



INFLUÊNCIA DA UMIDADE NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE PASTAS DE CIMENTO AUTOMONITORANTES COM NANOTUBOS DE CARBONO

Pedro de Almeida Carísio

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho

Oscar Aurelio Mendoza Reales

Eduardo de Moraes Rego Fairbairn

Rio de Janeiro

Julho de 2022

INFLUÊNCIA DA UMIDADE NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE PASTAS DE
CIMENTO AUTOMONITORANTES COM NANOTUBOS DE CARBONO

Pedro de Almeida Carísio

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA
DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA EM ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho
Oscar Aurélio Mendoza Reales
Eduardo de Moraes Rego Fairbairn

Aprovada por: Prof. Romildo Dias Toledo Filho
Prof. Oscar Aurélio Mendoza Reales
Prof. Eduardo de Moraes Rego Fairbairn
Prof. Eduardo de Miranda Batista
Prof. Carlos Fernando Teodósio Soares
Dr. Emílio César Cavalcante Melo da Silva
Prof. Philippe Jean Paul Gleize

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JULHO DE 2022

Carísio, Pedro de Almeida

Influência da umidade nas propriedades elétricas de pastas de cimento automonitorantes com nanotubos de carbono/ Pedro de Almeida Carísio – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2022.

XXV, 154 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho

Oscar Aurelio Mendoza Reales

Eduardo de Moraes Rego Fairbairn

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2022.

Referências Bibliográficas: p. 137-154.

1. Pastas de cimento automonitorantes. 2. Umidade interna. 3. Nanotubos de carbono. I. Toledo Filho, Romildo Dias *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

Aos meus pais, Bruno e Lúcia
Aos meus irmãos, Thiago e Letícia
Aos meus avós Abner (*in memoriam*), Célia e Fátima

Agradecimentos

Pensar em como cheguei a este momento faz passar um grande filme em minha cabeça. Também faz eu me lembrar de que tudo o que sou hoje foi construído ao longo de um processo de 31 anos, com a participação e colaboração de muitos e, por tudo isso, tenho enorme gratidão. Em primeiro lugar, sou muito grato a Deus pela oportunidade de chegar até aqui, sendo cuidado por Ele nos mínimos detalhes. Sem Ele, nada disso seria possível.

Aos meus pais, o meu mais sincero obrigado por acreditarem em mim. Ainda me lembro do momento em que recebi a aprovação no processo seletivo para o doutorado e eles me incentivaram de todas as maneiras a prosseguir. Sempre fizeram de tudo para que não faltasse nada em minha vida, principalmente educação de qualidade. Mesmo de longe, os seus incentivos, orações, amor, cuidado e alegria me alcançam. Eu não poderia deixar de falar sobre os meus irmãos, Thiago e Letícia, pois somos um trio, não é mesmo? Obrigado a vocês por todo o incentivo, companheirismo e fé que têm em mim. Carrego vocês por onde vou. Vocês são minha base. Obrigado, minha família.

Aos meus avós Abner (*in memoriam*), Célia e Fátima. Sem dúvida, vocês me inspiram a buscar ser alguém melhor. Gostaria muito que o vovô Biner estivesse aqui para ver este trabalho sendo concluído pois ele é parte fundamental disso. A saudade é imensa, mas sou grato por todo o aprendizado e amor recebido ao longo de minha vida. À toda a minha família, primos e tios, principalmente os que fazem parte do meu cotidiano e estão sempre próximos, como Nikolas e Nath, Yuri e tia Marina, tio Emerson e toda a sua família. Obrigado por estarem sempre presentes.

Aos amigos de Uberlândia e Araguari que sempre estão torcendo por mim. Mesmo geograficamente distantes, suas orações e mensagens sempre me alegram. Obrigado por permanecerem.

Aos amigos da 315 Engenharia que, desde a graduação, têm sido fonte de companheirismo nessa vida de engenharia (e até em alguns investimentos errados). Obrigado pelos memes, piadas e assuntos diversos que alegram o dia corrido do trabalho.

Viver no Rio de Janeiro nem sempre é uma tarefa fácil, mas Deus, em Sua infinita bondade, se encarregou de me enviar anjos para que a vida ficasse mais leve. Agradeço imensamente a Deus pela vida de vocês. À minha namorada, Hanna, que tem me dado todo o suporte emocional, companheirismo, forças e ajudado a manter a minha mente equilibrada em meio a tanto trabalho.

Às famílias que fiz através de dois irmãos, Tayzer e Vini, muito obrigado. Em especial ao Vini, pela grande parceria durante a pandemia. À dona Lúcia minha imensa gratidão (e ao Bethovinho, claro) por tudo o que fez por mim. Aos que me adotaram como família: Bia, Vitor, Bruna, Hud, Yasmim e Isabella. Ao Marcelo, nos tempos de Morada da Ilha. Também agradeço ao Adolfo e Carol, os primeiros amigos que fiz nesta cidade. Foram muitas promessas e poucas trilhas (da minha parte, claro), mas agradeço pelo acolhimento.

Ao grupo dos Insuloucos: Carlos, Dean, Joãozinho, Lira, Relvas e Vini. As resenhas foram históricas.

Agradeço à atlética do NUMATS: Amandinha, Bruno, Fabrício, Giuseppe, Mônica, Nathalia (agregada) e Renata. As noites de sextas-feiras nunca mais foram as mesmas, e contribuíram para manter a sanidade. Aqui considero também os amigos que fiz: Alex, Amandona, Ana, Tâmara, Thalita, Walter e Werley. Foram muitos finais de semana pelo Rio adentro!

À todo grupo de trabalho do NUMATS. Obrigado a todos que colaboraram no dia-a-dia do trabalho, diretamente ou indiretamente envolvidos. Os colegas de doutorado, mestrado, ICs, pós-doc e técnicos, obrigado pelas conversas, sextas do concreto, contribuições e entre tantas outras coisas. Não vou citar nomes específicos, pois todos fizeram parte de alguma forma. Mas, preciso ser muito justo e ressaltar que o grupo de pesquisa de compósitos automonitorantes foi diretamente colaborador deste trabalho: Thaís, Nina, Adriana e Bruno, vocês somaram muito nestes últimos anos e sou muito grato a vocês. Dentre o corpo técnico-administrativo, ressalto Hidékel (in memoriam) e Lincoln (in memoriam), que atuaram diretamente no trabalho, me instruindo. Sem eles, eu não entenderia partes complexas do que eu faço hoje. Fica aqui registrada a minha homenagem.

Agradeço aos meus orientadores e Professores Romildo Toledo e Eduardo Fairbairn, por abrirem as portas da COPPE para mim, por todo apoio, ensinamentos, orientações, críticas e sugestões. Em especial, agradeço ao Professor Oscar Reales, por todo auxílio e proximidade no

desenvolvimento deste trabalho, também com orientação, ensinamentos, críticas, sugestões. Obrigado por topar este desafio.

Agradeço a todo suporte prestado pelo Programa de Engenharia Civil da COPPE, do corpo de técnicos ao corpo acadêmico.

Aos membros da banca avaliadora, os Professores Carlos Teodósio, Eduardo Batista, Philippe Gleize e o Dr. Emílio Silva, meus sinceros agradecimentos pela disponibilidade em participar da banca de avaliação e pelas contribuições para a versão final deste documento.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Furnas Centrais elétricas S/A, que proporcionaram bolsas de estudos durante a realização desta pesquisa.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

INFLUÊNCIA DA UMIDADE NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE PASTAS DE CIMENTO AUTOMONITORANTES COM NANOTUBOS DE CARBONO

Pedro de Almeida Carísio

Julho/2022

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho

Oscar Aurelio Mendoza Reales

Eduardo de Moraes Rego Fairbairn

Programa: Engenharia Civil

Este trabalho teve como objetivo fabricar uma pasta de cimento automonitorante com nanotubos de carbono (NTC) e avaliar a influência da presença de água nos poros da matriz nas propriedades elétricas do compósito. Avaliou-se a atuação de 4 superplastificantes (SP) como agentes de dispersão de NTC em meio aquoso por meio de espectroscopia UV-Vis, potencial ζ , espectroscopia Raman e resistividade elétrica. A partir de ensaios de estabilidade e calorimetria isotérmica, estudou-se a relação NTC:SP mais adequada para fabricar as pastas e caracterizá-las quanto à capacidade de automonitoramento. Por fim, verificou-se a influência da água nos poros do compósito automonitorante com diferentes teores de NTC, por medições de resistividade elétrica, tempo de eletrificação e testes de automonitoramento. Os resultados mostraram que os SP de base química de naftalenos exibiram o melhor desempenho na dispersão de NTC em meio aquoso, sendo melhor utilizados na relação NTC:SP 1:1 (em massa). Os compósitos automonitorantes produzidos com esta dispersão de NTC apresentaram sensibilidade aos deslocamentos impostos pelas solicitações mecânicas, demonstrando potencial aplicação como sensores de deformação. Foi encontrado que a presença de água nos poros da matriz diminuiu a resistividade elétrica e a sensibilidade à ruptura, assim como aumentou o tempo de eletrificação e a sensibilidade à tensão mecânica das pastas automonitorantes com teores de NTC abaixo do limiar de condutividade. Foi concluído que, para eliminar os efeitos causados pela presença de água, o teor de NTC adotado deve ser escolhido acima do limiar de condutividade.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

INFLUENCE OF MOISTURE ON ELECTRICAL PROPERTIES OF SELF-SENSING
CEMENT PASTES WITH CARBON NANOTUBES

Pedro de Almeida Carísio

July/2022

Advisors: Romildo Dias Toledo Filho

Oscar Aurelio Mendoza Reales

Eduardo de Moraes Rego Fairbairn

Department: Civil Engineering

This work aimed to manufacture a self-sensing cement paste with carbon nanotubes (CNT) and to evaluate the influence on the electrical properties of the composite due to the presence of water in the pores. The performance of 4 superplasticizers (SP) as CNT dispersion agents in aqueous media was evaluated using UV-Vis spectroscopy, ζ -potential, Raman spectroscopy and electrical resistivity. From stability and isothermal calorimetry tests, the most adequate CNT:SP ratio was studied to manufacture the pastes and characterize them in terms of self-sensing response. Finally, the influence of water in the pores of the self-sensing composite with different CNT contents was verified by electrical resistivity measurements, electrification time and self-sensing tests. Results showed that the chemically based naphthalene SP exhibited the best performance in the dispersion of CNT in aqueous media, being better used in the CNT:SP 1:1 ratio (by mass). The self-monitoring composites manufactured showed sensitivity to the displacements imposed by mechanical stress, demonstrating potential application as displacement sensors. It was found that the presence of water in the pores of the matrix decreased the electrical resistivity and sensitivity to rupture, as well as increased the electrification time and the sensitivity to mechanical stress of self-sensing pastes with CNT contents below the conductivity threshold. It was concluded that to eliminate the effects caused by the presence of water, the CNT content adopted must be chosen above the conductivity threshold.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Justificativa	3
1.2	Estrutura do trabalho	4
2	A dispersão de nanotubos de carbono em meio aquoso	6
2.1	Nanotubos de carbono.....	6
2.2	Dispersão.....	9
2.3	Caracterização da dispersão	16
2.3.1	Espectrofotometria UV-Vis.....	16
2.3.2	potencial zeta (ζ)	19
2.3.3	Espalhamento de luz dinâmico.....	22
2.4	Integridade dos nanotubos de carbono	25
3	Compósitos cimentícios automonitorantes.....	30
3.1	Composição do concreto automonitorante	31
3.1.1	Fibras de carbono	32
3.1.2	Grafeno.....	33
3.1.3	Grafite	34
3.1.4	Negro de fumo.....	36
3.1.5	Nanotubos de carbono	37
3.2	A condutividade elétrica no compósito.....	37
3.3	Percolação elétrica.....	39
3.4	Adições de fíleres condutores	42
3.5	Mecanismos do automonitoramento	44
3.6	Configuração dos eletrodos	47
3.7	Outros fenômenos captados pelo automonitoramento	49
4	Problema de pesquisa	52
4.1	Síntese da revisão de literatura.....	52
4.2	Conclusões da revisão de literatura	53
4.3	Definição do problema	54
4.4	Questão da pesquisa	54
4.5	Hipótese.....	54
4.6	Objetivos	55
4.6.1	Objetivo Geral	55
4.6.2	Objetivos específicos.....	55
4.7	Alcance.....	55

5	Metodologia geral	56
5.1	Fase 1: Dispersão de NTC com diferentes tipos de SP como agente de dispersão para materiais cimentícios automonitorantes	56
5.2	Fase 2: Fabricação de uma pasta de cimento automonitorante	57
5.3	Fase 3: Efeito da umidade na resistividade elétrica e no comportamento automonitorante de uma pasta de cimento	57
6	Fase 1: Dispersão de NTC com diferentes tipos de SP como agente de dispersão para materiais cimentícios automonitorantes.....	59
6.1	Materiais e suas caracterizações.....	59
6.2	Metodologia	60
6.2.1	Dispersão dos NTC em meio aquoso usando ultrassom	61
6.2.2	Fabricação de pastas automonitorantes e caracterização elétrica.....	61
6.3	Resultados	63
6.3.1	Caracterização dos materiais	64
6.3.2	Dispersão de NTC em água usando SP e ultrassom.....	65
6.3.3	Variação da relação NTC:SP para os SPs B e D.....	67
6.3.4	Variação da relação NTC:SP para os SPs A e C.....	68
6.3.5	Resistividade elétrica das pastas cimentícias automonitorantes.....	69
6.4	Discussões gerais.....	72
6.5	Conclusões	73
7	Fase 2: Fabricação de uma pasta de cimento automonitorante	74
7.1	Materiais.....	74
7.2	Metodologia	75
7.2.1	Teor de sólidos dos SPs.....	75
7.2.2	Preparo das soluções dispersas NTC:SP	75
7.2.3	Influência das soluções NTC:SP na cinética de hidratação do cimento.....	77
7.2.4	Preparação e moldagem das pastas automonitorantes.....	79
7.2.5	Caracterização elétrica das pastas automonitorantes.....	80
7.2.6	Caracterização eletromecânica das pastas sensoras	81
7.3	Resultados	85
7.3.1	Escolha do SP mais eficiente.....	85
7.3.2	Estabilidade da pasta com NTC:SP 1:2.....	87
7.3.3	Estudo da relação NTC:SP	88
7.3.4	Influência da solução NTC:SP concentrada na hidratação e estabilidade das pastas automonitorantes	90
7.3.5	Caracterização elétrica	94
7.3.6	Ensaio de automonitoramento	99
7.4	Discussões gerais.....	109

7.5	Conclusões	111
8	Fase 3: Efeito da umidade na resistividade elétrica e no comportamento automonitorante de uma pasta de cimento	112
8.1	Materiais e métodos	112
8.1.1	Materiais.....	113
8.1.2	Caracterização dos materiais	113
8.1.3	Fabricação da solução dispersa de NTC e caracterização da dispersão	113
8.1.4	Fabricação das pastas de cimento com NTC.....	114
8.1.5	Medidas de resistividade elétrica durante o processo de secagem	115
8.1.6	Medidas de resistividade elétrica durante o processo de molhagem	116
8.1.7	Elettrificação	117
8.1.8	Testes de automonitoramento.....	118
8.2	Resultados	119
8.2.1	Caracterização dos materiais	119
8.2.2	Evolução da resistividade elétrica durante o processo de secagem.....	121
8.2.3	Evolução da resistividade elétrica durante o processo de molhagem.....	122
8.2.4	Influência da umidade no limiar de percolação.....	124
8.2.5	Influência da umidade durante o processo de eletrificação	125
8.2.6	Influência da umidade durante o teste de automonitoramento	127
8.3	Discussões gerais.....	129
8.4	Conclusão.....	131
9	Considerações finais.....	132
10	Conclusões	135
	Publicações obtidas a partir deste trabalho	136
	Referências Bibliográficas	137

Lista de Figuras

Figura 1 – Modelo estrutural dos nanotubos de carbono. (a) NTCPS e (b) NTCPM.	6
Figura 2 – Representação do vetor quiral e seu ângulo.	7
Figura 3 – Desenho esquemático da quiralidade dos nanotubos de carbono. (a) “zig-zag”, (b) “armchair” e (c) tubo quiral.	8
Figura 4 – Microscopias eletrônicas de aglomerados de NTC. (a) MET de NTCPS aglomerados e (b) MEV de emaranhados de NTCPM.	9
Figura 5 – Representação esquemática dos mecanismos de atuação dos surfactantes na dispersão dos NTC. (a) Vistas lateral e transversal do NTC encapsulado em uma micela cilíndrica, (b) adsorção hemimicelar das moléculas do surfactante em um NTC e (c) adsorção aleatória das moléculas de surfactantes em um NTC.	11
Figura 6 – Nanotubo de carbono individual envolto por polímero.	12
Figura 7 – Homogeneizador de alta pressão com válvulas de fluxo axial.	13
Figura 8 - Representação esquemática e MET da sintetização de nanofibras e nanotubos de carbono na superfície dos grãos de cimento. (a) Grão de cimento sem adições, (b) grão de cimento com NTC e (c) compósito.....	14
Figura 9 – Modelo proposto de “unzippering”. Em (a) são mostrados os aglomerados de NTC (i), a criação dos espaços por sonicação (ii), posterior adsorção do surfactante nos NTC (iii), e finalizando com um NTC isolado no fim do processo (iv); em (b) MET de alta resolução captando a ação da GA em um NTCPS (barra de escala de 10 nm) (i) e Crio-ME imagem da ação de uma GA em um NTCPS (com barra de escala de 100nm) (ii), onde as setas mostram o local da bifurcação.....	15
Figura 10 – Espectrofotometria UV-Vis. (a) Representação esquemática do aparato e (b) demonstração das perdas por reflexões e espalhamento devido a cubeta e ao solvente.	17
Figura 11 – Exemplo das bandas de absorção óptica dos NTC obtidas pelo espectro na região do UV-Vis, evidenciando o π -plasmon e as transições eletrônicas.	18
Figura 12 – Diferenças na coloração das diluições contendo nanotubos de carbono dispersos com diferentes energias de sonicação.....	19

Figura 13 – Considerações da caracterização do potencial zeta. (a) Representação simplificada da teoria DVLO, e (b) regiões de potenciais elétricos na superfície de uma partícula genérica.	20
Figura 14 – Arranjo óptico de um instrumento típico de Espalhamento de luz eletroforética.	22
Figura 15 – Instrumento típico do espalhamento dinâmico de luz (DLS).....	23
Figura 16 – Esquema de experimento DLS e a definição do vetor q	24
Figura 17 – Espectroscopia Raman. (a) Desenho esquemático dos mecanismos utilizados para a obtenção dos espectros e (b) explicação física dos movimentos dos fótons.	26
Figura 18 – Espectros Raman com bandas típicas de diferentes tipos de nanocarbonos sp^2 . ..	27
Figura 19 - Estrutura do compósito de auto monitoramento.	31
Figura 20 –Folha de grafeno e a formação de outros materiais a partir dela, como os fulerenos, os nanotubos de carbono e o grafite.	33
Figura 21 – Organização estrutural do grafite	35
Figura 22 – Modelo estrutural do negro de fumo. (a) Cristalito típico em negro de fumo, com distância interplanar de 0,35 nm; e, (b) perspectiva dos arranjos de cristalitos em uma partícula de negro de fumo.	36
Figura 23 – Descrição esquemática das formas de condutividade elétrica por nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM).	38
Figura 24 – Diagrama ilustrativo do caminho de tunelamento de elétrons em um nanocompósito.....	38
Figura 25 – Curva típica de compósitos cimentícios com fíleres condutores.	40
Figura 26 – Estudo do teor de percolação de grafite por espectroscopia de impedância elétrica. (a) gráfico de Nyquist dos teores de 2 a 5% de grafite, (b) gráfico de Nyquist dos teores de 6 a 10% de grafite e (c) curva de condutividade em função do teor de grafite.....	42
Figura 27 - Três formas de misturar os componentes do concreto automonitorante.	43
Figura 28 - Modelo esquemático do circuito elétrico dos compósitos automonitorantes: (a,b) sem carregamento (c,d) com carregamento.....	45
Figura 29 – Comparação de deformações medidas por <i>strain gauge</i> e FCR em um concreto automonitorante reforçado com fibras de carbono.	46
Figura 30 - Exemplo de um compósito de matriz cimentícia automonitorante com eletrodos embebidos, em perspectiva e vista frontal.....	48
Figura 31 – Configuração dos eletrodos e suas formas de fixação mais comuns. (a,b) eletrodos aderidos na superfície dos concretos; (c-f) sensores embebidos na matriz cimentícia	49

Figura 32 – Esquema de divisão das fases de desenvolvimento da tese.	56
Figura 33 – (a) Pasta de cimento automonitorante (b) circuito elétrico adotado para as medições de resistividade elétrica.	63
Figura 34 – Espectros de FTIR dos superplastificantes A, B, C e D.....	64
Figura 35 – (a) Espectro Raman e (b) microscopia eletrônica de transmissão do NTC prístino.	65
Figura 36 – (a) Espectro de absorbância UV-Vis e (b) valores de potencial ζ das diferentes dispersões de NTC em água com 0,25% de NTC e 1,00% de todos os SP estudados.....	66
Figura 37 – Taxas de I_G/I_D obtidos da espectroscopia Raman para todas as dispersões de NTC estudadas.....	67
Figura 38 – (a) Espectro de absorbância UV-Vis e (b) valores de potencial ζ das dispersões de NTC em água com 0,40% e 0,80% de NTC e 1,60% de SP B e D.	68
Figura 39 – (a) Espectro de absorbância UV-Vis e (b) valores de potencial ζ das dispersões de NTC em água com diferentes concentrações de NTC e SP A e C.	69
Figura 40 – Valores típicos de resistividade elétrica no tempo, obtido para compósitos cimentícios.....	70
Figura 41 – Curvas de evolução da resistência elétrica no tempo 4 a 20 min de aplicação de uma tensão elétrica constante, apresentadas como a fração inicial da resistência (R/R_0) para pastas de cimento com 0,40% de NTC. (a) SP A, (b) SP B, (c) SP C e (d) SP D.....	71
Figura 42 – Resultados de resistividade elétrica para pastas de cimento com NTC, em condições parcialmente secas (Boxplots apresentando percentis de 25%, 50% e 75%, as barras mostrando o desvio padrão, e símbolos sólidos os valores discrepantes).	72
Figura 43 – Pastas de cimento com NTC curadas e com eletrodos colados.	79
Figura 44 – Medidas de resistência elétrica. (a) circuito elétrico e (b) instrumentação experimental.	80
Figura 45 – Ilustração da geometria da pasta de cimento automonitorante e das distâncias entre os eletrodos.....	82
Figura 46 – Pastas de cimento automonitorante posicionadas para os testes.....	83
Figura 47 – Gráficos de absorbância UV-Vis para cada dispersão de 0,25% de NTC a partir de dispersantes (SP) diferentes, por energia de sonicação. (a) MRB1000, (b) DRC19, (c) DRC100, (d) ECN1430 e (e) HT430.	86
Figura 48 – Valores de absorbância das soluções dispersas com diferentes SPs por energia de sonicação acumulada, em relação à quantidade de NTC.....	87

Figura 49 – Rebaixamentos da pasta de cimento com diversos teores de NTC, usando NTC disperso com relação NTC:SP 1:2. (a) valores dos rebaixamentos e (b) imagens das amostras.	87
Figura 50 – Curvas de absorvância das dispersões de NTC em meio aquoso, por grau de energia, na concentração de 0,25% de NTC e diferentes relações NTC:SP. (a) relação 1:2, (b) relação 1:1 e (c) relação 1:0,5.	88
Figura 51 – Curvas de absorvância das dispersões de NTC em meio aquoso, por grau de sonicação, na concentração de 2,00% de NTC e diferentes relações NTC:SP. (a) relação 1:2, (b) relação 1:1 e (c) relação 1:0,5.	89
Figura 52 – Calorimetria isotérmica das pastas de cimento produzidas considerando as relações de 0:2,1:2 e 1:1 de NTC:SP. (a) fluxo de calor de pastas sem NTC, (b) calor acumulado de pastas sem NTC, (c) fluxo de calor de pastas com NTC:SP 1:2, (d) calor acumulado de pastas com NTC:SP 1:2, (e) fluxo de calor de pastas com NTC:SP 1:1 e (f) calor acumulado de pastas com NTC:SP 1:1.....	91
Figura 53 – Calorimetria isotérmica das pastas de cimento produzidas considerando a relação de 1:1 de NTC:SP e adições de 10% de MS e 0,10% de VMA. (a) fluxo de calor de pastas com 10% de MS, (b) calor acumulado de pastas com 10% de MS, (c) fluxo de calor de pastas com 0,10% de VMA, (d) calor acumulado de pastas com 0,10% de VMA, (e) fluxo de calor de pastas com 10% de MS e 0,10% de VMA e (f) calor acumulado de pastas com 10% de MS e 0,10% de VMA.	93
Figura 54 – Propriedades elétricas das pastas de cimento, em relação ao teor de NTC adicionado.(a) resistividade elétrica e (b) condutividade elétrica.	96
Figura 55 – Curvas de condutividade elétrica das pastas de cimento por teor de NTC.(a) modelo “Dose-response” gerado e (b) modelo “Dose-response” aplicado.....	96
Figura 56 – Determinação dos expoentes críticos usando o modelo matemático da teoria da percolação, variando o teor crítico de fíler adicionado.	97
Figura 57 – Valores de absorvância das soluções dispersas com diferentes SPs por energia de sonicação acumulada, em relação à quantidade de NTC.....	98
Figura 58 – Respostas geradas no ensaio de automonitoramento da pasta de cimento CP13. (a) Tensões de compressão, (b) deslocamento, (c) FCR4 e (d) FCR2.....	100
Figura 59 – Respostas geradas no ensaio de automonitoramento da pasta de cimento CP14. (a) Tensões de compressão, (b) deslocamento, (c) FCR4 e (d) FCR2.....	104

Figura 60 – Curvas de FCR4 em relação ao deslocamento do CP13 e do CP14. (a-b) todos os trechos ensaiados, e (c-d) trechos de A a C.	107
Figura 61 – Curvas de calibração do deslocamento em função do FCR4 (a) CP13 e (b) CP14.	108
Figura 62 – Amostra de PCA com placas de cobre fixadas.	115
Figura 63 – Medida de resistência elétrica individual para amostras submetidas ao processo de secagem. (a) Circuito elétrico e (b) instrumentação experimental.	116
Figura 64 – Medidas de resistência elétrica simultânea para amostras submetidas ao processo de molhagem. (a) Circuito elétrico e (b) instrumentação experimental.	117
Figura 65 – Instrumentação para o automonitoramento das PCA.	119
Figura 66 – Curvas de absorbância após os ciclos de sonicação 2 e 20 da dispersão de 2.00% de NTC.	120
Figura 67– Perda de massa média ao longo do tempo, das amostras de PCA.	121
Figura 68 – Curvas de resistividade elétrica das amostras de PCA durante o processo de secagem.	122
Figura 69 – Ganho de massa médio ao longo do tempo das amostras de PCA.	123
Figura 70 – Curvas de resistividade elétrica para as amostras de PCA durante o processo de molhagem.	123
Figura 71 – Curvas de condutividade elétrica das amostras de PCA nos processos de (a) secagem e (b) molhagem.	124
Figura 72 – Curvas de eletrificação das amostras de PCA durante o processo de molhagem. (a) referência; (b) 0,25%NTC; (c) 0,50% NTC; (d) 0,75% NTC e (e) 1,00% NTC.	126
Figura 73 – Resultados de automonitoramento. (a) referência seca (b) referência úmida, (c) 0.25% NTC seca, (d) 0.25% NTC úmida, (e) 0.50% NTC seca, (f) 0.50% NTC úmida, (g) 0.75% NTC seca, (h) 0.75% NTC úmida, (i) 1.00% NTC seca e (j) 1.00% NTC úmida. As linhas pontilhadas corresponde às tensões de compressão das amostras e as linhas contínuas aos valores de FCR.	128
Figura 74 – Desenho esquemático da condutividade elétrica de acordo com a concentração de NTC e a água presente nos poros da matriz cimentícia.	130

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades dos nanotubos de carbono.....	9
Tabela 2 - Nomenclatura adotada para os SPs e seus teores de sólidos.	60
Tabela 3 – Proporções em massa de NTC e energia total de sonicação adotada para cada dispersão de NTC.	61
Tabela 4 – Proporções em massa das misturas adotadas para as medições das resistividades elétricas.....	62
Tabela 5 – Proporções de NTC e energia total de sonicação adotada para cada dispersão de NTC, usando os SPs B e D.....	67
Tabela 6 – Proporções de NTC e energia total de sonicação adotada para cada dispersão de NTC, usando os SPs A e C.....	68
Tabela 7 – Nomenclaturas e códigos adotados para os SPs.	75
Tabela 8 – Quantitativo de misturas por traços adotados no ensaio de calorimetria isotérmica, em gramas.....	78
Tabela 9 – Regimes de carga e de tensões de compressão utilizados nos ensaios de automonitoramento das pastas de cimento.	83
Tabela 10 – Teor de sólidos dos SPs por códigos.	85
Tabela 11 – Caracterização elétrica média das pastas de cimento por teor de NTC.....	95
Tabela 12 – Valores médios aquisitados nos ensaios de automonitoramento do CP13. (CV: coeficiente de variação).....	101
Tabela 13 – Valores médios de sensibilidade à tensão de compressão e deslocamentos do CP13. (CV: coeficiente de variação).....	103
Tabela 14 – Valores médios aquisitados nos ensaios de automonitoramento do CP14. (CV: coeficiente de variação).....	105
Tabela 15 – Valores médios de sensibilidade à tensão de compressão e deslocamentos do CP14. (CV: coeficiente de variação).....	106
Tabela 16 – Resumo de dosagem em valores percentuais de massa das PCA.....	114
Tabela 17 – Composições químicas do cimento, MS e do NTC.....	120

Lista de abreviaturas e siglas

0D	zero dimensões
1D	uma dimensão
2D	duas dimensões
3D	três dimensões
a/c	relação água/cimento
CV	coeficiente de variação
Crio-ME	microscopia eletrônica criogênica
C-S-H	silicato de cálcio hidratado
D	bandas de desordem
DE	desordem das estruturas
drc100	daracem 100
drc19	daracem 19
DLVO	Deryagin, Landau, Verwey e Overbeek
ecn1430	eucon 1430
f_1	limiar de percolação
f_2	limiar de condutividade
FC	fibra de carbono
FTIR	espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

G	grafite
G'	banda G'
GA	goma arábica
GFN	grafeno
GNP	nanoplaquetas de grafeno
GO	óxido de grafeno
htc430	hormitec SP430
MC	metilcelulose
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MEVT	microscópio eletrônico de varredura por transmissão
mrb1000	master rheobuilder 1000
NF	negro de fumo
NFC	nanofibras de carbono
NTC	nanotubos de carbono
NTC:SP	relação nanotubos de carbono e superplastificante
NTCPM	nanotubos de carbono de paredes múltiplas
NTCPS	nanotubos de carbono de paredes simples
RBM	<i>radial breathing mode</i>
SDBS	dodecilbenzeno sulfonato de sódio
SDS	dodecil sulfato de sódio
SP	superplastificante

UV-Vis range ultravioleta-visível

VMA agente modificador de viscosidade

Lista de Símbolos

A	área da seção transversal
a_1	vetor unitário
a_2	vetor unitário
c	concentração da solução
$C=O$	grupamento carbonila
C_0	capacitância elétrica inicial
CE	condutividade elétrica do compósito
CE_0	condutividade elétrica do fíler condutor
CH	ligação carbono-hidrogênio
C_h	vetor quiral
$CH(O)CH$	éter
$COOH$	grupo carboxílico
D_T	coeficiente da difusão translacional da partícula
ε	deformação axial
ϕ	diâmetro
$F(\kappa a)$	função de Henry
FCR	mudança fracional de resistência
FCR_4	mudança fracional de resistência para 4 eletrodos
FCR_2	mudança fracional de resistência para 2 eletrodos

ϕ_{crit}	concentração crítica de fíler condutor
ϕ_f	concentração de fíler condutor
G	fator de calibração - <i>gauge factor</i>
$g^{(1)}(\tau)$	função normalizada de primeira ordem da autocorrelação temporal do campo elétrico espalhado
$G^{(2)}(\tau)$	autocorrelação temporal da luz espalhada
$g^{(2)}(\tau)$	função normalizada de segunda ordem da autocorrelação temporal da intensidade da luz espalhada
g/cm ³	unidade de densidade
GPa	gigapascal
h	constante de plank
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
HNO ₃	ácido nítrico
i	corrente elétrica
I	intensidade da luz após incidir sobre uma amostra
I_0	intensidade da luz antes de incidir sobre uma amostra
$I_0(t)$	corrente elétrica permeando o circuito no tempo
I_G/I_D	densidade de defeitos estruturais
j	estado virtual de energia
k_b	constante de Boltzmann
l	distância entre dois pontos
m	índice
m ² /g	unidade de área de superfície específica

μm	micrômetros
mm	milímetros
mV	milivolts
n	índice
n	índice de refração do meio
nm	nanômetros
OH	grupo hidroxila
p	expoente crítico
θ	ângulo quiral / ângulo de espalhamento
q	comprimento do vetor do espalhamento
R	resistência elétrica
R_0	resistência elétrica inicial
R_C	resistência elétrica dos cabos, eletrodos e amostras
R_h	raio hidráulico
$r_{i/0}$	relação para averiguação da eletrificação
s	sensibilidade
S/cm	unidade de condutividade elétrica
sin	seno, função trigonométrica de um ângulo
sp^2	ligação química do carbono (hibridização)
sp^3	ligação química do carbono (hibridização)
T	temperatura absoluta
t	tempo

TPa	terapascal
U	tensão elétrica
U_E	mobilidade elétrica
V	diferença de potencial elétrico
W/m.k	unidade de condutividade térmica
ζ	letra grega referente ao ensaio potencial zeta
δ	deslocamento
Δd	deslocamento
Δf	variação da frequência da luz espalhada
ΔR	variação da resistência elétrica
Δt	intervalo de tempo
ε	constante de proporcionalidade / constante dielétrica
η	viscosidade do fluido
λ	comprimento de onda
ν	estado vibracional
π	ligação do tipo pi
ρ	resistividade elétrica
σ_c	tensão mecânica de compressão
$\Omega.cm$	unidade de medida de resistividade elétrica

1 Introdução

Os materiais inteligentes são aqueles que apresentam alguma variação em uma de suas propriedades devido a um estímulo externo. Esses estímulos podem ocorrer através de variação de umidade, pressão, deslocamentos, eletricidade, luz e etc., como é o que acontece no caso dos materiais piezoelétricos e as ligas com memória de forma (*Shape memory alloy*, do inglês). Os piezoelétricos são aqueles que geram uma tensão elétrica ao sofrerem deformações mecânicas, ou de forma contrária, podem experimentar deformações mecânicas a partir de tensões elétricas fornecidas a eles. Já as ligas de memórias de forma, após sofrerem deformação, recuperam o seu formato original sendo aquecidas.

Os materiais cimentícios inteligentes também integram essa categoria de materiais. A adição de certos materiais em matrizes cimentícias proporcionam novas características intrínsecas ao compósito. Como exemplo, os concretos que se comportam como sensores, os que podem preencher suas próprias fissuras, os que são capazes de armazenar energia, e várias outras possibilidades. Como compósitos inteligentes exemplificam-se os autocicatrizantes (*self-healing*, do inglês), eletrotérmicos (*self-heating*, do inglês), autolimpantes (*self-cleaning*, do inglês), automonitorantes (*self-sensing*, do inglês) e outros.

Os concretos autocicatrizantes funcionam pela atuação de agentes cicatrizantes, reparando as fissuras por meio de: (a) produção de carbonato de cálcio ou hidróxido de cálcio, (b) bloqueio físico das fissuras por impurezas na água e partículas de concreto solta durante a formação da fissura, (c) hidratação tardia dos materiais cimentícios não hidratados e, (d) crescimento do C-S-H nos flancos da fissura (WU; JOHANNESSON; GEIKER, 2012).

Os concretos eletrotérmicos fazem o uso do efeito Joule, o qual converte a energia elétrica em calor. São usados em locais sujeitos a temperaturas muito baixas, em aplicações onde se deseja impedir a formação de gelo ou facilitar o degelo de elementos já congelados. Calçadas, rodovias e pistas de pouso em aeroportos são os principais alvos de aplicação desse compósito (HAN *et al.*, 2015b).

Concretos autolimpantes são assim chamados, por possuírem características de hidrofobicidade e fotocatálise (HAN *et al.*, 2015b). As estruturas com superfícies hidrofóbicas mantêm a

superfície limpa através da formação de gotículas esféricas de água que não serão absorvidas pela estrutura e, quando carregadas, removem as sujeiras da superfície. Já a fotocatalise possibilita degradar ou decompor contaminantes orgânicos, mantendo a superfície livre deles (DALAWAI *et al.*, 2020).

Os compósitos cimentícios automonitorantes, foco deste trabalho, podem ser fabricados como pastas, argamassas ou concretos, adicionando um filer condutor, como é o caso da fibra de carbono, negro de fumo, grafeno, nanotubos de carbono, fibras de aço etc. Os materiais à base de carbono têm sido os mais adotados para a aplicação neste tipo de compósito. A adição deste filer acarreta em uma diminuição na resistividade elétrica da matriz, deixando-a sensível aos fenômenos físicos que ocorrem no ambiente no qual se encontra. Dentre os vários filers condutores, os nanotubos de carbono têm apresentado o melhor comportamento.

Os compósitos cimentícios automonitorantes destacam-se por apresentarem o efeito da piezoresistividade. Ao sofrerem uma solicitação mecânica e se deformarem, suas propriedades elétricas se alteram, possibilitando correlacionar as deformações mecânicas com a resistividade elétrica do material. Em virtude disso, estudos têm sido conduzidos nas últimas décadas para compreender as variáveis e os fenômenos associados a esses mecanismos, para que este material possa ser aplicado em estruturas com a finalidade de monitorá-las.

D'Alessandro *et al.* (D'ALESSANDRO *et al.*, 2017) utilizaram compósitos à base de cimento com adições de nanotubos de carbono embutidos em uma viga de concreto armado, com a finalidade de caracterizar a capacidade de monitorar deformações e propriedades dinâmicas. Por meio dos compósitos automonitorantes os autores puderam identificar as cargas estáticas atuantes na viga, medir as deformações com precisão e identificar a frequência natural de vibração do elemento.

Em um outro estudo, conduzido por Yu (YU; KWON, 2012), pastas de cimento foram produzidas com a finalidade de estudar a detecção de veículos em rodovias pavimentadas. O compósito cimentício apresentou grande potencial de monitoramento das deformações dos pavimentos causadas pelo tráfego veicular. Estudo semelhante foi feito por Han *et al.* (HAN *et al.*, 2011), utilizando partículas de níquel em matrizes cimentícias, e o mesmo objetivo foi alcançado por esses autores.

1.1 Justificativa

No campo da engenharia civil, a área de monitoramento de estruturas tem ganhado maior importância nas últimas décadas, tanto pelo desenvolvimento de novas tecnologias, quanto pela necessidade de garantir a segurança, conforme aumentam os desafios das construções. O monitoramento da integridade das estruturas (ou SHM, do inglês, *Structural Health Monitoring*) objetiva avaliar o comportamento estrutural em tempo real, seja na fase de construção, operação ou abandono das estruturas, de modo a garantir maior segurança.

Apesar do bom comportamento dos sensores já existentes, o surgimento de materiais inteligentes tem ganhado a atenção para atuarem em conjunto, ou prioritariamente, em estruturas. Dentre eles, os materiais cimentícios automonitorantes, ou concretos automonitorantes, são capazes de identificar alterações físicas e químicas do ambiente no qual estão inseridos, sem a necessidade de algum sensor embutido ou aderido. Os referidos concretos são capazes de perceber e traduzir deformações, variações de temperatura e umidade, podendo atuar em estruturas de pontes, edifícios, túneis e barragens.

As vantagens do uso de compósitos automonitorantes em relação a outros sensores embebidos ou aderidos devem-se ao fato da matriz responder a funções tanto estruturais quanto de monitoramento, além de ser um material de alta durabilidade e baixo custo. Por ser de matriz estrutural, evita-se perda em suas propriedades mecânicas, diferente de quando os sensores são embebidos nos elementos estruturais (CHUNG; WANG, 2018). Os concretos automonitorantes representam uma inovação no campo da engenharia de civil. Sua utilização traz uma perspectiva promissora para o monitoramento de estruturas e infraestruturas, para o monitoramento de tráfego de rodovias e ainda para atuar em cidades inteligentes (D’ALESSANDRO; UBERTINI; MATERAZZI, 2016).

Dessa maneira, a utilização de um compósito automonitorante significa estar sujeito às mesmas condições da estrutura, sejam de natureza mecânica, química e/ou ambiental. Por isso, é importante considerar não só o comportamento mecânico, como também aos diversos fenômenos que estejam ocorrendo e influenciando a resposta ao automonitoramento. Condições ambientais como a umidade, por exemplo, podem afetar a resposta ao automonitoramento.

Carísio *et al.* (CARÍSIO *et al.*, 2019) estudaram variações nas umidades interna e relativa de uma pasta de cimento automonitorante e constataram que as medidas de resistência elétrica foram afetadas. Wang *et al.* (WANG; ZHAO; ZHAO, 2020) estudaram argamassas com NTC

e identificaram que o comportamento automonitorante foi afetado pela variação da umidade interna. O mesmo foi identificado por Moral *et al.* (DEL MORAL *et al.*, 2021).

Sabe-se que a umidade interna afeta o comportamento de compósitos cimentícios automonitorantes, contudo ainda são encontrados poucos estudos na literatura, principalmente sobre a avaliação da influência de diferentes teores de água presente nos poros. Em vista disso e visando a aplicabilidade desses compósitos, torna-se relevante compreender como suas propriedades elétricas serão influenciadas por diferentes quantidades de água nos poros da matriz de cimento. Destarte, objetiva-se com este trabalho fabricar pastas de cimento automonitorantes com nanotubos de carbono (NTC) e estudar os comportamentos elétrico e de automonitoramento dessas pastas, quando submetidas a diferentes teores de umidade interna e diferentes quantidades de NTC.

1.2 Estrutura do trabalho

O trabalho desenvolvido foi dividido em dez capítulos, sendo:

- Capítulo 1: faz a introdução e contextualiza os temas que foram discutidos no trabalho, apresentando a justificativa e a estrutura da tese;
- Capítulo 2: apresenta uma breve revisão sobre os nanotubos de carbono - o fíler condutor adotado para a fabricação do compósito automonitorante neste trabalho - suas principais características, as maneiras de dispersá-los em meio aquoso e as principais formas de caracterizar essa dispersão;
- Capítulo 3: descreve os principais fatores envolvidos na formação de um compósito cimentício automonitorante e a formação da rede condutora;
- Capítulo 4: sintetiza os principais achados na literatura, definindo um problema de pesquisa e os objetivos do trabalho;
- Capítulo 5: descreve as fases desenvolvidas no trabalho, apontando os focos e os principais meios utilizados para se atingir os objetivos;
- Capítulo 6: apresenta um estudo realizado para descobrir a melhor base química de superplastificantes na dispersão de NTC em meio aquoso;
- Capítulo 7: estuda a fabricação de uma pasta de cimento automonitorante, compreendendo a dispersão dos NTC, a estabilização da pasta, a escolha do teor de NTC e finalizando com o ensaio de automonitoramento da mesma;

- Capítulo 8: avalia a influência da variação da quantidade de água presente nos poros de uma pasta de cimento automonitorante de vários teores de NTC nas propriedades elétricas do compósito;
- Capítulo 9: desenvolve comentários quanto aos resultados apresentados e faz as considerações finais;
- Capítulo 10: apresenta as conclusões obtidas com o desenvolvimento da tese de doutorado.

2 A dispersão de nanotubos de carbono em meio aquoso

Os nanotubos de carbono são um dos materiais mais aplicados no automonitoramento e considerados, em comparação aos outros, como um dos que apresentam as melhores performances (PISELLO *et al.*, 2017). Por isso foram escolhidos para serem os fíleres condutores deste trabalho. Neste capítulo são apresentadas as suas principais características, formas de dispersá-los em meio aquoso e como caracterizar esta dispersão.

2.1 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) foram descobertos no ano de 1991 (IJIMA S, 1991). Os NTC são folhas de grafeno enroladas em formato de um tubo longo. Podem ser classificados em paredes simples (NTCPS) e paredes múltiplas (NTCPM), como ilustrado na Figura 1. Os de paredes simples são formados por apenas uma folha de grafeno, já os NTCPM se formam a partir de duas ou mais folhas de grafeno concêntricas. As formas básicas de se caracterizar os NTC vão levar em consideração a quantidade de paredes, o seu diâmetro, o comprimento e sua organização estrutural (MENDOZA REALES; DIAS TOLEDO FILHO, 2017).

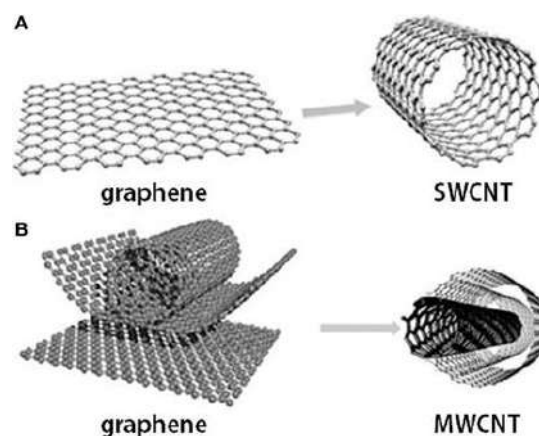


Figura 1 – Modelo estrutural dos nanotubos de carbono. (a) NTCPS e (b) NTCPM.
Fonte: (VIDU *et al.*, 2014)

Eles são caracterizados como nano, pois, uma de suas geometrias pertence à escala nano (< 100 nm). Geralmente, os NTCPS possuem diâmetros menores, variando de 0,4 a 2 nm e os NTCPM, de 5 a 100 nm, a depender do procedimento em que são sintetizados (BANDARU, 2007). Seus comprimentos podem variar de 0,5 a 500 µm (SIAHKOUHI *et al.*, 2021), chegando a razões de aspecto de 1000 ou até maiores (XIE; MAI; ZHOU, 2005).

A organização da estrutura atômica dos NTC é vista a partir da sua quiralidade, que é definida a partir do vetor ($\vec{C}_h$) e o ângulo (θ) quiral, apresentados pela Equação 1, onde n e m são os índices que indicam o número de etapas ao longo das ligações da rede hexagonal de carbono, e a_1 e a_2 são vetores unitários (THOSTENSON; REN; CHOU, 2001). A quiralidade diz sobre a direção em que a folha de grafeno está apontando.

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad 1$$

Simplificando e ignorando a lateralidade dos NTC, a quiralidade trata sobre o giro helicoidal da estrutura atômica dos NTC limitando o ângulo quiral entre 0° e 30°, formando duas estruturas específicas, a “zig-zag” e a “armchair” (QIN, 2007), ilustradas na Figura 2.

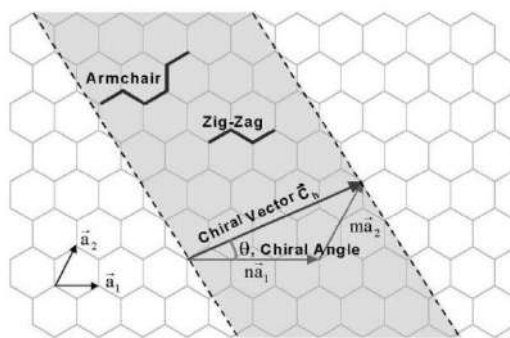


Figura 2 – Representação do vetor quiral e seu ângulo.
Fonte: (THOSTENSON; REN; CHOU, 2001)

A estrutura onde os índices quirais assumem a forma $(n,0)$, com um ângulo quiral de 0°, é chamada de “zig-zag” (Figura 3(a)). Já a que apresenta índices (n,n) e um ângulo quiral de 30°,

se chama “*armchair*” (Figura 3(b)). Para aquelas em que $n=m$ e o ângulo quiral está entre 0° e 30° , chama-se tubo quiral (Figura 3(c)) (BELIN; EPRON, 2005). Apesar da quiralidade caracterizar os NTC, ela é mais relevante para os NTCPS pois indica se os mesmos se comportam como um condutor metálico ou um semiconductor (MENDOZA REALES; DIAS TOLEDO FILHO, 2017).

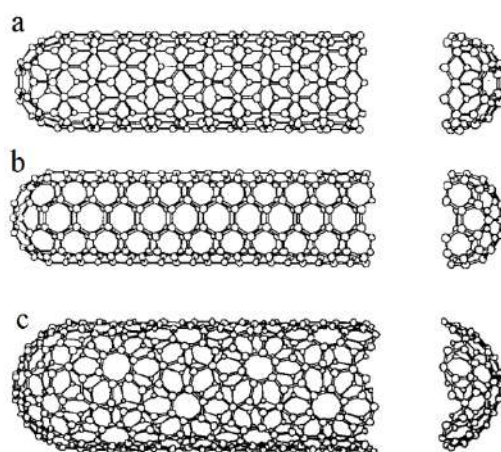


Figura 3 – Desenho esquemático da quiralidade dos nanotubos de carbono. (a) “zig-zag”, (b) “*armchair*” e (c) tubo quiral.

Fonte: (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; SAITO, 1995)

Os NTC atraíram a atenção desde o princípio por suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, magnéticas e ópticas (XIE; MAI; ZHOU, 2005). Sua resistência mecânica chega a ser 10 vezes maior do que a do aço e a condutividade térmica excede a do diamante (DE VOLDER *et al.*, 2013). Um resumo delas pode ser visto na Tabela 1. Observando as propriedades dos NTC e apesar das excelentes propriedades dos NTCPS, inclusive melhores condutores elétricos que os NTCPM (MENG *et al.*, 2012), os NTCPM são mais utilizados por serem mais fáceis e baratos de produzir do que os NTCPS (XU *et al.*, 2008).

Existem muitas formas de se produzir os NTC, dentre elas a eletrólise, pirólise, monóxido de carbono de alta pressão (RAMEZANI; DEHGHANI; SHERIF, 2022). Porém, as três principais mais utilizadas são a descarga por arco elétrico (*electric arc discharge – EAD*) (JOURNET *et al.*, 1997), ablação por laser (*laser ablation – LA*) (ZHANG; IJIMA, 1999) e deposição química na fase de vapor (*chemical vapor deposition – CVD*) (HUANG *et al.*, 1998).

Tabela 1 – Propriedades dos nanotubos de carbono.

Propriedades	NTCPS	NTCPM
Massa específica g/cm³	0,8	1,6 – 2,1
Módulo de elasticidade (TPa)	~1	~0,3 - 1
Resistência à tração (GPa)	50 - 500	10 - 150
Condutividade térmica (W/m.k)	6000	2000
Condutividade elétrica (S/cm)	10 ² – 10 ⁶	10 ⁴ – 10 ⁵
Área superficial (m²/g)	>40	
Fonte: (HAN <i>et al.</i> , 2015a; MA <i>et al.</i> , 2010; SIAHKOUHI <i>et al.</i> , 2021; XIE; MAI; ZHOU, 2005)		

2.2 Dispersão

De um modo geral, fazer o uso de nanopartículas implica no desafio de dispersá-las corretamente. Suas pequenas dimensões e grandes áreas superficiais fazem com que as mesmas se aglomerem facilmente. Nesse contexto as fibras de nanotubos de carbono apresentam dificuldades adicionais de dispersão, devido às suas propriedades eletromagnéticas, forças atrativas de van der Waals e hidrofobicidade (KONSTA-GDOUTOS *et al.*, 2017). A alta razão de aspecto também é um outro motivo (TIAN *et al.*, 2019). A Figura 4 apresenta uma microscopia eletrônica de transmissão (MET) e uma microscopia eletrônica de varredura (MEV) de NTC aglomerados, sendo a Figura 4(a) NTCPS e a Figura 4(b) NTCPM.

