



NOVA

NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

RICARDO JORGE TOMÉ CRUZ

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Previsão de resistências à compressão a 28 dias de cimentos com base na condutividade – validação de equipamento de previsão

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa

Novembro, 2021

Previsão de resistências à compressão a 28 dias de cimentos com base na condutividade – validação de equipamento de previsão

RICARDO JORGE TOMÉ CRUZ

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Engenheira Diana Lara Tavares Ferreira Matos Correia, Fábrica SECIL-Outão

Coorientador: Doutor Mário Fernando José Eusébio, Professor Auxiliar, FCT NOVA

Júri:

Presidente: Doutora, Isabel Maria Rôla Coelho, Professora Associada com Agregação, FCT NOVA

Arguentes: Doutor Rui Manuel Freitas Oliveira, Professor Associado com Agregação, FCT NOVA

Vogais: Engenheira Diana Lara Tavares Ferreira Matos Correia, Responsável Técnico de Laboratório da fábrica SECIL-Outão

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa

Novembro, 2021

“Previsão de resistências à compressão a 28 dias de cimentos com base na condutividade – validação de equipamento de previsão”, Copyright de Ricardo Jorge Tomé Cruz, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço ao Professor Mário Eusébio pelo contato com a SECIL o que tornou possível a realização do estágio, assim como pela sua disponibilidade e o seu apoio durante as reuniões.

À fábrica do Outão pela disponibilização do material e equipamento necessários. Agradeço à minha orientadora Eng^a Diana Correia, por ter aceitado a realização da dissertação numa empresa de prestígio, e pela sua experiência e orientação.

Ao Eng^o João Serafim pelos conselhos transmitidos sobre os mais diversos temas e momentos de descontração, à Eng^a Daniela Gaspar pela ajuda e amabilidade. Ao Eduardo Paixão, Luís Lopes, António Fernandes, à Inês Hilário, membros da equipa do Centro de Desenvolvimento e Aplicações de Cimento (CDAC), ao Eng^o Valter Tavares e Eng^o Flávio Oliveira agradeço a boa disposição e simpatia. O meu agradecimento à Sofia Mota pela companhia durante o período de estágio e amizade.

À Catarina Silva pelo apoio sempre que surgia algum problema e conhecimentos que transmitiu ao longo da minha vida académica.

Por fim, um agradecimento muito especial à minha família, em especial aos meus pais e os meus avós, pelo colinho de sempre e por tudo o que me têm ensinado ao longo dos anos. Se cheguei onde estou os devo a eles.

Resumo

A presente dissertação, teve como principais objetivos o desenvolvimento de um método interno para previsão de resistências mecânicas à compressão a 28 dias de cimentos com base na medição da condutividade elétrica e a validação de um equipamento inerente a esse método. Foi avaliada a capacidade do equipamento em prever resistências mecânicas de cimentos da fábrica A e da fábrica B da SECIL com um desvio absoluto médio inferior a 3 MPa. Foram desenvolvidos modelos preditivos multivariáveis lineares e redes neurais.

O desenvolvimento do método foi realizado através de um desenho de experiências fracionado. Desta análise conclui-se que, apenas a temperatura da solução influencia de forma significativa a condutividade. Os parâmetros “Tempo de agitação”, “Agitação”, “Temperatura” e “Tempo de espera” foram fixados, respetivamente, em, 50 segundos, 7 rotações por segundo, 20°C e 5 minutos.

A repetibilidade, a precisão intermédia e a reprodutibilidade das variáveis de resposta “Condutividade aparente a 20°C” e “Resistência mecânica à compressão a 28 dias” foram avaliadas pelo coeficiente de variação (CV). Na validação do método obtiveram-se os seguintes resultados para a resistência mecânica: repetibilidade com CV de 0,15% para a amostra-padrão da fábrica A e 0,20% para a da B; precisão intermédia de 0,36% para a fábrica A e 0,29% para a B e reprodutibilidade de 3,16% para a fábrica A e 1,04% para a B. Para condutividade: repetibilidade com CV de 1,70% para a fábrica A e 2,31% para a B; precisão intermédia com 3,02% para a fábrica A e 4,32% para a B e reprodutibilidade com CV de 15,18% para a fábrica A e 14,45% para a B. A estimativa da incerteza foi avaliada pelo método *top-down* com uma incerteza expandida para a resistência mecânica de 0,43 MPa para a fábrica A e 0,35 MPa para a fábrica B, e em relação à condutividade, de 2,29 para a fábrica A e 2,78 para a B. A robustez foi estudada, com base num desenho fatorial de Youden, recorrendo exclusivamente à amostra-padrão da fábrica A. Nenhum dos parâmetros analisados foi significativo.

Relativamente à aptidão do equipamento em prever a resistência mecânica à compressão a 28 dias, foram estudados os cimentos CEM I 42,5R, CEM I 52,5R, CEM II/A-L 42,5R e CEM II/B-L 32,5N da fábrica A. Obtiveram-se desvios absolutos médios de 1,72 MPa, 3,35 MPa, 2,70 MPa e 3,44 MPa, respetivamente. Foram também estudados os cimentos CEM I 52,5R e CEM II/A-L 42,5R da fábrica B que apresentam desvios absolutos médios de 1,30 MPa e 1,56 MPa, respetivamente.

Por último, foram desenvolvidos modelos preditivos para os cimentos CEM I 52,5R e CEM II/A-L 42,5R da fábrica A. As redes neurais implementadas apresentaram resultados mais satisfatórios para ambos os cimentos estudados, com um $R^2=0,96$ e $RMSE=0,64$ MPa e $R^2=0,92$ e $RMSE=0,79$ MPa, respetivamente. Através do acompanhamento de novas previsões, verificou-se a existência de *overfitting* em ambas as redes neurais. Foram redesenhadas as redes neurais com um menor grau de complexidade, apresentando $R^2=0,84$ e $RMSE=1,34$ MPa e $R^2=0,73$ e $RMSE=1,47$ MPa para o CEM I 52,5R e CEM II/A-L 42,5R, respetivamente. Não se conseguiu resolver por completo o problema de *overfitting* mas o desempenho das redes neurais foi superior ao do método interno.

Palavras-chave: cimento; resistência mecânica à compressão a 28 dias; validação; condutividade; previsão; redes neurais

Abstract

This dissertation had as main objectives the development of an internal method for predicting the mechanical strength to compression at 28 days of cements based on the measurement of electrical conductivity and the validation of equipment inherent to this method. The equipment's ability to predict the mechanical strength of cements from factory A and factory B of SECIL with an average absolute deviation of less than 3 MPa was evaluated. Linear multivariate predictive models and neural networks were also developed.

The development of the method was carried out through a fractional design of experiments. From this analysis it is concluded that only the temperature of the solution significantly influences the conductivity. The parameters "Stirring time", "Stirring", "Temperature" and "Waiting time" were set, respectively, at 50 seconds, 7 rotations per second, 20°C and 5 minutes.

The repeatability, intermediate precision, and reproducibility of the response variables "Apparent conductivity at 20°C" and "Mechanical compressive strength at 28 days" were evaluated by the coefficient of variation (CV). In the validation of the method, the following results were obtained for mechanical strength: repeatability with a CV of 0,15% for the standard sample from factory A and 0,20% for the standard sample from B; intermediate precision of 0,36% for factory A and 0,29% for B and reproducibility of 3,16% for factory A and 1,04% for B. For conductivity: repeatability with CV of 1,70% for factory A and 2,31% for B; intermediate precision with 3,02% for factory A and 4,32% for B and reproducibility with a CV of 15,18% for factory A and 14,45% for B. The uncertainty estimate was evaluated by the top-down method with an expanded uncertainty for the mechanical strength of 0,43 MPa for factory A and 0,35 MPa for B, and in relation to conductivity, 2,29 for factory A and 2,78 for B. Robustness was studied, based on a Youden factorial design, using the factory A standard sample exclusively. None of the analyzed parameters were significant.

Regarding the equipment's ability to predict the mechanical compressive strength at 28 days, factory A CEM I 4,5R, CEM I 52,5R, CEM II/AL 42,5R and CEM II/BL 32,5N cements were studied. Mean absolute deviations of 1,72 MPa, 3,35 MPa, 2,70 MPa and 3,44 MPa were obtained, respectively. The cements CEM I 52,5R and CEM II/A-L 42,5R from factory B were also studied, with mean absolute deviations of 1,30 MPa and 1,56 MPa, respectively.

Finally, predictive models were developed for the cements CEM I 52,5R and CEM II/A-L 42,5R from factory A. The implemented neural networks showed more satisfactory results for both cements studied, with a $R^2=0,96$ and $RMSE=0,64$ MPa and $R^2=0,92$ and $RMSE=0,79$ MPa, respectively. By following new predictions (test set), it was verified the existence of overfitting in both neural networks. Neural networks with a lower degree of complexity were redesigned, with $R^2=0,84$ and $RMSE=1,34$ MPa and $R^2=0,73$ and $RMSE=1,47$ MPa for CEM I 52,5R and CEM II/AL 42,5R, respectively. It was not possible to completely solve the overfitting problem, but the performance of the neural networks was superior in comparison with the internal method.

Keywords: cement; mechanical compressive strength at 28 days; validation; conductivity; prediction; neural network

Índice

1.	Introdução	1
1.1	Enquadramento Geral	1
1.2	Objetivos.....	1
1.3	Metodologia	2
1.4	Estrutura da Dissertação	2
2	Estado de Arte.....	3
2.1	Cimento	3
2.2	Parâmetros influentes na resistência à compressão.....	5
2.2.1	Principais constituintes mineralógicos do clínquer	5
2.2.2	Constituintes minoritários do clínquer	7
2.2.3	Adição de CaSO_3	9
2.2.4	Adições minerais (Filler calcário).....	11
2.2.5	Finura e granulometria	12
2.3	Condutividade.....	13
2.3.1	Compensação da Temperatura.....	14
2.3.2	Hidratação do cimento e sua relação com a condutividade.....	15
2.3.3	Condutividade de soluções água/cimento.....	17
2.3.4	Relação com a resistência mecânica à compressão	18
2.4	Desenvolvimento e Validação de métodos internos	19
2.4.1	Determinação dos parâmetros críticos do método.....	20
2.4.2	Validação do método interno.....	23
2.5	Modelação matemática	27
2.5.1	Pré-tratamento de dados	27
2.5.2	Regressão linear múltipla	32
2.5.3	Redes neuronais artificiais	34
2.5.4	Validação do modelo	38
2.5.5	Análise de resíduos	41
3	Materiais e Métodos	45
3.1	Ensaio laboratoriais	45
3.1.1	Procedimento experimental.....	45

3.1.2	Materiais e Equipamento.....	45
3.1.3	Amostras.....	46
3.2	Desenvolvimento e validação de métodos internos.....	46
3.3	Previsão de resistências.....	48
3.3.1	Modelação matemática.....	48
4	Resultados e Discussão.....	51
4.1	Desenvolvimento do método interno.....	51
4.1.1	Desenho de experiências.....	51
4.1.2	Tempo de Espera.....	53
4.1.3	Temperatura.....	54
4.2	Validação do método interno.....	55
4.2.1	Precisão.....	55
4.2.2	Estimativa da Incerteza.....	61
4.2.3	Robustez.....	61
4.3	Previsão da resistência à compressão a 28 dias.....	63
4.3.1	Equipamento de previsão de resistências.....	63
4.3.2	Desenvolvimento de modelos de previsão.....	67
4.3.3	Comparação dos resultados.....	84
5	Conclusões e Propostas de trabalho futuro.....	85
5.1	Conclusões.....	85
5.2	Propostas de trabalho futuro.....	87
	Referências Bibliográficas.....	89
	Apêndice A - Guia de utilização do equipamento.....	97
	Apêndice B – Guia de utilização do software JMP® (desenvolvimento de redes neuronais).....	103
	Apêndice C – Análise de resíduos (Fase 1).....	107
	Apêndice D – Análise dos resíduos (Fase 2).....	111
	Anexo I – Valores críticos para os testes estatísticos.....	113
	Anexo II - Estimativa da incerteza.....	119

Índice de figuras

Figura 1.1 - Esquema representativa da metodologia adotada	2
Figura 2.1 - Processo simplificado de fabrico de cimento.....	3
Figura 2.2 – Resistência à compressão de cada constituinte do clínquer no seu estado puro	5
Figura 2.3 – Impacto do aumento da %C3S na resistência	6
Figura 2.4 - Diferentes polimorfos da alite e a sua dependência com a temperatura	6
Figura 2.5 - Efeito do aumento da % de álcalis solúveis	8
Figura 2.6 – Impacto da cal livre na resistência à compressão de cimentos	9
Figura 2.7 – Resistência à compressão para diferentes incorporações de filler calcário	11
Figura 2.8 – Evolução da resistência a diferentes granulometrias	13
Figura 2.9 - Condutividade elétrica ao longo do tempo de soluções água/cimento	17
Figura 2.10 - Evolução da condutividade de uma solução 0,4% água/cimento	18
Figura 2.11 – Procedimento para uma aplicação de um desenho de experiências	21
Figura 2.12 - Evolução do grau de exigência na validação de um método interno	23
Figura 2.13 - Método top-down	25
Figura 2.14 - Representação gráfica de um boxplot	28
Figura 2.15 - Exemplo de um gráfico com a distância de Mahalanobis	30
Figura 2.16 - Matriz de dados X	31
Figura 2.17 - Ilustração da Regra de Kaiser e da Regra de Cattell	32
Figura 2.18 - Analogia entre uma rede neuronal biológica e artificial.....	34
Figura 2.19 - Exemplificação do overfitting numa rede neuronal.....	35
Figura 2.20 - Exemplo de uma rede neuronal feedforward.....	37
Figura 2.21 - Divisão do conjunto de dados nos subconjuntos.....	40
Figura 2.22 - Exemplificação do K-fold cross-validation, com K=5.....	40
Figura 2.23 - Residual scatterplot de dois modelos preditivos.....	43
Figura 3.1 - Fluxograma das etapas do ensaio laboratorial.....	45
Figura 3.2 - Fluxograma do processo de modelação matemática	48
Figura 4.1 - Evolução da condutividade aparente ao longo do tempo de estudo.....	54
Figura 4.2 - Condutividade aparente a diferentes temperaturas.....	54
Figura 4.3 – Resistência à compressão a 28 dias para a mesma solução a diferentes temperaturas	55
Figura 4.4 - Localização da sonda no gobelé (nível - e nível + respetivamente)	62
Figura 4.5 – Desvios absolutos do cimento CEM I 52,5R ao longo do tempo de estudo.....	65
Figura 4.6 - Matriz de correlação do cimento CEM II/A-L 42,5R	68
Figura 4.7 - Matriz de correlação para o CEM I 52,5R	68
Figura 4.8 - CEM I 52,5R: Scores	70
Figura 4.9 - CEM I 52,5R: Loadings.....	70
Figura 4.10 - CEM II/A-L 42,5R: Scores.....	71
Figura 4.11 - CEM II/A-L 42,5R: Loadings	72
Figura 4.12 - Distância de Mahalanobis (CEM I 52,5R).....	73
Figura 4.13 - Distância de Mahalanobis (CEM II/A-L 42,5R).....	73

Figura 4.14 - Arquitetura da rede neuronal referente ao cimento CEM I 52,5R (Fase 1).....	75
Figura 4.15 - Ajuste e validação da rede neuronal referente ao CEM I 52,5R (Fase 1).....	75
Figura 4.16 - Ajuste e validação da rede neuronal referente ao CEM II/A-L 42,5R (Fase 1)	76
Figura 4.17 - Ajuste e validação da regressão linear múltipla (CEM I 52,5R, Fase 1)	76
Figura 4.18 - Ajuste e validação da regressão linear múltipla (CEM II/A-L 42,5R, Fase 1)	77
Figura 4.19 - Ajuste e validação da equação 4.1 (CEM I 52,5R, Fase 1).....	78
Figura 4.20 - Ajuste e validação da equação 4.1 (CEM II/A-L 42,5R, Fase 1)	78
Figura 4.21 - Acompanhamento de novas previsões da fase 1 (CEM I 52,5R).....	80
Figura 4.22 - Acompanhamento de novas previsões da fase 1 (CEM II/A-L 42,5R)	80
Figura 4.23 - Ajuste e validação da rede neuronal referente ao CEM I 52,5R (Fase 2).....	81
Figura 4.24 - Ajuste e validação da rede neuronal referente ao CEM II/A-L 42,5R.....	82
Figura 4.25 - Acompanhamento das previsões, CEM I 52,5R (Fase 2)	83
Figura 4.26 - Acompanhamento das previsões, CEM II/A-L 42,5R (Fase 2).....	83
Figura A.1 - Ecrã inicial do equipamento	97
Figura A.2 - Seleção do ícone do menu principal	98
Figura A.3 – Seleção do tipo de cimento	98
Figura A.4 - Introdução da massa volúmica.....	98
Figura A.5 - Introdução do Blaine.....	99
Figura A.6 - Introdução da % de aditivos	99
Figura A.7 - Introdução do parâmetro $v(Nu)$	99
Figura A.8 - Introdução da razão água/cimento	100
Figura A.9 - Introdução do tempo de cura.....	100
Figura A.10 - Display da previsão da resistência à compressão	101
Figura B.1 – Launch window do software JMP ®	103
Figura B.2 - Model launch do software JMP ®.....	104
Figura C.1 - Residual scatterplot da rede neuronal do CEM I 52,5R (Fase 1)	107
Figura C.2 - Residual scatterplot da rede neuronal do CEM II/A-L 42,5R (Fase 1).....	107
Figura C.3 - Residual scatterplot da regressão linear múltipla do CEM I 52,5R (Fase 1)	108
Figura C.4 - Residual scatterplot da regressão linear múltipla do CEM II/A-L 42,5R (Fase 1)	108
Figura C.5 - Residual scatterplot da equação 4.1 (CEM I 52,5R, Fase 1).....	109
Figura C.6 - Residual scatterplot da equação 4.1 (CEM II/A-L 42,5R, Fase 1).....	109
Figura D.1 - Residual scatterplot da rede neuronal do CEM I 52,5R (Fase 2)	111
Figura D.2 - Residual scatterplot da rede neuronal do CEM II/A-L 42,5R (Fase 2).....	111
Figura I.1 - Valores críticos do teste de Grubbs [64].....	113
Figura I.2 - Valores críticos do teste de Fisher [96]	114
Figura I.3 - Valores críticos do teste de Fisher (continuação) [96]	115
Figura I.4 - Valor dos coeficientes "a" do teste Shapiro-Wilk [97].....	116
Figura I.5 - Valores críticos do teste Shapiro-Wilk [97]	117
Figura I.6 - Valores críticos do teste Durbin-Watson [98]	118
Figura II.1 - Fator de cobertura, ϕ em função dos graus de liberdade [61].....	119

Figura II.2 - Determinação do parâmetro $\Delta u(x_i)u(x_i)$ 120

Índice de Tabelas

Tabela 2.1- Composição e notação dos cimentos (EN 197-1:2012)	4
Tabela 2.2 - Resistência à compressão expressa como valores característicos especificados	4
Tabela 2.3 - Reatividade dos parâmetros microscópicos da alite	7
Tabela 2.4 – % Ótima de adição de sulfato de cálcio	10
Tabela 2.5 – Alteração na superfície específica de cimentos e o seu impacto na resistência	12
Tabela 2.6 - Desenho fatorial com um único fator	21
Tabela 2.7 - Tabela ANOVA para um desenho fatorial com um fator	22
Tabela 2.8 - Exemplo de um quadro plano de ensaios.....	27
Tabela 2.9 - Interpretação do coeficiente de correlação	30
Tabela 2.10 - Exemplos de modelos preditivos	33
Tabela 2.11 - Diferentes tipos de regularization e respetiva função de penalização.....	36
Tabela 2.12 - Diferentes tipos de funções de ativação	36
Tabela 2.13 - Tabela para aplicação do teste Kolmogorov-Smirnov	42
Tabela 3.1 - Especificação dos materiais utilizados	46
Tabela 3.2 - Número de amostras estudadas e o seu período temporal (por fábrica)	46
Tabela 3.3 - Procedimento de cada parâmetro da validação de métodos internos.....	47
Tabela 3.4 - Critério de aceitação dos parâmetros da precisão	48
Tabela 4.1 - Nível baixo e alto para cada fator controlável.....	51
Tabela 4.2 – Resultados dos ensaios para ambas as variáveis de resposta	52
Tabela 4.3 - Tabela ANOVA para a variável de resposta "Condutividade aparente"	52
Tabela 4.4 - Tabela ANOVA para a variável de resposta " Resistência mecânica à compressão a 28 dias"	53
Tabela 4.5 - Ensaios para o estudo da repetibilidade (Fábrica A e Fábrica B)	56
Tabela 4.6 - Resultados do estudo da repetibilidade	56
Tabela 4.7 - Ensaios para o estudo da precisão intermédia (Fábrica A)	57
Tabela 4.8 - Ensaios para o estudo da precisão intermédia (Fábrica B)	57
Tabela 4.9 - Tabela ANOVA da precisão intermédia de ambas variáveis de resposta (Fábrica A)	58
Tabela 4.10 - ANOVA da precisão intermédia de ambas as variáveis de resposta (Fábrica B)	58
Tabela 4.11 – Resultados do estudo da precisão intermédia	58
Tabela 4.12 - Ensaios para o estudo da reprodutibilidade (Fábrica A).....	59
Tabela 4.13 – Ensaios para o estudo da reprodutibilidade (Fábrica B)	60
Tabela 4.14 - ANOVA da reprodutibilidade para ambas as variáveis de resposta (Fábrica A)	60
Tabela 4.15 - ANOVA da reprodutibilidade para ambas as variáveis de resposta (Fábrica B)	60
Tabela 4.16 - Reprodutibilidade da variável "Resistência à compressão a 28 dias"	61
Tabela 4.17 - Incerteza expandida de cada variável de resposta para as duas fábricas	61
Tabela 4.18 - Nível baixo e alto para cada fator controlável.....	62
Tabela 4.19 – Resposta de ambas variáveis de resposta	62
Tabela 4.20 - Tabela ANOVA da robustez para a variável "Resistência à compressão a 28 dias"	63
Tabela 4.21 - Tabela ANOVA da robustez para a variável "Condutividade aparente"	63

Tabela 4.22 - Valores médios históricos da massa volúmica e do Blaine (Fábrica A)	64
Tabela 4.23 - Valores médios históricos da massa volúmica e do Blaine (Fábrica B)	64
Tabela 4.24 - Desvios absolutos para cada tipo de cimento no período 2020 e 2021 (Fábrica A)	64
Tabela 4.25 - Desvios absolutos para cada tipo de cimento no período 2021 (Fábrica B)	65
Tabela 4.26 - Desvios absolutos para cada tipo de cimento antes e após maio de 2021	66
Tabela 4.27 - Desvios absolutos do CEM I 42,5R e CEM I 52,5R (val médios ou carac.completa)	66
Tabela 4.28 - Desvios absolutos do CEM II/A-L 42,5R e CEM II/B-L 32,5N (val.médios ou carac.completa)	66
Tabela 4.29 –Desvios absolutos para os dois silos (CEM I 42,5R e do CEM I 52,5R)	67
Tabela 4.30 –Desvios absolutos para os dois silos (CEM II/A-L 42,5R e CEM II/B-L 32,5N)	67
Tabela 4.31 - CEM I 52,5R: Valores próprios, % variância explicada e acumulada.....	69
Tabela 4.32 - CEM II/A-L 42,5R: Valores próprios, % variância explicada e acumulada	71
Tabela 4.33 - Evolução dos índices de desempenho (CEM I 52,5R)	74
Tabela 4.34 - Evolução dos índices de desempenho (CEM II/A-L 42,5R)	74
Tabela 4.35 - Índices de desempenho da fase de validação da regressão linear múltipla (Fase 1)	77
Tabela 4.36 - Índices de desempenho de todos os cimentos através do ajuste da equação	77
Tabela 4.37 - Índices de desempenho de todos os modelos preditivos desenvolvidos (Fase 1).....	79
Tabela 4.38 - Resumo da análise de resíduos dos modelos preditivos da Fase 1	79
Tabela 4.39 - Índices de desempenho no acompanhamento das previsões (Fase 1)	80
Tabela 4.40 - Índices de desempenho da fase de validação de cada tipo de cimento (Fase 2).....	81
Tabela 4.41 - Resumo da análise de resíduos dos modelos preditivos da Fase 1	82
Tabela 4.42 - Índices de desempenho do acompanhamento de previsões (Fase 2)	83
Tabela 4.43 - Desvios absolutos das redes neuronais e do equipamento (CEM II/A-L 42,5R)	84
Tabela 4.44 - Desvios absolutos das redes neuronais e do equipamento (CEM I 52,5R)	84
Tabela A.1 - Parâmetro $v(Nu)$ em função da tipologia e da % de adições	100
Tabela B.1 – Descrição dos diferentes de penalização do software JMP®	106
Tabela C.1 - Resultados da normalidade dos resíduos dos modelos preditivos da Fase 1	110
Tabela C.2 - Resultados da independência dos resíduos dos modelos da Fase 1	110
Tabela D.1 – Resultados da normalidade dos resíduos (Fase 2).....	112
Tabela D.2 - Resultados da independência dos resíduos (Fase 2)	112

Lista de Abreviações, Siglas e Acrónimos

ANOVA	Análise de variância
C2S	Belite
C3A	Aluminite
C3S	Alite
C4AF	Ferrite
CaO_L	Cal livre
CEM	Cimento
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
CV	Coefficiente de variação
DW	Durbin-Watson
EN	<i>European Standard</i>
F	Fisher
Frac3-32	Fração de partículas entre os 3µm e 32µm
G	Grubbs
KS	Kolmogorov-Smirnov
R32	Resíduo 32µm
R45	Resíduo 45µm
RMSE	<i>Root mean squared error</i>
SW	Shapiro-Wilk
UCL	<i>Upper Confidence Limit</i>

Nomenclatura

a	Coeficiente de compensação da temperatura, °C ⁻¹
b	<i>Bias</i>
B	Blaine, cm ² /g
H	Água de consistência normal, %
k	Condutividade aparente
K	<i>Fold</i>
M	Distância de Mahalanobis
r	Coeficiente de correlação
R²	Coeficiente de determinação
R	Razão água/cimento
s	Desvio padrão amostral
u	Incerteza padrão
U	Incerteza expandida
U_c	Incerteza combinada
w	Peso das ligações
\bar{x}	Média amostral
α	Nível de significância, %
θ	Taxa de aprendizagem
v_{eff}	Número de graus de liberdade efetivo
ρ	Massa volúmica, g/cm ³
σ	Resistência mecânica à compressão, MPa
ϕ	Fator de cobertura
φ	Função de ativação

1. Introdução

1.1 Enquadramento Geral

A norma NP EN 197-1 considera o cimento um material inorgânico fino, que misturado com água, forma uma pasta que ganha presa e endurece por meio de reações de hidratação e que, depois de endurecida, mantém a sua resistência e estabilidade mesmo submersa. O cimento, quando misturado em proporções definidas de areia normalizada e água origina argamassa. É importante não confundir a definição de cimento com a de betão. Este último é considerado um material de construção composto por uma mistura de cimento, água, areia e outros agregados, como por exemplo britas.

O desempenho de um determinado cimento tem em conta diversos parâmetros, definidos por normas regulamentadas. Dentro de todos os parâmetros, um de grande importância, e alvo deste trabalho, é a resistência mecânica à compressão a 28 dias. Este parâmetro é determinado por um teste de resistência mecânica à compressão a provetes de argamassa, com uma parte de cimento, três partes de areia normalizada e meia parte de água (razão água/cimento=0,5) [1]. Apesar deste método ser direto, é também demorado. Como tal, existe a necessidade da implementação de outros métodos, menos demorados, que recorrem à previsão da resistência.

O número de variáveis que influenciam a resistência mecânica à compressão a 28 dias é extenso. Entre todas as variáveis, as de maior importância são:

- a composição mineralógica do clínquer, ou seja, a percentagem de alite, belite, aluminite e ferrite;
- os constituintes minoritários do clínquer, para os quais se destacam os álcalis e a cal livre;
- o teor e a tipologia do sulfato de cálcio adicionado;
- o teor e a tipologia das adições minerais;
- a finura e a granulometria

Deste modo, a previsão da resistência mecânica à compressão é um exercício complexo. Nesse sentido, o desenvolvimento de modelos preditivos que sejam capazes de relacionar as principais variáveis é de grande importância, uma vez que para além de permitirem a sua determinação num curto espaço de tempo, permitem identificar falhas no processo produtivo, o que possibilita a sua correção e evita a ocorrência de produtos irregulares.

1.2 Objetivos

A presente dissertação teve como objetivos o desenvolvimento de um método interno para previsão de resistências mecânicas à compressão a 28 dias de cimentos com base na medição da condutividade elétrica na sua fase inicial de hidratação e a validação do equipamento de previsão da resistência. A validação consistiu na determinação da repetibilidade, da precisão intermédia, da reprodutibilidade, da estimativa da incerteza e da robustez. Pretendeu-se também estudar a capacidade do equipamento em prever a resistência mecânica à compressão a 28 dias de cimentos CEM I 42,5R, CEM I 52,5R,

CEM II/A-L 42,5R e CEM II/B-L 32,5N da fábrica A e de cimentos CEM I 52,5R e CEM II/A-L 42,5R da fábrica B de modo satisfatório, ou seja, com um desvio absoluto médio inferior a 3 MPa.

Para além disto, este trabalho apresenta também modelos preditivos de resistências mecânicas à compressão a 28 dias para os cimentos CEM I 52,5R e CEM II/A-L 42,5R da fábrica A. Estes modelos preditivos englobam regressões lineares múltiplas, redes neuronais e o ajuste de uma equação que relaciona a condutividade com a resistência mecânica à compressão de cimentos.

1.3 Metodologia

A dissertação dividiu-se em cinco fases distintas (Figura 1.1):

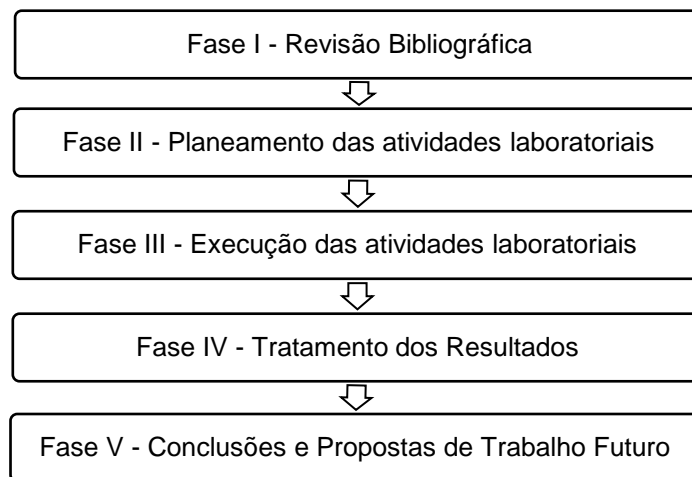


Figura 1.1 - Esquema representativa da metodologia adotada

1.4 Estrutura da Dissertação

A presente dissertação está dividida em cinco capítulos, do seguinte modo:

- Capítulo I: consiste no enquadramento geral, os objetivos desta dissertação e a sua metodologia.
- Capítulo II: resumo do trabalho realizado por outros investigadores sobre os parâmetros que influenciam a resistência mecânica à compressão, a relação entre a condutividade elétrica e a resistência mecânica à compressão, o desenvolvimento e validação de métodos internos e de modelos preditivos.
- Capítulo III: consiste nos materiais e métodos, englobando os ensaios laboratoriais e os métodos estatísticos.
- Capítulo IV: abrange o tratamento e a discussão dos resultados obtidos.
- Capítulo V: onde são apresentadas as conclusões da dissertação e propostas para o futuro desenvolvimento do tema.

2 Estado de Arte

2.1 Cimento

Um processo de fabrico do cimento simplificado é dado pelo fluxograma da Figura 2.1.

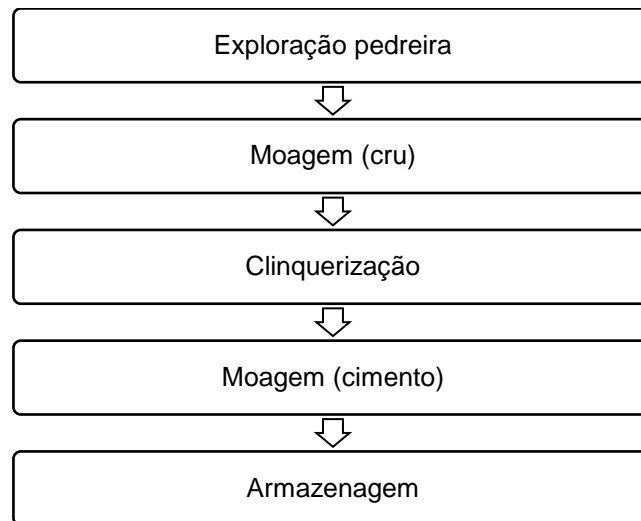


Figura 2.1 - Processo simplificado de fabrico de cimento

As matérias-primas naturais, como é o caso dos calcários, margas ou argilas, obtidas na exploração pedreira são misturadas com materiais de correção (areias e óxido de ferro). Esta mistura é transportada para moinhos onde é produzido o “cru”, uma mistura finamente moída com proporções bem definidas. O cru é posteriormente transportado para silos de armazenamento através dos gases de escape do forno rotativo. O cru é depois extraído dos silos e introduzido na torre de ciclones, onde é aquecido pelos gases de escape da queima dos combustíveis. O material entra no forno rotativo e desloca-se ao longo deste devido à sua rotação e ligeira inclinação. As reações do processo de clinquerização desenrolam-se e obtém-se o clínquer. A partir dos 1450 °C, ainda dentro do forno, inicia-se o arrefecimento do clínquer que é depois completado nos arrefecedores de satélites ou de grelhas. O clínquer é depois adicionado em conjunto com o gesso e aditivos, como por exemplo adjuvantes de moagem, em proporções bem definidas, a um moinho de bolas. São também acrescentadas adições minerais, como é o caso das pozolanas, escórias de alto-forno e o filler calcário, obtendo-se diferentes tipos de cimento, com características específicas adequadas à sua utilização [2].

Relativamente às categorias do cimento, a norma EN 197-1 expõe 27 categorias distintas, agrupando-as em 5 tipos de cimento atendendo ao seu teor de clínquer e o teor e tipologia das adições minerais. (Tabela 2.1).

São considerados constituintes minoritários o gesso (sulfato de cálcio dihidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a bassanite (sulfato de cálcio hemihidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), a anidrite (sulfato de cálcio anidro, CaSO_4) ou qualquer mistura destes [3]. O seu objetivo principal é da regulação da presa, mas também possuem um impacto na resistência mecânica à compressão.

Tabela 2.1- Composição e notação dos cimentos (EN 197-1:2012)
Adaptado de: [3]

Designação	Composição mássica (%)		
	Constituintes principais		Constituintes minoritários
	Clínquer	Adições minerais	
CEM I - Cimento Portland	95-100	-	0-5
CEM II - Cimento Portland composto	65-94	6-35	0-5
CEM III – Cimento de alto forno	5-64	36-95	0-5
CEM IV - Cimento pozolânico	45-89	11-55	0-5
CEM V - Cimento composto	20-64	18-49	0-5

Atualmente também se avaliam os cimentos tendo em conta os seus requisitos químicos, físicos e mecânicos. A resistência mecânica à compressão é o alvo desta dissertação, que pertence aos requisitos mecânicos. É medida pela força (em MPa) necessária para levar à rutura um provete feito em cimento com dimensões normalizadas. A sua classificação engloba a resistência standard e a resistência inicial do cimento. Na resistência standard estão englobadas três classes: 32.5, 42.5 e 52.5, enquanto a resistência inicial divide-se também em três classes, uma para cada classe standard: uma classe com resistência normal inicial, indicada por N, uma com resistência inicial elevada, indicada por R, e, por fim, uma classe com baixa resistência inicial, indicada por L. A resistência mecânica à compressão de um cimento deve estar conforme os requisitos da Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Resistência à compressão expressa como valores característicos especificados
Adaptado de: [3]

Classe	Resistência mecânica à compressão, MPa			
	Resistência inicial		Resistência standard	
	2 dias	7 dias	28 dias	
32,5 L	-	≥12	≥32,5	≤52,5
32,5 N	-	≥16		
32,5 R	≥10	-		
42,5 L	-	≥16	≥42,5	≤62,5
42,5 N	≥10	-		
42,5 R	≥20	-		
52,5 L	≥10	-	≥52,5	-
52,5 N	≥20	-		
52,5 R	≥30	-		

2.2 Parâmetros influentes na resistência à compressão

Neste subcapítulo apresentam-se os parâmetros que influenciam a resistência mecânica à compressão de cimentos.

2.2.1 Principais constituintes mineralógicos do clínquer

O desenvolvimento da resistência difere significativamente para os diferentes minerais presentes no clínquer. Os principais constituintes do clínquer são a alite (C₃S), a belite (C₂S), a aluminite (C₃A) e a ferrite (C₄AF).

Bogue et al [4] concluiu que, para iguais incorporações de gesso e de água, a fase C₃S exibe o maior desenvolvimento da resistência. A resistência da fase C₂S é desenvolvida mais lentamente, no entanto, a resistência desta fase em idades mais avançadas é semelhante à da C₃S. Contrariamente, as fases C₃A e C₄AF apresentaram resistências menores mesmo em idades avançadas. A Figura 2.2 mostra a contribuição de cada constituinte na resistência à compressão de cimentos.

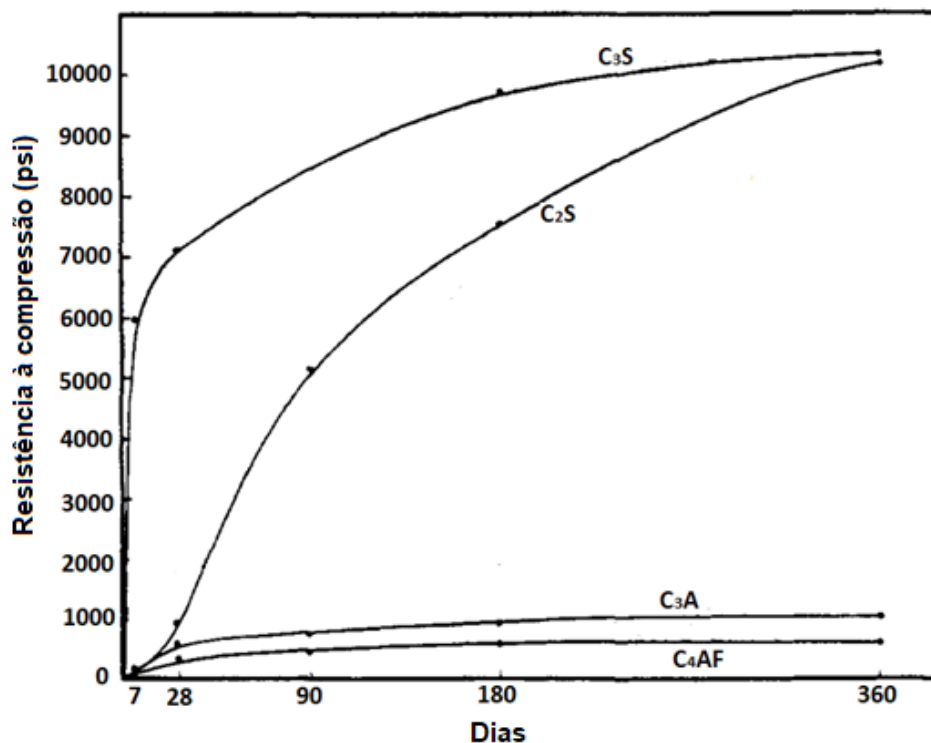


Figura 2.2 – Resistência à compressão de cada constituinte do clínquer no seu estado puro
Adaptado de: [4]

Outros estudos mais recentes [5] mostram uma correlação positiva entre a C₃S e a resistência mecânica à compressão do cimento para as idades de 3, 7, 28 e 60 dias, tendo sido esta correlação mais acentuada em idades iniciais, especialmente aos 7 dias. Relativamente à C₂S, os resultados apresentaram um efeito negativo do aumento da percentagem de C₂S na resistência em idades iniciais (3 dias). Esta correlação diminui ao longo das idades passando a ser positiva a partir dos 28 dias. A C₃A apresenta uma correlação positiva nos primeiros 3 dias e uma correlação desprezável para idades superiores. Não foi encontrada qualquer relação entre a C₄AF e a resistência mecânica à compressão

a qualquer idade. Mardani-Aghabaglou et al [6] estudaram a influência do teor de C3A na resistência para as idades de 1, 3, 7 e 28 dias para três cimentos Portland. Reforça-se neste estudo, o efeito positivo do aumento do teor de C3A na resistência mecânica à compressão em idades iniciais (1 e 3 dias). Comprovou-se também a diminuição da correlação entre a C3A e a resistência para idades avançadas.

Considerando os diversos estudos publicados, o C3S é o principal responsável pelo ganho da resistência mecânica à compressão do cimento. A Figura 2.3 mostra a evolução da resistência com o aumento da percentagem de alite.

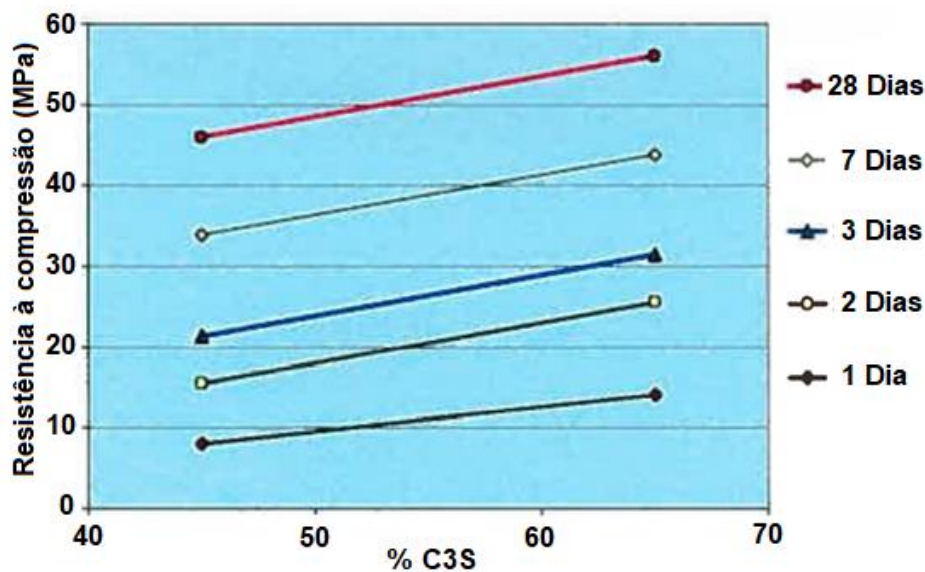


Figura 2.3 – Impacto do aumento da %C3S na resistência
Adaptado de: [7]

Ao ser aquecida, a alite sofre uma série de transições de fase reversíveis. São conhecidos 7 polimorfos entre a temperatura ambiente e 1070°C: três triclinicos (T), três monoclinicos (M) e um romboédrico (R) [8]. A Figura 2.4 apresenta os 7 polimorfos e a sua dependência com a temperatura.

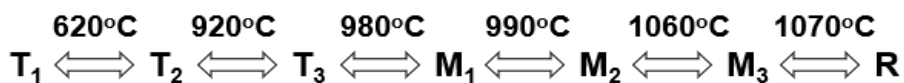


Figura 2.4 - Diferentes polimorfos da alite e a sua dependência com a temperatura
Adaptado de: [8]

Na sua forma pura e à temperatura ambiente a alite encontra-se na fase T_1 . Por norma, a alite apresenta-se nas fases M_1 e M_3 , podendo ser uma mistura dos dois polimorfos. A presença de óxido de magnésio (MgO) no clínquer promove o crescimento estável da alite, o que favorece a ocorrência da fase M_3 . A presença de SO_3 incentiva o crescimento instável da alite e propicia a ocorrência da fase M_1 [9]. Como tal, as formas monoclinicas M_1 e M_3 apresentam composições químicas diferentes o que origina diferentes desenvolvimentos da resistência. Staněk et al [10] concluiu que a transformação da fase M_3 para a fase M_1 , através da alteração do teor de MgO e SO_3 , pode resultar num aumento de 10% na resistência mecânica à compressão nas idades de 2, 7 e 28 dias.

De forma análoga à alite, a belite também apresenta polimorfia. São conhecidos 5 polimorfos que diferem entre si nas propriedades hidráulicas: γ , β , α_L' , α_H' e α .

Os polimorfos α' são os mais reativos, enquanto o γ é praticamente inerte não contribuindo para o desenvolvimento da resistência mecânica à compressão de cimentos. A fase β , o polimorfo mais comum em cimentos Portland, é considerada hidráulica, mas menos que as fases α . Comparativamente com a fase α , possui uma hidratação mais lenta, o que origina resistências menores em idades iniciais. Em cimentos onde o constituinte principal é a belite, as fases polimórficas α_L' , α_H' e α são as predominantes [11]. Bogue et al [4] compararam a resistência mecânica das fases β e γ e concluíram que esta última apresentava menores resistências para todas as idades até 2 anos.

