectros que por algum erro experimental não foram capturados de forma correta e, conseqüentemente, não apresentam informação confiável sobre a amostra. A identificação foi feita utilizando técnica da soma espectral e a remoção foi efetuada em espectros com desvio padrão maior que 30%. Após a remoção de alguns outliers, foi calculada a média espectral para cada amostra, como mostra a Figura 4.4.

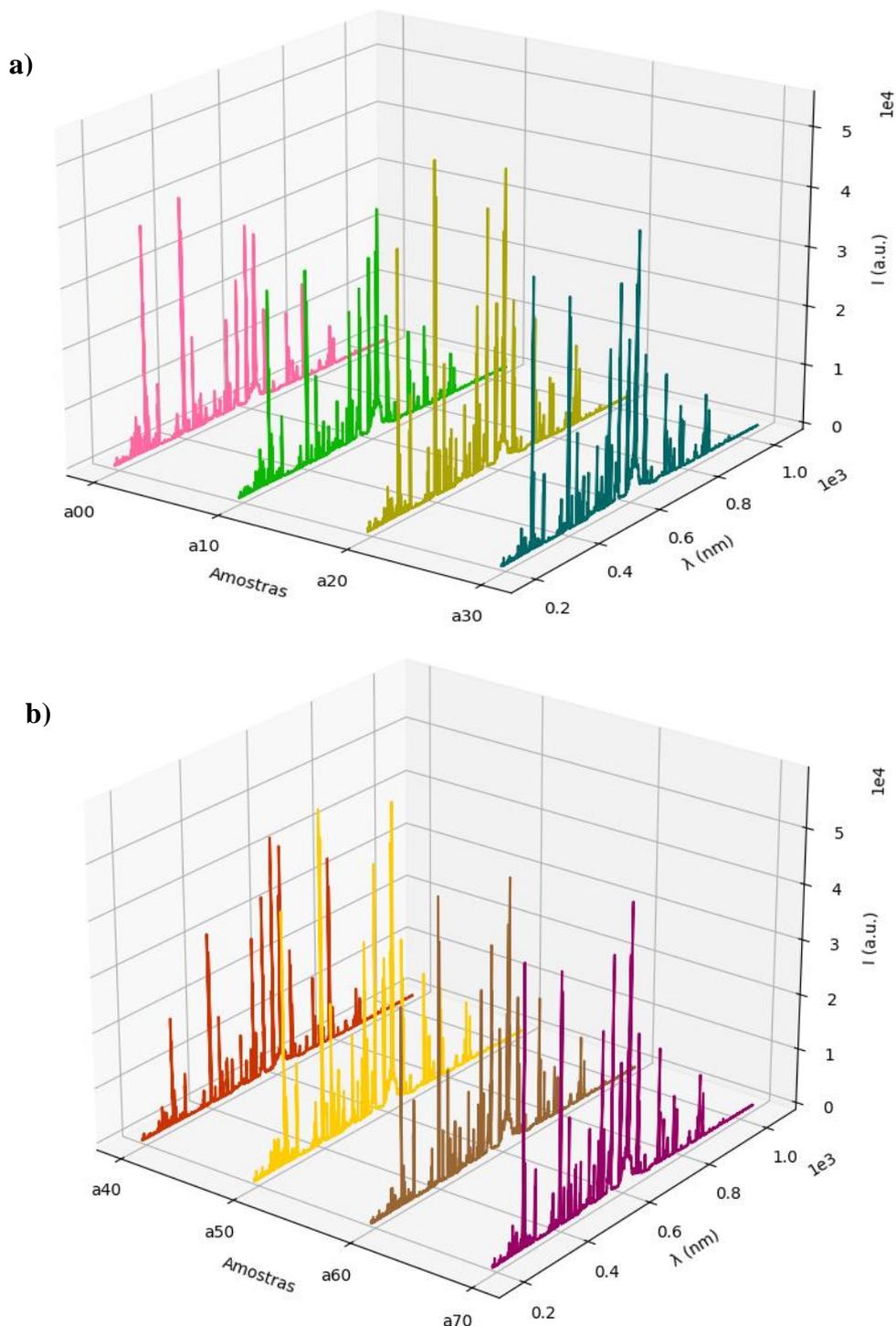


Figura 4.4 - Espectros médio de todas as amostras com nomeação terminadas em 0.

Comparando os espectros médios de cada amostra pela observação direta da Figura 4.3, é possível afirmar que eles são bastante similares, não há picos característicos de alguma amostra em específico, a diferença entre as amostras é notada na intensidade dos picos capturados pela espectroscopia LIBS

A partir dos espectros médios das amostras, usando com referência a base de dados espectrais Atomic Spectra Database Lines Data, do National Institute of Standards and Technology (NIST), algumas transições atômicas e iônicas foram identificadas, o que possibilitou a identificação elementar das amostras de argamassa. As Figuras 4.5 e 4.6 ilustram a identificação de alguns picos espectrais e Tabela 4.2 apresenta todas as transições identificadas nos espectros.

