CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

ISABELA DOMINGUES COELHO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES PIEZORESISTIVAS DE COMPÓSITOS PREPARADOS COM PRÉ-DISPERSÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM PARTÍCULAS DE CIMENTO

BELO HORIZONTE
2021

ESTUDO DAS PROPRIEDADES PIEZORESISTIVAS DE COMPÓSITOS PREPARADOS COM PRÉ-DISPERSÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM PARTÍCULAS DE CIMENTO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Péter Ludvig

Coorientador: Prof. Dr. Sandro Trindade Mordente Gonçalves

BELO HORIZONTE
2021

Coelho, Isabela Domingues
C287e Estudo das propriedades piezoresistivas de compósitos preparados com pré-dispersão de nanotubos de carbono em partículas de cimento / Isabela Domingues Coelho. – 2021.
140 f. : il., gráfs, tabs., fotos.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Civil.
Orientador: Péter Ludvig.
Coorientador: Sandro Trindade Mordente Gonçalves.
Bibliografia: f. 129-136.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Civil.

1. Carbono – Teses. 2. Nanocompósitos (Materiais) – Teses. 3. Nanotubos – Teses. 4. Nanotecnologia – Teses. 5. Ciência dos materiais – Teses. I. Ludvig, Péter. II. Gonçalves, Sandro Trindade Mordente. III. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Civil. IV. Título.

CDD 624.1834

Elaboração da ficha catalográfica pela bibliotecária Jane Marangon Duarte, CRB 6ª 1592 / Cefet/MG

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida.

Agradeço a minha querida família. Meus amados pais, Ivone e Nelson, sempre me estimularam a ir em busca do conhecimento e com orgulho acompanham mais uma etapa em minha vida sendo cumprida por mérito também deles. Minhas irmãs, Lívia e Thaís, minhas conselheiras fiéis, sempre me estimulando e apoiando. Meu marido, Guilherme, amigo de todas as horas, companheiro de vida e estímulo constante. Com certeza, o maior estímulo e suporte que poderia receber nessa fase vieram dessas pessoas, portanto, todo o meu amor e agradecimento. Tranquilamente encheria essa página com minha gratidão.

Agradeço ao meu orientador Péter por todo o conhecimento cedido a mim e paciência em tantos anos de parceria. Agradeço também ao meu coorientador Sandro pela parceria nesse trabalho.

Agradeço ao meu amigo Bruno pela amizade, parceria e auxílio nas moldagens. Estendo também aos demais amigos do CEFET que fizeram o dia a dia dessa fase ser mais leve.

Agradeço à Hersília, ao Rogério e ao diretor do Campus II, Marcos Fernando, pela compreensão e confiança em permitir a realização de meus ensaios no período delicado da pandemia. O mesmo agradeço ao Ivan que nunca poupou esforços para auxiliar os alunos em suas pesquisas, auxiliando-me nessa fase.

Agradeço à CAPES pelo financiamento de minha pesquisa por meio da bolsa de mestrado concedida. Estendo à FAPEMIG, CNPQ e CEFET-MG pelo financiamento e apoio à pesquisa.

Agradeço à BASF, CTNano/UFMG e HOLCIM pela disponibilidade de materiais essenciais para a realização da pesquisa.

Agradeço ao CEFET-MG por grande parte da base de conhecimento que tenho da Engenharia Civil desde a graduação. Amor especial por essa Instituição.

“Conheça todas as teorias, domine todas as técnicas, mas ao tocar uma alma humana, seja apenas outra alma humana.”

RESUMO

A necessidade de demolição ou reparo de estruturas é uma situação recorrente na construção civil. Diante disso, vê-se a importância de um método acessível e eficiente de monitoramento estrutural para evitar prejuízos econômicos, ambientais e humanos.

No presente trabalho são adicionados aos compósitos cimentícios materiais piezoresistivos, os nanotubos de carbono (NTCs), que possuem a capacidade de, sob uma deformação mecânica variar a sua resistência elétrica, possibilitando um monitoramento estrutural instantâneo, o que leva à detecção de possíveis falhas prematuramente.

Desse modo, foram confeccionadas pastas de cimento e argamassas com adição de NTCs pré-dispersos em meio de isopropanol. Foi testado o método de secagem dos compósitos, o tipo de eletrodo, a frequência elétrica e carga mecânica aplicadas e o nível de saturação de água das amostras (100%, 50% ou 25% de umidade) ideais a fim de alcançar as melhores condições para o ensaio de piezoresposta. Foram realizados ensaios mecânicos (resistência à compressão e módulo de elasticidade), ensaios físicos (ensaio de densidade de massa), ensaios elétricos (medições de resistência elétrica) e de piezoresposta para análise dos parâmetros e caracterização do compósito.