O tamanho dos cristais de alite é também um parâmetro a ter em consideração na resistência mecânica à compressão de cimentos. Depende, principalmente, da velocidade de queima do cru e da velocidade de arrefecimento. Uma queima rápida produz cristais de menores dimensões [12]. Relativamente à velocidade de arrefecimento, um menor valor traduz-se em cristais de alite de maiores dimensões [13]. Apesar deste parâmetro ser reconhecido, a opinião sobre a sua relação com a resistência e qual o intervalo ótimo difere de autor para autor. Costa et al [14] reportaram que, para 9 clínqueres distintos, a resistência mecânica, com o aumento do tamanho dos cristais de alite, diminuiu entre 17 e 50% para a idade de 1 dia e entre 3 e 15% para a idade de 28 dias. Por sua vez, Long [15] concluiu que, clínqueres com cristais de alite entre 15 e 19 μm , apresentavam uma maior resistência entre as idades de 3 e 28 dias.

Além do tamanho dos cristais de alite, existem outros parâmetros microscópicos do clínquer com influência na resistência mecânica à compressão de cimentos. É o caso da birrefringência da alite, que consiste na propriedade de originar raios refratados a partir de um único raio incidente, o tamanho dos cristais de belite e a sua cor. A relação entre estes parâmetros microscópicos, e a reatividade do cimento é dada pela Tabela 2.3.

*Tabela 2.3 - Reatividade dos parâmetros microscópicos da alite
Adaptado de: [12]*

Parâmetro microscópico	Reatividade			
	Excelente	Bom	Médio	Pobre
Birrefringência da alite	0,01-0,008	0,007-0,006	0,006-0,005	0,005-0,002
Tamanho dos cristais de belite (μm)	25-40	20-25	15-20	5-10
Cor da belite	Transparente	Amarelado	Amarelo	Âmbar

2.2.2 Constituintes minoritários do clínquer

A resistência mecânica à compressão do cimento é também afetada pela presença de outros constituintes do clínquer. Estes constituintes estão presentes em pequenas percentagens, podendo mesmo ser algumas décimas de um por cento, afetando mesmo assim as propriedades do cimento. Alguns exemplos destes constituintes minoritários são os álcalis e a cal livre.

Dos vários constituintes minoritários, o efeito dos álcalis (Na_2O e K_2O) na resistência do cimento é o mais estudado. Os álcalis possuem uma afinidade forte com o SO_3 e a sua influência depende da forma como estão presentes no clínquer: na ausência de SO_3 ou em quantidades insuficientes, os óxidos alcalinos são incorporados na rede cristalina dos minerais do clínquer, enquanto na presença de quantidades de SO_3 suficiente ocorre a formação de sulfatos alcalinos (também designados como álcalis solúveis). Nesta última configuração são facilmente solúveis, dissolvendo-se rapidamente na água [16].

De acordo com Jawed et al [17], que publicaram uma revisão sobre a ação dos álcalis solúveis no cimento, um maior teor destes geralmente resulta num decréscimo da resistência mecânica à compressão em idades avançadas e num aumento em idades iniciais. De maneira análoga, Gouda [18] também reportou um decréscimo da resistência nas idades de 7 e 28 dias e um aumento nas de 1 e 3 dias. Na Figura 2.5 é possível observar o impacto dos álcalis solúveis na resistência.

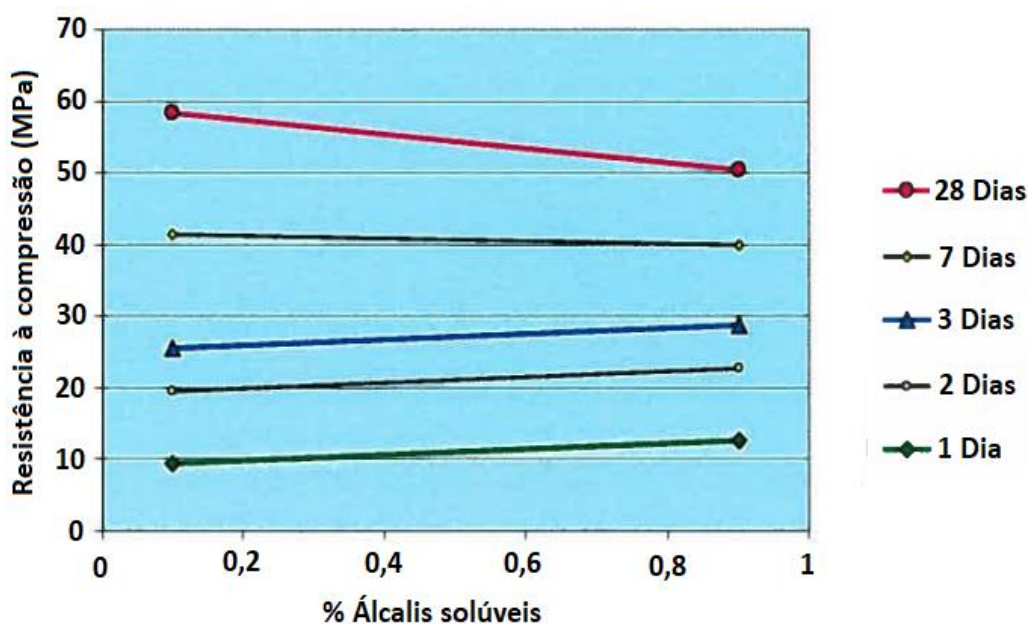


Figura 2.5 - Efeito do aumento da % de álcalis solúveis
Adaptado de: [7]

Relativamente aos óxidos alcalinos, Odler et al [19] concluíram que estes não têm um efeito significativo na resistência do cimento.

Tendo em conta os diversos estudos já realizados sobre o impacto dos álcalis, verifica-se que o efeito dos mesmos na resistência do cimento é reconhecido. Para além disto, os óxidos alcalinos e os álcalis solúveis possuem um impacto distinto na resistência.

Relativamente à cal livre, esta é um parâmetro crítico na produção do clínquer, pois um elevado teor de CaO_L diminui a quantidade de silicatos presentes, o que por sua vez, reduz a resistência mecânica à compressão [20]. Por esta mesma razão, grande parte dos fabricantes de cimento tem como alvo, um teor de cal livre entre 1-2% [16]. Mtarfi et al [21] estudaram a influência do teor de cal livre de diferentes cimentos na resistência mecânica à compressão às idades de 2, 7 e 28 dias. De acordo com

estes autores, um teor de cal livre até 3,5% teve um impacto positivo na resistência a todas as idades. A partir dos 3,5% em cal livre verificou-se uma diminuição da resistência (Figura 2.6).

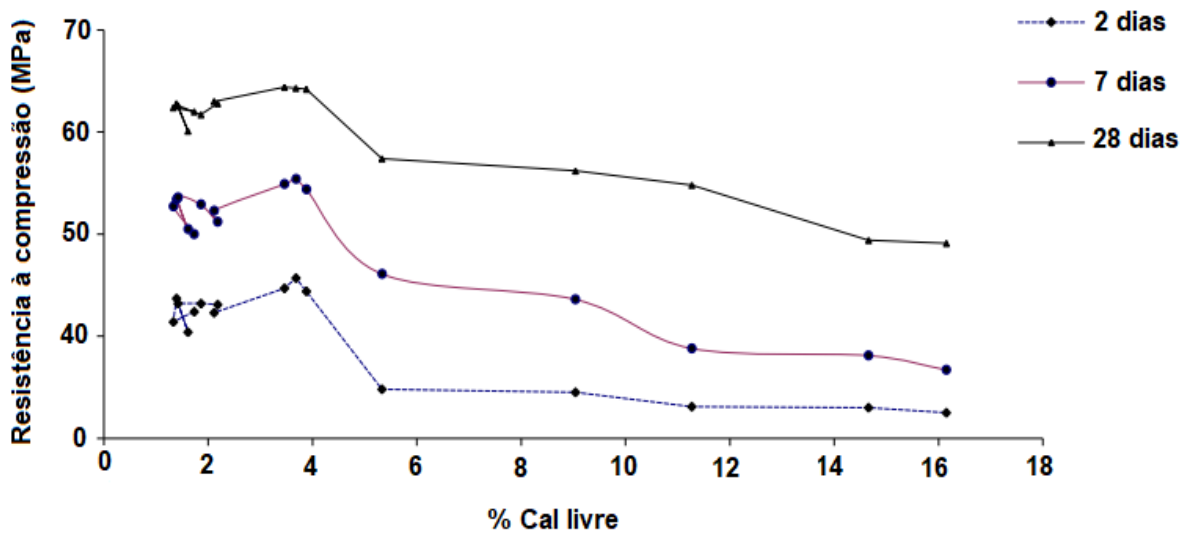


Figura 2.6 – Impacto da cal livre na resistência à compressão de cimentos
Adaptado de: [21]

Nos cimentos com um elevado teor de cal livre, a redução drástica da resistência à compressão é explicada pela rápida precipitação da portlandite [21]. Para cimentos com um conteúdo de cal livre entre 1-2% verificam-se resistências numa gama bastante apertada, o que resulta numa qualidade constante do cimento.

2.2.3 Adição de CaSO_3

Uma grande parte do SO_3 do cimento é adicionado na forma de sulfato de cálcio (CaSO_3) como gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como anidro (CaSO_4), como bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) ou como uma mistura destes [3]. É adicionado durante a moagem do clínquer com o propósito de controlar o tempo de presa do cimento, porém a resistência mecânica à compressão também é afetada. A norma NP EN 197-1 estabelece que o teor de SO_3 num cimento do tipo I não deve de exceder os 4-4,5% (dependendo da classe da resistência), e, como tal, é necessário encontrar uma percentagem ótima de adição de sulfato de cálcio no cimento de modo que este possua a resistência mecânica e o tempo de presa pretendidos. A Tabela 2.4 apresenta a percentagem de adição ótima de sulfato de cálcio, nas suas diversas formas e por diferentes autores.

Tabela 2.4 – % Ótima de adição de sulfato de cálcio

Referência	Objeto de estudo	Tipologia	Conclusão
[22]	Cimentos do tipo Portland Blaine = 3200 cm ² /g Diferentes granulometrias	Gesso	Independentemente da granulometria, o teor ótimo situou-se nos 6%, ponto a partir do qual as resistências sofreram um decréscimo.
[23]	Cimentos do tipo Portland Blaine = 3090 cm ² /g Temperaturas de cura distintas: 20°C e 65°C Razão água/cimento = 0,3	Anidrite	Para uma temperatura de cura de 25°C, as resistências a 1, 7 e 28 dias atingiram o seu máximo para um teor de anidrite de 5%. Para uma temperatura de cura de 65°C, o máximo da resistência verificou-se nos 7,5% de teor de anidrite.
[24]	Cimentos do tipo Portland Razão água/cimento = 0,4	Gesso	O teor adicionado de gesso para qual a resistência à compressão a 3 dias foi máximo situou-se nos 3%.
[25]	Cimentos do tipo Portland Razão água/cimento = 0,25	Gesso	As resistências sofreram um decréscimo para todas as idades a partir dos 5% de gesso adicionado.
[26]	Cimentos do tipo Portland Blaine = 3650±50 cm ² /g Razão água/cimento = 0,5	Gesso	O aumento do teor de gesso (4% para 5%) teve como consequência o ganho da resistência, para todas as idades, entre 2-3 MPa. Para amostras com um teor de gesso adicionado entre 5% a 6%, a resistência diminuiu entre 2-3 MPa.
		Anidrite	O aumento do teor de anidrite (4% para 5%) não teve impacto na resistência a qualquer idade. Para amostras com um teor de anidrite entre 5% a 6%, a resistência aumentou aproximadamente 2MPa.
[27]	Cimentos do tipo Portland Blaine = 3500±250 cm ² /g	Bassanite	Para a idade de 1 e 3 dias, a resistência atingiu o seu máximo para um teor de bassanite de 4,3%. Para as idades de 7 e 28 dias, um teor de bassanite de 5,4% originou as resistências mais elevadas
[28]	Cimentos do tipo Portland Blaine = 3270cm ² /g Razão água/cimento = 0,5	Gesso	Para todas as idades em estudo (2, 7 e 28 dias), a resistência atingiu valores máximos entre os 5% e os 6% de gesso

O decréscimo da resistência mecânica à compressão a partir de um determinado teor de CaSO_3 adicionado confirma a existência de um teor ótimo. Soroka et al [29] concluíram que, a presença de CaSO_3 , acelera a velocidade de hidratação de cimentos quando adicionado ligeiramente abaixo do seu teor ótimo. Além disto, os mesmos autores concluíram que a incorporação de um teor adequado de CaSO_3 melhora a qualidade dos produtos de hidratação, nomeadamente do C-S-H (silicatos de cálcio hidratados). O excesso da incorporação de CaSO_3 resultou em produtos de hidratação de qualidade inferior e com uma relação C/S superior, diminuindo a resistência mecânica à compressão.

2.2.4 Adições minerais (Filler calcário)

Ao clínquer, para além do sulfato de cálcio, pode ser adicionado outros compostos como por exemplo o filler calcário, as pozolanas e as cinzas vulcânicas. O comportamento e o impacto na resistência variam com a tipologia e o teor adicionado. Neste subcapítulo apenas vai ser abordado a influência do filler calcário (CaCO_3) na resistência mecânica à compressão do cimento.

Thongsanitgarn et al [30] estudaram a influência da incorporação de filler calcário com diferentes granulometrias na resistência de pastas de cimento. Concluíram que, para uma mesma granulometria, a resistência a todas as idades diminuiu com a adição de filler calcário (Figura 2.7). Outros autores [31] concluíram que o aumento de filler calcário provocou um decréscimo apenas na resistência mecânica à compressão a 28 dias. Vuk et al [32] inferiram que, independentemente da finura do cimento e do clínquer utilizado, cimentos com 5% de filler calcário beneficiavam de resistências a 2 e 7 dias ligeiramente superiores a cimentos sem qualquer adição de filler calcário, verificando-se o contrário para resistências a 28 dias. Tosun et al [33] obtiveram as mesmas conclusões para cimentos com a incorporação de 5% filler calcário.

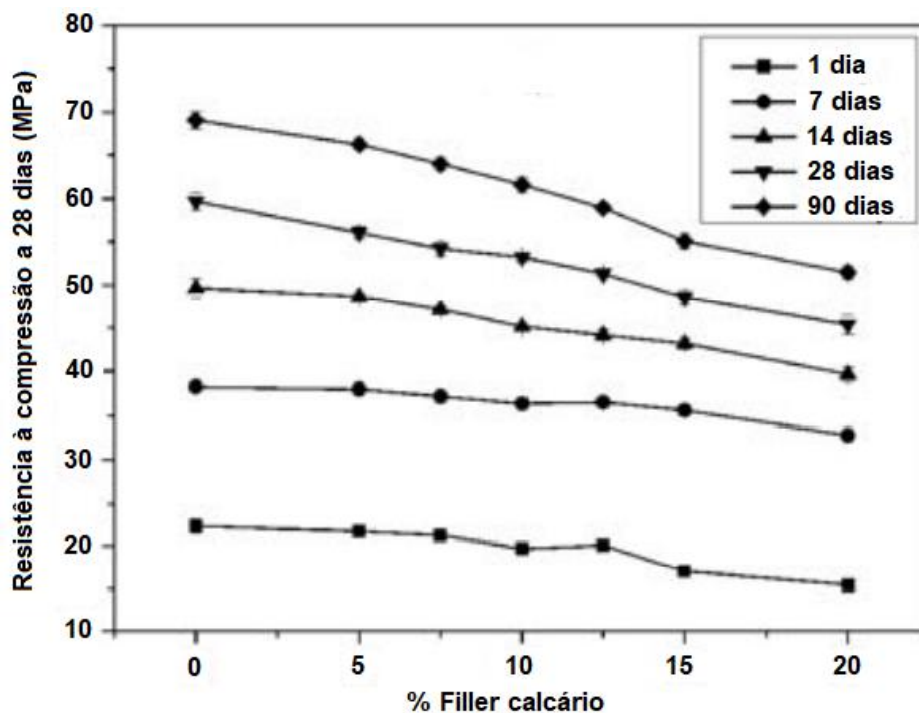


Figura 2.7 – Resistência à compressão para diferentes incorporações de filler calcário
Adaptado de: [30]

Devido à presença de partículas de CaCO_3 , o aumento da resistência, em idades iniciais, é atribuído à aceleração da velocidade hidratação do cimento, e, conseqüente formação de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H). Além disto, as partículas de calcário formam novos produtos de hidratação como o hemicarboaluminato de cálcio que contribui para o ganho de resistências em fases iniciais [34].

2.2.5 Finura e granulometria

A finura do cimento e a granulometria do mesmo são dos parâmetros com maior influência na hidratação do cimento e conseqüentemente na resistência mecânica à compressão. Convencionalmente, a finura é determinada em termos da superfície específica (cm^2/g ou m^2/kg) pelo método de Blaine. Neste método as partículas mais finas possuem uma maior superfície específica. Embora a superfície específica seja um indicador importante da finura do cimento, não é um critério inequívoco. Por exemplo, cimentos com um tamanho de partícula médio elevado e uma curva de distribuição granulométrica ampla podem usufruir de uma superfície específica igual a um cimento com um menor tamanho de partícula médio e uma curva de distribuição estreita, ou seja, cimentos com superfícies específicas semelhantes podem diferir substancialmente na sua curva de distribuição granulométrica [35]. Para o conhecimento da curva de distribuição granulométrica recorre-se a uma análise granulométrica a laser. O método mais antigo e simples para a determinação da finura do cimento, mas ainda amplamente utilizado na indústria do cimento, é a utilização de peneiros, geralmente de $45\ \mu\text{m}$. A utilização destes peneiros implica que a maioria do retido é clínquer.

Embora a resistência mecânica à compressão do cimento aumente com a superfície específica, a correlação é mais acentuada em idades iniciais (entre 1 e 7 dias) do que em idades mais avançadas (idades superiores a 28 dias). Isto deve-se ao facto, de que, os produtos formados no início da hidratação dependem, principalmente, da superfície específica das partículas que entram em contacto com a água, ou seja, quanto menores as partículas, maior é a velocidade de hidratação, e conseqüentemente, maior a resistência mecânica [35]. A Tabela 2.5 mostra a mudança na resistência mecânica à compressão, referida por diversos autores, de cimentos com clínqueres e adições de gesso e minerais iguais, mas com alterações na sua superfície específica por intermédio de moagens mais prolongadas.

Tabela 2.5 – Alteração na superfície específica de cimentos e o seu impacto na resistência

Referência	Alteração (m^2/kg)	Alteração na resistência (MPa)				
		1 dia	2 dias	3 dias	7 dias	28 dias
[36]	+20	+0,9	-	+0,9	+0,6	+0,5
[37]	+100		+6,9	-	+4,8	+2,6
[38]	+200	-	-	+14,6	13,1	+10,3

Juntamente com a superfície específica, a granulometria é também um fator importante para o desenvolvimento da resistência à compressão de cimentos. Para uma dada razão água/cimento, a redução do tamanho médio das partículas de cimento resulta numa maior velocidade das reações de hidratação, e, conseqüentemente, em maiores resistências em idades iniciais [39] [22] [40]. De um modo

geral, entre 60 e 70 % das partículas de cimento devem estar compreendidas entre os 3 µm e 32 µm, ou seja, a distribuição granulométrica deve ser uniforme e estreita. Tal pode ser verificado pela Figura 2.8. Esta figura mostra que uma distribuição granulométrica uniforme e estreita, ou seja, quando a amostra continha exclusivamente partículas entre os 3-32 µm, originou maiores resistências para todas as idades. O excesso de partículas de grandes dimensões (>50 µm) provoca uma hidratação incompleta do cimento reduzindo a resistência mecânica à compressão [41].

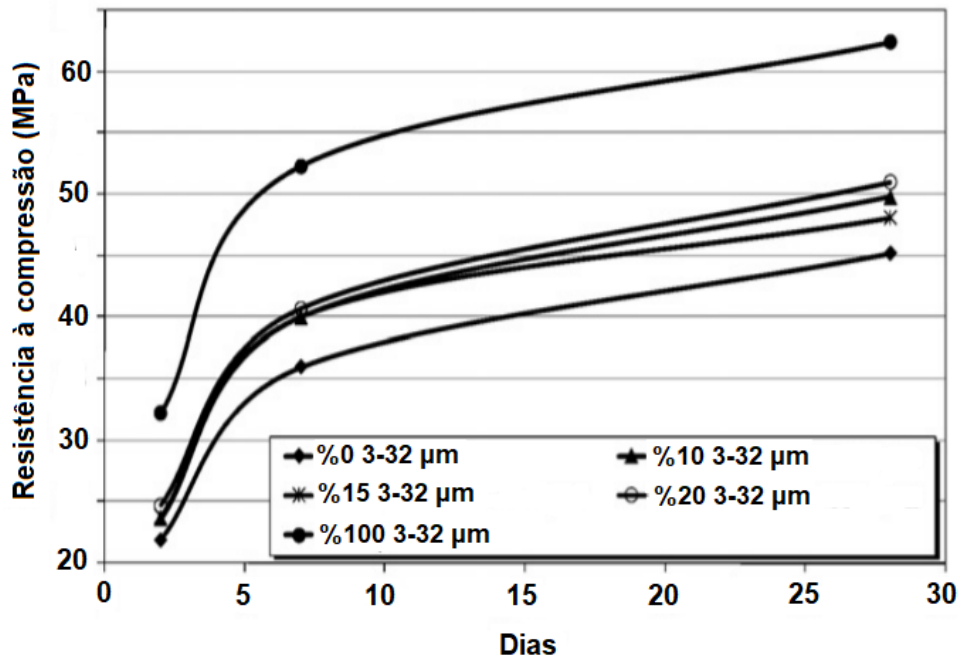


Figura 2.8 – Evolução da resistência a diferentes granulometrias
Adaptado de: [42]

2.3 Condutividade

Nesta dissertação, o termo “condutividade” será sempre utilizado para referir “condutividade elétrica”. A condutividade pode ser explicada como uma medida da capacidade de um dado material em transportar corrente elétrica [43].

De acordo com a Lei de Ohm a voltagem (V) de uma solução é proporcional à intensidade da corrente aplicada (I):

$$V(\text{volt}, V) = R(\text{ohm}, \Omega) \times I(\text{ampere}, A) \quad (2.1)$$

A resistividade de uma solução (R) é intrínseca à mesma. Rearranjando a equação:

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.2)$$

A condutância (G) é o inverso da resistividade:

$$G(\text{siemens}, S) = \frac{1}{R} \quad (2.3)$$

Para a medição da resistividade ou da condutância de uma solução é necessária uma célula de medição que é constituída por pelo menos dois polos (ou eléctrodos) com carga oposta. Ao conjunto da

célula com o material isolante que a mantém unida é denominado de sensor. A medição depende da geometria da célula, que é definida pela constante da célula (K) [43]. Esta constante é a razão entre a distância entre os elétrodos (L) e a área da secção transversal entre os elétrodos (A):

$$K(cm^{-1}) = \frac{L(cm)}{A(cm^2)} \quad (2.4)$$

A condutância pode ser transformada em condutividade (k), multiplicando-a pela constante da célula:

$$k \left(\frac{S}{cm} \right) = G(S) \times K(cm^{-1}) \quad (2.5)$$

Para além da definição descrita acima, a condutividade é também definida como uma medida da concentração dos iões numa dada solução. A contribuição de um dado ião na condutividade de uma solução depende principalmente da sua concentração, mas também da sua carga e mobilidade [43]. Então, a condutividade de uma solução é também expressa através da concentração dos iões dissolvidos e das suas propriedades elétricas, neste caso da carga elétrica (Z) e da condutância equivalente (λ):

$$k \left(\frac{S}{cm} \right) = \sum_i c_i \left(\frac{mol}{L} \right) \times Z_i \times \lambda_i \left(\frac{S \cdot cm^2}{mol} \right) \quad (2.6)$$

Outro fator importante na medição da condutividade de uma solução é a sua temperatura. À medida que esta aumenta, a viscosidade da solução diminui, o que, conseqüentemente, origina numa maior mobilidade dos iões, ou seja, a condutividade da solução aumenta, embora a concentração dos iões permaneça a mesma [43]. Por isso, é fundamental que qualquer medidor de condutividade realize a leitura a uma temperatura de referência, por norma, 25 °C ou 20 °C.

2.3.1 Compensação da Temperatura

Diferentes métodos de correção da temperatura de medidores de condutividade foram desenvolvidos e, dependendo da solução a que se pretende medir a condutividade, um dos métodos é o indicado. Os mais comuns são:

- Compensação linear
- Compensação não-linear

No caso da compensação linear assume-se que o coeficiente de variação de temperatura é o mesmo para todas as temperaturas de medição. Esta suposição não é verdadeira, mas em muitos casos não origina numa variação substancial dos resultados [44]. A forma mais comum de compensação linear da temperatura utiliza equação 2.7:

$$k_{20} = \frac{k_T}{[1 + a(T - 20)]} \quad (2.7)$$

Onde:

k_{20} - condutividade a 20°C, S/cm

k_T - condutividade à temperatura T, S/cm

a - coeficiente de compensação linear da temperatura, °C⁻¹

O coeficiente de compensação linear da temperatura é determinado por intermédio da equação:

$$a = \frac{k_{T_2} - k_{T_1}}{(T_2 - T_1) * k_{T_1}} \quad (2.8)$$

O coeficiente “a” pode ser determinado de duas maneiras: utilizando a equação 2.8 exclusivamente em dois únicos pontos, ou utilizando a equação para todos os pontos. Neste último caso o coeficiente “a” é a média de todos os pontos [45]. Segundo a literatura existente, para o caso de betões em idades iniciais, o coeficiente varia entre 0,01 e 0,035 °C⁻¹, enquanto para betões em idades avançadas varia entre 0,022 e 0,030 °C⁻¹ [46] [47].

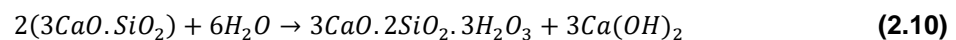
Por sua vez, numa correção do tipo não-linear a condutividade medida é multiplicada por um fator de correção de temperatura (f) [43].

$$k_{20} = f_{20} \times k_T \quad (2.9)$$

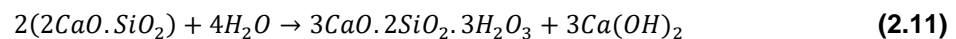
2.3.2 Hidratação do cimento e sua relação com a condutividade

Para um correto entendimento do desenvolvimento da condutividade em soluções água/cimento é fulcral compreender o seu mecanismo de hidratação e as reações de hidratação que ocorrem. Em contato com água, os silicatos e aluminatos presentes no cimento reagem, originando novos compostos mais estáveis que cristalizam e conferem resistência [48].

Alite, C3S



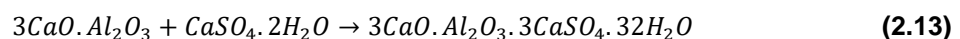
Belite, C2S



Aluminite, C3A

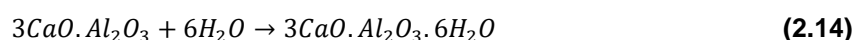


Esta reação é extremamente rápida e exotérmica e, em poucos minutos, confere rigidez à pasta de cimento o que impossibilita a sua aplicação no quotidiano. De modo a evitar este comportamento é adicionado gesso numa proporção definida, que combina rapidamente e origina trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringite) [49]. Este composto protege os aluminatos da ação direta da água, de acordo com a seguinte reação:

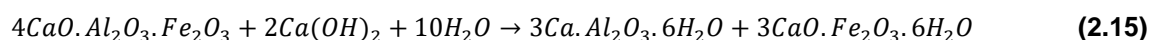


Após o consumo total do gesso, converte-se em monossulfato de cálcio hidratado (3CaO.Al₂O₃.CaSO₄.12H₂O).

A forma final da aluminite após hidratação resulta da seguinte equação química:



Ferrite, C4AF



Mecanismo de hidratação [49]

A hidratação de uma pasta de cimento Portland é caracterizada pelas seguintes etapas:

1) Pré-indução (instantes iniciais)

Imediatamente após a adição de água ocorre uma rápida dissolução de espécies iônicas e, conseqüentemente, dá-se o início da formação das fases hidratadas. Os álcalis solúveis dissolvem-se na sua totalidade em breves instantes e libertam iões K^+ , Na^+ e SO_4^{2-} . A concentração destes iões na fase líquida depende do conteúdo de álcalis no cimento e da razão água/cimento. Sabe-se que para o Na^+ a concentração varia entre 5-50 mmol e para o K^+ entre 20-200 mmol.

Com a dissolução da alite é formada uma camada da fase C-S-H na superfície das partículas de cimento. Como a razão CaO/SiO_2 presente no C-S-H é menor do que na alite, a hidratação desta fase está associada ao aumento da concentração dos iões Ca^{+2} e OH^- na fase líquida. Para além destes iões, os iões Si^{+2} encontram-se na fase líquida, mas numa concentração menor, inferior a 0,1 mmol (durante todo o processo de hidratação). A fração de C3S hidratada neste período situa-se entre 2-10%.

A aluminite dissolve-se e reage com os iões Ca^{+2} e SO_4^{2-} presentes na fase líquida originando a etringite que, de maneira semelhante ao C-S-H, precipita na superfície da partícula de cimento. A fração de C3A hidratada varia entre 5-25%. Relativamente à belite, mais precisamente ao polimorfo β -C2S, apenas uma fração reduzida reage, contribuindo para a formação de C-S-H e para a concentração dos iões Ca^{+2} e OH^- .

Passados poucos minutos as reações abrandam devido à formação da camada de produtos da hidratação (C-S-H e etringite) na superfície da partícula de cimento, o que origina uma barreira entre a fase não hidratada e a fase líquida e, conseqüentemente, um aumento da concentração dos iões nesta última.

2) Indução (primeiras horas)

Após um breve instante inicial, neste período a velocidade das reações de hidratação diminuem significativamente por algumas horas. A concentração do ião SO_4^{2-} permanece sensivelmente igual, uma vez que a fração consumida na formação da etringite é substituída pela constante dissolução de sulfato de cálcio (gesso). O fim deste período deve-se ao início da formação de uma segunda fase de C-S-H a partir dos iões presentes na fase líquida.

3) Aceleração (3-12 horas após amassadura)

A velocidade da reação de hidratação da C3S aumenta e ocorre a formação de uma segunda camada de C-S-H. A reação de hidratação da C2S é intensificada. A portlandite (hidróxido de cálcio cristalizado) precipita e a concentração de Ca^{+2} na fase líquida diminui. O sulfato de cálcio é dissolvido na sua totalidade. A concentração de SO_4^{2-} na fase líquida diminui devido à formação de etringite e à sua adsorção na superfície do C-S-H.

4) Pós-aceleração

Neste período a velocidade das reações diminui gradualmente com o declínio do material disponível. Ainda ocorre a formação de C-S-H devido à hidratação de C3S e β -C2S disponíveis. A contribuição do β -C2S aumenta com o tempo, diminuindo a formação de hidróxido de cálcio. A partir do momento em que o CaSO_4 presente esgota-se, a concentração de SO_4^{2-} na fase líquida diminui. Como consequência a etringite anteriormente formada é transformada em monossulfato.

2.3.3 Condutividade de soluções água/cimento

Velázquez et al [50] estudaram a evolução da condutividade de soluções água/cimento preparadas com 50 mL de água desionizada a 40 °C e 400 e 1000 mg de cimento, ou seja, soluções com uma concentração de, respetivamente, 0,8% e 2% (Figura 2.9)

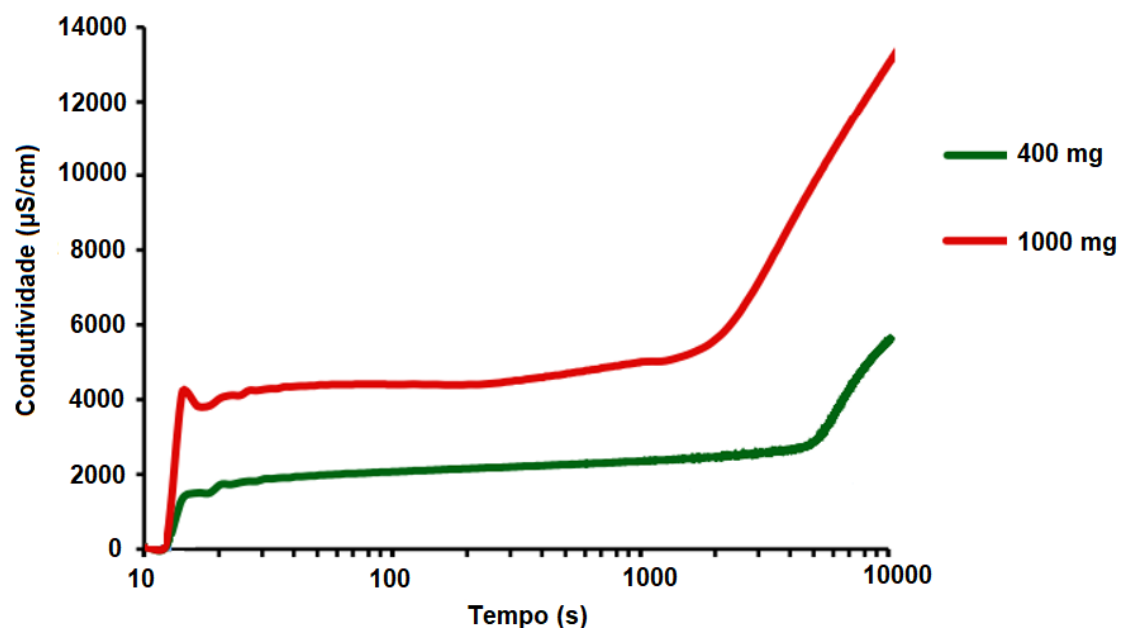


Figura 2.9 - Condutividade elétrica ao longo do tempo de soluções água/cimento
Adaptado de: [50]

Para ambas as soluções, o início do período de pré-indução, caracterizado por um crescimento acentuado da condutividade, é imediato. O final deste período, e início do período de indução, ocorre de seguida e o seu final depende da quantidade de cimento na solução e deve-se à iniciação da formação da segunda camada de C-S-H nas partículas de cimento. O final do período de aceleração situa-se para além do tempo estabelecido de ensaio e como tal não foi observado.

Outros autores [51] investigaram a evolução da condutividade de uma solução preparada com 250mL de água desionizada e 1g de cimento, ou seja, com uma concentração de 0,4%. A evolução reportada da condutividade ao longo do tempo está representada na Figura 2.10.

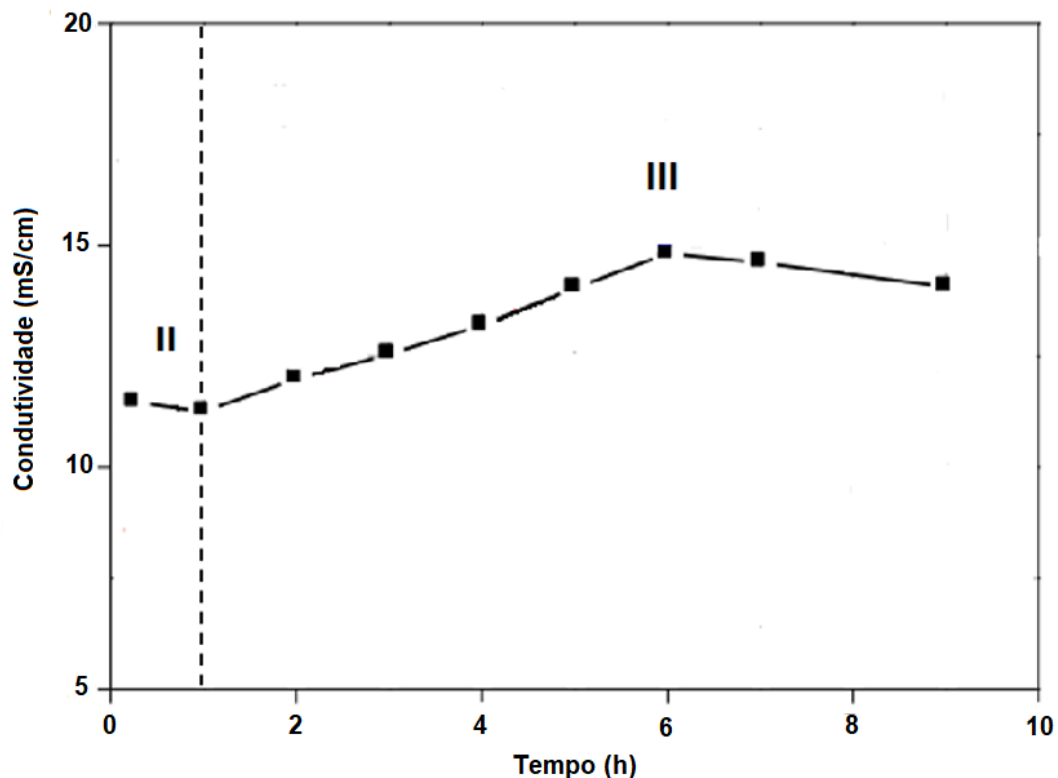


Figura 2.10 - Evolução da condutividade de uma solução 0,4% água/cimento
Adaptado de: [51]

A condutividade observada nos instantes iniciais (5 minutos) deve-se à rápida dissolução do gesso e dos álcalis solúveis que libertaram os iões Ca^{+2} , Na^+ , K^+ , SO_4^{-2} e OH^- . De seguida, no período de indução (II) a condutividade mantém-se sensivelmente constante até ao início do período de aceleração (III) em que a condutividade aumenta regularmente até às 6 horas de hidratação devido à dissolução contínua do gesso e da alite. Após as 6 horas, a condutividade começa a diminuir devido à precipitação de compostos, mais propriamente da portlandite.

2.3.4 Relação com a resistência mecânica à compressão

A relação entre a condutividade elétrica de uma solução água/cimento na fase inicial do processo de hidratação e a resistência mecânica à compressão de cimentos foi inicialmente descoberta por Akaki Iromashvili em 1982 após anos de investigação [52]. Posteriormente, foi desenvolvido um equipamento de previsão da resistência mecânica à compressão de cimentos por intermédio da medição da condutividade elétrica numa sonda desenvolvida especificamente para o propósito. Este equipamento tem a capacidade de prever a resistência à compressão de cimentos CEM I e CEM II com um único tipo de adições minerais (de acordo com a NP EN 197-1). A *Helderberg Cement Georgia* e a *UK Accreditation Service (UKAS)* contribuíram para o desenvolvimento do equipamento. Foram realizados ensaios em vários tipos de cimento e os resultados foram comparados com o ensaio normativo, ou seja, com a NP EN 196-1. Os resultados foram convincentes e demonstraram a capacidade do equipamento em prever as resistências de forma satisfatória e tipicamente com um desvio absoluto entre os 5 e os 7% [53].

Matematicamente, a resistência à compressão de cimentos a qualquer dia, razão água/cimento e temperatura de cura é dada por [54]:

$$\sigma = A\rho k_{20}^2 \ln(1,77t + 1) \left(1 - \left(\frac{D}{100}\right)^v\right) e^{-\mu \sqrt[8]{B*H*k_{20}} - 0,0327 \sqrt[4]{t} * e^{0,00327T} + 0,0002T^2 - 3,52R} \quad (2.16)$$

Onde:

σ = resistência mecânica à compressão, MPa

A = parâmetro relacionado com o conteúdo mineralógico do clínquer

ρ = massa volúmica do cimento, g/cm³

k_{20} = condutividade aparente da solução água/cimento 3%, a 20°C

t = tempo de cura, dias

D = % de adições minerais de acordo com a NP EN 197-1

v = coeficiente que considera a influência das adições minerais (Tabela A.1 do Apêndice A)

μ = parâmetro relacionado com a influência dos álcalis livres na condutividade aparente

B = Blaine, cm²/g

H = água de consistência normal, %

T = temperatura de cura, °C

R = rácio água/cimento

Para um tempo de cura de 28 dias e seguindo a NP EN 196-1, ou seja, T = 20°C e R = 0,5, a equação simplifica-se para:

$$\sigma = 0,633A\rho k_{20}^2 \left(1 - \left(\frac{D}{100}\right)^v\right) e^{-\mu \sqrt[8]{B*H*k_{20}}} \quad (2.17)$$

2.4 Desenvolvimento e Validação de métodos internos

Entenda-se por método interno um método que não segue uma norma de ensaio ou documento normativo equivalente. É incluído nesta definição, a adaptação ou modificação de métodos cujo conteúdo advém de normas, mas que não seguem as mesmas na sua totalidade [55].

O desenvolvimento de um método interno envolve diversas etapas. Dependendo da complexidade e dos objetivos do método, este processo pode ser demorado. Por norma, o desenvolvimento de novos métodos internos inclui os seguintes passos [56]:

1. Definição do objetivo do método.
2. Determinação das variáveis associadas ao objetivo do método, ou seja, que informação é necessária obter para atingir o objetivo do método.
3. Revisão da literatura com o propósito de averiguar se métodos semelhantes já foram desenvolvidos.
4. Escolher um método apropriado para o objetivo em questão.
5. Seleção das condições iniciais.
6. Determinação dos parâmetros críticos do método.
7. Validação do método.

2.4.1 Determinação dos parâmetros críticos do método

Consiste na realização de experiências com o propósito de determinar uma gama de operação adequada para os parâmetros críticos do método interno. Considera-se como críticos os parâmetros em que a sua alteração tem um impacto significativo nos resultados. Entenda-se por experiência um teste no qual se efetuam, propositadamente, alterações de parâmetros do processo com o intuito de observar as mudanças que ocorrem numa ou mais características do produto e identificar as respetivas causas. Como a realização de experiências pode ser muito penosa em termos de custos e de tempo, foram desenvolvidos métodos estatísticos. O desenho de experiências (DOE) permite determinar quais os fatores que afetam a resposta e quais os melhores níveis. Para uma melhor compreensão da noção de DOE serão introduzidos alguns conceitos [57]:

- Fator controlável: variável cujos valores são alterados com o intuito de se determinar o efeito numa ou em mais respostas;
- Fator não controlável: variáveis que não podem ser controladas;
- Resposta: variável ou característica que se mede durante a experimentação e que se pretende otimizar;
- Níveis de um fator: valor que o fator assume;
- Efeito de um fator: alteração média observada na resposta quando o fator muda de nível.

A implementação de um DOE durante o desenvolvimento de um processo tem diversas vantagens, tais como a melhoria do processo, a redução da variabilidade, do tempo de desenvolvimento e dos custos.

Os dois princípios fundamentais de um desenho de experiências são [57]:

- Replicação: consiste na repetição da mesma experiência;
- Aleatoriedade: realização das experiências sem seguir a ordem padrão.

Para a aplicação de forma adequada de um DOE é necessário o procedimento proposto por Montgomery, ilustrado no fluxograma da Figura 2.11.

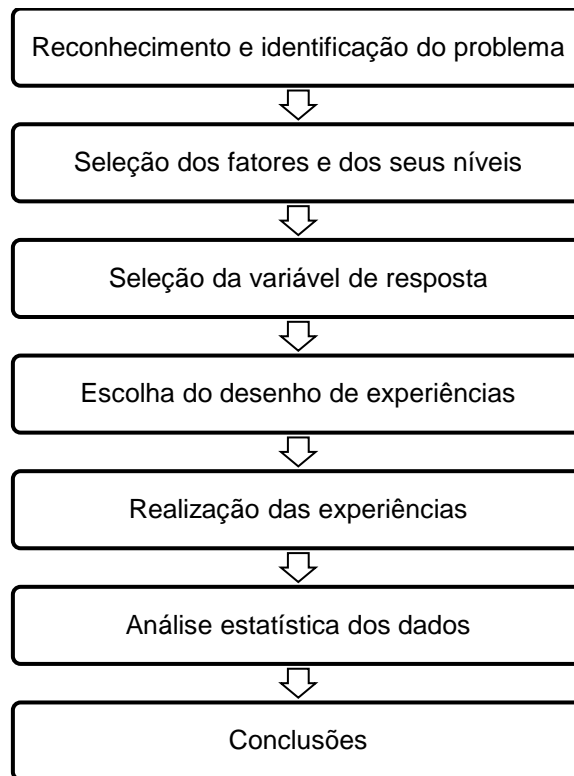


Figura 2.11 – Procedimento para uma aplicação de um desenho de experiências
Adaptado de: [57]

Desenho com um fator (*One-Way ANOVA*)

Supondo que pretendemos comparar “a” níveis de um mesmo fator, segundo o efeito que o mesmo tem na resposta, Y. Para tal, é necessário replicar as experiências “n” vezes [58]. Na Tabela 2.6, está representado este tipo de planeamento.