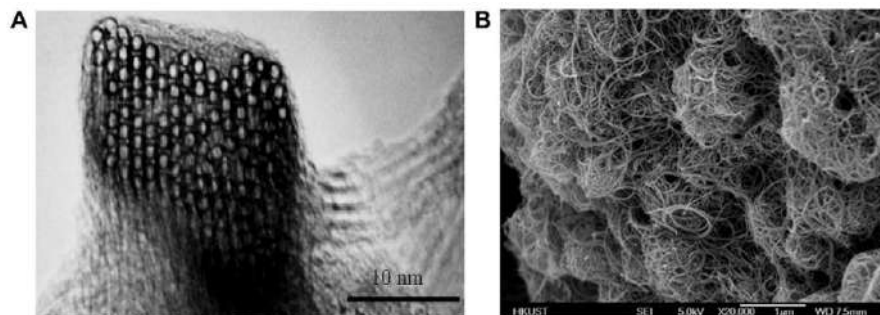


Figura 4 – Microscopias eletrônicas de aglomerados de NTC. (a) MET de NTCPS aglomerados e (b) MEV de emaranhados de NTCPM.

Fonte: (MA *et al.*, 2010)

Sabe-se pela literatura que, as melhorias nas propriedades da matriz de cimento utilizando NTC está diretamente ligada à dispersão das nanopartículas. No caso de suas propriedades mecânicas, as aglomerações de NTC formam regiões de acúmulo de partículas, criando zonas menos resistentes e impedindo que os NTC exerçam o efeito de ponte (“*bridging effect*”), isto é, transferindo os esforços mecânicos da matriz para as fibras (HAWREEN; BOGAS; DIAS, 2018). Em relação às propriedades elétricas, as aglomerações formam regiões concentradas, aumentando a distância entre as partículas condutoras, dificultando a passagem dos elétrons, tanto por contato, quanto por tunelamento, sendo necessárias maiores quantidades de adições de NTC (HAN *et al.*, 2012b). No caso do automonitoramento, as partículas aglomeradas se deformam com o carregamento mecânico não retornando à sua posição original, modificando a condução elétrica inicial (KIM; PARK; LEE, 2014).

Para evitar essas condições e modificar a dispersão dos NTC em meio aquoso, utilizam-se três principais métodos: mecânicos, físicos ou químicos, ou até mesmo uma mistura entre eles (D’ALESSANDRO *et al.*, 2021). A sonicação é um dos métodos mecânicos que tem sido utilizado para dispersar NTC. Por meio da sonicação, uma energia elétrica é convertida em ondas ultrassônicas, sendo essas ondas transmitidas por uma ponteira de titânio para a solução líquida, causando a formação e o colapso de bolhas microscópicas (YAZDANBAKHSI *et al.*, 2009). Esse fenômeno é conhecido como cavitação, no qual milhões de ondas de choque são geradas devido ao colapso das bolhas, liberando altos valores de energia e dispersando os nanomateriais na solução (PARVEEN; RANA; FANGUEIRO, 2013). A dispersão promovida apenas com o uso da sonicação é temporária, e as nanopartículas se aglomeraram novamente após um curto período de tempo (STRANO *et al.*, 2003).

O moinho de bolas também é um método mecânico utilizado para a dispersão dos NTC. Os choques entre as rígidas bolas causam uma alta pressão nas aglomerações, reduzindo-as (XIE; MAI; ZHOU, 2005). Porém, é um método muito danoso aos NTC utilizados no automonitoramento (HILDING *et al.*, 2003), pouco eficiente e indesejável.

Os métodos de dispersão físicos e químicos tratam da funcionalização da superfície dos NTC, e são divididos em não-covalentes para os físicos e covalentes para os químicos. As funcionalizações não-covalentes geralmente são feitas a partir do uso de surfactantes ou polímeros. Essas funcionalizações se baseiam na interação da parte hidrofóbica das moléculas dos surfactantes com as paredes laterais dos nanotubos por meio das ligações de van der Waals, π - π , CH- π , e outras interações (KOCHAROVA *et al.*, 2007). Essas novas interações agem na

superfície dos NTC, onde a parte hidrofílica das moléculas dos surfactantes providenciam a solubilidade aquosa. Além disso, as forças de repulsão eletrostática de Coulomb geradas por surfactantes iônicos, e repulsão estérica gerada por não-iônicos, previnem a aglomeração entre os NTC (RAMEZANI; DEHGhani; SHERIF, 2022).

A Figura 5 apresenta as formas de atuação dos surfactantes. Eles atuam a partir do encapsulamento em uma micela cilíndrica (Figura 5(a)), por adsorção hemimicelar (Figura 5(b)) ou de forma aleatória (Figura 5(c)).

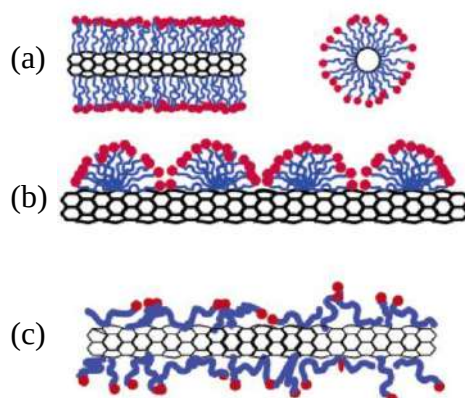


Figura 5 – Representação esquemática dos mecanismos de atuação dos surfactantes na dispersão dos NTC. (a) Vistas lateral e transversal do NTC encapsulado em uma micela cilíndrica, (b) adsorção hemimicelar das moléculas do surfactante em um NTC e (c) adsorção aleatória das moléculas de surfactantes em um NTC.

Fonte: (YUREKLI; MITCHELL; KRISHNAMOORTI, 2004)

Já a Figura 6 exemplifica o NTC disperso, envolto por polímero. São exemplos de surfactantes e polímeros compostos como: Metilcelulose (MC), Hidroxipropil, Dodecil sulfonato de sódio (do inglês, *Sodium dodecyl sulfate* - SDS), Sulfonato de dodecilbenzeno de sódio (do inglês, *Sodium dodecylbenzene sulfonate* - SDBS), ácido poliacrílico e os dispersantes agentes redutores de água (Superplastificantes), entre outros (HAN; DING; YU, 2015).

No caso da dispersão química covalente, esta funcionalização atua na modificação química dos NTC. A funcionalização direta das paredes laterais dos NTC ocorre com a mudança na hibridização dos átomos de carbono sp^2 para ligações sp^3 e na perda dos sistemas de conjugações π da folha de grafeno (MA *et al.*, 2010). A outra forma se dá

através da geração de defeitos por indução de radicais livres na superfície dos nanotubos, usando tratamentos ácidos ou ultravioletas. As cargas elétricas dos radicais livres nas superfícies dos NTC causam repulsão entre as nanopartículas quando imersas em água, além de aumentar a hidrofiliabilidade (MENDOZA REALES; DIAS TOLEDO FILHO, 2017).

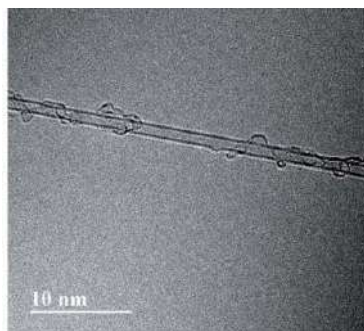


Figura 6 – Nanotubo de carbono individual envolto por polímero.
Fonte: (KIM *et al.*, 2020)

O método de funcionalização covalente mais comum é o de exposição dos NTC a ambientes altamente ácidos, utilizando ácido nítrico (HNO_3) para oxidar a superfície e ácido sulfúrico (H_2SO_4) para tornar a superfície irregular. Quanto maior essa irregularidade gerada, melhor a aderência à matriz, contudo, uma maior gama de defeitos e perda de propriedades dos NTC também são obtidas (ABU AL-RUB *et al.*, 2012). A molhabilidade e a dispersão dos NTC são melhoradas devido à formação de grupos polares carboxílicos ($-\text{COOH}$) e hidroxílicos ($-\text{OH}$) (BATISTON *et al.*, 2021).

Apesar das ligações covalentes melhorarem não só a dispersão e a molhabilidade das superfícies dos NTC, mas também a interação destes com a matriz de cimento, os defeitos gerados nas paredes dos nanotubos podem afetar suas propriedades eletrônicas (TASIS *et al.*, 2003). No caso do estudo feito por Li e seus colaboradores (LI; WANG; ZHAO, 2007) a utilização de NTC com a superfície funcionalizada com ácidos melhorou as propriedades mecânicas de uma pasta de cimento, entretanto o valor da condutividade elétrica caiu em comparação à pasta com NTC de superfície não tratada. Por isso, os métodos covalentes, quando utilizados para compósitos cimentícios automonitorantes, devem ser avaliados com maior cuidado. Desse modo, o uso de métodos não-covalentes se torna mais vantajoso, pois praticamente não causa

danos às nano partículas, tem um menor consumo de energia e maior controle na execução (HAN; DING; YU, 2015).

Um outro método tem surgido como alternativa para o uso híbrido de ações mecânicas e físicas nas superfícies dos nanotubos de carbono: a utilização de homogeneizadores de partículas de alta pressão, combinados com métodos não-covalentes. Um pistão pressiona a solução contendo os NTC com uma alta pressão por uma câmara estreita, a qual promove uma mistura de cisalhamento, cavitação e turbulência, causando a separação das nanopartículas (YADAV; KALE, 2020). A Figura 7 ilustra o método.

O sistema homogeneizador de alta pressão obteve sucesso ao dispersar NTCPM (PANAGIOTOU; BERNARD; MESITE, 2008) e mostrou ser mais eficiente que a sonicação, tanto em grau de dispersão, quanto no tempo de execução (AZOUBEL; MAGDASSI, 2010). Um outro modelo com aspectos mecânicos semelhantes a esse foi proposto, porém utilizando um gerador acústico de jato pulsante (FOLDYNA; FOLDYNA; ZELENÁK, 2016).

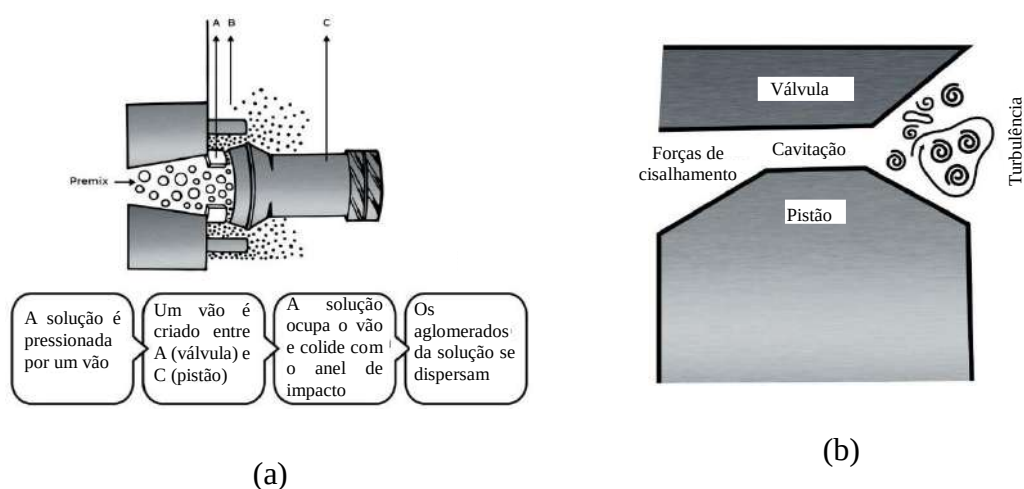


Figura 7 – Homogeneizador de alta pressão com válvulas de fluxo axial.
Fonte: (YADAV; KALE, 2020)

Há ainda alguns outros métodos de dispersão, que não se utilizam do meio aquoso. Pesquisadores sintetizaram NTC diretamente na superfície dos grãos de cimento, criando um cimento híbrido (NASIBULIN *et al.*, 2009). Os autores relataram que obtiveram sucesso na dispersão do NTC e na melhora das propriedades mecânicas e elétricas do compósito fabricado com estes grãos de cimento. A Figura 8 apresenta um desenho esquemático dos diferentes

cimentos e as micrografias da sintetização de nanofibras e nanotubos de carbono na superfície dos grãos de cimento.

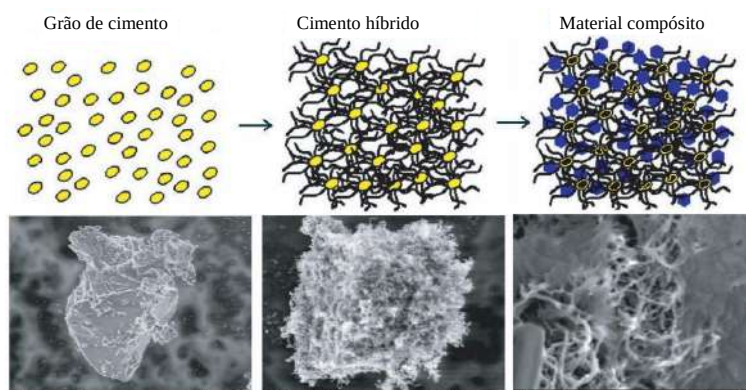


Figura 8 - Representação esquemática e MET da sintetização de nanofibras e nanotubos de carbono na superfície dos grãos de cimento. (a) Grão de cimento sem adições, (b) grão de cimento com NTC e (c) compósito.

Fonte: (NASIBULIN *et al.*, 2009)

NTC também foram dispersos – por sonicação - juntamente com grãos de cimento, utilizando isopropanol como solvente (MAKAR; CHAN, 2009), e os grãos de cimento híbridos aceleraram a hidratação.

Até o momento, dentre os métodos citados na literatura, relata-se que uma dispersão eficiente é encontrada a partir da junção entre o método mecânico e o físico não-covalente (KONSTAGDOUTOS; METAXA; SHAH, 2010). A partir dos espaços gerados entre o início ou o fim das fibras de NTC nas aglomerações, devido ao ambiente de alto cisalhamento gerado pela sonicação, a adsorção e difusão do surfactante propagam esses espaços gerados ao longo do comprimento dos NTC, separando-os em nanotubos individuais, culminando no processo chamado de “*unzippering*” (STRANO *et al.*, 2003), exemplificado na Figura 9(a). A evidência desse mecanismo é apresentada na Figura 9(b), onde goma arábica (GA) foi utilizada como agente dispersante e visualizada por meio de MET (BANDYOPADHYAYA *et al.*, 2002).

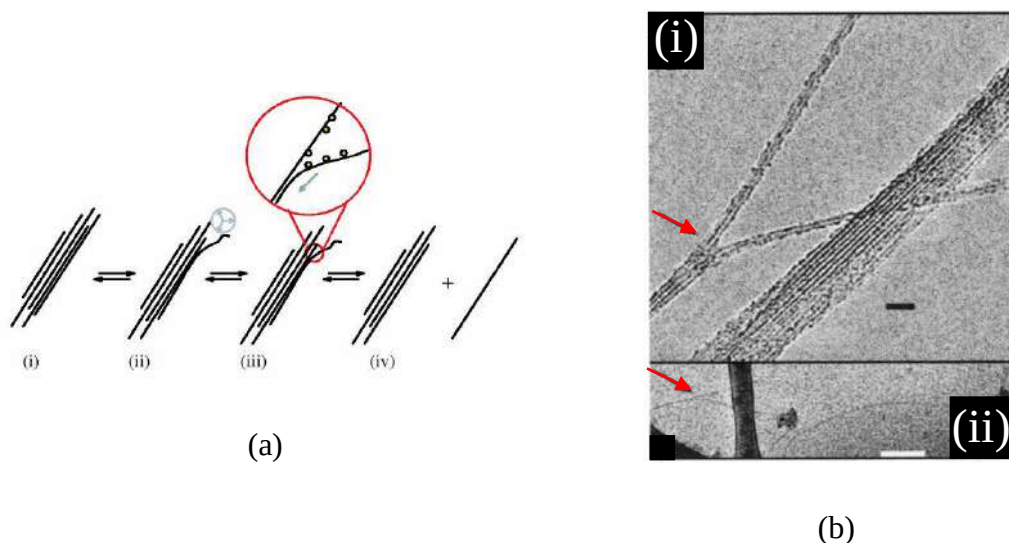


Figura 9 – Modelo proposto de “unzipping”. Em (a) são mostrados os aglomerados de NTC (i), a criação dos espaços por sonicação (ii), posterior adsorção do surfactante nos NTC (iii), e finalizando com um NTC isolado no fim do processo (iv); em (b) MET de alta resolução captando a ação da GA em um NTCPS (barra de escala de 10 nm) (i) e Crio-ME imagem da ação de uma GA em um NTCPS (com barra de escala de 100nm) (ii), onde as setas mostram o local da bifurcação.

Fonte: (a)(STRANO *et al.*, 2003);(b)(BANDYOPADHYAYA *et al.*, 2002)

Apesar de não ter a mesma eficácia que os métodos covalentes, a suspensão obtida por métodos não-covalentes pode permanecer por muitos meses (YU *et al.*, 2007). As desvantagens em se usar a sonicação e os não covalentes estão na quantidade de energia liberada na sonicação e o aumento de temperatura, os quais podem danificar os NTC, aumentando os defeitos e diminuindo o tamanho das nanopartículas (JIANG; SONG; XU, 2018). Os métodos de sintetização dos NTC influenciam na quantidade de energia máxima de sonicação a ser utilizada (GROSSIORD *et al.*, 2005).

Alguns autores levantaram a questão de que o processo de sonicação poderia afetar o SP de alguma forma. Entretanto, estudos avaliando a resistência à flexão dos compósitos não registraram diferenças entre amostras utilizando SP sonicados e amostras com SP não sonicados (KONSTA-GDOUTOS; METAXA; SHAH, 2010).

Além do mais, alguns surfactantes afetam as propriedades mecânicas da matriz cimentícia, mascarando o efeito dos NTC (MENDOZA REALES *et al.*, 2018b). Quando compatíveis com a matriz, ainda podem afetar a cinética da hidratação do cimento, dependendo da quantidade necessária para dispersar os NTC, causando um retardo no início e no fim das reações de hidratação (LI *et al.*, 2014). Entretanto, o uso de micropartículas pozolânicas pode diminuir os

efeitos danosos à cinética da hidratação (MENDOZA REALES *et al.*, 2021), auxiliando também na dispersão dos NTC na matriz de cimento (HAN; DING; YU, 2015).

Sobre a dispersão, é importante dizer que a mesma pode ser avaliada a partir de duas formas: na solução e na matriz, avaliando o emaranhado de fibras e a diminuição dos aglomerados. Entretanto, não existe uma solução perfeita que abarque apenas NTC dispersos, mas sim uma mistura de NTC individuais e NTC aglomerados (STRANO *et al.*, 2003).

2.3 Caracterização da dispersão

Encontram-se na literatura formas variadas para a caracterização das soluções de dispersões de NTC. A avaliação em pasta de cimento é feita apenas de modo qualitativo. A dispersão pode ser avaliada em meio aquoso através da espectroscopia no range ultravioleta da luz visível (UV-Vis), eletroforese por potencial ζ e varredura dinâmica a laser. As microscopias eletrônicas de transmissão podem avaliar os NTC individualmente nas soluções, já as eletrônicas de varredura e óptica, auxiliam na visualização da distribuição dos NTC na matriz de cimento.

2.3.1 Espectrofotometria UV-Vis

O UV-Vis é uma técnica que trata da medição da transmitância ou absorção da radiação eletromagnética nos *ranges* de espectro da ultravioleta à luz visível (190 a 800 nm). Um feixe de luz passa por um monocromador e posteriormente incide sobre uma amostra posicionada em uma célula (cubeta), finalizando em um detector de espectros, como mostra a Figura 10(a). Ao incidir sobre a amostra, o feixe de luz tem perdas de reflexão e refração nas interfaces das cubetas (com o ar e com a solução, na entrada e na saída do feixe), perda no espalhamento devido à solução, conforme é ilustrado Figura 10(a). Devido a isso, faz-se necessário a execução de um “branco” para compensar esses efeitos, ou seja, o feixe de luz deve incidir em uma cubeta idêntica contendo apenas o solvente da solução (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018).

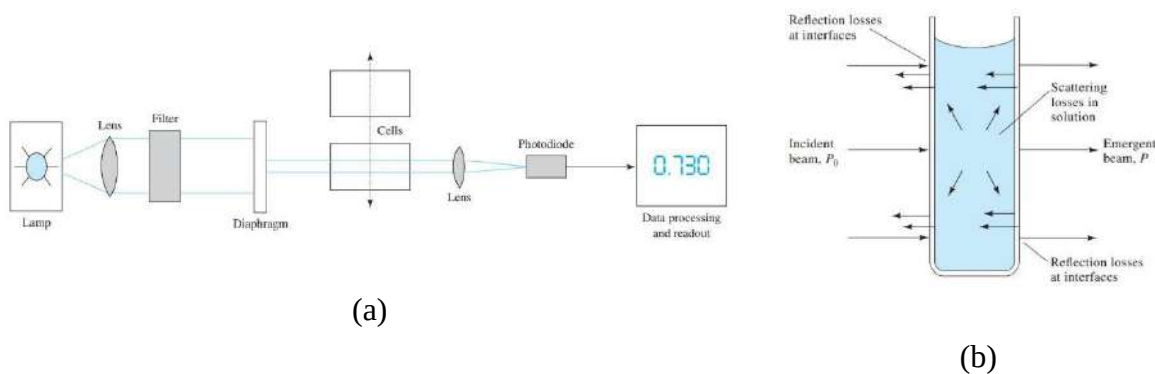


Figura 10 – Espectrofotometria UV-Vis. (a) Representação esquemática do aparato e (b) demonstração das perdas por reflexões e espalhamento devido a cubeta e ao solvente.
 Fonte: (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018)

O detector faz a leitura da intensidade da luz (I) de cada comprimento de onda que passa pela amostra. Se a intensidade I é menor que a intensidade I_0 (intensidade inicial da luz já conhecida), então a amostra absorveu luz. A absorbância (A) é dada pela razão logarítmica da intensidade da luz incidida sobre a amostra I_0 , pela intensidade da luz transmitida pela amostra I , mostrada na Equação 2.

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad 2$$

Contudo, para satisfazer a Equação 2, a lei de Beer-Lambert diz que devem-se assumir duas hipóteses: (i) que a absorbância é diretamente proporcional à concentração (c) da solução da amostra usada nas cubetas, e (ii) que a absorbância é diretamente proporcional à extensão do caminho que a luz atravessa (l), o qual é igual à espessura da cubeta. Desse modo, podem-se relacionar “ c ” e “ l ” com a absorbância, utilizando uma constante de proporcionalidade (ϵ), apresentando a fórmula de Beer-Lambert pela Equação 3.

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon lc \quad 3$$

Os NTC podem ser caracterizados por meio da espectrofotometria UV-Vis devido à absorção do π -plasmon, que ocorre ao longo do espectro UV-Vis a partir da excitação coletiva do sistema de elétrons π polarizados ao longo dos nanotubos, apresentando seu pico máximo em ~ 270 nm - típicos de materiais de carbono sp^2 - e diminuindo conforme se aumenta o comprimento de onda (SIERRA, 2017) (Figura 11). Esses picos só podem ser observados a partir da dispersão dos NTC, pela absorção adicional das singularidades de van Hove 1D (YU *et al.*, 2007). Não são observados a partir de aglomerações de NTC (ALAFOGIANNI *et al.*, 2016). Algumas características de comportamentos metálicos e semicondutores também podem ser retirados dessa região (RIBEIRO, 2008).

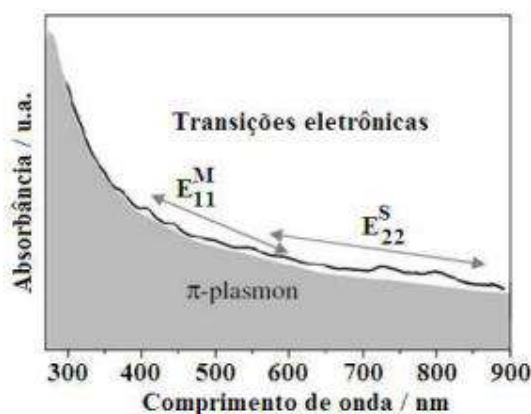


Figura 11 – Exemplo das bandas de absorção óptica dos NTC obtidas pelo espectro na região do UV-Vis, evidenciando o π -plasmon e as transições eletrônicas.

Fonte: (BRANDÃO, 2010) *apud* (SIERRA, 2017)

A espectrofotometria UV-Vis é uma das técnicas mais utilizadas para se avaliar a dispersão dos nanotubos de carbono em meio aquoso. Sabe-se que os NTC apresentam uma absorção específica a um dado comprimento de onda. Quanto mais dispersos estão, mais escuro o meio fica, e o valor de absorbância aumenta, sendo um bom indicador da qualidade da dispersão (NJUGUNA; VANLI; LIANG, 2015). A Figura 12 ilustra essa afirmação. A técnica UV-Vis é reproduzível e, por meio dela, pode-se verificar o ponto em que a máxima esfoliação (dispersão) dos NTC é alcançada, onde se atinge um platô no máximo valor de absorbância encontrado (GROSSIORD *et al.*, 2005). Por isso, a UV-Vis é uma técnica fácil de ser aplicada para verificar a evolução da dispersão dos NTC e também a estabilidade coloidal da dispersão (JIANG; GAO; SUN, 2003).

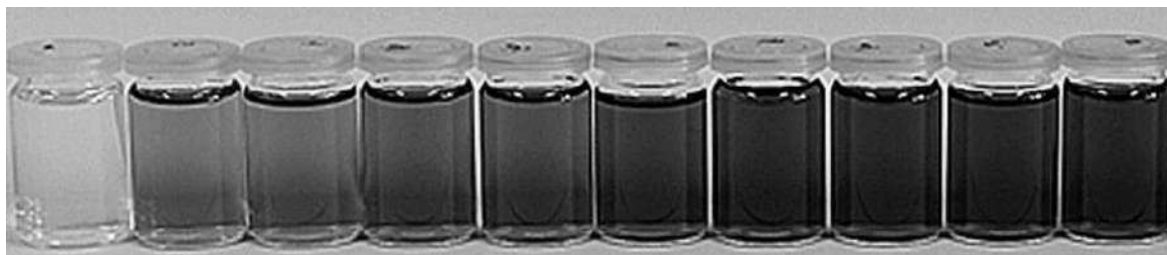


Figura 12 – Diferenças na coloração das diluições contendo nanotubos de carbono dispersos com diferentes energias de sonicação.

Inspeções visuais também podem ser feitas, de modo qualitativo, para a avaliação da evolução da dispersão em meio aquoso. A partir da mudança da coloração da solução, tornando-se mais escura, percebe-se um aumento na dispersão dos NTC (Figura 12).

2.3.2 potencial zeta (ζ)

O potencial zeta é uma propriedade física utilizada para medir a estabilidade coloidal em uma solução. Esta caracterização baseia-se na teoria DVLO (a sigla trata da primeira letra dos nomes dos cientistas que a propuseram), definindo que a estabilidade de uma partícula em uma solução se dá em função de sua energia potencial total, que vem do balanço entre as energias potenciais do solvente, de atração (van der Waals) e de repulsão (camada dupla de repulsão elétrica), sendo as duas últimas as principais envolvidas (O'NEILL *et al.*, 2017), conforme é ilustrado na Figura 13(a).

A superfície de uma partícula possui cargas elétricas, as quais afetam a distribuição ou a concentração de íons na zona interfacial (com a solução), resultando em um aumento na concentração dos íons que formam uma dupla camada elétrica envolvendo a partícula. Observando a Figura 13(b), pode ser vista a formação da dupla camada elétrica. A carga da superfície da partícula induz a formação de uma camada de contra-íons na interface com a solução, criando um aumento no potencial elétrico da superfície que vai diminuindo conforme a distância aumenta. Na solução, a partícula é cercada por duas camadas de íons, uma interna (*Stern*), onde existe uma grande densidade, e uma mais externa (*Difusa*), com uma concentração mais dispersa (KAMBLE *et al.*, 2022).

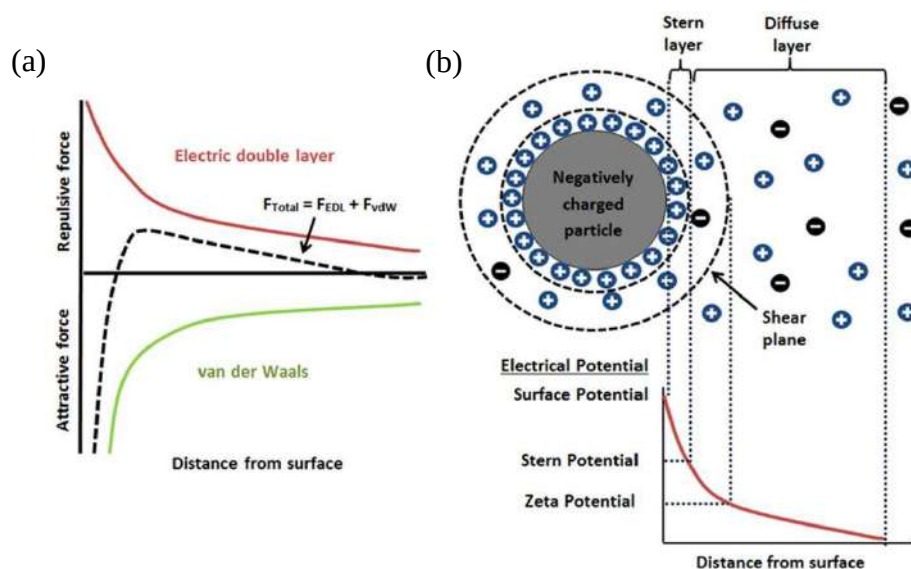


Figura 13 – Considerações da caracterização do potencial zeta. (a) Representação simplificada da teoria DVLO, e (b) regiões de potenciais elétricos na superfície de uma partícula genérica.

Fonte: (O'NEILL *et al.*, 2017)

É na camada difusa que as partículas adquirem a sua estabilidade. Durante o movimento das partículas, alguns contraíons permanecem dentro de um determinado limite e vão se movimentar em conjunto com a partícula, mas se mantendo dentro desse limite - chamado plano de corte ou cisalhamento (Figura 13(b)). Quando as partículas começam a se aproximar umas das outras, e as duplas camadas elétricas começam a se sobrepor, por estarem carregadas com as mesmas cargas de íons, as forças de repulsão começam a atuar. Essas forças podem ser medidas através do potencial elétrico das partículas, entretanto, os potenciais elétricos na superfície da partícula e da camada *Stern* não podem ser obtidos diretamente (GELARDI; FLATT, 2016).

Desse modo, é através do potencial zeta, que é o potencial elétrico medido no plano de cisalhamento, que se estimam as forças de repulsão entre as partículas. É ele quem indica a estabilidade dos colóides dispersos. Valores de ζ maiores que 25 mV (em absoluto) são considerados como indicadores de colóides dispersos e estáveis (SRINIVASAN *et al.*, 2010). Esse parâmetro é obtido através do espalhamento eletroforético de luz.

A eletroforese é um método de separação de íons, a partir de uma taxa diferencial de migração desses íons, pela aplicação de um campo elétrico de corrente contínua (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018). Uma alíquota da solução diluída é colocada em uma célula de medidas, com

dois eletrodos. A diluição da solução ocorre, pois, uma turbidez mais acentuada pode afetar o espalhamento de luz a ser detectada. Uma voltagem elétrica é aplicada nos pares de eletrodos da célula, fazendo com que as partículas carregadas sejam atraídas para os eletrodos carregados com cargas opostas às suas. A velocidade com que esses íons se movem é medida e expressa como um campo de força da mobilidade eletroforética (KASZUBA *et al.*, 2010).

Enquanto isso, um feixe de laser é dividido e um dos seus feixes passa pela célula com a solução e é espalhado, enquanto que o outro feixe se torna a referência. O feixe espalhado é detectado a uma angulação de 13°, e nessa angulação os feixes voltam a se combinar, conforme apresentado na Figura 14. As frequências dos espectros das luzes espalhadas e de referência são medidas e utilizadas no cálculo da mobilidade eletroforética. A relação entre a frequência e a mobilidade dependem do vetor Q que é obtido pelo arranjo óptico e o campo elétrico (MCNEIL-WATSON, 2013).

A eletroforese Laser Doppler mede as pequenas mudanças na frequência da luz espalhada (Δf), devido ao movimento das partículas no campo elétrico aplicado. Durante o espalhamento da luz, essa mudança na frequência é associada com a mobilidade elétrica (U_E), por meio da Equação 4, onde λ é o comprimento de onda do laser e θ é o ângulo de espalhamento.

$$\Delta f = \frac{2U_E \sin \frac{\theta}{2}}{\lambda} \quad 4$$

Por fim, a U_E é calculada e convertida em ζ utilizando a Equação 5, onde ε é a constante dielétrica, $F(\kappa a)$ é a função de Henry (normalmente varia de 1 a 1,5 a depender do tamanho da partícula e das condições eletrolíticas da solução) e η é a viscosidade do fluido (TUCKER *et al.*, 2015).

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta F(\kappa a)}{3\eta} \quad 5$$

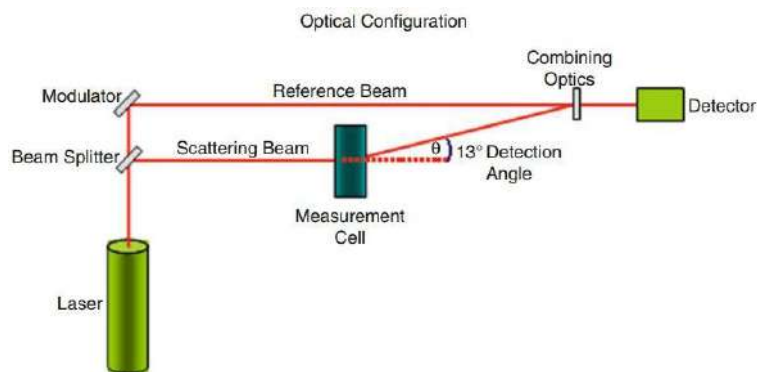


Figura 14 – Arranjo óptico de um instrumento típico de Espalhamento de luz eletroforética.

Fonte: (MCNEIL-WATSON, 2013)

Kim *et al.* (KIM *et al.*, 2018) utilizaram o potencial ζ para caracterizar a dispersão de NTC em meio aquoso para verificar a efetividade de três superplastificantes como agentes dispersantes. Os autores verificaram que um o SP que apresentou os valores mais altos de potencial ζ foi o mesmo que apresentou os melhores valores de absorbância por espectroscopia UV-Vis, indicando a efetividade da técnica para caracterizar a dispersão de NTC. A técnica também foi aplicada por Silvestro *et al.* (SILVESTRO *et al.*, 2021b). Os autores funcionalizaram NTC a partir da silanização, e identificaram que a dispersão dos NTC funcionalizados foi efetiva e estável, pois os valores de potencial ζ dos NTC funcionalizados permaneceram acima de 25 mV (em absoluto).

2.3.3 Espalhamento de luz dinâmico

O espalhamento de luz dinâmico (DLS – *Dynamic Light Scattering*, do inglês) é uma técnica utilizada para determinar a distribuição do tamanho das partículas de uma dispersão coloidal. As partículas suspensas em um solvente líquido, se movimentam de forma aleatória por movimentação Browniana. No DLS um feixe de luz de laser incide sobre a amostra, a qual é espalhada e lida por um detector (o qual é um foto multiplicador) posicionado em uma determinada angulação (θ), de modo semelhante ao que acontece no potencial ζ . Por isso geralmente um analisador de potencial ζ é instalado em um equipamento de DLS. A Figura 15 apresenta o mecanismo de DLS.

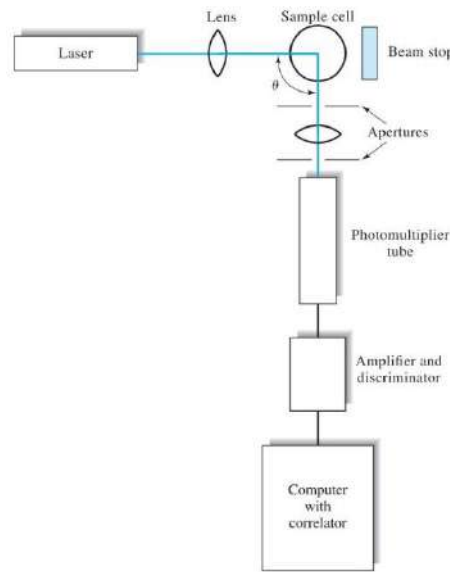


Figura 15 – Instrumento típico do espalhamento dinâmico de luz (DLS).
Fonte: (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018)

Quando uma luz incide sobre uma partícula, ela é espalhada em todas as direções. Se a mesma for pequena em relação ao seu comprimento de onda tem-se o chamado espalhamento Rayleigh. Devido à movimentação Browniana das partículas, a intensidade do espalhamento flutua constantemente, pois o posicionamento das partículas se altera ao longo do tempo. As flutuações da intensidade (I) dos espalhamentos vão ser somadas em um intervalo de tempo padrão (Δt) e correlacionadas. A função normalizada de segunda ordem da autocorrelação temporal da intensidade da luz espalhada ($g^{(2)}(\tau)$) pode ser escrita como a Equação 6.

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{G^{(2)}(\tau)}{\langle I \rangle^2} = \left[1 + \gamma [g^{(1)}(\tau)]^2 \right] \quad 6$$

Na Equação 7, tem-se a autocorrelação temporal da luz espalhada ($G^{(2)}(\tau)$), a intensidade média da luz espalhada ($\langle I \rangle$), a constante experimental (γ) e a função normalizada de primeira ordem da autocorrelação temporal do campo elétrico espalhado ($g^{(1)}(\tau)$). Considerando sistemas monodispersos e diluídos, é possível mostrar que $g^{(1)}(\tau)$ decai exponencialmente com τ , e pode ser expresso também pela relação entre o coeficiente da difusão translacional da partícula (D_T) e o comprimento do vetor do espalhamento (q), a partir da Equação 7.

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-q^2 D_T) \quad 7$$

O módulo do vetor de espalhamento é obtido através da relação entre o ângulo de espalhamento (θ) e comprimento de onda (λ) da luz no meio de espalhamento (a depender do índice de refração do meio - n), conforme ilustra a Figura 16 e é obtido pela Equação 8.

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad 8$$

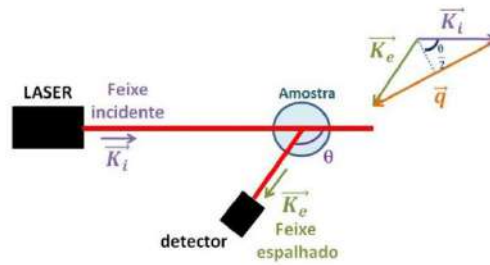


Figura 16 – Esquema de experimento DLS e a definição do vetor q .
Fonte: (NOMURA *et al.*, 2014)

Por fim, o raio hidráulico (R_H) de uma partícula esférica em uma dispersão diluída pode ser encontrado a partir da equação de Stokes-Einstein (Equação 9), que relaciona a D_T com o R_H .

$$D_T = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad 9$$

Na Equação 9 tem-se que k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e η a viscosidade do meio de suspensão.

A velocidade na qual essa flutuação ocorre, ou seja, sua mudança ao longo do tempo, pode ser correlacionada ao tamanho da partícula, tendo em vista que partículas maiores apresentam movimentos mais rápidos e partículas menores, movimentos mais lentos.

Contudo, o espalhamento dinâmico de luz não tem sido recomendado para a determinação dos diâmetros das partículas de NTC, devido às limitações da técnica, como: (i) a amostra deve estar altamente diluída, (ii) o DLS não diferencia as formas e (iii) a presença de aglomerados afetam as medidas de distribuição dos tamanhos das partículas (YADAV; GUPTA; SHARMA, 2022). A técnica é indicada para partículas esféricas ou em formato de disco.

Apesar de não ser indicado para a distribuição de tamanho das partículas de NTC, de acordo com Silvestro *et al.* (SILVESTRO *et al.*, 2021a), o DLS pode ser aplicado como um indicador de aglomeração de NTC. O mesmo é afirmado por Dtsyuk *et al.* (DATSYUK *et al.*, 2009), os quais utilizaram a técnica para medir o tamanho médio dos aglomerados de NTC, sugerindo que o DLS pode ser usado de forma qualitativa, devido às limitações do modelo.

2.4 Integridade dos nanotubos de carbono

O processo de dispersão de NTC pode afetar a integridade estrutural dos mesmos. Por isso, importa-se avaliar a integridade dos nanotubos por meio da espectroscopia Raman. A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica que proporciona informação química e estrutural de um composto orgânico ou inorgânico. Esta técnica foi descoberta por dois cientistas físicos, no ano de 1928, chamados Chandrasekhara Venkata Raman e Kariamanikkam Srinivasa Krishnan, ganhando o nome do primeiro citado. Os cientistas observaram que o espalhamento da luz que incide sobre as moléculas da amostra, gera uma radiação de mesmo comprimento de onda do feixe incidente, acompanhado de uma radiação espalhada modificada de frequência degradada (RAMAN; KRISHNAN, 1928), trazendo informações das amostras. O que acontece é que um feixe de luz monocromático de baixa potência incide sobre a amostra e os espectros da radiação espalhada são medidos a 90° - por um espectrômetro -, conforme apresentado na Figura 17(a).

Os espalhamentos gerados são de dois tipos: os elásticos e os inelásticos. Considerando a constante de Planck (h) e um estado vibracional (v), no caso do espalhamento elástico, a amostra é excitada com um fóton de energia $h\nu_{ex}$, e sai de um estado vibracional inicial retornando para

este mesmo estado vibracional, sendo este espalhamento chamado de *Rayleigh*. Esse espalhamento não é de muito interesse para a espectroscopia Raman.

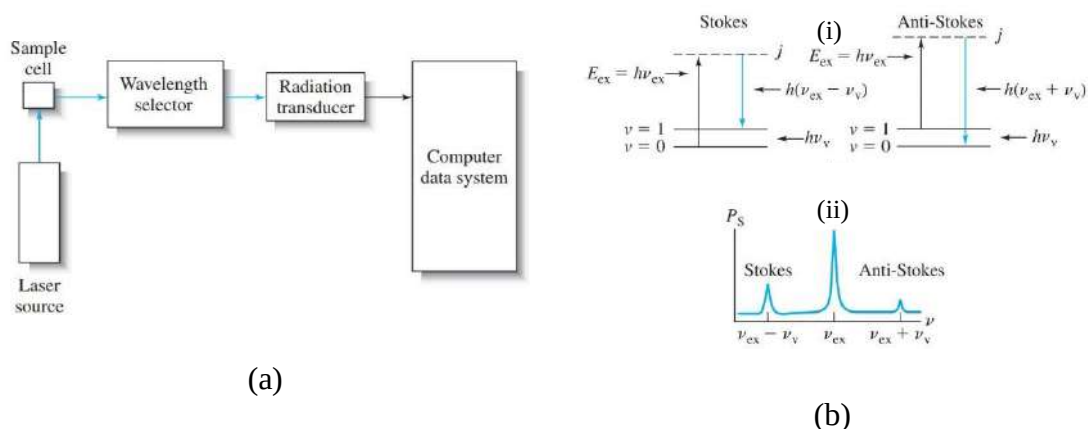


Figura 17 – Espectroscopia Raman. (a) Desenho esquemático dos mecanismos utilizados para a obtenção dos espectros e (b) explicação física dos movimentos dos fótons.

Fonte: (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018)

Quando a molécula em seu estado vibracional fundamental ($v = 0$) absorve um fóton $h\nu_{ex}$, ela é levada a um estado virtual de energia (j) – estado assim chamado porque, o comprimento de onda de excitação está bem longe da banda de absorção, sendo considerado um estado virtual. Após isso, a molécula reemite um fóton de energia $h(\nu_{ex} - \nu_v)$, cuja radiação apresenta uma frequência menor que a de excitação, e tem-se o espalhamento *Stokes*. Algumas moléculas já estão em estado vibracional excitado ($v = 1$) e, por meio da absorção do fóton incidente $h\nu_{ex}$, geram um fóton de maior energia $h(\nu_{ex} + \nu_v)$, retornando a molécula ao seu estado vibracional fundamental ($v = 0$), ocorrendo o espalhamento *Anti-Stokes* (FARIA; SANTOS; GONÇALVES, 1997; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018). Os mecanismos dos espalhamentos estão ilustrados na (b). Os espalhamentos *Stokes* e *Anti-Stokes* são chamados também de espalhamento Raman.

Adicionalmente, os sinais do espalhamento Raman são intensificados quando a energia de radiação excitante é próxima ou coincide com a energia de transição eletrônica. Entretanto, esse efeito se manifesta em apenas algumas bandas, e se chama Raman ressonante (MILLEN; FARIA; TEMPERINI, 2005). Foi apenas após a descoberta dos efeitos de Raman ressonante que a aplicação da espectroscopia Raman para o estudo dos NTC foi bem explorada,

intensificando os sinais do espalhamento pela energia de excitação de forma a coincidir com as transições eletrônicas das singularidades de van Hove (JORIO *et al.*, 2011).

A partir disso, a espectroscopia Raman pode informar sobre os tamanhos, defeitos e outras desordens dos cristais, organização estrutural, a aglomeração da fase sp^2 , hibridização, impurezas, diâmetro dos nanotubos, quiralidade, curvatura e o comportamento metálico ou semicondutor dos nanocarbonos do tipo sp^2 , dos NTC e do grafeno (DRESSELHAUS *et al.*, 2010). Geralmente, todos os nanocarbonos têm em comum sua estrutura atômica - construída principalmente pelas ligações do tipo sp^2 entre os seus átomos de carbono - e é através dos espectros de Raman que outros tipos de ligações e átomos podem ser identificados, apresentando os principais picos que os diferem entre si, como as bandas: RBM (*radial breathing mode*, do inglês), G, G' e D (JORIO; SAITO, 2021). Os espectros Raman típicos para os diferentes nanocarbonos sp^2 são apresentados na Figura 18.

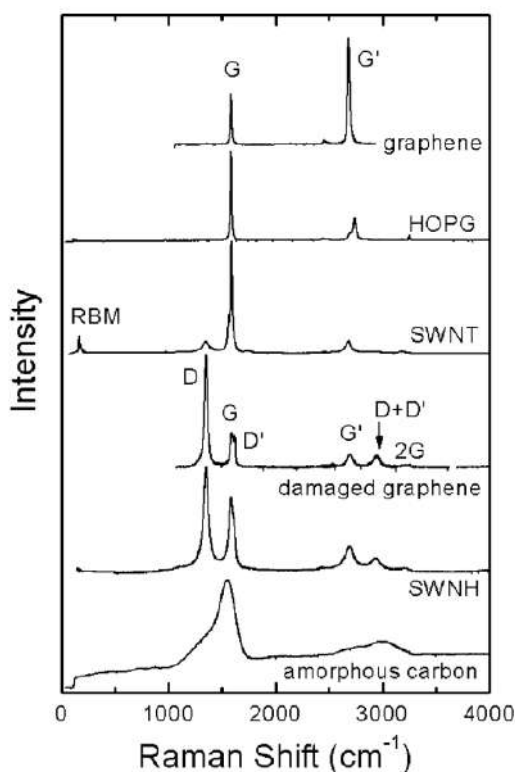


Figura 18 – Espectros Raman com bandas típicas de diferentes tipos de nanocarbonos sp^2 .

Fonte: (DRESSELHAUS *et al.*, 2010)

Dentre os nanocarbonos sp^2 , os NTCPS são os únicos que apresentam intensidade Raman na região de $\sim 100 - 300 \text{ cm}^{-1}$, devido aos deslocamentos simétricos dos átomos de carbono na direção radial do tubo (JORIO *et al.*, 2011). Esse pico é chamado de banda RBM. Sabe-se que a frequência do RBM é inversamente proporcional ao diâmetro dos NTCPS, sendo possível assim determinar o diâmetro do tubo, a partir da RBM (SAITO *et al.*, 2011). Com a ressonância RBM ainda pode-se entender melhor a relação de dependência dos índices (n, m) em relação às energias de transições ópticas (JORIO; SAITO, 2021).

A banda G é a que aparece comumente para todos os materiais carbono sp^2 , pois é característica dos modos vibracionais tangenciais do grafite, e localiza-se nas intensidades Raman entre 1500 e 1600 cm^{-1} (JORIO *et al.*, 2011). É altamente sensível a efeitos de deformações nos nanocarbonos sp^2 ou entre folhas de grafeno (inclusive dos NTCPM), e também na curvatura das paredes laterais dos NTCPS (DRESSELHAUS *et al.*, 2010). Em relação aos NTCPS, essa banda divide-se nos picos G^+ e G^- (modos vibracionais longitudinais e transversais ao longo do tubo, respectivamente), pode caracterizar o tamanho do diâmetro do nanotubo (com menor precisão do que a RBM), além de diferenciar os NTCPS metálicos dos NTCPS semicondutores (JORIO *et al.*, 2004).

O modo vibracional da banda G' depende da frequência do laser de excitação, porém, na maioria dos espectrômetros, a mesma se apresenta na frequência $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ (JORIO; SAITO, 2021). A banda G' se apresenta para a grande maioria dos nanocarbonos sp^2 e pode diferenciar entre grafeno de folhas simples ou duplas, além de dizer sobre modificações na estrutura eletrônica dos NTC, como funcionalizações (DRESSELHAUS *et al.*, 2010).

E, por fim, uma das principais bandas para se verificar danos em NTC é a banda D, a qual possui esse nome justamente por indicar defeitos ou desordem e é utilizada para monitorar a qualidade dos materiais relacionados ao grafeno (JORIO; SAITO, 2021). Esta banda é dependente da frequência do laser, mas geralmente apresenta picos $\sim 1300 - 1700 \text{ cm}^{-1}$. A desordem das estruturas (DE) dos nanocarbonos sp^2 é determinada pela razão das intensidades das bandas de desordem (D) e grafite (G) (Equação 10), e indica que, ao diminuir essa relação, a estrutura hexagonal de carbono começa a desaparecer (JORIO *et al.*, 2011).

$$DE = \frac{I_D}{I_G} \quad 10$$

3 Compósitos cimentícios automonitorantes

Os compósitos cimentícios automonitorantes fazem parte da categoria de materiais inteligentes que tem ganhado o interesse nas pesquisas das últimas décadas. Estes compósitos são assim chamados devido à sua capacidade em monitorar fenômenos físicos que estejam acontecendo em sua microestrutura (por isso, do inglês, *self-sensing*), ou até mesmo no ambiente no qual estão inseridos. Mudanças de pressão, temperatura, umidade, deformação, abertura de fissuras, dentre outros, são percebidos pelo compósito cimentício automonitorante e, por meio de uma variação no seu comportamento elétrico, essas mudanças podem ser identificadas.

Sensores como *strain gauges*, fibra ótica, piezelétricos ou outros transdutores já são utilizados para averiguar a integridade das estruturas de concreto. Todavia, a utilização desses tipos de sensores, além do alto custo de aquisição e implementação, também apresenta durabilidade reduzida (TIAN *et al.*, 2019). Nesse contexto, os compósitos cimentícios automonitorantes apresentam uma grande vantagem, pois são fabricados a partir da mesma matriz que as estruturas de concreto, aumentando a compatibilidade entre sensor e estrutura, assim como a durabilidade, por se tratar de um material mais resistente.