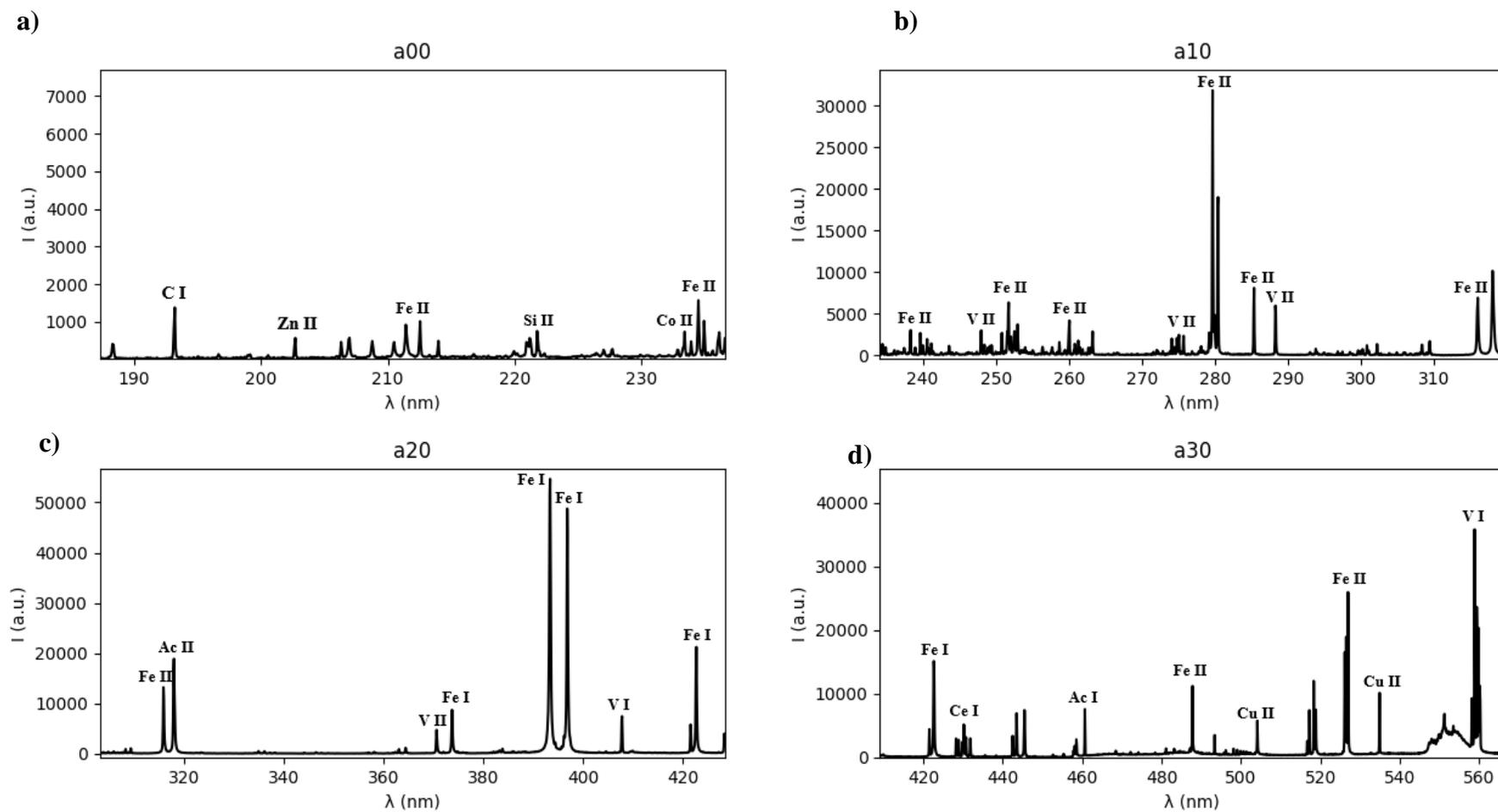


Figura 4.5 - Identificação elementar de alguns picos das amostras a00, a10, a20 e a30