Tabela 2.6 - Desenho fatorial com um único fator

Níveis i=1, 2, ..., a	Réplicas j=1, 2, ..., n				Soma Y_i	Média \bar{Y}_i
1	y_{11}	y_{12}	...	y_{1n}	Y_1	\bar{Y}_1
2	y_{21}	y_{22}	...	y_{2n}	Y_2	\bar{Y}_2
.
.
.
a	y_{a1}	y_{a2}	...	y_{an}	Y_a	\bar{Y}_a

Y_i representa o número total de observações para o nível i:

$$Y_i = \sum_{j=1}^n Y_{ij} \quad (2.18)$$

A média das observações de cada nível é obtida por:

$$\bar{Y}_i = \frac{Y_i}{n} \quad (2.19)$$

O número total de observações é dado por:

$$N = n \times a \quad (2.20)$$

A soma total das observações e a correspondente média são obtidas pelas seguintes equações:

$$Y_{\dots} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n y_{ij} \quad (2.21)$$

$$\bar{Y}_{\dots} = \frac{Y_{\dots}}{a \times n} \quad (2.22)$$

Através deste planeamento é possível dividir a variabilidade total do processo por todas as componentes que nele interferem. A variação total do processo é repartida em duas parcelas: uma puramente aleatória e outra consequente do efeito em causa. A construção da tabela de resultados da *One-Way ANOVA* encontra-se representada na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Tabela ANOVA para um desenho fatorial com um fator

Fonte de variação	Soma total dos desvios quadráticos	Graus de liberdade	Desvio quadrático médio	F
Entre níveis	$SS_B = \sum_{i=1}^a \frac{Y_j^2}{n} - \frac{Y_{\dots}^2}{N}$	a-1	$MS_B = \frac{SS_B}{a-1}$	$F = \frac{MS_B}{MS_W}$
Dentro dos níveis	$SS_W = SS_T - SS_A$	N-a	$MS_W = \frac{SS_W}{N-a}$	
Total	$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{Y}_{\dots})^2$	N-1		

O valor de F é posteriormente comparado com o respetivo valor crítico da distribuição de Fisher unilateral para um certo nível de confiança α , com $v_1 = (a-1)$ e $v_2 = a(m-1)$ graus de liberdade.

$$F \leq F_{\alpha;(a-1);a(m-1)} \quad (2.23)$$

Caso F seja superior ao valor crítico, diz-se que, para um intervalo de confiança de $100 \times (1 - \alpha)\%$, existe uma diferença significativa entre os níveis do fator em estudo.

Desenho fatorial 2^b

Quando se pretende estudar o efeito de mais do que um fator numa resposta utiliza-se um desenho fatorial. No desenho fatorial todas as combinações dos níveis dos fatores são estudadas [58]. O caso mais simples é o em que cada fator é estudado apenas a dois níveis, sendo representado por 2^b, onde o dois representa o número de níveis e b o número de fatores.

Tradicionalmente, os dois níveis são denominados por “Baixo” e “Alto” e são representados, respetivamente, por – e +.

Desenho Fatorial Fracionado 2^{b-p}

À medida que o número de fatores aumenta num planeamento fatorial 2^b , as experiências necessárias para se estudarem todas as combinações aumentam rapidamente. Assumindo que as interações entre fatores de ordem superior podem ser desprezadas, a informação sobre os efeitos principais e interações de ordem inferior pode ser obtida a partir de uma fração do fatorial completo [58]. Este planeamento envolve a realização de 2^{b-p} experiências que corresponde a um fracionado de $\frac{1}{2^p}$ onde p corresponde ao número de geradores.

Para o cálculo dos efeitos dos fatores e das respetivas variâncias utilizam-se as seguintes equações:

$$\text{Efeito do fator X} = \frac{(\sum y)_{X^+} - (\sum y)_{X^-}}{2^{b-p-1}n} = \frac{\text{Contraste}}{2^{b-p-1}n} \quad (2.24)$$

$$SS_A = \frac{(\text{Contraste})^2}{2^{b-p}n} \quad (2.25)$$

De maneira alternativa, os efeitos dos fatores e as respetivas variâncias podem ser determinadas através da aplicação do algoritmo de Yates, como é explicado de forma detalhada em [59] *The Concise Encyclopedia of Statistics*.

2.4.2 Validação do método interno

Através do processo de validação pretende-se demonstrar que o método interno em causa é apropriado. Este processo pode ser demorado, mas é absolutamente vital para atribuir credibilidade ao método desenvolvido. É, por isso, essencial que os laboratórios possuam critérios objetivos, para demonstrarem, através do processo de validação, que os métodos internos originam resultados credíveis e adequados ao pretendido [55]. A validação de um método interno deve ser adaptada a cada caso, e a sua exigência depende do tipo de situação. O grau de exigência aumenta conforme o descrito no fluxograma da Figura 2.12.

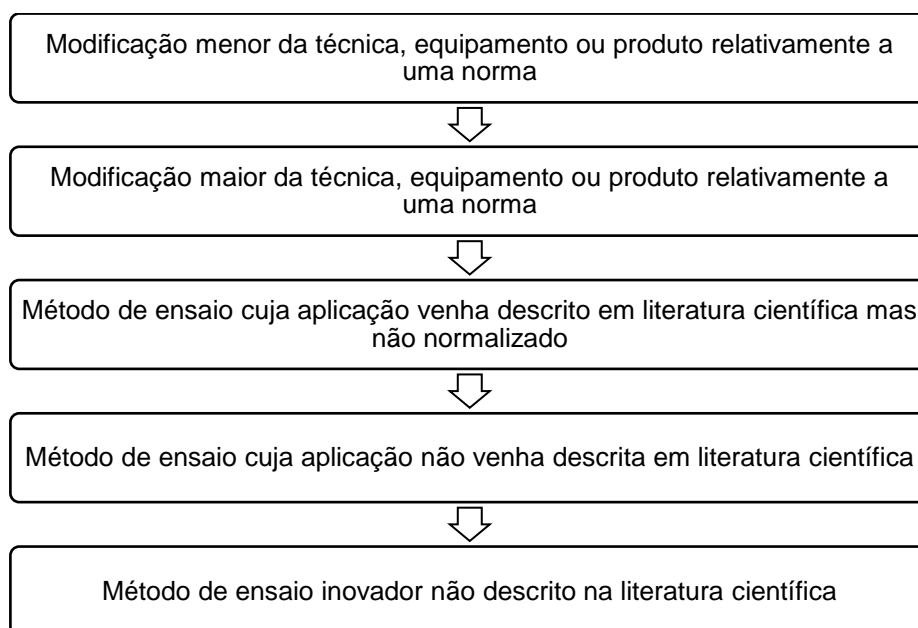


Figura 2.12 - Evolução do grau de exigência na validação de um método interno

Após a avaliação do grau de exigibilidade requerido para o método interno é necessária a realização de alguns estudos de validação antes de o colocar em rotina. Os estudos dependem do tipo de método em causa, por exemplo uma análise puramente qualitativa não necessita do estudo da precisão e da exatidão. Já para métodos inovadores, a robustez é um fator chave para a sua validação [55]. Como tal, perante o tipo de método em causa, cabe ao operador analisar quais os parâmetros a incluir na validação do método. Alguns destes parâmetros são:

- Precisão (repetibilidade, precisão intermédia e reprodutibilidade)
- Estimativa da incerteza
- Robustez

Precisão

A precisão é uma medida que avalia a dispersão dos resultados entre ensaios independentes obtidos pelo método, repetidos sobre uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões em condições definidas [55]. É avaliada através da repetibilidade, da precisão intermédia e da reprodutibilidade, sendo expressa como desvio padrão ou coeficiente de variação.

- Repetibilidade

A repetibilidade é a precisão de um método de ensaio realizado em condições idênticas, ou seja, no mesmo laboratório, analista, equipamento, tipo de reagentes e em curto intervalos de tempo sobre a mesma amostra [55].

É efetuada uma série de medições (superior ou igual a 10) sobre uma mesma amostra ou padrões, em condições de repetibilidade.

- Precisão Intermédia

A precisão intermédia refere-se à precisão avaliada sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método e laboratório, mas variando uma ou mais condições de repetibilidade, como, por exemplo, a realização da medição em dias diferentes. Permite avaliar o impacto das alterações que poderão ocorrer no dia-a-dia e é considerada como a mais representativa da variabilidade dos resultados num laboratório [55]. Baseia-se na execução de uma série de medições (≥ 15), em condições pré-definidas.

- Reprodutibilidade

A reprodutibilidade refere-se à precisão em condições de ensaio diferentes, utilizando o mesmo método de ensaio, sobre a mesma amostra, variando as condições de medição, como por exemplo, diferentes laboratórios, diferentes operadores ou diferentes equipamentos [55].

Estimativa da Incerteza

Por definição, incerteza está associada ao resultado de uma medição que caracteriza a dispersão de valores que poderia razoavelmente ser atribuído à medição [60]. Quanto maior for a incerteza, menor será a confiança no resultado.

A primeira abordagem amplamente reconhecida da estimativa da incerteza foi o “*Guide to Expression of Uncertainty in Measurement*” que introduziu o conceito de incerteza, distinguindo-o do conceito de erro, estabelecendo regras gerais para a sua estimativa e descrevendo os passos envolvidos. Esta abordagem é denominada de “passo-a-passo” (*bottom-up*), na qual o procedimento é dissecado e são realizados cálculos incrementais de incerteza, resultando numa incerteza combinada quando adicionados [61]. Como tal, uma correta avaliação da incerteza associada a um método requer que o operador analise criteriosamente todas as possíveis fontes de incerteza. A maneira mais simples e prática de representar visualmente as fontes de incerteza inerentes a um método é através da construção de um Diagrama de *Ishikawa*, também conhecido como Diagrama de Causa e Efeito ou Diagrama de Espinhas. Em contexto laboratorial esta técnica é de extrema dificuldade de implementação devido à sua extensão e complexidade. Com a necessidade de uma abordagem mais simples, surgiu a “*top-down*” (Figura 2.13).

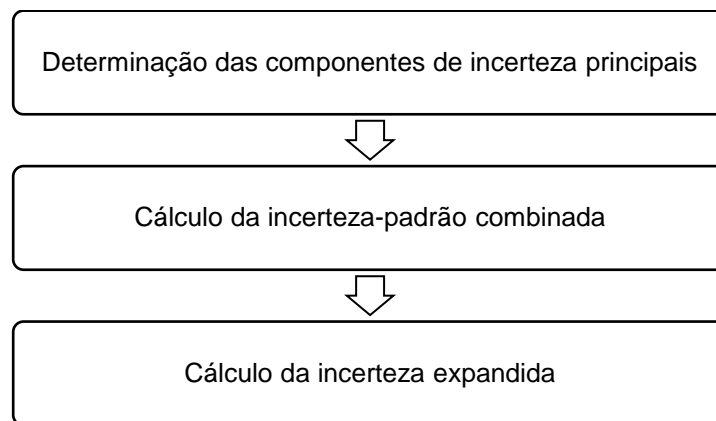


Figura 2.13 - Método *top-down*

A determinação da incerteza pode ser realizada de modo relativo ou absoluto, mas para uma combinação correta deve ser contabilizada na mesma dimensão.

➤ Componentes principais da incerteza

Esta abordagem envolve a combinação das duas componentes de incerteza principais que descrevem o desempenho do método. Estas duas componentes são:

- A incerteza-padrão associada aos erros aleatórios

Para que a incerteza associada a esta componente seja representativa da real variabilidade dos resultados dos ensaios, deve ser avaliada em condições de precisão intermédia [62]. A incerteza-padrão absoluta associada à precisão é determinada pelo desvio-padrão da precisão intermédia (S_I) através da seguinte igualdade:

$$u(\text{precisão}) = S_I \quad (2.26)$$

- A incerteza-padrão associada aos erros sistemáticos

O erro sistemático pode ser estimado pela diferença entre o resultado de um material de referência e o valor de referência. Este material de referência pode ser um material de referência certificado (MRC), itens de ensaios interlaboratoriais, entre outros [62].

➤ Cálculo da incerteza-padrão combinada

A determinação da incerteza-padrão combinada tem como base a lei da propagação das incertezas, em que as componentes anteriormente determinadas a partir dos dados de validação são combinadas de acordo com a expressão [61]:

$$u_c = \sqrt{u(\text{precisão})^2 + u(\text{exatidão})^2} \quad (2.27)$$

➤ Cálculo da incerteza expandida

A incerteza expandida é obtida multiplicando a incerteza-padrão combinada com um fator de cobertura, ϕ :

$$U = \phi * u_c \quad (2.28)$$

O fator de cobertura, ϕ é estimado através da determinação do número de graus de liberdade efetivos por intermédio da fórmula de Welch-Satterthwaite [61]:

$$v_{eff} = \frac{u_c^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4}{v_i}} \quad (2.29)$$

Os graus de liberdade efetivos podem ser aproximados pela seguinte expressão [61]:

$$v_{eff} \approx \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)} \right]^{-2} \quad (2.30)$$

O parâmetro $\left[\frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)} \right]^{-2}$ é determinado tendo em conta o número de observações. A tabela para o efeito encontra-se na Figura II.2 do Anexo II. Com o número de graus de liberdade efetivos da incerteza é possível determinar o fator de cobertura para um determinado intervalo de confiança (Figura II.1 do Anexo II).

Robustez

A robustez de um método avalia a sensibilidade que este apresenta face a pequenas perturbações, ou seja, mede a capacidade de permanecer inalterado face modificações deliberadas dos seus parâmetros. Um método diz-se robusto, se e só provar ser praticamente insensível às variações a que se encontra sujeito [55].

A forma mais eficaz de estudar a robustez de um método é através de um desenho de experiências, que para além de permitir avaliar a robustez do método, também determina a melhor combinação dos níveis dos fatores estudados. Este teste baseia-se na seleção de fatores suscetíveis de influenciarem o método e na realização de um determinado número de ensaios sobre uma amostra. Os ensaios

necessitam de ser realizados em replicado. Por norma, para o estudo da robustez, utilizam-se os desenhos de Youden.

O procedimento para a avaliação da robustez do método é o seguinte [55]:

- 1) Análise pormenorizada do método, através da experiência pessoal do operador e histórica, para a seleção de fatores (A, B, ...) independentes entre si e capazes de influenciar os resultados;
- 2) Fixação do valor alto e do valor baixo de cada fator, representados por 1 e -1;
- 3) Elaboração do quadro de plano de ensaios (Tabela 2.8);

Tabela 2.8 - Exemplo de um quadro plano de ensaios

Ordem Padrão	Fatores		
	A	B	C=AB
(1)	-	-	+
a	+	-	
b	-	+	-
ab	+	+	+

- 4) Tratamento dos resultados obtidos;
- 5) Crítica aos valores obtidos.

2.5 Modelação matemática

Na modelação matemática de sistemas complexos, onde é extremamente difícil, ou mesmo impossível, estabelecer à-priori uma relação entre os parâmetros do sistema é aconselhável a aplicação de modelos de caixa preta. Neste modelos o processo apenas tem em consideração as relações entre as variáveis de entrada e de saída, ou seja, não considera os processos responsáveis pelas transformações entre ambas as variáveis. Estes modelos são frequentemente utilizados devido à sua relativa simplicidade matemática. No entanto apresentam algumas limitações, nomeadamente, a necessidade de um elevado número de ensaios para o seu desenvolvimento e a sua aplicação ser confinada ao intervalo dos dados experimentais utilizados no seu desenvolvimento [63]. De entre os modelos de caixa-preta destacam-se as regressões lineares e as redes neuronais artificiais.

2.5.1 Pré-tratamento de dados

Previamente à criação de qualquer modelo preditivo é fundamental implementar uma fase de pré-tratamentos dos dados. Para esta fase, existem diversos métodos disponíveis na literatura, tais como a análise de correlação de variáveis, a análise dos componentes principais (PCA) e a análise de valores discrepantes.

Análise de valores discrepantes

Em qualquer conjunto de dados, geralmente existem observações que são significativamente diferentes das restantes. A estas observações dá-se o nome de observações discrepantes (*outliers*). Geralmente,

ao se ignorar a existência destes *outliers* pode levar a que a interpretação dos resultados provenientes de qualquer análise estatística seja prejudicada. Como tal, é aconselhável a aplicação de métodos estatísticos capazes de identificar estas observações. Alguns destes métodos são:

➤ Teste de Grubbs

Este teste, pressupondo a distribuição normalmente distribuída dos dados em causa, permite determinar se o valor máximo ou mínimo é um *outlier*. Como hipótese nula assume-se que o valor em causa não difere significativamente da média dos dados [64].

$$G = \frac{\max|x_i - \bar{x}|}{s} \quad (2.31)$$

Em que \bar{x} representa a média amostral e s o desvio padrão amostral dos valores experimentais (incluindo o valor em causa, x_i).

O valor em causa apenas é excluído se o valor da estatística exceder o valor tabelado (valor crítico de Grubbs) para um determinado intervalo de confiança e n valores experimentais. (Figura I.1 do Anexo I)

➤ *Boxplot*

Um *boxplot*, ou diagrama de extremos e quartis ou ainda diagrama de caixa é uma ferramenta estatística que permite representar a variabilidade dos dados de uma dada variável por intermédio de quartis. A sua representação consiste na mediana (ou segundo quartil, Q_2), no primeiro e terceiro quartil, que correspondem, respetivamente, ao valor da posição 25% e ao valor da posição 75% (Q_1 e Q_3 , respetivamente), no limite superior e no limite inferior e nos *outliers* que, neste caso, representam-se por pontos acima do limite superior e/ou abaixo do limite inferior [65] (Figura 2.14).

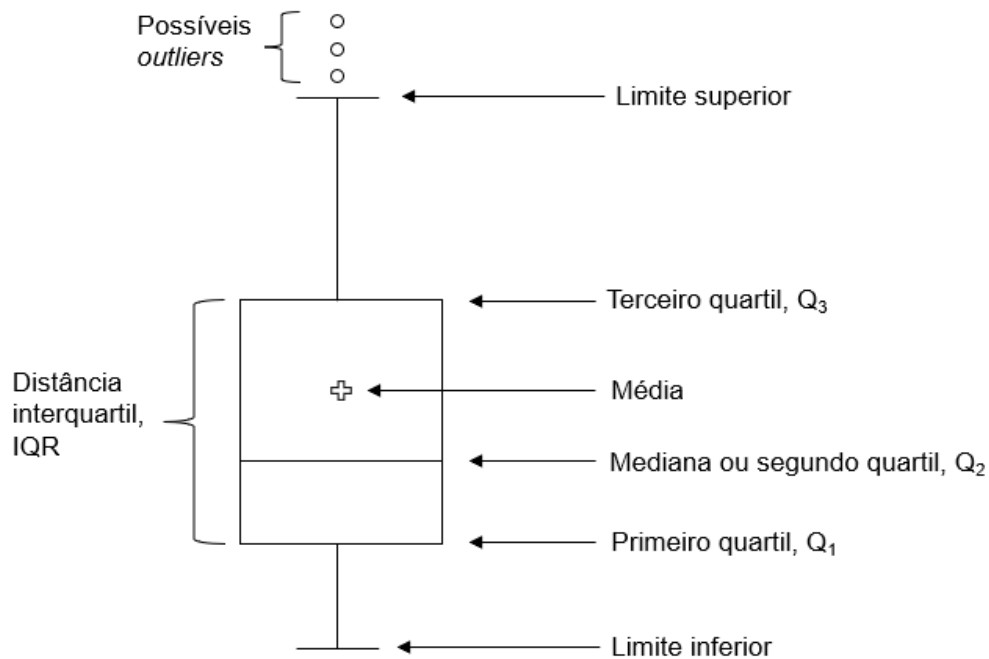


Figura 2.14 - Representação gráfica de um boxplot

O limite superior é determinado por:

$$\text{Limite superior} = Q_3 + 1,5 * \text{IQR} \quad (2.32)$$

E o limite inferior por:

$$\text{Limite inferior} = Q_1 - 1,5 * \text{IQR} \quad (2.33)$$

O termo IQR corresponde à distância interquartil, ou seja, a distância entre o primeiro e o terceiro quartil.

➤ Distância de Mahalanobis

Este método permite a identificação de valores discrepantes através uma análise multivariável. Para cada amostra a distância de Mahalanobis, M é dada por [66]:

$$M(\vec{x}_i) = \sqrt{(\vec{x}_i - \vec{\bar{x}})' \underline{cov}^{-1}(\vec{x}_i - \vec{\bar{x}})} \quad (2.34)$$

Em que:

$$\vec{x}_i = \begin{pmatrix} x_{i_1} \\ x_{i_2} \\ \vdots \\ x_{i_N} \end{pmatrix} \text{ vetor de dimensão N com valores da i-ésima observação individual}$$

$$\vec{\bar{x}} = \begin{pmatrix} \bar{x}_1 \\ \bar{x}_2 \\ \vdots \\ \bar{x}_N \end{pmatrix} \text{ vetor de dimensão N com os valores médios de cada variável}$$

\underline{cov}^{-1} = inverso da matriz de covariância, de dimensão N

De seguida é necessário determinar o limite de superior de confiança (UCL, *upper confidence limit*) para um determinado nível de significância α . O UCL é determinado pela seguinte equação:

$$UCL = \sqrt{\frac{(n-1)^2}{n} \beta_{[1-\alpha; \frac{p}{2}, \frac{n-p-1}{2}]}} \quad (2.35)$$

Onde n corresponde ao número de observações, p ao número de variáveis e β é o valor correspondente para uma determinada distribuição Beta. As observações com distâncias de Mahalanobis superiores ao limite de superior de confiança são considerados *outliers* (Figura 2.15).

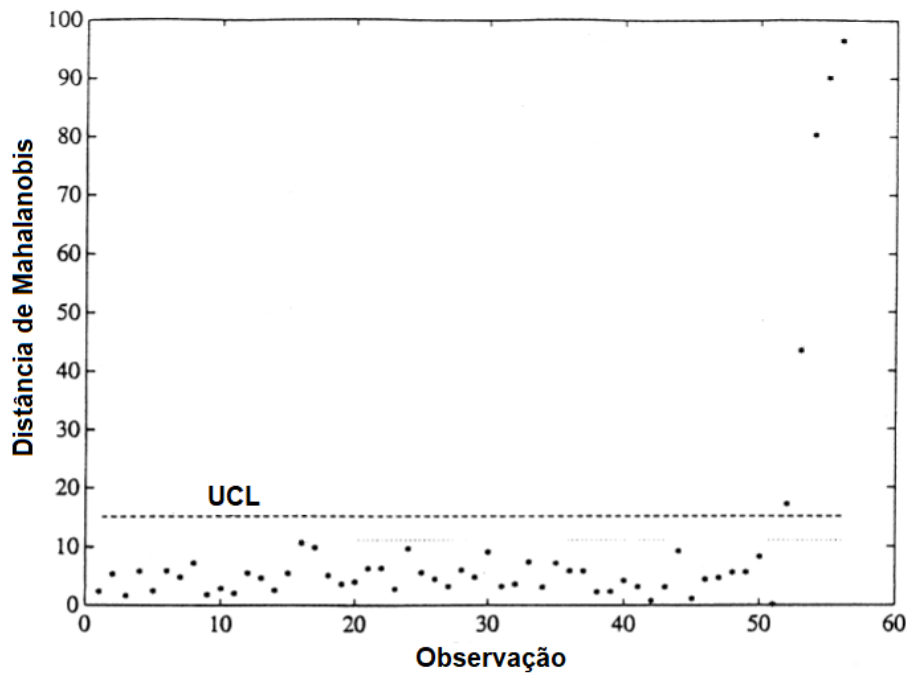


Figura 2.15 - Exemplo de um gráfico com a distância de Mahalanobis
Adaptado de: [67]

Análise de correlação de variáveis

A correlação entre duas variáveis mede o grau de concordância relativamente aos valores de cada variável. Existem algumas abordagens para medir esta correlação entre duas variáveis, mas a mais comum é a utilização do coeficiente de correlação de Pearson (r). Este coeficiente indica a relação linear entre duas variáveis, x e y . É expresso pela seguinte equação [68]:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (36)$$

A interpretação do coeficiente de correlação entre duas variáveis encontra-se na Tabela 2.9.

Tabela 2.9 - Interpretação do coeficiente de correlação
Adaptado de [68]:

Coefficiente de correlação	Interpretação
$0,9 < r \leq 1$ ($-0,9 < r \leq -1$)	Correlação positiva (negativa) muito forte
$0,7 < r \leq 0,9$ ($-0,7 < r \leq -0,9$)	Correlação positiva (negativa) forte
$0,5 < r \leq 0,7$ ($-0,5 < r \leq -0,7$)	Correlação positiva (negativa) moderada
$0,15 < r \leq 0,5$ ($-0,15 < r \leq -0,5$)	Correlação positiva (negativa) fraca
$0 < r \leq 0,15$ ($0 < r \leq -0,15$)	Correlação positiva (negativa) desprezável

Análise de Componentes Principais

A análise de componentes principais é uma técnica de análise exploratória multivariável capaz de reduzir uma matriz de dados $\underline{X}(A * N)$ (Figura 2.16) para um número menor de variáveis denominadas de componentes principais (PCs), que representam a maioria da informação presente nas variáveis

originais e que são combinações lineares das variáveis originais. O primeiro componente principal contém o máximo possível da variabilidade de todas as variáveis originais. O segundo componente principal é ortogonal ao primeiro. Cada sucessivo componente principal explica o máximo da variabilidade restante até que todos os componentes principais tenham sido determinados [69].

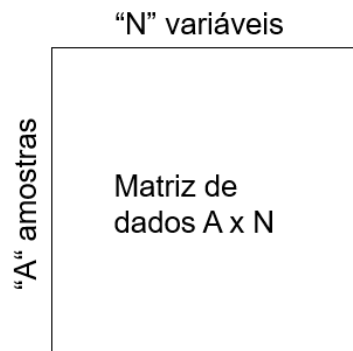


Figura 2.16 - Matriz de dados \underline{X}

Qualquer matriz \underline{X} pode ser decomposta pela seguinte expressão:

$$\underline{X} = \underline{T} * \underline{P}^T \quad (2.37)$$

Onde \underline{T} e \underline{P} representam a matriz dos *scores* e dos *loadings* respetivamente. A matriz dos *scores* permite a visualização de *clusters* (aglomerados) e tendências nas amostras, ou seja, amostras que estão perto umas das outras são semelhantes. A matriz dos *loadings* permite observar a correlação entre as diferentes variáveis. Variáveis que estão perto apresentam uma elevada correlação, enquanto variáveis no lado oposto apresentam correlação negativa [69].

A matriz dos *scores* é dada por:

$$\underline{T} = \underline{X} * \underline{\text{Vetores próprios}} \quad (2.38)$$

A matriz dos *loadings* é obtida através da seguinte equação:

$$\underline{P} = \text{Vetor próprio}_j * \sqrt{\text{Valor próprio}_j} \quad (2.39)$$

Para a aplicação da análise de componentes principais executam-se os seguintes passos:

- Normalização das variáveis originais;
- Construção da matriz de covariância;
- Determinação dos valores e vetores próprios da matriz de covariância;
- Determinação da matriz dos *scores* e dos *loadings*;
- Determinação do número de componentes principais;
- Construção e interpretação dos gráficos dos *scores* e dos *loadings*.

De modo a reduzir a dimensão dos dados originais, é necessário seleccionar o número de componentes principais mais relevantes, ou seja, os que explicam a maior parte da variância dos dados originais. Estão disponíveis alguns métodos para a determinação do número de componentes principais. Um deles é a regra de Kaiser que exclui os componentes principais com valores próprios inferiores a 1.

Outro é a regra de Cattell, que consiste na localização da mudança de comportamento (um 'cotovelo') no chamado *scree plot*, fixando o número de componentes correspondente a esse exato ponto [70]. A Figura 2.17 mostra a comparação gráfica entre as duas regras.

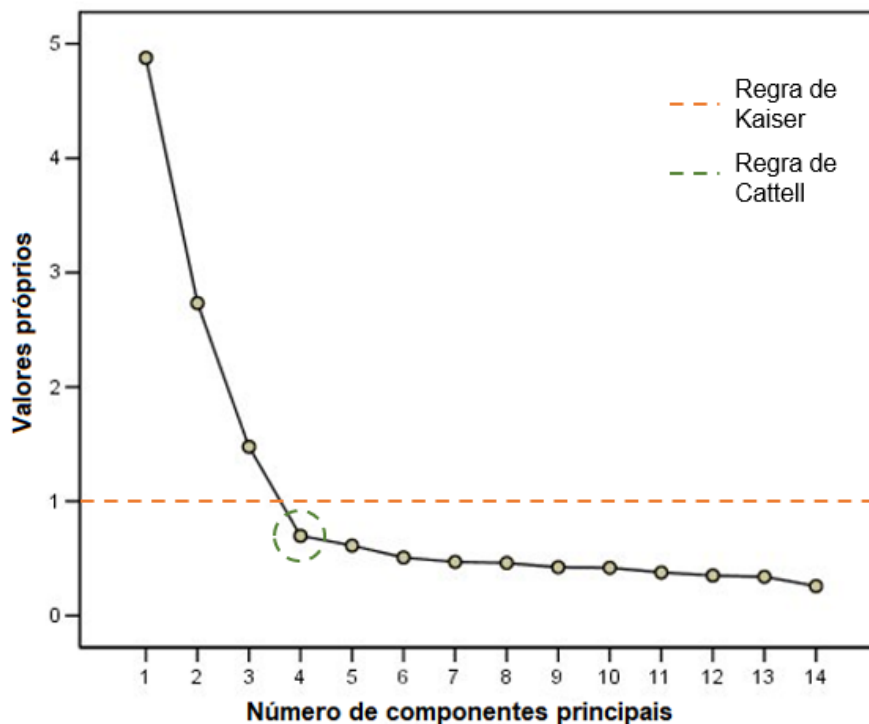


Figura 2.17 - Ilustração da Regra de Kaiser e da Regra de Cattell
Adaptado de: [71]

Os dois métodos anteriormente mencionados podem originar diferentes números de componentes principais. Como tal, um outro método alternativo é o de adotar um limite para a variação explicada acumulada.

2.5.2 Regressão linear múltipla

Como a determinação da resistência mecânica à compressão a 28 dias é um processo demorado, diversos investigadores, ao longo dos anos, dedicaram-se ao desenvolvimento de modelos preditivos. Inicialmente, foram desenvolvidos tendo única e exclusivamente em consideração a composição do clínquer utilizando, para o efeito, regressões lineares múltiplas. Com a evolução da compreensão dos parâmetros influentes na previsão da resistência de cimentos, surgiram modelos mais complexos que, para além da composição do clínquer, utilizam outros parâmetros, como a finura do cimento, a granulometria, o teor de álcalis, entre outros. Alguns exemplos de regressões lineares múltiplas estão apresentados na Tabela 2.10.

Tabela 2.10 - Exemplos de modelos preditivos

Referência	Equação	Métricas
[72]	$\sigma_{28}=6,98+0,32C3S-2,07C3A+0,05(2C3A+C4AF)$ (2.40)	$R^2=0,18$ RMSE=2,94MPa
[73]	$\sigma_{28}=0,14+0,87C3S+0,10C2S-0,09C3A-0,42C4AF$ (2.41)	$R^2=0,35$ RMSE=4,06MPa
	$\sigma_{28}=0,01+0,86C3S+0,90C2S-0,05C3A-0,38C4AF+0,37SA$ (2.42)	$R^2=0,39$ RMSE=3,95MPa
[74]	$\sigma_{28} = 35 + 0,64C3S - 0,87C3A - 0,018SA$ (2.43)	$R^2=0,61$ RMSE=3,70MPa
	$\sigma_{28}=-83+0,32C3S+1,2(C3S+C2S)+1,14C3A+0,49SA$ (2.44)	$R^2=0,68$ RMSE=3,10MPa

SA=superfície específica (Blaine)
 R^2 =coeficiente de determinação
 RMSE= Root mean squared error

Numa regressão linear múltipla são consideradas duas ou mais variáveis independentes. Este modelo é definido da seguinte forma:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 X_{1i} + \beta_2 X_{2i} + \dots + \beta_q X_{iq} + \varepsilon_i, i = 1, 2, \dots, n \quad (2.45)$$

Em que y_i representa o valor da variável dependente na i -ésima observação, $X_{1i}, X_{2i}, \dots, X_{iq}$ são as i -ésimas observações das p variáveis independentes, $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_q$ representam os coeficientes de regressão e ε_i correspondem aos erros aleatórios.

Podem também ser definidos sob a forma matricial:

$$\underline{Y} = \underline{X}\underline{\beta} + \underline{\varepsilon} \quad (2.46)$$

Onde:

$$\underline{Y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \quad \underline{X} = \begin{bmatrix} x_{11} & \dots & x_{1q} \\ x_{12} & \dots & x_{2q} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & \dots & x_{nq} \end{bmatrix} \quad \underline{\beta} = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_q \end{bmatrix} \quad \underline{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}$$

Para definir o modelo pressupõe-se que [75]:

- A relação entre Y e X é linear
- Existe independência nos erros e estes têm média nula
- Os erros possuem variância constante
- Os erros são normalmente distribuídos

A determinação dos coeficientes $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_q$ é efetuada pelo método dos mínimos quadrados. Este método consiste na obtenção dos estimadores dos coeficientes ($\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1, \hat{\beta}_2, \dots, \hat{\beta}_q$) que minimizam a soma dos quadrados entre a diferença entre o valor obtido no modelo com o valor experimental, ou seja, os resíduos [75]. De acordo com este método os coeficientes β são determinados pela seguinte equação:

$$\hat{\beta} = (\underline{X}'\underline{X})^{-1}\underline{X}'\underline{Y} \quad (2.47)$$

Onde \underline{X}' representa a matriz transposta de X e X^{-1} a matriz inversa.

2.5.3 Redes neuronais artificiais

As redes neuronais artificiais são utilizadas para a modelação computacional de problemas complexos. São definidas como sendo estruturas constituídas por unidades processuais simples (neurónios artificiais ou nodos) com capacidade de aprendizagem e de resolução de problemas complexos. Foram inspiradas no funcionamento do cérebro humano e consistem no desenvolvimento de algoritmos matemáticos, que permitem simular o modo como o cérebro humano aprende e processa informação [76].

Comparando as redes artificiais com as biológicas observa-se que as conexões entre os nodos representam os axónios e as dendrites, os pesos das ligações são as sinapses e a função de ativação representa a atividade da célula [76]. A Figura 2.18 representa a analogia entre uma rede neuronal biológica com sinais de intensidade x e forças sinápticas w e uma rede neuronal artificial.

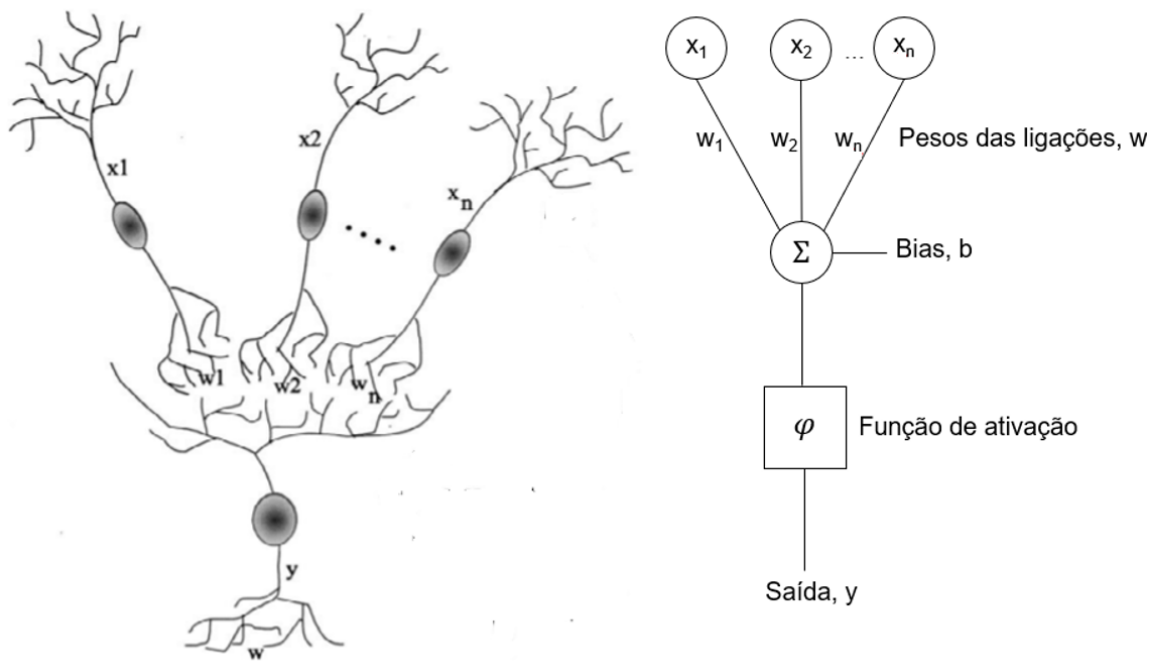


Figura 2.18 - Analogia entre uma rede neuronal biológica e artificial
Adaptado de: [76]

Matematicamente, representa-se o output de um neurónio da seguinte forma [77]:

$$y = \varphi\left(\sum_i w_i x_i + b_j\right) \quad (2.48)$$

Onde y representa o output do neurónio, ou seja, o valor da função φ correspondente aos valores dos inputs x_i , w_i corresponde aos pesos das ligações e b_j é designado como *bias*. Este último termo, pode

estar ou não presente, dependendo do tipo de função de ativação utilizada. Pode ser definido como o peso de ligação associado a um *input* adicional de valor 1, o que permite *outputs* não nulos.

Das redes neurais destacam-se a sua capacidade de resolver problemas não-lineares, a sua robustez e a sua capacidade de processar informação imprecisa [76]. Por outro lado, a sua principal desvantagem é o *overfitting*, ou seja, o modelo ajusta-se perfeitamente aos dados utilizados na fase de treino e de validação, mas não para a fase de teste [78]. Um exemplo do *overfitting* é o da Figura 2.19, em que a resposta da rede neuronal ajusta-se na perfeição à fase de treino. A linha a preto e os círculos representam, respetivamente, a função resposta da rede neuronal na fase de teste e os pontos dessa função. A linha azul representa uma função teórica de resposta da rede neuronal na fase de teste que não apresenta *overfitting*.

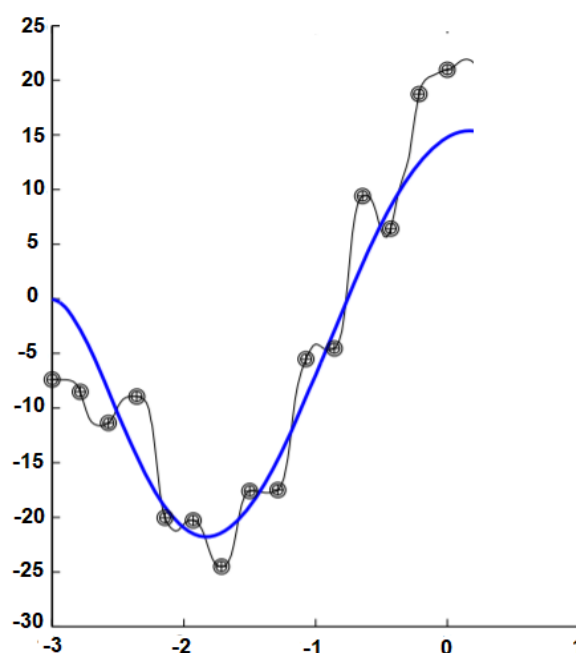


Figura 2.19 - Exemplificação do *overfitting* numa rede neuronal
Adaptado de: [78]

. Algumas das formas de reduzir este fenómeno são [79]:

- Aumentar o número de dados utilizados na fase de treino;
- Reduzir a complexidade da rede neuronal, ou seja, por exemplo reduzir o número de camadas ocultas e/ou o número de nodos nas mesmas;
- Aplicação da técnica de *regularization*.

A ideia principal deste último método, é o de penalizar o modelo por ser demasiado complexo ou por utilizar pesos de ligação demasiado elevados. A sua aplicação consiste em adicionar um termo adicional, $\xi F(w_i)$, a um dada função de erro teórica (E), em que ξ representa o parâmetro de penalização e F uma função de penalização [80]. Dentro da *regularization* existem três tipos de penalização: *L1 regularization*, *L2 regularization* e *weight decay* (Tabela 2.11). É aconselhável a utilização da *L1 regularization* quando existe um grande número de variáveis independentes [81].

Tabela 2.11 - Diferentes tipos de regularization e respetiva função de penalização

Regularization	Função de penalização
L1	$\sum w_i $
L2	$\sum (w_i)^2$
Weight decay	$\sum \frac{(w_i)^2}{1 + (w_i)^2}$

Funções de ativação

A função de ativação de uma dada rede neuronal pode ser linear ou não-linear. Entre as diversas funções de ativação destacam-se a função *threshold*, linear, sigmoidal, tangente hiperbólica e gaussiana [78]. Duas das funções de ativação mais utilizadas em redes neuronais é a sigmoidal que toma valores entre 0 e 1 e a tangente hiperbólica que toma valores entre -1 e 1. A Tabela 2.12 mostra o output da rede neuronal para cada tipo de função de ativação.

Tabela 2.12 - Diferentes tipos de funções de ativação
Adaptado de: [78]

Tipo de função de ativação	Output
Threshold	$y = 0 \text{ se } \left(\sum_i w_i x_i + b_j \right) < 0$ $y = 1 \text{ se } \left(\sum_i w_i x_i + b_j \right) \geq 0$
Linear	$y = \left(\sum_i w_i x_i + b_j \right)$
Sigmoidal	$y = \frac{1}{1 + e^{-\sum_i w_i x_i + b_j}}$
Tangente hiperbólica	$y = \frac{e^{\left(\sum_i w_i x_i + b_j\right)} - e^{-\left(\sum_i w_i x_i + b_j\right)}}{e^{\left(\sum_i w_i x_i + b_j\right)} + e^{-\left(\sum_i w_i x_i + b_j\right)}}$
Gaussiana	$y = e^{-\left(\sum_i w_i x_i + b_j\right)^2}$

Arquitetura da rede neuronal

As redes neurais artificiais podem ser definidas com diferentes graus de complexidade. De uma forma geral, são constituídas por camadas (*layers*) de nodos (neurónios): uma *input layer*, uma ou mais *hidden layers* (camadas ocultas) e uma *output layer*. O número de nodos na *hidden layer* podem variar de 1 a $n+1$ onde n , neste caso, representa o número de variáveis *input* [82]. A arquitetura de uma dada rede neuronal é definida pela maneira como os nodos estão arrançados nas *layers* e pelas suas conexões. As redes neurais artificiais são agrupadas em duas categorias [83]:

- *Feedforward*: a informação circula desde os nodos da *input layer* para os nodos da *hidden layer* e, de seguida, para os da *output layer*, ou seja, a informação circula numa única direção.
- *Feedback*: os sinais de saída de alguns nodos são alimentados de volta aos mesmos nodos, ou aos nodos da camada seguinte. Isto permite um fluxo de informação em ambos os sentidos, tornando estas redes neurais dinâmicas.

A Figura 2.20 exemplifica uma rede neuronal *feedforward* em que a *input layer* contém 4 nodos, um para cada *input*. A camada intermédia é a única *hidden layer* desta rede e é composta por 2 nodos. Os nodos de uma determinada camada apenas estão ligados aos nodos da camada seguinte, ou seja, a informação circula numa única direção.

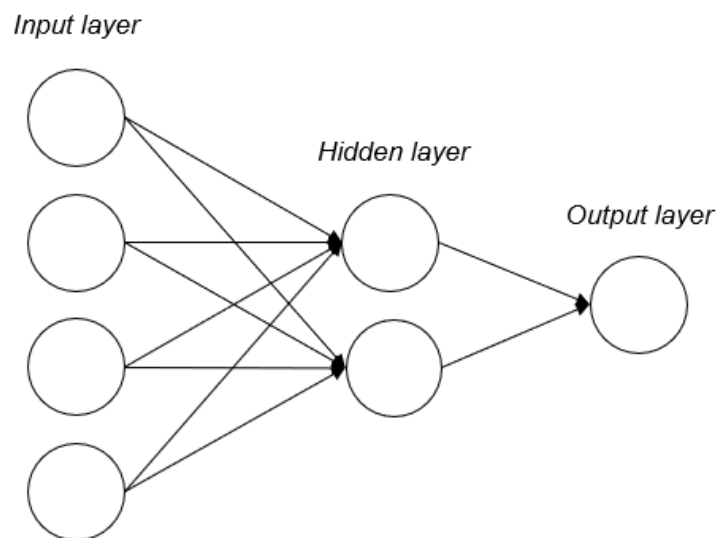


Figura 2.20 - Exemplo de uma rede neuronal feedforward

Aprendizagem

Após a arquitetura da rede neuronal ter sido definida, a etapa seguinte passa pela estimativa dos parâmetros “w” e “b” capazes de determinar as previsões com o menor erro possível. Este processo é denominado de aprendizagem da rede neuronal. Dos diferentes métodos de aprendizagem destaca-se a aprendizagem supervisionada [84]. Este método consiste na propagação do sinal de cada nodo até se obter o output na cama de saída. De seguida, esta resposta é comparada com o valor real e uma determinada função de erro é calculada. Por fim, é implementado o algoritmo de *backpropagation* que

minimiza a função de erro através do ajuste dos parâmetros “w” e “b”, produzindo a melhor solução possível. Este algoritmo consiste em encontrar os valores dos parâmetros que minimizem uma determinada função de erro (E) através do método *gradient descent* [85]. Este método consiste em alterar os parâmetros de forma proporcional ao simétrico da derivada da função de erro:

$$\Delta w_m = -\theta \frac{\partial E}{\partial w_m} \quad (2.49)$$

Onde θ é a taxa de aprendizagem que limita a dimensão das alterações a efetuar nos parâmetros. Se a taxa for pequena, a aprendizagem da rede é lenta e a sua convergência para uma solução ótima é demorada.

Trabalhos anteriores

Nos últimos anos, diversos estudos foram publicados em que redes neuronais artificiais foram utilizadas para prever a resistência mecânica à compressão de cimentos. Onal et al [86] concluíram que existe uma boa relação entre as propriedades microestruturais do cimento (tamanho dos poros, rácio de poros hidratados e não hidratados, etc), e a sua resistência, tendo obtido um coeficiente de determinação (R^2) entre a resistência mecânica à compressão observada e a prevista de 0,997. Por sua vez, Zhou, et al [87] concluíram que, utilizando como *input* a resistência à compressão a 3 dias e o teor de SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , SO_3 , CaO , Fe_2O_3 , C3S, C2S, C3A e C4AF, e quatro neurónios numa única *hidden layer*, a previsão da resistência foi bastante satisfatória com um desvio absoluto médio de 0,91 MPa. Gaidhane et al [82], por sua vez, elaboraram uma rede neuronal artificial com 16 nodos na camada de *input* (Blaine, resíduo 45, C3S, C2S, C3A, etc) e 8 neurónios numa única *hidden layer* capaz de prever a resistência à compressão a 28 dias com um desvio quadrático médio de 0,35 MPa. Outros autores [88], construíram uma rede neuronal com quatro neurónios como *input* (C3S, SO_3 , teor de álcalis e Blaine) e quatro neurónios numa única *hidden layer* que previu a resistência com desvio quadrático médio de 1,70 MPa.