Muto *et al.* (MUTO *et al.*, 1992) publicaram um dos primeiros trabalhos sobre matrizes cimentícias automonitorantes, no ano de 1992. Os autores produziram um concreto reforçado com fibras de carbono e vidro e identificaram mudanças na resistência elétrica durante os carregamentos mecânicos, indicando que os compósitos teriam um futuro promissor no automonitoramento de fraturas. No ano seguinte, Chen e Chung (CHEN; CHUNG, 1993) estudaram concretos reforçados com fibras de carbono e concluíram que este é um material inteligente capaz de se automonitorar de forma não destrutiva e detectar possíveis falhas.

Foi a partir daí que as pesquisas de matrizes cimentícias automonitorantes começaram a ganhar forma e seguem desde então. Apesar de suas aplicações iniciais terem sido relacionadas apenas ao monitoramento da integridade de estruturas, esses compósitos também têm encontrado potencial em outras áreas de aplicações, como: controle de vibrações das estruturas, estudos e verificações de tráficos rodoviários, monitoramento de corrosão, medições de variações de umidade e outras mais (HAN; DING; YU, 2015).

3.1 Composição do concreto automonitorante

Os compósitos automonitorantes são formados por uma matriz, onde os aglomerantes podem ser cimento, asfalto ou até mesmo um polímero, com a adição de um material fíler condutor, conforme ilustra a Figura 19. A matriz vai depender do meio no qual o concreto automonitorante será aplicado. Como exemplo, para aplicações em estruturas de concreto, a matriz adotada é cimentícia, sendo de: pasta de cimento (LI *et al.*, 2018), argamassa (LI; XIAO; OU, 2004) ou concreto (KIM; KIM; AN, 2018). Para o caso de avaliação de tráfego de rodovias de pavimento asfálticos, concretos asfálticos (WU; MO; SHUI, 2003) também podem ser utilizados.

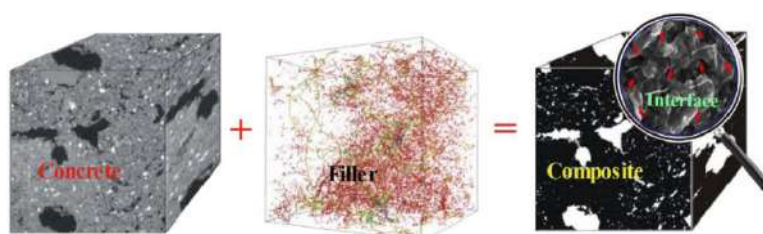


Figura 19 - Estrutura do compósito de auto monitoramento.
Fonte:(HAN; DING; YU, 2015)

Sabe-se que as matrizes de cimento apresentam altos valores de resistividade elétrica como uma propriedade intrínseca, se enquadrando como materiais praticamente isolantes. Quando fíleres com propriedades condutoras são adicionados a elas, essas matrizes têm sua resistividade elétrica diminuída, a depender da quantidade adicionada, e passam a formar uma rede de percolação elétrica. A partir da formação dessa rede é que os compósitos cimentícios ganham a capacidade de se monitorar, desenvolvendo a propriedade automonitorante.

Os fíleres condutores mais utilizados para a fabricação de compósitos cimentícios automonitorantes são: fibra de carbono (FC) (HAN; GUAN; OU, 2007), negro de fumo (NF) (DENG; LI, 2018), grafite (G) (ROVNANÍK *et al.*, 2019), pó de níquel (HAN *et al.*, 2011), fibras de aço (KIM; KIM; AN, 2018), óxidos de grafeno (OG) (LI *et al.*, 2018), nanofibras de carbono (NFC) (KONSTA-GDOUTOS; AZA, 2014), nanotubos de carbono (NTC) (MATERAZZI; UBERTINI; D’ALESSANDRO, 2013), fibra de borracha (DONG *et al.*, 2019), entre outros. O uso híbrido, entre esses materiais, também tem sido adotado. A seguir, discutem-se brevemente, as aplicações dos materiais à base de carbono.

3.1.1 Fibras de carbono

As fibras de carbono são conhecidas por melhorarem as propriedades mecânicas dos compósitos cimentícios (BANTHIA; SHENG, 1996; GUO *et al.*, 2021b). Além disso, essas partículas possuem excelentes propriedades elétricas (CHAND, 2000), e essa característica é um dos motivos para também serem escolhidas para o automonitoramento.

A condutividade elétrica dos compósitos cimentícios aumenta com o aumento da quantidade de fibras de carbono, e pode ser representada como um comportamento típico do fenômeno da percolação. A partir da percolação de uma rede condutora com a adição das fibras, o compósito passa a apresentar variações no comportamento elétrico que são dependentes das deformações mecânicas impostas a ele (CHEN; LIU; WU, 2005).

Fibras de carbono curtas foram adicionadas a argamassa e concreto produzindo novos compósitos sensores (CHEN; CHUNG, 1996). A adição de 0,50% de fibras de carbono melhorou não só as propriedades mecânicas, como as resistências à tração e à flexão, mas também as propriedades de automonitoramento. A resposta do comportamento elétrico foi maior para a resistência à compressão, em comparação à tração e à flexão, bem como para a argamassa em relação ao concreto. No primeiro caso, foi devido à maior ductilidade na compressão. Já em relação ao tipo de matriz, a fibra trabalha menos no controle da abertura da fissura por causa dos agregados graúdos presentes no concreto.

A resposta ao monitoramento dos compósitos contendo fibras de carbono pode ter relação com o módulo de elasticidade do mesmo. Ao comparar pastas de cimento com argamassas contendo 50% de areia, a sensibilidade em monitorar tensões de compressão diminuiu com o acréscimo dos agregados (ALLAM *et al.*, 2022). Desse modo, como a capacidade de detecção a partir das fibras de carbono está ligada ao nível de deformação do compósito, o aumento do módulo de elasticidade pode reduzir a sensibilidade da resposta às solicitações.

Um outro fator que está ligado à variação nas propriedades elétricas desses compósitos é o tamanho da fibra de carbono. As razões de aspecto maiores conferem maior condutividade elétrica para os compósitos (CHEN; WU; YAO, 2004). Uma maior sensibilidade de resposta às solicitações mecânicas e um limiar de percolação mais baixo podem ser observados também, a partir do aumento da razão de aspecto (BAEZA *et al.*, 2013).

3.1.2 Grafeno

O grafeno (GFN) é uma estrutura de carbono no formato de uma folha plana, sendo considerado material de duas dimensões – 2D. Sua estrutura atômica é composta por átomos de carbono organizados em um arranjo hexagonal de gradeamento de favos de mel, sendo sua espessura a mesma de um átomo, enquanto sua área planar está na casa dos micrômetros. Muitos outros materiais à base de carbono são formados a partir do grafeno, como o fulereno (0D), os nanotubos de carbono (1D) e o grafite (3D), sendo, por isso, os chamados materiais à base de grafeno. A Figura 20 exemplifica a formação de outros materiais a partir do grafeno.

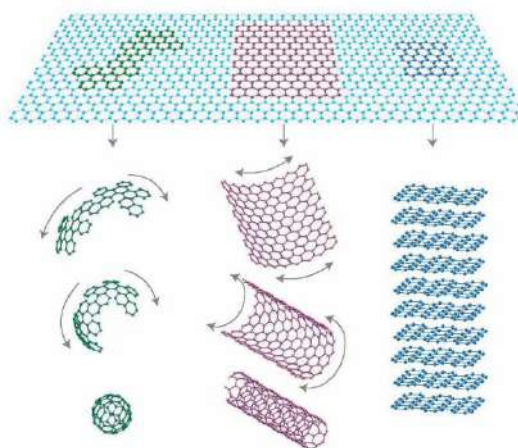


Figura 20 –Folha de grafeno e a formação de outros materiais a partir dela, como os fulerenos, os nanotubos de carbono e o grafite.

Fonte:(GEIM; NOVOSELOV, 2009)

Quando comparados com os NTC, os GFNs apresentam propriedades elétricas, mecânicas, térmicas e ópticas semelhantes, contudo, possuem uma superfície específica maior, são menos danosos à saúde e ao meio ambiente, mais fáceis de produzir (não em sua forma pura). No caso de matrizes cimentícias, são mais vantajosos, pois têm maior facilidade na dispersão (LI *et al.*, 2022). Quando utilizados nas matrizes cimentícias, estão na forma de nanoplaquetas de grafeno (GNP) ou óxidos de grafeno (OG), pois sua obtenção é mais fácil, uma vez que se faz por meio do grafite (ZHENG *et al.*, 2017).

As GNPs são uma mistura de uma ou poucas camadas de grafeno com o grafite estruturado, e sua espessura pode variar de 0,34 a 100 nm, tendo o seu custo de produção mais barato que as NFC e os NTC, além de apresentar uma condutividade elétrica maior do que os OG (CATALDI;

ATHANASSIOU; BAYER, 2018). A maior vantagem do OG em relação às GNPs está no fato de ser um material hidrofílico. Os grupos oxigenados ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2-$, e $\text{C}=\text{O}$) que hibridizam os átomos de carbono da única camada sp^2 reduzem as forças de van der Waals, permitindo que sejam dispersos com facilidade em soluções aquosas (SUO *et al.*, 2022). Essa característica torna os OG incompatíveis com a maioria dos polímeros e solventes orgânicos (SHEN *et al.*, 2009).

Em um estudo conduzido por Bai *et al.* (BAI *et al.*, 2020) uma pasta de cimento foi produzida com vários teores de adições de grafeno (de poucas camadas < 3) para determinar como a quantidade de grafeno adicionada, a relação a/c e o tempo de cura influenciaria nas propriedades elétricas e automonitorantes desta matriz. Os autores descobriram que existe o fenômeno da percolação e a condutividade elétrica da matriz depende principalmente da distribuição e conexão do grafeno na matriz. A cura da matriz afeta a condutividade elétrica quando a quantidade de grafeno está abaixo do limiar de percolação.

Em outro caso, óxido de grafeno foi utilizado em baixas concentrações na produção de uma pasta de cimento com relação a/c de 0,35 (GUO *et al.*, 2021a). Os autores identificaram que uma rede de condutividade foi formada por meio de tunelamento de elétrons e pelo contato entre as partículas de OG. O teor de grafeno que apresentou os maiores valores de *gauge factor* foi de 0,05%, indicando que o OG é capaz de atuar no automonitoramento utilizando baixas concentrações.

3.1.3 Grafite

O grafite é formado por folhas de grafeno empilhadas e espaçadas por cerca de 0,335 nm. As folhas de grafeno estão ligadas por uma fraca força de van der Waals, podendo ser facilmente ocorrer um deslizamento entre as folhas de grafeno (SENGUPTA *et al.*, 2011). Um exemplo da organização estrutural do grafite a partir do empilhamento das folhas de grafeno pode ser vista na Figura 21.

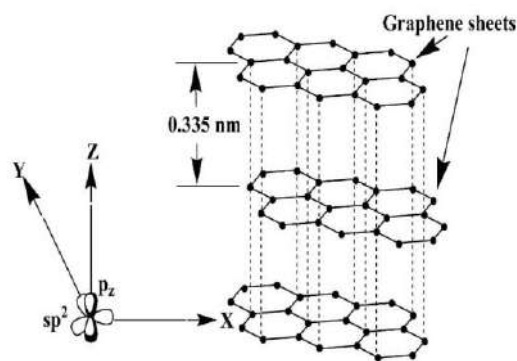


Figura 21 – Organização estrutural do grafite
Fonte: (SENGUPTA *et al.*, 2011)

O uso do grafite em materiais à base de cimento pode ser dificultado, devido à sua baixa hidrofilicidade. As forças das interações de van der Waals fazem com que o grafite se aglomere facilmente também, porém, com o uso de surfactantes, este problema pode ser vencido (WANG; WANG; HUANG, 2019).

As argamassas de cimento com 1% de FC e vários teores de pó de grafite foram produzidas por Fan *et al.* (FAN *et al.*, 2011). Os resultados mostraram que a adição do grafite na matriz cimentícia, reduziu a resistividade elétrica das argamassas, encontrando um limiar de percolação a partir da adição de 20% de G em relação à massa de cimento. Também obtiveram altos valores de *gauge factor* para os teores de 20% e 30% de adição de G, correspondendo a 63 e 25, respectivamente. As argamassas apresentaram boa repetibilidade e sensibilidade às solicitações mecânicas.

Pastas de cimento também foram produzidas utilizando grafite como fíler condutor, variando o seu teor de 0% a 40%, em relação a massa de cimento (BIRGIN *et al.*, 2020). Os dias de cura foram avaliados e, para os valores acima de 30% de adição de G, a idade da cura não teve grande influência sobre os valores de resistividade elétrica da matriz. A concentração ótima encontrada pelos autores foi de 20% de adição de G.

Em um outro estudo (D’ALESSANDRO *et al.*, 2022), o grafite foi usado de duas maneiras: uma em um pequeno corpo de prova (cúbico de 51 mm) e outro em uma laje de matriz cimentícia. No caso do compósito cúbico, tratava-se de uma pasta de cimento com 2% de adição de grafite em relação à massa de cimento. Contudo, o compósito não respondeu bem às solicitações mecânicas impostas, pois o efeito de polarização elétrica foi alto, devido à quantidade de G estar bem abaixo do limiar de percolação elétrica. Diferentemente, quando

adicionados 5% de G em uma laje de pasta de cimento, a laje demonstrou uma resposta ao carregamento aplicado com uma linearidade promissora, apresentando um R^2 de 0,82. Os autores concluíram que o G é um material de baixo custo e com potencial aplicação em uma escala maior.

3.1.4 Negro de fumo

O negro de fumo (NF) é um dos alótropos do carbono e é um subproduto da indústria petrolífera. Sua composição consiste em mais de 90% de pureza de carbono, e os átomos se fundem e formam aglomerados. Normalmente, suas partículas tem diâmetros que variam de 10 nm a 500 nm (FAN; FOWLER; ZHAO, 2020). Os NFs são formados por cristalitos de grafite que tendem a se organizar radialmente, ou seja, os planos dos cristalitos são radiais à superfície da partícula (HEIDENREICH; HESS; BAN, 1968). O modelo estrutural do negro de fumo, proposto por Heidenreich, Hess e Ban, está ilustrado na Figura 22.

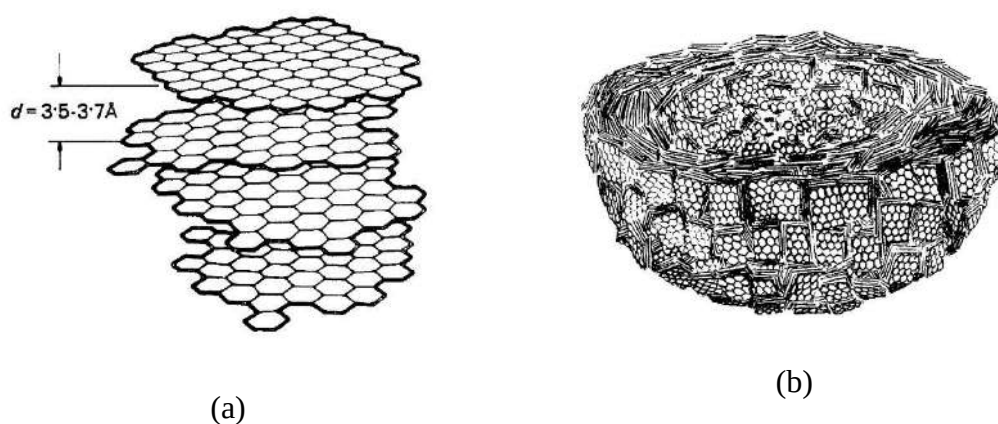


Figura 22 – Modelo estrutural do negro de fumo. (a) Cristalito típico em negro de fumo, com distância interplanar de 0,35 nm; e, (b) perspectiva dos arranjos de cristalitos em uma partícula de negro de fumo.
Fonte: (HEIDENREICH; HESS; BAN, 1968)

A adição de negro de fumo a matrizes cimentícias diminui a resistividade elétrica das mesmas, de acordo com o aumento da quantidade adicionada. Estima-se que dois mecanismos de condução estejam ocorrendo quando se faz o uso dessas partículas, o efeito de tunelamento e o fenômeno da percolação (LI; XIAO; OU, 2006), os quais serão discutidos mais à frente.

Os compósitos com NF têm apresentado comportamento piezoresistivo, e sua resposta elétrica à deformação mostra um comportamento linear, com *gauge factor* variando entre 40 e 60 (MONTEIRO *et al.*, 2017), demonstrando uma boa sensibilidade. Porém, essa sensibilidade diminui com o aumento do teor de NF (LI; XIAO; OU, 2006), sendo o maior com 0,5% de NF. Comparado com a fibra de carbono, a adição de NF diminui a condutividade elétrica e a sensibilidade à deformação (WEN; CHUNG, 2007). A maior vantagem na utilização de NF está no seu baixo custo e maior facilidade em dispersar (HAN *et al.*, 2020).

3.1.5 Nanotubos de carbono

Dentre os materiais encontrados na bibliografia, os nanotubos de carbono (NTC) são um dos materiais que tem apresentado a melhor performance no automonitoramento e na condutividade elétrica na matriz cimentícia. (YOO; YOU; LEE, 2017). Como é o fíler condutor adotado para o desenvolvimento do compósito cimentício desta tese, o Capítulo 2 tratou especificamente sobre eles.

3.2 **A condutividade elétrica no compósito**

A condutividade elétrica de um compósito cimentício convencional acontece a partir de duas maneiras: mediante a condução iônica e/ou eletrônica. A condução iônica se dá a partir do momento em que uma certa quantidade de água livre dissolve os íons e estes se conectam pelos poros capilares, causando uma mobilidade iônica. A condução iônica ocorre pela transferência de energia através da presença de água nos poros, dependendo do tipo e da concentração de íons, e em adição, da temperatura também. A condução eletrônica pode acontecer a partir do gel de C-S-H, da água-gel (água combinada), de grãos de cimento não hidratados, de ferro e alumínio (DING *et al.*, 2019; WHITTINGTON; MCCARTER; FORDE, 1981). Quando um fíler condutor é adicionado na matriz de cimento, a parcela da condutividade eletrônica se amplia e sua resistividade elétrica reduz, aumentando sua condutividade elétrica.

A condutividade elétrica utilizando nanotubos de carbono acontece por duas maneiras, a primeira é devido ao contato físico entre os nanotubos (Caso 1) e a segunda é através do tunelamento elétrico (Caso 2). A Figura 23 ilustra esses mecanismos.

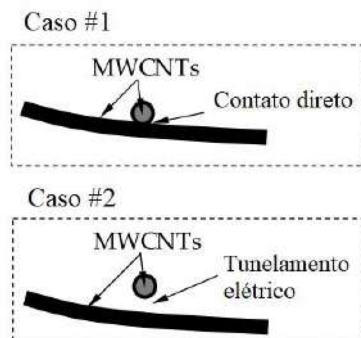


Figura 23 – Descrição esquemática das formas de condutividade elétrica por nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM).
Fonte: (YOO; YOU; LEE, 2017)

Quando em contato na matriz, os NTC transferem os elétrons diretamente, por meio da condução por contato. Contudo, nem sempre os NTC estarão em contato uns com os outros, sendo separados pela matriz de cimento. Materiais como nanotubos de carbono tem a capacidade de conduzir elétrons, apesar de uma barreira isolante existir, e isso se dá através do tunelamento de elétrons. Como os elétrons não podem se transferir de um fíler (material condutor) para o outro, pois existe um material isolante entre eles (não condutor - a matriz cimentícia), aplica-se uma tensão elétrica. A aplicação cria uma energia o suficiente para fazer os elétrons serem conduzidos por tunelamento, transpondo a barreira isolante, permitindo assim a formação de um caminho para a percolação elétrica (GAU; KUO; KO, 2009), como é visto na Figura 24.

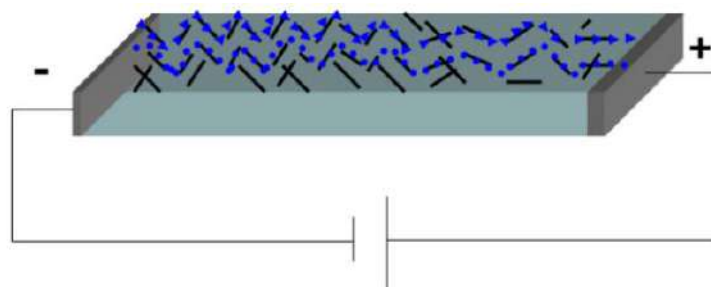


Figura 24 – Diagrama ilustrativo do caminho de tunelamento de elétrons em um nanocompósito.
Fonte: (GAU; KUO; KO, 2009)

Por isso, a concentração de fíler na matriz afeta diretamente a resistividade do compósito. Deve-se encontrar o patamar de percolação elétrica, o qual é a menor quantidade de fíler a ser adicionada, em que um material não condutor passa a ser condutor, formando um caminho para a passagem da eletricidade pela matriz (WYPYCH, 2016). Por isso, um estudo do patamar de percolação para a adição dos fíleres condutores deve ser feito, pois é a partir desse estudo que se identifica a quantidade que fará com que a condutividade elétrica desse material salte para valores mais altos (WANG; GAO; WANG, 2017).

Estima-se que a concentração ótima de fibras de carbono para concretos seja de 0,9% em volume (CHU; CHEN, 2016). Já para adicionar nanotubos de carbono em pastas, 1% em massa seria a quantidade ideal (YOO; YOU; LEE, 2017). Mas não se pode dizer que essas quantidades são regras, pois depende de vários parâmetros, como morfologia, tipo, relação diâmetro/comprimento (para fibras), a eficiência da dispersão e etc (HAN; DING; YU, 2015).

3.3 Percolação elétrica

Como já dito anteriormente, existe uma quantidade de fíler condutor mínima necessária para que o compósito desenvolva sua rede de percolação elétrica. Alguns autores adotam a teoria da percolação para explicar a formação da rede de condutividade elétrica das matrizes cimentícias. A teoria da percolação começou a ser discutida por Broadbent e Hammersley (BROADBENT; HAMMERSLEY, 1957) em 1957, mediante o uso de modelos matemáticos e exemplos, afim de explicar o processo de percolação de fluidos em um meio. A partir da adoção de condições de contorno específicas, essa teoria pode ser aplicada à condutividade elétrica dos compósitos (WEBER; KAMAL, 1997).

Aplica-se a teoria da percolação para determinar como um determinado conjunto de locais posicionados em um espaço, de forma regular ou aleatória, se interconectam (PIKE; SEAGER, 1974). Entende-se, então, que existe uma probabilidade crítica, chamada limiar de percolação, na qual forma-se uma rede conectada e que se estende pela amostra, fazendo com que o sistema percole (WEBER; KAMAL, 1997). E no caso da utilização de fíleres condutores em uma matriz, a teoria da percolação se aplica para determinar a quantidade mínima necessária de partículas suficiente para que uma rede elétrica percole. Ou seja, identificar a quantidade mínima necessária de um fíler condutor para a qual a matriz sai de um comportamento isolante e passa a apresentar um comportamento condutor. A Equação 11 é um dos modelos

matemáticos que descreve a relação entre a condutividade do compósito e a concentração dos fíleres condutores.

$$CE = CE_0(\phi_f - \phi_{crit})^p \quad 11$$

O modelo matemático da Equação 11 só é válido se a concentração do filer condutor (ϕ_f) for maior que a concentração crítica (ϕ_{crit}), sendo a concentração crítica o limiar de percolação. O valor do expoente crítico (p) depende das dimensões do ajuste, e o CE é a condutividade do compósito, enquanto que o CE_0 é a condutividade do filer condutor.

Alguns autores têm se utilizado dessa teoria para a determinação do limiar de percolação de compósitos cimentícios com adições de NTC (D’ALESSANDRO *et al.*, 2016b; LIU *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2018, 2020). Uma curva típica de percolação em compósitos cimentícios apresenta três zonas distintas: a região isolante, a região de percolação e o patamar de condutividade, conforme é ilustrado na Figura 25. Dois pontos dividem essas três regiões, sendo aqui chamados de f_1 , limiar de percolação (entre a zona A e a zona B) e f_2 , limiar de condutividade (entre a zona B e a zona C).

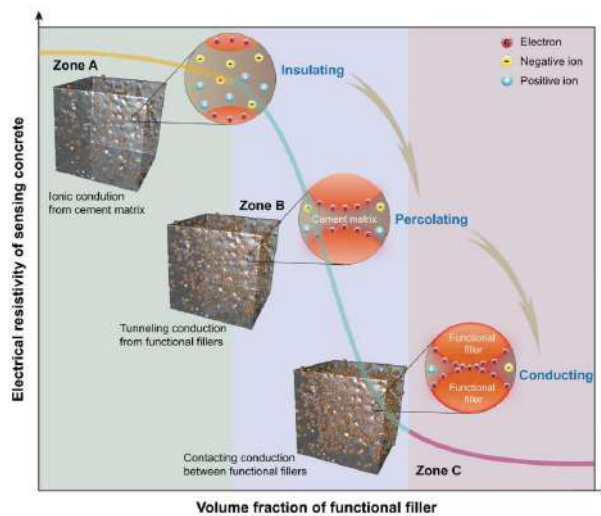


Figura 25 – Curva típica de compósitos cimentícios com fíleres condutores.

Na literatura, o ponto f_1 é o considerado como o limiar de percolação (NASR *et al.*, 1999; TAHERIAN, 2019), onde o compósito sai de isolante e passa a se tornar um condutor. De acordo com a teoria, esse é o ponto onde existe a mínima concentração de fíler condutor e os mesmos estão em contato, formando a rede de percolação, e o compósito sai de isolante para condutor. Contudo, devido às propriedades de condução eletrônica dos NTC, a condutividade elétrica poderia existir sem que as partículas se tocassem, por meio do tunelamento de elétrons, como já discutido aqui na seção 3.2, indicando que a condutividade elétrica inicialmente pode não ser por contato, mas por tunelamento de elétrons.

Em um trabalho (CHEN; WU; YAO, 2004), Chen *et al.* discutiram que a bibliografia apresentava uma forma de determinar o limiar como ambígua e conflitante, onde autores consideraram o ponto f_2 (BALBERG, 1987) como a região da mudança de isolante para condutor, e outros o f_1 (BROUERS, 1986). De certa forma, Chen e seus colaboradores, por meio de experimentos, definiram que o ponto correto a se determinar - de acordo com a teoria da percolação - seria o f_2 , e concluíram que em toda a região de percolação (àquela entre o f_1 e o f_2), a condução eletrônica dominante na matriz ocorreria por tunelamento de elétrons. O mesmo foi adotado por Bai *et al.* (BAI *et al.*, 2020).

Mediante a análise feita no trabalho de Pichór *et al.* (PICHÓR; FRĄC; RADECKA, 2022) é possível ter uma visão mais clara sobre a relação desses compósitos com a teoria da percolação clássica. Os autores demonstraram que a espectroscopia de impedância elétrica é um ótimo meio para se obter o ponto em que o material muda o seu comportamento elétrico. De acordo com o resultado da análise de impedância, quando a dominante reatância do compósito muda de capacitiva (Figura 26(a)) para indutiva (Figura 26(b)), é o momento em que os fíleres condutores formam uma rede de condutividade contínua. No trabalho de Pichór *et al.*, essa rede condutiva se formou próxima do ponto f_2 (Figura 26(c)).

Entendendo isto, o modelo de percolação elétrica que melhor se aplica aos compósitos cimentícios automonitorantes, é um misto de tunelamento de elétrons e outro da percolação clássica. O tunelamento é a condução predominante na zona de percolação e a condutividade por contato ôhmico é a condução predominante no patamar de condutividade (LI; XIAO; OU, 2006).

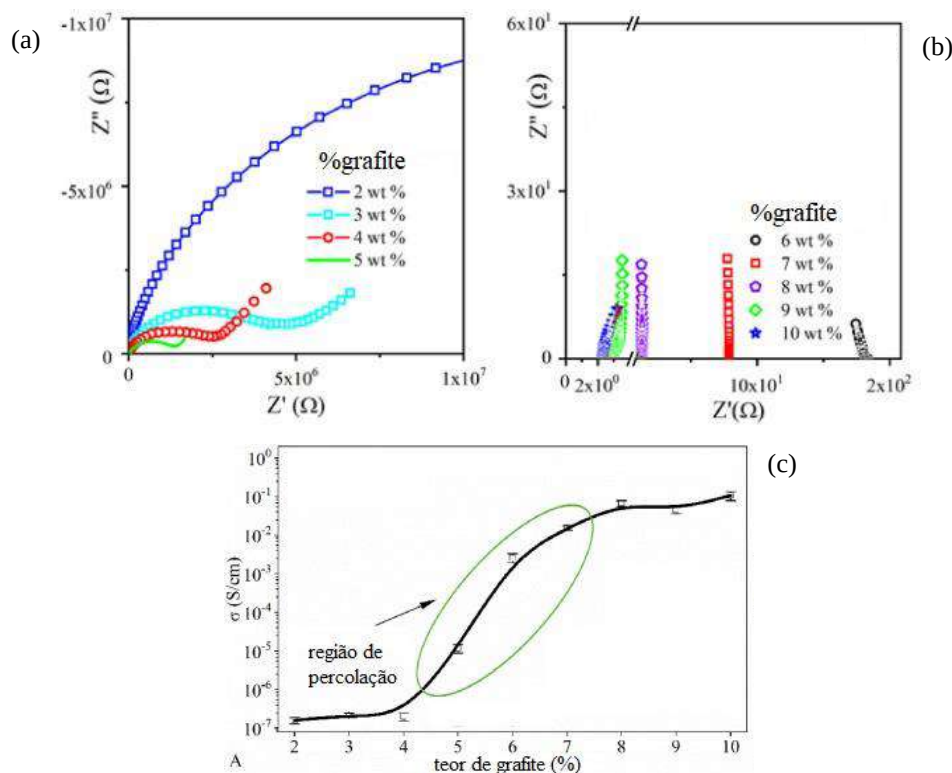


Figura 26 – Estudo do teor de percolação de grafite por espectroscopia de impedância elétrica. (a) gráfico de Nyquist dos teores de 2 a 5% de grafite, (b) gráfico de Nyquist dos teores de 6 a 10% de grafite e (c) curva de condutividade em função do teor de grafite.

Fonte: modificado de (PICHÓR; FRAC; RADECKA, 2022)

3.4 Adições de fíleres condutores

A dispersão dos fíleres condutores é um dos fatores que mais afetam a condutividade do compósito, tendo em vista que é através dos fíleres dispersos que se desenvolve uma rede de condutividade elétrica bem distribuída e contínua. Como a maioria dos materiais utilizados se enquadram na escala micro e nano, torna-se um desafio sua aplicação nas matrizes cimentícias, devido à dificuldade em dispersá-los, tendo em vista sua grande superfície específica, tendo uma maior atração entre si.

Assim, para garantir a dispersão dos fíleres na matriz, três métodos têm sido usados, de modo individual ou em conjunto, sendo eles: métodos mecânicos, químicos e físicos. Os métodos mecânicos são os mais simples, sendo obtidos a partir de agitações mecânicas (D'ALESSANDRO *et al.*, 2016a) e ultrassônicas (KONSTA-GDOUTOS; METAXA; SHAH, 2010). Já os físicos (não-covalentes) advêm do uso de agentes dispersantes, como no caso de surfactantes (MENDOZA REALES *et al.*, 2018a) e superplastificantes (MENDOZA; SIERRA; TOBÓN, 2013). Os químicos (covalentes) alteram a superfície dos fíleres através de

funcionalização química (LI; WANG; ZHAO, 2005). Os métodos químicos e físicos costumam alterar a superfície das partículas, melhorando sua molhabilidade e criando repulsão entre si. Esses métodos foram discutidos com maior profundidade no Capítulo 2.

Além dos métodos de dispersão, a ordem do procedimento de mistura dos fileres nos concretos automonitorantes também tem efeito na dispersão. Atualmente, três métodos mais comuns de mistura têm sido considerados: mistura primária, mistura sincronizada e mistura posterior, conforme pode ser visto na Figura 27 (HAN; DING; YU, 2015). No método de mistura primária, adicionam-se o dispersante e o fíler em água, criando uma solução a ser acrescentada ao cimento, e posteriormente os agregados. Na mistura sincronizada, misturam-se o cimento e o fíler primeiro, acrescentando os agregados e, no final, uma solução contendo água e dispersante. O método de mistura posterior, é feito com a adição da solução de água e dispersante no cimento, seguidos de fíler e agregados.

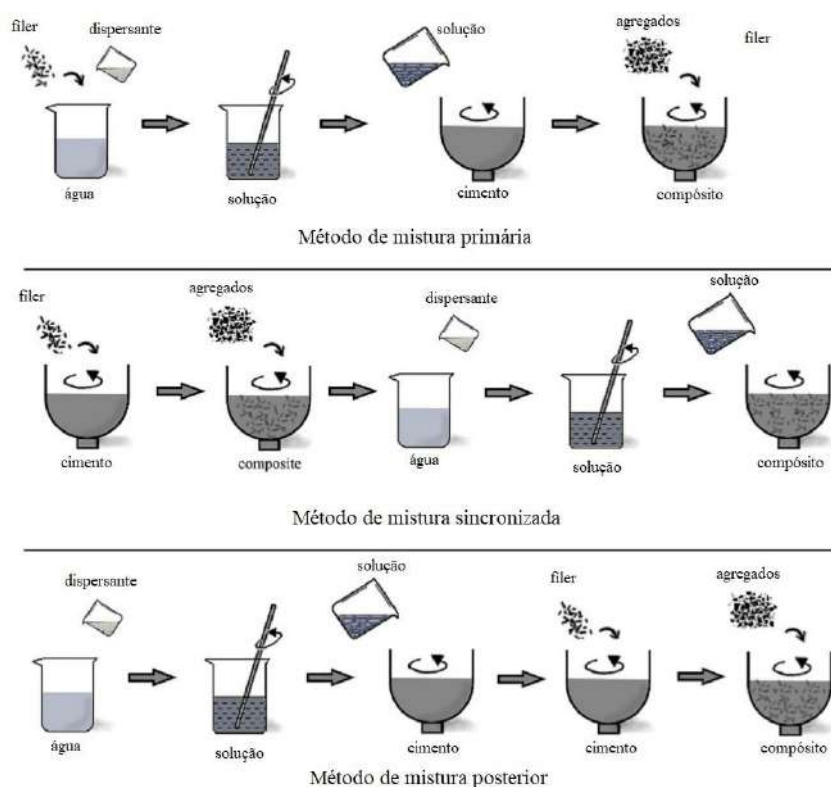


Figura 27 - Três formas de misturar os componentes do concreto automonitorante.
Fonte: adaptado de (TIAN *et al.*, 2019)

O método de mistura primária tem efeito melhor para materiais fibrosos, principalmente quando os mesmos devem ser dispersos em água (GAO *et al.*, 2017). No caso do método de mistura posterior, recomenda-se o seu uso para partículas de grãos maiores (escala micro).

3.5 Mecanismos do automonitoramento

O funcionamento do mecanismo de automonitoramento dos compósitos cimentícios estrutura-se no comportamento piezoresistivo, ou seja, a partir do momento em que uma solicitação mecânica ocorre, através de uma pressão, deformação, temperatura e/ou impactos, resulta em uma variação da resistência elétrica. A partir daí, tem-se descoberto que as respostas elétricas do compósito automonitorante podem ocorrer não apenas da variação da resistência (D'ALESSANDRO; UBERTINI; MATERAZZI, 2016), mas também da impedância (RUAN *et al.*, 2018), reatância elétrica (FU *et al.*, 1997), capacitância (CHUNG; WANG, 2018) e a constante dielétrica relativa (HAN; YU; OU, 2014).

Os primeiros modelos do comportamento elétrico do compósito se assemelhavam a um circuito combinado de dois dispositivos elétricos: resistores e capacitores. Os resistores elétricos têm a finalidade de limitar a passagem de corrente elétrica, causando uma queda na tensão elétrica. Já os capacitores são dispositivos que têm por objetivo armazenar uma carga elétrica. Por isso, D'Alessandro *et al.* (D'ALESSANDRO *et al.*, 2015) descrevem um modelo do comportamento dos compósitos como resistores e capacitores interconectados. Para explicar o funcionamento elétrico do compósito, esse modelo será utilizado neste trabalho. Contudo, estudos recentes mostram que a depender da quantidade de NTC na matriz, esse modelo torna-se diferente (PICHÓR; FRAC; RADECKA, 2022).

Os concretos automonitorantes devem ser conectados a uma fonte de energia elétrica a qual fornece uma diferença de potencial elétrica (V) e a um multímetro digital fazendo o registro da corrente elétrica permeando o circuito no tempo ($I_0(t)$), onde t é a variação do tempo (Figura 28(a)). A parte interna do compósito, mais especificamente entre os eletrodos, é a parte que é modelada como um circuito paralelo entre um capacitor e um resistor, e na Figura 28(b) é ilustrado o circuito elétrico equivalente. As variáveis R_0 e C_0 correspondem à resistência e à capacitância elétricas iniciais, respectivamente. Já R_c é a resistência elétrica de contato dos cabos, eletrodos e amostras.

Para exemplificar o funcionamento do compósito, durante a realização de um ensaio, considera-se uma carga N aplicada, causando uma deformação no concreto automonitorante. Essa situação é ilustrada na Figura 28(c). A aplicação de uma carga ocasionará um deslocamento (Δd) no comprimento do compósito entre os eletrodos e fíleres e, com essa variação, espera-se uma alteração nas propriedades elétricas do concreto, conforme é visto na Figura 28(d). Como resultado, a resistência elétrica do compósito passará a ser conforme mostra a Equação 12, sendo ΔR a quantidade de resistência elétrica variada com a aplicação da carga N .

$$R = R_0 + \Delta R$$

12

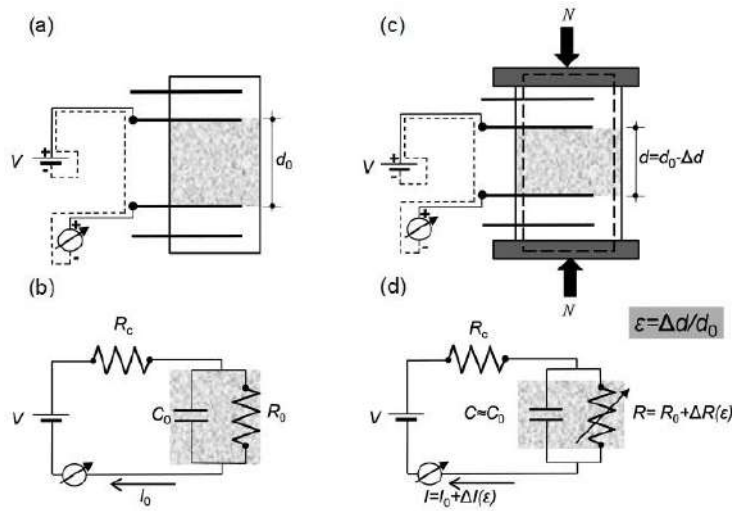


Figura 28 - Modelo esquemático do circuito elétrico dos compostos automonitorantes: (a,b) sem carregamento (c,d) com carregamento.
Fonte: (D’ALESSANDRO *et al.*, 2015)

Torna-se importante normalizar os valores de resistência (*Fractional Change in Resistance* – FCR) pois devido à sua complexidade, cada matriz automonitorante apresenta um valor médio de resistência diferente. Dessa maneira, pode-se correlacionar os valores de mudança relativa de resistência (FCR) com a deformação axial (ϵ), utilizando um fator de calibração (*gauge factor* - G). O *gauge factor* é um fator proporcional de calibração entre a deformação mecânica e a mudança relativa na resistência elétrica. A relação entre a variação da resistência com a deformação é dada pela Equação 13. Essa relação é válida para o regime elástico, pois quando

a matriz sai do comportamento elástico, suas fissuras começam a coalescer e a condutividade elétrica da microestrutura começa a ser descontinuada.

$$FCR = \frac{\Delta R}{R} = -G\varepsilon \quad 13$$

Os valores de FCR são comparados com os valores de deformação e não de carga aplicada, devido ao fato de a mudança nas propriedades elétricas do compósito se dar pela deformação ocorrida. A Figura 29 mostra um exemplo de uma leitura de deformação por *strain gauge* e FCR de um concreto automonitorante reforçado com fibras de carbono.

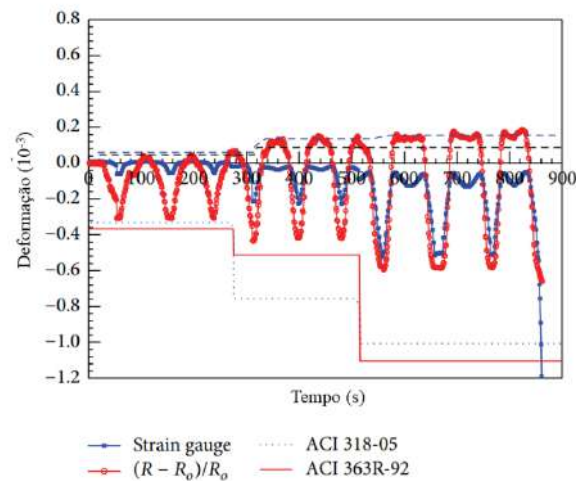


Figura 29 – Comparação de deformações medidas por *strain gauge* e FCR em um concreto automonitorante reforçado com fibras de carbono.

Fonte: (YEH; CHANG; LIAO, 2015)

Em relação ao outro efeito elétrico para o funcionamento do compósito, a capacitância, foi encontrado (HAN *et al.*, 2012a) que a mesma não tem sensibilidade em relação aos esforços de compressão. Entretanto, em outro estudo foi encontrado que os valores de capacitância são sensíveis, porém irreversíveis, estando assim limitados aos valores máximos atingidos, e não sendo proporcionais aos valores de deformação (WEN; CHUNG, 2002). Descobertas mais recentes apresentaram que esse efeito irreversível atua em regimes de altas tensões de compressão, quando em baixas tensões apresentam valores com maior linearidade e reversibilidade da variação da capacitância (CHUNG; WANG, 2018).

Além do mais, esse efeito capacitivo irreversível atua também quando o concreto está conectado a uma fonte de energia de corrente contínua. Isso ocorre mesmo quando a leitura das propriedades elétricas é feita medindo a resistência elétrica da matriz. O comportamento capacitivo causa um aumento exponencial da razão V/I utilizada na estimativa da resistência elétrica. A velocidade desse aumento é rápida no início e diminui durante os ensaios. Isso se dá por causa do efeito de carregamento da parte capacitiva do compósito.

Esse efeito de carregamento/descarregamento do concreto automonitorante pode ser amenizado ou até eliminado com o uso de uma fonte de energia de corrente alternada. (HAN *et al.*, 2012a). O uso de corrente alternada também auxilia na extinção dos efeitos eletrolíticos, evitando que a polarização afete os resultados (CHIARELLO; ZINNO, 2005). A polarização é um efeito indesejado nos concretos automonitorantes. Por serem materiais dielétricos, quando submetidos a um campo elétrico, orientam seus momentos dipolo, criando um campo elétrico no sentido oposto ao campo elétrico aplicado, que aumentará a resistência elétrica do circuito (CAO; CHUNG, 2004).

As técnicas que têm sido adotadas para diminuir ou compensar o efeito da polarização são: utilizar uma amostra controle (AZHARI, 2008), esperar que o efeito da polarização estabilize (D’ALESSANDRO *et al.*, 2017), ser alimentado por uma fonte de energia de corrente alternada (HAN *et al.*, 2012a) e um novo método proposto de medição bifásica de corrente contínua (DOWNEY *et al.*, 2017).

3.6 Configuração dos eletrodos

A geometria dos compósitos cimentícios automonitorantes tem sido adotada a partir de três formatos: cúbicos (YOO; YOU; LEE, 2018), prismáticos (BELLI *et al.*, 2018) e cilíndricos (AZHARI; BANTHIA, 2012). De um modo geral, as dimensões adotadas para cada um deles são de 51 x 51 x 51 mm, 40 x 40 x 160 mm e 50 x 100 mm, respectivamente.

Apesar de não serem considerados componentes intrínsecos da matriz, os eletrodos, ainda assim, são importantes para os concretos automonitorantes, pois são o elo entre o fornecimento de corrente elétrica, a matriz e o aquisitor de dados. Desse modo, além da matriz e dos fíleres condutores, a aplicação do compósito necessita de eletrodos para que haja o fornecimento de uma corrente elétrica e leitura da variação da resistência elétrica. A Figura 30 ilustra o exemplo de um concreto automonitorante de formato cúbico com 4 eletrodos embebidos na matriz.

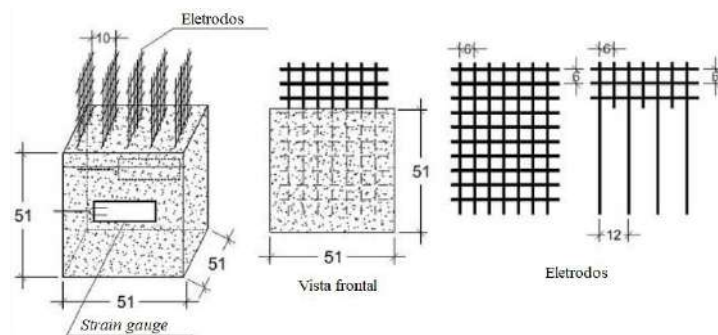


Figura 30 - Exemplo de um compósito de matriz cimentícia automonitorante com eletrodos embebidos, em perspectiva e vista frontal.

Fonte: modificado de (D'ALESSANDRO; UBERTINI; MATERAZZI, 2016)

Como os eletrodos são os principais contatos entre o compósito e o envio e recebimento de corrente elétrica, torna-se importante a escolha do material, sua aderência com a matriz, e sua configuração na matriz. A garantia de que um material seja bom para compor um eletrodo é que o mesmo tenha propriedades de boa condutividade e estabilidade elétrica, além de afetar o mínimo possível as propriedades mecânicas do concreto (HAN; GUAN; OU, 2007). Os materiais mais utilizados são: placas metálicas, malhas metálicas, barras metálicas, fita de cobre, fio de cobre, haste de carbono e tinta condutiva.

Em relação à forma como esse material estará fixado à superfície do compósito, três têm sido possíveis: aderido às superfícies, embebidos na matriz ou clipado (HAN; YU; OU, 2014). Os métodos mais utilizados são aderidos ou embebidos, e as configurações adotadas têm sido de dois ou quatro eletrodos, conforme é apresentado na Figura 31. Se os eletrodos fossem clipados, apenas o método de dois eletrodos seria possível.

Na Figura 31(a,b) observa-se que a fixação é feita de modo aderida à superfície. Já para os restantes (Figura 31(c-f)), os eletrodos estão embebidos na matriz. As vantagens dos eletrodos aderidos é que os mesmos não afetam o comportamento mecânico do concreto, como os eletrodos embebidos. Todavia, os mesmos se desprendem facilmente durante sua utilização ou até mesmo com o tempo.

Na utilização do concreto automonitorante com dois eletrodos, aplica-se uma tensão elétrica nos eletrodos externos e faz-se a leitura de uma tensão elétrica pelos mesmos eletrodos. Diferentemente, no concreto com quatro eletrodos, aplica-se uma tensão elétrica nos eletrodos externos e faz-se a leitura nos internos, para que seja possível identificar as variações da

resistência elétrica durante a deformação do compósito. Apesar de os compósitos de dois eletrodos serem mais fáceis de se construir, são os compósitos automonitorantes de quatro eletrodos que apresentam melhores performances elétricas, pois podem eliminar a resistência de contato entre o eletrodo e a matriz do compósito (CHIARELLO; ZINNO, 2005). O automonitoramento não é afetado pela distância dos eletrodos e pelo tamanho da área da seção transversal do compósito (HAN; GUAN; OU, 2007).

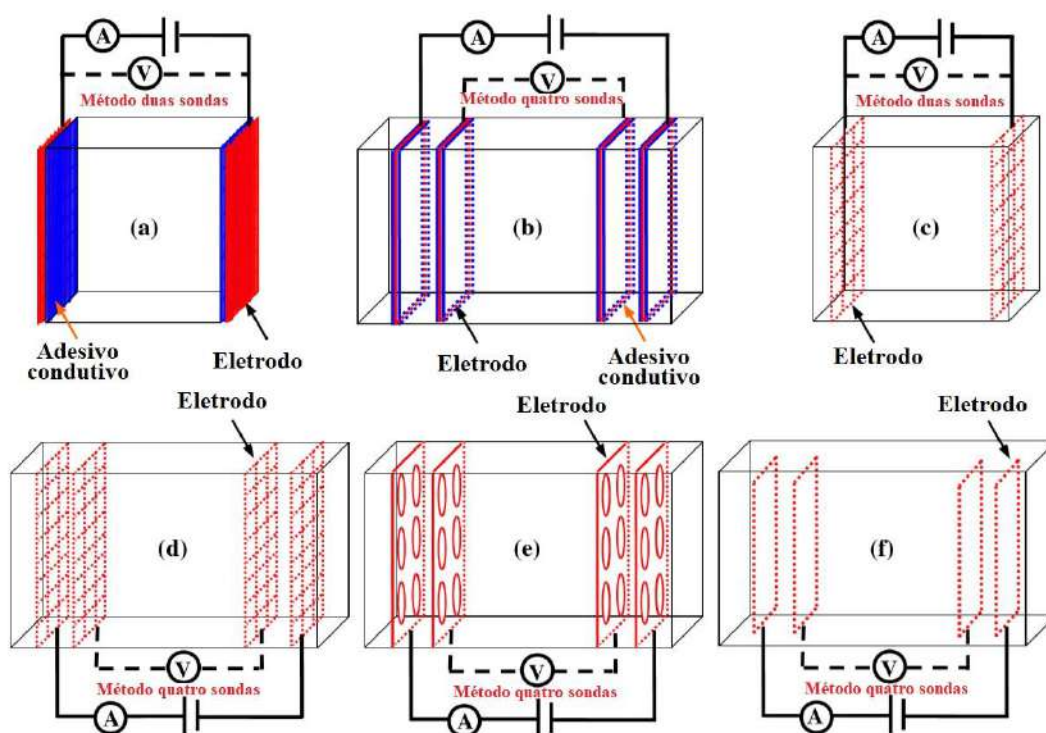


Figura 31 – Configuração dos eletrodos e suas formas de fixação mais comuns. (a,b) eletrodos aderidos na superfície dos concretos; (c-f) sensores embebidos na matriz cimentícia

Fonte: (HAN; DING; YU, 2015)

3.7 Outros fenômenos captados pelo automonitoramento

No monitoramento da integridade das estruturas, além da deformação, o surgimento e acompanhamento das fissuras na matriz cimentícia é de fundamental importância. Desse modo, os concretos automonitorantes também têm sido utilizados para a detecção da propagação de fissuras.

Quando o concreto é submetido a um esforço de compressão e ultrapassa sua faixa elástica, percebe-se um leve aumento na resistência elétrica devido à propagação de microfissuras. Já com carregamentos mais intensos, ocorrem aumentos significativos na resistência elétrica do concreto com a propagação de fissuras maiores (REZA *et al.*, 2003). A utilização de concretos reforçados com fibras de carbono permitiu determinar a localização do aparecimento de fissuras através dos valores de impedância, o qual tiveram uma variação do sinal de impedância na região fissurada, enquanto que a não fissurada se manteve (KANG *et al.*, 2018).