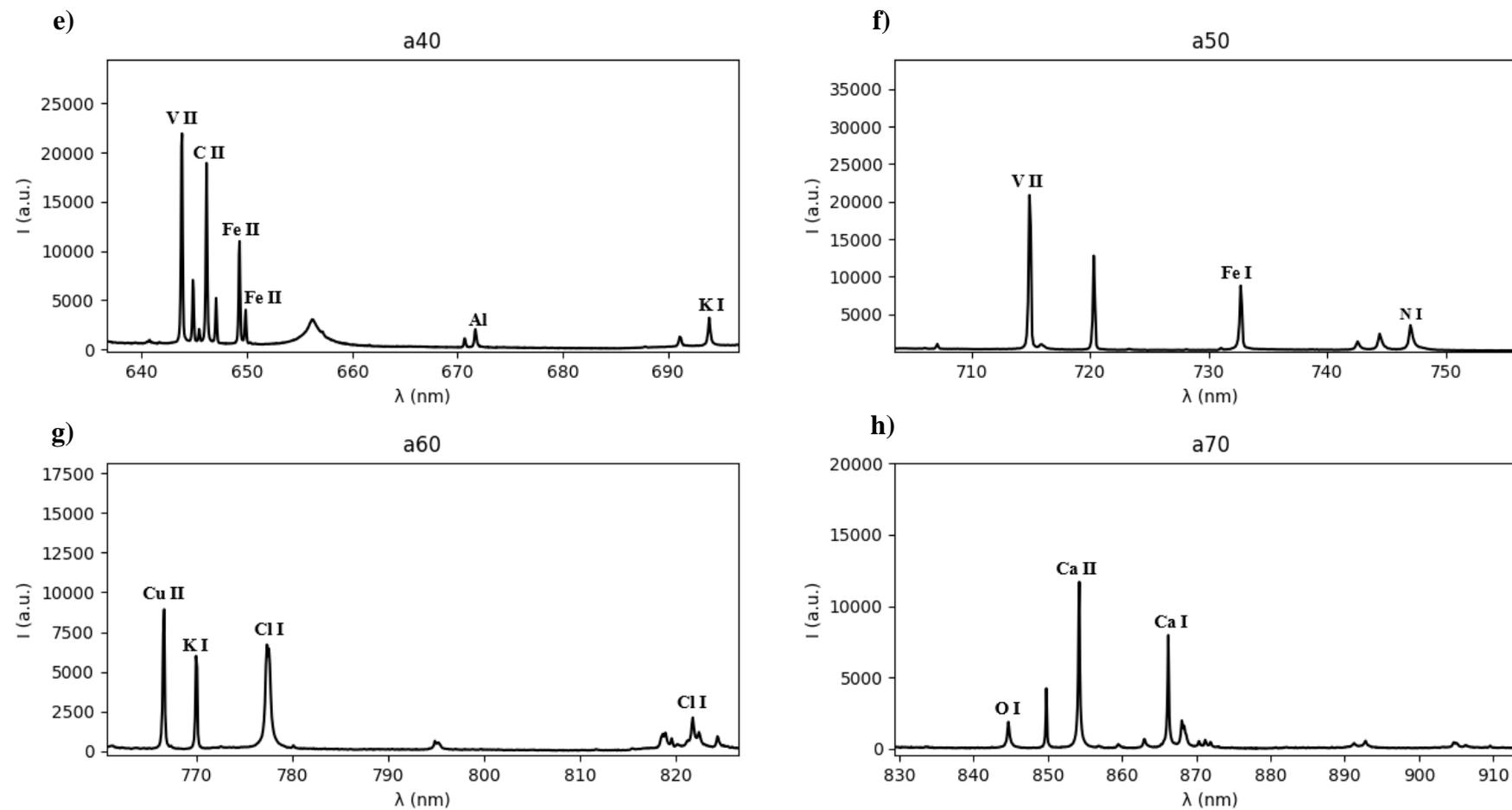


Figura 4.6 - Identificação elemental de alguns picos das amostras a04, a50, a60 e a70.

Na identificação elementar das amostras, foi encontrada a presença significativa de Fe, C, Ca, Si, Al, o que se era esperado, já que nas amostras de argamassa, do cimento Portland, os elementos mais fundamentais em sua constituição são a cal (CaO), sílica (SiO₂), a alumina (Al₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃). Foi encontrado também, a presença significativa de V (vanádio), podendo estar presente no clínquer, ou nas matérias primas: calcário e argila. A existência do silício na amostra, se deve ao fato dela ser componente primário da areia, composta por grande parte de dióxido de silício. Sua presença desempenha um papel importante para as propriedades físicas e químicas da argamassa. Atualmente no mercado, a sílica ativa tem se tornado um dos principais componentes para a produção da argamassa, devido à sua capacidade de aumentar a resistência mecânica e diminuir processos corrosivos.

Outros elementos encontrados na amostra, que não são característicos do cimento, podem estar relacionados à (i) atmosfera ambiente, (ii) impurezas e contaminantes e (iii) agregados da argamassa.

Na próxima seção, será apresentada a correlação entre as medidas de resistência mecânica e intensidade da técnica LIBS. A discussão, que será desenvolvida, irá investigar a relação entre os dois parâmetros através da regressão linear e análise do coeficiente de Pearson.