2.5.4 Validação do modelo

Índices de desempenho

A análise da performance de modelos e a comparação da qualidade entre modelos apenas é possível através dos índices de desempenho. Os mais utilizados são [89]:

- O erro/desvio médio (ME, *mean error*)

$$\text{ME} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i - \hat{y}_i \quad (2.50)$$

- O erro/desvio absoluto médio (MAE, *mean absolute error*)

$$\text{MAE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_i - \hat{y}_i| \quad (2.51)$$

- O erro/desvio quadrático médio (MSE, *mean squared error*)

$$\text{MSE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (2.52)$$

- O erro/desvio percentual médio (MAE, *mean percentual error*)

$$\text{MAE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} * 100 \quad (2.53)$$

- O erro/desvio absoluto percentual médio (MAPE, *mean absolute percentual error*)

$$\text{MAPE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} * 100 \right| \quad (2.54)$$

- A raiz do erro/desvio médio quadrático (RMSE, *root mean squared error*)

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (2.55)$$

Onde N representa o número de observações, y_i o valor observado para a i -ésima observação e o \hat{y}_i o valor previsto. Apesar de todos estes índices de desempenho serem úteis na avaliação da qualidade de modelos distintos, não avaliam se o desempenho de um determinado modelo é razoável. Por exemplo, para alguns problemas um MAE=15% pode significar uma boa performance do modelo, enquanto noutros pode indicar uma péssima performance. Como tal, define-se o coeficiente de determinação (R^2) que descreve a percentagem da variação na resposta que é explicada pelo modelo e varia de 0 a 1.

$$R^2 = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i)^2} \quad (2.56)$$

O procedimento geral da validação de um modelo consiste na partição dos dados em dois subconjuntos: o de treino e o de teste. O subconjunto de treino tem como objetivo a criação do modelo, e como tal, deve de constituir uma amostra representativa do problema estudado. O subconjunto de teste avalia a qualidade do modelo criado anteriormente quando neste são inseridos novos dados. O subconjunto de treino é ainda dividido num outro subconjunto: o de validação. Este subconjunto é especialmente essencial para as redes neuronais artificiais, porque, dependendo dos resultados neste subconjunto, os parâmetros da rede neuronal (número de camadas ocultas, número de nodos na camada oculta, etc) são alterados de modo a se obter o modelo com melhores métricas nesta fase. Este processo pode ser ilustrado segundo a Figura 2.21.

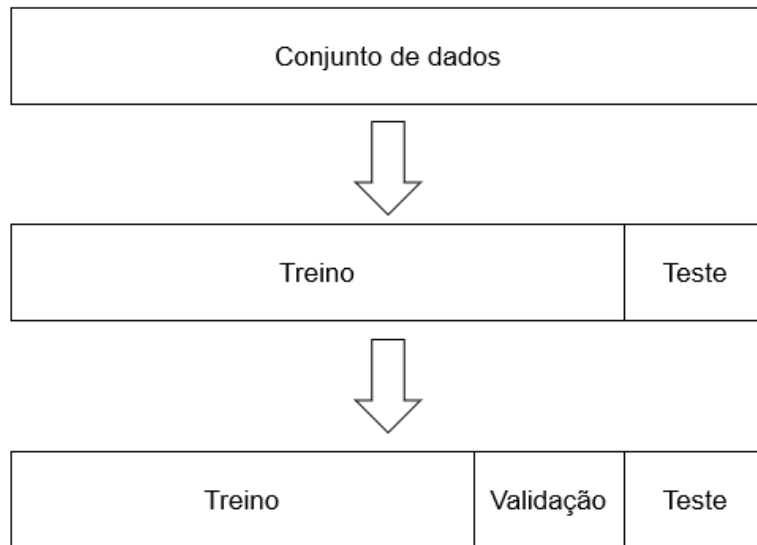


Figura 2.21 - Divisão do conjunto de dados nos subconjuntos

A divisão do subconjunto de treino é realizada aleatoriamente, mas o seu tamanho depende, essencialmente, do tamanho do conjunto de dados e do problema em questão. Caso a amostragem seja reduzida é possível realizar diferentes partições no mesmo conjunto de dados resultando em diferentes subconjuntos de treino e de validação. Este método tem o nome de *k-fold cross validation* e proporciona uma estimativa mais realista do erro do modelo [90]. O conjunto de dados D é dividido em K partições aproximadamente iguais em que cada partição é denominada de *fold*. O modelo é treinado em $K-1$ *folds* e o *fold* restante é utilizado para a validação. Este processo é repetido K vezes, de modo que cada *fold* seja usado para a validação uma vez. Por norma, os valores recomendados para K são 5 ou 10. Um exemplo deste processo está ilustrado na Figura 2.22.

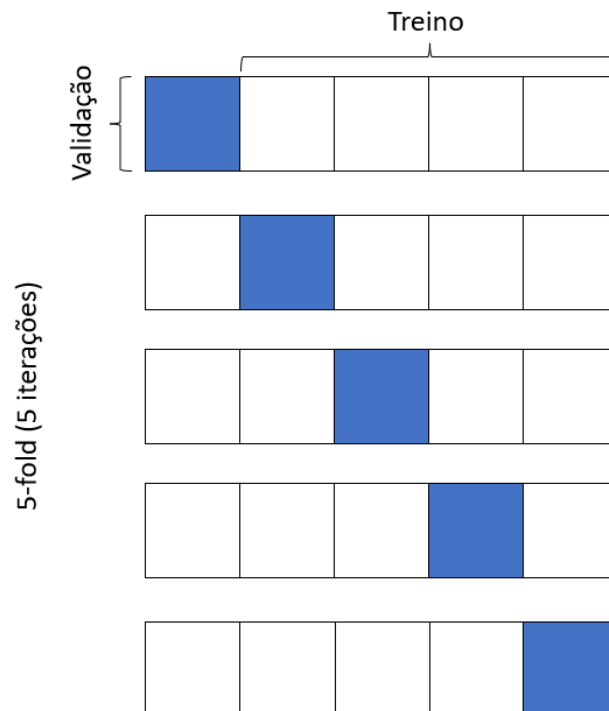


Figura 2.22 - Exemplificação do *K-fold cross-validation*, com $K=5$

Um outro método é o *leave-one-out cross validation*. É um caso especial do *K-fold* para K igual ao número amostras, ou seja, a cada iteração, o subconjunto de validação corresponde a uma única observação e o modelo é criado com as observações restantes. Este método origina uma elevada variabilidade entre os modelos criados, mas permite que o tamanho do subconjunto de treino seja maximizado, o que é útil para amostragens de menores dimensões. A sua utilização em conjuntos de dados de maiores dimensões tem um elevado custo computacional [91].

2.5.5 Análise de resíduos

Após a validação de um modelo é ainda necessário proceder à avaliação da sua adequabilidade. Esta avaliação é realizada através de uma análise de resíduos. Por definição um resíduo é a diferença entre o valor real e o valor previsto pelo modelo e, para uma dada observação i , é dado por:

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad (2.57)$$

A verificação de cada uma das condições necessárias pode ser realizada de duas maneiras: através de métodos gráficos ou por testes estatísticos. É fundamental que os resíduos cumpram o requisito da normalidade, da homoscedasticidade (variância constante) e da independência.

Normalidade

Esta condição pode ser verificada pela construção de um gráfico de probabilidade normal que deve de seguir, aproximadamente, uma linha reta. Neste gráfico, o eixo horizontal é constituído pelos resíduos ordenados por ordem crescente e o eixo vertical pelos valores de Z (variável normal padrão) [58]. Para tal, é necessário calcular a frequência acumulada observada (F). Seja i o i -ésimo resíduo ordenado em ordem crescente de uma amostra de tamanho n . Então a frequência acumulada observada é dada por:

$$F(i) = \frac{i - 0,5}{n} \quad (2.58)$$

Associado ao i -ésimo resíduo existe o valor de Z , dado por:

$$Z = F^{-1}\left(\frac{i - 0,5}{n}\right) \quad (2.59)$$

Apesar deste método gráfico ser prático e objetivo é aconselhável a utilização de testes estatísticos como é o caso do **teste de Kolmogorov-Smirnov**. Este teste consiste na verificação do ajuste entre a função distribuição empírica $F_n(x)$, definida por $F_n(x) = P(X \leq x)$, e a função distribuição teórica $F_0(x)$ [92].

A hipótese nula e alternativa são formuladas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} H_0: F(x) &= F_0(x) \\ H_1: F(x) &\neq F_0(x) \end{aligned} \quad (2.60)$$

De seguida os resíduos são colocados em ordem crescente e são determinados os valores de $F_n(x)$, $F_0(x)$ e $|F_n(x) - F_0(x)|$ para cada resíduo. Para simplificar é construída a Tabela 2.13, em que os resíduos são designados por $x_{(i)}$:

Tabela 2.13 - Tabela para aplicação do teste Kolmogorov-Smirnov

i	X	$F_n(\mathbf{x})$	Z	$F_0(\mathbf{x})$	$ F_n(\mathbf{x})-F_0(\mathbf{x}) $
1	$x_{(1)}$	$P(X \leq x_{(1)})$	$z_1 = \frac{x_{(1)} - \mu}{\sigma}$	$P(Z \leq z_1)$	$ 0 - F_0(x_{(1)}) $
2	$x_{(2)}$	$P(X \leq x_{(2)})$	$z_2 = \frac{x_{(2)} - \mu}{\sigma}$	$P(Z \leq z_2)$	$ F_n(x_{(1)}) - F_0(x_{(1)}) $
...
n	$x_{(n)}$	$P(X \leq x_{(n)})$	$z_n = \frac{x_{(n)} - \mu}{\sigma}$	$P(Z \leq z_n)$	$ F_n(x_{(n)}) - F_0(x_{(n)}) $

A estatística de teste, KS, é definida por:

$$KS = \max |F_n(x) - F_0(x)| \quad (2.61)$$

O valor de KS é comparado com o valor crítico (KS_{crit}), depois do nível de significância α ser definido. Rejeita-se a hipótese nula se $KS > KS_{crit}$, ou seja, a distribuição não é normalmente distribuída.

Uma outra opção é o **teste de Shapiro-Wilk**. Este teste é particularmente útil para amostras de tamanho inferior a 50 [93]. A hipótese nula e alternativa são análogas ao teste de Kolmogorov-Smirnov. Para a sua realização, é necessário a organização dos resíduos por ordem crescente e o cálculo de:

$$b = \begin{cases} \sum_{i=1}^{n/2} a_{n-i+1} * (e_{n-1+1} - e_i) & \text{se } n \text{ é par} \\ \sum_{i=1}^{(n+1)/2} a_{n-i+1} * (e_{n-1+1} - e_i) & \text{se } n \text{ é ímpar} \end{cases} \quad (2.62)$$

Os valores de "a" são obtidos através da Figura I.4 do Anexo I. O valor da estatística de teste de Shapiro-Wilk, SW é dada por:

$$SW = \frac{b^2}{\sum_{i=1}^n (e_i - \bar{e})^2} \quad (2.63)$$

O valor da estatística de teste, SW, é comparado com o valor crítico (SW_c) disponível na Figura I.5 do Anexo I para um determinado nível de significância. A hipótese nula é rejeitada caso $SW > SW_c$, ou seja, a distribuição não é normalmente distribuída.

Homoscedasticidade

Os resíduos devem ser homoscedasticidade, ou seja, variância constante. Esta condição é verificada através da construção e análise de um *residual scatterplot* (resíduos vs valores previstos). Para o cumprimento deste requisito os pontos devem estar dispostos aleatoriamente, ou seja, não se deve observar nenhum padrão [58]. Um exemplo é o da Figura 2.23 em que é possível observar um modelo com homoscedasticidade (esquerda) e um modelo com heteroscedasticidade (direita).

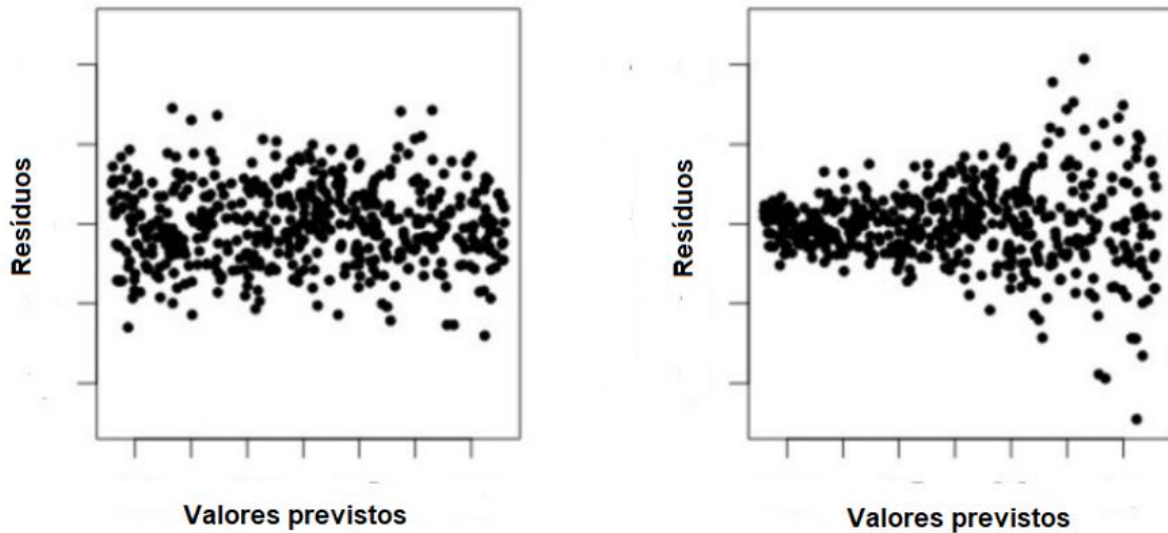


Figura 2.23 - Residual scatterplot de dois modelos preditivos
Adaptado de [94]

Independência

A verificação desta condição consiste na construção gráfica dos resíduos na ordem pela qual os ensaios foram realizados. Os resíduos devem dispor-se de forma aleatória não demonstrando qualquer tendência [58]. É aconselhável a utilização do **teste de Durbin-Watson** [95].

A hipótese nula e alternativa são:

$$\begin{aligned} H_0: & \text{não existe correlação entre os resíduos} \\ H_1: & \text{existe correlação entre os resíduos} \end{aligned} \quad (2.64)$$

Os resíduos são colocados em ordem crescente e é determinada a estatística de teste, DW:

$$DW = \frac{\sum_{i=1}^N (e_i - e_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^N e_i^2} \quad (2.65)$$

O valor da estatística é comparado com o limite superior e inferior crítico (DW_U e DW_L) disponíveis na Figura I.6 do Anexo I para um determinado nível de significância α . Rejeita-se a hipótese nula caso $DW_L > DW$ ou $DW > DW_U$, ou seja, existe correlação entre os resíduos.

3 Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os materiais utilizados para a realização dos ensaios laboratoriais, o seu procedimento experimental e a metodologia utilizada no desenvolvimento e validação do método interno e na modelação matemática.

3.1 Ensaaios laboratoriais

3.1.1 Procedimento experimental

A previsão da resistência mecânica à compressão a 28 dias, através da medição da condutividade aparente, consistiu na utilização do modelo CemTest do fabricante CST Instruments. Após a medição da condutividade, é necessária a introdução de alguns parâmetros no equipamento, tais como:

- Massa volúmica, determinada com base na especificação LNEC E 64
- Blaine, determinado segundo a norma NP EN 196-6
- Percentagem de adições minerais
- Tipologia das adições minerais
- Razão água/cimento, tendo em conta a norma NP EN 196-1

O ensaio consiste na medição da condutividade aparente de uma solução água/cimento 3% após a agitação de 15 g de cimento em 500 mL de água destilada. O fluxograma da Figura 3.1 mostra as etapas necessárias.

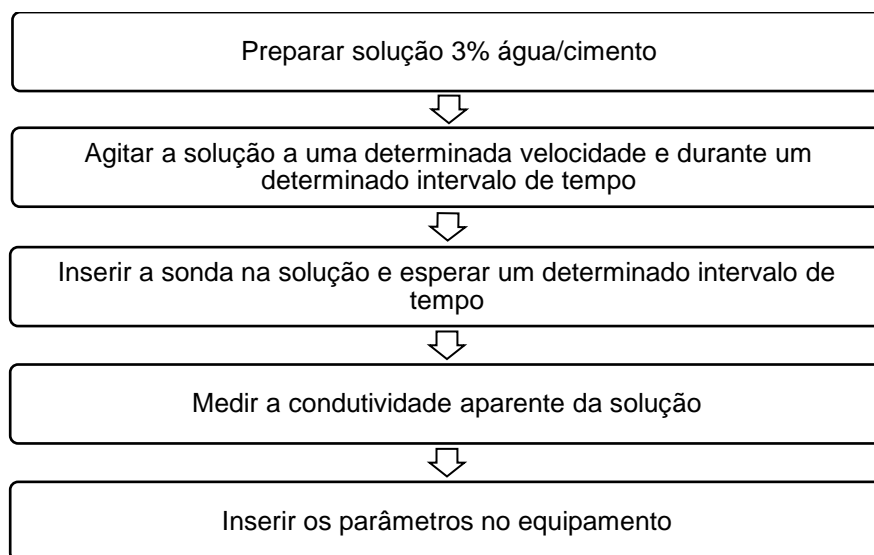


Figura 3.1 - Fluxograma das etapas do ensaio laboratorial

3.1.2 Materiais e Equipamento

Os materiais utilizados no presente trabalho foram fornecidos pela SECIL, o que incluiu uma placa de agitação, uma balança digital e os equipamentos de previsão de resistências (Equipamento 1 e Equipamento 2). A especificação dos materiais encontra-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Especificação dos materiais utilizados

Material	Fabricante	Modelo	Número de série
Balança digital	KERN	ABS120-4	WB0400074
Placa de agitação	IKA LABORTECHNIK	RCT basic	874359
Equipamento 1	CST Instruments	CemTest	cem0017
Equipamento 2	CST Instruments	ConcTest	Co007

3.1.3 Amostras

Para a validação do método interno foram utilizadas duas amostras, consideradas como amostras-padrão de cimentos CEM I 52,5R: uma da fábrica A (12 de agosto de 2021), e uma da fábrica B (5 de abril de 2021). Para a previsão de resistências foram estudados cimentos CEM I 42,5R, CEM I 52,5R, CEM II/A-L 42,5R e CEM II/B-L 32,5N da fábrica A e cimentos CEM I 52,5R e CEM II/A-L 42,5R da B. O número de amostras utilizadas para cada tipo de cimento e o período temporal abrangido pelo estudo encontra-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Número de amostras estudadas e o seu período temporal (por fábrica)

Cimento	Fábrica	Número de amostras	Período temporal
CEM I 42,5R	A	79	maio 2020 a agosto 2021
CEM I 52,5R	A	109	maio 2020 a setembro 2021
CEM II/A-L 42,5R	A	118	maio 2020 a setembro 2021
CEM II/B-L 32,5RN	A	54	maio 2020 a agosto 2021
CEM I 52,5R	B	19	fevereiro 2021 a agosto 2021
CEM II/A-L 42,5R	B	10	março 2021 a agosto 2021

3.2 Desenvolvimento e validação de métodos internos

Neste trabalho, o desenvolvimento do método interno apenas consistiu na determinação dos parâmetros críticos das variáveis “Resistência mecânica à compressão a 28 dias” e “Condutividade aparente”. Para tal, aplicou-se um desenho de experiências fracionado. Para cumprir o pressuposto da aleatoriedade, a ordem de realização dos ensaios foi atribuída pela versão *free trial* do software JMP®.

O método em questão consiste num método inovador para o qual não existe qualquer norma de ensaio correspondente. Apesar disto não necessitará da avaliação de todos os parâmetros. Apenas serão abordadas a precisão (repetibilidade, precisão intermédia, reprodutibilidade), a estimativa da incerteza e a robustez. O método interno é considerado validado se todos os seus parâmetros estiverem de acordo com os pré-requisitos estabelecidos. Para a precisão, foi necessário analisar a ocorrência de *outliers*, aplicando o teste de *Grubbs*. O procedimento para avaliar cada um destes parâmetros está presente na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Procedimento de cada parâmetro da validação de métodos internos

Parâmetro	Procedimento
Repetibilidade	<p>Realização de 10 réplicas de cada amostra padrão em condições de repetibilidade e determinação do desvio-padrão da repetibilidade e do coeficiente de variação (CV):</p> $CV_r = \frac{S_r}{\bar{x}} \quad (3.1)$ <p>s_r = desvio padrão amostral da repetibilidade \bar{x} = média amostral</p>
Precisão intermédia	<p>Realização de 10 réplicas de cada amostra padrão em três dias distintos, em condições de repetibilidade, utilizando para tal uma ANOVA de efeito único. A dispersão interna traduz os erros aleatórios, enquanto o fator em estudo (diferentes dias) permite estudar a precisão intermédia. O desvio padrão amostral associado aos erros aleatórios é dado por:</p> $S_r = \sqrt{MS_W} \quad (3.2)$ <p>MS_W = desvio quadrático médio dos erros aleatórios A contribuição para a variação total do fator dias (S_d) é obtida de:</p> $S_d = \sqrt{\frac{MS_d - MS_W}{n}} \quad (3.3)$ <p>O desvio padrão da precisão intermédia é determinado através da expressão:</p> $S_I = \sqrt{S_r^2 + S_d^2} \quad (3.4)$ <p>O CV é determinado de forma análoga ao da repetibilidade</p>
Reprodutibilidade	<p>Realização de 10 réplicas de cada amostra-padrão utilizando dois equipamentos distintos, utilizando para tal uma ANOVA de efeito único. O desvio-padrão da reprodutibilidade (S_R) é obtido através de:</p> $S_R = \sqrt{S_{\text{equipamento}}^2 + S_r^2} \quad (3.5)$ <p>Onde $S_{\text{equipamento}}^2$ representa a variância amostral associada aos diferentes equipamentos. O CV da reprodutibilidade é determinado de forma análoga ao da repetibilidade e da precisão intermédia</p>
Estimativa da incerteza	<p>Determinada através do método <i>top-down</i> a partir dos dados da precisão intermédia. Como não foi possível a determinação da componente sistemática devido à inexistência de um material de referência certificado (MRC), a incerteza-padrão combinada é simplificada para:</p> $u_c = \sqrt{u(\text{precisão})^2 + u(\text{exatidão})^2} = \sqrt{u(\text{precisão})^2} = u(\text{precisão}) \quad (3.6)$
Robustez	Avaliada através do método de Youden com 3 fatores

Para a variável resposta “Resistência mecânica à compressão a 28 dias” como critério de aceitação da repetibilidade, da precisão intermédia e da reprodutibilidade considerou-se como base o valor proposto, sob a forma de coeficiente de variação, pela norma NP EN 196-1 (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 - Critério de aceitação dos parâmetros da precisão

Parâmetro	Critério de aceitação (coeficiente de variação)
Repetibilidade	2%
Precisão intermédia	3,5%
Reprodutibilidade	4%

Relativamente à variável “Condutividade aparente” não foi aplicado nenhum critério de aceitação para a repetibilidade, a precisão intermédia e a reprodutibilidade.

3.3 Previsão de resistências

No presente trabalho a previsão de resistências à compressão a 28 dias de cimentos consistiu na utilização do método interno desenvolvido e no desenvolvimento de modelos lineares e não-lineares. Avaliou-se, para ambas estratégias, se a previsão das resistências de cimentos de ambas as fábricas cumpriram o pré-requisito estabelecido de um desvio absoluto médio (MAE, *medium absoluto error*) inferior a 3 MPa.

3.3.1 Modelação matemática

O processo de modelação matemática deste trabalho está ilustrado no fluxograma da Figura 3.2

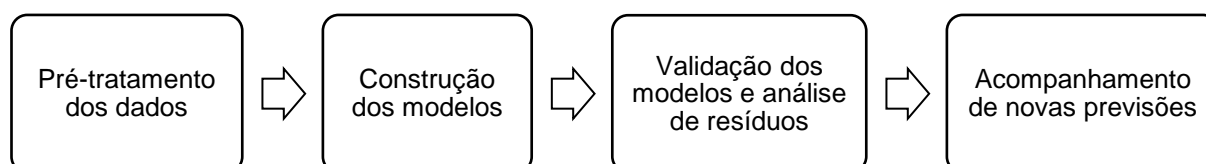


Figura 3.2 - Fluxograma do processo de modelação matemática

Pré-Tratamento dos dados

Primeiramente, foi necessário avaliar quais as variáveis que apresentam correlação com a variável dependente, neste caso, a resistência mecânica à compressão a 28 dias. Nesta dissertação foram considerados dois métodos de decisão: o conhecimento fornecido pelo subcapítulo 2.2 e a utilização da matriz de correlação. Foi ainda utilizada a análise de componentes principais com intuito de avaliar a existência de *clusters* nas amostras. Para tal definiu-se, como regra para a determinação do número de componentes principais, 80% da percentagem de variação explicada acumulada. Após isto aplicou-se a distância de Mahalanobis como análise de valores discrepantes, tendo-se recorrido à versão *free trial* do software JMP ®.

Construção dos modelos

Para a construção das regressões lineares múltiplas e das redes neuronais artificiais recorreu-se à versão *free trial* do software JMP ®. O guia de utilização do software para o desenvolvimento de redes neuronais encontra-se no Apêndice B. Os parâmetros A e μ da equação 2.17 foram ajustados através da utilização da ferramenta Solver, com o método de resolução GRG Não Linear, do software Microsoft Excel.

Todas as redes neuronais artificiais criadas são do tipo *feedforward* com uma única camada oculta, uma função de ativação do tipo tangente hiperbólica e uma taxa de aprendizagem de 0,1. De modo a tentar reduzir o *overfitting* dos modelos criados foi aplicado a técnica de *regularization* do tipo L2.

Validação dos modelos e análise de resíduos

O procedimento para a validação dos modelos criados consistiu na utilização do procedimento *k-fold cross validation* com um $K=5$, ou seja, o modelo foi treinado em 4 *folds* e validado no restante *fold*. Este processo foi repetido 5 vezes, de modo que cada *fold* seja usado para a validação uma vez. O modelo final dos 5 criados foi o que apresentou os melhores índices de desempenho. Considerou-se a utilização do RMSE e do R^2 como índices de desempenho.

Após a validação dos modelos é necessário proceder à análise dos seus resíduos. Devido ao seu reduzido número a normalidade foi verificada através da aplicação do teste de Shapiro-Wilk. A homoscedasticidade foi avaliada através de métodos gráficos e a independência dos resíduos pelo teste de Durbin-Watson.

Acompanhamento de novas previsões

Esta fase consistiu, essencialmente, na inserção de dados nos modelos que não foram utilizados na fase de treino e de validação e a determinação dos índices de desempenho. Esta fase é análoga à fase de teste e é de grande importância nas redes neuronais artificiais porque permite observar a existência de *overfitting*. Caso se tenha verificado uma diminuição significativa dos índices de desempenho, novas redes neuronais foram criadas, mas com menor complexidade.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo encontra-se a apresentação e discussão dos resultados obtidos no desenvolvimento do método interno, validação do mesmo, da previsão da resistência mecânica à compressão a 28 dias por intermédio do equipamento e por modelos preditivos desenvolvidos pelo aluno.

4.1 Desenvolvimento do método interno

O desenvolvimento do método interno foi realizado com a amostra-padrão de cimento CEM I 52,5R da fábrica A.

Devido à escassez de informação disponível sobre o funcionamento do equipamento e quais os parâmetros que influenciam a medição da condutividade aparente e, conseqüentemente, a resistência mecânica à compressão a 28 dias, numa fase inicial foi realizado um desenho de experiências. Deste método pretende-se determinar os parâmetros capazes de influenciar as variáveis de resposta.

4.1.1 Desenho de experiências

Este desenho de experiências teve como objetivo determinar quais os fatores significativos nas variáveis de resposta “Resistência mecânica à compressão a 28 dias” e “Condutividade aparente”. Como fatores controláveis considerou-se os parâmetros: tempo de agitação (A), velocidade de agitação (B), temperatura (C) e o tempo de espera (D). Os níveis de cada fator foram definidos de forma a produzir diferenças significativas nas variáveis de resposta, porém a não comprometer a integridade do equipamento (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Nível baixo e alto para cada fator controlável

Fator Controlável	Nível -	Nível +
(A) Tempo de agitação, s	30	50
(B) Agitação	Manual	7 rps
(C) Temperatura, °C	10	21
(D) Tempo de espera, min	1	3

Planeamento e Resultados

Uma vez que o fatorial completo originaria um elevado número de experiências, foi decidido realizar um fatorial fracionado 2^{4-1} com 3 réplicas, contabilizando um total de 24 ensaios. De forma a cumprir com o pressuposto da aleatoriedade a ordem de realização dos ensaios foi atribuída por intermédio da versão *free trial* do software JMP ®.

Os resultados são apresentados segundo a ordem padrão na Tabela 4.2. A análise de variância para este desenho de experiências encontra-se na Tabela 4.3 e na Tabela 4.4.

Tabela 4.2 – Resultados dos ensaios para ambas as variáveis de resposta

Ordem padrão	Fatores				Condutividade aparente			Resistência à compressão		
	A	B	C	D=ABC	k ₁	k ₂	k ₃	σ_{28_1}	σ_{28_2}	σ_{28_3}
(1)	-	-	-	-	33,16	32,77	31,06	60,92	60,69	59,53
a	+	-	-	+	30,68	34,71	31,44	59,92	61,52	59,44
b	-	+	-	+	26,58	32,97	29,29	58,99	60,16	59,15
ab	+	+	-	-	29,29	28,77	29,92	59,31	59,21	59,20
d	-	-	+	+	45,94	44,41	40,21	61,47	60,84	59,67
ad	+	-	+	-	39,83	44,03	45,94	59,61	60,77	61,45
bd	-	+	+	-	43,61	37,16	41,36	60,65	59,14	59,96
abd	+	+	+	+	44,39	45,55	39,83	60,89	61,26	59,57

Tabela 4.3 - Tabela ANOVA para a variável de resposta "Condutividade aparente"

Condutividade aparente				
Fonte de Variação	Soma dos desvios quadráticos	Graus de liberdade	Desvios quadráticos médios	F
(A) Tempo de Agitação	1,43	1	1,43	0,21
(B) Agitação	27,01	1	27,01	3,94
(AB)	2,47	1	2,47	0,36
(C) Temperatura	835,68	1	835,68	121,81
(AC)	2,60	1	2,60	0,38
(BC)	3,04	1	3,04	0,44
(ABC)	3,45	1	3,45	0,50
Erro	110,00	16	6,86	
Total	985,44	23		

Tabela 4.4 - Tabela ANOVA para a variável de resposta " Resistência mecânica à compressão a 28 dias"

Resistência à compressão a 28 dias				
Fonte de Variação	Soma dos desvios quadráticos	Graus de Liberdade	Desvios quadráticos médios	F
(A) Tempo de Agitação	0,03	1	0,03	0,05
(B) Agitação	2,82	1	2,82	4,41
(AB)	0,15	1	0,15	0,24
(C) Temperatura	2,26	1	2,26	3,54
(AC)	0,32	1	0,32	0,51
(BC)	0,52	1	0,52	0,82
(ABC)	0,22	1	0,22	0,35
Erro	10,21	16	0,64	
Total	16,54	23		

Tendo em consideração um nível de confiança de 95%, 1 grau de liberdade por cada fator e 16 para o erro, o valor crítico de F (F-crítico) para este caso é de 4,494. Comparando este valor com os valores de F experimentais, verifica-se que apenas a temperatura constitui um fator significativo na variável de resposta "Condutividade Aparente". Após consulta dos documentos fornecidos pelo fabricante do equipamento, conclui-se que este apresenta melhores resultados quando a solução se encontra a 20°C, e como tal, todas as medições efetuadas nesta dissertação foram efetuadas em temperaturas semelhantes.

Apesar de não serem significativos em ambas as variáveis de resposta, fixou-se o tempo de agitação em 50 segundos e a agitação em 7 rotações por segundo, isto porque uma agitação manual realizada por diferentes operadores em diferentes dias poderá originar uma elevada variabilidade nas variáveis de resposta. Relativamente ao tempo de espera, e apesar deste parâmetro também não ser significativo, de acordo com as indicações da empresa, decidiu-se estudar a evolução da condutividade aparente com o tempo de espera.

4.1.2 Tempo de Espera

Entenda-se por tempo de espera, o espaço temporal entre o tempo de agitação e o da realização da medição. De modo a estudar o efeito do tempo de espera na condutividade aparente da solução água/cimento, os parâmetros "tempo de agitação" e "velocidade de agitação" foram fixos em, respetivamente, 50 segundos e 7 rotações por segundo. Esta análise foi efetuada sempre na mesma solução água/cimento ao longo de 60 minutos, ou seja, na fase inicial de hidratação do cimento. Os resultados encontram-se no gráfico da Figura 4.1.

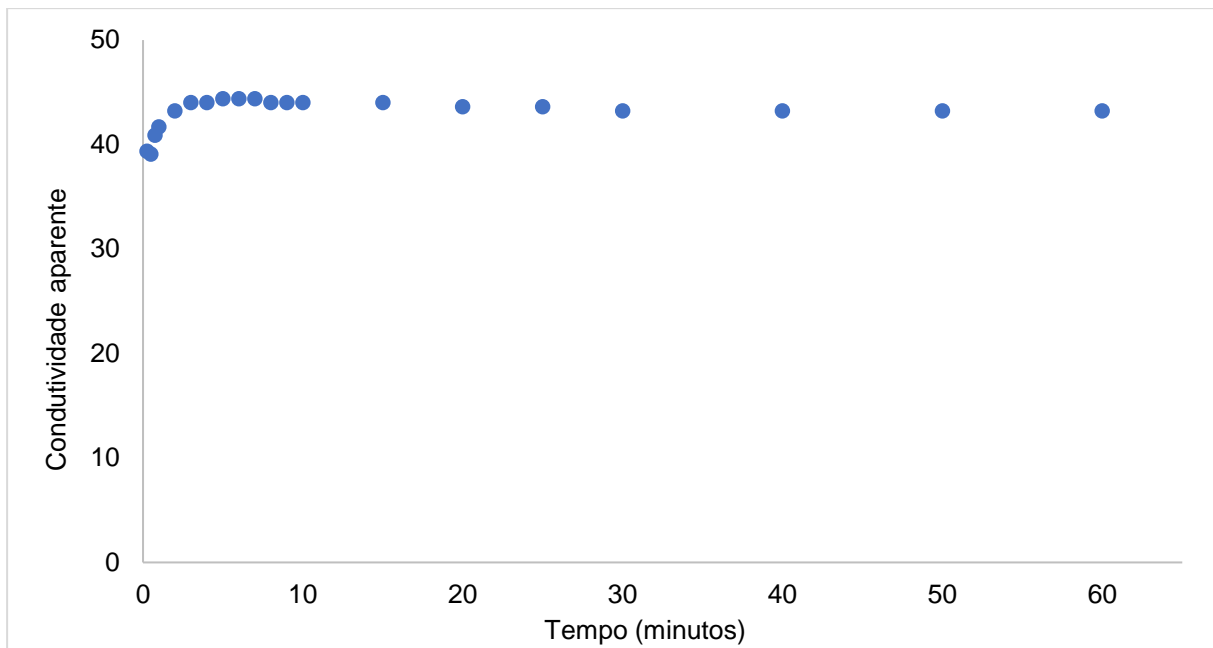


Figura 4.1 - Evolução da condutividade aparente ao longo do tempo de estudo

Através da leitura do gráfico, é possível observar um grande aumento da condutividade aparente da solução nos instantes iniciais. A partir dos 5 minutos a condutividade aparente estabiliza. Tendo em conta os resultados obtidos, todas as medições efetuadas adiante foram efetuadas com um tempo de espera superior a 5 minutos.

4.1.3 Temperatura

O efeito da temperatura foi estudado em 5 soluções a temperaturas diferentes, com 3 réplicas por ponto, em que cada é a média das três réplicas. O resultado está representado no gráfico da Figura 4.2.

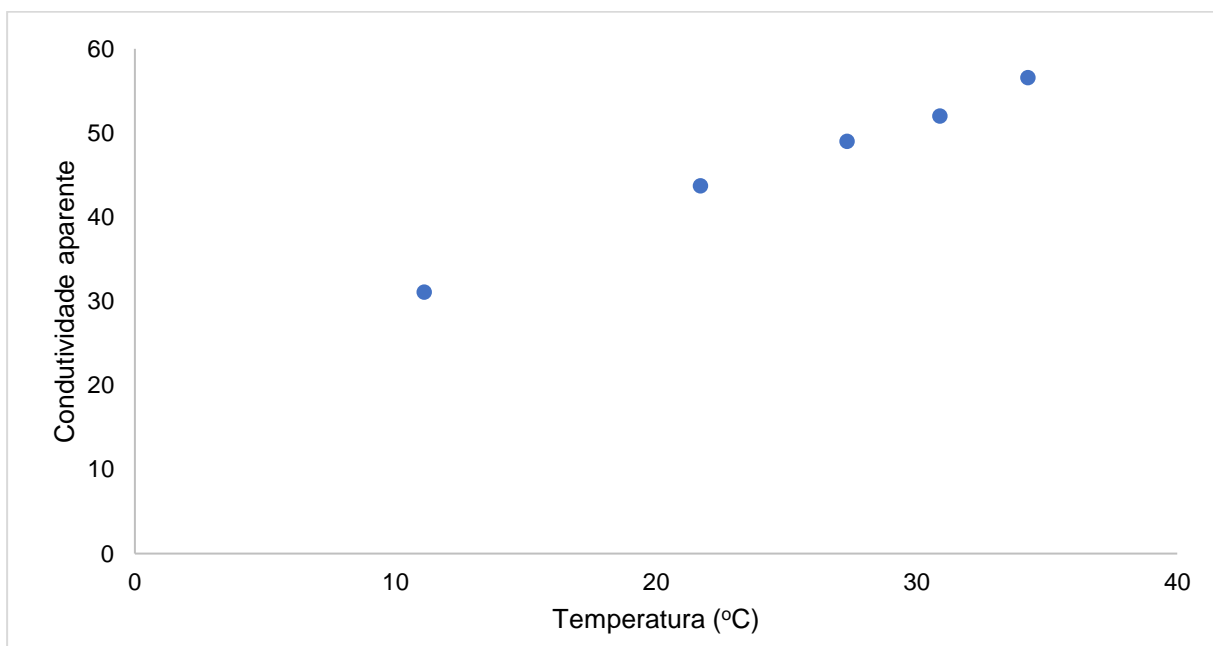


Figura 4.2 - Condutividade aparente a diferentes temperaturas

A condutividade aparente da solução depende de forma linear da temperatura a que se encontra, ou seja, um algoritmo de compensação linear da temperatura está implementado no equipamento. O gráfico da Figura 4.3 mostra que a resistência mecânica à compressão a 28 dias ao longo da temperatura da solução é praticamente idêntica.

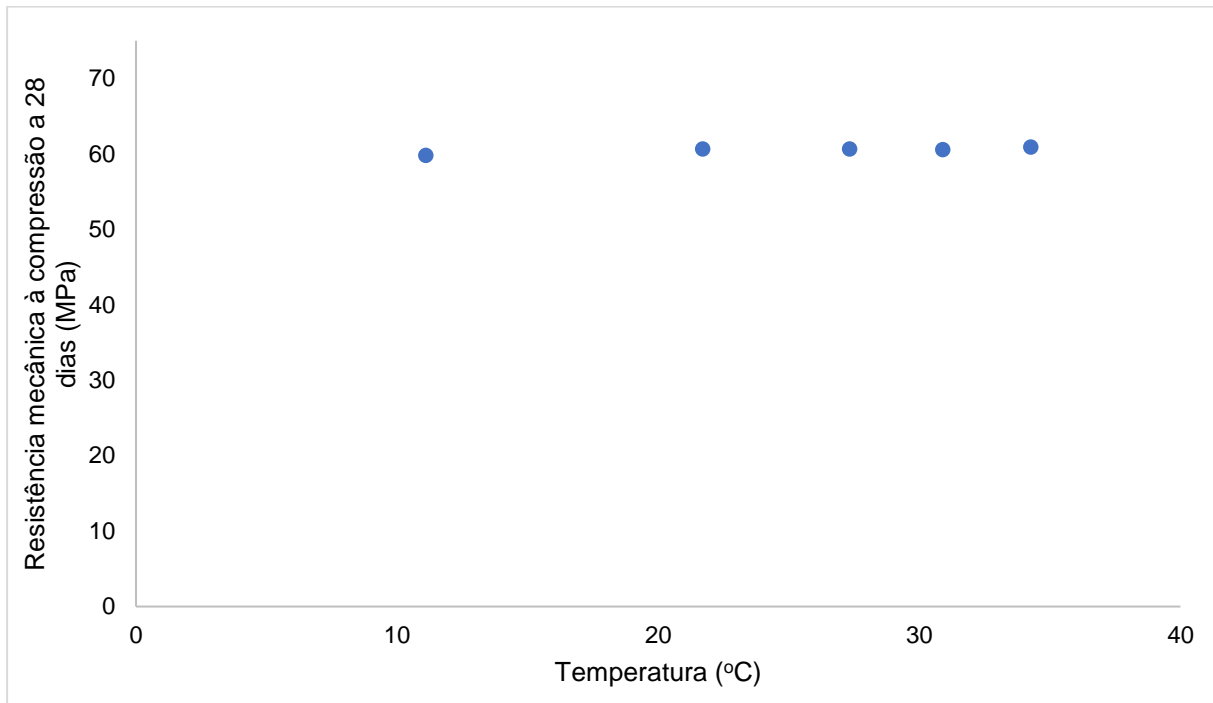


Figura 4.3 – Resistência à compressão a 28 dias para a mesma solução a diferentes temperaturas

Aplicando a equação 2.8, o fator de compensação para uma solução água/cimento a 3% é de 0,022, ou seja, o aumento de 1°C provoca um aumento de 2,2% na condutividade da solução. Daqui a diante, todos os resultados relativos à condutividade aparente são apresentados à temperatura de referência de 20°C.

4.2 Validação do método interno

4.2.1 Precisão

Repetibilidade

A repetibilidade foi avaliada através da realização de 10 réplicas de duas amostras-padrão distintas, em condições de repetibilidade, de cimentos CEM I 52,5R, uma da fábrica A e outra da fábrica B. Na Tabela 4.5 encontram-se representados a condutividade aparente (k_{20}) e a resistência mecânica à compressão a 28 dias (σ_{28}) prevista pelo equipamento para ambas as amostras.

Aplicando o teste de Grubbs, verificou-se que para ambas as amostras o valor do teste obtido era inferior ao valor crítico para um nível de confiança de 95% e 9 graus de liberdade, concluindo-se, assim, que não existem *outliers* em ambos os conjuntos de dados.

Tabela 4.5 - Ensaios para o estudo da repetibilidade (Fábrica A e Fábrica B)

Fábrica A		Fábrica B	
σ_{28} (MPa)	k_{20}	σ_{28} (MPa)	k_{20}
59,29	36,89	58,70	30,97
59,24	36,64	58,82	30,24
59,35	37,27	58,97	29,51
59,17	36,07	58,89	29,87
59,21	36,37	58,97	29,51
59,06	35,18	58,69	31,10
59,18	36,21	58,85	30,10
59,26	36,77	58,72	30,84
59,31	37,03	58,74	30,67
59,15	35,92	58,63	31,59

σ_{28} =resistência mecânica à compressão a 28 dias, MPa
 k_{20} =condutividade aparente a 20°C

De seguida, procedeu-se à determinação da repetibilidade, com base nos resultados experimentais obtidos. A Tabela 4.6 apresenta o desvio-padrão da repetibilidade e o coeficiente de variação da repetibilidade de ambas as amostras para ambas variáveis de resposta.

Tabela 4.6 - Resultados do estudo da repetibilidade

Fábrica	Resistência à compressão a 28 dias		Condutividade aparente	
	Desvio-Padrão (MPa)	Coeficiente de Variação (%)	Desvio-Padrão	Coeficiente de Variação (%)
A	0,09	0,15	0,62	1,70
B	0,12	0,20	0,70	2,31

Tendo como base a norma NP EN 196-1, que define, para a resistência mecânica à compressão, um coeficiente de variação de 2%, é possível concluir que o método cumpre a exigência da mesma norma.

Precisão Intermédia

Para a determinação da precisão intermédia foram analisadas 10 réplicas em 3 dias distintos das duas amostras-padrão estudadas previamente na repetibilidade. Os dados obtidos encontram-se na Tabela 4.7 e na Tabela 4.8.

Aos resultados apresentados nas tabelas abaixo, começou por se calcular a média diária com o propósito de avaliar a ocorrência de valores discrepantes através do teste de *Grubbs*. Verificou-se que para ambas as amostras, em cada dia, o valor do teste obtido era inferior ao valor crítico para um nível de confiança de 95% e 9 graus de liberdade, concluindo-se, assim, que não existem *outliers*.