As conclusões do estudo apontaram como melhor método de secagem para as análises piezoresistivas a secagem ao ar livre e como eletrodo ideal, dentre os analisados, o de malha de aço inox por ter levado a menores valores de resistência elétrica. As propriedades mecânicas e físicas não sofreram significativas variações com a adição de NTCs nos compósitos. Os compósitos com teor de 50% de água apresentaram os melhores comportamentos piezoresistivos, sendo a argamassa o compósito com maior sensibilidade e melhor reversibilidade à piezoresposta. Foi observada também a possibilidade de detectar a abertura contínua de trincas por meio da análise da variação das medições elétricas (tensão e resistência elétricas).

Palavras-chave: Nanotubos de carbono; piezoresistividade; materiais inteligentes.

ABSTRACT

The need for demolishing or repairing structures is a recurrent situation in civil construction. Therefore, the need and the importance of an accessible and efficient method of structural monitoring to avoid economic, environmental, and human losses.

In the present work, piezoresistive materials (carbon nanotubes - NTCs) were added to the cementitious composites. NTCs can vary their electrical resistance under mechanical deformation, enabling instantaneous structural monitoring, which benefits early detection of possible structural failures.

Thus, cement pastes and mortars were made with CNTs pre-dispersed in isopropanol.To achieve the best conditions for the piezoresponse essay, the drying method of the composites, the type of electrode, the electrical frequency, the mechanical load applied, and the water saturation level of the samples (100%, 50%, or 25% moisture) went through tests. Mechanical tests were performed (compressive strength and modulus of elasticity), physical tests (bulk density test), electrical tests (electrical resistance measurements), and piezoresponse tests were performed to analyze the parameters and characterize the composite.

The study's conclusions indicated that the best drying method for piezoresistive analysis was drying in the open air and, among those analyzed, the stainless steel mesh as the ideal electrode, as it led to lower electrical resistance values.

The mechanical and physical properties did not change significantly with the addition of NTCs in the composites. The composites with 50% water content showed the best piezoresistive behavior, with mortar being the composite with the highest sensitivity and best reversibility to piezoresponse. The possibility of detecting the continuous opening of cracks by analyzing the variation of electrical measurements (voltage and electrical resistance) was also observed.

Keywords: Carbon nanotubes; piezoresistivity; smart materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagramas esquemáticos mostrando diferentes tipos de NTCs: (A) NTCPU, (B) NTCPD e (C) NTCPM. 23

Figura 2 - Representação da molécula de isopropanol 26

Figura 3 - (A) o caminho roxo representa um caminho de percolação, criando uma malha condutiva. (B) a distância “d” entre dois CNTs através da qual ocorre o salto de elétrons. 31

Figura 4 - Testes de detecção de tensão dosagem de 0,05% de NTCs . Teste realizado a uma taxa de carregamento constante de 400 N/ s e uma intensidade de corrente de 1 mA..... 33

Figura 5 - Variação da resistência elétrica de pastas de cimento com adição de 0,3% 42

Figura 6 - Diagrama de circuito equivalente. (a) variáveis para a medição da corrente pelo método de dois pontos (b) variáveis para a medição da corrente pelo método de quatro pontos 45

Figura 7 - Representação geométrica da impedância 47

Figura 8 - Representação esquemática da resposta de impedância do concreto 48

Figura 9 - Conexão de NTCs em matriz de cimento com diferentes teores de água. (A) matriz saturada, (B) e (C) matriz pós-secagem 50

Figura 10 – Esquema do passo a passo da pesquisa 53

Figura 11 - Imagens MEV e MET dos NTCPMs 58

Figura 12 - Diâmetros e análises TG e DTG dos NTCPMs 59

Figura 13 - Placas de cobre (Eletrodos A, B, C e D) 60

Figura 14 – Demonstração de alguns dos Eletrodos (1, 2, 4 e 5). O Eletrodo 3 se difere do 2 somente na espessura. 61

Figura 15 - Dispersão de NTCs em isopropanol 63

Figura 16 – Cimento CPV com NTCs dispersos (esquerda) e cimento CPV (direita) 64

Figura 17 - Molde prismático para amostras 160 mm x 40 mm x 40 mm 65

Figura 18 – Configuração Geral do Ensaio de Resistência Elétrica 68

Figura 19 – Representação da modelagem elétrica do corpo de prova 70

Figura 20 - Configuração - Ensaio de Piezoresposta 74

Figura 21 - Configuração - Ensaio de Piezoresposta 75

Figura 22 – Seção I - CPs prismáticos com adição de 0,05% de NTC após a secagem 78