Tabela 4.2 - Elementos químicos identificados em todas as amostras e suas respectivas transições

Elemento	$\lambda(\text{nm})$	Lower Level Conf., Term, J	Upper Level Conf., Term, J
C I	193,026	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3 s$
Zn II	202,613	$3d^{10} 4s$	$3d^{10} 4p$
Fe II	213,804	$3d^5(^4D) 4s$	$3d^5(^4G) 4p$
Si I	221,667	$3s^2 3p^2$	$3s^3 p^3$
Fe II	224,490	$3d^6(^5D) 4p$	$3d^6(^5D) 4d$
Co II	232,681	$3d^7(^4F) 4s$	$3d^7(^4F) 4p$
Fe II	233,226	$3d^6(^3H) 4p$	$3d^6(^5D) 5d$
Fe II	233,753	$3d^6(^3P1) 4s$	$3d^6(^3P1) 4p$
Fe II	234,349	$3d^6(^5D) 4s$	$3d^6(^5D) 4p$
Co II	234,739	$3d^7(^4F) 4s$	$3d^7(^4F) 4p$
Fe II	235,120	$3d^6(^3H) 4s$	$3d^6(^3F2) 4p$
Fe II	235,999	$3d^7$	$3d^6(^5D) 4p$
Fe II	237,305	$3d^6(^3F2) 4p$	$3d^6(^3H) 4d$
Fe II	238,191	$3d^6(^3G) 4p$	$3d^6(^3G) 4d$
Fe II	238,822	$3d^6(^3P2) 4s$	$3d^6(^3P2) 4p$

Fe I	396,606	$3d^7(^4F)4s$	$3d^7(^4F)4p$
V I	404,263	$3d^4(^3P2)4s$	$3d^4(^3F2)4p$
Fe I	407,478	$3d^7(^2G)4s$	$3d^7(^2G)4p$
V I	438,177	$3d^4(^3G)4s$	$3d^4(^3H)4p$
Ac II	460,545	$6d7s$	$6d7p$
V I	470,616	$3d^4(^3P2)4s$	$3d^3(^2D2)4s4p(^3P^o)$
Ac II	472,418	$6d7s$	$6d7p$
Cu II	518,336	$3d^9(^2D_{5/2})4d$	$3d^9(^2D_{5/2})4f$
V I	526,033	$3d^4(^1I)4s$	$3d^4(^3G)4p$
Co II	526,090	$3d^7(^4F)4d$	$3d^7(^4F_{7/2})4f$
Fe II	526,417	$3d_6(^5D)4d$	$3d^6(^5D_2)4f$
Fe I	526,953	$3d^7(^4F)4s$	$3d^6(^5D)4s4p(^3P^o)$
Co II	532,698	$3d^7(^4F)4d$	$3d^7(^4F_{9/2})4f$
Cu II	534,780	$3d^9(^2D_{3/2})4f$	$3d^9(^2D_{3/2})7g$
Fe II	558,822	$3d^6(^5D)4d$	$3d^6(^5D_3)4f$
Al II	559,330	$3s4p$	$3s4d$
V I	560,138	$3d^4(^3F2)4s$	$3d^4(^3F2)4p$
V II	585,661	$3d^3(^4F)4d$	$3d^3(^4F_{3/2})4f$

Mo I	588,831	$4d^45s^2$	$4d^5(6S)5p$
Hg II	610,033	$5d^96s6p$	$5d^{10}7d$
V I	611,952	$3d^4(^5D)4s$	$3d^4(^5D)4p$
O I	615,818	$2s^22p^3(^4S^{\circ})3p$	$2s^22p^3(^4S^{\circ})4d$
V II	643,686	$3d^3(^4F)4d$	$3d^3(^4F_{7/2})4f$
C II	646,185	$2s^24f$	$2s^26g$
Fe II	649,693	$3d^6(^5D)5p$	$3d^6(^3H)4d$
Al I	669,786	$3s^24s$	$3s^25p$
K I	694,068	$3p^64p$	$3p^66s$
F I	731,631	$2s^22p^4(^1D)3s$	$2s^22p^4(^1D)3p$
N I	746,831	$2s^22p^2(^3P)3s$	$2s^22p^2(^3P)3p$
Cu II	766,464	$3d^9(^2D_{5/2})5p$	$3d^9(^2D_{5/2})6s$
K I	769,896	$3p^64s$	$3p^64p$
Cl I	777,109	$3s^23p^4(^3P)4p$	$3s^23p^4(^3P_2)4d$
O I	777,194	$2s^2p^3(^4S^{\circ})3s$	$2s^22p^3(^4S^{\circ})3p$
F I	780,022	$2s^22p^4(^3P)3s$	$2s^22p^4(^3P)3p$
Cl I	819,442	$3s^23p^4(^3P)4s$	$3s^23p^4(^3P)4p$
N I	821,634	$2s^22p^2(^3P)3s$	$2s^22p^2(^3P)3p$

N I	824,239	$2s^2 2p^2 (^3P) 3s$	$2s^2 2p^2 (^3P) 3p$
O I	844,636	$2s^2 2p^3 (^4S^{\circ}) 3s$	$2s^2 2p^3 (^4S^{\circ}) 3p$
Ca II	854.209	$3p^6 3d$	$3p^6 4p$

4.3 Correlação LIBS e Resistência

Para investigarmos a correlação entre as medidas LIBS e as medidas mecânicas do ensaio à compressão, utilizamos a soma espectral do conjunto de dados obtido da técnica LIBS, ou seja, o parâmetro óptico escolhido foi a intensidade média total da técnica LIBS para cada amostra. Após o cálculo da intensidade média total de cada espectro, a intensidade média total de cada amostra foi obtida. Dessa forma, um conjunto de dados com 16 valores de intensidade total foi gerado, ou seja, cada um referente a cada uma das oito amostras em duplicata.