Os concretos automonitorantes também foram identificados passíveis de funcionarem como termistores. Foi encontrado que a resistividade elétrica decresce com o aumento da temperatura (TEOMETE, 2016; WEN; CHUNG, 1999). Outra variável ambiental que tem influenciado o comportamento automonitorante desses compósitos é a umidade.

Um efeito que deve ser avaliado é a presença de água nos poros da matriz. Devido à microestrutura porosa dos materiais cimentícios, existe uma livre troca de quantidades significativas de água e vapores entre a matriz e o ambiente. Isso faz com que a umidade das matrizes cimentícias torne-as suscetíveis ao ambiente no qual se encontram. A partir disto, alguns autores avaliaram a influência da umidade no comportamento dos compósitos automonitorantes.

Uma pasta de cimento com fibra de carbono foi avaliada em condições seca e úmida. Os autores constataram que a água afetou a resistividade elétrica e a sensibilidade da resposta ao automonitoramento (WEN; CHUNG, 2008). Em outro estudo (TEOMETE, 2016), avaliando a resposta de um concreto inteligente com fibras de aço, o autor identificou que o aumento da umidade interna diminuiu a resistência elétrica até atingir uma certa quantidade de umidade. Ao exceder essa quantidade, a água cobriu as fibras com um filme delgado, dificultando a interação entre as fibras e a matriz. O mesmo foi encontrado em outro trabalho (DEMIRCILIOĞLU *et al.*, 2019).

Algumas pastas de cimento foram fabricadas com diferentes concentrações de grafeno, e as mesmas tiveram suas condutividades elétricas medidas em condições secas e saturadas (BAI *et al.*, 2020). As pastas saturadas com teores de grafeno abaixo do limiar de percolação apresentaram condutividades elétricas maiores do que as secas. Ao contrário desse resultado, para as pastas com teores acima do limiar, as amostras secas é que apresentaram maiores valores de condutividade. Algo semelhante ocorreu em um estudo conduzido com negro de fumo (NALON *et al.*, 2021). Argamassas de cimento foram produzidas com adições de negro de

fumo e algumas variações nas propriedades elétricas ocorreram na zona de percolação elétrica, devido à presença de umidade nos poros. Abaixo do limiar de percolação, as argamassas foram mais sensíveis à entrada ou à saída de água. Para o caso do limiar de percolação, os compósitos foram minimamente afetados.

Um grupo de pesquisadores avaliou a influência da umidade interna, temperatura e umidade relativa na resposta elétrica de pastas de cimento com diferentes teores de NTC, e identificaram que a leitura da resistividade elétrica foi afetada pela umidade interna. (CARÍSIO *et al.*, 2019). Em uma outra aplicação para os sensores automonitorantes, avaliou-se a capacidade dos compósitos de atuarem como sensores de umidade relativa. Os autores produziram um compósito a partir de cimentos modificados com nanofibras de carbono (NFC) (BUASIRI *et al.*, 2021) e encontraram que um compósito com 0,27% de NFC apresentou a maior sensibilidade à variação da umidade relativa.

O mesmo foi testado em outro trabalho usando NTC como fíler condutor e os autores descobriram que o compósito automonitorante é dependente de sua umidade interna (SONG; CHOI, 2017), a depender da quantidade de NTC. Ao ocorrer uma variação na umidade relativa, a umidade interna se altera, modificando a condutividade do material. Em um outro estudo, os autores identificaram que a umidade interna afetou com maior intensidade a condutividade elétrica para uma quantidade menor de NTC, comparativamente a uma quantidade maior (HONG *et al.*, 2022).

Sabe-se que a condutividade elétrica da matriz ocorre de duas maneiras: por condução iônica ou eletrônica (WEN; CHUNG, 2006), como já discutido na seção 3.2. Sabendo disso, na presença de água, existe uma grande chance de a condutividade dominante ser a iônica, e em sua ausência, a dominante seria a eletrônica. Como visto em alguns trabalhos, mesmo acima do limiar de percolação, a água afeta a resposta elétrica dos compósitos. Já adiantando as futuras aplicações dos compósitos automonitorantes, os quais vão estar locados em estruturas e submetidos às condições ambientais, torna-se importante a compreensão de como as variações de umidade interna do sensor afetariam a resposta automonitorante dos mesmos.

4 Problema de pesquisa

Neste capítulo são levantadas as principais lacunas encontradas na revisão de literatura, definindo o problema a ser estudado, uma hipótese e os objetivos para construir um trabalho que traga uma resposta às lacunas identificadas.

4.1 Síntese da revisão de literatura

Os compósitos cimentícios automonitorantes se enquadram dentro dos materiais inteligentes. Estes têm apresentado, em laboratório, resultados promissores para futuras aplicações no monitoramento de estruturas de concreto, pavimentos e de obras de arte especiais. Para a sua adequada aplicação, faz-se necessária a utilização de um fíler condutor, e dentre eles, os que tem apresentado melhores resultados para o automonitoramento são os nanotubos de carbono.

Os nanotubos de carbono possuem excelentes propriedades elétricas, mecânicas, térmicas e ópticas. Contudo, devido às suas propriedades eletromagnéticas, forças de van der Waals e hidrofobicidade, dispersá-los torna-se um grande desafio, pois têm a tendência de se aglomerarem facilmente. Para uma melhor performance dos compósitos automonitorantes é necessário que os NTC estejam bem dispersos. Os métodos de mistura com dispersão prévia em solução aquosa são os mais recomendados.

A dispersão em meio aquoso é feita com o auxílio de um surfactante, normalmente com agentes redutores de água, os quais se adequam melhor por terem maior compatibilidade com a matriz cimentícia, e aplicações de energias ultrassônicas por meio da sonicação. As medidas de absorvância são realizadas para avaliar o grau de dispersão dos NTC por meio da espectroscopia UV-Vis, em conjunto com o potencial ζ e a espectroscopia Raman, para garantir que são colóides estáveis e que os NTC mantiveram sua integridade estrutural. Na matriz, a avaliação da dispersão dos NTC pode ser feita de modo qualitativo, se valendo de microscopia óptica e eletrônica de varredura.

A escolha do teor de fíler condutor a ser adicionado à matriz é feita a partir da construção de uma curva de teor de NTC adicionado *versus* condutividade elétrica. O teor de NTC a ser utilizado depende do *gauge factor* desejado e do tipo de aplicação. Teor de NTC mais próximo do limiar de percolação apresenta maiores valores de *gauge factor*, enquanto que os valores

mais próximos do limiar de condutividade apresentam *gauge factor* menores, porém com maior precisão e menor ruído. A aplicação futura é que decidirá em qual região será a melhor opção de escolha. O mesmo se dá para a adoção da geometria do compósito e do arranjo dos eletrodos. Entretanto, a bibliografia afirma que 4 eletrodos apresentam resultados mais estáveis e com menores interferências da polarização de contato.

De acordo com a literatura, ao serem solicitados mecanicamente por esforços de compressão no regime elástico, os compósitos automonitorantes apresentam uma resposta piezoresistiva, ou seja, ao se deformarem ocorre uma mudança em sua resistividade elétrica. Para isso, um circuito deve ser montado, onde se aplica uma tensão elétrica fornecida por uma fonte de energia nos eletrodos externos, e lê-se a variação da tensão elétrica dos eletrodos internos. Quando se utiliza uma fonte de corrente contínua, os compósitos automonitorantes ficam sujeitos ao fenômeno da polarização elétrica. De modo a evitar isso, uma fonte de corrente alternada pode ser utilizada, entretanto, deve-se considerar os efeitos de impedância elétrica.

Dentre as variáveis que têm sido estudadas, além de tipos e teores de fíleres condutores, dispersão e solicitações mecânicas, a umidade tem sido encontrada como uma variável que afeta as propriedades elétricas e automonitorantes desses compósitos.

4.2 Conclusões da revisão de literatura

A seguir são apresentadas algumas lacunas identificadas durante esta pesquisa:

- A maior preocupação com a utilização de nanotubos de carbono em matrizes cimentícias consiste na dificuldade de obter uma dispersão efetiva dessas nano partículas para criar um material homogêneo. Pela literatura, a melhor forma de se dispersar nanotubos se dá pela junção de sonicação e um dispersante não-covalente, do tipo superplastificante. Contudo, ainda não existe um consenso quanto à quantidade de energia, composição química do SP e relação NTC:SP.
- Sabendo que os materiais cimentícios automonitorantes apresentam respostas elétricas em relação às deformações mecânicas, poucos estudos aprofundados foram encontrados referentes a outras variáveis que podem afetar esta resposta elétrica, com exceção do tipo de fíler e seus teores, e tipos e formas de eletrodos. Devido ao seu potencial de aplicação, faz necessário maiores estudos para compreensão de como os compósitos automonitorantes respondem às alterações de temperaturas e suas influências durante o

monitoramento mecânico. Da mesma forma, deve-se atentar sobre alterações de umidade, interna e/ou relativa. Como se alteram as propriedades elétricas e automonitorantes desses compósitos, em diferentes teores de umidade interna.

- Visando a aplicação final dos materiais cimentícios automonitorantes para o monitoramento de estruturas, estudos como a fluência e a durabilidade (carbonatação, intempéries, cloretos, etc.) são de fundamental importância. Desse modo, estudos abordando como essas variáveis vão afetar os sensores não foram encontrados.
- Sabe-se que alguns autores já aplicaram as pastas automonitorantes em rodovias, para acompanhar o tráfego de veículos. Entretanto, poucos estudos são encontrados usando as pastas de cimento automonitorantes aplicadas à verificação da integridade estrutural de edificações e obras de arte especiais (barragens, túneis e pontes).

4.3 Definição do problema

Apesar dos cimentos automonitorantes demonstrarem bons resultados em pesquisas de laboratório, para atuarem como sensores de deformação, quando aplicados em uma estrutura real estarão sujeitos a variáveis ambientais como temperatura e umidade. Desse modo, poucos estudos da bibliografia fazem uma avaliação para a identificar a influência da umidade nas propriedades elétricas e automonitorantes de pastas de cimento com nanotubos de carbono.

4.4 Questão da pesquisa

Com todo o conhecimento adquirido por meio da revisão de literatura aqui apresentada, e as respectivas lacunas levantadas, almeja-se responder à seguinte pergunta desta pesquisa de doutorado:

Como variações de umidade afetam as propriedades elétricas e de monitoramento de pastas cimentícias automonitorantes com nanotubos de carbono?

4.5 Hipótese

Se a pasta de cimento automonitorante for submetida a uma variação da quantidade de água existente nos poros, provavelmente novos caminhos de percolação elétrica serão formados. Os novos caminhos de condução elétrica formados podem modificar a percolação elétrica da matriz, influenciando na escolha do teor ótimo de NTC para a fabricação da pasta de cimento

automonitorante. A nova percolação formada se daria por íons presentes na água e nos poros da matriz, passando a ter uma condução iônica predominante.

4.6 Objetivos

4.6.1 Objetivo Geral

Fabricar pastas de cimento automonitorantes a partir da adição de nanotubos de carbono dispersos em meio aquoso, e caracterizar os mecanismos que afetam a resposta eletromecânica das mesmas, a partir da variação da umidade.

4.6.2 Objetivos específicos

- Identificar a melhor natureza química de SP para dispersar NTC em meio aquoso, e indicar a melhor proporção de SP e NTC para esse mesmo fim;
- Determinar o teor ótimo de nanotubos de carbono para que uma pasta de cimento desenvolva o comportamento automonitorante;
- Avaliar como a resistividade elétrica, a eletrificação e o automonitoramento da pasta de cimento automonitorante se modificam a partir da variação da umidade interna;

4.7 Alcance

Espera-se com esta pesquisa, compreender os mecanismos que comandam as alterações da resistividade elétrica das pastas de cimento automonitorantes, sob variações de umidade interna. A partir disto, contribuir para evolução do conhecimento científico acerca das variáveis que afetam o monitoramento a partir de pastas cimentícias automonitorantes, e também na tomada de decisão para futuras aplicações desses compósitos, quando utilizados em monitoramento de estruturas, tráfegos, vibrações, pressões etc., fazendo as devidas considerações em relação às variações de sua umidade interna.

5 Metodologia geral

Esta seção visa dar uma visão geral de toda a metodologia desenvolvida no trabalho e como os capítulos de resultados se conectam. As metodologias adotadas para esta pesquisa baseiam-se nos objetivos levantados no capítulo anterior. Desse modo, a pesquisa foi dividida em três fases: dispersão de NTC, fabricação da pasta automonitorante e variação da umidade interna. A Figura 32 apresenta o esquema adotado para o desenvolvimento da tese, dividida em fases.

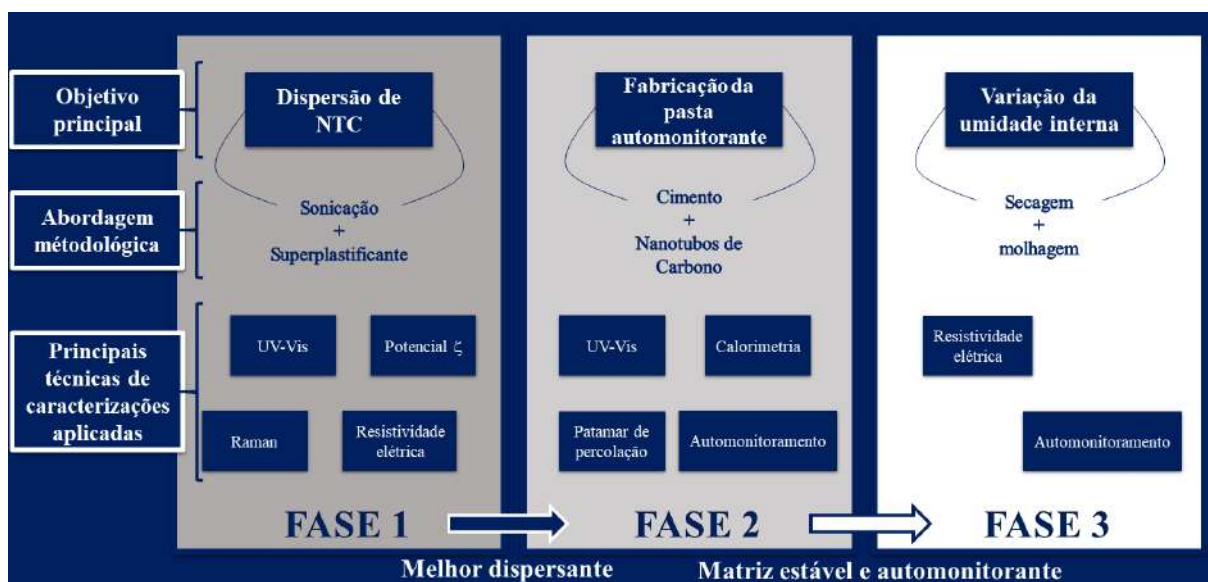


Figura 32 – Esquema de divisão das fases de desenvolvimento da tese.

5.1 Fase 1: Dispersão de NTC com diferentes tipos de SP como agente de dispersão para materiais cimentícios automonitorantes

A Fase 1 foi construída com o objetivo de definir a melhor natureza química de superplastificante para atuar na dispersão dos NTC em meio aquoso. Para isso, foram selecionados 4 superplastificantes de diferentes naturezas químicas. Variações nas proporções de NTC:SP foram consideradas e levadas à dispersão por sonicação. O grau de dispersão foi avaliado por espectrofotometria UV-Vis, a estabilidade coloidal da solução por potencial ζ e a integridade estrutural dos NTC por espectroscopia Raman. Por fim, as dispersões foram

adicionadas a uma pasta de cimento e as resistividades elétricas foram medidas e comparadas. Com isso, foi possível definir a melhor natureza química dos SPs para a dispersão de NTC em meio aquoso.

5.2 Fase 2: Fabricação de uma pasta de cimento automonitorante

Esta fase teve como propósito fabricar uma pasta de cimento com comportamento automonitorante, a partir da adição de nanotubos de carbono. A partir da definição da natureza química do SP na fase anterior, foram escolhidos SPs de diferentes marcas comerciais, mas de bases químicas semelhantes, para a escolha do SP a ser utilizado nas produções das pastas de cimento dos ensaios subsequentes. A concentração inicial de 0,25% de NTC foi elevada a 2,00%, e através do maior valor de absorbância obtida no UV-Vis, adotou-se o SP mais eficiente. Em virtude da quantidade de SP necessária para a dispersão dos NTC, calorimetrias isotérmicas foram realizadas para avaliar o desenvolvimento dos tempos de início e fim da hidratação do cimento. Os calores liberados também foram considerados. Definida a mistura cimentícia, moldaram-se pastas de cimento com 5 diferentes teores de adições de NTC (0,00%; 0,25%; 0,50%; 0,75% e 1,00%) e, após a cura, mediram-se as resistências elétricas dessas pastas. Em posse das resistências elétricas, as resistividades elétricas foram determinadas e uma curva de percolação elétrica foi construída para a obtenção do teor ótimo de NTC da matriz. A partir da definição do teor ótimo, pastas de cimento com NTC foram moldadas e levadas ao ensaio de automonitoramento.

5.3 Fase 3: Efeito da umidade na resistividade elétrica e no comportamento automonitorante de uma pasta de cimento

Com a finalidade de avaliar o efeito nas propriedades elétricas das pastas automonitorantes, devido à presença de água nos poros do compósito, a última fase contou com a utilização de pastas de cimento com a relação NTC:SP definida na Fase 2, variando as concentrações de NTC em 5 diferentes teores (0,00%; 0,25%; 0,50%; 0,75% e 1,00%). As amostras foram levadas a ensaios de secagem e molhagem por controle de massa e de tempo, respectivamente. Entre cada intervalo de perda e ganho de massa, as resistividades elétricas das amostras foram registradas e comparadas, para cada teor de NTC adotado. O tempo de eletrificação das amostras foi avaliado no processo de secagem. Por fim, o lote de amostras com um determinado teor de NTC foi dividido em dois grupos, sendo que um dos grupos foi levado para secagem até a constância

de massa, enquanto que o outro foi levado à saturação. Estes grupos foram levadas à ruptura durante o ensaio de automonitoramento.

Em função da estrutura escolhida para o trabalho, os detalhes dos materiais empregados, das metodologias aplicadas e dos equipamentos utilizados, são apresentados dentro das estruturas de cada capítulo.

6 Fase 1: Dispersão de NTC com diferentes tipos de SP como agente de dispersão para materiais cimentícios automonitorantes

Devido às suas excepcionais propriedades elétricas, os nanotubos de carbono (NTC) podem ser aplicados como fíleres condutores para a fabricação de matrizes automonitorantes à base de cimento. Com a finalidade de obter respostas automonitorantes adequadas, os NTC devem estar uniformemente dispersos na matriz de cimento, em um volume mínimo o suficiente para criar uma rede de percolação elétrica. Isso é um desafio devido à dificuldade em dispersar os NTC; por isso, existe uma demanda para um agente dispersante eficiente que pode ser suprida por superplastificantes (SPs), os quais são produtos com conhecida compatibilidade com o cimento e com alta disponibilidade. Este trabalho explora o uso de quatro SPs como agentes dispersantes de NTC em água, de marcas comerciais diferentes, disponíveis no Brasil, sendo dois à base de naftalenos e dois à base de policarboxilatos. Energia ultrassônica foi aplicada às soluções aquosas contendo NTC e SPs. Medidas de espectroscopia UV-Vis e potencial ζ foram usadas para investigar qual SP foi mais efetivo em dispersar os NTC. Pastas de cimento foram produzidas com dispersões de NTC e suas resistividades elétricas medidas. Encontrou-se que apenas os SPs que não continham grupos alifáticos em sua estrutura foram capazes de dispersar os NTC em água. Concluiu-se que a segunda geração de superplastificantes, à base de naftalenos, foram mais eficientes como agentes dispersantes para NTC do que a terceira geração de policarboxilatos, para aplicações de automonitoramento.

6.1 Materiais e suas caracterizações

Para o estudo da dispersão de NTC em meio aquoso, utilizaram-se os seguintes materiais: nanotubos de carbono multiparedes (NTC) em pó, NC7000 (Nanocyl S.A., Bélgica), cimento Portland CP V ARI (Lafarge-Holcim, Brasil), água deionizada de laboratório, agente modificador de viscosidade (VMA) (MasterMatrix UW 410 - BASF, Brasil) e quatro tipos de superplastificantes (SPs) como agentes de dispersão para os NTC. Teve-se como SPs utilizados:

Glenium 51 (BASF, Brasil), ADI-SUPER H40 (Aditibrás, Brasil), MC-PowerFlow 1180 (MC-Bauchemie, Brasil) e Hormitec SP430 (Anchortec, Brasil) – os três primeiros são à base de éter policarboxílico e o último, à base de naftalenos. Para facilitar a discussão do estudo, cada SP recebeu um código de A a D, conforme está apresentado na Tabela 2. Folhas de cobre de espessura de 0,8 mm foram utilizadas como eletrodos, sendo aderidas aos corpos de prova através de cola de prata.

A massa específica do cimento foi obtida por meio de picnômetro a gás hélio (AccuPyc II – Micromeritics), e o diâmetro médio da partícula por meio de granulômetro a laser (Mastersizer 2000 - Malvern) disperso em álcool etílico. Utilizou-se a Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para investigar as diferenças estruturais químicas dos quatro SPs. O espectrômetro Thermo Scientific FTIR Nicolet 6700 foi utilizado na transmissão, com células de KBr. Os NTC foram caracterizados por meio da espectroscopia Raman em um Horiba Jobin Yvon HR800 UV, usando lentes objetivas com magnificação de 100X e laser de 514 nm. Foram caracterizados também, por meio de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), empregando-se um microscópio eletrônico de varredura por transmissão MEV T da FEI, no modo de transmissão de campo claro, com uma aceleração de 75 kV, em uma malha de cobre Formvar #300.

Tabela 2 - Nomenclatura adotada para os SPs e seus teores de sólidos.

Código	Superplastificante	Teor de Sólidos*	Base química
A	Glenium 51	33%	Éter policarboxílico modificado
B	ADI-SUPER H40	40%	Polímeros de éteres carboxílicos modificados
C	MC – Power Flow 1180	35%	Polímeros policarboxilatos
D	Hormitec SP430	40%	Naftaleno

*Os teores de sólido aqui descritos, foram informados pelos fabricantes

6.2 Metodologia

Nesta seção encontram-se descrita toda a metodologia do trabalho, sendo o estudo da dispersão de NTC em meio aquoso e medições de resistividade elétrica.

6.2.1 Dispersão dos NTC em meio aquoso usando ultrassom

As dispersões de NTC em meio aquoso foram produzidas com concentração de 0,25% de NTC, em massa. Para todos os tipos de SP, para cada uma parte de NTC adicionaram-se 4 de SP (NTC:SP – 1:4) em massa. As proporções são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Proporções em massa de NTC e energia total de sonicação adotada para cada dispersão de NTC.

Dispersões	SP	NTC – SP - Água (%)	NTC:SP	Energia de Sonicação (J/g de dispersão)
0,25%NTC/1,00%SP A	A			900
0,25%NTC/1,00%SP B	B			1000
0,25%NTC/1,00%SP C	C	0,25 - 1,00 - 98,75	1:4	1000
0,25%NTC/1,00%SP D	D			1000

As dispersões foram colocadas em um banho de gelo e sonicadas por um ultrassom de 500 W de potência com uma ponteira de amplitude de 40%, ligada e desligada em ciclos de 20 em 20 segundos para não superaquecer as amostras. A cada 100 J/g dispersão uma alíquota foi coletada e analisada por espectrofotometria UV-Vis (Flame UV-Vis espectrômetro – Ocean Optics) para medir a absorbância do espectro da região UV-Vis. A variação da dispersão foi determinada na região próxima do comprimento de onda de 260 nm. Os ciclos de sonicação foram repetidos até não encontrar uma variação maior do que 0,1 (unidades arbitrárias) para três ciclos subsequentes.

6.2.2 Fabricação de pastas automonitorantes e caracterização elétrica

Após a obtenção dos valores máximos de absorbância, as amostras foram dispostas em placas vítreas de microscopia e secas em um dessecador para verificar a integridade estrutural dos NTC, usando a espectroscopia Raman. As estabilidades das dispersões foram consideradas por meio dos valores de potencial ζ obtidos usando Zetasizer NanoZS (Malvern Panatytical), equipado com célula de espalhamento de luz eletroforética.

Cilindros de $\phi 1,00 \times 2,00$ cm foram moldados nos teores de 0,10% e 0,40% de NTC, em massa de cimento, e uma relação água/cimento (a/c) de 0,50, conforme dosagem apresentada na Tabela 4. Adicionaram-se a água deionizada e a dispersão de NTC previamente, sendo homogeneizadas mecanicamente com um bastão de vidro por 1 minuto. VMA também foi

adicionado, no teor de 0,60% em relação à massa de cimento, e misturado por mais 1 minuto. Por fim, o cimento foi adicionado e misturado por 4 minutos. A matriz foi adicionada em moldes cilíndricos de $\phi 1,00 \times 2,00$ cm (diâmetro x altura, respectivamente) em duas camadas, que foram adensadas com golpes ao fundo do molde. Após 14 dias de cura em ambiente controlado com umidade em torno de 90%, os cilindros foram levados para faceamento.

Placas de cobre de 0,8 mm de espessura e $2,00 \times 1,20$ cm de área foram coladas nas laterais opostas perpendiculares ao comprimento longitudinal dos cilindros, cobrindo toda a sua área diametral, usando cola condutiva de prata. Um exemplar da amostra com eletrodos colados pode ser visto na Figura 33(a). A caracterização elétrica contou com medições de resistividade das pastas de cimento automonitorantes.

Tabela 4 – Proporções em massa das misturas adotadas para as medições das resistividades elétricas.

Compósito	NTC (%*)	Cimento (%)	VMA (%)	a/c
Ref	-			
0,10%NTC/SPA	0,10**	100,00	0,60**	0,50
0,10%NTC/SPB				
0,10%NTC/SPC				
0,10%NTC/SPD				
0,40%NTC/SPA	0,40**			
0,40%NTC/SPB				
0,40%NTC/SPC				
0,40%NTC/SPD				

*Porcentagem por massa de cimento

** Valores em relação à massa de cimento

As medições elétricas foram feitas utilizando uma fonte de corrente contínua (Minipa Mpl-3305m) e um sistema aquisitor de dados (Keysight Technologies DAQ970A). O circuito de corrente contínua foi construído em uma Protoboard, onde cada pasta automonitorante foi conectada - em série - a um resistor de resistência conhecida (*Shunt*) de 100 Ohms. Aplicou-se ao circuito uma tensão elétrica de 5,09 V em todas as aferições. As tensões elétricas no *Shunt* foram lidas em paralelo e registradas durante o tempo de 20 minutos. Por meio da 1ª lei de Ohm

(Equação 14), determinaram-se as resistências (R) das amostras, conectadas ao circuito, e a resistividade elétrica (ρ) a partir da Equação 15. Onde (U) é a tensão elétrica, (i) a corrente, (A) a área da seção transversal da amostra e (l) a distância entre os eletrodos. O circuito elétrico adotado para cada amostra é visto na Figura 33(b). A resistência elétrica do resistor *Shunt* foi descontada para a determinação da resistência da amostra.

$$U = R \cdot i \quad 14$$

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} \quad 15$$

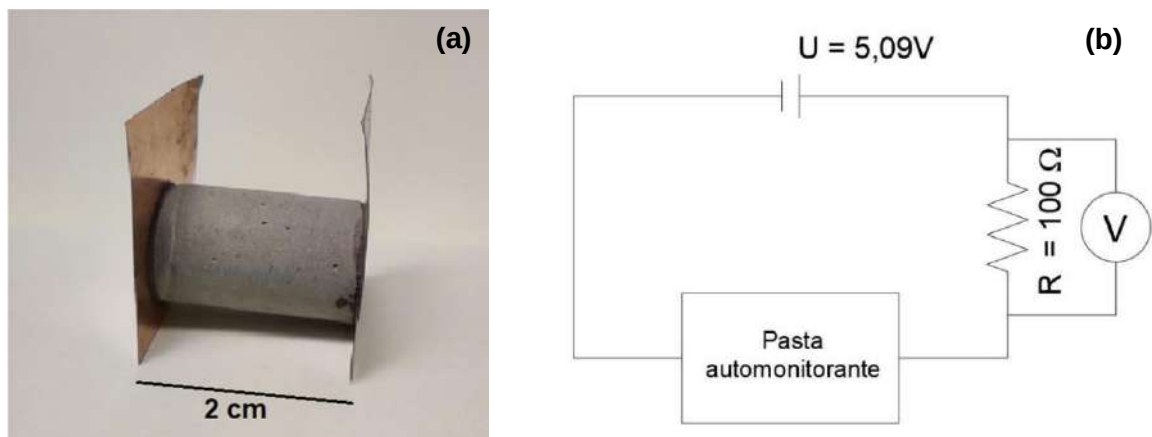


Figura 33 – (a) Pasta de cimento automonitorante (b) circuito elétrico adotado para as medições de resistividade elétrica.

6.3 Resultados

Nesta seção, apresentam-se os resultados obtidos na execução da pesquisa, começando com a caracterização dos materiais, a evolução da dispersão e, por fim, as propriedades elétricas das pastas automonitorantes fabricadas.

6.3.1 Caracterização dos materiais

O cimento CP V ARI apresentou uma massa específica de $3,07 \text{ g/cm}^3$, e um diâmetro médio D_{50} de $12,2 \text{ }\mu\text{m}$. Os espectros de FTIR obtidos para os quatro SPs usados são apresentados na Figura 34. Janowska-Renkas (JANOWSKA-RENKAS, 2013) cita que os grupos funcionais dos superplastificantes podem ser verificados a partir das bandas de absorção nos espectros de FTIR como: grupos de OH- ($3600\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$); grupos alifáticos ($3200\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$); grupos carbonila ($1900\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$); e grupos de éter ($1250\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$). Pode ser observado que os SPs escolhidos apresentaram bandas de absorbância nas regiões citadas, com algumas diferenças entre elas.

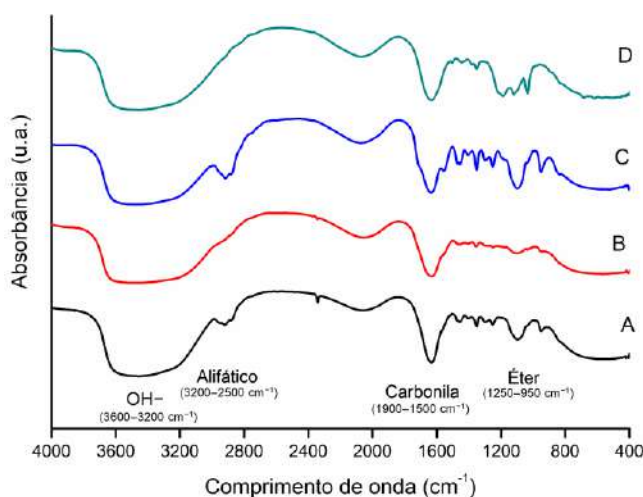


Figura 34 – Espectros de FTIR dos superplastificantes A, B, C e D.

O espectro de FTIR do SP A e do SP C são análogos, apenas se diferenciando em uma banda de absorção em 1560 cm^{-1} (grupo carbonila). Nota-se que as bandas de absorção presentes em 2920 cm^{-1} (grupos alifáticos) dos SPs A e C não aparecem em SP B e D. O superplastificante D apresentou as principais diferenças entre todos, como por exemplo não mostrando nenhum pico de absorção em 950 cm^{-1} (grupos de éter), e duas bandas adicionais em 1035 e 1190 cm^{-1} . Esta diferença está associada à sua base química de naftalenos.

Os espectros Raman e a imagem do MEVT dos NTC antes da sonicação são apresentados na Figura 35. Dois picos podem ser identificados no espectro Raman - Figura 35(a) -, em 1344 cm^{-1} , atribuído às estruturas de carbono amorfas e a alguns defeitos (nomeada como banda D), e outra em 1579 cm^{-1} , atribuída às vibrações de alongamento da ligação C-C tangencial (nomeada como banda G) (MENDOZA; SIERRA; TOBÓN, 2013; OSSWALD; HAVEL;

GOGOTSI, 2007). Os NTC apresentaram um valor I_D/I_G de 1,29, sendo uma característica de estruturas altamente grafitizadas. As imagens de TEM confirmaram que os NTC apresentaram diâmetros externos na escala dos nanômetros e um comprimento na escala dos micrômetros.

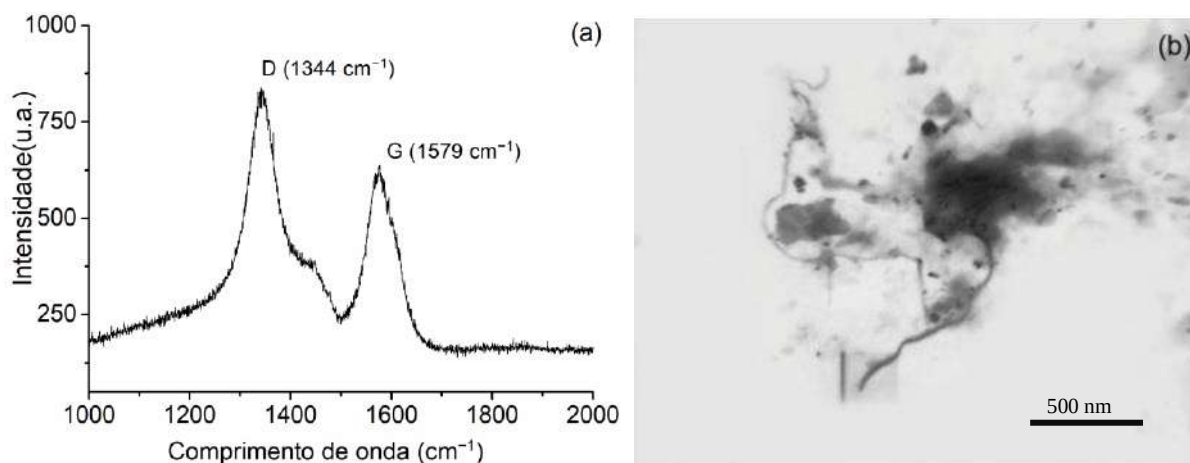


Figura 35 – (a) Espectro Raman e (b) microscopia eletrônica de transmissão do NTC prístino.

6.3.2 Dispersão de NTC em água usando SP e ultrassom

As absorvâncias UV-Vis obtidas e os resultados de potencial ζ para as dispersões de NTC em água são apresentadas na Figura 36. Analisando a Figura 36(a), as curvas de absorvâncias mostram que todas as amostras exibem um pico característico próximo ao comprimento de onda de 260 nm, correspondendo à presença individual dos NTC. SPs A e C mostraram perfis de absorvância suaves. SP B e D mostraram picos de absorvância mais intensos. SP D apresentou dois picos, sendo um correspondente aos NTC individuais e o outro relativo aos grupos aromáticos de naftalenos.

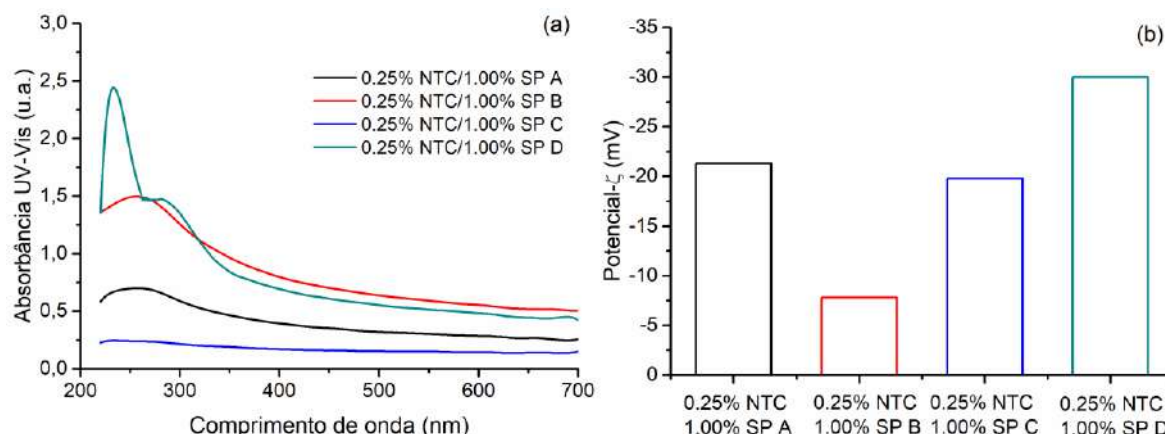


Figura 36 – (a) Espectro de absorvância UV-Vis e (b) valores de potencial ζ das diferentes dispersões de NTC em água com 0,25% de NTC e 1,00% de todos os SP estudados.

Os resultados de potencial ζ exprimem que todos os SPs conferem uma carga superficial negativa aos NTC. É sabido que quanto maior o valor absoluto do potencial ζ , maior será a estabilidade coloidal (CHANG *et al.*, 2007), e para as matrizes cimentícias, os valores absolutos acima de 25,0 mV conferem suspensões estáveis (SRINIVASAN *et al.*, 2010). Identificou-se que apenas o SP D obteve um resultado acima de 25,0 mV em valor absoluto.

Os espectros Raman foram utilizados para verificar a indução de defeitos nos NTC devido ao processo de sonicação para todos os SPs estudados. Os valores de I_G/I_D obtidos, os quais descrevem a densidade de defeitos estruturais, são apresentados na Figura 37. Todas as dispersões apresentaram valores de I_G/I_D menores do que os NTC prístinos, indicando uma indução de defeitos por sonicação em todas as amostras, independentemente do tipo de SP ou da relação NTC:SP utilizada. Não foi possível identificar uma tendência clara em relação ao tipo de SP e a quantidade de defeitos induzidos nos NTC.

Após uma triagem inicial entre os quatro SPs, diferenças claras na eficiência da dispersão puderam ser identificadas entre eles. Para melhor compreender as limitações de cada tipo de SP, variações na relação NTC:SP foram realizadas. Usando os valores de UV-Vis, os SPs foram divididos em dois grupos, B e D, como os de melhores desempenhos, e A e C, como os de piores. Os resultados obtidos são apresentados nas seções a seguir.

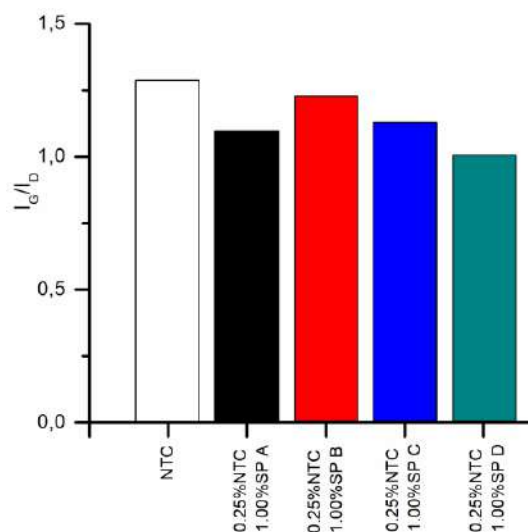


Figura 37 – Taxas de I_G/I_D obtidos da espectroscopia Raman para todas as dispersões de NTC estudadas.

6.3.3 Variação da relação NTC:SP para os SPs B e D

Com o propósito de obter dispersões de NTC mais concentradas usando os SPs B e D, as concentrações de NTC foram elevadas para 0,40% e 0,80%, enquanto a relação NTC:SP também foi alterada de 1:4 para 1:2, no caso da concentração de 0,80%. As novas proporções adotadas são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Proporções de NTC e energia total de sonicação adotada para cada dispersão de NTC, usando os SPs B e D.

Dispersões	SP	NTC (%)	SP (%)	Água (%)	NTC:SP	Energia de Sonicação (J/g de dispersão)
0,40%NTC/1,60%SP B	B	0,40	1,60	98,00	1:4	1100
0,80%NTC/1,60%SP B	B	0,80	1,60	97,60	1:2	1000
0,40%NTC/1,60%SP D	D	0,40	1,60	98,00	1:4	900
0,80%NTC/1,60%SP D	D	0,80	1,60	97,60	1:2	1000

Na Figura 38 as curvas de absorbância e os valores de potencial ζ são apresentados. Os resultados para o SP D mostram um comportamento similar ao obtido para as dispersões de 0,25% de NTC com 1,00% de SP, indicando que o aumento na concentração de NTC e o decréscimo (relativo) na quantidade de SP não comprometeram a eficiência da dispersão a partir

do uso desse SP. Por outro lado, os resultados com o SP B mostraram que uma concentração maior de NTC, para as proporções de SP adotadas, comprometeram a eficiência da dispersão.

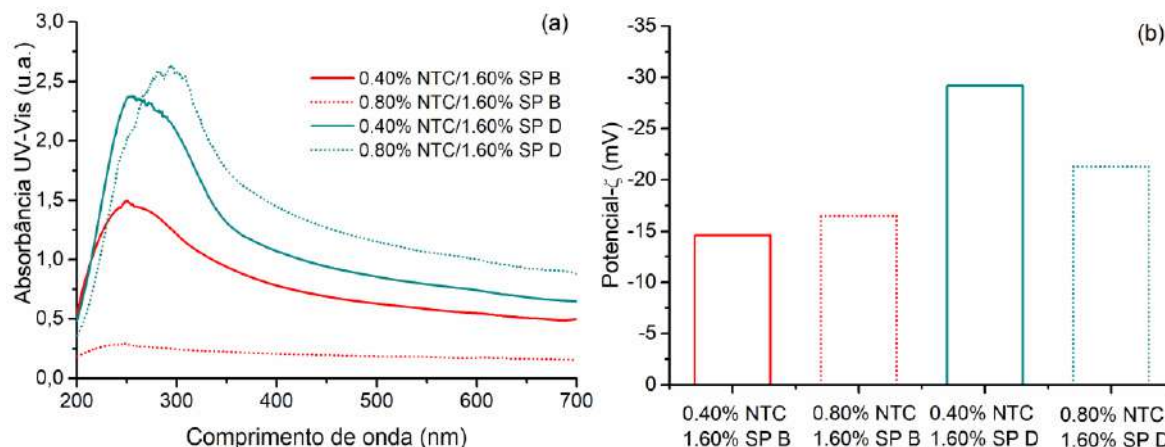


Figura 38 – (a) Espectro de absorbância UV-Vis e (b) valores de potencial ζ das dispersões de NTC em água com 0,40% e 0,80% de NTC e 1,60% de SP B e D.

6.3.4 Variação da relação NTC:SP para os SPs A e C

Como os resultados de absorção para os SPs A e C evidenciaram o pior desempenho como agentes dispersantes, a concentração de NTC e a relação NTC:SP foi variada para ambos. As novas proporções adotadas estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6 – Proporções de NTC e energia total de sonicação adotada para cada dispersão de NTC, usando os SPs A e C.

Dispersões	SP	NTC (%)	SP (%)	Água (%)	NTC:SP	Energia de Sonicação (J/g de dispersão)
0,25%NTC/0,25%SP A	A	0,25	0,25	99,50	1:1	600
0,25%NTC/3,00%SP A	A	0,25	3,00	96,75	1:12	900
0,80%NTC/1,60%SPA	A	0,80	1,60	97,60	1:2	1000
0,25%NTC/0,25%SP C	C	0,25	0,25	99,50	1:1	600
0,25%NTC/3,00%SP C	C	0,25	3,00	96,75	1:12	800
0,80%NTC/1,60%SP C	C	0,80	1,60	97,60	1:2	1000

Os valores de absorbância por UV-Vis e potencial ζ das novas concentrações de NTC, para os SPs A e C, são mostradas na Figura 39. Os resultados mostraram que nenhuma das novas variações testadas resultou em crescimentos significantes de absorbância em 260 nm, indicando que os SPs A e C não conseguem dispersar os NTC de modo apropriado.

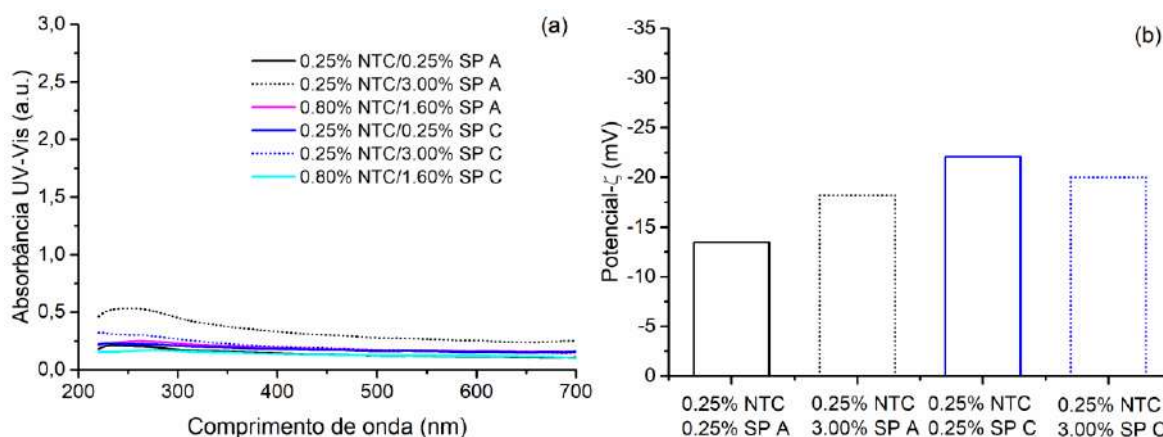


Figura 39 – (a) Espectro de absorbância UV-Vis e (b) valores de potencial ζ das dispersões de NTC em água com diferentes concentrações de NTC e SP A e C.

6.3.5 Resistividade elétrica das pastas cimentícias automonitorantes

As medidas de resistividade elétrica das pastas de cimento contendo 0,00%, 0,10% e 0,40% de NTC por massa de cimento foram feitas usando os quatro SPs estudados. Cinco amostras foram testadas para cada tipo de SP utilizado. As quantidades de NTC por massa de cimento foram escolhidas a partir da máxima concentração possível, considerando a água da solução de NTC sem alterar a relação a/c escolhida. As pastas de cimento com 0,10% foram produzidas a partir de dispersões com 0,25% de concentração de NTC e 1,00% de SP, enquanto as pastas com 0,40% foram produzidas com dispersões com 0,80% de NTC e 1,60% de SP, como pode ser visto na Tabela 4. Todos os SPs foram testados de modo a identificar se as melhores condições de dispersão evidenciadas na espectroscopia UV-Vis correspondiam aos menores valores de resistência elétrica.

Valores típicos de resistividade elétrica no tempo são apresentados na Figura 40. Um comportamento transiente, também chamado de efeito de “drift” (D’ALESSANDRO *et al.*, 2021), foi identificado em todas as amostras. Este efeito foi associado ao fenômeno de polarização elétrica, devido à natureza dielétrica da matriz de cimento (CAO; CHUNG, 2004). Este fenômeno tem sido mais comum em circuitos elétricos que utilizam uma fonte de energia

de corrente contínua (CC) (CHIARELLO; ZINNO, 2005). Não obstante, permitir que a amostra se submeta a este efeito por um determinado tempo até a sua estabilização tem sido reportado com uma solução satisfatória (D’ALESSANDRO *et al.*, 2017). Após 20 min de aplicação de uma tensão elétrica, dois tipos de comportamentos podem ser identificados: um correspondendo a uma estabilização rápida das medidas de resistividade, e outra correspondente a uma estabilização mais demorada.

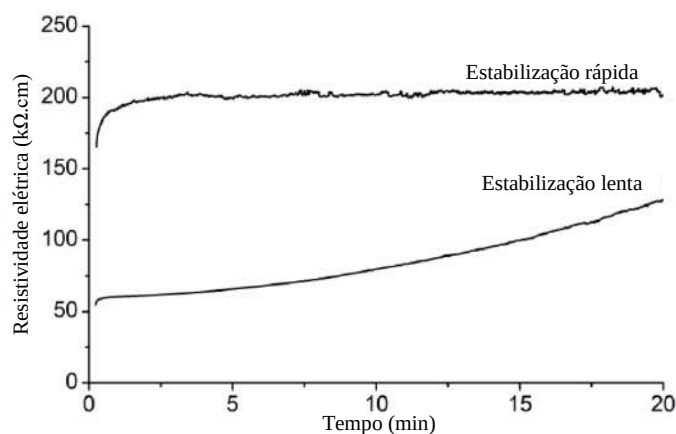


Figura 40 – Valores típicos de resistividade elétrica no tempo, obtido para compósitos cimentícios.

O tempo de estabilização entre 4 e 20 min de uma tensão elétrica constante, apresentada como uma fração da resistência inicial (R/R_0) (D’ALESSANDRO *et al.*, 2021), para as pastas de cimento com 0,40% de NTC, é mostrado na Figura 41. Os valores de R/R_0 foram obtidos a partir de quatro minutos de ensaio, de modo a descartar a curva acentuada do início, e analisar a parte mais linear do resultado. Foi identificado que a resistência elétrica adquirida das amostras com os SPs A e C – as quais apresentaram menor eficiência na dispersão – apresentaram o comportamento de estabilização prolongada. Contudo, as resistências elétricas obtidas com as pastas de cimento com os SPs B e D – que demonstram maior eficiência na dispersão – podem ser consideradas estáveis após um curto período de estabilização. Isto indica que uma estabilização mais rápida está associada a uma melhor dispersão de NTC na matriz de cimento.

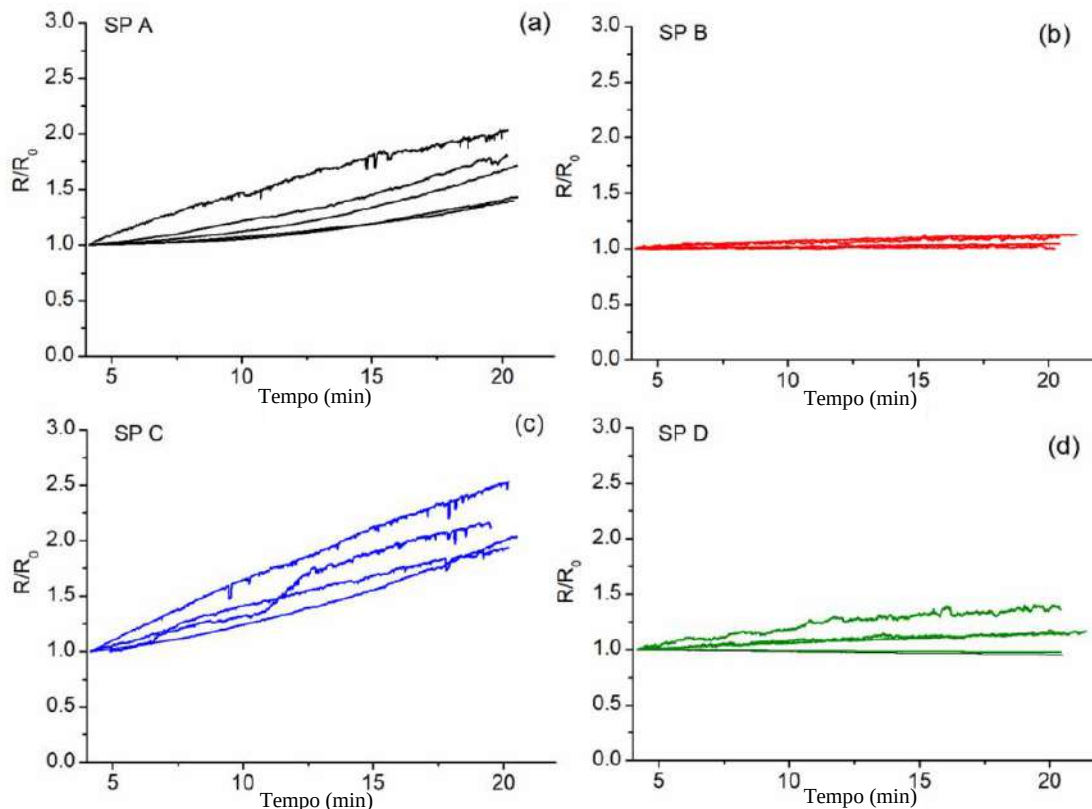


Figura 41 – Curvas de evolução da resistência elétrica no tempo 4 a 20 min de aplicação de uma tensão elétrica constante, apresentadas como a fração inicial da resistência (R/R_0) para pastas de cimento com 0,40% de NTC. (a) SP A, (b) SP B, (c) SP C e (d) SP D.