Tabela 4.7 - Ensaios para o estudo da precisão intermédia (Fábrica A)

Fábrica A					
Resistência à compressão a 28 dias (MPa)			Condutividade aparente		
Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 1	Dia 2	Dia 3
59,06	59,56	59,29	35,16	38,34	36,89
59,52	59,91	59,24	38,11	39,76	36,64
59,24	59,92	59,35	36,64	39,80	37,27
59,23	59,16	59,17	36,56	35,99	36,07
59,28	59,27	59,21	36,85	36,73	36,37
59,48	59,32	59,06	37,75	37,11	35,18
59,6	59,39	59,18	38,51	37,48	36,21
59,21	59,15	59,26	36,40	35,99	36,77
59,27	59,25	59,31	36,77	36,65	37,03
59,34	59,20	59,15	37,21	36,37	35,92

Tabela 4.8 - Ensaios para o estudo da precisão intermédia (Fábrica B)

Fábrica B					
Resistência à compressão a 28 dias (MPa)			Condutividade aparente		
Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 1	Dia 2	Dia 3
58,7	58,56	58,78	30,97	32,50	30,48
58,82	58,67	59,00	30,24	31,24	29,45
58,97	58,63	58,66	29,51	31,62	31,35
58,89	58,57	58,59	29,87	32,37	32,01
58,97	58,57	58,91	29,51	32,37	29,81
58,69	58,64	58,71	31,10	31,44	30,91
58,85	58,55	58,62	30,10	32,99	31,71
58,72	58,56	59,09	30,84	32,48	29,08
58,74	58,54	58,71	30,67	33,29	30,91
58,63	58,55	58,91	31,59	33,67	29,81

De seguida, e com o objetivo de estudar a influência do fator dia nos resultados obtidos, aplicou-se a ferramenta estatística ANOVA de fator único para ambas as amostras-padrão (Tabela 4.9 e Tabela 4.10).

Verifica-se que para a amostra-padrão da fábrica A o valor experimental (F) não excede o valor crítico (F-crítico) para um intervalo de confiança de 95% e, como tal, é possível concluir que o fator dia não teve influência em ambas as variáveis de resposta. Relativamente à amostra padrão proveniente da fábrica B, o fator dia teve influência em ambas as variáveis de resposta, possivelmente, devido a problemas de conservação da amostra-padrão.

Tabela 4.9 - Tabela ANOVA da precisão intermédia de ambas variáveis de resposta (Fábrica A)

Fábrica A					
Variável de Resposta	Fonte de Variação	Soma dos Desvios Quadráticos	Graus de Liberdade	Desvio quadrático médio	F
Resistência à compressão a 28 dias	Dias	0,18	2	0,09	2,30
	Erro	1,07	27	0,04	
	Total	1,25	29		
Condutividade aparente	Dias	4,92	2	2,46	2,21
	Erro	30,03	27	1,11	
	Total	34,95	29		

Tabela 4.10 - ANOVA da precisão intermédia de ambas as variáveis de resposta (Fábrica B)

Fábrica B					
Variável de Resposta	Fonte de Variação	Soma dos Desvios Quadráticos	Graus de Liberdade	Desvio quadrático médio	F
Resistência à compressão a 28 dias	Dias	0,31	2	0,15	10,07
	Erro	0,41	27	0,02	
	Total	0,71	29		
Condutividade aparente	Dias	24,21	2	12,10	17,25
	Erro	18,95	27	0,70	
	Total	43,15	29		

Seguidamente, procedeu-se à determinação da precisão intermédia, com base nos resultados experimentais obtidos e na ANOVA. A Tabela 4.11 apresenta o desvio-padrão da precisão intermédia e o coeficiente de variação de ambas as amostras-padrão.

Tabela 4.11 – Resultados do estudo da precisão intermédia

Fábrica	Resistência à compressão a 28 dias		Condutividade aparente	
	Desvio-Padrão (MPa)	Coeficiente de Variação (%)	Desvio-Padrão	Coeficiente de Variação (%)
A	0,21	0,36	1,12	3,02
B	0,17	0,29	1,36	4,32

Tendo como base a norma NP EN 196-1, que define, para a resistência mecânica à compressão, um coeficiente de variação de 3,5%, é possível concluir que o método cumpre a exigência da mesma norma.

Reprodutibilidade

A reprodutibilidade foi estudada recorrendo a outro equipamento proveniente do mesmo fabricante. Foram analisadas 10 réplicas em condições de repetibilidade. É importante salientar dois aspetos:

- Contrariamente ao equipamento em estudo, é necessário introduzir o parâmetro “Água de Consistência Normal”;
- Foi assumido que o equipamento 2 opera de maneira idêntica ao equipamento 1, ou seja, mantiveram-se os parâmetros controláveis nos mesmos níveis.

Na Tabela 4.12 e na Tabela 4.13 encontram-se representados a condutividade aparente e a resistência à compressão a 28 dias prevista por ambos os equipamentos e para ambas as amostras-padrão. Aplicando o teste de Grubbs, verificou-se que para ambos os equipamentos e amostras-padrão o valor do teste obtido era inferior ao valor crítico para um nível de confiança de 95% e 9 graus de liberdade, concluindo-se, assim, que não existem *outliers*.

De seguida, e com o objetivo de estudar a influência do fator dia em ambas as amostras-padrão, aplicou-se a ferramenta estatística ANOVA de fator único (Tabela 4.14 e Tabela 4.15)

Tabela 4.12 - Ensaios para o estudo da reprodutibilidade (Fábrica A)

Fábrica A			
Resistência à compressão a 28 dias (MPa)		Condutividade aparente	
Equipamento 1	Equipamento 2	Equipamento 1	Equipamento 2
59,06	61,43	35,16	44,43
59,52	62,24	38,11	46,36
59,24	61,86	36,64	45,49
59,23	61,86	36,56	45,49
59,28	61,81	36,85	45,40
59,48	62,13	37,75	46,17
59,60	62,72	38,51	47,12
59,21	61,61	36,40	44,92
59,27	62,27	36,77	46,45
59,34	62,13	37,21	46,17

Tabela 4.13 – Ensaios para o estudo da reprodutibilidade (Fábrica B)

Fábrica B			
Resistência à compressão a 28 dias (MPa)		Condutividade aparente	
Equipamento 1	Equipamento 2	Equipamento 1	Equipamento 2
58,56	59,37	32,50	39,45
58,67	59,05	31,24	38,42
58,63	59,37	31,62	39,44
58,57	59,47	32,37	39,83
58,57	59,47	32,37	39,83
58,64	59,48	31,44	39,83
58,55	59,55	32,99	40,05
58,56	59,39	32,48	39,49
58,54	59,50	33,29	39,97
58,55	59,72	33,67	40,74

Tabela 4.14 - ANOVA da reprodutibilidade para ambas as variáveis de resposta (Fábrica A)

Fábrica A					
Variável de Resposta	Fonte de Variação	Soma dos Desvios Quadráticos	Graus de Liberdade	Desvio quadrático médio	F
Resistência à compressão a 28 dias	Equipamento	35,99	1	35,99	438,56
	Erro	1,48	18	0,08	
	Total	37,47	19		
Condutividade aparente	Equipamento	387,67	1	387,67	497,70
	Erro	14,02	18	0,78	
	Total	401,69	19		

Tabela 4.15 - ANOVA da reprodutibilidade para ambas as variáveis de resposta (Fábrica B)

Fábrica B					
Variável de Resposta	Fonte de Variação	Soma dos Desvios Quadráticos	Graus de Liberdade	Desvio quadrático médio	F
Resistência à compressão a 28 dias	Equipamento	3,64	1	3,64	233,67
	Erro	0,28	18	0,02	
	Total	3,92	19		
Condutividade aparente	Equipamento	267,06	1	267,06	546,58
	Erro	8,79	18	0,49	
	Total	275,86	19		

Analisando os resultados verifica-se que para ambas as amostras o valor experimental (F) excede o valor crítico (F-crítico) para um intervalo de confiança de 95% e 18 graus de liberdade, como tal, é possível concluir que o fator equipamento teve influência em ambas as variáveis de resposta.

De seguida e, com base nos resultados experimentais obtidos, procedeu-se à determinação da reprodutibilidade. A Tabela 4.16 apresenta o desvio-padrão da reprodutibilidade e o coeficiente de variação da reprodutibilidade da resistência mecânica à compressão a 28 dias e da condutividade aparente para ambas as amostras-padrão.

Tabela 4.16 - Reprodutibilidade da variável "Resistência à compressão a 28 dias"

Fábrica	Resistência à compressão a 28 dias		Condutividade aparente	
	Desvio-Padrão (MPa)	Coeficiente de Variação (%)	Desvio-Padrão	Coeficiente de Variação (%)
A	1,92	3,16	6,28	15,18
B	0,61	1,04	5,21	14,45

Tendo como base a norma NP EN 196-1, que define, para a resistência mecânica à compressão, um coeficiente de variação de 4%, é possível concluir que o método cumpre a exigência da mesma norma.

4.2.2 Estimativa da Incerteza

Tal como referido anteriormente, nesta dissertação a incerteza foi determinada por intermédio da abordagem "top-down", considerando unicamente a componente aleatória e um intervalo de confiança de 95%. A incerteza expandida para cada variável resposta e fábrica encontra-se representada na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 - Incerteza expandida de cada variável de resposta para as duas fábricas

Fábrica	Resistência à compressão a 28 dias (MPa)	Condutividade aparente
A	0,43	2,29
B	0,35	2,78

4.2.3 Robustez

O estudo da robustez do método teve como base os desenhos fatoriais de Youden, no qual foram efetuadas 4 experiências, variando 3 fatores controláveis: a profundidade da sonda (A), a velocidade de agitação (B) e a localização da sonda no gobelé (C). As variáveis de resposta são a condutividade aparente da solução água/cimento e a resistência mecânica à compressão a 28 dias.

Os níveis de cada fator foram definidos de forma a produzir diferenças significativas nas variáveis de resposta, porém a não comprometer a integridade do equipamento, por exemplo, durante uma medição o orifício de libertação de ar da sonda não pode estar submerso na solução água/cimento (Tabela 4.18)

Tabela 4.18 - Nível baixo e alto para cada fator controlável

Fator Controlável	Nível -	Nível +
(A) Profundidade da sonda, cm	5,5	8
(B) Velocidade de agitação, rps	7	9
(C) Localização da sonda no gobelé	Centro	Figura 4.4



Figura 4.4 - Localização da sonda no gobelé (nível - e nível + respectivamente)

Planeamento e Resultados

De forma a cumprir com o pressuposto da aleatoriedade a ordem de realização dos ensaios foi atribuída por recurso à versão *free trial* do software JMP ®. Os resultados são apresentados segundo a ordem padrão na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Resposta de ambas variáveis de resposta

Ordem Padrão	Fatores			Condutividade aparente			Resistência à compressão a 28 dias		
	A	B	C=AB	k ₁	k ₂	k ₃	σ_{28_1}	σ_{28_2}	σ_{28_3}
(1)	-	-	+	41,95	40,15	40,68	60,54	60,02	60,15
a	+	-	-	42,03	40,51	39,78	60,58	60,12	59,92
b	-	+	-	40,37	35,30	38,02	60,09	59,04	59,56
ab	+	+	+	40,63	39,51	39,80	60,14	59,88	59,93

Com os dados acima procedeu-se à análise de variância. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.20 e na Tabela 4.21

Tabela 4.20 - Tabela ANOVA da robustez para a variável "Resistência à compressão a 28 dias"

Resistência à compressão a 28 dias				
Fonte de Variação	Soma dos Desvios Quadráticos	Graus de Liberdade	Desvio quadrático médio	F
(A) Profundidade da Sonda	2,79	1	2,79	1,25
(B) Velocidade de Agitação	10,98	1	10,98	4,91
(AB)	3,72	1	3,72	1,67
Erro	17,89	8	2,24	
Total	35,38	11		

Tabela 4.21 - Tabela ANOVA da robustez para a variável "Condutividade aparente"

Condutividade aparente				
Fonte de Variação	Soma dos Desvios Quadráticos	Graus de Liberdade	Desvio quadrático médio	F
(A) Profundidade da Sonda	0,11	1	0,11	0,95
(B) Velocidade de Agitação	0,51	1	0,51	4,25
(AB)	0,15	1	0,15	1,26
Erro	0,96	8	0,12	
Total	1,83	11		

Tendo em consideração um nível de confiança de 95%, 1 grau de liberdade por cada fator e 8 para o erro, o F-crítico é de 5,312. Comparando este valor com os valores de F experimentais, verifica-se que os fatores estudados não são significativos para ambas as variáveis de resposta. Tendo em conta os resultados obtidos, considera-se o método interno robusto.

4.3 Previsão da resistência à compressão a 28 dias

4.3.1 Equipamento de previsão de resistências

A previsão de resistências mecânicas à compressão de cimentos por intermédio do equipamento incidiu sobre soluções água/cimento 3% dos tipos CEM I 42,5R, CEM I 52,5R, CEM II/A-L 42,5R e CEM II/B-L 32,5N da fábrica A e CEM I 52,5R e CEM II/A-L 42,5R da fábrica B.

Devido à inexistência de alguns dados para algumas amostras, nomeadamente da massa volúmica e do Blaine, estes parâmetros foram aproximados aos valores médios, entre outubro de 2018 e maio de 2021, de ambas as fábricas. A Tabela 4.22 e a Tabela 4.23 representam os valores médios dos diferentes tipos de cimento por fábrica.

Tabela 4.22 - Valores médios históricos da massa volúmica e do Blaine (Fábrica A)

Fábrica A				
Parâmetro	CEM I 42,5R	CEM I 52,5R	CEM II/A-L 42,5R	CEM II/B-L 32,5N
Massa volúmica (g/cm³)	3,07	3,08	3,02	2,95
Blaine (cm²/g)	4239	4725	4853	5112

Tabela 4.23 - Valores médios históricos da massa volúmica e do Blaine (Fábrica B)

Fábrica B		
Parâmetro	CEM I 52,5R	CEM II/A-L 42,5R
Massa volúmica (g/cm³)	3,11	3,07
Blaine (cm²/g)	4553	4835

Relativamente ao teor de adições minerais, nomeadamente do filler calcário, para as amostras em que o seu teor não se encontrava disponível nos ficheiros da empresa, foi aproximado de acordo com as indicações fornecidas pela empresa num determinado período. Por exemplo para amostras de cimentos CEM II/A-L 42,5R de Julho e Agosto 2021 o teor de filler calcário considerado era de 17,5%. Por sua vez, o parâmetro $v(Nu)$, que estima a influência do teor de adições minerais, foi o proposto pelos fabricantes do equipamento e encontra-se na Tabela A.1 do Apêndice A.

É importante salientar alguns aspetos:

- Na inserção do parâmetro Blaine no equipamento é necessário proceder ao seu arredondamento às dezenas. Por exemplo um Blaine de 4725 m²/kg foi arredondado para 4750m²/kg;
- De acordo com as indicações da empresa, as amostras de cimentos CEM I 52,5R foram aproximadas com um teor nulo de filler calcário e as amostras de cimentos CEM I 42,5R com um teor de 5%;
- Devido à falta de informação por parte do fabricante do equipamento sobre qual o valor do parâmetro $v(Nu)$ para um teor <6% de filler calcário, este foi arbitrado como 1,9.

A Tabela 4.24 e a Tabela 4.25 apresentam os resultados da previsão da resistência mecânica à compressão referentes às duas fábricas em estudo sob a forma de desvio absoluto médio e máximo.

Tabela 4.24 - Desvios absolutos para cada tipo de cimento no período 2020 e 2021 (Fábrica A)

Fábrica A				
Desvio absoluto (MPa)	CEM I 42,5R	CEM I 52,5R	CEM II/A-L 42,5R	CEM II/B-L 32,5N
Máximo	5,50	12,02	10,26	8,04
Médio	2,46	4,87	4,14	3,30

Tabela 4.25 - Desvios absolutos para cada tipo de cimento no período 2021 (Fábrica B)

Fábrica B		
Desvio absoluto (MPa)	CEM I 52,5R	CEM II/A-L 42,5R
Máximo	2,92	3,96
Médio	1,30	1,56

Observa-se que as previsões da resistência mecânica à compressão de cimentos provenientes da fábrica B apresentam menores desvios absolutos quando comparados com os cimentos provenientes da fábrica A. As previsões de resistências de cimentos provenientes da fábrica A apresentam melhores resultados, ou seja, menores desvios absolutos, para o tipo CEM I 42,5R enquanto amostras provenientes da fábrica B apresentam menores desvios absolutos para o tipo CEM I 52,5R.

De modo a analisar a evolução do desvio absoluto, para o cimento CEM I 52,5R da fábrica A, entre a resistência à compressão a 28 dias prevista pelo equipamento e pelo ensaio normativo (NP EN 196-1) ao longo do tempo de estudo (maio de 2020 a agosto de 2021) foi construído o gráfico da Figura 4.5.

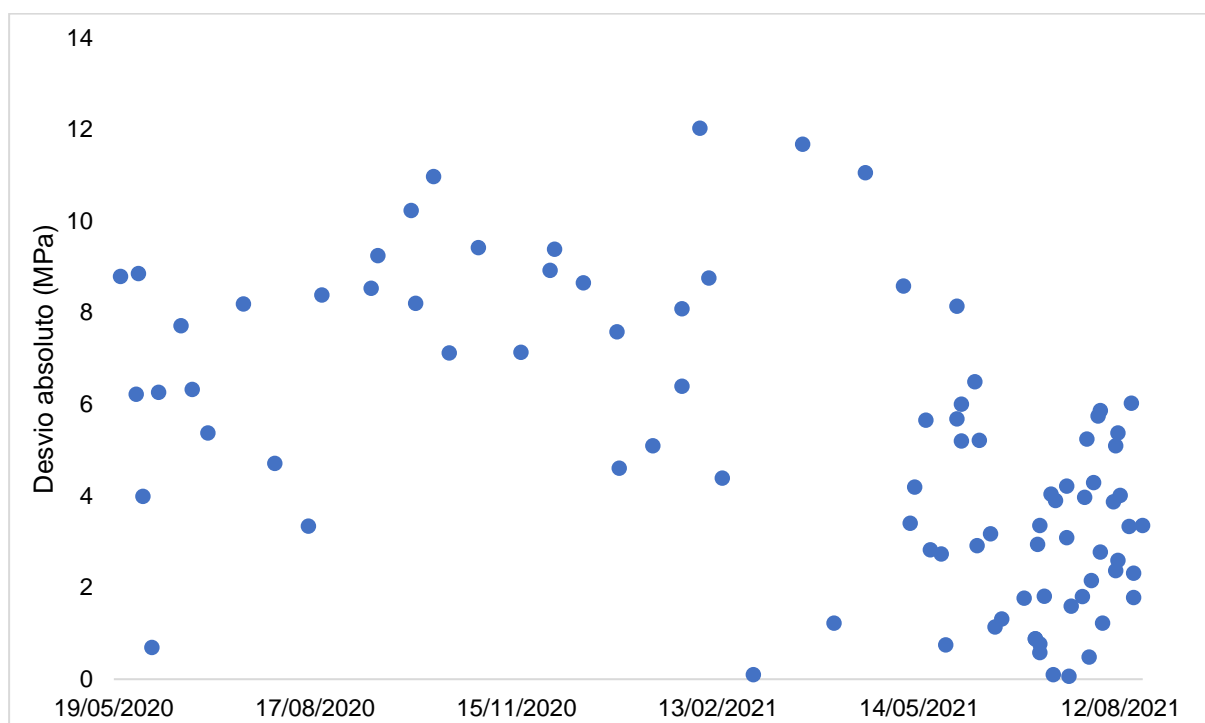


Figura 4.5 – Desvios absolutos do cimento CEM I 52,5R ao longo do tempo de estudo

A partir de, sensivelmente, maio de 2021 observa-se uma diminuição do desvio absoluto. Assim sendo, na Tabela 4.26 apresentam-se os resultados antes e após a data em questão para os cimentos da fábrica A.

Tabela 4.26 - Desvios absolutos para cada tipo de cimento antes e após maio de 2021

Desvio Absoluto (MPa)	CEM I 42,5R		CEM I 52,5R		CEM II/A-L 42,5R		CEM II/B-L 32,5N	
	<05/21	≥05/21	<05/21	≥05/21	<05/21	≥05/21	<05/21	≥05/21
Máximo	8,38	5,50	12,02	8,58	10,86	9,83	8,04	7,06
Médio	2,71	1,72	7,15	3,35	5,14	2,70	3,25	3,44

Exceto para o cimento do tipo CEM II/B-L 32,5N, os desvios absolutos foram menores para cimentos com uma data de amostragem após ou igual a maio de 2021. Além da diminuição da resistência mecânica à compressão a partir do ensaio normativo, nesta análise é necessário ter em conta o facto de que, cimentos anteriores à data em questão encontravam-se armazenados nos arquivos da empresa. Como tal, existe a possibilidade que os cimentos em questão tenham sofrido uma hidratação pelo tempo de armazenamento afetando a medição da condutividade e, conseqüentemente, a previsão da resistência pelo equipamento.

De seguida, estudou-se a influência do *input* de valores médios de Blaine e da massa volúmica na previsão da resistência. Para tal, os desvios absolutos de cimentos em que foram utilizados valores médios foram comparados com os desvios absolutos de cimentos com uma caracterização completa disponível, ou seja, cimentos com o ensaio de Blaine e da massa volúmica realizados. Esta análise apenas foi efetuada para cimentos com uma data de amostragem igual ou após a maio de 2021 e encontra-se na Tabela 4.27 e na Tabela 4.28.

Tabela 4.27 - Desvios absolutos do CEM I 42,5R e CEM I 52,5R (val médios ou carac.completa)

Desvio absoluto (MPa)	CEM I 42,5R		CEM I 52,5R	
	Valores médios	Caracterização completa	Valores médios	Caracterização completa
Máximo	3,30	5,50	8,58	8,14
Médio	1,14	2,79	3,21	4,31

Tabela 4.28 - Desvios absolutos do CEM II/A-L 42,5R e CEM II/B-L 32,5N (val.médios ou carac.completa)

Desvio absoluto (MPa)	CEM II/A-L 42,5R		CEM II/B-L 32,5N	
	Valores médios	Caracterização completa	Valores médios	Caracterização completa
Máximo	9,83	4,39	7,06	3,87
Médio	2,71	2,70	4,00	2,06

Não existe nenhuma relação entre a diminuição dos desvios absolutos e o *input* de valores médios ou da caracterização completa no equipamento. Por exemplo no caso de cimentos CEM I 42,5R e CEM I 52,5R observa-se uma melhoria das previsões para cimentos cuja previsão consistiu na utilização de valores médios, enquanto para cimentos CEM II/B-L 32,5R observa-se o oposto. Relativamente ao CEM II/A-L 42,5R, o *input* de valores médios ou da caracterização completa resultou em resultados semelhantes.

Por fim, avaliou-se a possibilidade de, entre os silos da fábrica A, existirem diferenças significativas na previsão da resistência. Como tal, para os cimentos em estudo, com uma data de amostragem após ou igual a maio de 2021, foram comparados os desvios absolutos para cimentos provenientes dos diferentes silos (Tabela 4.29 e Tabela 4.30).

Tabela 4.29 – Desvios absolutos para os dois silos (CEM I 42,5R e do CEM I 52,5R)

Desvio absoluto (MPa)	CEM I 42,5R		CEM I 52,5R	
	Silo A	Silo B	Silo A	Silo B
Máximo	4,68	5,50	8,14	8,58
Médio	2,48	1,72	3,31	3,36

Tabela 4.30 – Desvios absolutos para os dois silos (CEM II/A-L 42,5R e CEM II/B-L 32,5N)

Desvio absoluto (MPa)	CEM II/A-L 42,5R		CEM II/B-L 32,5N	
	Silo A	Silo B	Silo A	Silo B
Máximo	6,00	9,83	2,03	7,06
Médio	2,27	3,18	1,57	3,76

Não é possível observar uma relação entre o silo utilizado e uma melhoria das previsões da resistência. Por exemplo a previsão da resistência para o cimento CEM I 42,5R o silo B apresenta menores desvios absolutos médios, mas para cimentos CEM II/A-L 42,5RN verifica-se o oposto.

4.3.2 Desenvolvimento de modelos de previsão

O processo de desenvolvimento dos modelos de previsão de resistências à compressão a 28 dias em cimentos foi constituído pelas seguintes fases:

- Pré-tratamento dos dados
- Construção dos modelos e validação dos mesmos
- Acompanhamento das previsões

A construção de um modelo preditivo para os cimentos da fábrica B e para os cimentos CEM I 42,5R e CEM II/B-L 32,5N da fábrica A não foi possível devido ao número insuficiente de amostras.

Pré-Tratamento dos dados

- Análise de correlação

A análise de correlação entre as variáveis permite seleccionar as variáveis para a construção dos modelos. Englobou o conhecimento fornecido pelo subcapítulo 2.2 e a utilização das matrizes de correlação. Assim sendo, as variáveis de previsão consideradas para a construção dos modelos foram: o resíduo 32 (R32) ou resíduo 45 (R45), a fração de partículas entre os 3 e 32 μm (Frc3-32), a percentagem de alite (C3S), a percentagem de belite (C2S), a calcite, a resistência mecânica à compressão a 2 dias (σ_2) e a condutividade aparente a 20°C (k_{20}) A Figura 4.6 representa a matriz de

correlação para o CEM II/A-L 42,5R e a Figura 4.7 representa a matriz de correlação para o CEM I 52,5R.

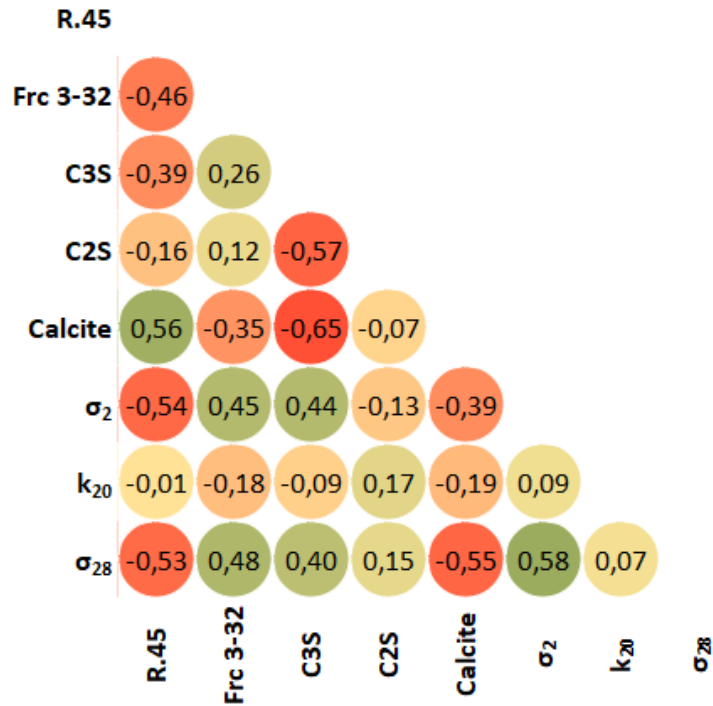


Figura 4.6 - Matriz de correlação do cimento CEM II/A-L 42,5R

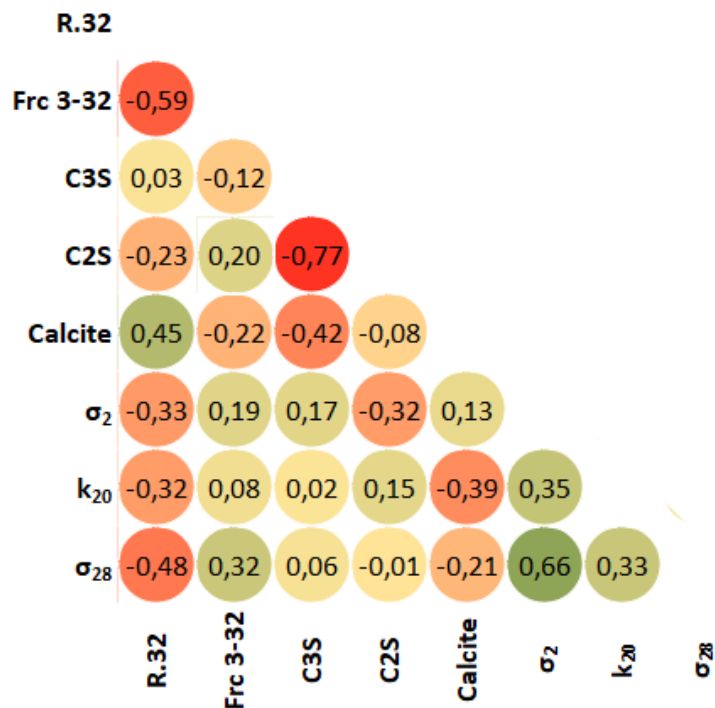


Figura 4.7 - Matriz de correlação para o CEM I 52,5R

Segundo a literatura, seria expectável que a alite e a belite aparecessem com uma correlação mais significativa, mas tal apenas se verifica para o CEM II/A-L 42,5R. No caso do cimento CEM I 52,5R, a

correlação desprezável pode ser explicada pelo facto de que a gama de valores da alite e da belite é estreita, e pela existência de várias amostras com valores semelhantes destes parâmetros, mas com diferentes resistências mecânicas à compressão a 28 dias. Apesar disto, ambos os parâmetros vão ser utilizados nas construções dos modelos.

- Análise de componentes principais (PCA)

De seguida, e, com o objetivo de uma melhor compreensão dos dados, bem como uma interpretação mais fácil e rápida aplicou-se uma análise de componentes principais para ambos os cimentos. Para a aplicação desta técnica foram utilizadas as variáveis determinadas anteriormente. A partir da matriz de dados, procedeu-se à normalização das variáveis, à construção da matriz de covariância, à determinação dos valores próprios e vetores próprios da matriz e, por fim, foram calculados os componentes principais.

Esta análise foi efetuada apenas utilizando as variáveis independentes selecionadas na análise de correlação.

CEM I 52,5R

A Tabela 4.31 mostra o valor próprio e % de variância explicada e acumulada para cada componente principal.

Tabela 4.31 - CEM I 52,5R: Valores próprios, % variância explicada e acumulada

Componente principal	Valor próprio	% Variância explicada	% Variância explicada acumulada
1	2,29	32,68	32,68
2	1,99	28,44	61,11
3	1,00	14,32	75,43
4	0,96	13,64	89,08
5	0,39	5,59	94,67
6	0,31	4,42	99,08
7	0,06	0,92	100,00

O aumento do número de componentes principais traduz-se numa maior percentagem da variância explicada acumulada. Aplicando o limite de 80% para a variância explicada acumulada, o número de componentes principais é de 4. A utilização de 4 componentes principais permitiria explicar 89,08% da variância total.

O gráfico da Figura 4.8 representa os *scores* que apresentam o comportamento de cada amostra. Apesar da existência de amostras provenientes dois silos diferentes (Silo A e Silo B) não é possível observar a existência de *clusters*, definidos por diversos pontos muito próximos.

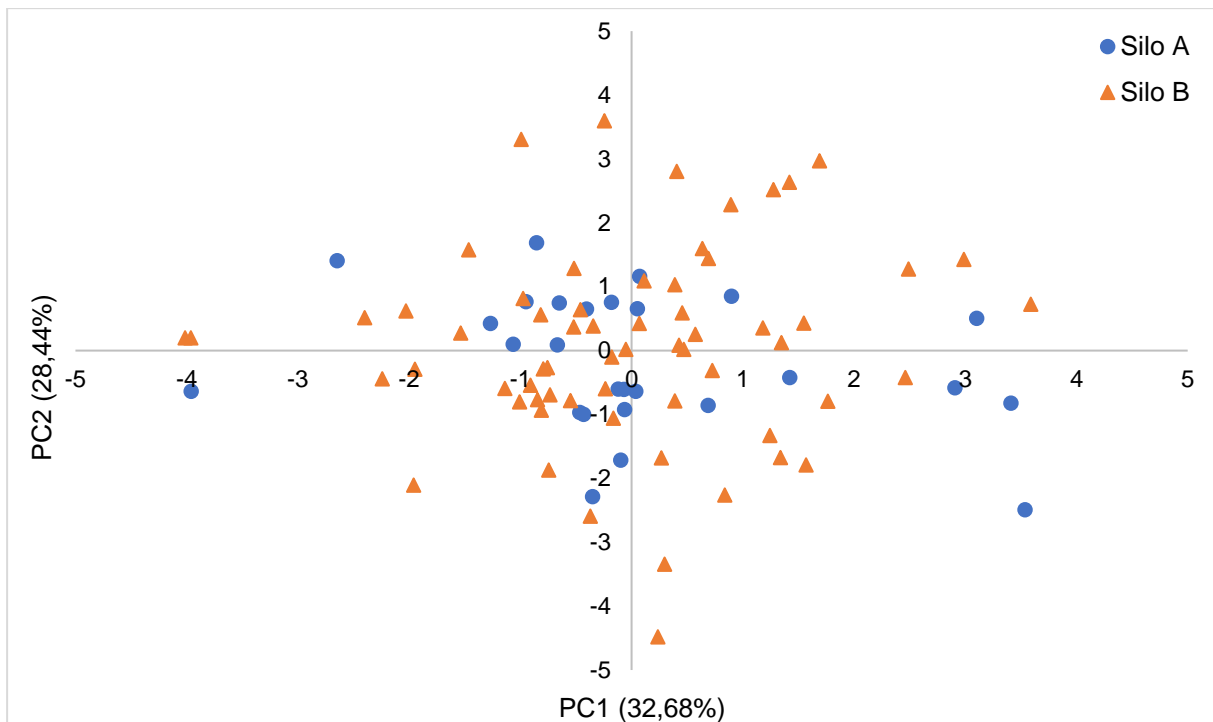


Figura 4.8 - CEM I 52,5R: Scores

O gráfico da Figura 4.9 apresenta os *loadings* que traduzem o comportamento de cada variável. Devido à simetria em torno do centro entre as variáveis “R.32” e “Frc 3-32”, conclui-se que estas apresentam um comportamento distinto. Esta conclusão é igualmente evidenciada pela matriz de correlação realizada anteriormente.

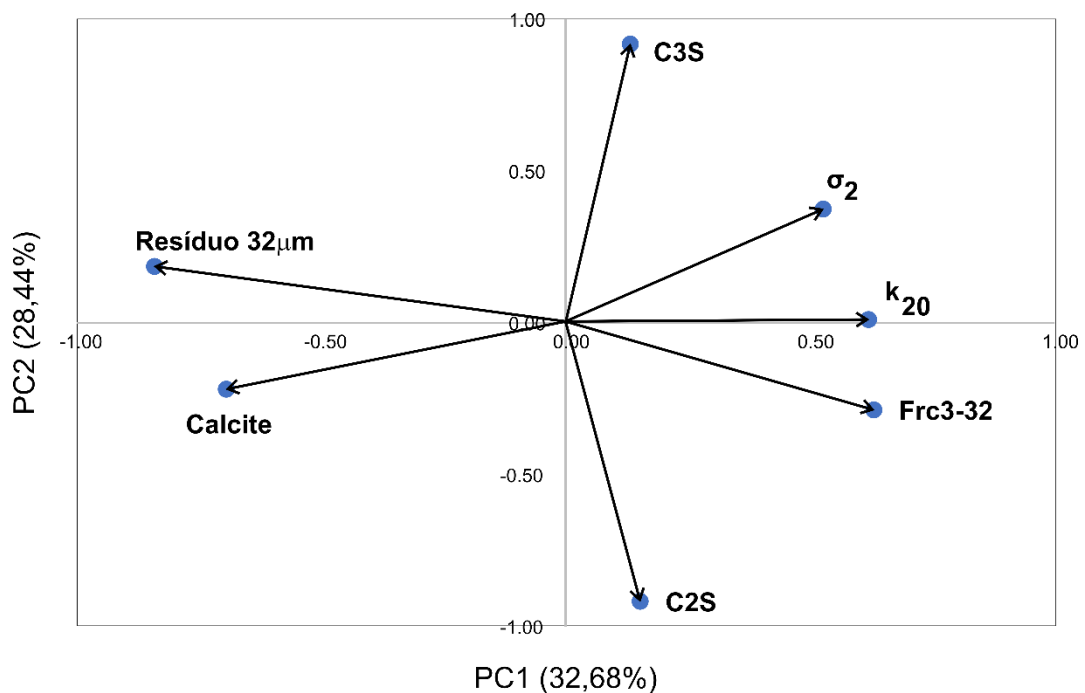


Figura 4.9 - CEM I 52,5R: Loadings

CEM II/A-L 42,5R

A Tabela 4.32 mostra o valor próprio e a % de variância explicada e acumulada para cada componente principal.

Tabela 4.32 - CEM II/A-L 42,5R: Valores próprios, % variância explicada e acumulada

Componente principal	Valor próprio	% Variância explicada	% Variância explicada acumulada
1	2,82	40,28	40,28
2	1,50	21,38	61,66
3	1,12	16,01	77,67
4	0,68	9,73	87,40
5	0,49	6,94	94,34
6	0,31	4,37	98,71
7	0,09	1,29	100,00

Aplicando o limite de 80% para a variância explicada acumulada, o número de componentes principais selecionado é de 4. A utilização de 4 componentes principais permitiria explicar 87,40% da variância total.

O gráfico da Figura 4.10 representa os scores. Apesar da existência de amostras provenientes dois silos diferentes (Silo A e Silo B) não é possível observar a existência de *clusters*.

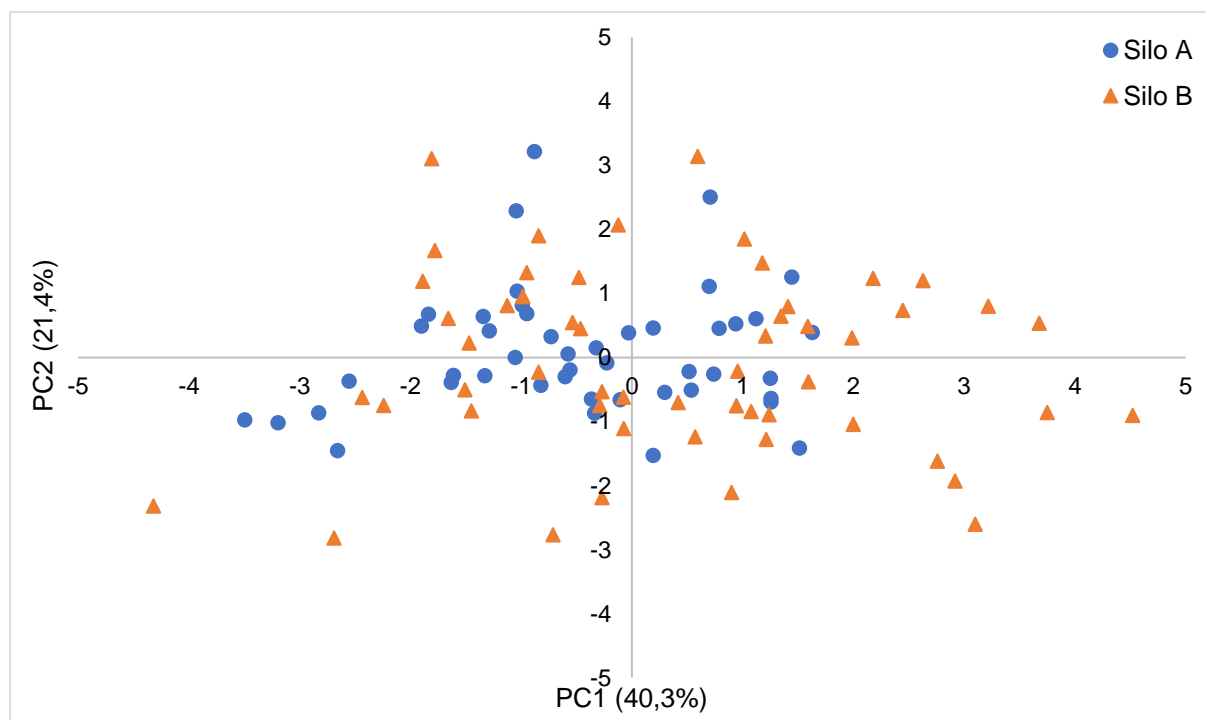


Figura 4.10 - CEM II/A-L 42,5R: Scores

O gráfico da Figura 4.11 apresenta os *loadings*. Devido à proximidade das variáveis “R.45” e “Calcite”, assim como “Frc 3-32” e “ σ_2 ” conclui-se que estas variáveis apresentam um comportamento semelhante. É também importante de referir o comportamento distinto entre as variáveis “R.45” e “Frc 3-32”, também evidenciado pela matriz de correlação.

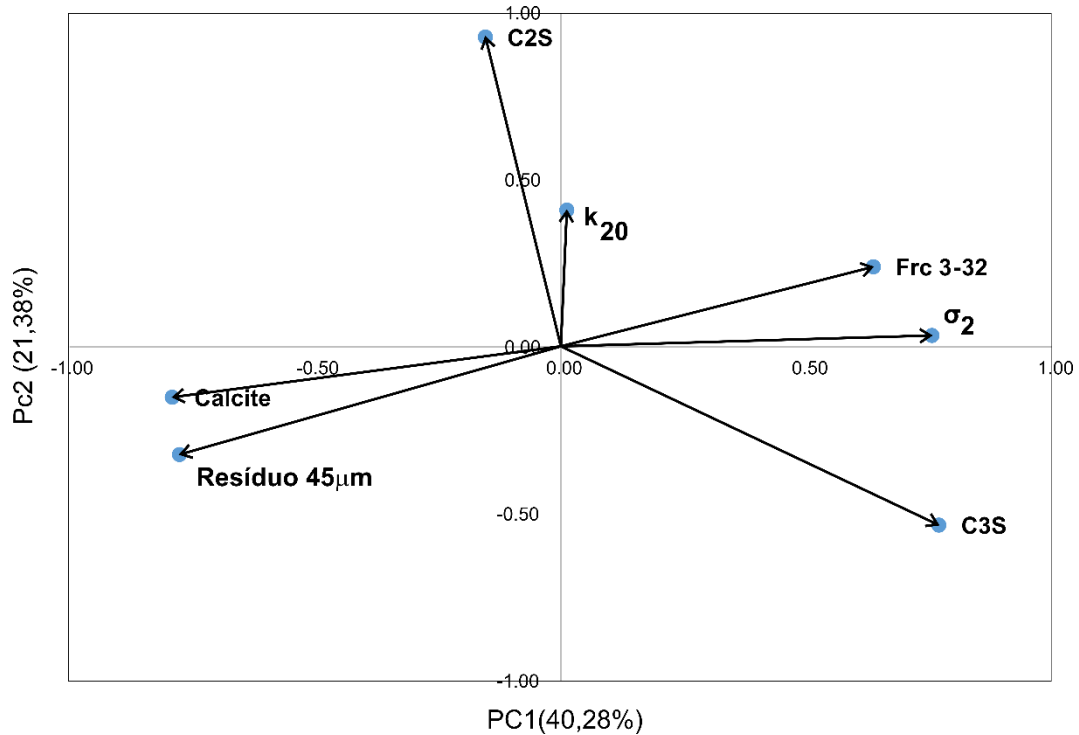


Figura 4.11 - CEM II/A-L 42,5R: Loadings

- Análise de valores discrepantes

CEM I 52,5R

O gráfico da Figura 4.12 mostra a distância de Mahalanobis para cada amostra e o limite superior de confiança, UCL.

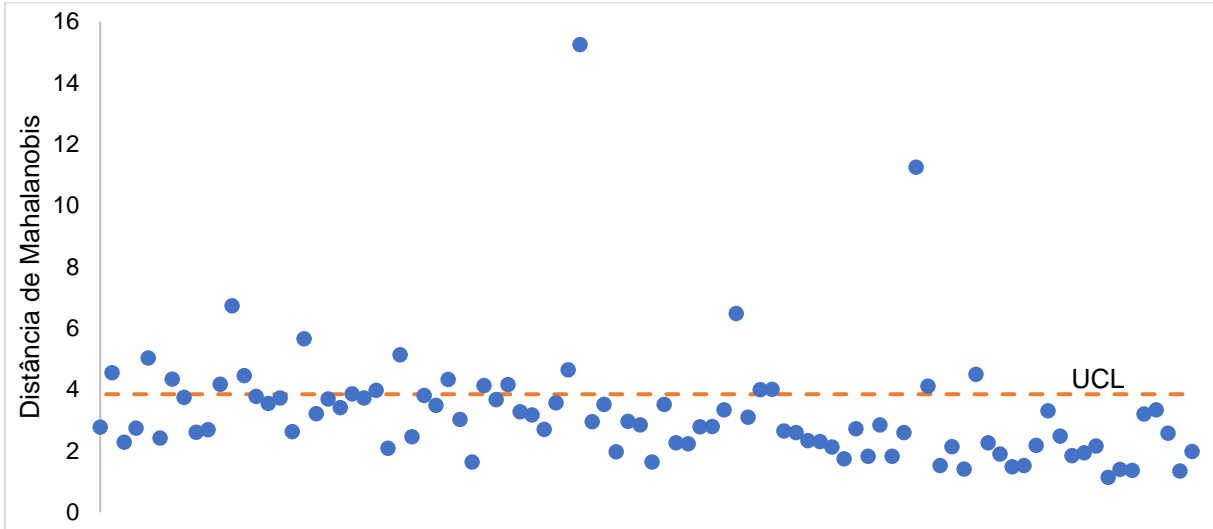


Figura 4.12 - Distância de Mahalanobis (CEM I 52,5R)

Teoricamente, as amostras com uma distância de Mahalanobis superior ao limite superior de confiança são consideradas *outliers*. Porém, esta consideração originaria um número reduzido de amostras para a construção dos modelos. Como tal, apenas foram excluídas as duas amostras com a maior distância de Mahalanobis (amostra nº41 e amostra nº69).