Para os valores da resistência, também foi feita a média e calculado o desvio padrão para cada amostra. A Tabela 4.3 apresenta os valores médios, com seus respectivos erros, da intensidade média total e da resistência para cada amostra.

Tabela 4.3- Valores médios da Resistência e Intensidade média total para cada amostra.

Amostra	Resistência (kgf) x 10 ²	Intensidade (un.arb) x 10 ³
A00	30,19 ± 0,04	7715 ± 2
A01	25 ± 1	7907 ± 2
A10	29 ± 6	8115 ± 2
A11	25 ± 1	6535 ± 2
A20	52 ± 2	9142 ± 2
A21	52 ± 1	8848 ± 2
A30	67 ± 3	9431 ± 2
A31	61 ± 2	9248 ± 2
A40	8,1 ± 0,1	7836 ± 2
A41	8,0 ± 0,3	5850 ± 1
A50	19 ± 3	10735 ± 3
A51	20,0 ± 0,1	7086 ± 2
A60	25,00 ± 0,04	9601 ± 2
A61	27,0 ± 0,2	9941 ± 3
A70	36,0 ± 0,2	10492 ± 2
A71	33,40 ± 0,5	11491 ± 3

Para uma primeira avaliação dos dados, foi analisado como seria o comportamento dos resultados obtidos da resistência mecânica em função da intensidade. Como ilustrado na Figura 4.7, nota-se que não há um comportamento dos 16 dados das amostras que indica uma correlação entre eles.

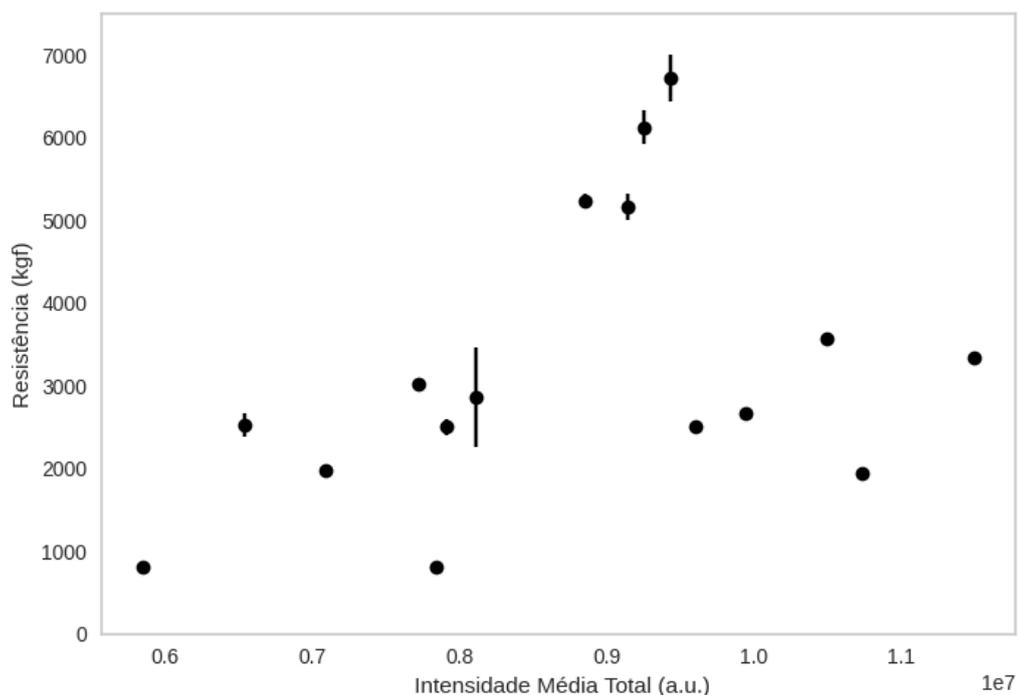


Figura 4.7 - Gráfico dos valores de resistência de todas as amostras em função da intensidade média total LIBS

Com isto, foi feita uma segunda análise com as duas amostras de cimento de forma separadas com o objetivo de averiguar se existe ou não uma correlação entre as medidas estudadas.

A Figura 4.8 ilustra o gráfico das resistências médias em função da intensidade total para o cimento CPV. A partir de um ajuste linear, foi obtido um coeficiente de correlação (R de Pearson) de 0,91 o que indica uma boa correlação entre as duas medidas experimentais. A equação da reta encontrada pela regressão linear, dada por $R = (16 \pm 3) \times 10^{-4}I + (-9, \pm 2) \times 10^3$, possibilita estimar o valor de resistência de uma amostra de argamassa com cimento CPV a partir de uma medida óptica LIBS, ou seja, funciona como uma calibração.