Na Figura 42 apresentam-se os resultados de resistividade elétrica de todas as pastas de cimento após os 20 min de aplicação de uma tensão elétrica constante. Foi identificado que todas as pastas de cimento apresentaram uma resistividade elétrica menor que a da referência, e essa resistividade diminuiu proporcionalmente com o aumento da quantidade de NTC presente na matriz. Para o maior teor de NTC (0,40% da massa de cimento), as amostras com superplastificantes A e C apresentaram uma resistividade média de 150 $k\Omega \cdot cm$. E as amostras produzidas com superplastificantes B e D alcançaram uma resistividade elétrica média de 50 $k\Omega \cdot cm$, correspondendo a um decréscimo de 130 vezes em relação à resistividade das amostras de referência ($\sim 6,5 M\Omega \cdot cm$).

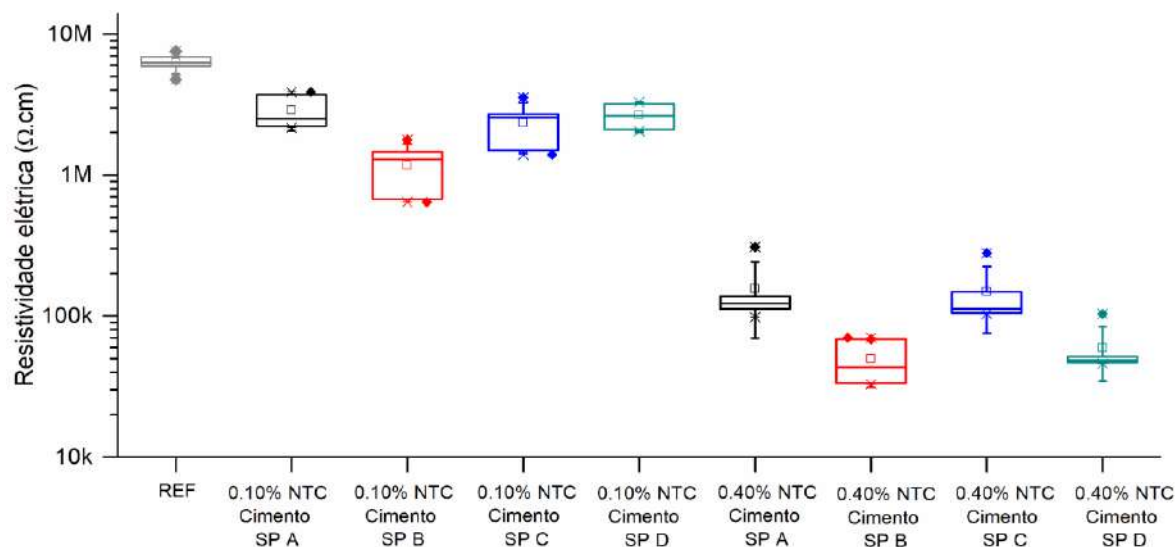


Figura 42 – Resultados de resistividade elétrica para pastas de cimento com NTC, em condições parcialmente secas (Boxplots apresentando percentis de 25%, 50% e 75%, as barras mostrando o desvio padrão, e símbolos sólidos os valores discrepantes).

O resultado anterior confirma a tendência identificada nos resultados de absorvância UV-Vis, onde os SPs B e D foram mais eficientes nas dispersões dos NTC em meio aquoso do que os SPs A e C. Ressaltam-se os resultados de resistividade elétrica das pastas de cimento com 0,40% e SP B. Essas amostras foram preparadas com a dispersão contendo 0,80% de NTC e 1,60% de SP, e esses teores de NTC e SP não conduziram a resultados de UV-Vis satisfatórios. A baixa resistividade obtida pode ser associada com condução elétrica através de NTC aglomerados ao invés de NTC individuais (JANG; KAWASHIMA; YIN, 2016; WANSOM *et al.*, 2006), o que pode ser a causa da maior dispersão dos resultados. Este fenômeno também foi reportado para polímeros com NTC como fileres condutores (GONG; ZHU; MEGUID, 2014).

6.4 Discussões gerais

A partir da observação dos resultados de absorvância de UV-Vis, foi possível identificar que os SPs B e D foram os dispersantes mais eficientes para NTC em meio aquoso, pois apresentaram os valores mais altos de absorvância, entre os quatro produtos estudados. Os espectros de FTIR mostraram que a diferença chave entre estes SPs e os outros foi a ausência dos grupos alifáticos em sua estrutura. Adicionalmente, os resultados de potencial ζ mostraram que o SP D foi o único capaz de gerar colóides estáveis. Os resultados de FTIR evidenciaram que a maior diferença entre o SP D e os outros SPs está na ausência do grupo funcional éter.

Diferenças estruturais entre SP D e os outros já eram esperadas, já que o SP D é à base de naftalenos, enquanto os outros três são à base de éteres policarboxílicos. O melhor comportamento do SP D está de acordo com os resultados encontrados por Al-Rekabi *et al* (AL-REKABI *et al.*, 2016), os quais também encontraram que superplastificantes à base de naftalenos trabalham melhor que os à base de éteres policarboxílicos, apesar de serem de uma geração anterior. Mendoza Reales *et al.* (MENDOZA; SIERRA; TOBÓN, 2013) também concluíram que superplastificantes de éteres policarboxílicos não são os mais adequados para serem usados como agentes de dispersão e gerar colóides estáveis.

Em relação às propriedades elétricas das pastas de cimento estudadas, a menor eficiência na dispersão dos SPs A e C foi associada com um tempo grande de estabilização dos valores de resistência elétrica e uma maior resistividade elétrica quando comparadas com as pastas com SPs B e D. A maior capacidade de dispersão dos SPs B e D, os quais não apresentaram grupos alifáticos na sua estrutura, confirmou desempenhar um papel importante na geração de pastas de cimento – usando NTC – com resistividades elétricas menores e mais estáveis.

6.5 Conclusões

Dispersões de NTC em solução aquosa com diferentes superplastificantes como dispersantes foram investigadas. As diferenças no desempenho dos SPs foram associadas à presença de grupos funcionais alifáticos em suas estruturas. Concluiu-se que a segunda geração de superplastificantes, à base de naftalenos, são mais eficientes como dispersantes para NTC do que a terceira geração, à base de éteres policarboxílicos.

7 Fase 2: Fabricação de uma pasta de cimento automonitorante

Este capítulo aborda a fabricação das pastas automonitorantes estudadas neste trabalho. Inicialmente foram comparados SP's à base de naftalenos (os que melhores dispersaram os NTC em meio aquoso, como visto no Capítulo 6) de diferentes marcas, para a escolha de um deles. A concentração de NTC na solução dispersa teve que ser elevada a 2,00%, para que fosse possível alcançar maiores teores de NTC adicionados na matriz, sem modificar a relação a/c. Após isto, foi verificado como a relação NTC:SP afetava a matriz de cimento, utilizando-se de calorimetria isotérmica e espectroscopia UV-Vis. A partir da definição da relação NTC:SP, as pastas de cimento foram moldadas com diversos teores de NTC, e através do limiar de condutividade elétrica definiu-se o teor ótimo de NTC. A partir desse teor ótimo de NTC, novas pastas de cimento foram moldadas e ensaios de automonitoramento realizados.

7.1 Materiais

Cinco superplastificantes foram utilizados para a seleção do agente dispersante, sendo: MasterRheobuild1000 (BASF, Brasil), Daracem19 (GCP, Brasil), Daracem100 (GCP, Brasil), Eucon1430 (Viapol, Brasil) e Hormitec SP430 (Anchortech, Brasil). Para facilitar a compreensão e a nomenclatura dos SPs, foram criados códigos de referência que estão listados na Tabela 7. Os SPs foram caracterizados de acordo com o teor de sólidos. O cimento, os NTC e o VMA utilizados permanecem os mesmos da seção anterior (Seção 6.3.1), e suas caracterizações idem. Placas de cobre de 20,0 x 12,0 x 0,10 mm e 50,0 x 40,0 x 0,3 mm foram utilizadas como eletrodos. Utilizou-se também cola de prata para a adesão de placas de cobre nas matrizes.

Tabela 7 – Nomenclaturas e códigos adotados para os SPs.

Item	Superplastificante	Composto químico*	Código
1	MasterRheobuilder 1000	Naftaleno Sulfonato	mrb1000
2	Daracem 19	Naftaleno Sulfonato modificado	drc19
3	Daracem 100	Ácido Naftaleno Sulfônico	drc100
4	Eucon1430	Sais de Naftaleno	ecn1430
5	Hormitec SP430	Naftalenos	htc430

*Compostos químicos informados pelo fabricante.

7.2 Metodologia

Nesta seção encontram-se descrita toda a metodologia do trabalho, desde a determinação do teor de sólidos dos superplastificantes utilizados, até a moldagem do traço final da matriz automonitorante.

7.2.1 Teor de sólidos dos SPs

Cinco SP's (listados na Tabela 7) foram caracterizados a partir do seu teor de sólidos. Três amostras de $1,000 \pm 0,001$ g de cada SP foram levados para a estufa em uma temperatura de 100 ± 5 °C até atingir a constância de massa. Registraram-se as massas individuais dos cadinhos ($M_{cadinho}$), das amostras pesadas ($M_{amostra}$) e o total final (M_{final}). O teor de sólidos (T) foi determinado de acordo com a Equação 16 que se segue.

$$T(\%) = \frac{M_{final} - M_{cadinho}}{M_{amostra}} \times 100 \quad 16$$

7.2.2 Preparo das soluções dispersas NTC:SP

Após a obtenção do teor de sólidos dos SPs, os mesmos foram usados para a fabricação de soluções dispersas de NTC. As dispersões de NTC em meio aquoso foram produzidas com a concentração de 0,25% de NTC em massa. Para todos os tipos de SP, considerando o teor de sólidos, adotou-se uma relação em que para cada uma parte de NTC

adicionaram-se duas de SP (NTC:SP – 1:2), ambas em massa. As relações entre NTC e SP foram selecionadas de acordo com os estudos feitos na Seção 6.3.2.

O preparo das soluções para cada SP utilizado foi: em um béquer, pesaram-se a água deionizada e o SP, e posteriormente o NTC foi adicionado e homogeneizado por um agitador magnético durante o tempo de 10 min. As dispersões foram sonicadas por um ultrassom de ponteira com 500 W de potência e usando uma amplitude de 40%, em ciclos de 20 em 20 segundos de liga/desliga para não superaquecer as amostras. A cada 100 J/g dispersão a solução foi levada a um agitador magnético pelo período de 3 minutos para homogeneizar a amostra. Após a agitação, uma alíquota foi coletada e analisada por espectrofotometria UV-Vis (Flame UV-Vis espectrômetro – Ocean Optics) para medir a absorbância do espectro da região UV-Vis. A variação da dispersão foi determinada na região próxima do comprimento de onda de 260 nm (YU *et al.*, 2007). Os ciclos de sonicação foram repetidos até não encontrar uma variação maior do que 0,1 (unidades arbitrárias) para três ciclos subsequentes. O dispersante foi definido avaliando-se o maior valor de absorbância para uma menor quantidade de energia.

A partir do dispersante adotado produziram-se 900 g de solução de NTC disperso, na concentração de 2,00% de NTC em massa, com uma relação de 1:2 de NTC:SP. A elevação da concentração de NTC foi necessária para se atingir maiores teores de fíleres condutores na matriz de cimento, sem alterar a relação a/c da matriz. A mesma metodologia de mistura e sonicação citada anteriormente foi aplicada aqui e medidas de absorbância por espectrofotometria UV-Vis também foram aquisitadas.

Realizou-se um teste de estabilidade da pasta para verificar a interação da solução de NTC dispersa com a matriz. Duas amostras de quatro traços de pasta de cimento com diferentes teores de NTC (0,25%; 0,50%; 0,75% e 1,00% em relação à massa de cimento) foram moldadas a partir da mistura de solução de NTC dispersa com água deionizada por 1 min, seguido pela adição do cimento durante 1 min e homogeneizando por 4 min. As pastas de cimento foram inseridas em moldes cilíndricos de policloreto de polivinila (PVC), (diâmetro de 11 mm e comprimento de 80 mm) selados com fitas de PVC, e adensadas com 20 golpes. Os moldes foram levados para a cura em ambiente controlado com umidade em por volta de 90%, e posicionados na direção vertical. Após 7 dias de cura, as pastas foram desmoldadas e os rebaixamentos foram registrados.

Por fim, verificou-se também, a possibilidade de reduzir a relação NTC:SP. O estudo contou com três relações de NTC:SP, sendo 1:2, 1:1 e 1:0,5, para se utilizar na solução dispersa de NTC em meio aquoso. As três relações foram utilizadas e levadas ao método de dispersão de NTC com sonicação, o mesmo usado anteriormente, com exceção da utilização do misturador magnético. Percebeu-se que muito material se perdia com a utilização do misturador magnético. Por isso essa etapa foi substituída por mistura mecânica com bastão de vidro, por 3 min no início da mistura e, entre as sonicações, por 30 s, em banho maria com água gelada. Foram feitas medidas de absorbância por espectroscopia UV-Vis entre os ciclos para que fossem comparadas.

7.2.3 Influência das soluções NTC:SP na cinética de hidratação do cimento

Na sequência, as duas relações de NTC:SP com maiores valores de absorbância UV-Vis foram adotadas para a dosagem de novas pastas e levadas ao ensaio de calorimetria isotérmica para avaliar o comportamento da evolução da hidratação das pastas dosadas com as relações adotadas. No sentido de existir um retardo na evolução da hidratação devido à presença de SP e NTC na mistura (como relatado em (MENDOZA REALES *et al.*, 2016)), Mendoza *et al.* (MENDOZA REALES *et al.*, 2021) sugerem a utilização de micropartículas pozolânicas. Desse modo, para o estudo, também foram adotados traços com 10% de Microssílica (MS). Além disso, com o intuito de eliminar a possibilidade de existência de água livre na matriz, também foram adicionadas 0,10% de VMA (agente modificador de viscosidade) em alguns traços. Desse modo, para o estudo da matriz, 27 traços foram adotados variando-se a presença e quantidade de NTC e SP, além das adições de MS e VMA, para avaliar a hidratação das mesmas. A Tabela 8 apresenta os traços e seus respectivos quantitativos.

Com isso, seguiu-se para os testes de calorimetria. Fabricaram-se 29 cm³ de pasta para cada traço. Primeiro ocorreu a mistura manual, com um bastão de vidro, da solução dispersa de NTC e água por 1 min, seguindo das adições de MS e VMA, também por 1 min cada. Na sequência, o cimento foi adicionado em 3 partes, para facilitar a trabalhabilidade da pasta, e misturado pelo tempo de 8 min, para que o SP pudesse agir. O tempo total de mistura variou de acordo com o traço, sendo para os traços 24 a 27 o maior deles, 11 min.

Tabela 8 – Quantitativo de misturas por traços adotados no ensaio de calorimetria isotérmica, em gramas.

Traço	Nomenclatura	Cimento	Água total	NTC	SP	MS	VMA
1	Referência	35,0000	17,5000	-	-	-	-
2	Referência + 10%MS	33,2367	16,6184	-	-	3,3237	-
3	Referência + 0,10%VMA	34,9632	17,4816	-	-	-	0,0350
4	0,25NTC:SP - 0:2	34,5676	17,2838	-	0,4268	-	-
5	0,50NTC:SP - 0:2	34,1459	17,0729	-	0,8431	-	-
6	0,75NTC:SP - 0:2	33,7343	16,8671	-	1,2494	-	-
7	1,00NTC:SP - 0:2	33,3325	16,6662	-	1,6460	-	-
8	0,25NTC:SP - 1:2	34,5246	17,2623	0,0863	0,4262	-	-
9	0,50NTC:SP - 1:2	34,0620	17,0310	0,1703	0,8410	-	-
10	0,75NTC:SP - 1:2	33,6116	16,8058	0,2521	1,2449	-	-
11	1,00NTC:SP - 1:2	33,1730	16,5865	0,3317	1,6382	-	-
12	0,25NTC:SP - 1:1	34,7389	17,3694	0,0868	0,2144	-	-
13	0,50NTC:SP - 1:1	34,4817	17,2409	0,1724	0,4257	-	-
14	0,75NTC:SP - 1:1	34,2283	17,1141	0,2567	0,6339	-	-
15	1,00NTC:SP - 1:1	33,9786	16,9893	0,3398	0,8390	-	-
16	0,25NTC:SP - 1:1 + 10%MS	33,0012	16,5006	0,0825	0,2037	3,3001	-
17	0,50NTC:SP - 1:1 + 10%MS	32,7690	16,3845	0,1638	0,4046	3,2769	-
18	0,75NTC:SP - 1:1 + 10%MS	32,5401	16,2700	0,2441	0,6026	3,2540	-
19	1,00NTC:SP - 1:1 + 10%MS	32,3143	16,1571	0,3231	0,7979	3,2314	-
20	0,25NTC:SP - 1:1 + 0,10%VMA	34,7026	17,3513	0,0868	0,2142	-	0,0347
21	0,50NTC:SP - 1:1 + 0,10%VMA	34,4460	17,2230	0,1722	0,4253	-	0,0344
22	0,75NTC:SP - 1:1 + 0,10%VMA	34,1931	17,0965	0,2564	0,6332	-	0,0342
23	1,00NTC:SP - 1:1 + 0,10%VMA	33,9439	16,9719	0,3394	0,8381	-	0,0339
24	0,25NTC:SP - 1:1 + 10%MS + 0,10%VMA	32,9685	16,4842	0,0824	0,2035	3,2968	0,0330
25	0,50NTC:SP - 1:1 + 10%MS + 0,10%VMA	32,7367	16,3684	0,1637	0,4042	3,2737	0,0327
26	0,75NTC:SP - 1:1 + 10%MS + 0,10%VMA	32,5082	16,2541	0,2438	0,6020	3,2508	0,0325
27	1,00NTC:SP - 1:1 + 10%MS + 0,10%VMA	32,2829	16,1415	0,3228	0,7971	3,2283	0,0323

O procedimento de mistura também variou de acordo com o traço, ou seja, quando o traço não continha determinado material, o tempo de mistura reduzia, mantendo sempre os 8 min para o SP atuar matriz, a partir da adição do cimento. As curvas de fluxo de calor e

calor acumulado foram obtidas a 25 °C, usando um calorímetro isotérmico com água como material de referência. Os resultados foram normalizados pela massa de cimento. Esse foi o protocolo de moldagem adotado para todas as outras moldagens deste capítulo.

7.2.4 Preparação e moldagem das pastas automonitorantes

Na sequência, adotou-se o traço com o melhor desempenho na evolução dos calores de hidratação, e as novas pastas de cimento foram moldadas a partir da adição de 5 teores de NTC (0,00%; 0,25%; 0,50%; 0,75% e 1,00%), utilizando o procedimento de mistura já citado para as calorimetrias. Após o fim das misturas, as pastas foram adicionadas em duas camadas a um molde cilíndrico de PVC de 10 mm x 20 mm (diâmetro x altura). A cada camada, os moldes foram agitados em uma mesa vibratória (ODONTOMEGA - 360W de potência e 60 Hz frequência) por 1 min, e 20 golpes – com bastão de vidro – foram aplicados a fim de homogeneizar as camadas. Foram preparadas 10 amostras para cada teor de NTC. Após a conclusão da moldagem, os moldes preenchidos foram selados com fita adesiva e levados à cura em banho térmico a 60 °C pelo período de 7 dias. Para evitar o contato das pastas moldadas com a água, os moldes foram selados à vácuo, em sacos plásticos, antes de serem colocados no banho.

Com o término do período de cura, as pastas de cimento foram desmoldadas e levadas ao faceamento. Nas faces já regularizadas, duas placas de cobre de 15 x 20 mm e 0,80 mm de espessura foram coladas nas seções transversais externas dos CPs, utilizando cola condutora de prata. Os CPs ficaram em repouso pelo período de 48 h para a cura completa da cola, conforme recomendação do fabricante. A Figura 43 mostra os corpos-de-prova com as placas de cobre já coladas. Na sequência foram feitos os testes elétricos para a determinação do patamar de percolação elétrica da matriz.

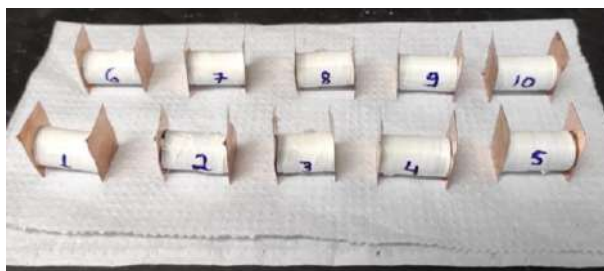


Figura 43 – Pastas de cimento com NTC curadas e com eletrodos colados.

7.2.5 Caracterização elétrica das pastas automonitorantes

Os ensaios elétricos foram feitos utilizando uma fonte de tensão em corrente contínua, uma *protoboard* de 830 pontos e um sistema de aquisição de dados (DAQ970A Keysight Technologies, com o módulo DAQM901A). Na *protoboard* foram montados 10 circuitos diferentes, onde cada CP se conectou, em série, a um resistor shunt de 100 Ω , sendo alimentado por 5,09 V da fonte de energia de corrente contínua (CC). Em cada resistor shunt da *protoboard*, conectou-se - em paralelo - um canal do DAQ para a leitura da tensão elétrica (U), para determinar a corrente elétrica do circuito (i), por meio da primeira lei de Ohm (Equação 17). A Figura 44 mostra o circuito adotado a instrumentação experimental.

$$U = R \cdot i$$

17

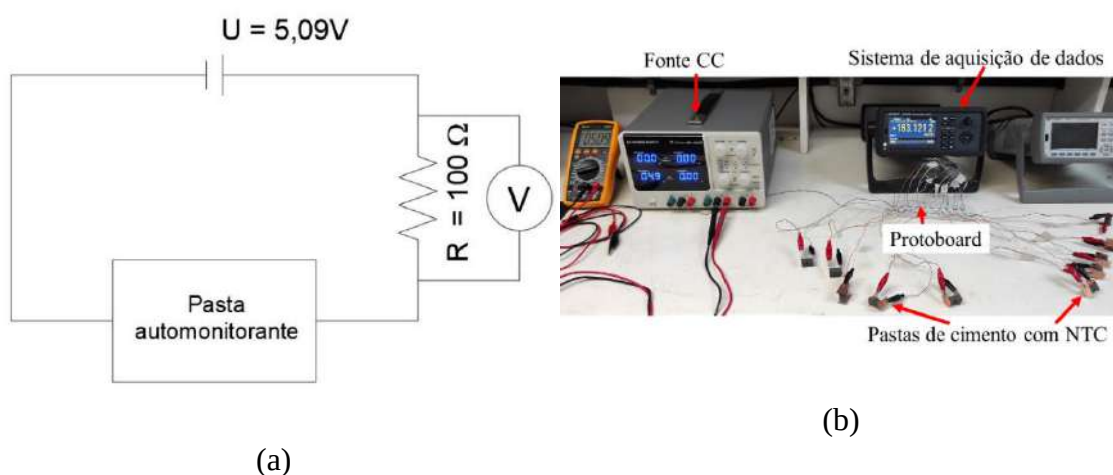


Figura 44 – Medidas de resistência elétrica. (a) circuito elétrico e (b) instrumentação experimental.

A partir dessa mesma lei, da tensão elétrica fornecida ao circuito e da corrente encontrada, determinaram-se as resistências elétricas (R) de cada CP, também utilizando a Equação 17. Com a resistência elétrica e a segunda lei de Ohm (Equação 18), determinaram-se também suas resistividades elétricas (ρ).

$$\rho = \frac{R.A}{l} \quad 18$$

Também foram encontrados os valores de condutividade elétrica (CE), para a determinação do limiar de percolação elétrico, usando a Equação 19.

$$CE = \frac{1}{\rho} \quad 19$$

O limiar de percolação elétrico foi encontrado aplicando a teoria da percolação, por meio da Equação 20 (semelhante a Equação 11). O método das retas tangentes foi utilizado para obter o limiar de condutividade das amostras, traçando uma reta tangente ao início da zona de condutividade e uma reta tangente ao trecho final da zona de percolação elétrica, da curva de condutividade elétrica em função do teor de NTC.

$$CE = CE_0(\phi_f - \phi_0)^p \quad 20$$

7.2.6 Caracterização eletromecânica das pastas sensoras

Após a obtenção do teor ótimo de NTC pela percolação elétrica, prosseguiu-se na fabricação das pastas de cimento para o ensaio de automonitoramento. Um total de 300 ml de pasta foram moldados seguindo o protocolo descrito na seção 7.2.4, resultando em dois corpos de prova cúbicos de 50 mm. As pastas foram adicionadas em 5 camadas em moldes acrílicos cúbicos de arestas de 50 mm, sendo adensadas com bastão de vidro e cada camada vibrada por 2 min. Por fim, 4 eletrodos de cobre com dimensões de 40 x 50 mm foram inseridos na região central dos moldes e a 10 mm da face inferior, com equidistância de 10 mm entre eles. A Figura 45 ilustra a geometria de disposição dos eletrodos da pasta. O molde foi selado com plástico filme para evitar perdas de água para o ambiente pelo período de 3 dias, quando as pastas foram desmoldadas, mas permaneceram seladas por mais 27 dias em cura. A cura ocorreu em ambiente úmido a

uma temperatura de 23 °C. Após o período de cura, as amostras foram levadas a estufa a 60 °C, pelo período de 72 h, a fim de reduzir a quantidade de água nos poros e os efeitos da polarização elétrica.

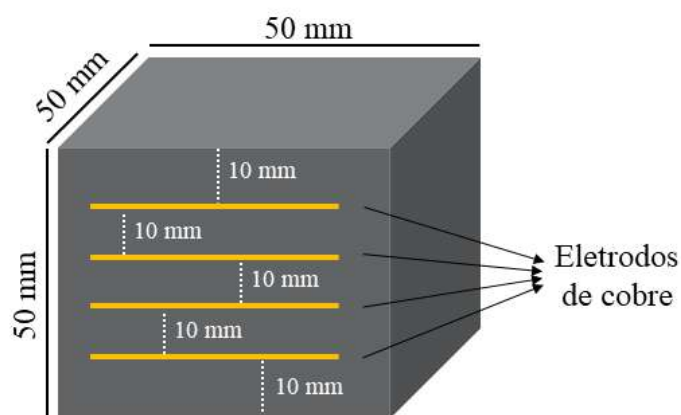


Figura 45 – Ilustração da geometria da pasta de cimento automonitorante e das distâncias entre os eletrodos.

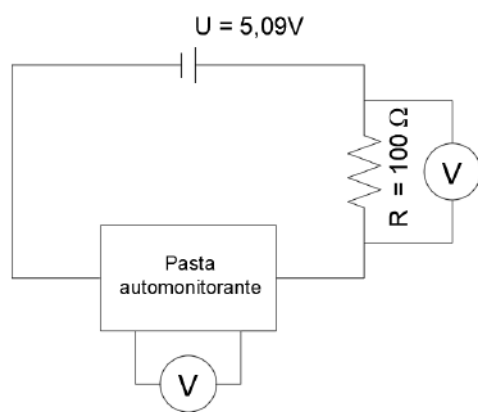
Após a retirada das amostras da estufa e o seu resfriamento, suas dimensões foram medidas. As pastas de cimento foram alocadas na prensa mecânica (SHIMADZU AG-X 100 kN), para a realização do ensaio de automonitoramento. Posicionaram-se dois transdutores de deslocamento (LVDTs) nas laterais do corpo de prova, conectados à Lynx (sistema de aquisição de dados ADS 2000 - Lynx Tecnologia), a fim de registrar os deslocamentos verticais da amostra. Durante o ensaio de automonitoramento, 10 regimes de cargas de compressão (P) diferentes foram aplicados nas pastas de cimento, e um adicional foi aplicado até o rompimento da amostra. As cargas P e as tensões de compressão (σ_c) utilizadas são apresentadas na Tabela 9. Para cada regime de carregamento cíclico foram realizados 5 ciclos de carregamento. Os regimes foram divididos em 5 trechos (T) para facilitar a discussão. Os regimes em que as tensões mínimas dos ciclos atingiram o mesmo valor, foram agrupadas. Os trechos T foram nomeados de A, B, C, D e E, conforme estão apresentados na Tabela 9.

As pastas de cimento foram conectadas a uma fonte de corrente contínua pelos eletrodos externos e ligados em série a um resistor *shunt* de 100 Ω . Registrou-se a tensão elétrica do resistor *shunt* na Lynx, para o cálculo da corrente elétrica do circuito. A corrente elétrica foi encontrada utilizando a primeira lei de Ohm, Equação 17.

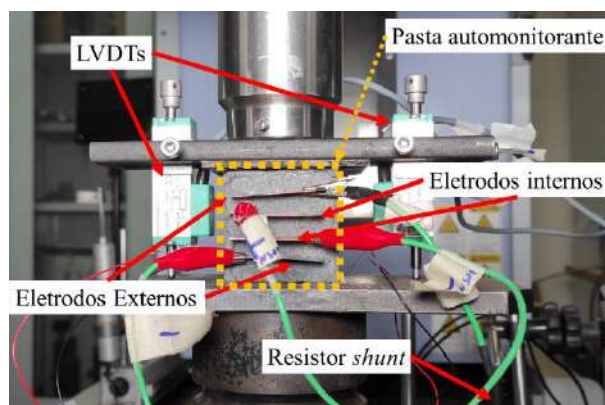
Tabela 9 – Regimes de carga e de tensões de compressão utilizados nos ensaios de automonitoramento das pastas de cimento.

T	Regime	P (kN)	σ_c (MPa)	Carregamento
A	1	0,15 - 2	0,05 – 0,4	Monotônico
B	2	1 - 2	0,4 – 0,8	Cíclico
	3	1 – 2,5	0,4 – 1,0	Cíclico
	4	2 - 5	0,8 – 2,0	Cíclico
	5	2 - 8	0,8 – 3,2	Cíclico
C	6	2 - 12	0,8 – 4,8	Cíclico
	7	2 - 16	0,8 – 6,4	Cíclico
	8	2 - 20	0,8 – 8,0	Cíclico
D	9	5 - 30	2,0 – 12,0	Cíclico
	10	5 - 50	2,0 – 20,0	Cíclico
E	11	5 - 75	2,0 – 30,0	Monotônico

A partir da fonte de energia, uma tensão elétrica de 5,09 V foi aplicada, enquanto nos eletrodos internos, registrou-se a queda da tensão elétrica por meio da Lynx. O circuito adotado pode ser visto pelo desenho esquemático na Figura 46(a). Com a corrente elétrica do circuito determinada, e a tensão elétrica lida nos eletrodos internos, determinaram-se as resistências elétricas das amostras durante todo o ensaio, utilizando a Equação 17. A Figura 46(b) mostra a pasta de cimento automonitorante posicionada na prensa preparada para o ensaio.



(a)



(b)

Figura 46 – Pastas de cimento automonitorante posicionadas para os testes.

As resistividades foram calculadas utilizando a Equação 18. Para a verificação do comportamento automonitorante, determinou-se a mudança fracional da resistividade (FCR) a partir da diferença entre a resistividade ao longo do tempo (ρ_i) e a resistividade inicial (ρ_0), dividida pela resistividade inicial, conforme Equação 21.

$$FCR = \frac{\rho_i - \rho_0}{\rho_0} \quad 21$$

O FCR obtido a partir do cálculo da queda de tensão lida nos eletrodos internos, foi denominado FCR4. Adicionalmente a esse FCR, também se utilizou a resistência elétrica entre os eletrodos externos, a fim de comparar a leitura feita nos eletrodos internos com a dos externos. Calculou-se a resistência elétrica considerando apenas a corrente determinada pela tensão elétrica no resistor *shunt* e a tensão elétrica aplicada para o circuito todo, descontando a resistência do resistor *shunt*. Com isso, calculou-se a resistividade e um novo FCR, chamado de FCR2. De posse dos valores de FCR, determinaram-se as sensibilidades à tensão de compressão e ao deslocamento das pastas de cimento. A sensibilidade à tensão de compressão foi calculada a partir dos valores nominais de FCR em relação à tensão de compressão, conforme a Equação 22.

$$s\sigma_c = \frac{FCR}{\sigma_c} \quad 22$$

Já a sensibilidade ao deslocamento foi obtida pela razão dos valores nominais de FCR pelos respectivos deslocamentos (Equação 23).

$$s\delta = \frac{FCR}{\delta} \quad 23$$

7.3 Resultados

Nesta seção, os resultados são apresentados a partir da definição do SP mais eficiente, da caracterização elétrica e da determinação do limiar de condutividade, concluindo com o ensaio de automonitoramento.

7.3.1 Escolha do SP mais eficiente

O teor de sólidos dos SPs foram obtidos e são apresentados na Tabela 10. Como pode ser visto, os valores de teores de sólidos variaram de 36 a 41%.

Tabela 10 – Teor de sólidos dos SPs por códigos.

n	Superplastificante	Teor de sólidos
1	MRB1000	40,5%
2	DRC19	38,8%
3	DRC100	36,5%
4	ECN1430	39,9%
5	HTC430	39,9%

De posse dos teores de sólidos dos SPs e da relação NTC:SP encontrada no Capítulo 6, as absorvâncias UV-Vis foram realizadas para cada uma das soluções dispersas, com a concentração de 0,25% de NTC. A Figura 47 apresenta os gráficos de valores de absorvância pelo comprimento de onda, de acordo com as energias de sonicação aplicadas.

Observa-se que quanto maior a energia, maior o valor de absorvância obtido. Para uma energia de 462 kJ/g_{nanotubos}, os valores de absorvância variaram entre 0,80 a 0,95, conforme pode ser visto na Figura 47 de (a) a (e).

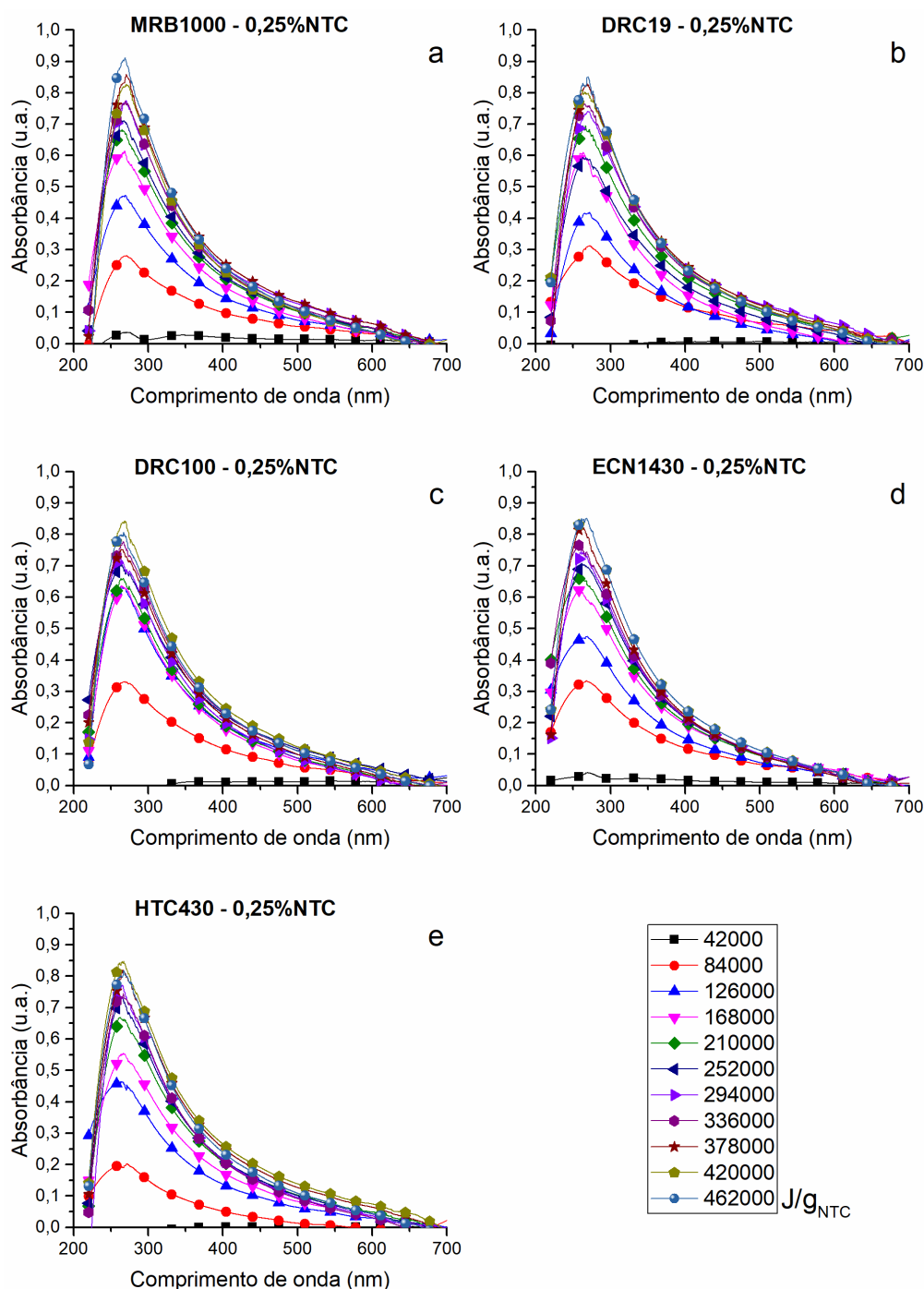


Figura 47 – Gráficos de absorvância UV-Vis para cada dispersão de 0,25% de NTC a partir de dispersantes (SP) diferentes, por energia de sonicação. (a) MRB1000, (b) DRC19, (c) DRC100, (d) ECN1430 e (e) HT430.

Na Figura 48 são plotados os valores de absorvância em relação à energia acumulada por grama de NTC. Observando as curvas, os SPs tiveram desempenho semelhantes, dando destaque para o HTC430, o qual com 100 kJ/g_{NTC} já tinha atingido mais de 50% do seu valor final de absorvância (0,82 em 415 kJ/g_{NTC}). Ainda assim, o MRB1000 foi o SP que

obteve o melhor rendimento de dispersão, atingindo o maior valor de absorvância, de 0,91. Por isso, o MRB1000 foi o SP adotado para as dispersões deste capítulo.

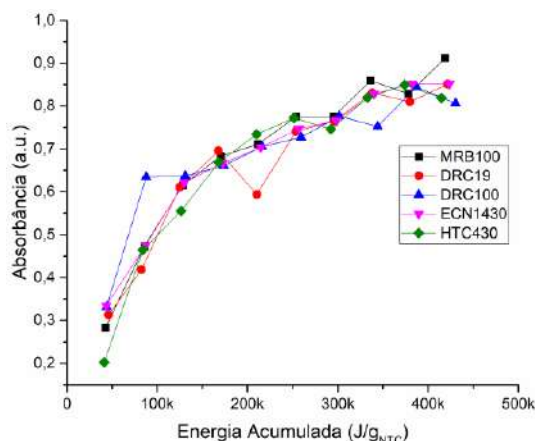


Figura 48 – Valores de absorvância das soluções dispersas com diferentes SPs por energia de sonicação acumulada, em relação à quantidade de NTC.

7.3.2 Estabilidade da pasta com NTC:SP 1:2

Após a escolha do MRB1000, o ensaio de estabilidade foi feito e os resultados de rebaixamento para a pasta dosada são apresentados na Figura 49(a). Todas as amostras apresentaram rebaixamentos, como pode ser observado na Figura 49(b).

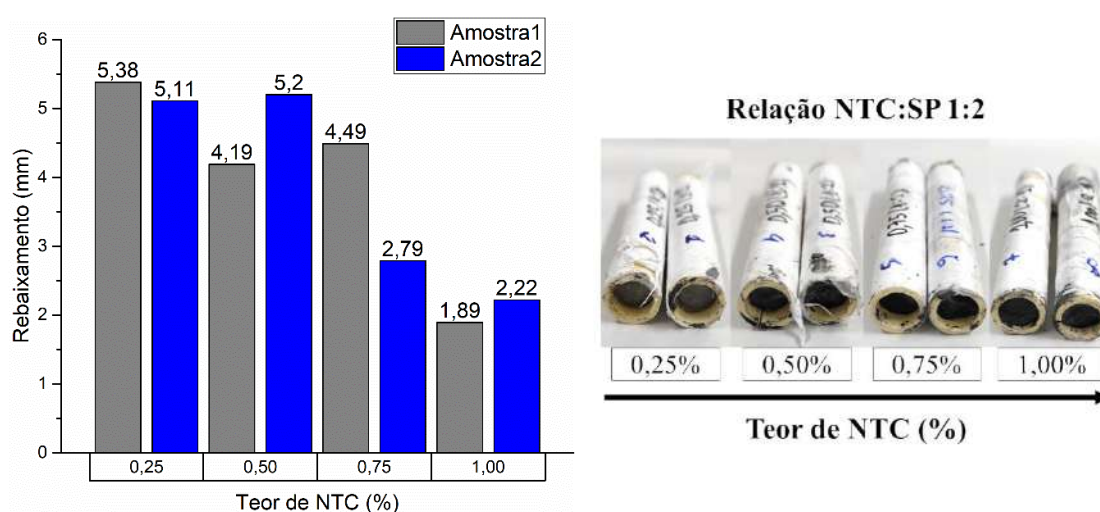


Figura 49 – Rebaixamentos da pasta de cimento com diversos teores de NTC, usando NTC disperso com relação NTC:SP 1:2. (a) valores dos rebaixamentos e (b) imagens das amostras.

Acredita-se que a quantidade de SP presente na solução dispersa seja alta e desestabilize a matriz. Nota-se também, que os valores de rebaixamentos seguiram uma tendência de diminuição, à medida que os teores de NTC aumentaram. Os NTC parecem ter uma demanda d'água, mas não foi o suficiente para eliminar o rebaixamento.

7.3.3 Estudo da relação NTC:SP

De acordo com os gráficos apresentados na Figura 50, entende-se que a redução da quantidade de SP na solução de dispersão de NTC aquosa, para a concentração de 0,25% de NTC, diminui a efetividade da dispersão, medida por meio da absorbância do UV-Vis.

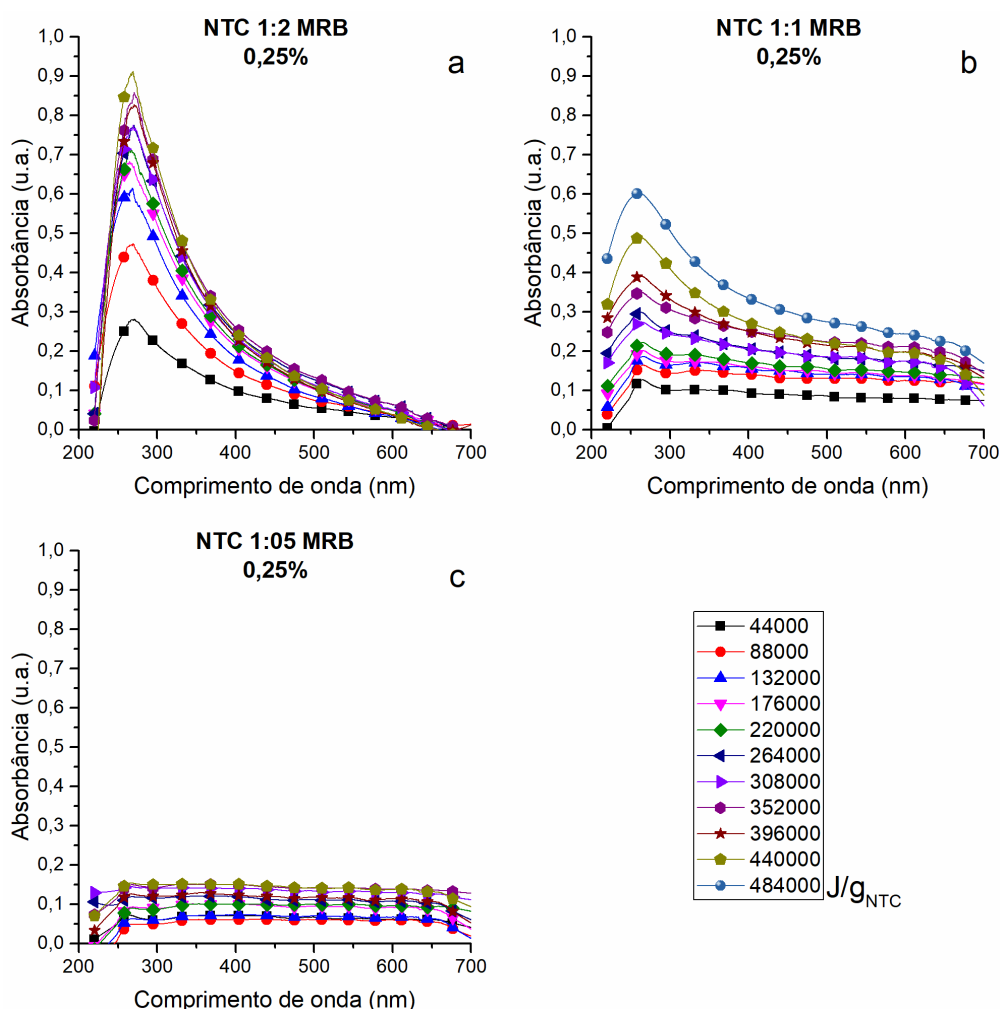


Figura 50 – Curvas de absorbância das dispersões de NTC em meio aquoso, por grau de energia, na concentração de 0,25% de NTC e diferentes relações NTC:SP. (a) relação 1:2, (b) relação 1:1 e (c) relação 1:0,5.

Quanto menor a quantidade de SP, menor foi o valor de absorbância obtida a partir de uma mesma energia. Para o caso da relação 1:0,5, utilizando a mesma quantidade de energia que na dispersão de 1:2, enquanto que na segunda o valor de absorbância foi de 0,91, para a primeira esse valor não passou de 0,2. Já para a relação 1:1, quanto mais energia se aplicava, mais a absorbância aumentava. Porém, a mesma quantidade de energia não foi o suficiente para que os valores de absorbância de 1:1 se equivalessem aos de 1:2.

Como a quantidade de NTC alvo máxima para a dosagem na matriz era de 1,00%, necessitava-se, no mínimo, de uma solução aquosa de NTC disperso com concentração de 2,00% de NTC, para manter a relação a/c da pasta. Por isso repetiu-se o teste, considerando as mesmas relações, e as curvas são apresentadas na Figura 51.

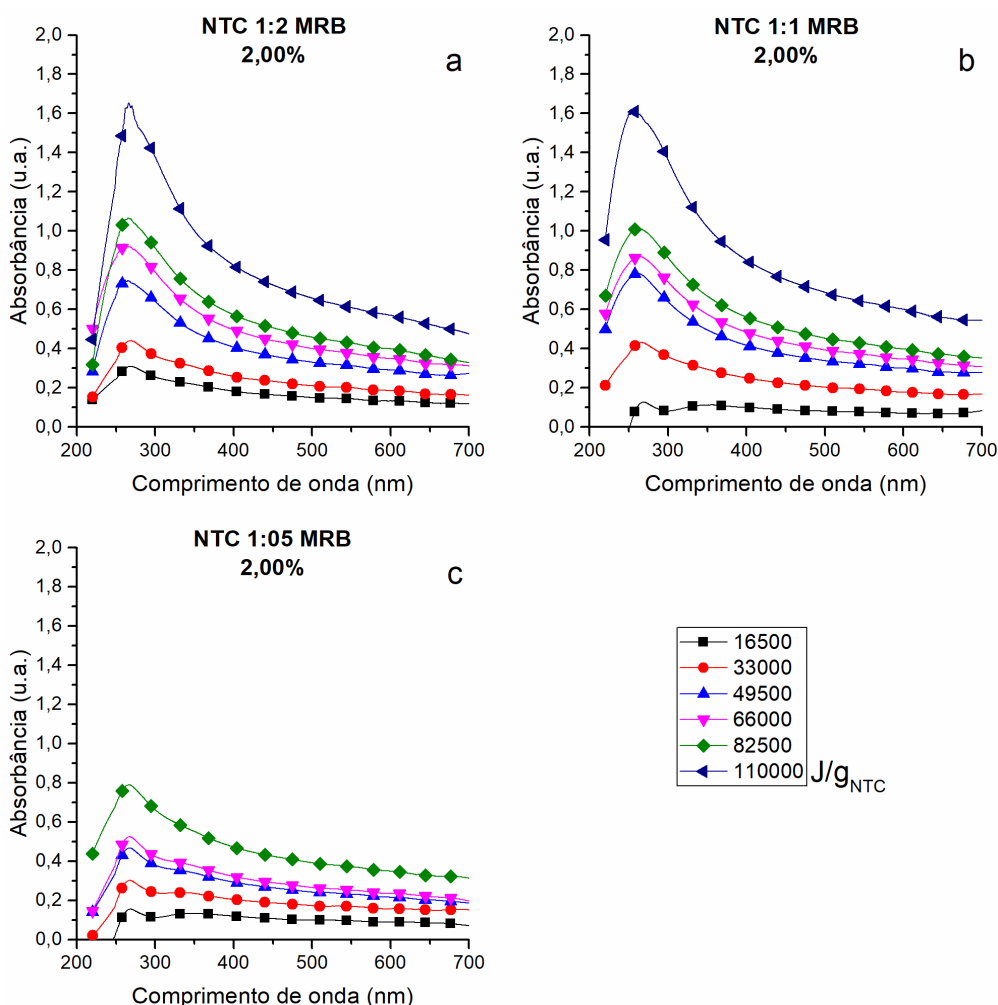


Figura 51 – Curvas de absorbância das dispersões de NTC em meio aquoso, por grau de sonicação, na concentração de 2,00% de NTC e diferentes relações NTC:SP. (a) relação 1:2, (b) relação 1:1 e (c) relação 1:0,5.

De acordo com os resultados, o desempenho do dispersante quase não se altera quando sai da relação de 1:2 e vai para a 1:1. De modo contrário, a relação 1:0,5 não apresenta resultados satisfatórios comparado as outras. Por esses resultados, percebe-se que pode existir uma quantidade mínima de concentração micelar para que os SPs sejam efetivos na dispersão dos NTC. E, a partir do resultado apresentado na Figura 51, pode-se afirmar que a redução da quantidade de SP de 1:2 para 1:1, na concentração de 2,00% de NTC, é possível.

7.3.4 Influência da solução NTC:SP concentrada na hidratação e estabilidade das pastas automonitorantes

De posse da nova relação de NTC:SP, verificou-se o efeito desta redução na hidratação da matriz, por meio da calorimetria isotérmica. O primeiro comparativo foi feito entre duas pastas de cimento fabricadas nas relações de 1:2 de NTC:SP, sendo uma delas sem adição de NTC, mas mantendo as quantidades de SP. Ou seja, as pastas contendo NTC tiveram os teores de 0,25%; 0,50%; 0,75% e 1,00% de NTC e o dobro desses teores em SP, e as pastas sem NTC (na relação 1:2), apenas mantiveram as quantidades de SP de 0,50%; 1,00%; 1,50% e 2,00% (que correspondem ao dobro da concentração de NTC, na relação 1:2). Os gráficos de fluxo de calor e calor acumulado são apresentados na Figura 52.