Figura 23 – Seção I - CP prismático referencia após secagem 79

Figura 24 - Seção I - CP cúbico com adição de 0,05% de NTC após a secagem 79

Figura 25 – Análise II - CP prismático com adição de 0,1% de NTC após 10 dias de 80

Figura 26 - Análise II - Lado de CPs prismático com adição de 0,1% de NTC após 81

Figura 27 – Análise II - CPs no forno 81

Figura 28 - Resistência Elétrica – Amostras Saturadas 85

Figura 29 - Resistência Elétrica – Amostras Secas (40 dias) 85

Figura 30 - Capacitância Elétrica – Amostras Saturadas 88

Figura 31 - Capacitância Elétrica – Amostras Secas (40 dias) 88

Figura 32 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-REF NTCPMs com 100% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 90

Figura 33 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-0,05 NTCPMs com 100% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 91

Figura 34 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-0,1 NTCPMs com 100% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 92

Figura 35 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-0,5 NTCPMs com 100% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 93

Figura 36 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-REF NTCPMs com 100% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 94

Figura 37 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-0,1 NTCPMs com 100% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 95

Figura 38 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-0,5 NTCPMs com 100% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 96

Figura 39 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-1 NTCPMs com 100% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 97

Figura 40 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-REF NTCPMs com 50% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 98

Figura 41 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-0,05 NTCPMs com 50% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 99

Figura 42 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-0,1 NTCPMs com 50% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 100

Figura 43 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-0,5 NTCPMs com 50% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 101

Figura 44 - Comportamento piezoresistivo das amostras A – REF NTCPMs com 50% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 102

Figura 45 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-0,1 NTCPMs com 50% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 103

Figura 46 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-0,5 NTCPMs com 50% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 104

Figura 47 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-1 NTCPMs com 50% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 105

Figura 48 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-REF NTCPMs com 25% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 106

Figura 49 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-REF NTCPMs com 25% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 107

Figura 50 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-0,1 NTCPMs com 25% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 108

Figura 51 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-0,5 NTCPMs com 25% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 109

Figura 52 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-REF NTCPMs com 25% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 110

Figura 53 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-0,1 NTCPMs com 25% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 111

Figura 54 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-0,5 NTCPMs com 25% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 112

Figura 55 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-1 NTCPMs com 25% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN 113

Figura 56 – Gráfico de tensão elétrica durante aumento contínuo da carga mecânica. 118

Figura 57- Tensão elétrica e resistência elétrica durante aumento contínuo da carga 119

Figura 58 – Compósito após aumento contínuo de carga 119

Figura 59 - Resistência à compressão das amostras 120

Figura 60 - Módulo de elasticidade das amostras 122

Figura 61 - Densidade de massa das amostras 123

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Métodos de dispersão escolhidos por artigos recentes..... 34

Quadro 2 - Materiais dos compósitos da pesquisa a partir da Análise II..... 55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Condições para o ensaio de piezoresistividade em pesquisas sobre piezoresistividade em compósitos cimentícios 39

Tabela 2 - Especificações dos aditivos segundo o fabricante 56

Tabela 3 - Análise física do cimento Portland CPV-ARI Fácil – Holcim 57

Tabela 4 - Ensaios físicos do cimento Portland CPV-ARI Fácil – Holcim..... 57

Tabela 5 - Especificações dos NTCPMs 58

Tabela 6 - Especificações do Álcool Isopropílico 59

Tabela 7 - Proporção dos materiais utilizados..... 62

Tabela 8 – Descrição dos Ensaios Preliminares - Fase I 67

Tabela 9 - Definição dos eletrodos..... 83

Tabela 10 - Comportamento piezoresistivo dos traços 115

Tabela 11 – Resistência à compressão das amostras 120

Tabela 12 – Módulo de elasticidade das amostras 122

Tabela 13 - Valores de densidade de massa 123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a/a - Relação fracional entre a água e o aglomerante

a/c - Relação fracional entre a água e o cimento

A - Argamassa

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

C – Capacitância Elétrica

CA - Corrente alternada

CC - Corrente contínua

CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

CPs - Corpos de Prova

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado

CTNano/UFMG - Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais

CVD - Deposição Química de Vapor em Temperatura Baixa (do inglês *Chemical Vapour Deposition)*