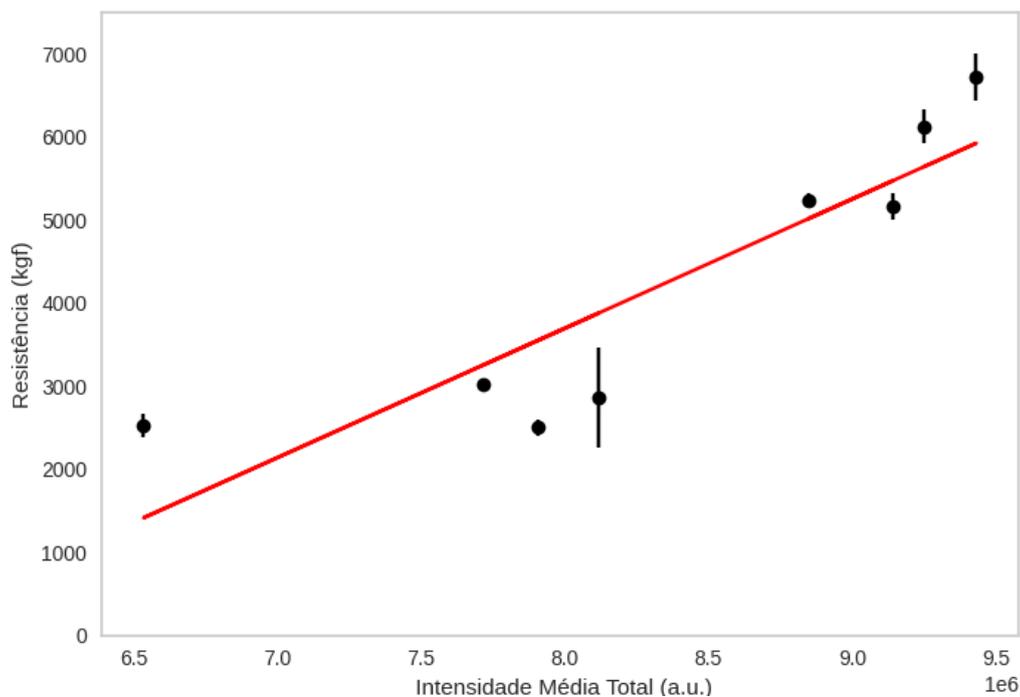


Figura 4.8 - Gráfico dos valores de resistência das amostras com cimento CPV em função da intensidade média total LIBS. A reta em vermelho é o ajuste linear dos dados com $R = (16 \pm 3) \times 10^{-4}I + (-9, \pm 2) \times 10^3$.

O mesmo foi feito para as amostras com cimento CII-F32, onde a equação da reta encontrada, como mostrada na Figura 4.9, foi $R = (3 \pm 1) \times 10^{-4} + (-8 \pm 10) \times 10^2$. O coeficiente de correlação (R de Pearson) encontrado para as amostras de argamassa com o cimento CII-F32 foi 0,73, indicando uma baixa correlação entre os dois parâmetros analisados.

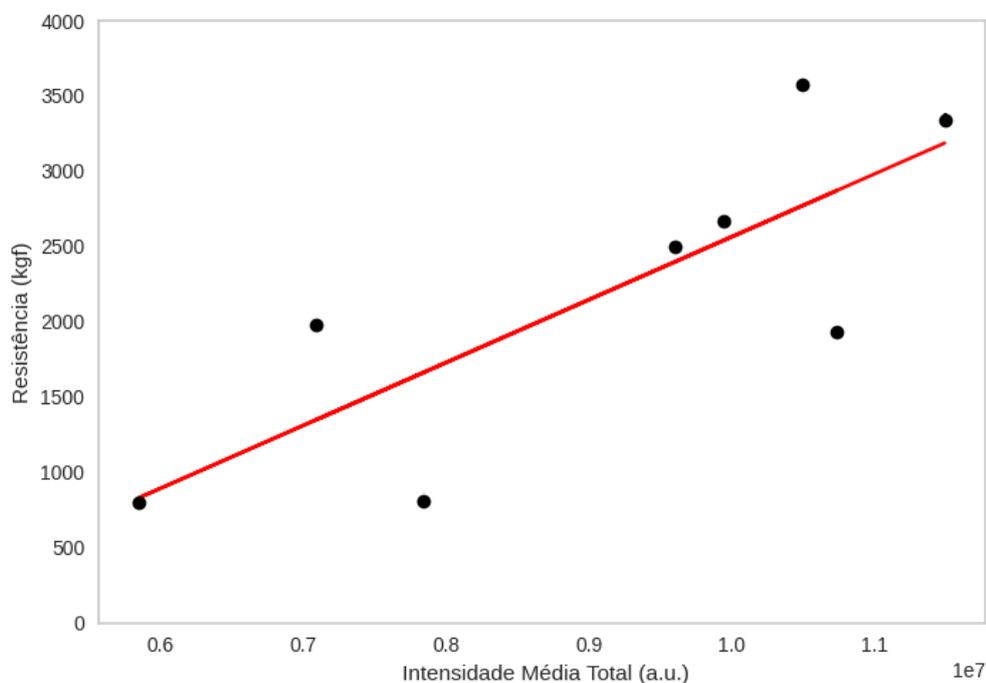


Figura 4.9 - Gráfico dos valores de resistência das amostras com cimento CII-F32 em função da intensidade LIBS. A reta em vermelho é o ajuste linear dos dados com $R = (3 \pm 1) \times 10^{-4} + (-8 \pm 10) \times 10^2$