Analisando a Figura 52(a) e Figura 52(c), observa-se que em todos os casos, a quantidade de SP e NTC adicionados aumentaram o período de indução das pastas, em comparação com a amostra referência. Quanto maior a quantidade de NTC e SP, maior o período de dormência. Contudo, nas pastas que continham NTC, os picos do período de aceleração foram diferentes. Nas pastas em que foram adicionados apenas os SPs, sem os NTC, os picos foram menores quanto maiores foram as quantidades de SP. Já no caso das pastas com NTC, os picos da aceleração diminuíram até o teor de 0,50% de NTC, e a partir de 0,75% os picos aumentaram de acordo com o teor de NTC, superando os picos das pastas com 0,25% e 0,50% de NTC. Porém, todas elas ainda apresentaram picos de aceleração menores que os da amostra referência.

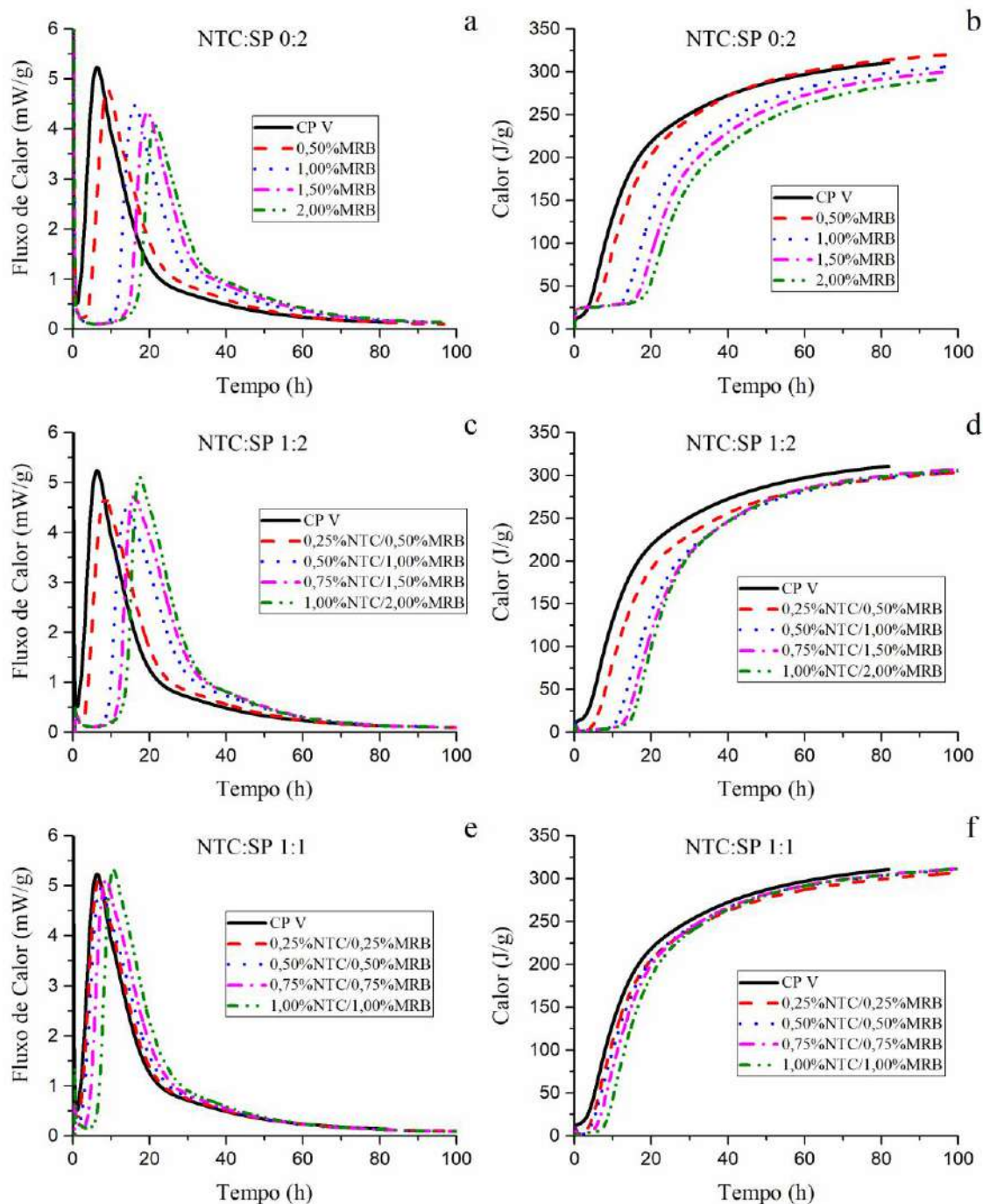


Figura 52 – Calorimetria isotérmica das pastas de cimento produzidas considerando as relações de 0:2, 1:2 e 1:1 de NTC:SP. (a) fluxo de calor de pastas sem NTC, (b) calor acumulado de pastas sem NTC, (c) fluxo de calor de pastas com NTC:SP 1:2, (d) calor acumulado de pastas com NTC:SP 1:2, (e) fluxo de calor de pastas com NTC:SP 1:1 e (f) calor acumulado de pastas com NTC:SP 1:1.

Isso também pode ser visto observando as curvas de calor acumulado na Figura 52(b) e Figura 52(d). A adição de SP tem o efeito de atraso em relação à pasta de referência e ainda diminuiu o valor do calor acumulado. Quanto maior a quantidade de SP, menor a

quantidade de calor liberado. O teor de 0,50% de SP foi a exceção, pois apesar de o mesmo ainda ter causado um aumento no período de dormência, o calor acumulado gerado no processo de hidratação da sua pasta de cimento superou o da referência.

A Figura 52 (e), apresenta as pastas de cimento de cimento com a solução de NTC disperso na relação 1:1. A partir dessas curvas, é possível notar que a maior influência nos períodos de dormência e redução do pico de aceleração vem da quantidade de SP na mistura. Na Figura 52(e) observa-se que apesar de ainda existir um aumento no período de indução, ele é menor quando utilizado a relação 1:2 de NTC:SP (Figura 52(c)). Nesse caso, para o teor de 1,00% de NTC, o pico de aceleração supera até o da amostra de referência. No caso das curvas de calor acumulado, apresentadas na Figura 52(f), nenhuma das amostras contendo NTC supera o calor acumulado da pasta referência. Mas, comparando as amostras com NTC, a com 1,00% de NTC foi a que registrou o maior valor de calor acumulado, mesmo apresentando um atraso maior no início.

Apesar da redução de SP, ainda existe o problema no atraso das reações de hidratação do cimento. Para este caso, Mendoza Reales *et al.* (MENDOZA REALES *et al.*, 2021) sugerem a adição de partículas pozolânicas. Os autores levantam a hipótese que a adição de partículas pozolânicas na matriz aumenta a área superficial de adsorção de SP, diminuindo a quantidade de SP reagindo com os grãos de cimento e retardando a hidratação dos mesmos. Além do mais, o aumento dos sítios de nucleação também acelera as reações de hidratação. Por isso, para diminuir o retardo nas hidratações, optou-se por adicionar 10% de MS na matriz, conforme encontrado pelos pesquisadores. Somado a isso, na seção 7.3.2 foi identificado um rebaixamento das matrizes que utilizaram a relação NTC:SP 1:2. Afim de combater a quantidade de água livre e a instabilidade da matriz, optou-se também pela adição de 0,10% de VMA. Por fim, uma análise híbrida foi feita, adicionando tanto 10% de MS, quanto 0,10% de VMA. As calorimetrias isotérmicas de todas essas combinações podem ser vistas na Figura 53.

A adição de 10% de MS agiu conforme o esperado, reduzindo o tempo de indução das pastas, além de corrigir os picos de aceleração das amostras com NTC, com exceção da que possui 1,00% de NTC, como pode ser observado na Figura 53(a).

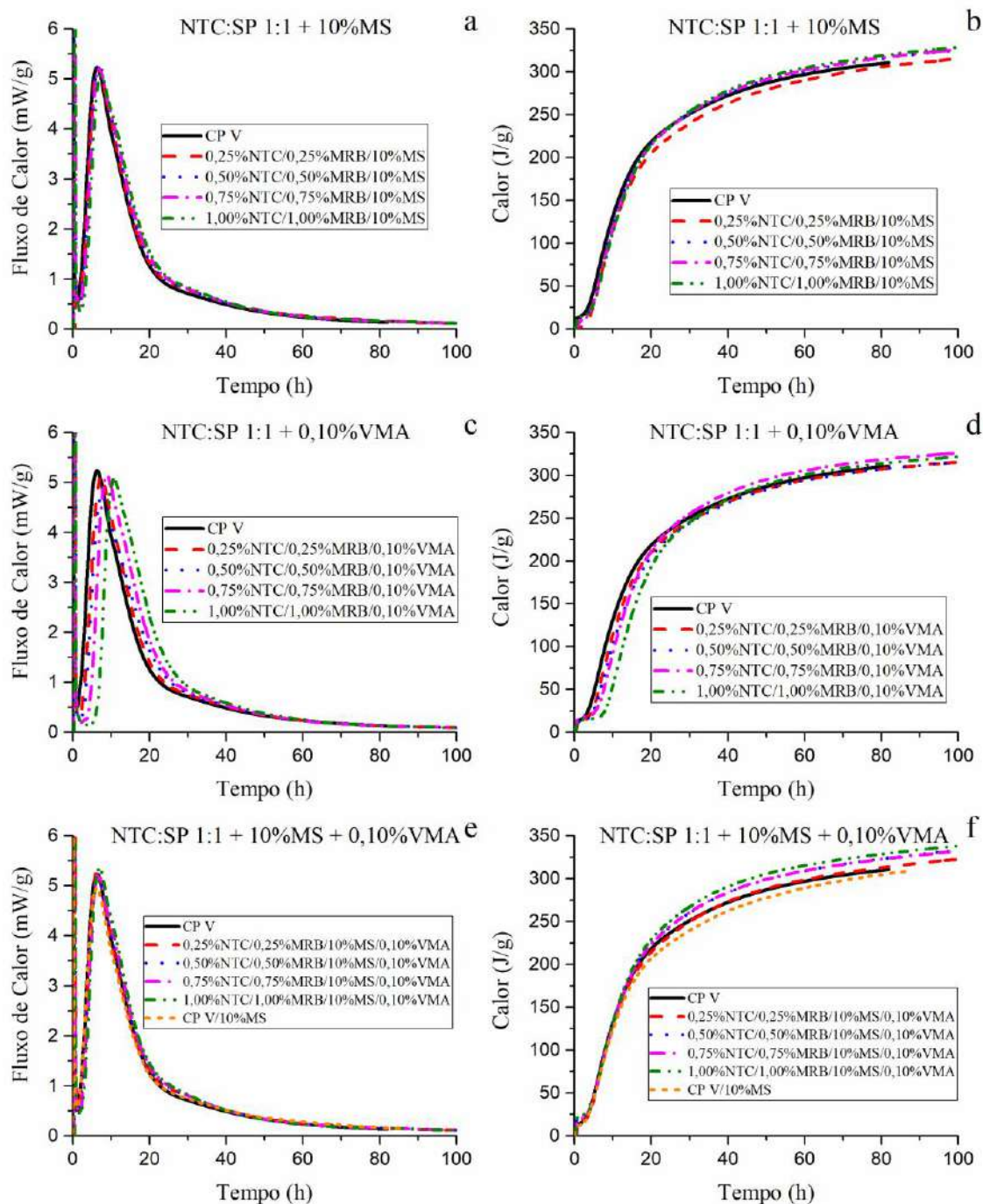


Figura 53 – Calorimetria isotérmica das pastas de cimento produzidas considerando a relação de 1:1 de NTC:SP e adições de 10% de MS e 0,10% de VMA. (a) fluxo de calor de pastas com 10% de MS, (b) calor acumulado de pastas com 10% de MS, (c) fluxo de calor de pastas com 0,10% de VMA, (d) calor acumulado de pastas com 0,10% de VMA, (e) fluxo de calor de pastas com 10% de MS e 0,10% de VMA e (f) calor acumulado de pastas com 10% de MS e 0,10% de VMA.

Além da amostra de 1,00% de NTC, a pasta de cimento com 10% de MS – sem NTC – apresentou um pico de aceleração menor que o restante, mas foi a que mais reduziu o

tempo de indução, inclusive superando a amostra de referência. Isso se deve ao fato de a nucleação da partícula e sua atividade pozzolânica, acelerar o processo de indução. Mas de um modo geral, a liberação de calor é reduzida, gerando produtos de hidratação em maiores idades. Esses fatos se comprovam observando a Figura 53(b), onde pelo calor acumulado, vê-se a curva da pasta de cimento com 10% de MS alcançando a curva da amostra de referência.

O efeito da adição de 0,10% de VMA pode ser visto na Figura 53(c), mostrando que adição deste acarreta em um leve aumento nos tempos de indução das pastas, e ainda uma redução no pico de aceleração da pasta com o teor de 0,50% de NTC. Contudo, em relação ao calor acumulado, identifica-se uma melhora, onde principalmente para os maiores teores de NTC, esse calor aumenta. Por meio da Figura 53(d), pode ser visto que a pasta de cimento com 0,75% de NTC é aquela que apresenta o maior valor de calor acumulado, dentre a referência e as pastas contendo 0,10% de VMA.

No caso da adição híbrida, todas as amostras diminuíram o seu tempo de indução, aumentaram os valores dos picos de aceleração e todas elas tiveram o calor acumulado superando o da amostra de referência. A Figura 53(e) e Figura 53(f) apresentam essas curvas. A amostra com 1,00% de NTC, 10% de MS e 0,10% de VMA foi a que apresentou o maior pico de aceleração e maior valor de calor acumulado dentre todas elas.

A partir de todos esses comparativos, considerando a recuperação nos tempos de indução, corrigindo a velocidade do processo de hidratação das pastas e os valores de calores acumulados finais, optou-se pela matriz com o uso híbrido de adições de NTC, 10% de MS e 0,10% de VMA.

7.3.5 Caracterização elétrica

Os ensaios de caracterização elétrica foram feitos e os resultados estão apresentados na Tabela 11. Os valores de resistividade elétrica diminuíram conforme a quantidade de NTC na matriz aumentou. A exceção ocorreu com o teor de 0,25% de NTC, que foi o maior valor de resistividade de todos, incluindo inclusive a pasta de referência. O maior valor de condutividade elétrica ocorreu para a pasta com 1,00% de NTC, chegando a um valor maior em mais de 20 vezes que a referência.

Tabela 11 – Caracterização elétrica média das pastas de cimento por teor de NTC.

Pasta	U (mV)	i (μ A)	R (k Ω)	ρ (k Ω .cm)	CE (μ S/cm)
Ref	6,238	63,335	90,750	44,743	25,167
0,25%NTC	5,845	59,356	104,423	59,385	21,157
0,50%NTC	18,917	192,154	27,857	15,080	70,301
0,75%NTC	106,653	1083,188	4,658	2,494	404,929
1,00%NTC	150,441	1528,062	3,256	1,745	576,265

A resistividade e a condutividade elétrica foram plotadas em relação ao teor de NTC, e podem ser vistas na Figura 54. Apesar de o valor da resistividade elétrica ter se apresentado como o maior valor para o teor de 0,25% de NTC, dentre os vários teores de NTC adotados, considerando seu alto desvio padrão, pode-se considerar semelhante à matriz de referência. Na Figura 54 podem ser observadas 3 regiões distintas nos gráficos: a região isolante, a de percolação e o patamar de condutividade.

Usando a teoria da percolação, encontrar a quantidade crítica de NTC (ou determinar o limiar de percolação elétrica da matriz) a ser adicionada, que faz com que o material deixe de ser isolante e passa a se comportar como condutor, tem sido um pouco controverso. Alguns autores consideram o ponto f_1 como sendo esse teor crítico, como no caso de NASR *et al.* (NASR *et al.*, 1999). Já outros autores consideram o ponto f_2 , como no caso de Chen *et al.* (CHEN; WU; YAO, 2004). Aqui, neste trabalho, os pontos críticos f_1 e f_2 foram chamados de limiar de percolação e limiar de condutividade, respectivamente. Os pontos representam a transição entre as regiões discriminadas na Figura 54.

Pichór *et al.* (PICHÓR; FRAC; RADECKA, 2022) estudaram o limiar de percolação a partir de espectroscopia de impedância elétrica. Os autores chegaram à conclusão de que o limiar de percolação elétrica (chamado assim pela teoria da percolação clássica) ocorria quando a reatância do compósito mudava de capacitiva para indutiva. E assim, essa região ficava mais próxima de f_2 .

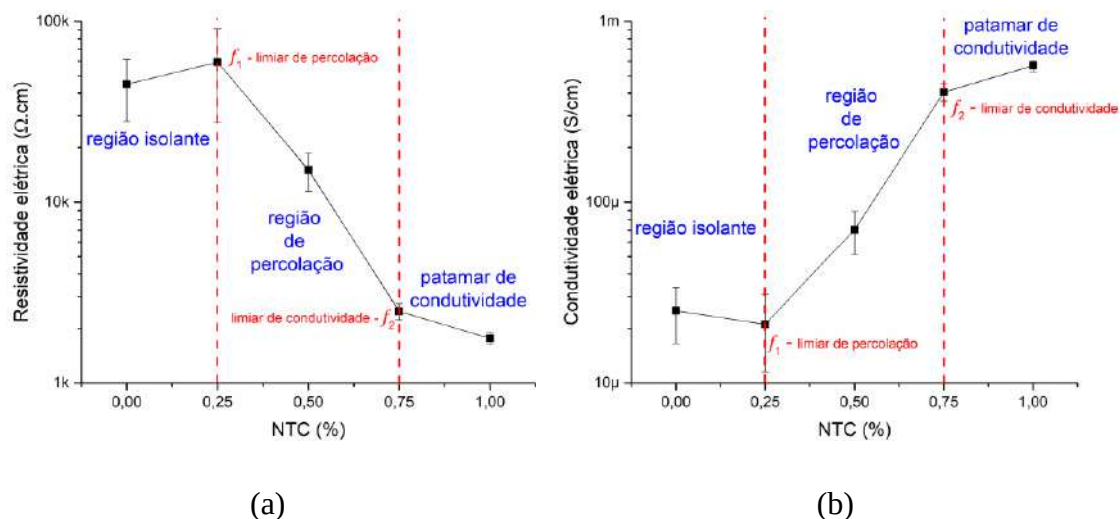


Figura 54 – Propriedades elétricas das pastas de cimento, em relação ao teor de NTC adicionado.(a) resistividade elétrica e (b) condutividade elétrica.

Para avaliarmos o limiar de percolação elétrica aqui, um modelo da curva de condutividade elétrica foi construído a partir da curva da Figura 54(b), para que os teores de NTC fossem extrapolados, a fim de povoar melhor a determinação do patamar de percolação elétrica. A Figura 55 apresenta o modelo gerado e os pontos plotados a partir do modelo. Na Figura 55(a), o modelo mais próximo gerado foi utilizando uma equação de comportamento sigmoidal “Dose-response”. A partir do modelo aplicado e dos pontos extrapolados, de 0 a 1,5 % de NTC (variando em 0,125%), gerou-se o gráfico apresentado na Figura 55(b).

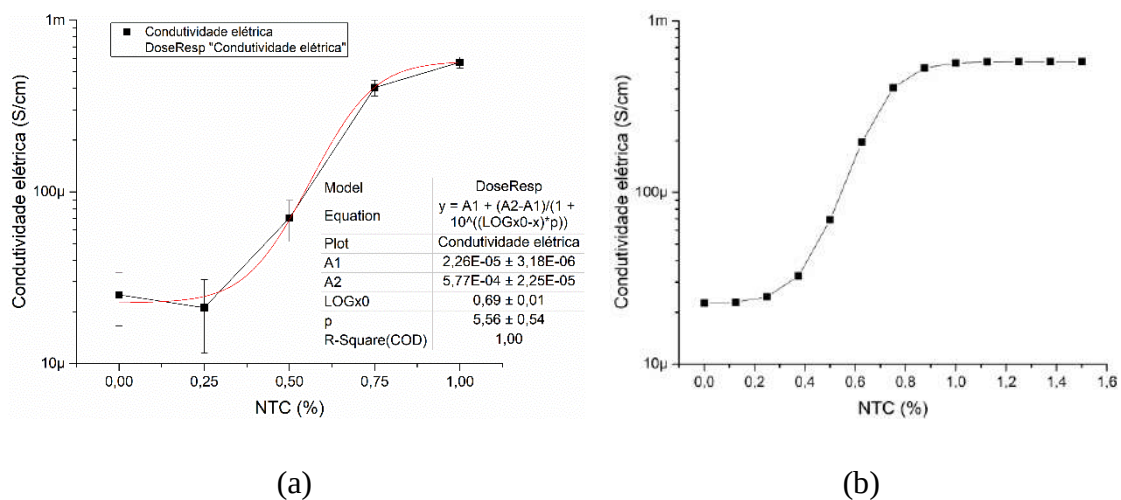


Figura 55 – Curvas de condutividade elétrica das pastas de cimento por teor de NTC.(a) modelo “Dose-response” gerado e (b) modelo “Dose-response” aplicado.

A curva de condutividade em função do teor de NTC em % de volume está apresentada na Figura 56(a). De acordo com a teoria, um sistema percolativo deve gerar uma reta - aplicando a Equação 20 - em um gráfico bilogarítmico da condutividade elétrica (CE) em função do excesso de concentração ($f - f_0$) - em volume -, onde o expoente crítico (p) é dado pela inclinação da reta (SOUZA JR., 2006). Usando a Equação 20, foram calculados os expoentes críticos da teoria da percolação para os teores de NTC. Dentre os teores, o que apresentou o melhor ajuste da curva, foi o de 0,48% em volume, sendo correspondente a 0,38% de NTC, em relação à massa de cimento, o qual é apresentado na Figura 56(b). Como pode ser visto na figura, o valor encontrado para p foi de 1,38, e o R^2 do ajuste de 0,975.

O valor de p está próximo dos declarados pela literatura, mas fora do intervalo. De acordo com Gubbels *et al.* (GUBBELS *et al.*, 1994), para modelos tridimensionais, o expoente crítico que determina o limiar de percolação tem o valor próximo a 1,9. Aldo (SANTOS, 2007) já diz que esse valor deve estar entre 1,5 e 2,0. Desse modo, acredita-se que para o compósito não se aplica a teoria da percolação clássica, pois apesar de o R^2 ser alto, não é representado por uma reta, e o valor de p está abaixo do intervalo encontrado na literatura.

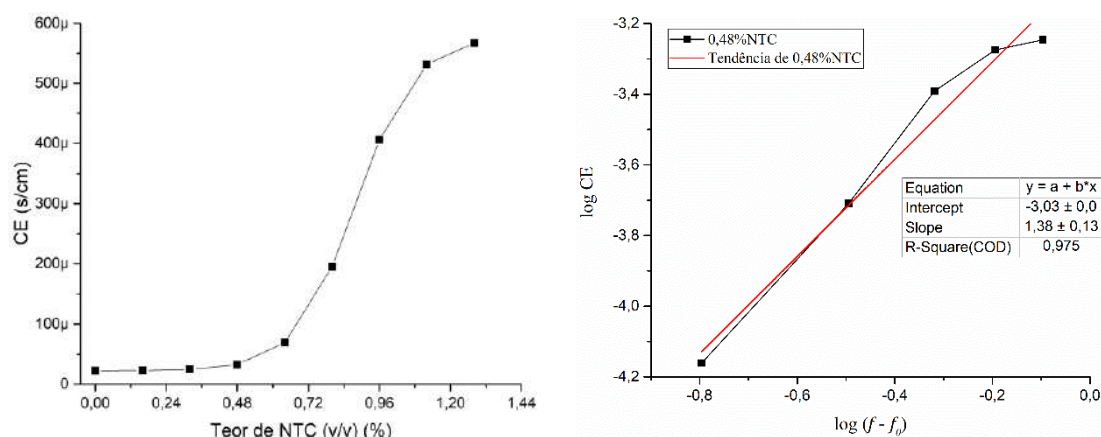


Figura 56 – Determinação dos expoentes críticos usando o modelo matemático da teoria da percolação, variando o teor crítico de fíler adicionado.

Levando-se em consideração o conceito da teoria da percolação em que o limiar de percolação é o ponto onde as partículas condutoras se tocam e formam o caminho condutivo, a aplicação dessa teoria para as matrizes cimentícias utilizando NTC seria falha. A condutividade elétrica na matriz de cimento pode ocorrer por condução iônica, por tunelamento e, por fim, a última a ser desenvolvida, por contato. Então, antes de efetivamente acontecer a percolação por contato, o tunelamento e a condução iônica entram em ação. Desse modo, quando o compósito passa a mudar o seu comportamento de isolante para condutor, os fileres condutores ainda não estão completamente em contato. Isso pode ser visto na região de percolação demonstrada na Figura 54, a qual apresenta um misto de condutividade entre condução iônica e eletrônica por tunelamento.

Em alguns trabalhos (DING *et al.*, 2019; HAN; DING; YU, 2015), os autores afirmam que teores de NTC podem ser adotados dentro do intervalo da região de percolação e, nesse caso, apresentariam uma maior sensibilidade ao automonitoramento. Entretanto, caso a intenção seja de maior estabilidade e repetibilidade na resposta automonitorante, o teor de NTC a ser escolhido deveria ser mais alto, acima da região de percolação.

Por isso, neste trabalho, não foram consideradas as formulações da teoria da percolação para definir o teor ótimo de filer condutor a ser adicionado, mas foi utilizado o encontro das retas tangentes no ponto f_2 (limiar de condutividade indicado na Figura 54), conforme pode ser visto na Figura 57.

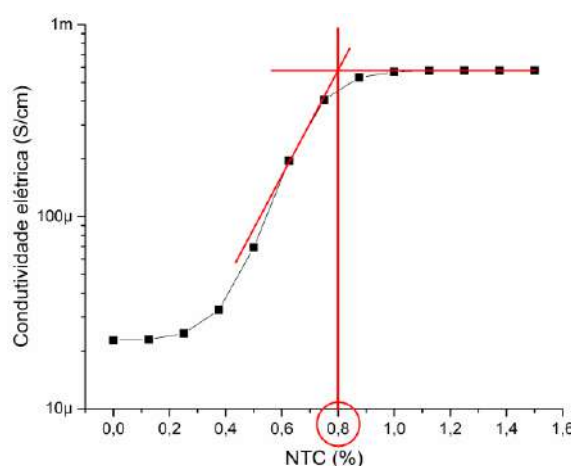


Figura 57 – Valores de absorvância das soluções dispersas com diferentes SPs por energia de sonicação acumulada, em relação à quantidade de NTC.

As retas foram traçadas e o teor ótimo de NTC a ser utilizado na dosagem das pastas de cimento para os ensaios de automonitoramento foi de 0,80% da massa de cimento.

7.3.6 Ensaio de automonitoramento

O ensaio de automonitoramento foi realizado para duas amostras. A primeira amostra foi chamada de CP13 e o seu resultado está apresentado na Figura 58. A Figura 58(a) apresenta a solicitação mecânica de compressão para todos os regimes, contemplando do trecho A ao E. É possível observar que a amostra se rompeu no trecho E, quando atingiu 28,5 MPa de resistência à compressão.

Na Figura 58(b) apresentam-se os valores de deslocamento do CP13. Observa-se que o trecho A apresenta uma longa variação, apesar da pequena tensão de compressão. Isso se deve ao fato de que inicialmente a amostra está se acomodando, e também, possivelmente devido à presença de algumas fissuras de retração notadas na superfície da amostra. Nota-se também que para cada mudança de um regime de carga para outro, acumula-se um pequeno valor de deslocamento. Isso se confirma posteriormente, quando se observam os valores de deslocamento apresentados na Tabela 12.

A Figura 58(c) e a Figura 58(d) apresentam os valores de FCR4 e FCR2, respectivamente. Percebe-se que a amostra de pasta de cimento CP13 obteve resposta de automonitoramento. Ambos os gráficos de FCR apresentam semelhanças, tanto com o gráfico de deslocamento, apresentado na Figura 58(b), quanto com o de tensão de compressão, da Figura 58(a), apresentando vales coincidentes com os picos da parte mecânica. Contudo, os valores registrados pelo FCR2 apresentaram maior intensidade, enquanto que o maior valor registrado para o FCR4 foi próximo de 35%, o de FCR2 foi de 50%.

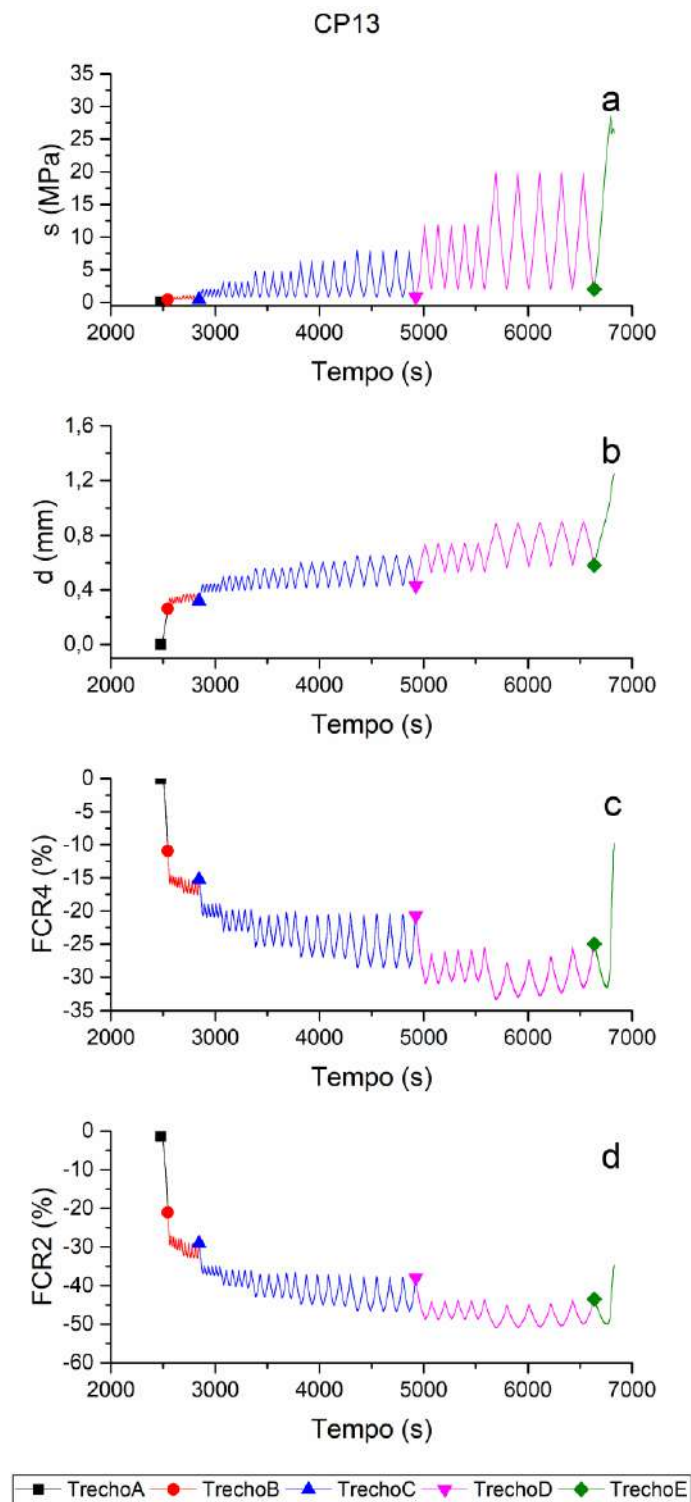


Figura 58 – Respostas geradas no ensaio de automonitoramento da pasta de cimento CP13. (a) Tensões de compressão, (b) deslocamento, (c) FCR4 e (d) FCR2.

A Tabela 12 apresenta dados de mais trechos, para que os valores de FCR4 e FCR2 possam ser vistos.

Tabela 12 – Valores médios aquisitados nos ensaios de automonitoramento do CP13.
(CV: coeficiente de variação)

(CV: Coeficiente de Variação)										
T	Regime	σ_c (MPa) – CV (%)		δ (mm) – CV (%)		FCR4 (%)– CV (%)		FCR2 (%)– CV (%)		
A	1	Mín	0,04		0,001		-0,01		-1,28	
		Máx	0,42		0,257		-11,00		-20,97	
B	2	Mín	0,43	0,54	0,305	1,08	-14,97	1,23	-27,67	1,14
		Máx	0,82	0,24	0,346	0,69	-16,06	0,62	-30,33	1,06
	3	Mín	0,43	0,32	0,313	1,04	-15,43	1,38	-28,97	0,50
		Máx	1,03	0,12	0,369	0,34	-17,14	0,57	-32,52	0,71
C	4	Mín	0,83	0,15	0,384	0,42	-19,10	0,90	-35,01	0,44
		Máx	2,01	0,33	0,443	0,82	-20,67	0,86	-37,06	0,65
	5	Mín	0,83	0,24	0,397	0,26	-20,02	0,30	-36,11	0,26
		Máx	3,20	0,16	0,504	0,28	-22,80	0,20	-40,05	0,33
	6	Mín	0,83	0,17	0,410	0,65	-20,70	1,56	-36,98	0,54
		Máx	4,78	0,20	0,559	0,49	-25,15	0,55	-43,02	0,34
	7	Mín	0,83	0,51	0,420	1,01	-20,74	1,73	-37,34	0,56
		Máx	6,37	0,19	0,608	0,32	-26,90	0,81	-45,05	0,55
	8	Mín	0,83	0,28	0,429	1,02	-20,66	1,28	-37,80	0,35
		Máx	7,95	0,03	0,654	0,23	-28,31	0,35	-46,48	0,27
D	9	Mín	2,02	0,18	0,532	0,91	-26,11	1,17	-43,92	0,44
		Máx	11,91	0,08	0,740	0,06	-30,60	0,34	-48,60	0,16
	10	Mín	2,02	0,23	0,572	0,82	-27,11	3,48	-44,76	1,27
		Máx	19,82	0,05	0,896	0,52	-32,40	2,02	-50,42	0,82
E	11	Mín	2,02		0,580		-24,99		-43,47	
		Máx	28,54		1,103		-23,47		-44,37	

Os valores apresentados na Tabela 12 são médias retiradas dos valores de tensão de compressão, deslocamento, FCR4 e FCR2 dos pontos de mínimo e máximo dos últimos 4 ciclos dentro de um regime de carga e seus respectivos coeficientes de variação estatístico. O primeiro ciclo não foi considerado, pois parte do valor mínimo do regime de carga anterior.

Pela Tabela 12 é possível observar a repetibilidade da amostra CP13, quando se observa principalmente os valores de mínimo dentro de trecho. Como exemplo, no trecho B, enquanto o deslocamento da amostra é de 0,305 mm, no regime 2, e 0,313 mm, no regime 3, os valores de FCR mínimos são de -14,9% e -15,4% para o FCR4 e, -27,6% e -28,9% para o FCR2. As diferenças entre os regimes são menores que 1,0% e 2,0% para FCR4 e FCR2, respectivamente. O mesmo se repete para os trechos C e D.

Os valores de coeficiente de variação apresentados para o FCR4 e FCR2 em cada regime, de máximo ou de mínimo, encontram-se abaixo de 2,00%, indicando uma baixa variabilidade para a resposta do sensor, quanto às solicitações mecânicas e de deslocamento. O FCR2 apresentou menores valores de coeficiente de variação do que o FCR4, indicando uma maior repetibilidade.

A sensibilidade da pasta de cimento em relação à tensão de compressão foi calculada por regime de carregamento, como uma média dos últimos 4 ciclos - da mesma forma que os valores apresentados na Tabela 12 - e os valores encontrados são apresentados na Tabela 13. Os números 4 e 2 que acompanham as nomenclaturas das sensibilidades na Tabela 13, são para designar as sensibilidades referentes ao FCR4 e FCR2, respectivamente.

Como pode ser visto na Tabela 13, a sensibilidade de automonitoramento da pasta de cimento CP13 em relação às tensões mecânicas diminuem conforme aumentam os valores das tensões, tanto para o caso do FCR4, quanto para o FCR2. Essa queda é maior quando observados os valores de sensibilidade referentes ao FCR2, obtendo uma média de -50,03 %/MPa, no trecho A; -34,23 %/MPa no trecho B; -10,57 %/MPa no trecho C; -3,31 %/MPa no trecho D; e, por fim, -1,55 %/MPa no trecho E.

Para a sensibilidade em relação ao deslocamento, a queda foi um pouco mais sutil, observando os valores de $s\delta_2$. Ao observar os valores de $s\delta_4$, nota-se que os valores de sensibilidade ao deslocamento do início do ensaio até o fim do trecho C, no regime 8, são muito próximos, começando a diminuir no regime 9, a partir do trecho D. Isso demonstra um comportamento linear. Ao observar o valor de tensão de ruptura de 28,5 MPa, nota-se que a tensão de compressão no regime 8 – 7,95 MPa -, é muito próxima de 30% da resistência última – 8,55 MPa. Isso reforça que a sensibilidade em relação à deformação para 4 eletrodos, o $s\delta_4$, apresentou uma excelente repetibilidade dentro da região que se espera a elasticidade da pasta de cimento.

Tabela 13 – Valores médios de sensibilidade à tensão de compressão e deslocamentos do CP13. (CV: coeficiente de variação)

T	Regime	$s\sigma_4$ (%/MPa) – CV		$s\sigma_2$ (%/MPa) – CV		$s\delta_4$ (%/mm) – CV		$s\delta_2$ (%/mm) – CV	
A	1	-26,24		-50,03		-42,84		-81,70	
	2	-19,48	0,30%	-36,78	0,73%	-46,42	0,53%	-87,62	0,44%
B	3	-16,72	0,66%	-31,73	0,77%	-46,50	0,36%	-88,23	0,39%
	4	-10,27	0,88%	-18,41	0,61%	-46,70	1,27%	-83,75	1,00%
C	5	-7,13	0,21%	-12,52	0,46%	-45,21	0,40%	-79,41	0,17%
	6	-5,26	0,49%	-9,00	0,15%	-45,00	0,99%	-76,92	0,60%
	7	-4,23	0,92%	-7,08	0,64%	-44,23	1,04%	-74,06	0,76%
	8	-3,56	0,37%	-5,85	0,29%	-43,31	0,55%	-71,12	0,46%
D	9	-2,57	0,21%	-4,08	0,07%	-41,35	0,24%	-65,68	0,09%
	10	-1,64	2,04%	-2,54	0,84%	-36,18	2,53%	-56,29	1,33%
E	11	-0,82		-1,55		-21,27		-40,21	

O mesmo estudo foi feito para a segunda amostra, denominada CP14. Os resultados são apresentados na Figura 59. Na Figura 59(a) podem ser vistos os valores de tensões de compressão mecânica aplicados. No primeiro ciclo do regime 10, no trecho D, a amostra deu um indicativo de falha. Isso se confirma na Figura 59(b), onde houve, no mesmo trecho, um salto no deslocamento. O máximo valor de resistência à compressão atingido foi de 20 MPa.

Os valores de deslocamentos apresentados na Figura 59(b) mostram que, a cada regime de carga diferente, uma deformação residual foi registrada, da mesma maneira que aconteceu com o CP13, com exceção do último regime. No trecho D, a tensão de compressão mínima dos ciclos, nos regimes 9 e 10, era de 2 MPa, sendo que no regime 9, o deslocamento registrado para essa tensão foi de 0,66 mm, enquanto que no regime 10 foi de 0,95 mm, indicando uma descontinuidade da amostra. Esses valores podem ser vistos na Tabela 14.

houve a falha no mesmo momento, o FCR4 parece ter sido mais sensível a essa falha. Da mesma forma que para os deslocamentos, os valores de FCR4 correspondentes à tensão de compressão de 2 MPa foram diferentes para os regimes 9 e 10, como podem ser vistos na Tabela 14. Sendo que o coeficiente de variação dos ciclos do regime 10 foi de cerca de 467%. A ocorrência no FCR2 foi semelhante, porém, como já dito, com menor intensidade. O coeficiente de variação nesse caso chegou a 13,3%.

Tabela 14 – Valores médios aquistados nos ensaios de automonitoramento do CP14.
(CV: coeficiente de variação)

(CV: Coeficiente de Variação)										
T	Regime	σ_c (MPa)	– CV (%)	δ (mm)	– CV (%)	FCR4 (%)	– CV (%)	FCR2 (%)	– CV (%)	
A	1	Mín	0,05		0,009		-0,208		-0,47	
		Máx	0,38		0,335		-2,86		-9,337	
B	2	Mín	0,43	0,71	0,403	0,56	-5,56	5,63	-12,94	4,12
		Máx	0,82	0,56	0,444	0,82	-6,74	4,09	-15,16	2,11
	3	Mín	0,43	0,28	0,412	0,54	-5,79	3,70	-13,48	1,58
		Máx	1,01	0,23	0,472	0,62	-7,93	3,62	-17,20	1,67
C	4	Mín	0,82	0,48	0,493	0,20	-12,77	2,56	-20,83	0,71
		Máx	2,00	0,25	0,559	0,22	-14,64	3,26	-24,47	1,76
	5	Mín	0,82	0,28	0,513	0,90	-13,47	1,68	-18,38	2,71
		Máx	3,17	0,12	0,623	0,31	-19,53	3,67	-28,36	1,88
	6	Mín	0,82	0,51	0,529	0,83	-12,63	2,92	-18,30	0,93
		Máx	4,75	0,18	0,691	0,32	-22,84	1,92	-32,15	1,08
	7	Mín	0,82	0,28	0,540	0,84	-11,91	2,10	-17,41	6,32
		Máx	6,31	0,06	0,753	0,23	-25,04	3,05	-34,33	1,29
	8	Mín	0,82	0,15	0,557	0,45	-8,03	6,62	-13,29	5,70
		Máx	7,89	0,09	0,808	0,43	-25,71	0,17	-35,86	0,36
D	9	Mín	2,00	0,35	0,660	0,39	-18,58	0,87	-27,42	1,00
		Máx	11,82	0,08	0,923	0,21	-29,70	0,79	-39,96	0,53
	10	Mín	2,00	0,17	0,946	2,57	-0,789	466,64	-17,03	13,32
		Máx	19,67	0,01	1,364	1,40	-21,29	6,75	-37,04	2,86

A amostra CP14 não apresentou uma boa repetibilidade no trecho C. A amplitude da resposta automonitorante dentro dos ciclos aumentou para cada regime (4, 5, 6, 7 e 8),

dando um destaque para a diferença nos regimes 5 e 6, do trecho C, da Figura 59(c) e regimes 4 e 5, da Figura 59(d). Os valores dos coeficientes de variação do FCR4 e FCR2, para os regimes 7 e 8, são altos.

As sensibilidades em relação aos valores de tensão de compressão e deslocamentos também foram calculadas para a amostra CP14, e são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 – Valores médios de sensibilidade à tensão de compressão e deslocamentos do CP14. (CV: coeficiente de variação)

T	Regime	σ_{c4} (%/MPa) – CV		σ_{c2} (%/MPa) – CV		δ_4 (%/mm) – CV		δ_2 (%/mm) – CV	
A	1	-7,49		-24,41		-8,56		-27,89	
	2	-8,20	2,88%	-18,54	1,77%	-15,11	3,01%	-34,16	1,56%
B	3	-7,82	3,50%	-16,96	1,71%	-16,82	4,19%	-36,46	2,03%
	4	-7,34	2,23%	-12,26	1,19%	-26,20	2,33%	-43,80	1,19%
C	5	-6,16	3,63%	-8,94	1,83%	-31,36	3,67%	-45,54	1,91%
	6	-4,81	2,06%	-6,77	1,24%	-33,06	2,02%	-46,53	1,27%
	7	-3,97	2,99%	-5,44	1,24%	-33,24	3,23%	-45,57	1,48%
	8	-3,26	0,08%	-4,55	0,29%	-31,80	0,55%	-44,37	0,76%
D	9	-2,51	0,61%	-3,38	0,43%	-32,17	0,66%	-43,28	0,49%
	10	-1,08	6,76%	-1,88	2,87%	-15,62	8,19%	-27,17	4,29%

De um modo geral, a sensibilidade à tensão mecânica do CP14 apresentou resultado semelhante à amostra CP13, onde a sensibilidade à tensão do automonitoramento feito pelo CP14 diminuiu conforme a tensão aumentou. Nota-se também que a sensibilidade à compressão pelo FCR4, do regime 1 ao 4, se manteve semelhante nesses regimes. O mesmo feito aparece na sensibilidade ao deslocamento para o FCR4 e o FCR2, entretanto, apenas dentro do trecho C e o primeiro regime do trecho D.

O CP14 também respondeu às solicitações mecânicas impostas a ele, entretanto, não foi com a mesma performance que a resposta apresentada pelo CP13. De acordo com os resultados, a princípio, se as solicitações permanecerem dentro do regime elástico, e desconsiderando as pequenas deformações residuais, a pasta de cimento automonitorante pode responder de maneira eficaz às solicitações mecânicas impostas e relacioná-las às

elétricas. A Figura 60 explicita a performance das pastas, a partir dos gráficos de FCR4 *versus* deslocamento, dividindo os trechos dos regimes de cargas por cores diferentes.

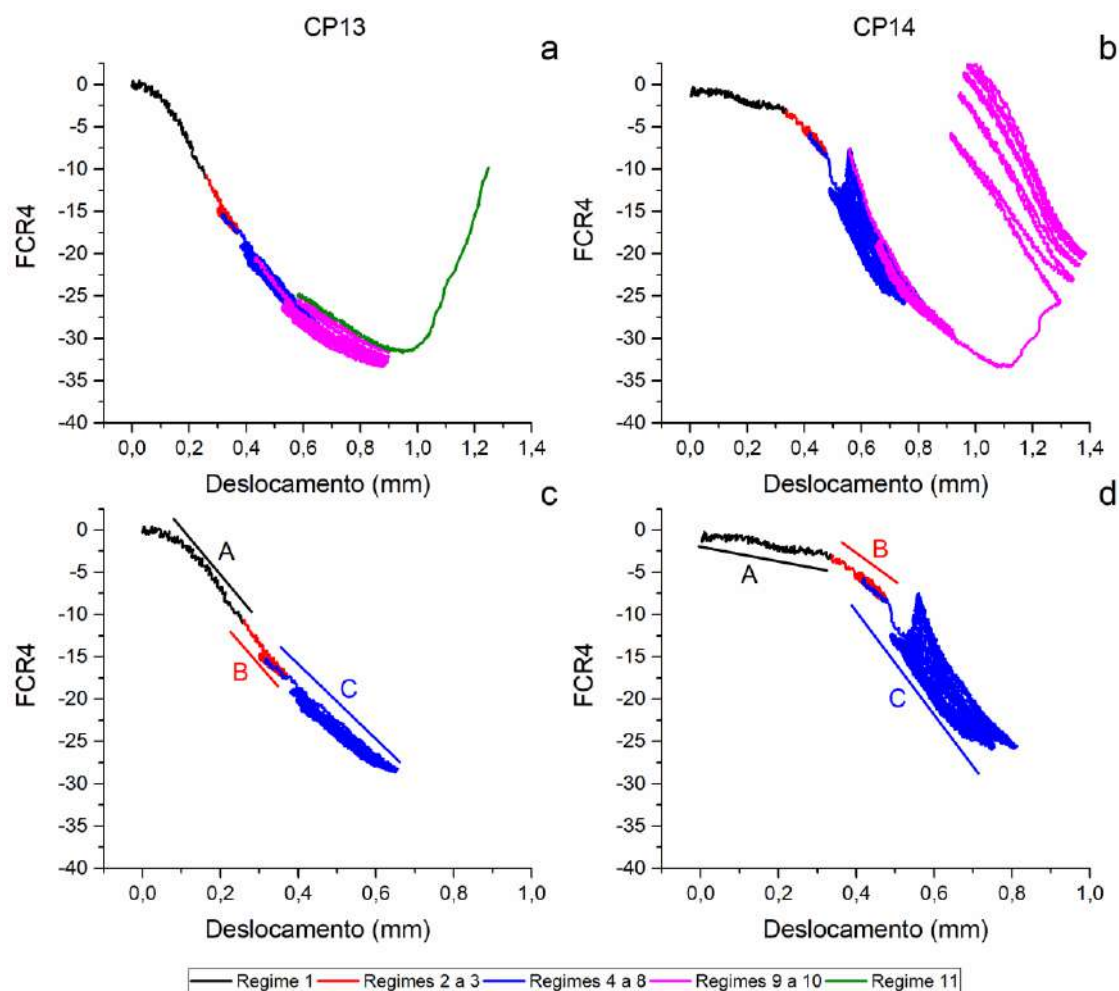


Figura 60 – Curvas de FCR4 em relação ao deslocamento do CP13 e do CP14. (a-b) todos os trechos ensaiados, e (c-d) trechos de A a C.

Como pode ser observado na Figura 60(a), a amostra CP13 apresentou uma boa linearidade de resposta, como já constatado anteriormente, do trecho A ao C, o qual foi evidenciado pela Figura 60(c). Percebe-se que apenas no início do trecho A uma não linearidade ocorre. A resposta para o CP14 foi diferente, como pode ser visto na Figura 60(b), a resposta não apresenta linearidade no comportamento global da amostra, mas aparenta ser linear dentro dos trechos. Pela Figura 60(d) se observa as divisões dos trechos, e identifica-se uma variação maior no trecho C. A partir disso, curvas de

calibração foram construídas para as pastas, considerando apenas os trechos de A a C, e são apresentadas na Figura 61.

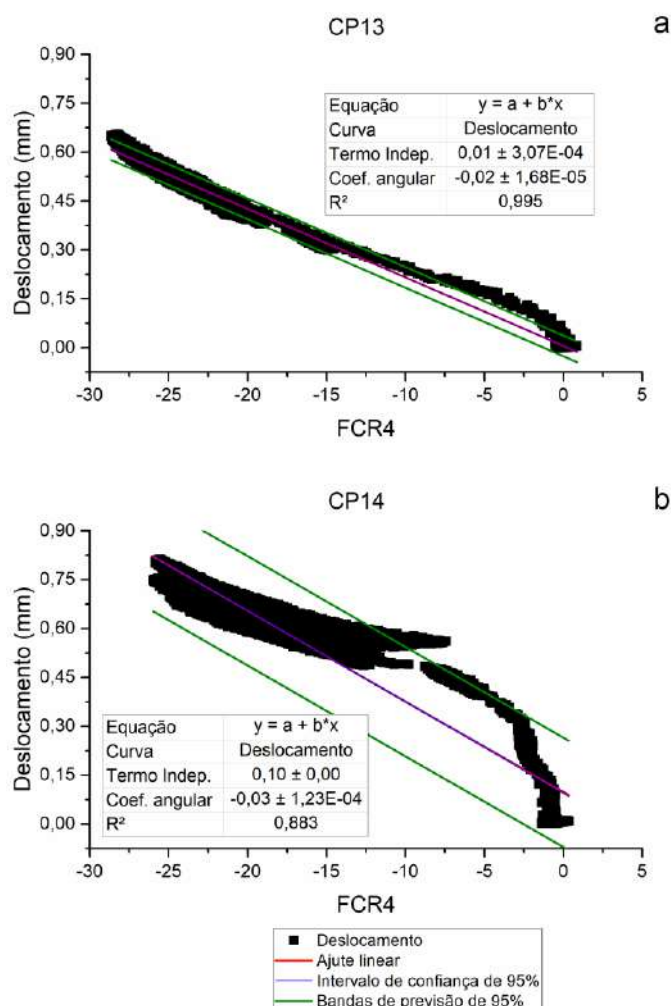


Figura 61 – Curvas de calibração do deslocamento em função do FCR4 (a) CP13 e (b) CP14.