GPa – Gigapascal

kPa - Quilopascal

MET - Microscópio Eletrônico de Transmissão

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

NTCPMs - Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas

NTCs - Nanotubos de Carbono

PC - Pasta de cimento

R - Resistência elétrica

TPa - Terapascal = 1000 GPa

nm – Nanômetro

NTCPMs – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

O-H – Hidroxila (radical O-H)

X – Reatância Elétrica

Z - Impedância Elétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

σ - Tensão mecânica

ε – Deformação longitudinal

ρ – Resistividade elétrica

Ø – Ângulo de fase

Ω - Ohm

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16
1.1 PERGUNTA DE PESQUISA 18
1.2 OBJETIVOS 18
1.2.1 Objetivo geral 18
1.2.2 Objetivos específicos 18
1.3 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA 19
1.4 RESTRIÇÕES E LIMITAÇÕES DA PESQUISA 20
1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO 21
2 REVISÃO TEÓRICA 21
2.1 NANOTUBOS DE CARBONO (NTCs) 21
2.1.1 Estrutura 22
2.1.2 Propriedades dos NTCs 24
2.1.3 Funcionalização e dispersão de NTCs 25
2.1.4 Dispersão em meio de isopropanol 26
2.2 PIEZORESISTIVIDADE DOS COMPÓSITOS DE CIMENTO E NANOTUBOS DE CARBONO 28
2.3 PESQUISAS RECENTES 32
2.3.1 Ensaio de piezoresistividade 32
3 METODOLOGIA 52
3.1 MÉTODO DE ABORDAGEM 53
3.2 MÉTODO DE PROCEDIMENTOS 54
3.2.1 Materiais 54
3.2.2 Métodos 61
4 RESULTADOS 78
4.1 ANÁLISES I E II 78
4.2 ANÁLISE III 83
4.3 ANÁLISES IV 84
4.4 PIEZORESPOSTA 89
4.4.1 Piezoresistividade na condição saturada com água (100%) 90
4.4.2 Piezoresistividade sob 50% de umidade 98
4.4.3 Piezoresistividade sob 25% de umidade 106
4.4.4 Análise da piezoresposta 113
4.5 COMPORTAMENTO DURANTE A FISSURAÇÃO E FRATURA 116
4.6 ANÁLISES POR MEIO DE ENSAIOS MECÂNICOS 119
4.6.1 RESISTENCIA A COMPRESSÃO 119

4.6.2 MÓDULO DE ELASTICIDADE 121
4.7 ANÁLISES POR MEIO DE ENSAIOS FÍSICOS 123
4.7.1 DENSIDADE DAS AMOSTRAS 123
5 CONCLUSÃO 125
6 REFERÊNCIAS 129
7 APÊNDICE 137

1 INTRODUÇÃO

A análise do comportamento estrutural durante a vida útil da estrutura é de extrema importância para a garantia do desempenho desta, pelo fato da estrutura estar sujeita a ocorrência de danos que conduzem a sua deterioração. A detecção de possíveis falhas em um estágio inicial garante a integridade estrutural, e consequentemente, a redução de custos com manutenção e reparo, além de, por meio da garantia da qualidade estrutural, evita perdas humanas e econômicas. Apesar das fissuras serem comuns no concreto, essas pequenas aberturas são capazes de permitir a entrada de agentes deletérios, podendo levar à exposição das armaduras com o passar do tempo e problemas de durabilidade estrutural (MEDEIROS; ANDRADE; HELENE, 2011). Dessa forma, é importante determinar com precisão os locais e as condições das fissuras para acompanhar seu desenvolvimento e, diante disso e de suas possíveis causas, determinar a melhor solução para reparo. Sendo assim, tem-se estudado técnicas para um desempenho superior no monitoramento das estruturas civis.

A detecção inteligente é uma dessas técnicas. Ela se dá diante da aplicação de um estímulo externo sobre a estrutura (variação de tensão, umidade, temperatura, etc.) que, devido às características do sensor inserido na estrutura, faça com que o sensor sofra variações em sua configuração interna, fazendo com que suas propriedades sejam alteradas (resposta ao estímulo), como sua resistência elétrica, por exemplo. Para o caso em que o estímulo externo é uma deformação mecânica e a resposta ao estímulo, por meio do sensor, é a variação na resistência elétrica, o fenômeno é denominado piezoresistividade (AVILÉS et al., 2019). Nesse caso, o sensoriamento de um compósito cimentício tem como objetivo monitorar as deformações em estruturas civis com base na mudança fracionária da resistência elétrica decorrente da variação da deformação mecânica, com o princípio semelhante aos sensores medidores de deformação típicos (YOO et al., 2019; YOU et al., 2017)