O cimento CPV tem como uma das suas principais características, a alta resistência inicial, isto se deve a uma concentração diferente de calcário e argila em sua composição, quando comparado com outros tipos de cimento. Essa peculiaridade permite que argamassas ou concretos confeccionados com o cimento CPV, tenha um maior rendimento. Devido a isto, uma possível justificativa para uma correlação mais forte das amostras com o cimento CPV, está relacionada com a idade de ruptura e a alta resistência obtida, já que o cimento CPV, apesar de não ser previsto por norma um valor para a resistência com 28 dias, ele continua tendo um aumento em sua resistência até esta idade. Em contrapartida, o cimento CII-F32, detém de um valor de resistência especificado pela norma ABNT 16697 de 32 Mpa para 28 dias, ao observar as tabelas 4.1 e 3.3 que especificam os valores obtidos de resistência e as amostras com suas devidas idades, nota-se que os valores para as amostras CPV foram maiores do que as amostras CII-F32 para 28 dias, idade máxima de ruptura avaliada neste trabalho.

5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

O emprego da técnica LIBS para a caracterização da argamassa demonstrou-se bastante eficiente, através dela foi possível fazer uma boa análise e descrição dos principais elementos constituintes do cimento e agregados. Os resultados das amostras estudadas apresentaram uma grande presença do íon Fe II e elementos que se era esperado de se encontrar, como C e Si. Além do mais, foi possível observar que apesar de idades e cimentos diferentes, a composição química não se difere muito entre as amostras.

Ao analisar o conjunto total de dados, com as 16 amostras de diferentes idades e cimentos, o resultado obtido mostrou que não é possível observar uma correlação entre as medidas mecânica de resistência, obtidas pelo ensaio a compressão, e intensidade, obtida pela técnica LIBS. Entretanto, o estudo da correlação para as amostras com cimento CPV, demonstrou um resultado significativo, com o valor do R de Pearson de 0,91. Essa relação direta sugere que a LIBS, pode ser uma ferramenta eficaz para um estudo analítico de amostras com matrizes cimentícia semelhantes as amostras estudadas nesse trabalho.

Todavia, a correlação das medidas de intensidade e resistência para as amostras com cimento CII-F32 não demonstraram uma correlação significativa, tendo um R de Pearson de 0,73. Apesar de não ser uma forte correlação, o resultado apresentado demonstra uma possível ligação, possibilitando um estudo mais aprofundado.

Tendo isto em vista, como perspectivas futuras para este trabalho, é possível propor um estudo com um maior número de amostras e com métodos quimiométricas não supervisionados (como a Análise de Componentes Principais, PCA) e supervisionados (como a Análise de Discriminante Linear, LDA), a fim de caracterizar, separar e classificar os materiais em diferentes classes, em um conjunto com diferentes classes de cimento.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Universidade Do Sul De Santa Catarina Rafael Tabarelli Chagas Economia Circular Em Foco Na Industria Da Construção Cívil. (n.d.).
- [2] Pires Teixeira, L., & Marília Andrade de Carvalho, F. (n.d.). A Construção Civil Como Instrumento Do Desenvolvimento Da Economia Brasileira (Vol. 109).
- [3] Recena, Fernando Antonio Piazza. Conhecendo argamassa. Edipucrs, 2007.
- [4] Almeida, D., Alves, E., Santiago, M. M., De, U. C., Ferreira, Q., & Duarte, E. (n.d.). Resumo Expandido-Construção De Edifícios Utilização Das Argamassas Na Construção Civil Em Seus Diferentes Traço E Aplicações.
- [5] Silva Gomes, J., Losan Santos Dias, R., Dra Julia Wippich Lencioni, P., & Dra Erika Peterson Gonçalves, P. (n.d.). Estudo Da Resistência Mecânica De Argamassas Com Substituição Parcial Do Cimento Portland Por Caulim Calcinado.
- [6] Amaral De Moraes, G., Bandeira, F. I., Alan, D., Consatti, W., Carolina, K., Botelho, H., & Krug, L. F. (n.d.). Argamassas Produzidas Com Resíduo Da Construção Civil 1 Mortars Produced With Civil Construction Residue.
- [7] Cavicchioli Zola, F., Maria De Genaro Chirolí, D., Michiko Passos Okawa, C., & de Angelis Neto, G. (2014). Estudo Do Efluente Gerado Por Uma Central De Argamassa Study Of The Wastewater Effluent Generated By A Grout Industrie (Issue 23).
- [8] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16697: Cimento Portland: Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.
- [9] GLOBAL CEMENT AND CONCRETE ASSOCIATION. Concrete Future - The GCCA 2050 Cement and Concrete Industry Roadmap for Net Zero Concrete. GCCA, 2020.
- [10] ROADMAP tecnológico do cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050. Rio de Janeiro: SNIC, 2019. 64 p.
- [11] BERTI, João Vitor Meneguetti; DA SILVA JÚNIOR, Gean Pereira; AKASAKI, Jorge Luís. Estudo da origem, sintomas e incidências de manifestações patológicas do concreto. Revista Científica ANAP Brasil, v. 12, n. 26, 2019.
- [12] PAVIA, D. L. et al. Introdução à espectroscopia. 4. ed. 9788522107087: [s.n.].
- [13] driano, P., Santos Silva, A., & do Rosário Veiga, M. (2014). Determinação da Composição de Argamassas Antigas P2I “REuSE-Revestimentos para Reabilitação: Segurança e Sustentabilidade” View project DB-HERITAGE: Database of building