CEM II/A-L 42,5R

O gráfico da Figura 4.13 mostra a distância de Mahalanobis para cada amostra e o limite superior de confiança, UCL. Analogamente ao caso do CEM I 52,5R apenas foi excluída a amostra com a maior distância de Mahalanobis (amostra nº15).

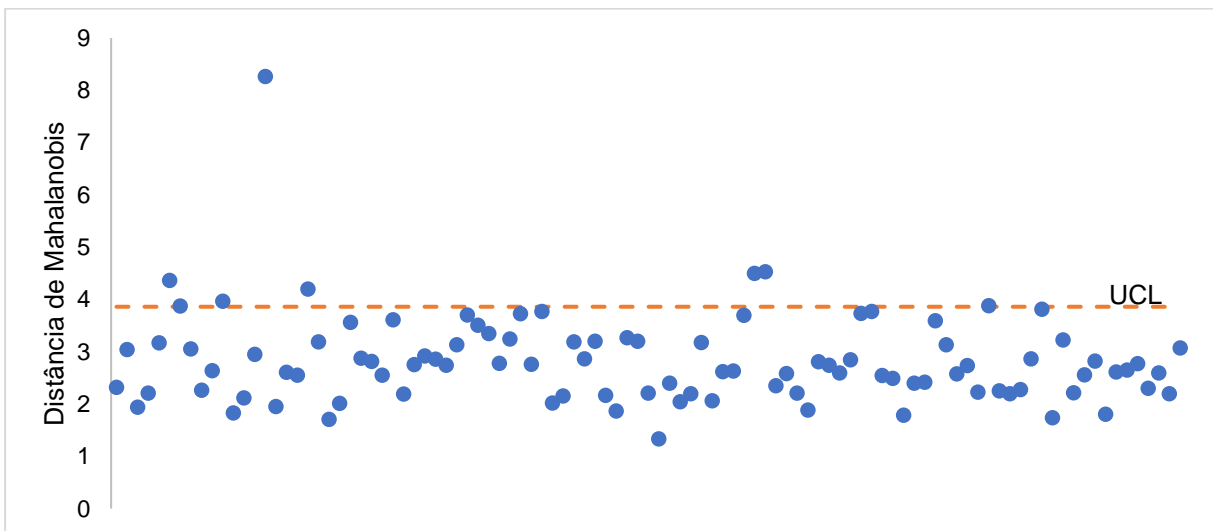


Figura 4.13 - Distância de Mahalanobis (CEM II/A-L 42,5R)

Construção dos modelos

Após o processo de pré-tratamento de dados foram construídos os modelos de previsão dos cimentos CEM I 52,5R e CEM II/A-L 42,5R da fábrica A. Para ambos, foram construídas regressões lineares múltiplas e redes neurais. Procedeu-se também ao ajuste dos parâmetros A e μ da equação 2.17. Este processo envolveu duas fases distintas, Fase 1 e Fase 2.

Fase 1

➤ Rede Neuronal

Como o número de amostras é relativamente baixo foi arbitrado um valor de $K=5$, ou seja, 80% dos dados são utilizados para a construção do modelo (treino).

Primeiramente, e para ambos os cimentos, foi necessário definir o número de nodos da camada oculta. Para tal, foram construídos $n+1$ modelos, onde n corresponde ao número de variáveis *input*, e o modelo considerado foi o que apresentou melhores índices de desempenho na fase de validação. A Tabela 4.33 e a Tabela 4.34 apresentam os índices de desempenho na fase de validação para os cimentos CEM I 52,5R e CEM II/A-L 42,5R para cada número de nodos na camada oculta.

Tabela 4.33 - Evolução dos índices de desempenho (CEM I 52,5R)

Nodos	1	2	3	4	5	6	7	8
R ²	0,55	0,74	0,80	0,84	0,84	0,94	0,93	0,96
RMSE (MPa)	2,21	1,69	1,50	1,34	1,33	0,82	0,89	0,64

Tabela 4.34 - Evolução dos índices de desempenho (CEM II/A-L 42,5R)

Nodos	1	2	3	4	5	6	7	8
R ²	0,35	0,65	0,73	0,84	0,91	0,91	0,92	0,91
RMSE (MPa)	2,42	1,67	1,47	1,19	0,88	0,85	0,79	0,83

Assim sendo, o número de nodos da camada oculta da rede neuronal correspondente ao CEM I 52,5R é de 8, enquanto do CEM II/A-L 42,5R é de 7. A Figura 4.14 ilustra a estrutura da rede neuronal do cimento CEM I 52,5R. De seguida apresentam-se os resultados da construção dos modelos referentes ao CEM I 52,5R e ao CEM II/A-L 42,5R (Figura 4.15 e Figura 4.16, respetivamente). A linha representa a situação ideal em que a previsão da resistência corresponde ao valor da resistência observada no ensaio normativo (NP EN 196-1).

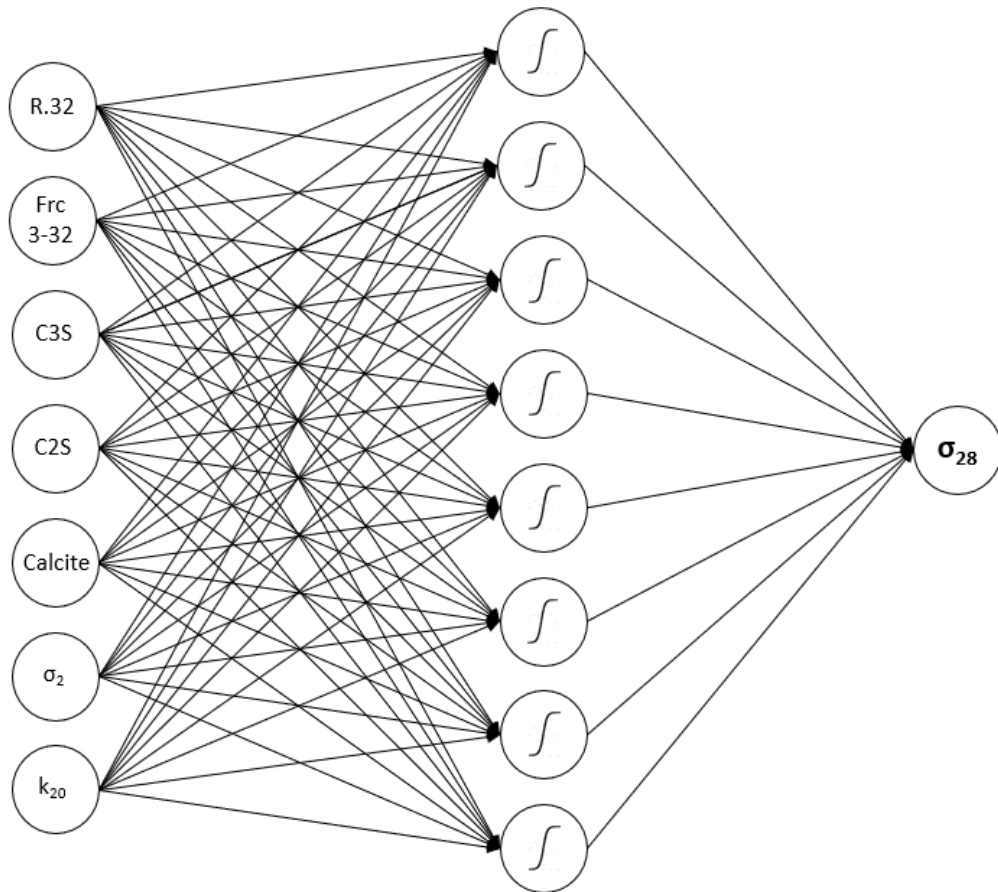


Figura 4.14 - Arquitetura da rede neuronal referente ao cimento CEM I 52,5R (Fase 1)

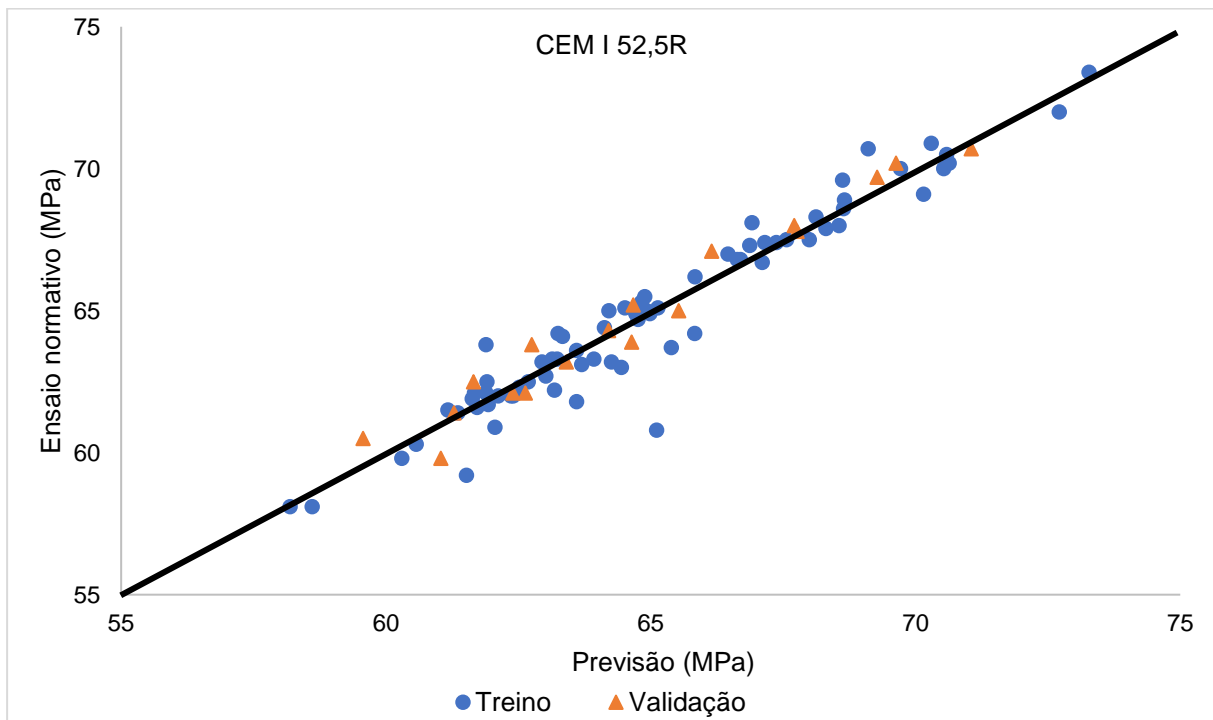


Figura 4.15 - Ajuste e validação da rede neuronal referente ao CEM I 52,5R (Fase 1)

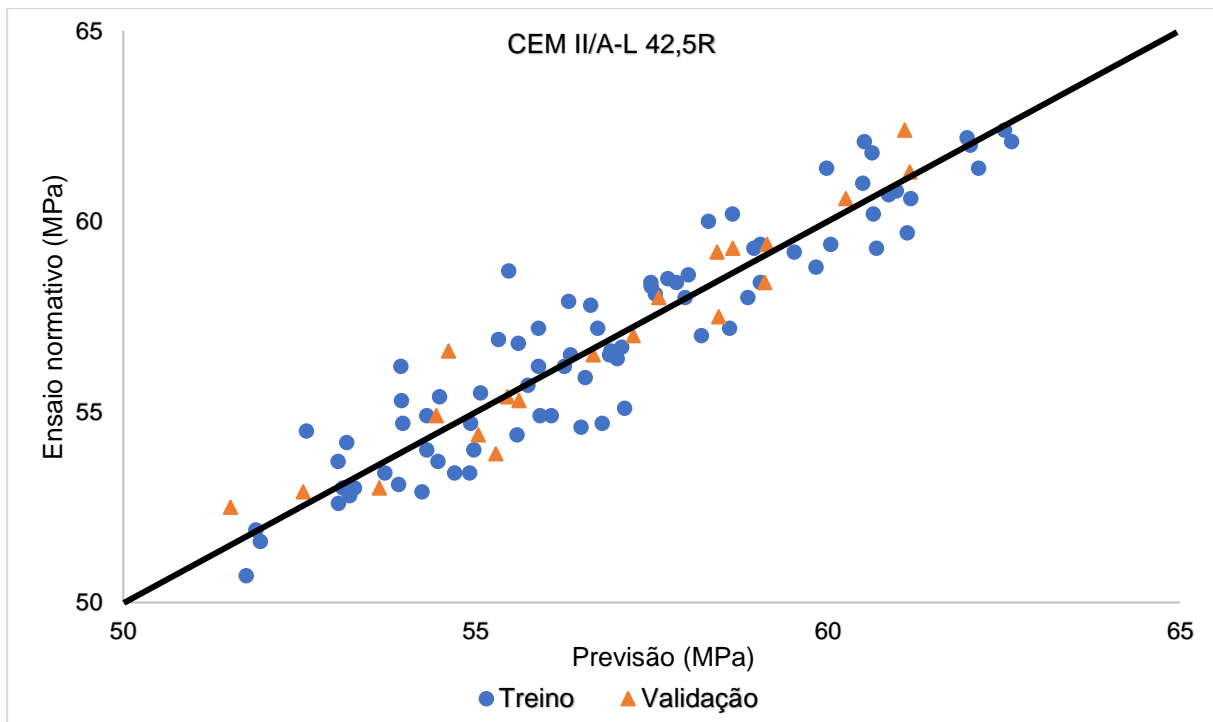


Figura 4.16 - Ajuste e validação da rede neuronal referente ao CEM II/A-L 42,5R (Fase 1)

➤ Regressão Linear Múltipla

Tal como nas redes neuronais foi arbitrado um valor de $K=5$ e o modelo preditivo apresentado para ambos os cimentos foi o que apresentou melhor índices de desempenho na fase de validação. Os resultados da construção dos modelos referentes ao CEM I 52,5R e ao CEM II/A-L 42,5R encontram-se na Tabela 4.35 e na Figura 4.17 e na Figura 4.18.

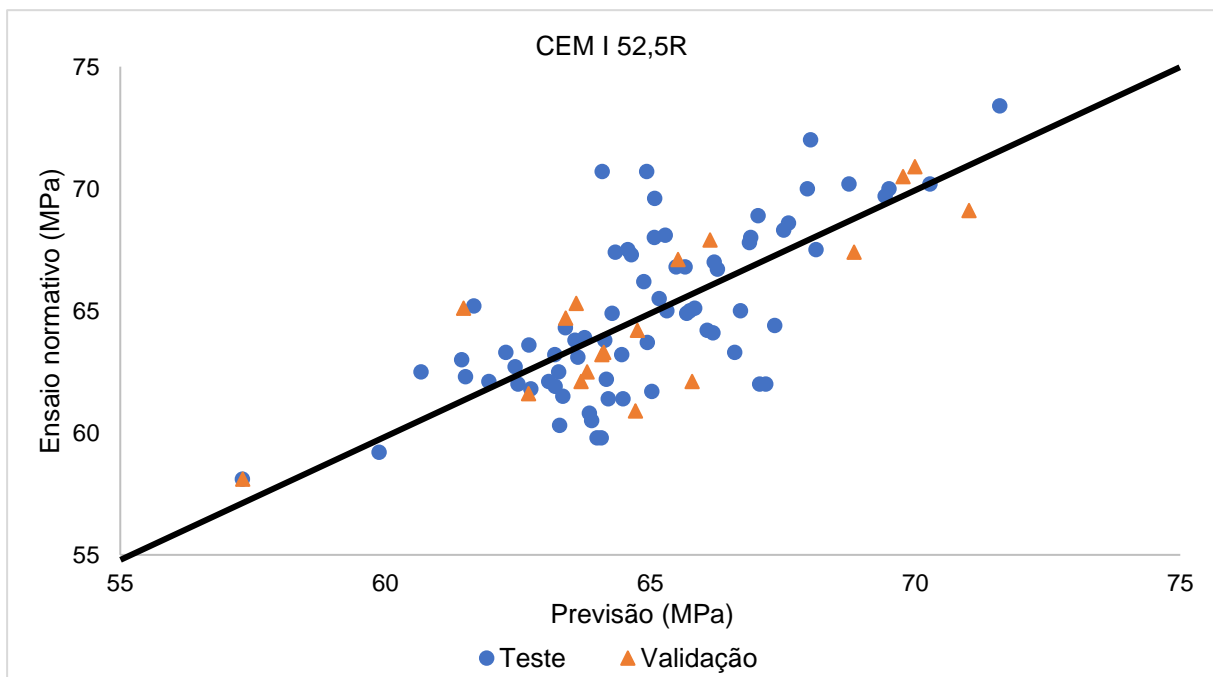


Figura 4.17 - Ajuste e validação da regressão linear múltipla (CEM I 52,5R, Fase 1)

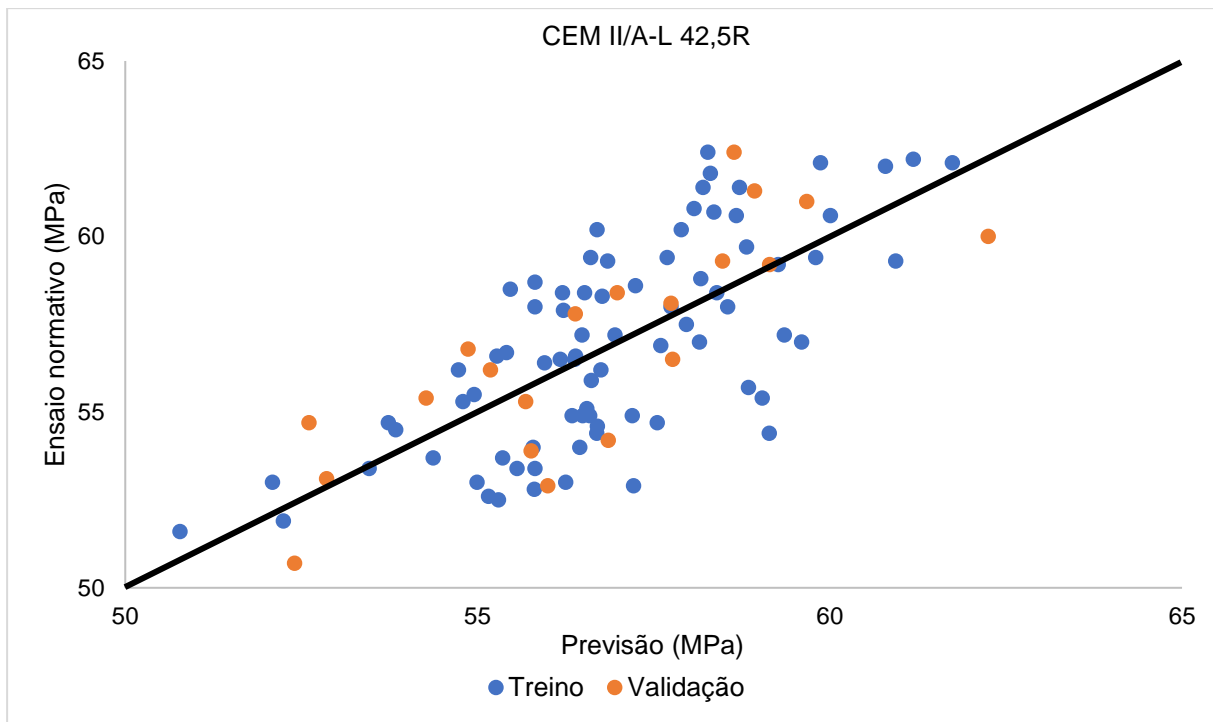


Figura 4.18 - Ajuste e validação da regressão linear múltipla (CEM II/A-L 42,5R, Fase 1)

Tabela 4.35 - Índices de desempenho da fase de validação da regressão linear múltipla (Fase 1)

	CEM I 52,5R	CEM II/A-L 42,5R
R²	0,70	0,65
RMSE (MPa)	1,90	1,82

➤ Ajuste dos parâmetros A e μ da equação 2.17

Para a amostragem ser mais significativa, os parâmetros A e μ equação 2.17 foram ajustados incluindo os dados dos cimentos CEM I 42,5R e CEM II/B-L 32,5N obtidos no subcapítulo 4.3.1. Como objetivo foi fixo o valor mínimo possível para o *Root Mean Squared Error* na fase de treino. Relativamente à fase de validação, foi assumido um valor de K=5. Assim sendo, os parâmetros A e μ assumem, respetivamente, os valores 0,143 e 0,0110. A equação ajustada é:

$$\sigma_{28} = 0,091\rho k_{20}^2 \left(1 - \left(\frac{D}{100}\right)^v\right) e^{-0,011\sqrt{P^*H^*k_{20}}} \quad (4.1)$$

Os resultados da construção dos modelos referentes ao CEM I 52,5R e ao CEM II/A-L 42,5R encontram-se na Tabela 4.36 e na Figura 4.19 e na Figura 4.20.

Tabela 4.36 - Índices de desempenho de todos os cimentos através do ajuste da equação

	CEM I 52,5R	CEM II/A-L 42,5R
R²	0,01	0,09
RMSE (MPa)	4,25	3,87

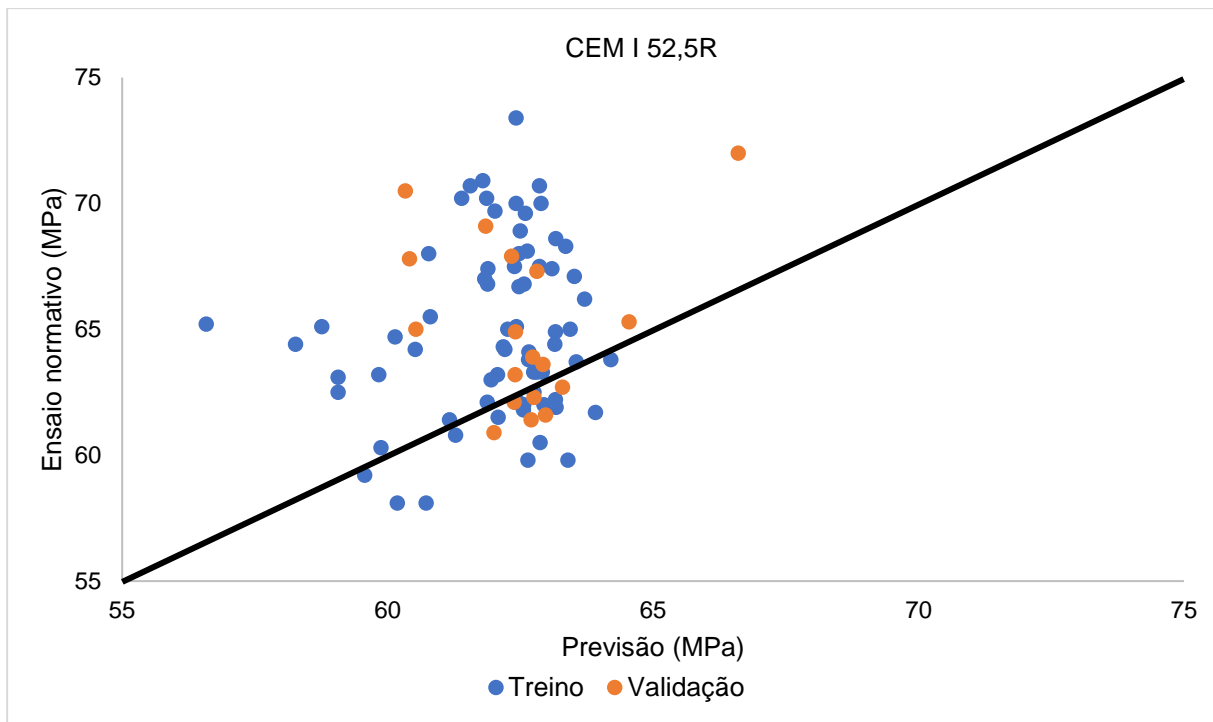


Figura 4.19 - Ajuste e validação da equação 4.1 (CEM I 52,5R, Fase 1)

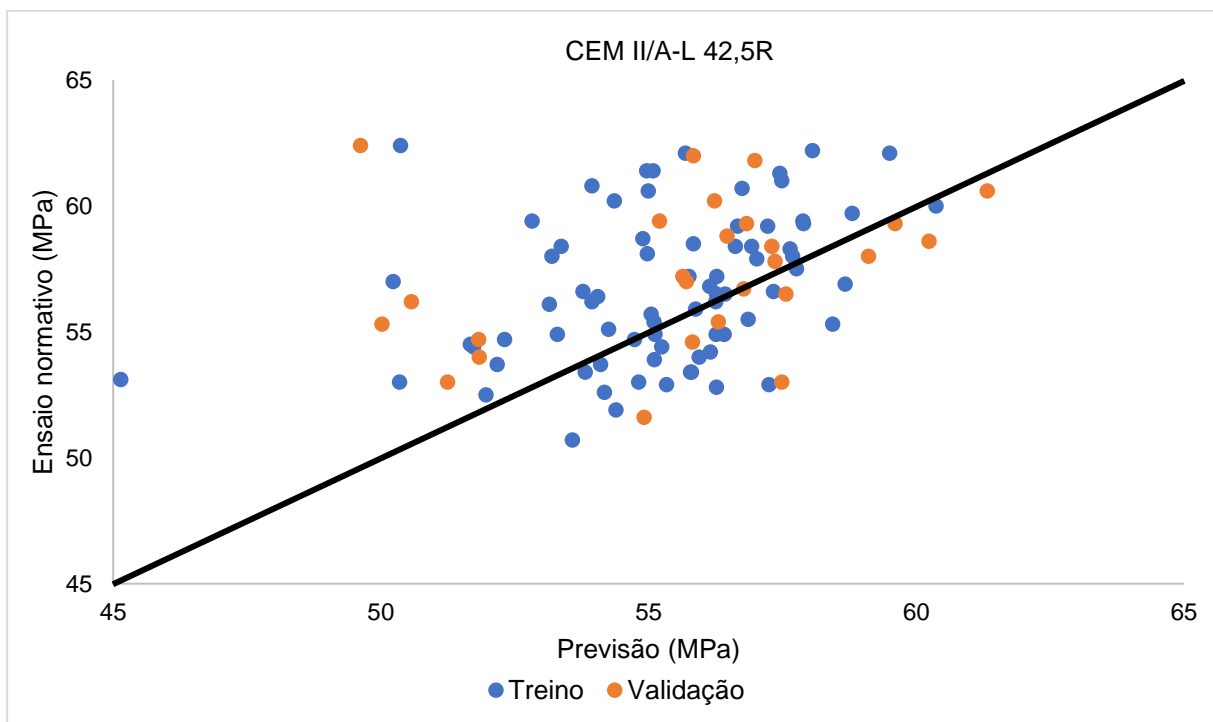


Figura 4.20 - Ajuste e validação da equação 4.1 (CEM II/A-L 42,5R, Fase 1)

➤ Comparação entre os modelos desenvolvidos

A performance obtida dos três modelos para os cimentos CEM I 52,5R e CEM II/A-L 42,5R, na fase de validação, encontra-se resumida na Tabela 4.37.

Tabela 4.37 - Índices de desempenho de todos os modelos preditivos desenvolvidos (Fase 1)

Tipo de cimento	Rede neuronal		Regressão linear múltipla		Equação 4.1	
	R ²	RMSE (MPa)	R ²	RMSE (MPa)	R ²	RMSE (MPa)
CEM I 52,5R	0,96	0,64	0,70	1,90	0,01	4,25
CEM II/A-L 42,5R	0,92	0,79	0,65	1,82	0,09	3,87

Comparando os modelos desenvolvidos para os cimentos CEM I 52,5R e CEM II/A-L 42,5R é possível concluir que, para ambos, a rede neuronal é a que apresenta melhores resultados. A análise de resíduos dos modelos preditivos criados nesta fase encontra-se no Apêndice C e o seu resumo da encontra-se na Tabela 4.38.

Tabela 4.38 - Resumo da análise de resíduos dos modelos preditivos da Fase 1

		Homoscedasticidade	Normalidade	Independência
CEM I 52,5R	Rede neuronal	✓	✓	✓
	Regressão linear múltipla	⊗	⊗	⊗
	Equação 4.1	⊗	⊗	✓
CEM II/A-L 42,5R	Rede neuronal	✓	✓	✓
	Regressão linear múltipla	⊗	⊗	⊗
	Equação 4.1	⊗	⊗	✓

Acompanhamento das novas previsões

Após os modelos terem sido validados e avaliados se cumprem os requisitos da análise de resíduos, é necessário proceder ao acompanhamento de novas previsões (cimentos entre 25 de agosto e 13 de setembro). Os resultados obtidos podem ser consultados na Tabela 4.39 e nos gráficos da Figura 4.21 e da Figura 4.22. Comparativamente ao período de validação dos modelos, verifica-se uma diminuição dos índices de desempenho. Uma das justificações para tal pode ser a ocorrência de *overfitting* em

ambos os modelos preditivos, ou seja, o modelo ajusta-se ao conjunto de dados anteriormente observados, mas é ineficaz na previsão de novos resultados.

Tabela 4.39 - Índices de desempenho no acompanhamento das previsões (Fase 1)

	CEM I 52,5R	CEM II/A-L 42,5R
R²	0,00	0,13
RMSE (MPa)	3,77	1,85

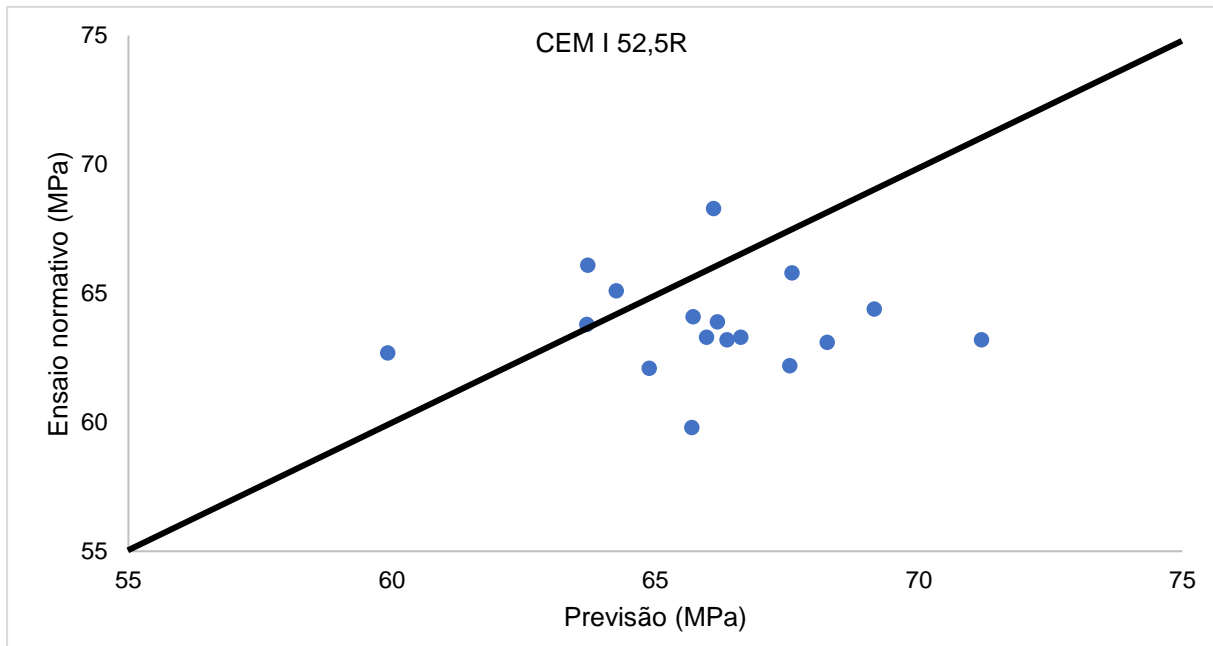


Figura 4.21 - Acompanhamento de novas previsões da fase 1 (CEM I 52,5R)

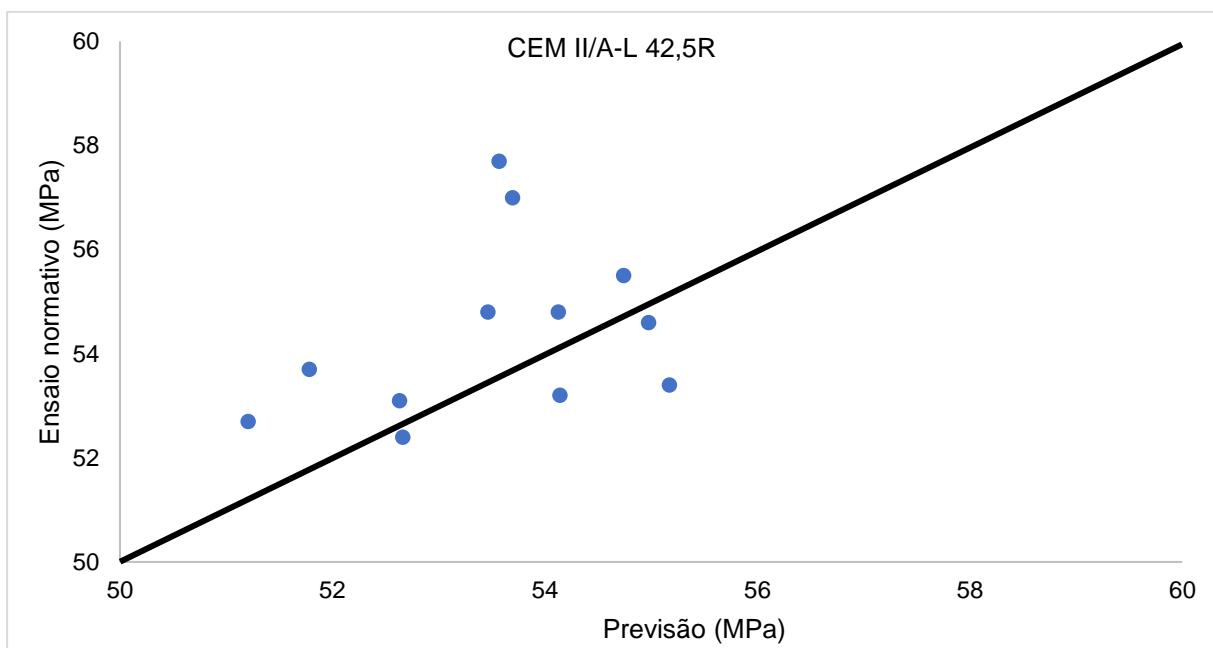


Figura 4.22 - Acompanhamento de novas previsões da fase 1 (CEM II/A-L 42,5R)

Fase 2

O desenvolvimento de novos modelos de previsão, neste caso de novas redes neuronais, é essencial devido à ocorrência de *overfitting*. De modo a reduzir este fenómeno, a complexidade das redes neuronais anteriormente construídas foi reduzida através da diminuição do número de nodos na *hidden layer*. Os restantes parâmetros não foram alterados. Relativamente à rede neuronal do cimento CEM I 52,5R o número de nodos foi reduzido para 4, enquanto na rede neuronal do cimento CEM II/A-L 42,5R foi reduzido para 3. Os resultados destas novas redes neuronais encontram-se disponíveis nos gráficos da Figura 4.23 e da Figura 4.24 e na Tabela 4.40.

Tal como seria expectável, a diminuição da complexidade das redes neuronais, por intermédio da diminuição do número de nodos na camada oculta, teve um impacto negativo na qualidade de ambos os modelos preditivos. Ainda assim, ambos os modelos de previsão mostram um bom ajuste dos dados utilizados quer na fase de teste, quer na fase de validação.

Tabela 4.40 - Índices de desempenho da fase de validação de cada tipo de cimento (Fase 2)

	CEM I 52,5R	CEM II/A-L 42,5R
R²	0,84	0,73
RMSE (MPa)	1,34	1,47

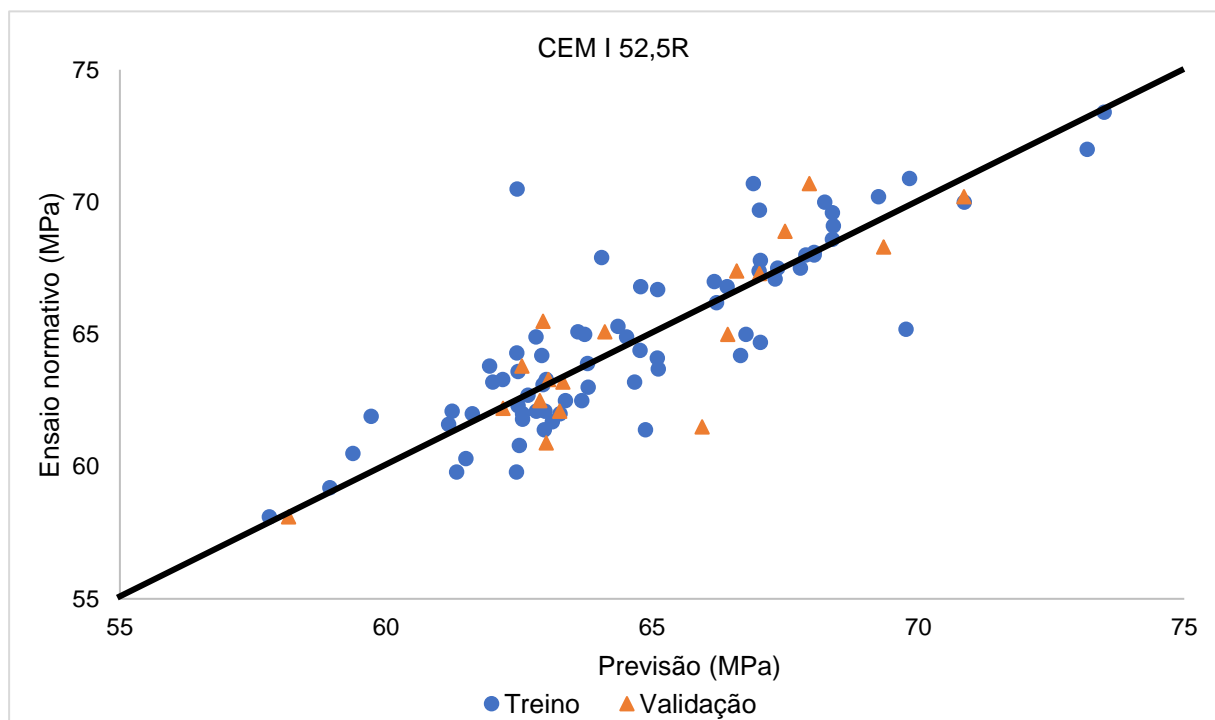


Figura 4.23 - Ajuste e validação da rede neuronal referente ao CEM I 52,5R (Fase 2)

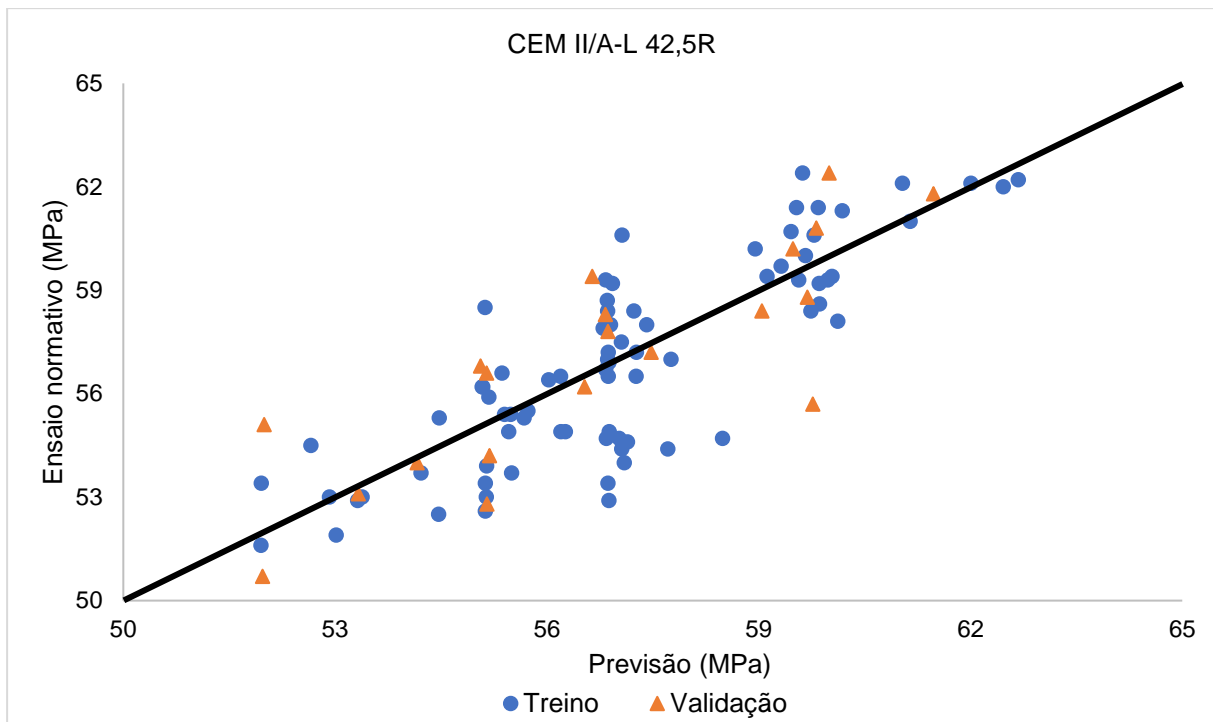


Figura 4.24 - Ajuste e validação da rede neuronal referente ao CEM II/A-L 42,5R

A análise de resíduos dos modelos preditivos criados nesta fase encontra-se no Apêndice D e o seu resumo encontra-se na Tabela 4.41.

Tabela 4.41 - Resumo da análise de resíduos dos modelos preditivos da Fase 1

	Homoscedasticidade	Normalidade (Shapiro-Wilk)	Independência
CEM I 52,5R	✓	✓	✓
CEM II/A-L 42,5R	✓	✓	✓

Após os modelos terem sido validados e cumprirem os requisitos da análise de resíduos, procedeu-se ao acompanhamento de novas previsões (cimentos entre 25 de agosto e 13 de setembro). Os resultados obtidos podem ser consultados na Tabela 4.42 e na Figura 4.25 e Figura 4.26

O acompanhamento das previsões dos modelos da Fase 2 evidenciam uma melhoria dos índices de desempenho em comparação com o acompanhamento das previsões da Fase 1. Apesar disto, é ainda possível observar a ocorrência de *overfitting*.

4.3.3 Comparação dos resultados

A comparação entre os resultados obtidos para a previsão da resistência mecânica à compressão a 28 dias entre o equipamento e as redes neurais da fase 2 foi realizada sob a forma de desvio absoluto médio e máximo. As redes neurais para o cimento CEM II/A-L 42,5R apresentam menores desvios absolutos quando comparados com o equipamento (Tabela 4.43). Relativamente ao cimento CEM I 52,5R os desvios absolutos obtidos para as redes neurais e para o equipamento são semelhantes (Tabela 4.44).

Tabela 4.43 - Desvios absolutos das redes neurais e do equipamento (CEM II/A-L 42,5R)

CEM II/A-L 42,5R		
Desvio absoluto (MPa)	Equipamento ($\geq 05/21$)	Rede Neuronal (Fase 2)
Máximo	9,83	2,57
Médio	2,70	0,97

Tabela 4.44 - Desvios absolutos das redes neurais e do equipamento (CEM I 52,5R)

CEM I 52,5R		
Desvio absoluto (MPa)	Equipamento ($\geq 05/21$)	Rede Neuronal (Fase 2)
Máximo	8,58	7,54
Médio	3,35	3,22

5 Conclusões e Propostas de trabalho futuro

De acordo com a norma NP EN 197-1 um dos principais parâmetros de caracterização de cimentos é a sua resistência mecânica à compressão a 28 dias. O desenvolvimento de um método interno ou de modelos matemáticos preditivos é de grande importância, porque para além de determinarem a resistência mecânica à compressão num espaço de tempo curto, permitem identificar falhas no processo produtivo.

5.1 Conclusões

Foi desenvolvido um método interno para a estimativa da resistência mecânica à compressão a 28 dias utilizando um equipamento de previsão da resistência através da medição da condutividade elétrica de uma solução água/cimento a 3%, baseado na patente WO 2013/175246 A2. O desenvolvimento do método interno consistiu na determinação dos parâmetros críticos da variável “Resistência mecânica à compressão a 28 dias” e da variável “Condutividade aparente”. Para tal, aplicou-se um desenho de experiências fracionado. Desta análise conclui-se que, apenas a temperatura da solução influencia de forma significativa a condutividade aparente. Os parâmetros “Tempo de agitação”, “Agitação”, “Temperatura” e “Tempo de espera” foram fixados, em respetivamente, 50 segundos, 7 rotações por segundo, 20°C e 5 minutos.

A validação do método interno foi realizada através de uma amostra-padrão de cimento CEM I 52,5R da fábrica A e outra da fábrica B. Nesta análise, foram abordadas a precisão (repetibilidade, precisão intermédia e reprodutibilidade), a estimativa da incerteza e a robustez. Como base de análise para a variável “Resistência mecânica à compressão a 28 dias” foi utilizada a norma, NP EN 196-1, que expressa como critério de aceitação, sob a forma de coeficiente de variação (CV), um CV de 2% para a repetibilidade, 3,5% para a precisão intermédia e de 4% para a reprodutibilidade. Obteve-se, para a repetibilidade um CV de 0,15% para a amostra-padrão da fábrica A e de 0,20% para a amostra-padrão da fábrica B. Relativamente à precisão intermédia obteve-se um CV 0,36% para a amostra-padrão da fábrica A e um CV de 0,29% para a amostra-padrão da fábrica B. Por fim, para a reprodutibilidade, obteve-se um CV de 3,16% para a amostra-padrão da fábrica A e um CV de 1,04% para a amostra-padrão da fábrica B. Estes resultados mostram que o método cumpre as exigências da norma.