Como se observa na Figura 61(a), a curva de calibração do CP13 obteve um excelente valor de ajuste, indicando um R^2 de 0,99. Isso confirma a linearidade do comportamento da pasta CP13. Como já encontrado também, para o CP14 foi diferente, onde o R^2 obtido foi de 0,88. Maiores testes em relação às ciclagens e variações dos regimes de cargas, principalmente aliviando às tensões mecânicas, devem ser feitos.

A partir das curvas de calibração entende-se que, ao se fazer a calibração de uma pasta de cimento automonitorante, deve-se preocupar com as deformações permanentes, formação

e propagação de fissuras. Por isso, outros ensaios devem ser feitos para que sejam avaliadas as formas de se considerar as tensões e deformações mecânicas iniciais.

7.4 Discussões gerais

Na execução dos ensaios de espectroscopia UV-Vis ficou comprovado que os SPs com base química de naftalenos são eficientes nas dispersões dos NTC em água. Todas as cinco marcas comerciais testadas neste trabalho apresentaram evolução nos valores de absorbância, de acordo com os ciclos de energia de sonicação aplicados, indicando que os NTC foram se dispersando ao longo desses ciclos.

Apesar da relação NTC:SP de 1:2 ter sido apresentada como ideal no Capítulo 6, para as concentrações de NTC testadas neste trabalho, esta resultou em efeitos indesejáveis na pasta de cimento. Dois problemas foram encontrados, sendo o primeiro, o rebaixamento da matriz causado pela perda de estabilidade, e o outro, pelo retardo das reações de hidratação em relação à matriz de referência.

Com o ensaio de estabilidade pode-se perceber que a quantidade de SP presente na solução, quando adicionada na matriz, desestabilizava a matriz. Os valores de rebaixamento diminuíram com o aumento da quantidade de NTC, provavelmente devido à alta área superficial específica das nanopartículas demandando maior quantidade de água. Contudo, mesmo para os valores mais altos de adição de NTC, o rebaixamento ainda existiu. A proposta de redução da relação NTC:SP para 1:1 se mostrou viável, pois manteve os valores de absorbância similares com os correspondentes à relação 1:2, indicando níveis de dispersão semelhantes.

Analisando as calorimetrias isotérmicas foi possível identificar que o SP teve grande participação na redução da velocidade de hidratação das pastas de cimento fabricadas, causando um aumento no período de indução e redução dos picos de aceleração. A adição de NTC reduz um pouco o período de indução, mas não o suficiente, e aumenta os valores dos picos de aceleração. Porém, quando se alterou a relação NTC:SP para 1:1, houve uma significativa redução do tempo de indução. Isso reforça a atuação do SP em relação à matriz de cimento. A quantidade de SP na matriz é alta (sendo indicado pelo fabricante um máximo de 2,00% por massa de cimento), obtendo grande quantidade de moléculas adsorvidas na superfície dos grãos de cimento, impedindo-os de se hidratarem o

suficiente. A partir do momento que os NTC são adicionados, os SPs se ligam aos nanotubos, permitindo que o cimento reaja com a água. Além disso, os NTC agem como novos sítios para hidratação do cimento.

Ainda assim, as pastas com NTC apresentaram maiores tempos de indução em à amostra de referência, e quanto maior a quantidade de NTC (e consequentemente, SP), maior foi o tempo de indução. No caso dos picos de aceleração, a pasta com a maior quantidade de NTC (1,00%) superou o valor do pico da amostra de referência, confirmando o que foi dito no parágrafo anterior, sobre a adição de NTC. Como sugerido pela bibliografia, a adição de MS igualou os tempos de indução. E, por fim, o VMA garantiu a estabilidade da pasta.

Ao verificar as resistividades elétricas da pasta de cimento estabilizada, identificou-se que quanto maior a quantidade de NTC, menor foi a resistividade medida. A partir da construção das curvas de condutividade elétrica em função do teor de NTC, não foram obtidos bons resultados para a identificação do momento em que o fíler percola na matriz, a partir da teoria clássica da percolação. Observando outros trabalhos, aplicou-se o método das retas tangentes, no ponto do limiar de condutividade, logo após a região de percolação. Essa escolha mostrou-se adequada, pois as pastas de cimento automonitorantes produzidas com o teor encontrado exibiram resposta automonitorante satisfatória.

Os compósitos automonitorantes obtidos apresentaram sensibilidade quanto à aplicação de tensões mecânicas de compressão. Quando solicitados mecanicamente, aumentando as tensões de compressão, foram registradas variações na resistência elétrica das pastas automonitorantes. Contudo, as pastas de automonitoramento não parecem apresentar uma resposta dependente diretamente das tensões mecânicas, mas sim dos deslocamentos ocasionados pelas tensões mecânicas. O comportamento das pastas demonstra correlação entre as variações de deslocamentos e as de eletricidade, em alguns momentos com certa linearidade. Esse comportamento é chamado como piezoresistivo.

Em relação ao primeiro regime de carregamento, o qual demonstrou um crescimento não linear, em função da acomodação da amostra, mas principalmente devido às fissuras notadas nas superfícies da amostra, antes dos ensaios de automonitoramento. Ainda assim, o CP13 demonstrou uma boa relação entre as variações de deslocamento e a resposta elétrica para os outros trechos, até chegar próximo a ruptura, onde a linearidade

foi perdida. O CP14 também apresentou comportamento semelhante, porém com a falha ocorrendo para valor de tensão de compressão menor.

O FCR2 também parece corresponder bem às solicitações impostas. Contudo, ao se utilizar o FCR2, deve-se atentar para os efeitos de polarização de contato dos eletrodos, como é reportado na literatura (CHUNG, 2020). Estudos complementares para avaliar influência do uso do FCR por 2 e 4 eletrodos devem ser feitos no futuro.

7.5 Conclusões

A fabricação de uma pasta de cimento automonitorante foi estudada, mostrando que obter compósitos com teores de NTC iguais ou superiores ao teor do limiar de condutividade é um grande desafio técnico. A relação de NTC:SP de 1:1 e as adições de MS e VMA na matriz de cimento contribuíram para o desenvolvimento de uma pasta de cimento estável, sem prejudicar o processo de hidratação. Os tempos de indução e picos de aceleração da hidratação se mantiveram próximos aos das amostras de referência. As pastas de cimento automonitorantes fabricadas com 0,80% de NTC, MS, VMA e NTC:SP 1:1 exibiram sensibilidade aos deslocamentos impostos por tensões mecânicas cíclicas de compressão. Dentro dos regimes de cargas estudados, quando no comportamento elástico das amostras, o compósito desempenhou boa repetibilidade da resposta elétrica para os deslocamentos, além de apresentar linearidade. Desse modo, conclui-se que a pasta de cimento produzida tem potencial de aplicação para monitorar estruturas.

8 Fase 3: Efeito da umidade na resistividade elétrica e no comportamento automonitorante de uma pasta de cimento

Grandes estruturas precisam ser monitoradas para garantir a segurança de seus usuários e ampliar a vida útil mediante a manutenção preventiva. Os compósitos cimentícios automonitorantes têm sido estudados para aplicações em monitoramento da integridade de estruturas. Por meio de adições de nanotubos de carbono (NTC) em uma matriz de cimento, o compósito obtido apresenta propriedades piezoresistivas capazes de monitorar deformações e tensões mecânicas. Entretanto, devido à sua microestrutura porosa, as propriedades elétricas desses compósitos cimentícios são afetadas pela umidade interna. Este trabalho estudou a influência da presença da água nos poros de uma pasta de cimento com diferentes teores de NTC, na resistividade elétrica, na sua capacidade automonitorante e no tempo de eletrificação. Foi encontrado que para as pastas com baixas concentrações de NTC, a presença de água diminuiu a resistividade elétrica, aumentou os efeitos de polarização elétrica e a sensibilidade à deformação, porém diminuiu em relação à ruptura. Por outro lado, as pastas com altas concentrações de NTC foram menos sensíveis à presença de água nos poros da matriz de cimento, considerando as mesmas propriedades. Concluiu-se que uma quantidade mínima de NTC, acima da região de percolação, deve ser garantida, para que os efeitos da umidade interna sejam minimizados.

8.1 Materiais e métodos

Este capítulo começa com a descrição dos materiais utilizados e suas caracterizações, seguido pelos procedimentos de mistura e os métodos experimentais, os quais explicam os processos de molhagem e secagem, eletrificação ao longo do tempo e os experimentos de automonitoramento.

8.1.1 Materiais

Nanotubos de carbono (NTC) de múltiplas paredes, em pó, NC7000, produzidos pela Nanocyl (Nanocyl S.A., Sambreville, Bélgica) foram escolhidos como fíler condutor. O cimento adotado foi o Portland de alta resistência inicial CP V (Lafarge-Holcim, Rio de Janeiro, Brasil). Microsílica (MS) (Tecnosil, Itupeva, Brasil) e o agente modificador de viscosidade (VMA) MasterMatrix UW410 (BASF, São Paulo, Brasil) foram usados como aditivos para estabilizar a matriz. O superplastificante (SP) MasterRheobuild 1000 (BASF, São Paulo, Brasil), de segunda geração, à base de naftalenos e com 40.5% de teor de sólidos, foi adotado como dispersante para os NTC.

8.1.2 Caracterização dos materiais

O equipamento Malvern Mastersizer 2000 foi utilizado para medir a distribuição de tamanhos das partículas do cimento e da MS. Para este experimento, o cimento foi disperso em álcool etílico e a MS em água deionizada. A composição química dos materiais foi obtida a partir de espectroscopia de fluorescência Raios-X (FRX) utilizando um espectrômetro SHIMADZU EDX-720 com um tubo de ródio e um detector de sílica, resfriado por nitrogênio líquido. Os resultados de FRX foram corrigidos por perda ao fogo (PF), obtida a 1000 °C. Os fabricantes forneceram a área superficial específica (ASE) dos materiais, com exceção do cimento, a qual foi determinada pelo método Blaine.

8.1.3 Fabricação da solução dispersa de NTC e caracterização da dispersão

Soluções de NTC dispersos em meio aquoso foram produzidas com uma concentração de 2,00% de NTC, em massa. Para cada parte de NTC, uma de SP foi adicionada (NTC:SP – 1:1). O SP foi misturado em água deionizada, seguido pelos NTC em duas partes. Após cada parte, a mistura foi homogeneizada manualmente por 30 s. Uma quantidade de 30g de mistura foi sonicada usando um sonificador ultrasônico de ponteira de 500 W, ajustado a 40% de amplitude, em ciclos de liga/desliga de 20 s, a fim de evitar o superaquecimento das amostras. A cada 100 J/g_{dispersão} de energia aplicada, a solução foi resfriada em um banho de água com gelo e homogeneizada por 30 s. Esses ciclos de sonicação foram repetidos por 20 vezes. Após a sonicação, a solução de NTC dispersos foi reservado em um recipiente plástico. Um espectrofotômetro UV-Vis (Flame UV–Vis Miniature Spectrometer—Ocean Optics) foi

utilizado para verificar a evolução do grau de dispersão de NTC, comparando os valores de absorbância desde o primeiro até os últimos ciclos de dispersão.

8.1.4 Fabricação das pastas de cimento com NTC

As pastas de cimento automonitorantes (PCA) foram fabricadas com uma relação a/c de 0,5. Cinco adições de NTC foram estudadas (0,00%; 0,25%; 0,50%; 0,75% e 1,00%, por massa de cimento), usando a solução de NTC disperso produzida anteriormente. 10% de MS e 0,10% de VMA foram adicionados na fabricação das pastas de cimento para evitar a exsudação da água. Os valores de dosagem estão resumidos na Tabela 16. Um total de 30 ml de pasta de cimento foi produzido adicionando-se primeiramente a água e a solução de NTC em um béquer, agitando-as com um bastão de vidro por 1 min. A MS foi adicionada na sequência e, depois, o VMA, ambos homogeneizados por 1 min cada. O cimento foi adicionado ao longo de um tempo de 8 min. No fim, as pastas foram adicionadas a moldes cilíndricos de policloreto de vinila (PVC) – de geometrias de 10 x 20 mm (diâmetro x altura) – em duas camadas, usando o bastão de vidro na superfície e 30 s de vibração em uma mesa vibratória (ODONTOMEGA - 360W de potência e 60 Hz frequência) como método de adensamento para cada camada. Os moldes foram levados para um banho térmico a 60 °C (isolados da água por uma camada de plástico) por um período de 7 dias.

Tabela 16 – Resumo de dosagem em valores percentuais de massa das PCA.

Pasta	NTC (g)	SP_{sólidos} (g)	Cimento(g)	MS (g)	VMA (g)	a/c
Ref	0.000	0.000	34.2900	3.4290	0.034	0.50
0,25%NTC	0.085	0.085	34.0473	3.4047	0.034	0.50
0,50% NTC	0.169	0.169	33.8080	3.3808	0.033	0.50
0,75% NTC	0.251	0.251	33.5720	3.3572	0.033	0.50
1,00% NTC	0.333	0.333	33.3393	3.3339	0.033	0.50

Após a desmoldagem, as amostras foram faceadas em um torno e suas dimensões medidas. As extremidades diametraais das amostras foram limpas com acetona e uma cola condutiva de prata foi aplicada para fixar placas de cobre de 15 x 20 mm e espessura de 0,1 mm. As amostras foram deixadas em repouso por 48 h para a secagem da cola, como recomendado pelo fabricante. Na Figura 62, uma amostra de pasta de cimento pode ser vista após a colagem das

placas de cobre. Passados 30 dias da moldagem (7 dias em banho térmico, e o restante dos dias em uma sala com 50% de UR e 21 °C), as amostras foram submetidas aos testes de caracterização elétrica para determinar suas resistividades elétricas.

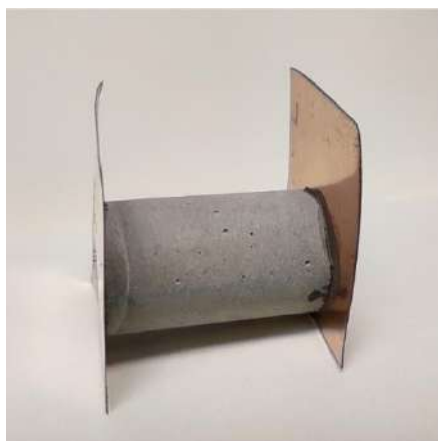


Figura 62 – Amostra de PCA com placas de cobre fixadas.

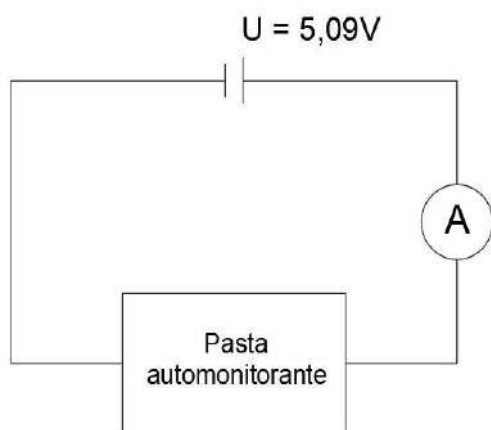
8.1.5 Medidas de resistividade elétrica durante o processo de secagem

No processo de secagem, duas amostras de cada teor de NTC foram imersas em água deionizada por 96 h. No fim deste processo, a resistividade elétrica das amostras foi medida. Após a medida elétrica em condição molhada, as amostras foram secas individualmente em um analisador de umidade (SHIMADZU MOC63u), programado para aquecer a amostra a 80 °C até a perda de 5% de sua massa. Após a perda de massa, as amostras foram envolvidas em uma fita de PVC, resfriada em uma caixa hermética, e levadas para medidas de resistência elétrica. Devido às limitações do analisador de umidade, capaz de secar uma amostra por vez, as medidas elétricas das amostras foram feitas individualmente após cada secagem e resfriamento. Subsequentemente, cada amostra foi levada novamente ao analisador de umidade, sem a fita de PVC, sua massa foi registrada e seca até a perda de mais outros 5% de massa. Isto se repetiu 4 vezes. Durante o processo de secagem, as perdas de massa final (em percentual) registradas após cada ciclo de secagem foram 5%; 9,8%; 14,3% e 18,5%.

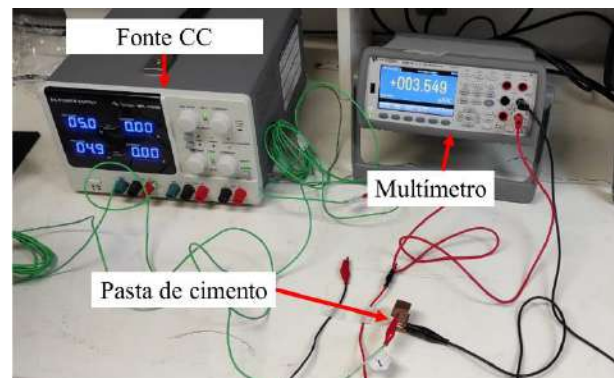
Devido ao processo de secagem das amostras ser feito de modo individual, um circuito de medidas individuais de resistividade elétrica mais simples foi adotado, como apresentado na Figura 63(a), para facilitar a medição e a determinação das resistividades elétricas. Uma fonte de tensão em corrente contínua (CC) (Minipa - MPL-3305M) foi usada, aplicando uma tensão

elétrica de 5,09 V às amostras, as quais foram conectadas em série a um multímetro de bancada (Keysight 34461A) para a medida direta de corrente elétrica. Para cada corrente e tensão elétrica lidas, a resistência elétrica de cada amostra foi determinada usando a primeira lei de Ohm. A resistividade elétrica (ρ) foi obtida seguindo a Equação 24, onde R é a resistência elétrica do material, A é a área da seção transversal da amostra, e l é a distância entre os pontos de aplicação dos potenciais elétricos. A Figura 63(b) apresenta a instrumentação usada na leitura das resistências elétricas do processo de secagem.

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} \quad 24$$



(a)



(b)

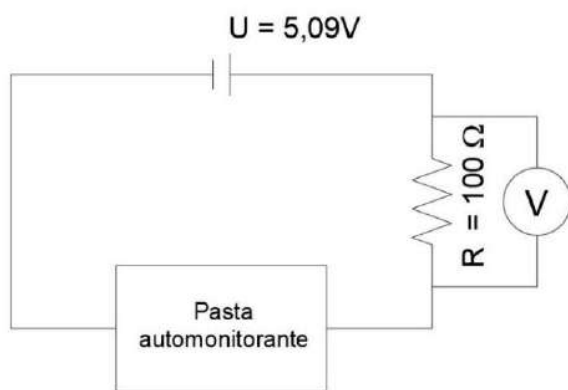
Figura 63 – Medida de resistência elétrica individual para amostras submetidas ao processo de secagem. (a) Circuito elétrico e (b) instrumentação experimental.

8.1.6 Medidas de resistividade elétrica durante o processo de molhagem

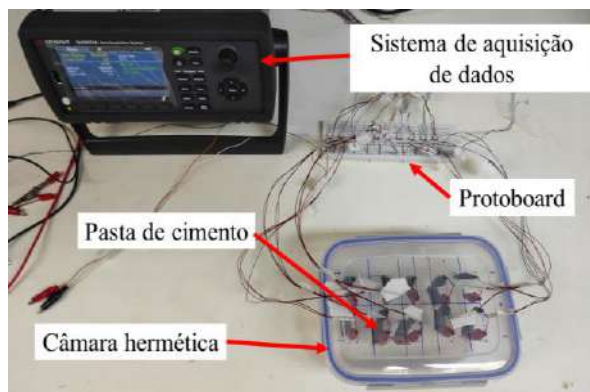
No processo de molhagem, as amostras foram secas em estufa a 60 °C até atingir a constância de massa, resfriadas e, então, imersas em água deionizada durante diferentes tempos. Para garantir que a água absorvida pelas amostras não evaporasse durante o tempo de execução dos testes, as resistências elétricas foram medidas de modo simultâneo para todas as amostras, assegurando a mesma condição de testes para todas as amostras. A caracterização elétrica foi feita utilizando um circuito construído em uma *protoboard* de 830 pontos, projetado para a

aquisição simultânea de 10 amostras. Uma fonte CC (Minipa - MPL-3305M) forneceu 5,09 V de diferença de potencial para cada amostra através das placas de cobre das amostras conectadas em série a um resistor *shunt* de $100\ \Omega$, como ilustrado na Figura 64(a). Do *shunt*, media-se a tensão elétrica em paralelo (usando 10 canais do sistema de aquisição, DAQ970A Keysight Technologies, com o módulo DAQM901A) para determinar a corrente elétrica nos circuitos individuais das amostras, usando a primeira lei de Ohm. A partir desta mesma lei, as resistências elétricas das amostras foram determinadas considerando o circuito inteiro.

Para reduzir os efeitos da perda de umidade para o ambiente, as medidas de resistência elétrica foram desenvolvidas com a proteção de uma câmara hermética, como mostra a Figura 64(b). As amostras foram imersas em água deionizada por tempos de 1 min, 2 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 48 h, 72 h e 192 h. Após cada período de imersão, as amostras foram secas superficialmente, pesadas e levadas para as medidas simultâneas de resistência elétrica na condição molhada de superfície seca. As resistividades elétricas foram calculadas a partir da Equação 24.



(a)



(b)

Figura 64 – Medidas de resistência elétrica simultânea para amostras submetidas ao processo de molhagem. (a) Circuito elétrico e (b) instrumentação experimental.

8.1.7 Eletificação

Para todas as medições elétricas, um período de 20 min de eletrificação foi considerado para mitigar os efeitos de polarização e capacitância das amostras (DE ALMEIDA CARÍSIO *et al.*, 2021; MATERAZZI; UBERTINI; D’ALESSANDRO, 2013). O último valor aquisitado neste

período foi utilizado para calcular as resistividades elétricas. No caso dos testes de automonitoramento, as resistências mecânicas foram aplicadas apenas após esse período de espera.

Para compreender o comportamento das amostras em relação à eletrificação, a relação $r_{i/0}$ entre a resistência elétrica no tempo R_i e a resistência elétrica inicial R_0 foi adotada, de acordo com a Equação 25.

$$r_{i/0} = \frac{R_i}{R_0} \quad 25$$

8.1.8 Testes de automonitoramento

Após os experimentos de molhagem e secagem, as placas de cobre foram removidas das amostras, as que tiveram suas superfícies lixadas e uma nova camada de cola de prata foi aplicada e deixada para secar pelo período de 48 h. Assim, as amostras foram divididas em dois grupos, um levado para uma estufa a 60 °C, e outro imerso em água deionizada, ambos pelo período de 7 dias. Após esse período, testes de automonitoramento foram realizados aplicando tensões mecânicas de compressão axiais até a ruptura das amostras. Os testes de compressão mecânica foram realizados em uma máquina de testes universal SHIMAZDU AG-X 100 kN, com velocidade constante de carregamento de 0,3 mm/min.

Executou-se o automonitoramento aplicando uma tensão CC de 5,09 V a dois tarugos de aço posicionados nas extremidades (topo e base) das amostras, como apresentado na Figura 65. Entre os tarugos de aço e a máquina de testes, uma fita isolante foi utilizada para evitar interferências elétricas indesejáveis. Para a aquisição elétrica, um resistor *shunt* (1000 Ω) foi conectado em série com o circuito, e simultaneamente, conectado em paralelo com o sistema de aquisição de dados Lynx, para os registros de tensão elétrica e determinação da resistência elétrica aplicando a primeira lei de Ohm. O valor da resistência do *shunt* foi maior neste circuito, para amplificar os valores de tensões elétricas registrados. O desenho esquemático do circuito é apresentado pela Figura 64(a), porém, com a resistência do *shunt* de 1000 Ω . A partir da resistência elétrica, os valores de mudança fracional da resistência (FCR) foram determinados de acordo com a Equação 26, e comparados com as cargas de compressão aplicadas.

$$FCR = \frac{R_i - R_0}{R_0}$$

26

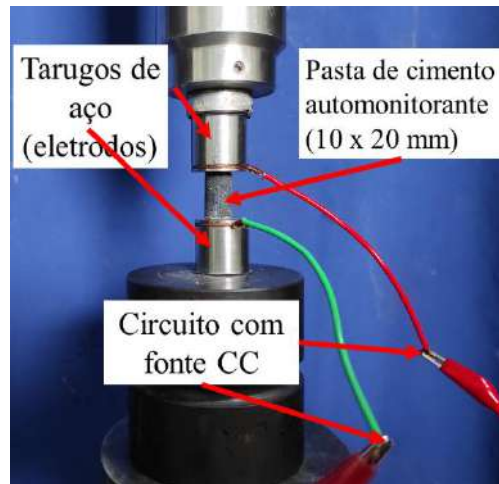


Figura 65 – Instrumentação para o automonitoramento das PCA.

8.2 Resultados

Nesta seção, as caracterizações das matérias primas e da dispersão aquosa de NTC são apresentadas, seguidas pelo comportamento elétrico durante a eletrificação e processos de secagem e molhagem. O último tópico trata dos resultados de ensaio de automonitoramento das pastas de cimento, para as amostras secas e úmidas.

8.2.1 Caracterização dos materiais

Os resultados da distribuição dos tamanhos das partículas para o cimento e a MS mostraram que os valores de D_{50} foram 12,2 μm e 64,20 μm , respectivamente. Os NTC têm diâmetros e comprimentos de 9,5 nm e 1,5 μm , respectivamente, segundo informações do fabricante. As composições químicas determinadas para o cimento, a MS e os NTC são apresentados na Tabela 17.

A Figura 66 apresenta as curvas de absorvância inicial (2º ciclo) e final (20º ciclo) obtidas durante o processo de dispersão por sonicação, as quais correspondem a 11 000 e 110 000 J/g_{NTC} de energia aplicada pela ponteira ultrassônica. Como pode ser visto, no segundo ciclo, o valor da absorvância na região de 260 nm está abaixo de 0,2, e no final do processo de sonicação, alcança o valor de 1,6. O aumento na intensidade dos valores de absorvância confirma que o

processo de sonicação foi efetivo em dispersar o NTC em solução aquosa, como é sugerido em (MENDOZA REALES; DIAS TOLEDO FILHO, 2017).

Tabela 17 – Composições químicas do cimento, MS e do NTC.

Composição(%)	Cimento	MS	NTC
CaO	66,37	1,11	0,11
SiO ₂	14,04	91,20	0,53
Al ₂ O ₃	3,68	-	7,01
Fe ₂ O ₃	4,17	0,38	0,18
SO ₃	3,93	2,06	0,46
K ₂ O	0,48	0,83	-
TiO ₂	0,29	-	-
SrO	0,27	0,01	-
MnO	0,08	0,04	-
ZnO	0,03	-	-
CuO	0,01	-	-
P ₂ O ₅	-	-	0,44
Co ₂ O ₃	-	-	0,09
Tm ₂ O ₃	-	-	0,01
PF	6,63	4,37	91,18
ASE	349 m ² /kg	15-25 m ² /kg*	250-300 m ² /kg*

*Indicados pelo fabricante

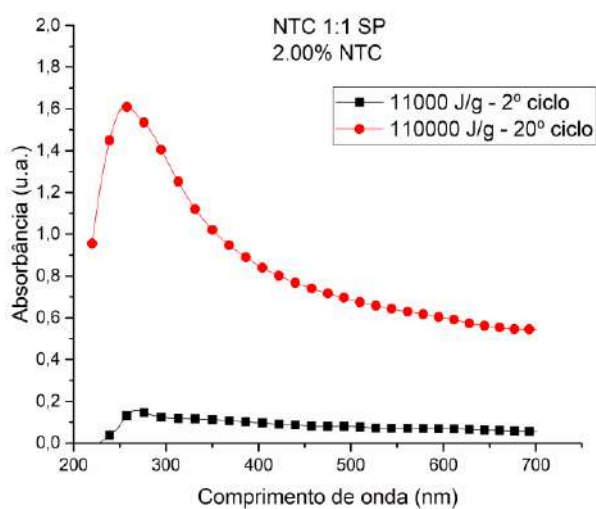


Figura 66 – Curvas de absorvância após os ciclos de sonicação 2 e 20 da dispersão de 2.00% de NTC.

8.2.2 Evolução da resistividade elétrica durante o processo de secagem

Figura 67 apresenta as curvas de perda de massa média das amostras de PCA durante o processo de secagem. Como pode ser visto, a perda de massa foi controlada pelo analisador de umidade, atingindo a mesma perda de massa em diferentes tempos de aquecimento. Os valores finais, para o período considerado, atingiram perda de massa de 18,5%.

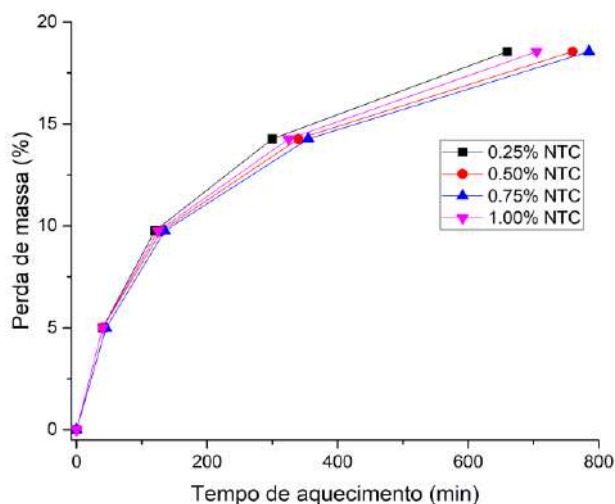


Figura 67– Perda de massa média ao longo do tempo, das amostras de PCA.

A resistividade elétrica foi medida e os valores são apresentados em relação à perda de massa das amostras, na Figura 68. Observou-se um aumento na resistividade elétrica, porém, esse aumento foi diferente de acordo com o teor de NTC. Quanto menor a quantidade de NTC nas amostras, maior foi a variação da resistividade elétrica com o aumento da perda de massa.

Na Figura 68 um grande aumento na resistividade elétrica para a curva de 0,25% NTC pode ser observado. O valor partiu de 6,24 k Ω .cm, na condição molhada, e alcançou mais de 100 M Ω .cm, quando atingiu 18,5% de perda de massa (um aumento de 16000 vezes na resistividade). Um comportamento semelhante pode ser observado para as amostras com 0,50% NTC, mas com uma variação menor, partindo de 3,79 k Ω .cm para 30 k Ω .cm (aumento de 8 vezes na resistividade) e uma aparente estabilização na resistividade elétrica a partir de 10% de perda de massa.

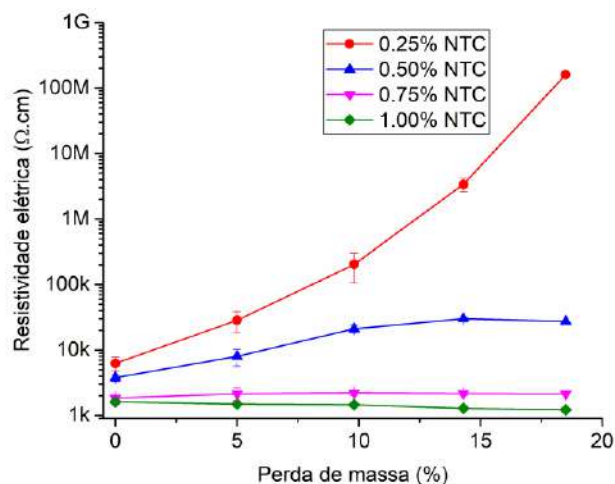


Figura 68 – Curvas de resistividade elétrica das amostras de PCA durante o processo de secagem.

Para as amostras contendo 0,75% e 1,00% de NTC, pequenas variações nos valores de resistividade elétrica podem ser vistas com o aumento da perda de massa. Entretanto, essas diferenças não foram consideradas significantes em relação à resistividade elétrica. Os efeitos da secagem serão melhor discutidos na seção 8.2.4.

Esses resultados são similares aos encontrados em Bai *et al* (BAI *et al.*, 2020) para pastas de cimento com grafeno, e Wen e Chung (WEN; CHUNG, 2008) para compósitos à base de cimento com fibras de carbono.

8.2.3 Evolução da resistividade elétrica durante o processo de molhagem

A Figura 69 apresenta as curvas de ganho de massa durante a imersão das amostras em água deionizada. Como pode ser visto na figura, as amostras atingiram um platô de ganho de massa com 18% aos 10 min de imersão, aumentando para 20% no tempo de 192 h (8 dias).

Para cada período avaliado, os valores de resistividade elétrica das amostras foram registrados. A Figura 70 exhibe esses valores em função do ganho de massa devido à evolução do processo de molhagem. Observa-se que, na condição seca, os valores de resistividade elétrica não são reportados para as amostras com 0,25% NTC e de referência, em decorrência dos altos valores de resistência elétrica que extrapolaram a escala de leitura do equipamento usado.

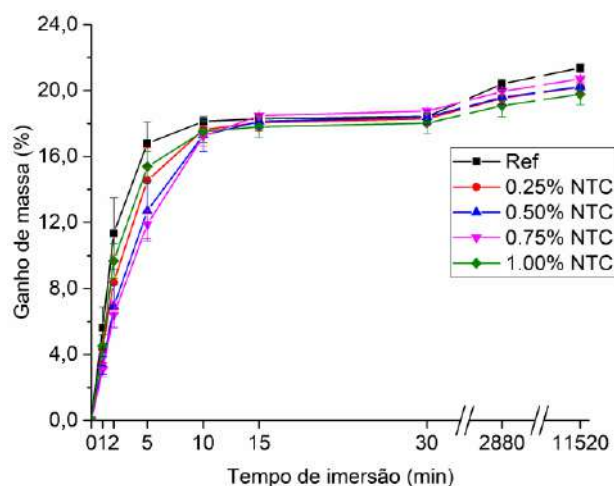


Figura 69 – Ganho de massa médio ao longo do tempo das amostras de PCA.

Como já demonstrado no processo de secagem, a água presente nos poros influencia a resistividade elétrica das amostras. Pode ser constatado que a os valores de resistividade diminuíram conforme as amostras ganharam massa, devido ao processo de molhagem.

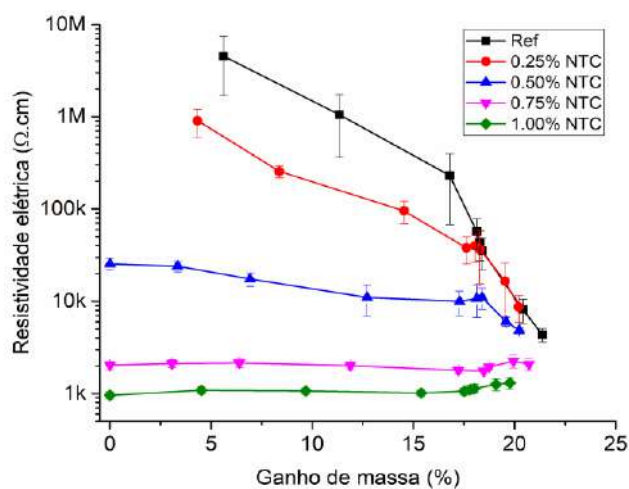


Figura 70 – Curvas de resistividade elétrica para as amostras de PCA durante o processo de molhagem.

As amostras referência e as amostras com 0,25% de 0,50% NTC apresentaram queda nos valores de resistividade elétrica, enquanto a presença de água nos poros aumentou. As amostras com 0,75% e 1,00% NTC apresentaram um comportamento diferente quando comparadas com as de outros teores. Suas resistividades permaneceram estáveis durante o processo de molhagem, contudo, quando atingiram 18% de ganho de massa, os valores de resistividade

elétrica sofreram um pequeno aumento. Este resultado concorda com o encontrado por Bai *et al* (BAI *et al.*, 2020), o qual, apesar de não ter sido considerado para diferentes teores de água, obteve que a resistividade elétrica foi maior para amostras molhadas, quando comparadas com as amostras secas – para amostras no limiar de condutividade.

Observando a Figura 69 e a Figura 70 acredita-se existir um efeito secundário da adição de NTC, o qual é o refinamento da estrutura porosa da pasta. Os NTC modificaram a estrutura porosa da matriz cimentícia (DE ALMEIDA CARÍSIO; MENDOZA REALES; TOLEDO FILHO, 2020), e, como pode ser visto aqui, a amostra de referência absorveu mais água do que as restantes, possivelmente devido à maior porosidade interconectada, influenciando diretamente na resistividade elétricas das PCA.

8.2.4 Influência da umidade no limiar de percolação

Para melhor visualizar os limiares de percolação e de condutividade, as condutividades elétricas das amostras submetidas aos processos de molhagem e secagem foram calculadas como o inverso das resistividades elétricas determinadas anteriormente, e plotadas em função do teor de NTC, como pode ser visto na Figura 71.

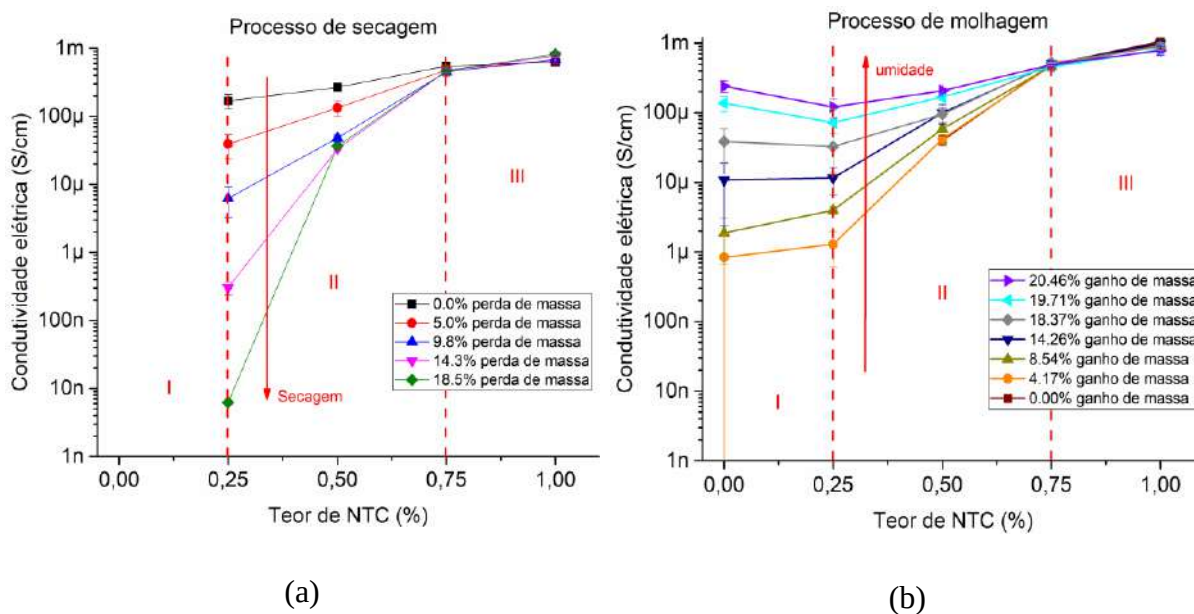


Figura 71 – Curvas de condutividade elétrica das amostras de PCA nos processos de (a) secagem e (b) molhagem.

Os gráficos foram divididos em três zonas: I, II e III, como indicado por Nasr *et al.* (NASR *et al.*, 1999). No final da zona I é onde se encontra o limiar de percolação. A zona II é a região de percolação e, no começo da zona II, é onde o limiar de condutividade é encontrado.

Avaliando a região do limiar de percolação (isto só é possível usando a Figura 71(b), já que a Figura 71(a) não possui pastas sem NTC) nota-se que existe uma possível variação ocorrendo nos valores do limiar de percolação, quando a quantidade de água nos poros da matriz cimentícia se altera; todavia este efeito não fica claro devido às significantes variações do formato da curva.

Ao comparar as zonas II e III do processo de secagem (Figura 71(a)) com os do processo de molhagem (Figura 71(b)), percebe-se que elas apresentam comportamentos similares, indicando que na região de percolação a água tem forte influência nos valores de condutividade elétrica das pastas, e nessa região quanto menor o teor de NTC, maior a variação da condutividade resultante da presença de água. Do contrário, acima do limiar de condutividade, a quantidade de água existente nos poros da matriz, praticamente não influenciou os valores de condutividade elétrica das pastas.

A partir disso, observa-se que para valores de NTC próximos ao limiar de percolação elétrica, a água tem grande influência nos valores de condutividade, indicando que a condutividade predominante é a iônica. Diferentemente da região do limiar de condutividade, onde a água praticamente não exerce influência nos valores de condutividade, indicando que os caminhos percolativos já estão formados, por meio da distribuição dos NTC na matriz, prevalecendo a condutividade eletrônica.

Também pode ser observado que, assim que as amostras ganham umidade nas zonas I e II, os valores de condutividade elétrica começam a mudar e, com isso, o perfil da curva também, indicando que acima do ganho de 18% torna-se difícil a identificação do limiar de percolação.

8.2.5 Influência da umidade durante o processo de eletrificação

Para a avaliação do processo de eletrificação, o processo de molhagem foi escolhido. Os efeitos na resistividade elétrica encontrados durante o processo de secagem foram similares aos da molhagem. Contudo, durante o processo de molhagem, o intervalo de pontos de avaliação foi maior. A Figura 72 mostra os valores médios para a relação $r_{i/0}$ para cada teor de NTC, durante os 20 min de eletrificação antes de cada experimento. Analisando os gráficos, nota-se que

quanto menor a quantidade de NTC nas amostras, maiores foram os valores de tempo para os valores de $r_{i/0}$ se estabilizarem. Para amostra com 1,00% de 0,75% NTC (Figura 72(e) e Figura 72(d), respectivamente), os máximos valores de $r_{i/0}$ permaneceram abaixo de 1,5, enquanto que, para as amostras de 0,25% NTC, o valor chegou a 4,2.

Baseado neste resultado, constata-se que a quantidade de água nos poros da matriz afeta a resistividade elétrica das amostras, provavelmente devido à polarização, dependendo também da quantidade de NTC, sendo mais sensível quando esta quantidade é mais baixa.

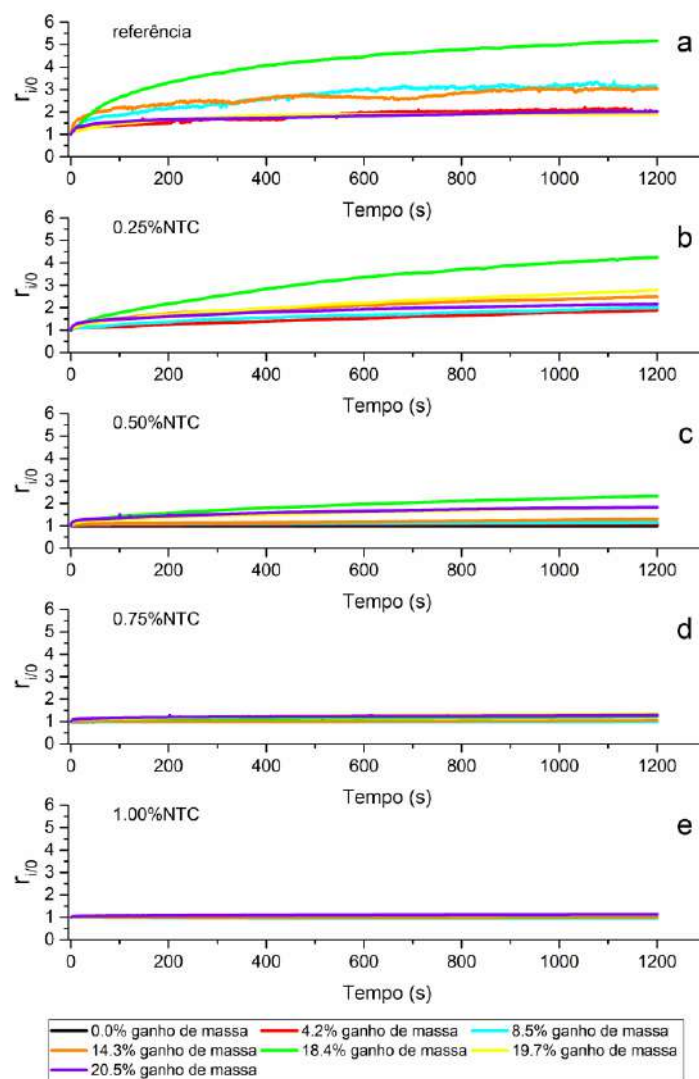


Figura 72 – Curvas de eletrificação das amostras de PCA durante o processo de molhagem. (a) referência; (b) 0,25%NTC; (c) 0,50% NTC; (d) 0,75% NTC e (e) 1,00% NTC.

8.2.6 Influência da umidade durante o teste de automonitoramento

As pastas de cimento secas e úmidas foram levadas para os testes de automonitoramento a fim de avaliar o comportamento elétrico das amostras, quando submetidas a tensões mecânicas de compressão. A tensão de compressão e os valores de FCR foram calculados, e os resultados são apresentados na Figura 73. O eixo horizontal dos gráficos começa no tempo de 1200 s (20 min), pois corresponde ao tempo de eletrificação considerado para as amostras. Não foi possível obter os valores de FCR para as pastas secas de referência e com 0,25% NTC, como pode ser visto na Figura 73(a) e Figura 73(c), visto que as amostras apresentaram tensões elétricas abaixo do limite de detecção do equipamento, devido a menor quantidade de corrente elétrica passando no circuito.

Comparando os resultados obtidos entre as amostras secas e úmidas, algumas diferenças são notadas. As amostras úmidas parecem ser mais sensíveis às tensões mecânicas, tendo em vista que os valores de FCR foram maiores para elas.

No caso das amostras secas com teores de NTC de 0,50%; 0,75% e 1,00% (Figura 73(e), Figura 73(g) e Figura 73(i), respectivamente), os valores de FCR não seguem o comportamento das curvas de tensão de compressão das amostras. As curvas de FCR mostram uma queda brusca em um intervalo de tempo curto (~ 1 s), localizado entre 60% e 70% da tensão de ruptura das amostras. Isto é devido à formação de microfissuras e o rompimento da rede de percolação de NTC, causada pela perda dos caminhos percolativos (DING *et al.*, 2019).

Em relação às amostras úmidas, pode ser observado que quanto menor a quantidade de NTC, menor foi a sensibilidade de indicação do momento de ruptura das amostras. Quando comparados os valores das curvas de tensão de compressão com as curvas de FCR, observa-se que para as pastas de referência e com 0,25% NTC (Figura 73(b) e Figura 73(d), respectivamente) existe uma pequena ou nenhuma mudança nas curvas de FCR no instante da ruptura. Entretanto, para algumas amostras com 0,50% NTC (Figura 73(f)), e para todas as amostras com 0,75% NTC e 1,00% NTC (Figura 73(h) e Figura 73(j), respectivamente), foi possível identificar o ponto de ruptura a partir das curvas de FCR.

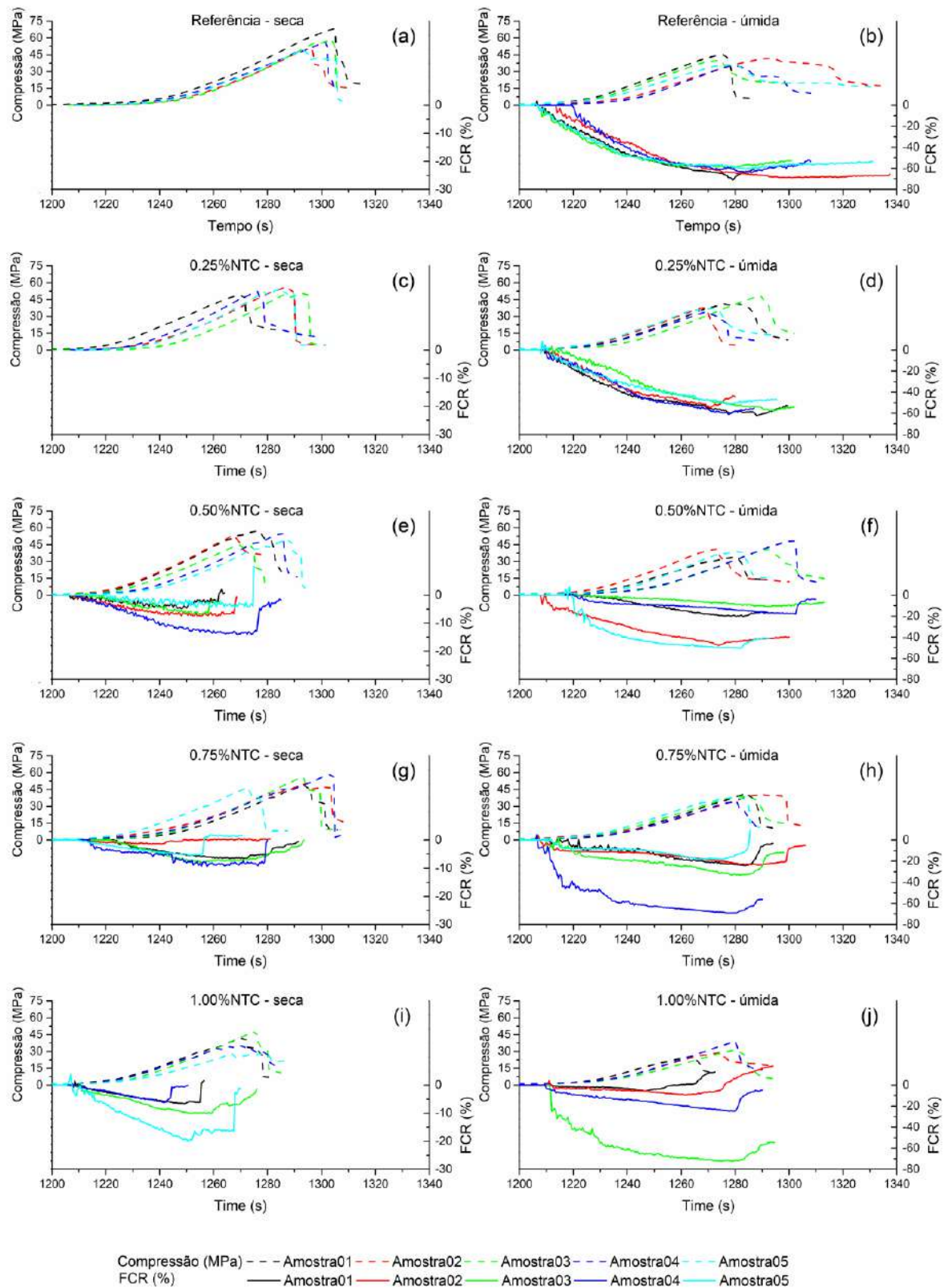


Figura 73 – Resultados de automonitoramento. (a) referência seca (b) referência úmida, (c) 0.25% NTC seca, (d) 0.25% NTC úmida, (e) 0.50% NTC seca, (f) 0.50% NTC úmida, (g) 0.75% NTC seca, (h) 0.75% NTC úmida, (i) 1.00% NTC seca e (j) 1.00% NTC úmida. As linhas pontilhadas corresponde às tensões de compressão das amostras e as linhas contínuas aos valores de FCR.

A sensibilidade do automonitoramento em relação à tensão de compressão das pastas também aumentou de acordo com a diminuição dos teores de NTC. Todavia, a sensibilidade ao ponto de ruptura das amostras de PCA não seguiu esse padrão. Para as amostras saturadas, com menores quantidades de NTC (da referência à 0,50% NTC), não foi possível identificar o momento de ruptura das amostras apenas observando os valores de FCR. Já para o caso dos maiores valores de NTC (0,75% e 1,00% - acima do limiar de condutividade), foi possível.