- materials with historical and heritage interest View project.
<https://www.researchgate.net/publication/228725321>
- [14] Feuzicana De, A. E., Almeida, S., Carlos -2005, S., De, S., & ~ B. (n.d.). Estudo Da Influência Das Adições De Sílica Ativa E Copolímero Estireno Acrílico Nas Propriedades De Argamassas Para O Assentamento De Porcelana To Uspilfsc/Sbi Ifsc-Usp.
- [15] Costaa, V. C., Augustoa, A. S., Castroa, J. P., Machadoa, R. C., Andradea, D. F., Babosa, D. v., Sperancaa, M., Gamelaa, R. R., & Pereira Filho, E. R. (2019). Laser induced- breakdown spectroscopy (libs): History, fundamentals, applications and potentialities. In *Quimica Nova* (Vol. 42, Issue 5, pp. 527–545). Sociedade Brasileira de Quimica. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170325>.
- [16] Stetzler, J., Tang, S., & Chinni, R. C. (2020). Plasma temperature and electron density determination using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in earth's and mars's atmospheres. *Atoms*, 8(3). <https://doi.org/10.3390/ATOMS8030050>
- [17] MILLAR, Steven et al. Chlorine determination in cement-bound materials with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)—a review and validation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 147, p. 1-8, 2018.
- [18] MATEO, J. et al. Application of LIBS technology for determination of Cl concentrations in mortar samples. *Construction and Building Materials*, v. 204, p. 716-726, 2019.
- [19] REZENDE, Sergio Machado. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. Editora Livraria da Física, 2004.
- [20] NUSSENZVEIG, Herch Moysés. *Curso de física básica: Ótica, relatividade, física quântica (vol. 4)*. Editora Blucher, 2014.
- [21] GASIOROWICZ, Stephen. *Física Quântica*. Editora Guanabara Dois S.A, 1974.
- [22] ECHER, M. P.; MARTINS, F. R.; PEREIRA, E. B. A importância dos dados de cobertura de nuvens e de sua variabilidade: Metodologias para aquisição de dados. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, p. 341-352, 2006.
- [23] THAKUR, SN; SINGH, JP Fundamentos da espectroscopia de degradação induzida por laser. *Espectroscopia de quebra induzida por laser*, p. 3-21, 2007.
- [24] L. Tonks, "O nascimento do 'plasma'" *Amer. J. Física*, vol. 35, pp. 857-858, 1967.
- [25] Saleme Gidrão, S., & dos Santos, A. C. (2014). Os ensaios de compressão do concreto

- enquanto ferramenta do controle de sua produção. XV Encontro Nacional de Tecnologia Do Ambiente Construído, 1, 2709–2719. <https://doi.org/10.17012/entac2014.502>
- [26] INTRODUÇÃO a resistência dos materiais. In: ARGENTA, Marco Andre. Resistência dos Materiais I. Universidade Federal do Paraná - Departamento de construção civil.: [s. n.], 2012. cap. 1, p. 1-13.
- [27] Resistência do livro: MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. 1ª ed. São Paulo: Pini, 2010.
- [28] Construído, A., & Alegre, P. (2005). Estimativa da porosidade de argamassas de cimento e cal pelo método de cálculo de volumes . Porosity estimation of cement-lime mortar through the volume calculation method A. 9, 175–187.
- [29] ALHADAS, Miguel Fernando Schettini et al. Estudo da influência do agregado graúdo de diferentes origens mineralógicas nas propriedades mecânicas do concreto. 2008.
- [30] KRÜGER, Patricia; PEREIRA, Eduardo; CHINELATTO, Adriana SA. Influência do agregado reciclado na durabilidade do concreto: Uma revisão da bibliografia. Revista Técnico-Científica, 2017.
- [31] MARGALHA, Maria Goreti. Argamassas. 2011.
- [32] HELENE, Paulo; ANDRADE, Tibério. Concreto de cimento Portland. Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais, v. 2, p. 945-984, 2007.
- [33] Amir Hossein Farhadian, Masoud Kavosh Tehrani, Mohammad Hossein Keshavarz, and Seyyed Mohammad Reza Darbani, "Energetic materials identification by laser-induced breakdown spectroscopy combined with artificial neural network," *Appl. Opt.* 56, 3372-3377 (2017).