A incerteza expandida foi determinada através do método *top-down* a partir dos dados da precisão intermédia. Obteve-se uma incerteza expandida para a resistência de 0,43 MPa para a amostra-padrão da fábrica A e 0,35 MPa para a amostra padrão da fábrica B. Em relação à condutividade aparente, obteve-se uma incerteza expandida de 2,29 para a amostra-padrão da fábrica A e de 2,78 para a amostra-padrão da fábrica B.

A robustez foi estudada, com base num desenho fatorial de Youden com 3 fatores, recorrendo exclusivamente à amostra-padrão da fábrica A. Nenhum dos fatores analisados, neste caso, “Profundidade da sonda” “Velocidade de agitação” e “Localização da sonda no gobelê”, foi significativo. Desta última análise constatou-se que o método interno é praticamente insensível às pequenas variações a que foi sujeito no seu modo de funcionamento, ou seja, é robusto. Como todos os

parâmetros analisados estiveram de acordo com os pré-requisitos estabelecidos o método interno foi considerado validado.

Concluída a validação do equipamento, procedeu-se à avaliação da sua capacidade em prever resistências mecânicas à compressão de cimentos provenientes da fábrica A e da fábrica B de forma satisfatória, ou seja, com um desvio absoluto médio inferior a 3 MPa. Para os cimentos provenientes da fábrica A, observou-se, que a partir de maio de 2021, os desvios absolutos obtidos a partir dessa data foram significativamente menores. Por esse motivo, a aptidão do equipamento em prever resistências satisfatoriamente apenas foi avaliada a partir dessa data. Avaliando os resultados para os cimentos das duas fábricas, concluiu-se que o equipamento é capaz de prever de forma mais satisfatória as resistências de cimentos da fábrica B, com desvios absolutos médios de 1,30 MPa para o cimento CEM I 52,5R e de 1,56 MPa para o cimento CEM II/A-L 42,5R. Na fábrica A, apenas os cimentos CEM I 42,5R e CEM II/A-L 42,5R cumprem o pré-requisito estabelecido de um desvio absoluto médio ≤ 3 MPa, apresentando desvios absolutos médios de 1,72 MPa e de 2,70 MPa, respetivamente. Os cimentos CEM I 52,5R e CEM II/B-L 32,5N apresentaram, respetivamente, um desvio absoluto médio de 3,35MPa e de 3,44MPa.

Por último, foram desenvolvidos modelos preditivos para os cimentos CEM I 52,5R e CEM II/A-L 42,5R da fábrica A. Foram desenvolvidas redes neuronais artificiais e regressões lineares múltiplas. Realizou-se também o ajuste de parâmetros de uma equação que relaciona a condutividade com a resistência à compressão de cimentos. Comparativamente com os restantes modelos, as redes neuronais apresentaram, na fase de validação, melhores métricas para ambos os cimentos estudados. Para o cimento CEM I 52,5R obteve-se um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,96 e um *Root Mean Squared Error* (RMSE) igual a 0,64MPa. No caso do cimento CEM II/A-L 42,5R obteve-se um $R^2=0,92$ e um RMSE=0,79MPa. Através do acompanhamento de novas previsões, etapa análoga à fase de teste, verificou-se a diminuição dos índices de desempenho ambas as redes neuronais, característico da ocorrência de *overfitting*. Como tal, novas redes neuronais foram desenvolvidas, mas com um menor grau de complexidade. Apresentaram, na fase de validação, um $R^2=0,84$ e um RMSE=1,34 MPa para o CEM I 52,5R e um $R^2=0,73$ e um RMSE=1,47 MPa para CEM II/A-L 42,5R. Apesar de não se ter conseguido resolver completamente o *overfitting*, a rede neuronal referente ao cimento CEM II/A-L 42,5R apresentou um desvio absoluto médio de 0,97 MPa e desvio absoluto máximo de 2,57 MPa. Comparativamente com o método interno desenvolvido, que apresentou um desvio absoluto médio de 2,70 MPa e um desvio absoluto máximo de 9,83 MPa, a rede neuronal apresentou melhores resultados para este tipo de cimento. Relativamente à rede neuronal referente ao cimento CEM I 52,5R, apresentou um desvio absoluto médio de 3,22 MPa e um desvio absoluto máximo de 7,54 MPa. Comparativamente com o método interno, que apresentou um desvio absoluto médio de 3,35 MPa e um desvio absoluto máximo de 8,58 MPa, os resultados foram semelhantes.

5.2 Propostas de trabalho futuro

Relativamente ao equipamento de previsão de resistências apresentam-se algumas propostas que poderão complementar e dar continuidade à presente dissertação:

- Como apenas se realizaram 19 ensaios de cimentos CEM I 52,5R e 10 de cimentos CEM II/A-L 42,5R provenientes da fábrica B seria pertinente a realização de um maior número de ensaios;
- Realização de ensaios de cimentos CEM I 42,5R e CEM II/B-L 32,5N provenientes da fábrica B e averiguar se cumprem o pré-requisito estabelecido de um desvio absoluto médio $\leq 3\text{MPa}$;
- Avaliação da influência da alteração do parâmetro $v(\text{Nu})$ desde 0,5 até 2,0 para todos os cimentos da fábrica A, em especial para os cimentos CEM I 52,5R e CEM II/B-L 32,5N. Assim que a resistência à compressão a 28 dias se aproximar do valor obtido pelo ensaio normativo, fixar o parâmetro $v(\text{Nu})$ para futuros ensaios do mesmo tipo de cimento. Após se obter uma amostra significativa de cimentos com um parâmetro $v(\text{Nu})$ fixo, averiguar se cumprem o pré-requisito estabelecido de um desvio absoluto médio $\leq 3\text{MPa}$;
- Utilização do equipamento para prever resistências a outras idades, como por exemplo a 2 e a 7 dias e avaliar a capacidade do equipamento em prever resistências a essas idades.

Ficam ainda algumas sugestões para o aprofundamento do desenvolvimento de modelos preditivos da resistência à compressão com base na condutividade:

- Recolha adicional de amostras de cimentos CEM I 52,5R e CEM II/A-L 42,5R da fábrica A e a determinação da sua condutividade aparente. Uma recolha mais alargada destes cimentos traduzir-se-ia numa maior robustez dos modelos preditivos criados, podendo inclusive diminuir o *overfitting* das redes neuronais artificiais;
- Aprofundamento do estudo das redes neuronais com o intuito de reduzir o *overfitting*, alterando, por exemplo a função de ativação;
- Desenvolvimento de outros modelos preditivos, como por exemplo, regressões por mínimos quadrados parciais (*PLS regression*), árvores de decisão (*decision trees*) e *random forest*.

Referências Bibliográficas

- [1] Instituto Português de Qualidade, “NP EN 196-1:2017,” *Métodos de ensaio de cimentos, Parte 1: Determinação das resistências mecânicas*, 2017.
- [2] SECIL – Companhia Geral de Cal e Cimento, S.A., “Declaração Ambiental - Outão,” 2020. [Online]. Available: <https://www.secil-group.com/centro-de-documentacao/centro-de-documentacao-sustentabilidade/>. [Acedido em 2 Outubro 2021].
- [3] Instituto Português da Qualidade, “NP EN 197-1:2012,” *Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes*, 2012.
- [4] R. H. Bogue e W. Lerch, “Hydration of Portland Cement Compounds,” *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 26, nº 8, pp. 837-847, 1934. DOI:10.1021/ie50296a007
- [5] M. A. Salih, M. R. Aldikheeli e K. A. Shaalan, “Evaluation of factors influencing the compressive strength of Portland cement statistically,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 737, nº 1, 2020. DOI:10.1088/1757-899X/737/1/012059
- [6] A. Mardani-Aghabaglou, B. Felekoğlu e K. Ramyar, “Effect of Cement C3A Content on Properties of Cementitious Systems Containing High-Range Water-Reducing Admixture,” *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 29, nº 8, 2017. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001925
- [7] FLSmidth, “Quality of cement,” em *The International Cement Production Seminar*, 2007.
- [8] H. F. Taylor, *Cement Chemistry*, London: Academic Press, 1990.
- [9] X. Li, W. Xu, S. Wang, M. Tang e X. Shen, “Effect of SO₃ and MgO on Portland cement clinker: Formation of clinker phases and alite polymorphism,” *Construction and Building Materials*, vol. 58, pp. 182-192, 2014. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2014.02.029
- [10] T. Stanek e P. Sulovsky, “The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement,” *Cement and Concrete Research*, vol. 7, nº 32, pp. 1169-1175, 2002. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00756-1
- [11] S. L. Centurione, “A mineralização do clínquer Portland e seus benefícios tecnológicos,” Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999 (Dissertação de Doutorado).
- [12] D. H. Campbell, *Ono’s Method—History, Explanation and Practice*, United States of America: Portland Cement Association, 1999.
- [13] B. A. Robert, “Effect of cooling rate on mineralization in Portland cement clinker,” University of Missouri-Columbia, Kansas City, 2015 (Dissertação de Mestrado).

- [14] U. Costa e F. Massazza, "Influence of the burning degree on the rheological and strength properties of clinker," em *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement*, Rio de Janeiro, 1986.
- [15] G. R. Long, "Microstructure and Chemistry of Unhydrated Cements," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 310, nº 1511, pp. 43-51, 1983. DOI:10.1098/rsta.1983.0064
- [16] J. Newman, *Influence of cement quality control parameters on properties*, Burlington: Elsevier Science, 2003.
- [17] I. Jawed e J. Skalny, "Alkalis in cement: A review II - Effects of Alkalies on Hydration and Performance of Portland Cement," *Cement and concrete research*, vol. 8, pp. 37-52, 1978. DOI: 10.1016/0008-8846(78)90056-X
- [18] G. R. Gouda, "Microstructure and properties of high-alkali clinker," em *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement*, Rio de Janeiro, 1986.
- [19] I. Odler e R. Wonnemann, "Effect of alkalis on Portland cement hydration, I. Alkali oxides incorporated into the crystalline lattice of clinker minerals," *Cement and Concrete Research*, vol. 13, nº 4, pp. 477-483, 1983. DOI:10.1016/0008-8846(83)90005-4
- [20] Thermo Fisher Scientific, *Free Lime Determination in Clinker*, 2011.
- [21] N. H. Mtarfi, Z. Rais e M. Taleb, "Effect of clinker free lime and cement fineness on the cement physicochemical properties," *Journal of Materials and Environmental Sciences*, vol. 8, nº 7, pp. 2541-2548, 2017.
- [22] G. Frigione e S. Marra, "Relationship between Particle Size Distribution and Compressive Strength in Portland Cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 6, nº 1, pp. 113-128, 1976. DOI: 10.1016/0008-8846(76)90056-9
- [23] K. Nakagawa, K. Isozaki e Y. Watanabe, "Hydration and strength of normal portland cement admixed with anhydrous calcium sulfate," em *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Paris, 1980.
- [24] A. A. Abdelrahman e M. H. Aboud, "Determination of Optimum Quantity of Raw Gypsum Addition for Atbara Cement Clinker," Khartoum University, Department of Mining, Faculty of Engineering, 1998.
- [25] M. Y. Hassan, "Effect of gypsum on the strength development of Portland cement by Mossbauer spectrometry," *Hyperfine Interactions*, vol. 42, nº 1, pp. 1199-1202, 1988.

- [26] L. O. Onat, K. R. Valiyev, R. V. Agapov e L. M. Kangarli, "Analysis of anhydrite gypsum effects on quality of cement," *International Research Journal of Engineering and Technology*, vol. 3, n° 8, pp. 824-829, 2016.
- [27] P. Sahachaiyunta, K. Pongpaisanseree, J. W. Bullard, P. E. Stutzman, E. J. Garboczi e W. Vichit-Vadakan, "Virtual testing in a cement plant," *Cement International*, vol. 24, n° 9, pp. 33-39, 2012.
- [28] S. Mohammed e O. Safiullah, "Optimization of the SO₃ content of an Algerian Portland cement: Study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties," *Construction and Building Materials*, vol. 164, pp. 362-370, 2018. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2017.12.218
- [29] I. Soroka e M. Abayneh, "Effect of gypsum on properties and internal structure of PC paste," *Cement and Concrete Research*, vol. 16, n° 4, pp. 495-504, 1986. DOI:10.1016/0008-8846(86)90087-6
- [30] P. Thongsanitgarn, W. Wongkeo, S. Sinthupinyo e A. Chaipanich, "Effect of Limestone Powders on Compressive Strength and Setting Time of Portland-Limestone Cement Pastes," *Advanced Materials Research*, vol. 343, pp. 322-326, 2011. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.343-344.322
- [31] J. Mohammadi e W. South, "Effects of Intergrinding 12% Limestone with Cement on Properties of Cement and Mortar," *Journal of Advanced Concrete Technology*, vol. 14, n° 5, pp. 215-228, 2016. DOI:10.3151/jact.14.215
- [32] T. Vuk, V. Tinta, R. Gabrovslek e V. Kauclic, "The effects of limestone addition, clinker type and fineness on properties of Portland cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n° 1, pp. 135-139, 2001. DOI:10.1016/S0008-8846(00)00427-0
- [33] K. Tosun, B. Felekoglu, B. Baradan e I. A. Altun, "Portland Limestone Cement Part I - Preparation of Cements," *Teknik Dergi*, vol. 20, n° 3, pp. 4717-4736, 2009.
- [34] V. Rahhal e R. Talero, "Early hydration of portland cement with crystalline mineral additions," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n° 7, pp. 1285-1291, 2005. DOI:10.1016/j.cemconres.2004.12.001
- [35] Y. M. Zhang e T. J. Napier-Munn, "Effects of particle size distribution, surface area and chemical composition on Portland cement strength," *Powder Technology*, vol. 83, n° 3, pp. 245-252, 1995. DOI: 10.1016/0032-5910(94)02964-P
- [36] P. A. Alsop, *The Cement Plant Operation Handbook*, Dorking: Tradeship Publications Ltd, 2019.
- [37] A. M. al-Swaidani, S. D. Aliyan e N. Adarnaly, "Mechanical strength development of mortars containing volcanic scoria-based binders with different fineness," *Engineering Science and*

Technology, an International Journal, vol. 19, nº 2, pp. 970-979, 2016. DOI: 10.1016/j.jestch.2015.12.006

- [38] H. Binici, O. Aksogan, I. H. Cagatay, M. Tokyay e E. Emsen, "The effect of particle size distribution on the properties of blended cements incorporating GGBFS and natural pozzolan (NP)," *Construction and Building Materials*, vol. 21, nº 2, p. 1122–1128, 2007. DOI:10.1016/j.powtec.2007.03.033
- [39] B. Osbaeck e V. Johansen, "Particle Size Distribution and Rate of Strength Development of Portland Cement," *Journal of American Ceramic Society*, vol. 72, nº 2, pp. 197-201, 1989. DOI:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06101.x
- [40] D. P. Bentz, E. J. Garboczi, C. J. Haecker e O. M. Jensen, "Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials," *Cement and Concrete Research*, vol. 29, nº 10, pp. 1663-1671, 1999. DOI:10.1016/S0008-8846(99)00163-5
- [41] M. Panalytical. [Online]. Available: <https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/application-notes/AN090624PSACementLaserDiff>. [Acedido em 2 Agosto 2021].
- [42] ÇIMSA, "Effects of Particle Size Distribution on Performance in Cementitious Systems," Agosto 2017. [Online]. Available: <https://www.cimsa.com.tr/ca/docs/71DDECEE521E470BA4ADA95A091840/FC00911D2DF04254818A00A78194DB50.pdf>. [Acedido em 14 Setembro 2021].
- [43] Mettler Toledo, *A guide to conductivity measurement - Theory and practice of conductivity applications*, 2013.
- [44] J. J. Barron e C. Ashton, "The Effect of Temperature on Conductivity Measurement". *TSP-07 Issue 03*.
- [45] W. J. McCarter, T. M. Chrisp, G. Starrs, P. A. Basheer e J. Blewett, "Field monitoring of electrical conductivity of cover-zone concrete," *Cement & Concrete Composites*, vol. 27, nº 7-8, pp. 809-817, 2005. DOI:10.1016/j.cemconcomp.2005.03.008
- [46] A. van Beek e W. Stenfert Kroese, "24 Years of experience with the electrical conductivity to determine material properties of concrete," *Heron*, vol. 64, nº 1/2, pp. 3-20, 2019.
- [47] T. M. Chrisp, G. Starrs, W. J. Mccarter, E. Rouchotas e J. Blewett, "Temperature-conductivity relationships for concrete: An activation energy approach," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 20, nº 12, pp. 1085-1087, 2001. DOI:10.1023/A:1010926426753
- [48] A. Gomes, A. P. Pinto e J. B. Pinto, *Cimento Portland e Adições*, Lisboa: Instituto Superior Técnico, 2013.

- [49] J. Beaudoin e I. Odler, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2019.
- [50] S. Velázquez, J. M. Monzó, M. V. Borrachero e J. Payá, "Assessment of Pozzolanic Activity Using Methods Based on the Measurement of Electrical Conductivity of Suspensions of Portland Cement and Pozzolan," *Materials*, vol. 7, nº 11, pp. 7533-7547, 2014. DOI:10.3390/ma7117533
- [51] R. P. Salvador, S. H. P. Cavalaro, I. Segura, A. D. de Figueiredo e J. Pérez, "Early age hydration of cement pastes with different types of accelerating admixtures for sprayed concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 111, pp. 386-398, 2016. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.101
- [52] CST Instruments, "Technical information of a new accelerated compressive strength test method for cement and fresh mixed concrete," *Cement & Building Materials Review*, nº 81, pp. 26-35, 2020.
- [53] T. Robinson, "CemTest - An innovation in cement testing," *Global Cement Magazine*, p. 31, Janeiro 2017.
- [54] I. Akaki, I. Natela, I. Fridon, I. Irma, N. Vano e M. Giorgi, "Conductivity method to define cement activity, amount of cement and water in concrete mixture and concrete strength". Patente WO 2013/175246 A2, 28 Novembro 2013.
- [55] Comissão Técnica 03, *Guia Relacre 13 - Validação de métodos internos de ensaio em análise química*, RELACRE, 2000.
- [56] M. Swartz e I. Krull, *HPLC Method Development and Optimization with Validation in Mind*, Boca Raton: CRC Press, 2012.
- [57] D. C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2012.
- [58] J. G. Requeijo e Z. L. Pereira, *Qualidade: Planeamento e Controlo Estatístico de Processos*, Lisboa: FFCT-UNL, 2012.
- [59] Y. Dodge, *The Concise Encyclopedia of Statistics*, New York: Springer, 2008.
- [60] S. L. R. Ellison e A. Williams, *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, United Kingdom: Eurachem/CITAC, 2012.
- [61] Working Group 1 of the Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM/WG 1), *Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement*, JCGM, 2008.
- [62] Grupo de Trabalho - GT5, *Guia Relacre 31 - Quantificação da incerteza de medição em ensaios químicos e físico químicos*, RELACRE, 2018.

- [63] S. D. Kolev, "Mathematical modelling of flow-injection systems," *Analytica Chimica Acta*, vol. 308, n° 1-3, pp. 36-66, 1995. DOI:10.1016/0003-2670(94)00574-6
- [64] F. E. Grubbs, "Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples," *Technometric*, vol. 11, n° 1, pp. 1-21, 1969. DOI:10.2307/1266761
- [65] R. A. Parker, D. F. Williamson e J. S. Kendrick, "The Box Plot: A Simple Method to Interpret Data," *Annals of Internal Medicine*, vol. 110, n° 11, pp. 916-921, 1989. DOI:10.7326/0003-4819-110-11-916
- [66] G. F. McLachlan, "Mahalanobis Distance," *Resonance*, vol. 4, n° 6, pp. 20-26, 1996. DOI:10.1007/BF02834632
- [67] R. De Maesschalck, D. Jouan-Rimbaud e D. L. Massard, "The Mahalanobis distance," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 50, n° 1, pp. 1-18, 2000. DOI:10.1016/S0169-7439(99)00047-7
- [68] M. M. Mukaka, "A guide to appropriate use of correlation coefficient in medical research," *Malawi Medical Journal*, vol. 24, n° 3, pp. 69-71, 2012.
- [69] M. L. Vigni, C. Durante e M. Cocchi, *Chemometrics in Food Chemistry*, Amsterdam: Elsevier, 2013.
- [70] A. Rea e W. Rea, "How Many Components should be Retained from a Multivariate Time Series PCA?," 21 Outubro 2016. [Online]. Available: <https://arxiv.org/abs/1610.03588>. [Acedido em 02 Setembro 2021].
- [71] IBM Corporation, 16 Março 2021. [Online]. Available: <https://stats.stackexchange.com/questions/513911/scree-plot-m-vs-m-1-components-factors>. [Acedido em 2 Outubro 2021].
- [72] J. F. Oliveira, "Concepção de um modelo teórico: 'predição da resistência a compressão em cimentos portland utilizando modelagem estatística'," Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2015 (Dissertação de Doutorado).
- [73] G. F. Kheder, A. M. Gabban e S. M. Abid, "Mathematical model for the prediction of cement compressive strength at the ages of 7 and 28 days within 24 hours," *Materials and Structures*, vol. 36, n° 10, pp. 693-701, 2003. DOI:10.1007/BF02479504
- [74] L. P. Aldridge, "Estimating strength from cement composition," em *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Paris, 1980.
- [75] S. C. A. Rodrigues, "Modelo de Regressão Linear e suas Aplicações," Universidade da Beira Anterior, Covilhã, 2012 (Dissertação de Mestrado).

- [76] I. A. Basheer e M. Hajmeer, "Artificial neural networks: fundamentals, computing, design, and application," *Journal of Microbiological Methods*, vol. 43, nº 1, pp. 3-31, 2000. DOI:10.1016/S0167-7012(00)00201-3
- [77] F. Marini, R. Bucci, A. L. Magri e A. D. Magri, "Artificial neural networks in chemometrics: History, examples and perspectives," *Microchemical Journal*, vol. 88, nº 2, pp. 178-185, 2008. DOI:10.1016/j.microc.2007.11.008
- [78] M. T. Hagan, H. B. Demuth, M. H. Beale e O. D. Jesús, *Neural Network Design*, Martin Hagan, 2014.
- [79] C. C. Aggarwal, *Neural networks and deep learning*, Cham, Switzerland: Elsevier, 2018.
- [80] P. Sánchez, "Different methods for mitigating overfitting on Neural Networks," 26 Maio 2011. [Online]. Available: <https://quantdare.com/mitigating-overfitting-neural-networks/>. [Acedido em 5 Setembro 2021].
- [81] SAS Institute Inc, "Fitting Options," 24 Maio 2021. [Online]. Available: <https://www.jmp.com/support/help/en/16.1/#page/jmp/fitting-options-3.shtml#ww107915>. [Acedido em 11 Outubro 2021].
- [82] V. H. Gaidhane, N. Kumar, R. K. Mittal e J. Rajevenceltha, "An efficient approach for cement strength prediction," *International Journal of Computers and Applications*, pp. 1-11, 2019. DOI:10.1080/1206212X.2019.1673288
- [83] A. K. Jain, J. Mao e K. Mohiuddin, "Artificial neural networks: a tutorial," *Computer*, vol. 29, nº 3, pp. 31-44, 1996. DOI:10.1109/2.485891
- [84] B. Krose e P. Van Der Smagt, *An introduction to neural networks*, Netherlands: University of Amsterdam, 1996.
- [85] P. Horta e C. Mendes, "Aplicação das Redes Neurais Artificiais à Detecção dos Mercados Euronext Mais Rentáveis," Universidade de Evora, CEFAGE-UE, 2007.
- [86] O. Onal e A. U. Ozturk, "Artificial neural network application on microstructure–compressive strength relationship of cement mortar," *Advances in Engineering Software*, vol. 41, nº 2, pp. 165-169, 2010. DOI: 10.1016/j.advengsoft.2009.09.004
- [87] Y. Zhou, H. Wu e B. Xlao, "The Prediction Model of Cement Strength Based on Artificial Neural Networks," em *International Conference on Natural Computation*, Tarragona, 2012. DOI:10.1109/ICNC.2012.6234654

- [88] S. Akkurt, G. Tayfur e S. Can, "Fuzzy logic model for the prediction of cement compressive strength," *Cement and Concrete Research*, vol. 34, nº 8, pp. 1429-1433, 2004. DOI:10.1016/j.cemconres.2004.01.020
- [89] R. J. Campos, "Previsão de séries temporais com aplicações a séries de consumo de energia elétrica," Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008 (Dissertação de Mestrado).
- [90] A. R. Syed, "A Review of Cross Validation and Adaptive Model Selection," Georgia State University, 2011.
- [91] H. Cheng, D. J. Garrick e R. L. Fernando, "Efficient strategies for leave-one-out cross validation for genomic best linear unbiased prediction," *Journal of Animal Science and Biotechnology*, vol. 8, nº 38, pp. 1-5, 2017. DOI:10.1186/s40104-017-0164-6
- [92] F. J. Massey, "The Kolmogorov-Smirnov Test for Goodness of Fit," *Journal of the American Statistical Association*, vol. 46, nº 253, pp. 68-78, 1951. DOI:10.2307/2280095
- [93] N. M. Razali e B. W. Yap, "Power comparisons of Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov, Lilliefors and Anderson-Darling tests," *Journal of Statistical Modeling and Analytics*, vol. 2, nº 1, pp. 21-33, 2011.
- [94] The Odum Institute, A.-K. Reid e N. Allum, "Learn to Test for Heteroscedasticity in Stata With Data From the Canadian Fuel Consumption Report (2015)," *SAGE Research Methods Datasets Part 1*, 2019. DOI:10.4135/9781526472601
- [95] M. M. Ali, "Durbin-Watson and Generalized Durbin-Watson Tests for Autocorrelations and Randomness," *Journal of Business & Economic Statistics*, vol. 5, nº 2, pp. 195-203, 1987. DOI:10.2307/1391900
- [96] A. Holmes, B. Illowsky e S. Dean, *Introductory Business Statistics*, Houston, Texas: OpenStax, 2018.
- [97] S. S. Shapiro e M. B. Wilk, "An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples)," *Biometrika*, vol. 52, nº 3/4, pp. 591-611, 1965. DOI:10.2307/2333709
- [98] N. E. Savin e K. J. White, "The Durbin-Watson Test for Serial Correlation with Extreme Sample Sizes or Many Regressors," *Econometrica*, vol. 45, nº 8, pp. 1989-1996, 1977. DOI:10.2307/1914122

Apêndice A - Guia de utilização do equipamento

Para ligar o equipamento é necessário premir o botão “OK” (Figura A.1).

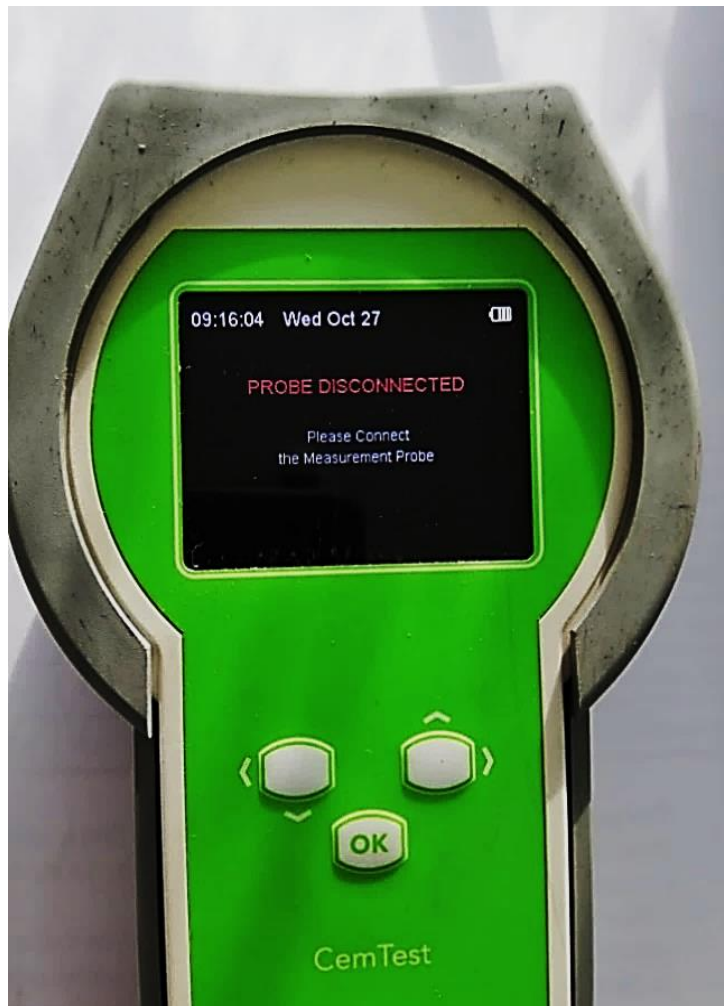


Figura A.1 - Ecrã inicial do equipamento

Posteriormente é necessário conectar a sonda no topo do equipamento (verificar se os pontos vermelhos estão alinhados). De seguida, preparar a solução água/cimento a 3%:

- Verter 500 mL de água desionizada para um gobelé;
- Mergulhar a sonda no gobelé (não ultrapassando o orifício de libertação de ar);
- Permitir que a temperatura estabilize. A condutividade aparente medida deve ser 0;
- Pesar 15 g de cimento e verter nos 500 mL de água desionizada e agitar durante 50 segundos a uma velocidade de 7 rotações por segundo na placa de agitação;
- Mergulhar a sonda na solução, esperar 5 minutos e premir “OK”;
- Remover a sonda da solução e proceder à sua limpeza e secagem.

Após isto, seleccionar o primeiro ícone no display e premir “OK” (Figura A.2)



Figura A.2 - Seleção do ícone do menu principal

Inserir o tipo do cimento (Figura A.3)

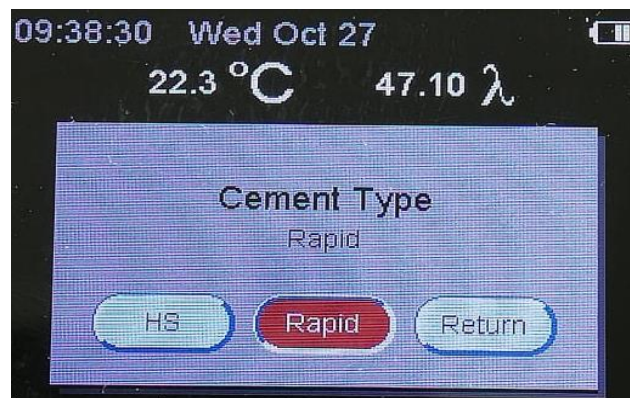


Figura A.3 – Seleção do tipo de cimento

Após isto, é necessário fazer *input* dos parâmetros para a previsão da resistência mecânica à compressão do cimento.

1) Massa volúmica (Figura A.4):



Figura A.4 - Introdução da massa volúmica

2) Blaine (Figura A.5):

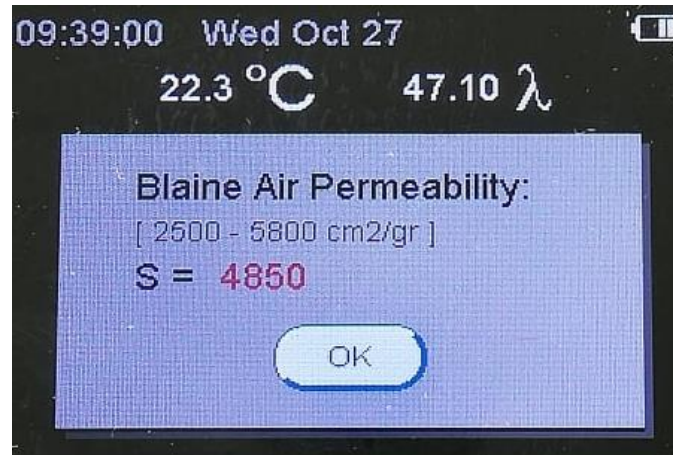


Figura A.5 - Introdução do Blaine

3) Teor de adições minerais (Figura A.6):

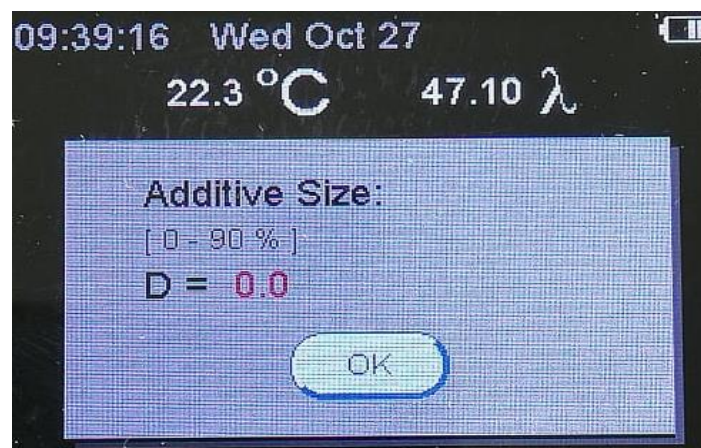


Figura A.6 - Introdução da % de aditivos

4) Parâmetro $v(Nu)$ (Figura A.7):

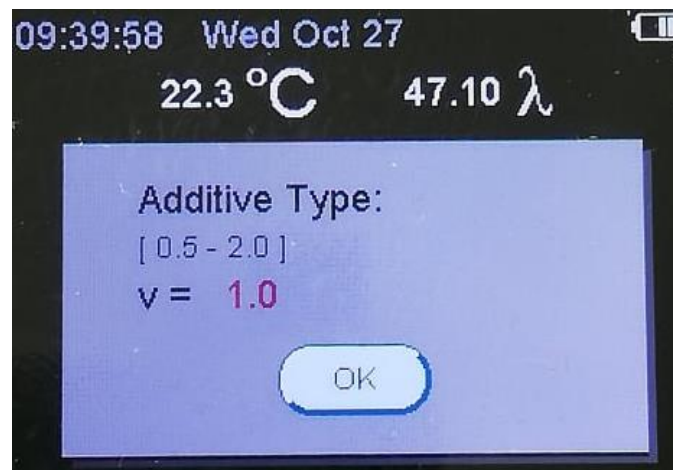


Figura A.7 - Introdução do parâmetro $v(Nu)$

Tendo em conta a tipologia da adição mineral e a percentagem, o parâmetro $v(Nu)$ assume diferentes valores (Tabela A.1):

Tabela A.1 - Parâmetro $v(Nu)$ em função da tipologia e da % de adições

Tipologia	Percentagem (%)							
	6>9	10>12	13>15	16>20	21>25	26>30	31>35	<35
Escória de alto forno	2	1,8	1,8	1,6	1,4	1,3	1,2	1,2
Sílica de fumo	2	1,9	1,8	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Pozolana natural	1,8	1,6	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1
Pozolana natural calcinada	2	1,9	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2
Cinza volante siliciosa	2	1,9	1,8	1,6	1,4	1,3	1,2	1,2
Cinza volante calcária	1,8	1,7	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,2
Xisto cozido	2	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,3	1,2
Calcário (L)	1,7	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,2	1,1
Calcário (LL)	1,8	1,6	1,6	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1

5) Água/cimento (Figura A.8):

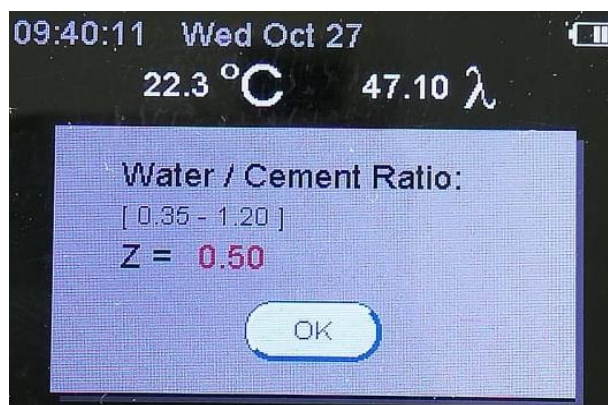


Figura A.8 - Introdução da razão água/cimento

6) Tempo de cura (Figura A.9):

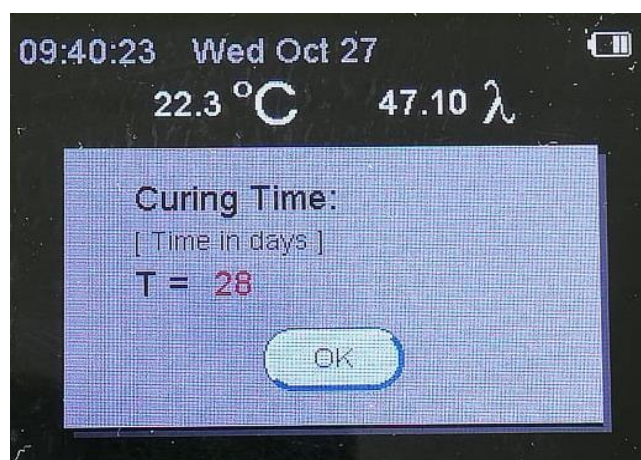


Figura A.9 - Introdução do tempo de cura

Após a introdução de todos os parâmetros, a resistência à compressão do cimento aparece no *display* do ecrã (Figura A.10):

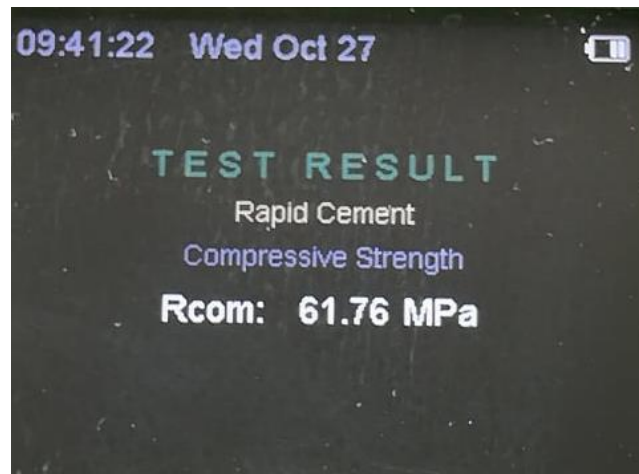


Figura A.10 - Display da previsão da resistência à compressão

Apêndice B – Guia de utilização do software JMP ® (desenvolvimento de redes neuronais)

Para inicializar a plataforma referente ao desenvolvimento de redes neuronais selecionar *Analyze > Predictive Modelling > Neural*. De seguida, é necessário selecionar as variáveis independentes (X, *Factor*) e as variáveis dependentes (Y, *Response*) (Figura B.1).

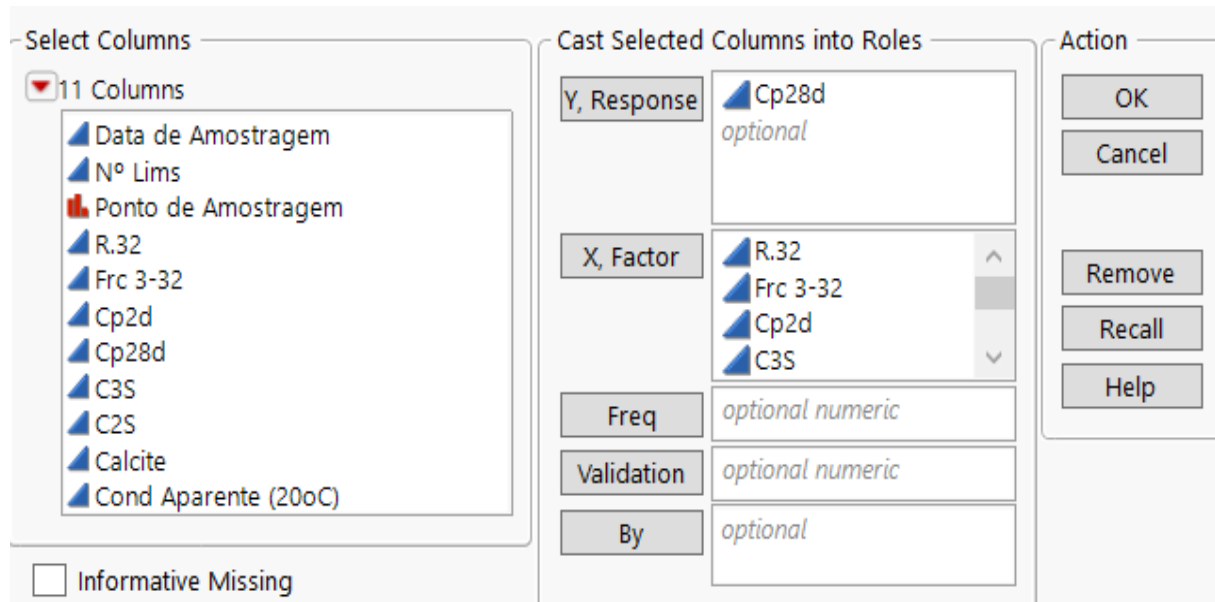


Figura B.1 – Launch window do software JMP ®

Após a escolha das variáveis o utilizador deve selecionar a opção “OK”. O painel *Model Launch* permite especificar o método de validação, a estrutura da camada oculta e outras opções (Figura B.2).

Validation method

Os métodos de validação disponíveis pelo software são:

- *Excluded rows holdback*

Consiste na exclusão de linhas para dividir os dados nos subconjuntos de treino e de validação. As linhas excluídas são usadas como conjunto de validação.

- *Holdback*

Divide aleatoriamente o conjunto dos dados no subconjunto de treino e de validação. É necessário especificar a proporção dos dados originais a utilizar como subconjunto de validação.

- *KFold*

Divide o conjunto dos dados em K *folds*. Cada um destes *folds* é utilizado para validação uma única vez, ou seja, este método cria K modelos. O modelo final escolhido pelo software é o referente ao *fold* que apresentou melhores índices de desempenho.

Para além do método de validação é requerido a especificação de uma *Random Seed*, caso o utilizador procure a reprodutibilidade do subconjunto utilizado para validação do modelo. Por defeito, a *Random Seed* é definida como 0.

Model Launch

Validation Method

Holdback Reproducibility:

Holdback Proportion Random Seed

Hidden Layer Structure

Number of nodes of each activation type

Activation	Sigmoid	Identity	Radial
Layer	TanH	Linear	Gaussian
First	<input type="text" value="3"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>
Second	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>

Second layer is closer to X's in two layer models.

Boosting

Fit an additive sequence of models scaled by the learning rate.

Number of Models

Learning Rate

Fitting Options

Transform Covariates

Robust Fit

Penalty Method

Number of Tours

Go

Figura B.2 - Model launch do software JMP ®

Hidden layer structure

O software permite a utilização de 1 ou de 2 camadas ocultas. O aumento do número de nodos na primeira camada ou a presença de uma segunda camada oculta torna a rede neuronal mais flexível. É possível adicionar um número ilimitado de nodos para qualquer camada oculta. Os nodos da segunda camada oculta são funções das variáveis independentes enquanto os nodos da primeira camada oculta são funções dos nodos da segunda camada.

As funções aplicadas aos nodos das camadas ocultas são as funções de ativação. Uma função de ativação é uma transformação de uma combinação linear das variáveis X. Estão disponíveis a função tangente hiperbólica, a função linear e a função gaussiana.

Boosting

Considera-se como *boosting* o processo de construção de uma rede neuronal de maiores dimensões através do ajuste de uma sequência de redes neuronais de menores dimensões. Supondo que o modelo base consiste numa única camada oculta com 2 nodos e especificamos o Number of Models como 8. O primeiro passo consiste no ajuste deste modelo base. Os valores previstos são divididos pelo *learning rate* e depois subtraídos pelos valores observados originando resíduos em escala (*scaled residuals*). O próximo passo é o ajuste de outra rede neuronal, com uma única camada oculta e 2 nodos, em que a resposta são os resíduos em escala do modelo anterior. Este processo continua até que os 8 modelos estejam ajustados ou a adição de um modelo não melhore os índices de desempenho da fase de validação.

Este processo, por norma, é mais rápido do que o ajuste de uma rede neuronal de grandes dimensões. No entanto, a rede neuronal base deve ter exclusivamente 1 ou 2 nodos numa única camada oculta.

O *learning rate* situa-se entre 0 e 1. Um valor próximo de 1 resulta numa convergência mais rápida do modelo final, mas, como consequência, aumenta a tendência de overfitting. É aconselhável a utilização de valores próximos de 1 para um *Number of Models* reduzido.

Fitting options

O software disponibiliza as seguintes opções:

- *Transform covariates*

Transforma as variáveis contínuas utilizando distribuições Johnson Su ou Johnson Sb. Este processo ajuda a mitigar os efeitos negativos da presença de *outliers* ou de distribuições fortemente enviesadas.

- *Robust Fit*

Utilização dos desvios mínimos absolutos invés dos desvios quadráticos absolutos. Esta opção é especialmente útil caso o utilizador queira diminuir o impacto dos *outliers*.