8.3 Discussões gerais

Durante o processo de secagem, as amostras perderam água devido à saída de água da estrutura porosa. Amostras com menores quantidades de NTC (0,50% NTC, 0,25% NTC e referência) tiveram sua resistividade elétrica fortemente influenciada pela perda de massa. Quanto maior a perda de massa, maior foram os valores de resistividade elétrica medidos. O oposto também aconteceu no processo de molhagem, quanto maior o ganho de massa, menor foi a resistividade elétrica medida. Isto está de acordo com o trabalho de Carísio *et al* (CARÍSIO *et al.*, 2019) e Buasiri *et al.* (BUASIRI *et al.*, 2021), os quais relataram que a umidade pode ser um dos fatores que afetam as medidas de resistividade elétrica e a resposta ao automonitoramento das PCA.

Como apresentado na Figura 74, para baixas concentrações de NTC, é esperado que assim que a quantidade de água disponível na amostra aumenta, mais caminhos percolativos são formados, melhorando a condutividade elétrica da amostra, criando uma mistura de condução iônica e eletrônica, até atingir o ponto em que a condutividade iônica prevalece. Isto pode ser visto mesmo em amostras sem adições de NTC. Acredita-se que para baixas quantidades de NTC, em condições úmidas, o tipo de condutividade predominante é a iônica, considerando a presença não só de água nos poros, mas também de íons, como: Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Al^{3+} , Si^{4+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , OH^- e SO_4^{2-} (ANDERSSON *et al.*, 1989; DING *et al.*, 2019).

Para os maiores valores de adições de NTC usados neste trabalho (0,75% e 1,00% NTC), identificou-se que a condução eletrônica foi a predominante, pois os caminhos percolativos dentro da matriz foram formados e distribuídos ao longo da seção das amostras, sofrendo menores influências a partir da presença de água nos poros. Isso pode ser explicado observando a percolação elétrica, como visto em Bai *et al.* (BAI *et al.*, 2020), onde as pastas de cimento acima do limiar de condutividade sofreram pequenas mudanças. Assim, quando maiores quantidades de NTC foram adicionadas à matriz, acima da zona de percolação, os caminhos de condução já se formaram. Diferentemente das amostras com menores quantidades de NTC, as

quais não possuem caminhos de condução suficientemente formados. A Figura 74 também ilustra isso.

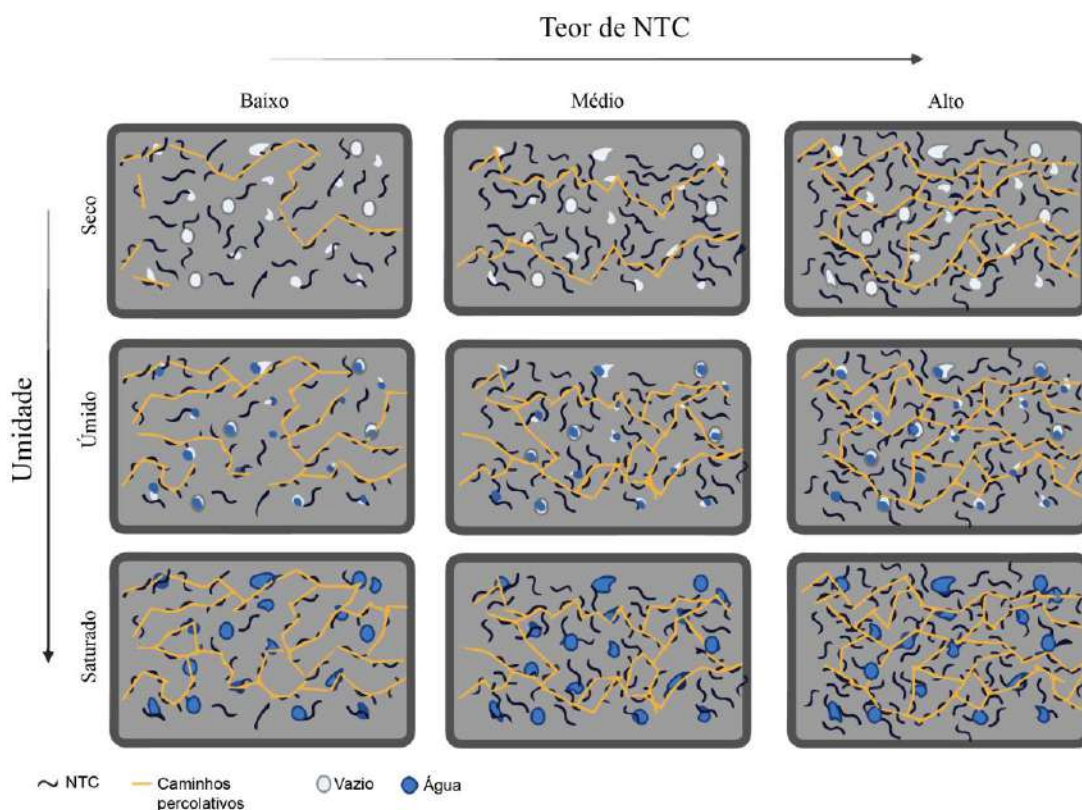


Figura 74 – Desenho esquemático da condutividade elétrica de acordo com a concentração de NTC e a água presente nos poros da matriz cimentícia.

Os mecanismos presentes na Figura 74 também são evidenciados nos testes de automonitoramento. As amostras saturadas são mais sensíveis às tensões mecânicas, por outro lado, menos sensíveis em relação à abertura de fissuras, mantendo valores de FCR mesmo após a ruptura, não registrando mudanças significativas no FCR. Apesar da abertura de fissuras, as moléculas de água permanecem conectadas, mantendo a condução iônica. Em condições úmidas, quanto menor a quantidade de NTC, menor é a sensibilidade das PCA em identificar falhas.

Além do mais, como a condução iônica ocorre através do transporte de íons, isto explicaria os maiores valores de $r_{i/0}$ para pastas com menores quantidades de NTC, já que a condução iônica é mais propensa à polarização, pois os íons se acumulam nos eletrodos, tornando mais difícil a passagem de corrente elétrica (OLDHAM; MYLAND; BOND, 2011). Portanto, para quantidades de NTC onde a condutividade eletrônica prevalece, esses efeitos de polarização

diminuem, mas não desaparecem. Isto pode ser observado para as curvas de resistividade elétrica das amostras de 1,00% e 0,75% de NTC, que após 30 min de molhagem atingiram seus maiores valores de $r_{i/0}$.

Outro fato relevante em relação à água nos poros das PCA é que 18% de ganho de massa de água parece ser um ponto crítico, onde acima disso, a resistividade elétrica se altera consideravelmente. Neste ponto, a resistividade elétrica das pastas com maiores valores de NTC começa a aumentar. A literatura reporta que quando a água envolve o fíler condutor, uma resistência à condução eletrônica é gerada, reduzindo a condutividade elétrica do compósito (BAI *et al.*, 2020; DEMIRCILIOĞLU *et al.*, 2019; TEOMETE, 2016). Menores quantidades de NTC, pelo contrário, mostram um aumento significativo no aumento da condutividade elétrica. Essa quantidade de ganho de massa parece ser o ponto em que a água passa a se conectar entre os poros da matriz, quase saturada, gerando uma mudança abrupta nas condições de condutividade elétrica.

8.4 Conclusão

O efeito da umidade na PCA foi estudado neste trabalho, variando a quantidade de água presente nos poros e a quantidade de NTC adicionada na matriz. De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, concluiu-se que a água influencia os valores de resistividade elétrica, eletrificação e automonitoramento das pastas de cimento automonitorantes, especialmente para baixas concentrações de NTC. Para minimizar os efeitos da água, uma quantidade mínima de NTC acima da região de percolação, no limiar de condutividade, deve ser garantida na formulação de PCA.

9 Considerações finais

Nesta tese desenvolveu-se um trabalho dividido em três fases. Na Fase 1 foi fundamental descobrir a base química do SP que apresentou a maior eficiência em dispersar NTC em meio aquoso, com boa compatibilidade com a matriz de cimento. Os SPs à base de naftalenos, em conjunto com a sonicação, construíram um bom procedimento para dispersar nanotubos em meio aquoso, de acordo com os valores de absorbância apresentados tanto no Capítulo 6, quanto no Capítulo 7, e com valores de potencial ζ indicando uma dispersão estável. A ausência de grupos alifáticos na estrutura química dos SPs foi indicada como sendo o grande diferencial entre os SPs que exibiram melhores desempenhos.

Os resultados da Fase 2 só foram possíveis mediante as conclusões da Fase 1. A concentração de NTC em solução aquosa teve de ser aumentada para 2,00%, para que a relação a/c da pasta não fosse alterada ao se adicionar os NTC. Tal aumento de concentração trouxe um grande desafio técnico devido à quantidade de SP necessária para produzir solução de NTC. Obteve-se a solução dispersa de NTC com a maior compatibilidade com matriz de cimento, por meio da redução da relação NTC:SP para 1:1. Foi a partir dela que o grau de dispersão no meio aquoso permaneceu o mesmo que na relação 1:2, mas com menor tempo de indução e maiores calores de hidratação. Ainda assim, o uso de SP nessas quantidades apresentou retardos na hidratação do cimento e grande exsudação de água, por isso, adotaram-se os constituintes MS e VMA. Ambos ajudaram no controle da exsudação e na mitigação dos efeitos deletérios do SP na reação de hidratação.

Apenas com o compósito de cimento estável construiu-se a curva de percolação elétrica da pasta, variando os teores de NTC. O teor ótimo de NTC foi encontrado na concentração correspondente ao limiar de condutividade, logo no fim da zona de percolação elétrica, sendo este o teor de 0,80% de NTC. As pastas de cimento automonitorantes fabricadas com este teor NTC apresentaram capacidade de monitorar as deformações de sua própria geometria, em função de esforços de compressão aplicados às amostras. As pastas automonitorantes não apresentaram sensibilidade linear às tensões mecânicas, porém, em relação aos deslocamentos, registraram-se comportamentos lineares. A Fase 2 mostrou que o compósito foi desenvolvido e apresenta potencial para aplicação em monitoramento de deslocamentos em estruturas.

O compósito desenvolvido na Fase 2, a partir do uso de cimento, água, MS, VMA e NTC foi utilizado na Fase 3. Nesta última fase, avaliou-se a variação das propriedades elétricas do compósito para diferentes teores de água em sua estrutura porosa. Foi encontrado que todas as concentrações de NTC anteriores ao limiar de condutividade apresentam alta dependência da umidade interna do compósito. Quanto menor a quantidade de fíler condutor, maior a influência da água presente nos poros. A presença da água diminuiu a resistividade elétrica, mas também aumentou os efeitos da polarização devido à presença de íons nos poros da pasta. Apesar da presença da água ter aumentado a sensibilidade à tensão mecânica no automonitoramento, diminuiu-se a sensibilidade à ruptura das amostras abaixo do limiar de condutividade. Quando essas amostras se romperam, acredita-se que a tensão superficial mantenha a água conectada e agindo como o canal de percolação elétrica dessas matrizes.

Mediante esses resultados, a água mostrou ser um fator limitante na capacidade de atuação da pasta para monitoramento de estruturas. Para os teores adotados abaixo do limiar de condutividade, os valores da condutividade elétrica da pasta se alteraram de acordo com a quantidade de água presente nos poros do compósito. Isso, por si só, já seria prejudicial, pois uma eventual curva de calibração, relacionando FCE e deformação para uma determinada pasta, seria anulada, ou ficaria dependente de parâmetros de umidade para que fosse ajustada, criando um sistema mais complexo.

Além do mais, a quantidade de água também aumentou o tempo de eletrificação e os efeitos da polarização sobre a resistividade elétrica do compósito automonitorante. As leituras de resistividade elétrica para os teores abaixo do limiar de condutividade praticamente não se estabilizaram dentro do tempo proposto, chegando a apresentar valores de 2 a 5 vezes maiores do que a medida inicial. Esse fator também torna o comportamento da pasta imprevisível, dificultando sua calibração e o uso para o monitoramento das estruturas.

Desse modo, considerando a escolha de teores de NTC abaixo do limiar de condutividade, a pasta automonitorante poderia monitorar as variações de umidade do elemento estrutural no qual estivesse embutida, sendo correlacionadas a variação da umidade do ambiente, com a sua interna. Ou então, aplicações ligadas a fenômenos nos quais não há a necessidade de quantificação de deformações, como por exemplo, para identificar passagem de veículos, presença ou ausência de algo (devido a variação do peso), impactos em uma determinada região de uma estrutura, etc.

Desse modo, acredita-se que para ampliar as aplicações da pasta de cimento com finalidade automonitorante, a escolha do teor de NTC deve ocorrer para valores que estejam acima do limiar de condutividade, pois foi nesta região que as pastas de cimento produzidas com estes teores de NTC apresentaram menores influências da presença de água na estrutura porosa. Ou então, para trabalhar com valores abaixo do limiar de condutividade, a secagem da pasta e uma camada impermeabilizante seriam possíveis soluções, pois nessas condições a água não teria influência sobre as propriedades do compósito automonitorante.

10 Conclusões

A dispersão de nanotubos de carbono, a fabricação de um compósito automonitorante e o efeito da água nos poros desse compósito foram estudados neste trabalho. A partir disso, conclui-se que:

- Os superplastificantes de terceira geração (à base de policarboxilatos) testados neste trabalho não foram eficazes na dispersão dos NTC em meio aquoso. Os SPs à base de naftalenos, em conjunto com sonicação, na relação NTC:SP 1:1, foram eficazes na dispersão de NTC em água;
- A utilização de SP como agente de dispersão de NTC em água, nas quantidades necessárias para dispersar adequadamente os NTC, mostrou-se como um grande desafio, já que o SP afeta a reação de hidratação e a estabilidade da pasta de cimento. As adições de MS e VMA foram necessárias para diminuir os efeitos causados pela presença de SP;
- A pasta automonitorante produzida com NTC na concentração correspondente ao limiar de condutividade apresentou sensibilidade à deformação do compósito. A pasta apresentou um comportamento praticamente linear no intervalo de carregamentos de 2 a 12 MPa;
- A presença de umidade na estrutura porosa da pasta de cimento afetou as propriedades elétricas e automonitorantes, principalmente quando os valores de adição de NTC estão abaixo do limiar de condutividade. A presença de umidade nas pastas de cimento afetou os tempos de eletrificação, por efeitos de polarização, aumentou as sensibilidades aos deslocamentos da pasta, porém diminuiu em relação à ruptura;
- Para minimizar os efeitos da água, deve-se garantir que os teores de NTC a serem utilizados na fabricação de pastas de cimento automonitorantes estejam no limiar de condutividade ou acima dele.

Publicações obtidas a partir deste trabalho

A partir do desenvolvimento desta Tese de Doutorado foram geradas publicações, as quais são listadas a seguir:

Capítulos de livro

- DE ALMEIDA CARÍSIO, PEDRO; MENDOZA REALES, OSCAR AURELIO ; DE MORARES REGO FAIRBAIRN, EDUARDO; FILHO, ROMILDO DIAS TOLEDO. Plasticizers as Dispersants for Carbon Nanotubes in Self-sensing Cement Composites. RILEM Book series. 1ed. Springer International Publishing, 2021, v. , p. 341-352.
- CARÍSIO, P. A.; MENDOZA REALES, O. A.; TOLEDO FILHO, R. D.. Evaluation of mechanical properties of cement-based composites with nanofillers. In: Antonella D'Alessandro; Annibale Luigi Materazzi; Filippo Ubertini. (Org.). Nanotechnology in Cement-Based Construction. 1ed. Cingapura: Jenny Stanford Publishing, 2020, v. 1, p. 143-170.

Apresentações em congresso

- CARÍSIO, PEDRO DE ALMEIDA; CARVALHO, CARLOS PESSANHA COSTA; COCCHIARALE, MARCELA DE OLIVEIRA; FERREIRA, LINCOLN HOMERO THOME; MENDOZA REALES, OSCAR AURELIO; FAIRBAIRN, EDUARDO DE MORAES REGO; TOLEDO FILHO, ROMILDO DIAS. Influence of Humidity, Moisture and Temperature on the Electric Properties of Self-Sensing Cement Pastes for Post-Abandonment Well Monitoring. In: Offshore Technology Conference Brasil, 2019, Rio de Janeiro. Offshore Technology Conference Brasil, 2019.

Artigos de revista

- CARÍSIO, PEDRO DE ALMEIDA; MENDONÇA, YASMIM GABRIELA DOS SANTOS ; SOARES, CARLOS FERNANDO TEODÓSIO; REALES, OSCAR AURELIO MENDOZA ; FAIRBAIRN, EDUARDO DE MORAES REGO ; FILHO, ROMILDO DIAS TOLEDO. Dispersion of Carbon Nanotubes with Different Types of Superplasticizer as a Dispersing Agent for Self-Sensing Cementitious Materials. Applied Sciences-Basel, v. 11, p. 8452, 2021.
- CARÍSIO, PEDRO DE ALMEIDA; SOARES, CARLOS FERNANDO TEODÓSIO; REALES, OSCAR AURELIO MENDOZA; FAIRBAIRN, EDUARDO DE MORAES REGO ; TOLEDO FILHO, ROMILDO DIAS. Effect of moisture on electrical resistivity and self-sensing behavior of a cement paste. (Submetido na *Construction and Building Materials*)
- CARÍSIO, PEDRO DE ALMEIDA; REALES, OSCAR AURELIO MENDOZA; FAIRBAIRN, EDUARDO DE MORAES REGO; TOLEDO FILHO, ROMILDO DIAS. Self-sensing cement paste fabrication with pozzolan addition. (Em redação)

Referências Bibliográficas

ABU AL-RUB, R. K. et al. Mechanical Properties of Nanocomposite Cement Incorporating Surface-Treated and Untreated Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers. **Journal of Nanomechanics and Micromechanics**, v. 2, n. 1, p. 1–6, 2012.

AL-REKABI, S. et al. **Influence of superplasticizer/surfactant aided aqueous dispersion of multi-walled Carbon nanotubes and its impact on workability and mechanical properties of cementitious composites.** 25th Conferences and Laboratory Workshops. **Anais...Regensburg - Germany**: 2016.

ALAFOGIANNI, P. et al. On the efficiency of UV-vis spectroscopy in assessing the dispersion quality in sonicated aqueous suspensions of carbon nanotubes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 495, p. 118–124, 2016.

ALLAM, H. et al. About the self-sensing behavior of smart concrete and its interaction with the carbon fiber percolation status, sand connectivity status and grain size distribution. **Construction and Building Materials**, v. 324, n. January, p. 126609, mar. 2022.

ANDERSSON, K. et al. Chemical composition of cement pore solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 19, n. 3, p. 327–332, maio 1989.

AZHARI, F. **Cement-Based Sensors for Structural Health Monitoring.** [s.l.: s.n.].

AZHARI, F.; BANTHIA, N. Cement-based sensors with carbon fibers and carbon nanotubes for piezoresistive sensing. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 7, p. 866–873, 2012.

AZOUBEL, S.; MAGDASSI, S. The formation of carbon nanotube dispersions by high pressure homogenization and their rapid characterization by analytical centrifuge. **Carbon**, v. 48, n. 12, p. 3346–3352, 2010.

BAEZA, F. J. et al. Effect of aspect ratio on strain sensing capacity of carbon fiber reinforced cement composites. **Materials and Design**, v. 51, p. 1085–1094, 2013.

BAI, S. et al. Research on electrical conductivity of graphene/cement composites. **Advances in Cement Research**, v. 32, n. 2, p. 45–52, fev. 2020.

- BALBERG, I. Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials. **Physical Review Letters**, v. 59, n. 12, p. 1305–1308, 21 set. 1987.
- BANDARU, P. R. Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, n. 4, p. 1239–1267, 1 abr. 2007.
- BANDYOPADHYAYA, R. et al. Stabilization of Individual Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions. **Nano Letters**, v. 2, n. 1, p. 25–28, 2002.
- BANTHIA, N.; SHENG, J. Fracture toughness of micro-fiber reinforced cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 18, n. 4 SPEC. ISS., p. 251–269, 1996.
- BATISTON, E. et al. Combined functionalization of carbon nanotubes (Cnt) fibers with $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for addition in cementitious matrix. **Fibers**, v. 9, n. 3, p. 1–8, 2021.
- BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering: B**, v. 119, n. 2, p. 105–118, maio 2005.
- BELLI, A. et al. Evaluating the self-sensing ability of cement mortars manufactured with graphene nanoplatelets, virgin or recycled carbon fibers through piezoresistivity tests. **Sustainability (Switzerland)**, v. 10, n. 11, 2018.
- BIRGIN, H. B. et al. Smart Graphite–Cement Composite for Roadway-Integrated Weigh-In-Motion Sensing. **Sensors**, v. 20, n. 16, p. 4518, 12 ago. 2020.
- BRANDÃO, S. D. F. **Influência da funcionalização com grupos contendo oxigênio na dispersão de nanotubos de carbono de parede única em solventes do tipo amida**. [s.l.] Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear - CDTN, 2010.
- BROADBENT, S. R.; HAMMERSLEY, J. M. Percolation processes. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 53, n. 3, p. 642–645, 24 jul. 1957.
- BROUERS, F. Percolation threshold and conductivity in metal-insulator composite mean-field theories. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 19, n. 36, p. 7183–7193, 30 dez. 1986.
- BUASIRI, T. et al. Novel humidity sensors based on nanomodified Portland cement. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 8189, 14 dez. 2021.
- CAO, J.; CHUNG, D. D. . Electric polarization and depolarization in cement-based materials, studied by apparent electrical resistance measurement. **Cement and Concrete Research**, v. 34,

n. 3, p. 481–485, mar. 2004.

CARÍSIO, P. DE A. et al. **Influence of Humidity, Moisture and Temperature on the Electric Properties of Self-Sensing Cement Pastes for Post-Abandonment Well Monitoring**. Day 2 Wed, October 30, 2019. **Anais...OTC**, 28 out. 2019. Disponível em: <<https://onepetro.org/OTCBRASIL/proceedings/19OTCB/2-19OTCB/Rio de Janeiro, Brazil/180779>>

CATALDI, P.; ATHANASSIOU, A.; BAYER, I. Graphene Nanoplatelets-Based Advanced Materials and Recent Progress in Sustainable Applications. **Applied Sciences**, v. 8, n. 9, p. 1438, 23 ago. 2018.

CHAND, S. Carbon fibers for composites. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 6, p. 1303–1313, 2000.

CHANG, T.-P. et al. Material properties of portland cement paste with nano-montmorillonite. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 17, p. 7478–7487, 2007.

CHEN, B.; LIU, J.; WU, K. Electrical responses of carbon fiber reinforced cementitious composites to monotonic and cyclic loading. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 11, p. 2183–2191, nov. 2005.

CHEN, B.; WU, K.; YAO, W. Conductivity of carbon fiber reinforced cement-based composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 4, p. 291–297, 2004.

CHEN, P.-W.; CHUNG, D. D. L. Carbon fiber reinforced concrete for smart structures capable of non-destructive flaw detection. **Smart Materials and Structures**, v. 2, n. 1, p. 22–30, 1 mar. 1993.

CHEN, P.-W.; CHUNG, D. D. L. Concrete as a new strain/stress sensor. **Composites Part B: Engineering**, v. 27, n. 1, p. 11–23, jan. 1996.

CHIARELLO, M.; ZINNO, R. Electrical conductivity of self-monitoring CFRC. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 4, p. 463–469, 2005.

CHU, H. Y.; CHEN, J. K. The experimental study on the correlation of resistivity and damage for conductive concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 67, p. 12–19, 2016.

CHUNG, D. D. L. A critical review of piezoresistivity and its application in electrical-

resistance-based strain sensing. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 32, p. 15367–15396, 10 nov. 2020.

CHUNG, D. D. L.; WANG, Y. Capacitance-based stress self-sensing in cement paste without requiring any admixture. **Cement and Concrete Composites**, v. 94, n. March, p. 255–263, 2018.

D’ALESSANDRO, A. et al. Electromechanical modelling of a new class of nanocomposite cement-based sensors for structural health monitoring. **Structural Health Monitoring: An International Journal**, v. 14, n. 2, p. 137–147, 24 mar. 2015.

D’ALESSANDRO, A. et al. Towards smart concrete for smart cities: Recent results and future application of strain-sensing nanocomposites. **Journal of Smart Cities**, v. 1, n. 1, 2016a.

D’ALESSANDRO, A. et al. Investigations on scalable fabrication procedures for self-sensing carbon nanotube cement-matrix composites for SHM applications. **Cement and Concrete Composites**, v. 65, p. 200–213, jan. 2016b.

D’ALESSANDRO, A. et al. Static and Dynamic Strain Monitoring of Reinforced Concrete Components through Embedded Carbon Nanotube Cement-Based Sensors. **Shock and Vibration**, v. 2017, p. 1–11, 2017.

D’ALESSANDRO, A. et al. Improved strain sensing properties of cement-based sensors through enhanced carbon nanotube dispersion. **Cement and Concrete Composites**, v. 115, n. July 2020, p. 103842, 2021.

D’ALESSANDRO, A. et al. Smart Infrastructure Monitoring through Self-Sensing Composite Sensors and Systems: A Study on Smart Concrete Sensors with Varying Carbon-Based Filler. **Infrastructures**, v. 7, n. 4, p. 48, 25 mar. 2022.

D’ALESSANDRO, A.; UBERTINI, F.; MATERAZZI, A. L. Self-Sensing Concrete Nanocomposites for Smart Structures. **International Journal of Civil, Environmental, Structural, Construction and Architectural Engineering**, v. 10, n. 5, p. 584–589, 2016.

DALAWAI, S. P. et al. Recent Advances in durability of superhydrophobic self-cleaning technology: A critical review. **Progress in Organic Coatings**, v. 138, n. May 2019, p. 105381, 2020.

DATSYUK, V. et al. Double-walled carbon nanotube dispersion via surfactant substitution.

Journal of Materials Chemistry, v. 19, n. 18, p. 2729, 2009.

DE ALMEIDA CARÍSIO, P. et al. Dispersion of Carbon Nanotubes with Different Types of Superplasticizer as a Dispersing Agent for Self-Sensing Cementitious Materials. **Applied Sciences**, v. 11, n. 18, p. 8452, 12 set. 2021.

DE ALMEIDA CARÍSIO, P.; MENDOZA REALES, O. A.; TOLEDO FILHO, R. D. Evaluation of Mechanical Properties of Cement-Based Composites with Nanomaterials. In: **Nanotechnology in Cement-Based Construction**. [s.l.] Jenny Stanford Publishing, 2020. p. 145–172.

DE VOLDER, M. F. L. et al. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. **Science**, v. 339, n. 6119, p. 535–539, fev. 2013.

DEL MORAL, B. et al. Temperature and humidity influence on the strain sensing performance of hybrid carbon nanotubes and graphite cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 284, p. 122786, maio 2021.

DEMIRCILIOĞLU, E. et al. Temperature and moisture effects on electrical resistance and strain sensitivity of smart concrete. **Construction and Building Materials**, v. 224, p. 420–427, nov. 2019.

DENG, H.; LI, H. Assessment of self-sensing capability of Carbon Black Engineered Cementitious Composites. **Construction and Building Materials**, v. 173, p. 1–9, 2018.

DING, S. et al. Development of sensing concrete: Principles, properties and its applications. **Journal of Applied Physics**, v. 126, n. 24, p. 241101, 28 dez. 2019.

DONG, W. et al. Electrical resistivity and mechanical properties of cementitious composite incorporating conductive rubber fibres. **Smart Materials and Structures**, v. 28, n. 8, p. 085013, 1 ago. 2019.

DOWNEY, A. et al. Biphasic DC measurement approach for enhanced measurement stability and multi-channel sampling of self-sensing multi-functional structural materials doped with carbon-based additives. **Smart Materials and Structures**, v. 26, n. 6, p. 065008, 1 jun. 2017.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. **Nano Letters**, v. 10, n. 3, p. 751–758, 10 mar. 2010.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Physics of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 33, n. 7, p. 883–891, 1995.

FAN, X. et al. Piezoresistivity of carbon fiber graphite cement-based composites with CCCW. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 26, n. 2, p. 339–343, 30 abr. 2011.

FAN, Y.; FOWLER, G. D.; ZHAO, M. The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler – A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 247, p. 119115, 2020.

FARIA, D. L. A. DE; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 319–323, jun. 1997.

FOLDYNA, J.; FOLDYNA, V.; ZELENÁK, M. Dispersion of Carbon Nanotubes for Application in Cement Composites. **Procedia Engineering**, v. 149, n. June, p. 94–99, 2016.

FU, X. et al. Self-monitoring in carbon fiber reinforced mortar by reactance measurement. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 6, p. 845–852, jun. 1997.

GAO, J. et al. Dispersion of carbon fibers in cement-based composites with different mixing methods. **Construction and Building Materials**, v. 134, p. 220–227, 2017.

GAU, C.; KUO, C.-Y.; KO, H. S. Electron tunneling in carbon nanotube composites. **Nanotechnology**, v. 20, n. 39, p. 395705, 30 set. 2009.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: **Nanoscience and Technology**. [s.l.] Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2009. p. 11–19.

GELARDI, G.; FLATT, R. J. Working mechanisms of water reducers and superplasticizers. In: **Science and Technology of Concrete Admixtures**. [s.l.] Elsevier, 2016. v. 2p. 257–278.

GONG, S.; ZHU, Z. H.; MEGUID, S. A. Carbon nanotube agglomeration effect on piezoresistivity of polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 55, n. 21, p. 5488–5499, out. 2014.

GROSSIORD, N. et al. Time-Dependent Study of the Exfoliation Process of Carbon Nanotubes in Aqueous Dispersions by Using UV–Visible Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 77, n. 16, p. 5135–5139, 1 ago. 2005.

GUBBELS, F. et al. Selective Localization of Carbon Black in Immiscible Polymer Blends: A

Useful Tool To Design Electrical Conductive Composites. **Macromolecules**, v. 27, n. 7, p. 1972–1974, 1 mar. 1994.

GUO, R. et al. Study of Piezoresistive Behavior of Smart Cement Filled with Graphene Oxide. **Nanomaterials**, v. 11, n. 1, p. 206, 15 jan. 2021a.

GUO, Z. et al. Mechanical properties of carbon fiber reinforced concrete (CFRC) after exposure to high temperatures. **Composite Structures**, v. 256, n. September 2020, p. 113072, 2021b.

HAN, B. et al. Nickel particle-based self-sensing pavement for vehicle detection. **Measurement**, v. 44, n. 9, p. 1645–1650, nov. 2011.

HAN, B. et al. Electrical characteristics and pressure-sensitive response measurements of carboxyl MWNT/cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 6, p. 794–800, 2012a.

HAN, B. et al. Effects of CNT concentration level and water/cement ratio on the piezoresistivity of CNT/cement composites. **Journal of Composite Materials**, v. 46, n. 1, p. 19–25, 18 jan. 2012b.

HAN, B. et al. Review of nanocarbon-engineered multifunctional cementitious composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 70, p. 69–81, mar. 2015a.

HAN, B. et al. Smart concretes and structures: A review. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 26, n. 11, p. 1303–1345, 25 jul. 2015b.

HAN, B.; DING, S.; YU, X. Intrinsic self-sensing concrete and structures: A review. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 59, p. 110–128, 2015.

HAN, B.; GUAN, X.; OU, J. Electrode design, measuring method and data acquisition system of carbon fiber cement paste piezoresistive sensors. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 135, n. 2, p. 360–369, 2007.

HAN, B.; YU, X.; OU, J. **Self-Sensing Concrete in Smart Structures**. [s.l.] Elsevier, 2014.

HAN, J. et al. A review on carbon-based self-sensing cementitious composites. **Construction and Building Materials**, v. 265, p. 120764, 2020.

HAWREEN, A.; BOGAS, J. A.; DIAS, A. P. S. On the mechanical and shrinkage behavior of

cement mortars reinforced with carbon nanotubes. **Construction and Building Materials**, v. 168, p. 459–470, 2018.

HEIDENREICH, R. D.; HESS, W. M.; BAN, L. L. A test object and criteria for high resolution electron microscopy. **Journal of Applied Crystallography**, v. 1, n. 1, p. 1–19, 1968.

HILDING, J. et al. Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 24, n. 1, p. 1–41, 2 jan. 2003.

HONG, G. et al. Moisture dependence of electrical resistivity in under-percolated cement-based composites with multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 16, p. 47–58, jan. 2022.

HUANG, Z. P. et al. Growth of highly oriented carbon nanotubes by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 26, p. 3845–3847, 28 dez. 1998.

IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. November, p. 56–58, 1991.

JANG, S.-H.; KAWASHIMA, S.; YIN, H. Influence of Carbon Nanotube Clustering on Mechanical and Electrical Properties of Cement Pastes. **Materials**, v. 9, n. 4, p. 220, 23 mar. 2016.

JANOWSKA-RENKAS, E. The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 1204–1210, jan. 2013.

JIANG, L.; GAO, L.; SUN, J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 260, n. 1, p. 89–94, abr. 2003.

JIANG, Y.; SONG, H.; XU, R. Research on the dispersion of carbon nanotubes by ultrasonic oscillation, surfactant and centrifugation respectively and fiscal policies for its industrial development. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 48, n. May, p. 30–38, nov. 2018.

JORIO, A. et al. Determination of nanotubes properties by Raman spectroscopy. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 362, n. 1824, p. 2311–2336, 15 nov. 2004.

- JORIO, A. et al. **Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems**. [s.l.] Wiley, 2011.
- JORIO, A.; SAITO, R. Raman spectroscopy for carbon nanotube applications. **Journal of Applied Physics**, v. 129, n. 2, p. 021102, 14 jan. 2021.
- JOURNET, C. et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. **Nature**, v. 388, n. 6644, p. 756–758, 1997.
- KAMBLE, S. et al. Revisiting Zeta Potential, the Key Feature of Interfacial Phenomena, with Applications and Recent Advancements. **ChemistrySelect**, v. 7, n. 1, p. 2–4, 11 jan. 2022.
- KANG, M. S. et al. Multi-channel electrical impedance-based crack localization of fiber-reinforced cementitious composites under bending conditions. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 8, n. 12, 2018.
- KASZUBA, M. et al. High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1927, p. 4439–4451, 28 set. 2010.
- KIM, D. et al. Polymer wrapping-induced dispersion of single walled carbon nanotubes in ethylene glycol under mild sonication. **RSC Advances**, v. 10, n. 44, p. 26262–26267, 2020.
- KIM, G. M. et al. Effect of superplasticizer type and siliceous materials on the dispersion of carbon nanotube in cementitious composites. **Composite Structures**, v. 185, p. 264–272, fev. 2018.
- KIM, H. K.; PARK, I. S.; LEE, H. K. Improved piezoresistive sensitivity and stability of CNT/cement mortar composites with low water–binder ratio. **Composite Structures**, v. 116, n. 1, p. 713–719, set. 2014.
- KIM, M. K.; KIM, D. J.; AN, Y. K. Electro-mechanical self-sensing response of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete in tension. **Composites Part B: Engineering**, v. 134, p. 254–264, 2018.
- KOCHAROVA, N. et al. Aqueous Dispersion, Surface Thiolation, and Direct Self-Assembly of Carbon Nanotubes on Gold. **Langmuir**, v. 23, n. 6, p. 3363–3371, 1 mar. 2007.
- KONSTA-GDOUTOS, M. S. et al. Fresh and mechanical properties, and strain sensing of nanomodified cement mortars: The effects of MWCNT aspect ratio, density and

functionalization. **Cement and Concrete Composites**, v. 82, p. 137–151, set. 2017.

KONSTA-GDOUTOS, M. S.; AZA, C. A. Self sensing carbon nanotube (CNT) and nanofiber (CNF) cementitious composites for real time damage assessment in smart structures. **Cement and Concrete Composites**, v. 53, p. 162–169, 2014.

KONSTA-GDOUTOS, M. S.; METAXA, Z. S.; SHAH, S. P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 7, p. 1052–1059, 2010.

LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, n. 6, p. 1239–1245, 2005.

LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, n. 5, p. 377–382, 2007.

LI, H.; XIAO, H.; OU, J. A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 3, p. 435–438, mar. 2004.

LI, H.; XIAO, H.; OU, J. Effect of compressive strain on electrical resistivity of carbon black-filled cement-based composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, n. 9, p. 824–828, out. 2006.

LI, W. et al. A comprehensive review on self-sensing graphene/cementitious composites: A pathway toward next-generation smart concrete. **Construction and Building Materials**, v. 331, n. December 2021, p. 127284, maio 2022.

LI, X. et al. Dispersion of graphene oxide agglomerates in cement paste and its effects on electrical resistivity and flexural strength. **Cement and Concrete Composites**, v. 92, n. June, p. 145–154, set. 2018.

LI, Y. et al. Synthesis and super retarding performance in cement production of diethanolamine modified lignin surfactant. **Construction and Building Materials**, v. 52, p. 116–121, fev. 2014.

LIU, L. et al. Improved conductivity and piezoresistive properties of Ni-CNTs cement-based

composites under magnetic field. **Cement and Concrete Composites**, v. 121, n. March, p. 104089, ago. 2021.

MA, P. C. et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 10, p. 1345–1367, out. 2010.

MAKAR, J. M.; CHAN, G. W. Growth of Cement Hydration Products on Single-Walled Carbon Nanotubes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 6, p. 1303–1310, jun. 2009.

MATERAZZI, A. L.; UBERTINI, F.; D’ALESSANDRO, A. Carbon nanotube cement-based transducers for dynamic sensing of strain. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, n. 1, p. 2–11, mar. 2013.

MCNEIL-WATSON, F. Electrophoretic Light Scattering. In: ROBERTS, G. C. K. (Ed.). **Encyclopedia of Biophysics**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. p. 648–654.

MENDOZA, O.; SIERRA, G.; TOBÓN, J. I. Influence of super plasticizer and Ca(OH)_2 on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 771–778, 2013.

MENDOZA REALES, O. A. et al. Effect of a commercial dispersion of multi walled carbon nanotubes on the hydration of an oil well cementing paste. **Frontiers of Structural and Civil Engineering**, v. 10, n. 2, p. 174–179, 17 jun. 2016.

MENDOZA REALES, O. A. et al. Influence of MWCNT/surfactant dispersions on the rheology of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 107, n. August 2017, p. 101–109, 2018a.

MENDOZA REALES, O. A. et al. Reinforcing Effect of Carbon Nanotubes/Surfactant Dispersions in Portland Cement Pastes. **Advances in Civil Engineering**, v. 2018, p. 1–9, 11 jun. 2018b.

MENDOZA REALES, O. A. et al. Effect of pozzolanic micro and nanoparticles as secondary fillers in carbon nanotubes/cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 281, p. 122603, 2021.

- MENDOZA REALES, O. A.; DIAS TOLEDO FILHO, R. A review on the chemical, mechanical and microstructural characterization of carbon nanotubes-cement based composites. **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 697–710, nov. 2017.
- MENG, L. et al. Single walled carbon nanotubes as drug delivery vehicles: Targeting doxorubicin to tumors. **Biomaterials**, v. 33, n. 6, p. 1689–1698, 2012.
- MILLEN, R. P.; FARIA, D. L. A. DE; TEMPERINI, M. L. A. Modelos para dispersão Raman em polímeros conjugados. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 289–295, mar. 2005.
- MONTEIRO, A. O. et al. A pressure-sensitive carbon black cement composite for traffic monitoring. **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 1079–1086, 2017.
- MUTO, N. et al. Self-Diagnosis of Fracture in CFGFRP Composites and CFGFRP-Reinforced Concrete. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 100, n. 12, p. 1429–1434, 1992.
- NALON, G. H. et al. Self-Sensing Mortars: Effect of Moisture and Nanocarbon Black Content. **ACI Materials Journal**, v. 118, n. 3, p. 131–141, 1 maio 2021.
- NASIBULIN, A. G. et al. A novel cement-based hybrid material. **New Journal of Physics**, v. 11, p. 0–11, 2009.
- NASR, G. . et al. On the percolative behavior of carbon black-rubber interlinked systems. **Polymer Testing**, v. 18, n. 7, p. 483–493, out. 1999.
- NJUGUNA, J.; VANLI, O. A.; LIANG, R. A Review of Spectral Methods for Dispersion Characterization of Carbon Nanotubes in Aqueous Suspensions. **Journal of Spectroscopy**, v. 2015, p. 1–11, 2015.
- NOMURA, D. A. et al. Espalhamento dinâmico de luz. **Apostila para a 2ª Escola de Colóides da USP**, p. 1–18, 2014.
- O'NEILL, R. et al. Critical review: Injectability of calcium phosphate pastes and cements. **Acta Biomaterialia**, v. 50, p. 1–19, mar. 2017.
- OLDHAM, K. B.; MYLAND, J. C.; BOND, A. M. **Electrochemical Science and Technology**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- OSSWALD, S.; HAVEL, M.; GOGOTSI, Y. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, n. 6, p. 728–736,

jun. 2007.

PANAGIOTOU, T.; BERNARD, J. M.; MESITE, S. V. Deagglomeration and dispersion of carbon nanotubes using microfluidizer® high shear fluid processors. **Technical Proceedings of the 2008 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, NSTI-Nanotech, Nanotechnology 2008**, v. 1, p. 39–42, 2008.

PARVEEN, S.; RANA, S.; FANGUEIRO, R. A Review on Nanomaterial Dispersion, Microstructure, and Mechanical Properties of Carbon Nanotube and Nanofiber Reinforced Cementitious Composites. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 1–19, 2013.

PICHÓR, W.; FRĄC, M.; RADECKA, M. Determination of percolation threshold in cement composites with expanded graphite by impedance spectroscopy. **Cement and Concrete Composites**, v. 125, n. October 2021, p. 104328, jan. 2022.

PIKE, G. E.; SEAGER, C. H. Percolation and conductivity: A computer study. I. **Physical Review B**, v. 10, n. 4, p. 1421–1434, 15 ago. 1974.

PISELLO, A. L. et al. Multipurpose experimental characterization of smart nanocomposite cement-based materials for thermal-energy efficiency and strain-sensing capability. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 161, n. December 2015, p. 77–88, mar. 2017.

QIN, L.-C. Determination of the chiral indices (n,m) of carbon nanotubes by electron diffraction. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 9, n. 1, p. 31–48, 2007.

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A New Type of Secondary Radiation. **Nature**, v. 121, n. 3048, p. 501–502, mar. 1928.

RAMEZANI, M.; DEGHANI, A.; SHERIF, M. M. Carbon nanotube reinforced cementitious composites: A comprehensive review. **Construction and Building Materials**, v. 315, p. 125100, jan. 2022.

REZA, F. et al. Resistance changes during compression of carbon fiber cement composites. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 15, n. 5, p. 476–483, 2003.

RIBEIRO, H. **Purificação e caracterização de nanotubos de carbono produzidos pelo método de descarga em arco elétrico**. [s.l.] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN, 2008.

ROVNANÍK, P. et al. Electrical and self-sensing properties of alkali-activated slag composite with graphite filler. **Materials**, v. 12, n. 10, p. 1–16, 2019.

RUAN, Y. et al. Electrical properties of carbon nanotubes filled cementitious composites. **Materials Research Express**, v. 5, n. 10, p. 105704, 29 ago. 2018.

SAITO, R. et al. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. **Advances in Physics**, v. 60, n. 3, p. 413–550, 2011.

SANTOS, A. B. DOS. **COMPÓSITOS DE POLI (METACRILATO DE METILA)/ NANOFOLHAS DE GRAFITE: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E EFEITOS RADIOLÍTICOS**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, 2007.

SENGUPTA, R. et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 5, p. 638–670, maio 2011.

SHEN, J. et al. Synthesis of Amphiphilic Graphene Nanoplatelets. **Small**, v. 5, n. 1, p. 82–85, jan. 2009.

SIAHKOUHI, M. et al. Utilization of carbon nanotubes (CNTs) in concrete for structural health monitoring (SHM) purposes: A review. **Construction and Building Materials**, v. 309, n. June, p. 125137, nov. 2021.

SIERRA, O. A. **DEPENDÊNCIA DA RESPOSTA NÃO LINEAR DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE ÚNICA COM A SINGULARIDADE DE VAN HOVE**. [s.l.] Universidade Federal de Alagoas, 2017.

SILVESTRO, L. et al. Influence of ultrasonication of functionalized carbon nanotubes on the rheology, hydration, and compressive strength of portland cement pastes. **Materials**, v. 14, n. 18, 2021a.

SILVESTRO, L. et al. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with 3-aminopropyltriethoxysilane for application in cementitious matrix. **Construction and Building Materials**, v. 311, n. September, p. 125358, dez. 2021b.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 7th Editio ed. Boston: Cengage Learning, 2018.

SONG, C.; CHOI, S. Moisture-dependent piezoresistive responses of CNT-embedded cementitious composites. **Composite Structures**, v. 170, p. 103–110, jun. 2017.

SOUZA JR., F. G. DE. **Desenvolvimento de sensor de pressão a base de elastômeros termoplásticos e polianilina**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2006.

SRINIVASAN, S. et al. Characterising cement–superplasticiser interaction using zeta potential measurements. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 12, p. 2517–2521, dez. 2010.

STRANO, M. S. et al. The Role of Surfactant Adsorption during Ultrasonication in the Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 3, n. 1, p. 81–86, 1 fev. 2003.

SUO, Y. et al. A review of graphene oxide/cement composites: Performance, functionality, mechanisms, and prospects. **Journal of Building Engineering**, v. 53, n. January, p. 104502, ago. 2022.

TAHERIAN, R. Developments and Modeling of Electrical Conductivity in Composites. In: **Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 297–363.

TASIS, D. et al. Soluble Carbon Nanotubes. **Chemistry - A European Journal**, v. 9, n. 17, p. 4000–4008, 5 set. 2003.

TEOMETE, E. The effect of temperature and moisture on electrical resistance, strain sensitivity and crack sensitivity of steel fiber reinforced smart cement composite. **Smart Materials and Structures**, v. 25, n. 7, p. 075024, 1 jul. 2016.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 13, p. 1899–1912, out. 2001.

TIAN, Z. et al. A state-of-the-art on self-sensing concrete: Materials, fabrication and properties. **Composites Part B: Engineering**, v. 177, n. September, p. 107437, nov. 2019.

TUCKER, I. M. et al. Laser Doppler Electrophoresis applied to colloids and surfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 20, n. 4, p. 215–226, ago. 2015.

VIDU, R. et al. Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation. **Frontiers in**

Systems Neuroscience, v. 8, n. JUNE, p. 1–24, 20 jun. 2014.

WANG, D.; WANG, Q.; HUANG, Z. Investigation on the poor fluidity of electrically conductive cement-graphite paste: Experiment and simulation. **Materials & Design**, v. 169, p. 107679, maio 2019.

WANG, H.; GAO, X.; WANG, R. The influence of rheological parameters of cement paste on the dispersion of carbon nanofibers and self-sensing performance. **Construction and Building Materials**, v. 134, p. 673–683, 2017.

WANG, Y.; ZHAO, X.; ZHAO, Y. Piezoresistivity of Cement Matrix Composites Incorporating Multiwalled Carbon Nanotubes due to Moisture Variation. **Advances in Civil Engineering**, v. 2020, 2020.

WANSOM, S. et al. AC-impedance response of multi-walled carbon nanotube/cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, n. 6, p. 509–519, jul. 2006.

WEBER, M.; KAMAL, M. R. Estimation of the volume resistivity of electrically conductive composites. **Polymer Composites**, v. 18, n. 6, p. 711–725, 1997.

WEN, S.; CHUNG, D. D. L. Carbon fiber-reinforced cement as a thermistor. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 6, p. 961–965, 1999.

WEN, S.; CHUNG, D. D. L. Cement-based materials for stress sensing by dielectric measurement. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 9, p. 1429–1433, 2002.

WEN, S.; CHUNG, D. D. L. The role of electronic and ionic conduction in the electrical conductivity of carbon fiber reinforced cement. **Carbon**, v. 44, n. 11, p. 2130–2138, 2006.

WEN, S.; CHUNG, D. D. L. Partial replacement of carbon fiber by carbon black in multifunctional cement-matrix composites. **Carbon**, v. 45, n. 3, p. 505–513, 2007.

WEN, S.; CHUNG, D. D. L. Effect of moisture on piezoresistivity of carbon fiber-reinforced cement paste. **ACI Materials Journal**, v. 105, n. 3, p. 274–280, 2008.

WHITTINGTON, H. W.; MCCARTER, J.; FORDE, M. C. The conduction of electricity through concrete. **Magazine of Concrete Research**, v. 33, n. 114, p. 48–60, mar. 1981.

WU, M.; JOHANNESSON, B.; GEIKER, M. A review: Self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as a self-healing material. **Construction and Building**

Materials, v. 28, n. 1, p. 571–583, mar. 2012.

WU, S. P.; MO, L. T.; SHUI, Z. H. Piezoresistivity of Graphite Modified Asphalt-based Composites. **Key Engineering Materials**, v. 249, p. 391–396, 2003.

WYPYCH, G. PHYSICAL PROPERTIES OF FILLERS AND FILLED MATERIALS. In: **Handbook of Fillers**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 303–371.

XIE, X.; MAI, Y.; ZHOU, X. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 49, n. 4, p. 89–112, 19 maio 2005.

XU, G. et al. The feasibility of producing MWCNT paper and strong MWCNT film from VACNT array. **Applied Physics A**, v. 92, n. 3, p. 531–539, 14 ago. 2008.

YADAV, K. S.; KALE, K. High Pressure Homogenizer in Pharmaceuticals: Understanding Its Critical Processing Parameters and Applications. **Journal of Pharmaceutical Innovation**, v. 15, n. 4, p. 690–701, 11 dez. 2020.

YADAV, P.; GUPTA, S. M.; SHARMA, S. K. A review on stabilization of carbon nanotube nanofluid. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, n. 12, p. 6537–6561, 5 jun. 2022.

YAZDANBAKHSH, A. et al. Carbon nano filaments in cementitious materials: Some issues on dispersion and interfacial bond. **American Concrete Institute, ACI Special Publication**, n. 267 SP, p. 31–34, 2009.

YEH, F.-Y.; CHANG, K.-C.; LIAO, W.-C. Experimental Investigation of Self-Sensing Carbon Fiber Reinforced Cementitious Composite for Strain Measurement of an RC Portal Frame. **International Journal of Distributed Sensor Networks**, v. 11, n. 11, p. 531069, 1 nov. 2015.

YOO, D.-Y.; YOU, I.; LEE, S.-J. Electrical Properties of Cement-Based Composites with Carbon Nanotubes, Graphene, and Graphite Nanofibers. **Sensors**, v. 17, n. 5, p. 1064, 8 maio 2017.

YOO, D. Y.; YOU, I.; LEE, S. J. Electrical and piezoresistive sensing capacities of cement paste with multi-walled carbon nanotubes. **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, v. 18, n. 2, p. 371–384, 2018.

YU, J. et al. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. **Carbon**, v. 45, n. 3, p. 618–623, mar. 2007.

YU, X.; KWON, E. **Carbon Nanotube Based Self-sensing Concrete for Pavement Structural Health Monitoring**. [s.l.: s.n.].

YUREKLI, K.; MITCHELL, C. A.; KRISHNAMOORTI, R. Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 32, p. 9902–9903, 2004.

ZHANG, L. et al. Effect of characteristics of assembly unit of CNT/NCB composite fillers on properties of smart cement-based materials. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 109, n. February, p. 303–320, 2018.

ZHANG, L. et al. Multifunctional cement-based materials modified with electrostatic self-assembled CNT/TiO₂ composite filler. **Construction and Building Materials**, v. 238, p. 117787, mar. 2020.

ZHANG, Y.; IIJIMA, S. Formation of single-wall carbon nanotubes by laser ablation of fullerenes at low temperature. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 20, p. 3087–3089, 15 nov. 1999.

ZHENG, Q. et al. Graphene-engineered cementitious composites. **Nanomaterials and Nanotechnology**, v. 7, p. 184798041774230, 1 jan. 2017.