- *Penalty method*

Com o objetivo de mitigar a tendência de *overfitting* das redes neuronais existe a possibilidade de incorporar uma função de penalização. O software disponibiliza quatro tipos de penalização: *squared* (*L2 regularization*), *absolute* (*L1 regularization*), *weight decay* e *no penalty* (Tabela B.1)

Tabela B.1 – Descrição dos diferentes de penalização do software JMP ®

Tipo de penalização	Descrição
<i>Squared</i>	Aconselhável a sua utilização caso o utilizador julgue que a maioria das variáveis independentes contribuam para a capacidade preditiva do modelo
<i>Absolute</i> <i>Weight decay</i>	Aconselhável caso exista um grande número de variáveis independentes e o utilizador julgue que algumas contribuem mais do que outras para a capacidade preditiva do modelo
<i>No penalty</i>	Não utiliza uma função de penalização. O utilizador pode usar esta opção caso tenha uma grande quantidade de dados e pretenda que o ajuste seja realizado rapidamente. No entanto, esta opção pode originar modelos com capacidade preditiva inferior.

- Number of Tours

Corresponde ao número de vezes em que o software ajusta o modelo para encontrar a melhor estimativa dos parâmetros da rede neuronal (pesos de ligação e *bias*). O modelo devolvido pelo software é o melhor ajuste encontrado pelo mesmo. Devido ao elevado custo computacional não é aconselhável a utilização de um número muito elevado.

Apêndice C – Análise de resíduos (Fase 1)

Homoscedasticidade

A homoscedasticidade (variância constante) dos modelos preditivos da Fase 1 foi estudada recorrendo a um *residual scatterplot*. Para o cumprimento deste requisito os pontos devem estar dispostos aleatoriamente.

➤ Rede neuronal (CEM I 52,5R)

O *residual scatterplot* da rede neuronal do cimento CEM I 52,5R encontra-se na Figura C.1. O modelo preditivo apresenta homoscedasticidade dos resíduos.

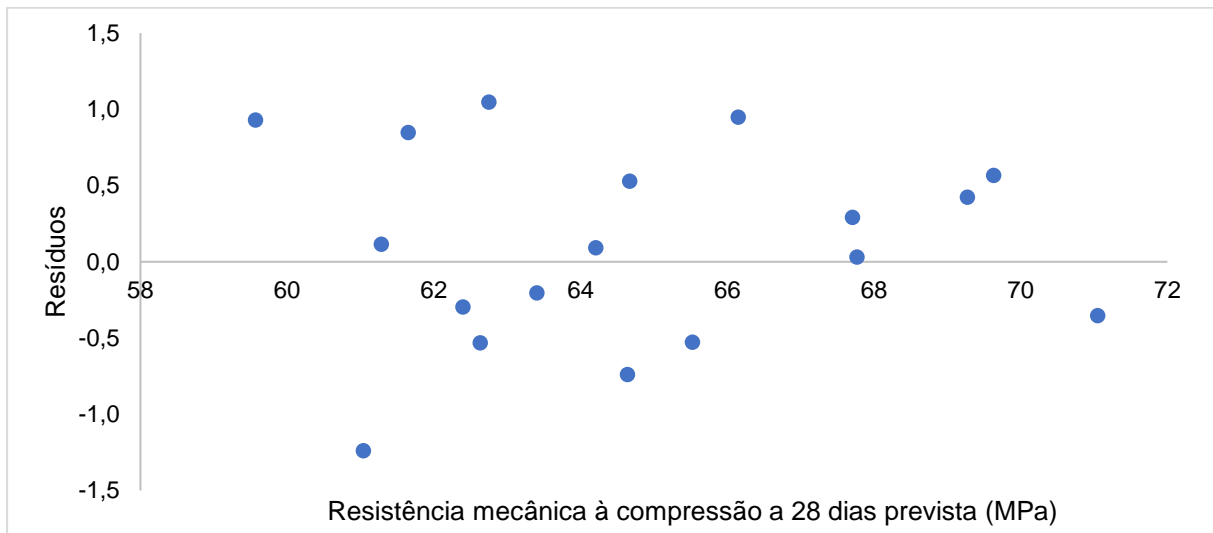


Figura C.1 - Residual scatterplot da rede neuronal do CEM I 52,5R (Fase 1)

➤ Rede neuronal (CEM II/A-L 42,5R)

O *residual scatterplot* encontra-se na Figura C.2. O modelo apresenta homoscedasticidade.

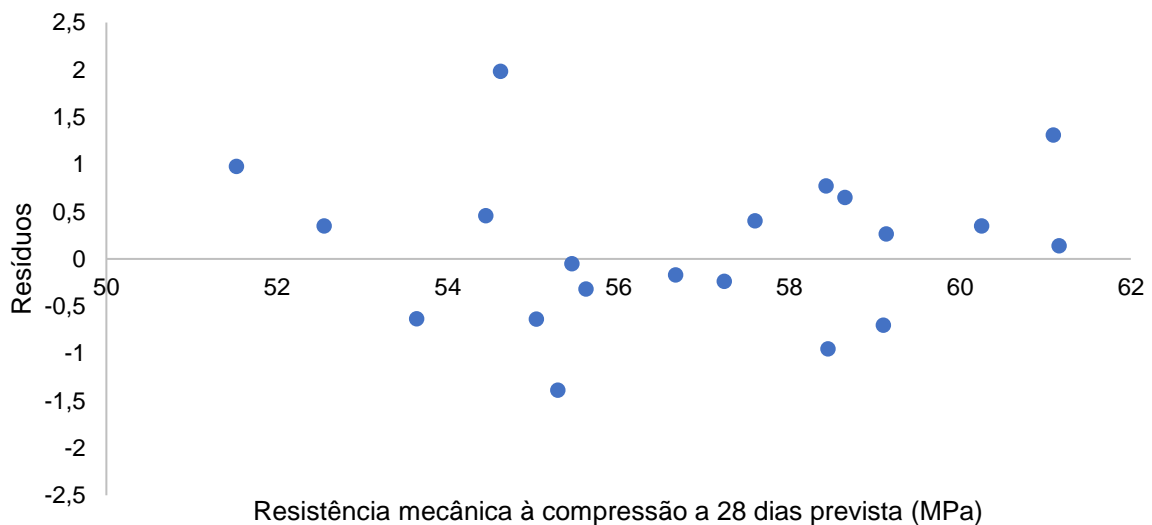


Figura C.2 - Residual scatterplot da rede neuronal do CEM II/A-L 42,5R (Fase 1)

➤ Regressão linear múltipla (CEM I 52,5R)

O *residual scatterplot* da regressão linear múltipla do cimento CEM I 52,5R encontra-se representado na Figura C.3.

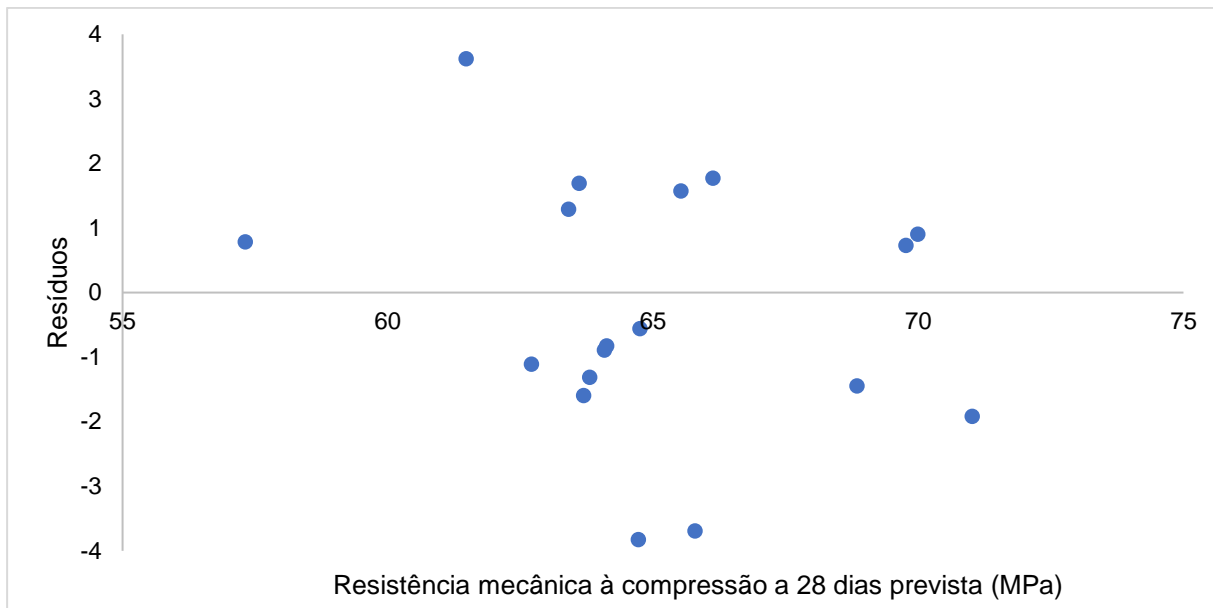


Figura C.3 - Residual scatterplot da regressão linear múltipla do CEM I 52,5R (Fase 1)

Os resíduos deste modelo preditivo não apresentam homoscedasticidade mas sim heteroscedasticidade.

➤ Regressão linear múltipla (CEM II A/L 42,5R)

Os resíduos deste modelo preditivo (Figura C.4) não apresentam homoscedasticidade mas sim heteroscedasticidade.

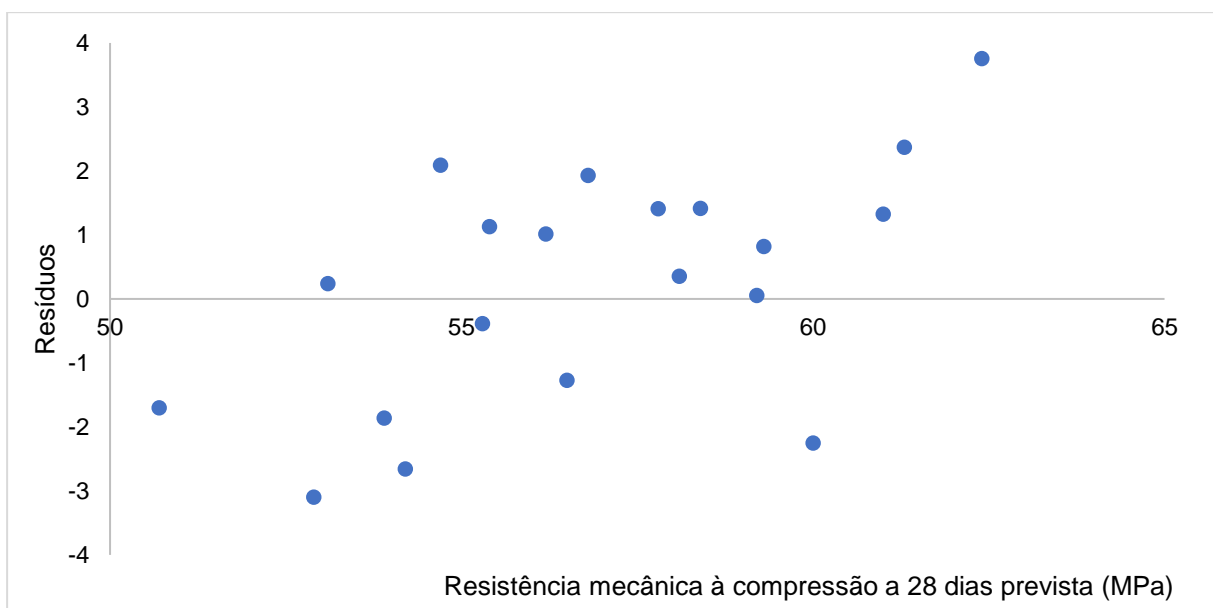


Figura C.4 - Residual scatterplot da regressão linear múltipla do CEM II/A-L 42,5R (Fase 1)

➤ Equação 4.1 (CEM I 52,5R)

Os resíduos da equação 4.1 apresentam heteroscedasticidade (Figura C.5)

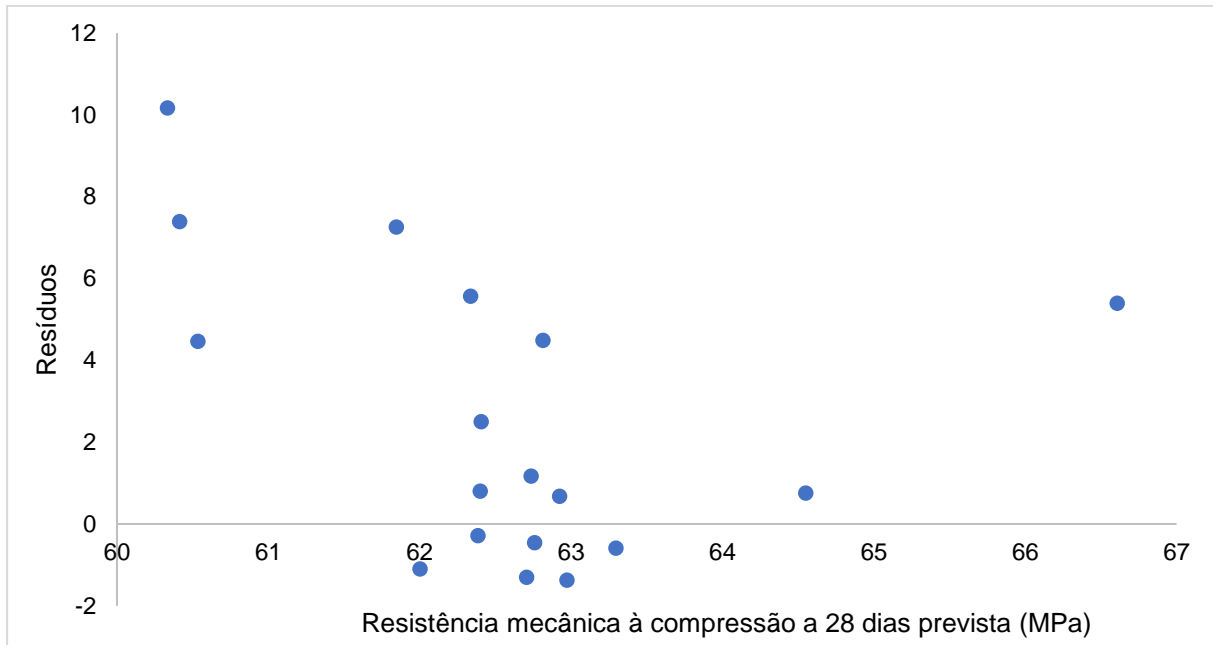


Figura C.5 - Residual scatterplot da equação 4.1 (CEM I 52,5R, Fase 1)

➤ Equação 4.1 (CEM II/A-L 42,5R)

Os resíduos deste modelo preditivo encontram-se representados na Figura C.6.

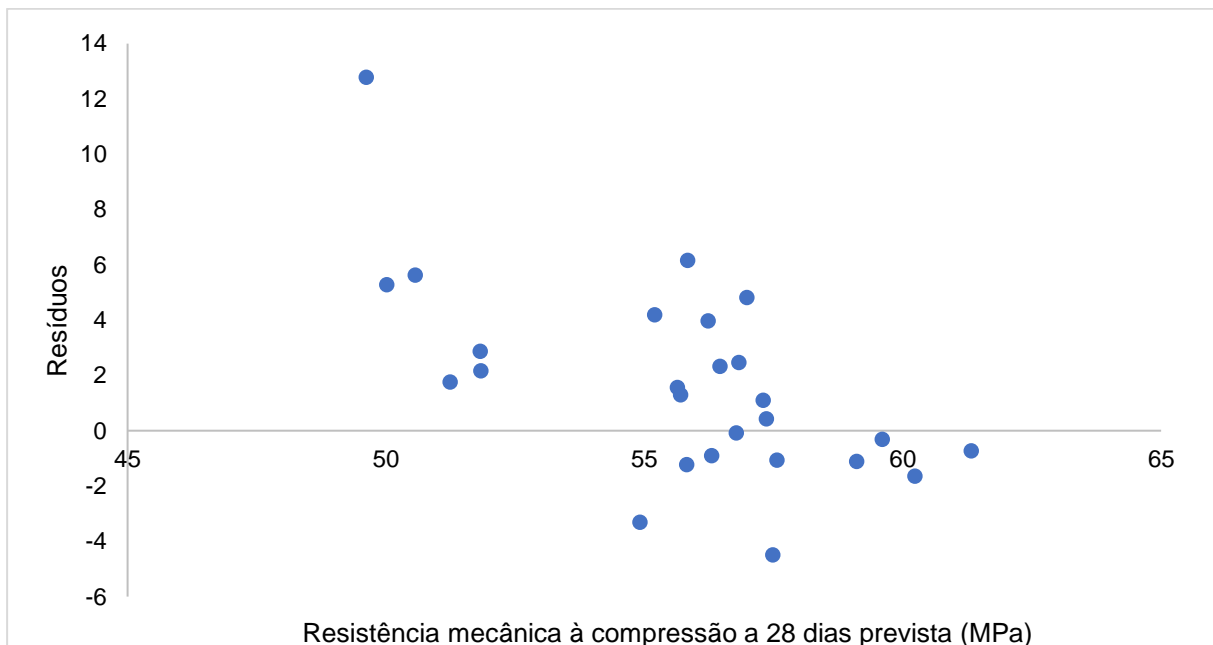


Figura C.6 - Residual scatterplot da equação 4.1 (CEM II/A-L 42,5R, Fase 1)

Os resíduos apresentam heteroscedasticidade.

Normalidade (Shapiro-Wilk)

O valor da estatística de teste, SW, é comparado com o valor crítico (SW_c) para um nível de significância de 5%. Os resultados para os resíduos da fase 1 encontram-se representados na Tabela C.1.

Tabela C.1 - Resultados da normalidade dos resíduos dos modelos preditivos da Fase 1

		Valor da estatística, SW	Valor crítico, SW_c
CEM I 52,5R	Rede neuronal	0,815	0,897
	Regressão linear múltipla	0,9617	0,897
	Equação 4.1	0,8994	0,8965
CEM II/A-L 42,5R	Rede neuronal	0,8869	0,905
	Regressão linear múltipla	0,9616	0,905
	Equação 4.1	0,9368	0,922

Apenas as redes neurais cumprem o requisito da normalidade dos resíduos.

Independência (Durbin-Watson)

O valor da estatística é comparado com o limite superior e inferior crítico (DW_U e DW_L) para um nível de significância de 5%. Os resultados encontram-se representados na Tabela C.2.

Tabela C.2 - Resultados da independência dos resíduos dos modelos da Fase 1

		Valor da estatística, DW	Limite inferior, DW_L	Limite superior, DW_U
CEM I 52,5R	Rede neuronal	1,74	0,502	2,461
	Regressão linear múltipla	0,13	0,502	2,461
	Equação 4.1	0,86	0,71	2,06
CEM II/A-L 42,5R	Rede neuronal	1,68	0,595	2,239
	Regressão linear múltipla	2,67	0,595	2,239
	Equação 4.1	1,44	0,979	1,873

As regressões lineares múltiplas para ambos os cimentos não cumprem este requisito.

Apêndice D – Análise dos resíduos (Fase 2)

Homoscedasticidade

A homoscedasticidade (variância constante) dos modelos preditivos da Fase 2 foi estudada recorrendo a um *residual scatterplot*. Para o cumprimento deste requisito os pontos devem estar dispostos aleatoriamente.

- Rede neuronal (CEM I 52,5R)

O *residual scatterplot* da rede neuronal do cimento CEM I 52,5R encontra-se na Figura D.1. Os resíduos deste modelo preditivo apresentam homoscedasticidade.

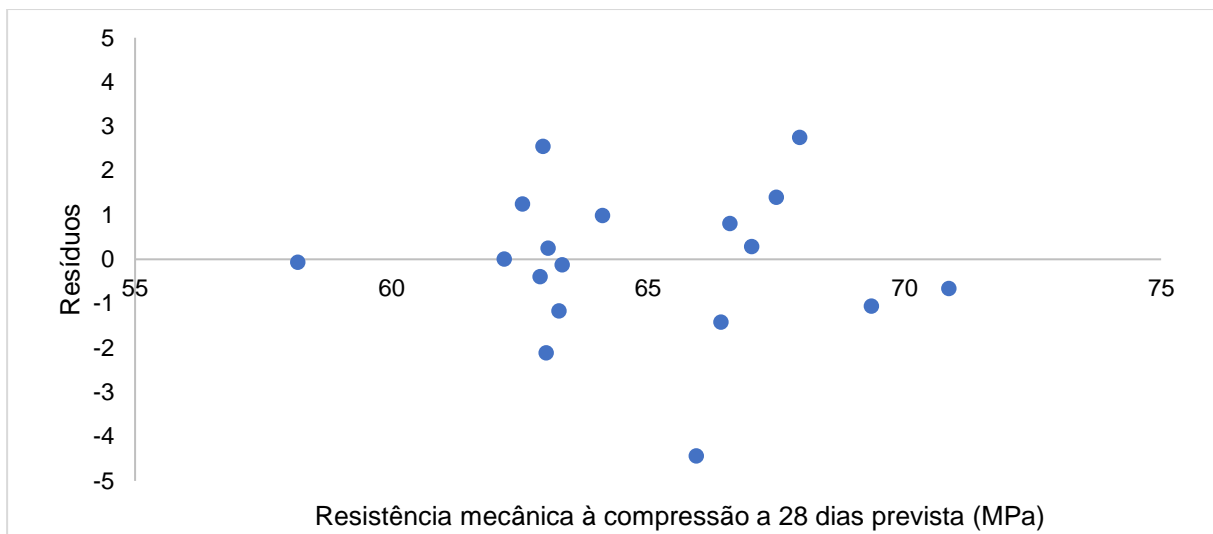


Figura D.1 - Residual scatterplot da rede neuronal do CEM I 52,5R (Fase 2)

- Rede neuronal (CEM II/A-L 42,5R)

O *residual scatterplot* encontra-se na Figura D.2. O modelo apresenta homoscedasticidade.

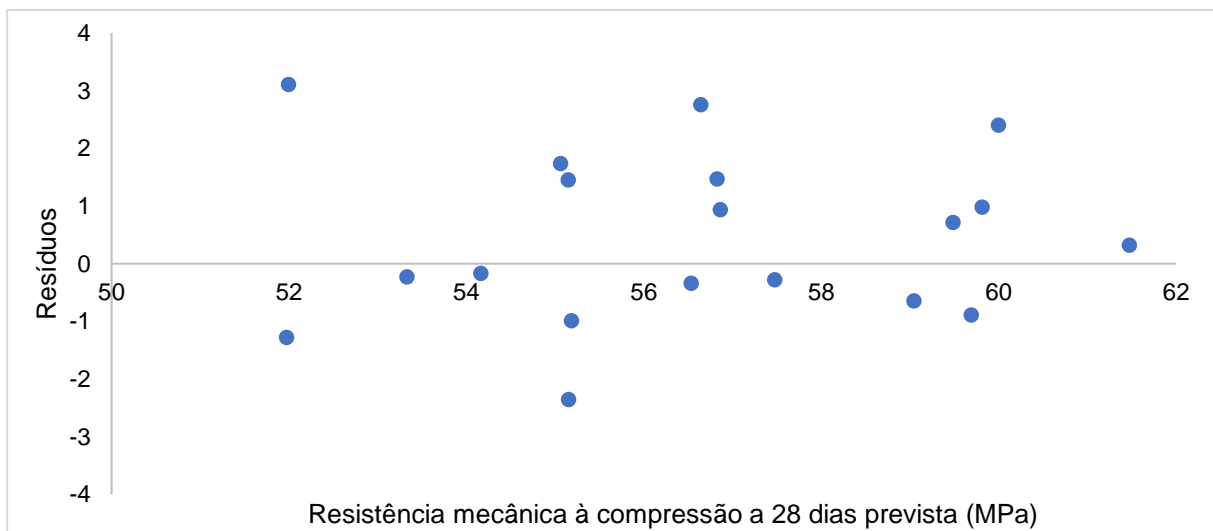


Figura D.2 - Residual scatterplot da rede neuronal do CEM II/A-L 42,5R (Fase 2)

Normalidade (Shapiro-Wilk)

O valor da estatística de teste, SW, é comparado com o valor crítico (SW_c) para um nível de significância de 5%. Os resultados para os resíduos da fase 2 encontram-se representados na Tabela D.1.

Tabela D.1 – Resultados da normalidade dos resíduos (Fase 2)

		Valor da estatística, SW	Valor crítico, SW_c
CEM I 52,5R	Rede neuronal	0,8564	0,897
CEM II/A-L 42,5R	Rede neuronal	0,8705	0,905

As duas redes neurais cumprem o requisito da normalidade.

Independência (Durbin-Watson)

O valor da estatística é comparado com o limite superior e inferior crítico (DW_U e DW_L) para um nível de significância de 5%. Os resultados encontram-se representados na Tabela D.2.

Tabela D.2 - Resultados da independência dos resíduos (Fase 2)

		Valor da estatística, DW	Limite inferior, DW_L	Limite superior, DW_U
CEM I 52,5R	Rede neuronal	2,01	0,502	2,461
CEM II/A-L 42,5R	Rede neuronal	2,00	0,595	2,339

Ambas redes neurais cumprem esta condição.

Anexo I – Valores críticos para os testes estatísticos

Grubbs

Os valores críticos do teste de Grubbs para um determinado nível de significância e um número de observações encontram-se na Figura I.1.

Number of Observations <i>n</i>	5% Significance Level	2.5% Significance Level	1% Significance Level
3	1.15	1.15	1.15
4	1.46	1.48	1.49
5	1.67	1.71	1.75
6	1.82	1.89	1.94
7	1.94	2.02	2.10
8	2.03	2.13	2.22
9	2.11	2.21	2.32
10	2.18	2.29	2.41
11	2.23	2.36	2.48
12	2.29	2.41	2.55
13	2.33	2.46	2.61
14	2.37	2.51	2.66
15	2.41	2.55	2.71
16	2.44	2.59	2.75
17	2.47	2.62	2.79
18	2.50	2.65	2.82
19	2.53	2.68	2.85
20	2.56	2.71	2.88
21	2.58	2.73	2.91
22	2.60	2.76	2.94
23	2.62	2.78	2.96
24	2.64	2.80	2.99
25	2.66	2.82	3.01
30	2.75	2.91	
35	2.82	2.98	
40	2.87	3.04	
45	2.92	3.09	
50	2.96	3.13	
60	3.03	3.20	
70	3.09	3.26	
80	3.14	3.31	
90	3.18	3.35	
100	3.21	3.38	

Figura I.1 - Valores críticos do teste de Grubbs [64]

F de Fisher

Os valores críticos da distribuição F de Fisher encontram-se na Figura I.2 e na Figura I.3.

		Degrees of freedom in the numerator								
Degrees of freedom in the denominator	p	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	.100	39.86	49.50	53.59	55.83	57.24	58.20	58.91	59.44	59.86
	.050	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54
	.025	647.79	799.50	864.16	899.58	921.85	937.11	948.22	956.66	963.28
	.010	4052.2	4999.5	5403.4	5624.6	5763.6	5859.0	5928.4	5981.1	6022.5
	.001	405284	500000	540379	562500	576405	585937	592873	598144	602284
2	.100	8.53	9.00	9.16	9.24	9.29	9.33	9.35	9.37	9.38
	.050	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38
	.025	38.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.36	39.37	39.39
	.010	98.50	99.00	99.17	99.25	99.30	99.33	99.36	99.37	99.39
	.001	998.50	999.00	999.17	999.25	999.30	999.33	999.36	999.37	999.39
3	.100	5.54	5.46	5.39	5.34	5.31	5.28	5.27	5.25	5.24
	.050	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81
	.025	17.44	16.04	15.44	15.10	14.88	14.73	14.62	14.54	14.47
	.010	34.12	30.82	29.46	28.71	28.24	27.91	27.67	27.49	27.35
	.001	167.03	148.50	141.11	137.10	134.58	132.85	131.58	130.62	129.86
4	.100	4.54	4.32	4.19	4.11	4.05	4.01	3.98	3.95	3.94
	.050	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00
	.025	12.22	10.65	9.98	9.60	9.36	9.20	9.07	8.98	8.90
	.010	21.20	18.00	16.69	15.98	15.52	15.21	14.98	14.80	14.66
	.001	74.14	61.25	56.18	53.44	51.71	50.53	49.66	49.00	48.47
5	.100	4.06	3.78	3.62	3.52	3.45	3.40	3.37	3.34	3.32
	.050	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77
	.025	10.01	8.43	7.76	7.39	7.15	6.98	6.85	6.76	6.68
	.010	16.26	13.27	12.06	11.39	10.97	10.67	10.46	10.29	10.16
	.001	47.18	37.12	33.20	31.09	29.75	28.83	28.16	27.65	27.24
6	.100	3.78	3.46	3.29	3.18	3.11	3.05	3.01	2.98	2.96
	.050	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10
	.025	8.81	7.26	6.60	6.23	5.99	5.82	5.70	5.60	5.52
	.010	13.75	10.92	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98
	.001	35.51	27.00	23.70	21.92	20.80	20.03	19.46	19.03	18.69
7	.100	3.59	3.26	3.07	2.96	2.88	2.83	2.78	2.75	2.72
	.050	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68
	.025	8.07	6.54	5.89	5.52	5.29	5.12	4.99	4.90	4.82
	.010	12.25	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72
	.001	29.25	21.69	18.77	17.20	16.21	15.52	15.02	14.63	14.33

Figura I.2 - Valores críticos do teste de Fisher [96]

F de Fisher (continuação)

Degrees of freedom in the denominator	p	Degrees of freedom in the numerator								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
8	.100	3.46	3.11	2.92	2.81	2.73	2.67	2.62	2.59	2.56
	.050	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39
	.025	7.57	6.06	5.42	5.05	4.82	4.65	4.53	4.43	4.36
	.010	11.26	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91
	.001	25.41	18.49	15.83	14.39	13.48	12.86	12.40	12.05	11.77
9	.100	3.36	3.01	2.81	2.69	2.61	2.55	2.51	2.47	2.44
	.050	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18
	.025	7.21	5.71	5.08	4.72	4.48	4.32	4.20	4.10	4.03
	.010	10.56	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35
	.001	22.86	16.39	13.90	12.56	11.71	11.13	10.70	10.37	10.11
10	.100	3.29	2.92	2.73	2.61	2.52	2.46	2.41	2.38	2.35
	.050	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02
	.025	6.94	5.46	4.83	4.47	4.24	4.07	3.95	3.85	3.78
	.010	10.04	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94
	.001	21.04	14.91	12.55	11.28	10.48	9.93	9.52	9.20	8.96
11	.100	3.23	2.86	2.66	2.54	2.45	2.39	2.34	2.30	2.27
	.050	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90
	.025	6.72	5.26	4.63	4.28	4.04	3.88	3.76	3.66	3.59
	.010	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63
	.001	19.69	13.81	11.56	10.35	9.58	9.05	8.66	8.35	8.12
12	.100	3.18	2.81	2.61	2.48	2.39	2.33	2.28	2.24	2.21
	.050	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80
	.025	6.55	5.10	4.47	4.12	3.89	3.73	3.61	3.51	3.44
	.010	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39
	.001	18.64	12.97	10.80	9.63	8.89	8.38	8.00	7.71	7.48
13	.100	3.14	2.76	2.56	2.43	2.35	2.28	2.23	2.20	2.16
	.050	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71
	.025	6.41	4.97	4.35	4.00	3.77	3.60	3.48	3.39	3.31
	.010	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19
	.001	17.82	12.31	10.21	9.07	8.35	7.86	7.49	7.21	6.98
14	.100	3.10	2.73	2.52	2.39	2.31	2.24	2.19	2.15	2.12
	.050	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65
	.025	6.30	4.86	4.24	3.89	3.66	3.50	3.38	3.29	3.21
	.010	8.86	6.51	5.56	5.04	4.69	4.46	4.28	4.14	4.03
	.001	17.14	11.78	9.73	8.62	7.92	7.44	7.08	6.80	6.58
15	.100	3.07	2.70	2.49	2.36	2.27	2.21	2.16	2.12	2.09
	.050	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59
	.025	6.20	4.77	4.15	3.80	3.58	3.41	3.29	3.20	3.12
	.010	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89
	.001	16.59	11.34	9.34	8.25	7.57	7.09	6.74	6.47	6.26

Figura I.3 - Valores críticos do teste de Fisher (continuação) [96]

Shapiro-Wilk

Os valores dos coeficientes “a” do teste Shapiro-Wilk encontram-se na Figura I.4 e os valores críticos na Figura I.5.

$n \backslash i$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	0.7071	0.7071	0.6872	0.6646	0.6431	0.6233	0.6052	0.5888	0.5739	
2	—	.0000	.1677	.2413	.2806	.3031	.3164	.3244	.3291	
3	—	—	—	.0000	.0875	.1401	.1743	.1976	.2141	
4	—	—	—	—	—	.0000	.0561	.0947	.1224	
5	—	—	—	—	—	—	—	.0000	.0399	
$n \backslash i$	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	0.5601	0.5475	0.5359	0.5251	0.5150	0.5056	0.4968	0.4886	0.4808	0.4734
2	.3315	.3325	.3325	.3318	.3306	.3290	.3273	.3253	.3232	.3211
3	.2260	.2347	.2412	.2460	.2495	.2521	.2540	.2553	.2561	.2565
4	.1429	.1586	.1707	.1802	.1878	.1939	.1988	.2027	.2059	.2085
5	.0695	.0922	.1099	.1240	.1353	.1447	.1524	.1587	.1641	.1686
6	0.0000	0.0303	0.0539	0.0727	0.0880	0.1005	0.1109	0.1197	0.1271	0.1334
7	—	—	.0000	.0240	.0433	.0593	.0725	.0837	.0932	.1013
8	—	—	—	—	.0000	.0196	.0359	.0496	.0612	.0711
9	—	—	—	—	—	—	.0000	.0163	.0303	.0422
10	—	—	—	—	—	—	—	—	.0000	.0140
$n \backslash i$	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1	0.4643	0.4590	0.4542	0.4493	0.4450	0.4407	0.4366	0.4328	0.4291	0.4254
2	.3185	.3156	.3126	.3098	.3069	.3043	.3018	.2992	.2968	.2944
3	.2578	.2571	.2563	.2554	.2543	.2533	.2522	.2510	.2499	.2487
4	.2119	.2131	.2139	.2145	.2148	.2151	.2152	.2151	.2150	.2148
5	.1736	.1764	.1787	.1807	.1822	.1836	.1848	.1857	.1864	.1870
6	0.1399	0.1443	0.1480	0.1512	0.1539	0.1563	0.1584	0.1601	0.1616	0.1630
7	.1092	.1150	.1201	.1245	.1283	.1316	.1346	.1372	.1395	.1415
8	.0804	.0878	.0941	.0997	.1046	.1089	.1128	.1162	.1192	.1219
9	.0530	.0618	.0696	.0764	.0823	.0876	.0923	.0965	.1002	.1036
10	.0263	.0368	.0459	.0539	.0610	.0672	.0728	.0778	.0822	.0862
11	0.0000	0.0122	0.0228	0.0321	0.0403	0.0476	0.0540	0.0598	0.0650	0.0697
12	—	—	.0000	.0107	.0200	.0284	.0358	.0424	.0483	.0537
13	—	—	—	—	.0000	.0094	.0178	.0253	.0320	.0381
14	—	—	—	—	—	—	.0000	.0084	.0159	.0227
15	—	—	—	—	—	—	—	—	.0000	.0076

Figura I.4 - Valor dos coeficientes “a” do teste Shapiro-Wilk [97]

Shapiro-Wilk (continuação)

n	0-01	0-02	0-05	0-10	0-50	0-90	0-95	0-98	0-99
3	0-753	0-756	0-767	0-789	0-959	0-998	0-999	1-000	1-000
4	·687	·707	·748	·792	·935	·987	·992	·996	·997
5	·686	·715	·762	·806	·927	·979	·986	·991	·993
6	0-713	0-743	0-788	0-826	0-927	0-974	0-981	0-986	0-989
7	·730	·760	·803	·838	·928	·972	·979	·985	·988
8	·749	·778	·818	·851	·932	·972	·978	·984	·987
9	·764	·791	·829	·859	·935	·972	·978	·984	·986
10	·781	·806	·842	·869	·938	·972	·978	·983	·986
11	0-792	0-817	0-850	0-876	0-940	0-973	0-979	0-984	0-986
12	·805	·828	·859	·883	·943	·973	·979	·984	·986
13	·814	·837	·866	·889	·945	·974	·979	·984	·986
14	·825	·846	·874	·895	·947	·975	·980	·984	·986
15	·835	·855	·881	·901	·950	·975	·980	·984	·987
16	0-844	0-863	0-887	0-906	0-952	0-976	0-981	0-985	0-987
17	·851	·869	·892	·910	·954	·977	·981	·985	·987
18	·858	·874	·897	·914	·956	·978	·982	·986	·988
19	·863	·879	·901	·917	·957	·978	·982	·986	·988
20	·868	·884	·905	·920	·959	·979	·983	·986	·988
21	0-873	0-888	0-908	0-923	0-960	0-980	0-983	0-987	0-989
22	·878	·892	·911	·926	·961	·980	·984	·987	·989
23	·881	·895	·914	·928	·962	·981	·984	·987	·989
24	·884	·898	·916	·930	·963	·981	·984	·987	·989
25	·888	·901	·918	·931	·964	·981	·985	·988	·989
26	0-891	0-904	0-920	0-933	0-965	0-982	0-985	0-988	0-989
27	·894	·906	·923	·935	·965	·982	·985	·988	·990
28	·896	·908	·924	·936	·966	·982	·985	·988	·990
29	·898	·910	·926	·937	·966	·982	·985	·988	·990
30	·900	·912	·927	·939	·967	·983	·985	·988	·990
31	0-902	0-914	0-929	0-940	0-967	0-983	0-986	0-988	0-990
32	·904	·915	·930	·941	·968	·983	·986	·988	·990
33	·906	·917	·931	·942	·968	·983	·986	·989	·990
34	·908	·919	·933	·943	·969	·983	·986	·989	·990
35	·910	·920	·934	·944	·969	·984	·986	·989	·990

Figura 1.5 - Valores críticos do teste Shapiro-Wilk [97]

Durbin-Watson

Os valores críticos do teste de Durbin-Watson para um determinado número de variáveis independentes (k') e de observações encontram-se na Figura I.6.

n	$k'=1$		$k'=2$		$k'=3$		$k'=4$		$k'=5$		$k'=6$		$k'=7$		$k'=8$		$k'=9$		$k'=10$	
	dL	dU	dL	dU	dL	dU	dL	dU	dL	dU	dL	dU	dL	dU	dL	dU	dL	dU	dL	dU
6	0.610	1.400	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
7	0.700	1.356	0.467	1.896	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
8	0.763	1.332	0.559	1.777	0.367	2.287	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
9	0.824	1.320	0.629	1.699	0.455	2.128	0.296	2.588	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
10	0.879	1.320	0.697	1.641	0.525	2.016	0.376	2.414	0.243	2.822	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
11	0.927	1.324	0.758	1.604	0.595	1.928	0.444	2.283	0.315	2.645	0.203	3.004	----	----	----	----	----	----	----	----
12	0.971	1.331	0.812	1.579	0.658	1.864	0.512	2.177	0.380	2.506	0.268	2.832	0.171	3.149	----	----	----	----	----	----
13	1.010	1.340	0.861	1.562	0.715	1.816	0.574	2.094	0.444	2.390	0.328	2.692	0.230	2.985	0.147	3.266	----	----	----	----
14	1.045	1.350	0.905	1.551	0.767	1.779	0.632	2.030	0.505	2.296	0.389	2.572	0.286	2.848	0.200	3.111	0.127	3.360	----	----
15	1.077	1.361	0.946	1.543	0.814	1.750	0.685	1.977	0.562	2.220	0.447	2.471	0.343	2.727	0.251	2.979	0.175	3.216	0.111	3.438
16	1.106	1.371	0.982	1.539	0.857	1.728	0.734	1.935	0.615	2.157	0.502	2.388	0.398	2.624	0.304	2.860	0.222	3.090	0.155	3.304
17	1.133	1.381	1.015	1.536	0.897	1.710	0.779	1.900	0.664	2.104	0.554	2.318	0.451	2.537	0.356	2.757	0.272	2.975	0.198	3.184
18	1.158	1.391	1.046	1.535	0.933	1.696	0.820	1.872	0.710	2.060	0.603	2.258	0.502	2.461	0.407	2.668	0.321	2.873	0.244	3.073
19	1.180	1.401	1.074	1.536	0.967	1.685	0.859	1.848	0.752	2.023	0.649	2.206	0.549	2.396	0.456	2.589	0.369	2.783	0.290	2.974
20	1.201	1.411	1.100	1.537	0.998	1.676	0.894	1.828	0.792	1.991	0.691	2.162	0.595	2.339	0.502	2.521	0.416	2.704	0.336	2.885
21	1.221	1.420	1.125	1.538	1.026	1.669	0.927	1.812	0.829	1.964	0.731	2.124	0.637	2.290	0.546	2.461	0.461	2.633	0.380	2.806
22	1.239	1.429	1.147	1.541	1.053	1.664	0.958	1.797	0.863	1.940	0.769	2.090	0.677	2.246	0.588	2.407	0.504	2.571	0.424	2.735
23	1.257	1.437	1.168	1.543	1.078	1.660	0.986	1.785	0.895	1.920	0.804	2.061	0.715	2.208	0.628	2.360	0.545	2.514	0.465	2.670
24	1.273	1.446	1.188	1.546	1.101	1.656	1.013	1.775	0.925	1.902	0.837	2.035	0.750	2.174	0.666	2.318	0.584	2.464	0.506	2.613
25	1.288	1.454	1.206	1.550	1.123	1.654	1.038	1.767	0.953	1.886	0.868	2.013	0.784	2.144	0.702	2.280	0.621	2.419	0.544	2.560
26	1.302	1.461	1.224	1.553	1.143	1.652	1.062	1.759	0.979	1.873	0.897	1.992	0.816	2.117	0.735	2.246	0.657	2.379	0.581	2.513
27	1.316	1.469	1.240	1.556	1.162	1.651	1.084	1.753	1.004	1.861	0.925	1.974	0.845	2.093	0.767	2.216	0.691	2.342	0.616	2.470
28	1.328	1.476	1.255	1.560	1.181	1.650	1.104	1.747	1.028	1.850	0.951	1.959	0.874	2.071	0.798	2.188	0.723	2.309	0.649	2.431
29	1.341	1.483	1.270	1.563	1.198	1.650	1.124	1.743	1.050	1.841	0.975	1.944	0.900	2.052	0.826	2.164	0.753	2.278	0.681	2.396
30	1.352	1.489	1.284	1.567	1.214	1.650	1.143	1.739	1.071	1.833	0.998	1.931	0.926	2.034	0.854	2.141	0.782	2.251	0.712	2.363

Figura I.6 - Valores críticos do teste Durbin-Watson [98]

Anexo II - Estimativa da incerteza

Fator de cobertura, ϕ

O valor do fator de cobertura para um determinado número de graus de liberdade e nível de confiança encontra-se na Figura II.1.

Degrees of freedom ν	Fraction p in percent					
	68,27 ^{a)}	90	95	95,45	99	99,73
1	1,84	6,31	12,71	13,97	63,66	235,80
2	1,32	2,92	4,30	4,53	9,92	19,21
3	1,20	2,35	3,18	3,31	5,84	9,22
4	1,14	2,13	2,78	2,87	4,60	6,62
5	1,11	2,02	2,57	2,65	4,03	5,51
6	1,09	1,94	2,45	2,52	3,71	4,90
7	1,08	1,89	2,36	2,43	3,50	4,53
8	1,07	1,86	2,31	2,37	3,36	4,28
9	1,06	1,83	2,26	2,32	3,25	4,09
10	1,05	1,81	2,23	2,28	3,17	3,96
11	1,05	1,80	2,20	2,25	3,11	3,85
12	1,04	1,78	2,18	2,23	3,05	3,76
13	1,04	1,77	2,16	2,21	3,01	3,69
14	1,04	1,76	2,14	2,20	2,98	3,64
15	1,03	1,75	2,13	2,18	2,95	3,59
16	1,03	1,75	2,12	2,17	2,92	3,54
17	1,03	1,74	2,11	2,16	2,90	3,51
18	1,03	1,73	2,10	2,15	2,88	3,48
19	1,03	1,73	2,09	2,14	2,86	3,45
20	1,03	1,72	2,09	2,13	2,85	3,42
25	1,02	1,71	2,06	2,11	2,79	3,33
30	1,02	1,70	2,04	2,09	2,75	3,27
35	1,01	1,70	2,03	2,07	2,72	3,23
40	1,01	1,68	2,02	2,06	2,70	3,20
45	1,01	1,68	2,01	2,06	2,69	3,18
50	1,01	1,68	2,01	2,05	2,68	3,16
100	1,005	1,660	1,984	2,025	2,626	3,077
∞	1,000	1,645	1,960	2,000	2,576	3,000

Figura II.1 - Fator de cobertura, ϕ em função dos graus de liberdade [61]

Parâmetro $\left[\frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)} \right]$

O valor do parâmetro $\left[\frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)} \right]$ encontra-se na Figura II.2.

Number of observations <i>n</i>	$\frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)}$ (percent)
2	76
3	52
4	42
5	36
10	24
20	16
30	13
50	10

Figura II.2 - Determinação do parâmetro $\frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)}$



(2021)

RICARDO JORGE TOMÉ CRUZ

PREVISÃO DE RESISTÊNCIAS À COMPRESSÃO A 28 DIAS DE CIMENTOS
COM BASE NA CONDUTIVIDADE – VALIDAÇÃO DE EQUIPAMENTO DE PREVISÃO