Para garantir a relação estável durante o carregamento e descarregamento mecânico que leva ao aprimoramento da piezoresposta, os caminhos condutores formados pelos NTCs na matriz cimentícia devem estar preservados, portanto, a amplitude desse carregamento mecânico deve estar dentro da fase elástica do

compósito, o que garante a reversibilidade da medida, ou seja, a capacidade do sensor em variar sua resistividade elétrica sob variação de carga mecânica compressiva e retornar ao seu estado inicial sempre que não houver mais compressão. A quebra desses caminhos condutores ocasionada por fissuras levará a mudanças no comportamento piezoresistivo, um prejuízo detectável na análise de piezoresposta, podendo assim detectar mudanças físicas no compósito. O método também permite a detecção de excesso de carregamento na estrutura, em fase anterior aos danos (fissuras), por meio desse sensoriamento. (CAMACHO-BALLESTA; ZORNOZA; GARCÉS, 2016; COSOLI et al., 2020; DONG et al., 2020; DOWNEY et al., 2018; GARCIA-MACIAS et al., 2017; MEONI et al., 2018; RAO; SASMAL, 2020; SAAFI et al., 2013; SARWARY et al., 2019; SASMAL; RAVIVARMAN; SINDU, 2017; WANG; ZHAO; ZHAO, 2020; YOO; KIM; LEE, 2018; YOO; YOU; LEE, 2017).

Recentes pesquisas utilizaram nanotubos de carbono (NTCs) para a confecção de compósitos cimentícios inteligentes (sensores) pela adição de NTCs induzir a uma diminuição na resistividade elétrica, além de uma perceptível resposta piezoresistiva. Esses sensores de deformação piezoresistiva de NTCs servem como uma boa alternativa para o desenvolvimento de novos sensores devido às suas excelentes propriedades elétricas, podendo ser incorporados em materiais estruturais e operarem como sensores multidirecionais e multifuncionais com alta resolução de deformação em nanoescala, ao contrário dos sensores tradicionais (sensores de metal e semicondutores) (OBITAYO; LIU, 2012).

Esse comportamento demonstra o potencial do uso de NTCs como sensores de deformação para estruturas civis, tais como estradas, diques e pontes para avaliação do controle de vibração estrutural. Nestas estruturas, o uso de sensores de tensão permite monitorar a localização, velocidade e até mesmo a massa de veículos já que as cargas dos veículos podem variar a resistividade elétrica do pavimento composto com NTC. Desse modo, por meio de dados da variação da resistência elétrica obtidos através de sistemas de comunicação em tempo real, é possível prever a carga passante (HAN, BAOGUO; YU, XUN; KWON, 2009; YU; KWON, 2009)

Diante do exposto, no presente trabalho foram confeccionadas pastas de cimento com adição de 0,0%, 0,05%, 0,1% e 0,5% de NTCs e argamassas de

cimento com adição de 0,0%, 0,1%, 0,5% e 1% de NTCs pré-dispersos em meio de isopropanol a fim de analisar suas propriedades piezoresistivas.

1.1 PERGUNTA DE PESQUISA

O presente trabalho visa responder a seguinte pergunta: de que forma pode-se alcançar o aprimoramento da resposta piezoresistiva de sensores cimentícios com adição de NTCs pré-dispersos nas partículas de cimento, por meio da escolha do eletrodo utilizado, do teor de água dos compósitos, da frequência elétrica e da amplitude de carga aplicada?

1.2 OBJETIVOS

Nesta seção serão especificados o objetivo geral e os objetivos específicos que regem a presente pesquisa.

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral da pesquisa é alcançar uma relação estável entre as variações da carga mecânica aplicada e da resistividade elétrica medida, sendo esta última reversível, a fim de alcançar um comportamento piezoresistivo aprimorado das pastas de cimento e argamassas com diferentes teores de adições de NTCs pré-dispersos nas partículas de cimento.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

1. Identificar as condições ideais (condições de secagem, tipo de eletrodo, frequência elétrica aplicada e amplitude dos ciclos de carga e descarga) para um aprimoramento na piezoresposta.

2. Caracterizar os compósitos por meio de ensaios mecânicos (resistência à compressão e módulo de elasticidade), físicos (densidade aparente) e elétricos (medição de resistência elétrica).

3. Avaliar o comportamento piezoresistivo dos traços em diferentes amplitudes de carga e descarga (determinadas no objetivo 1), como também, além da ruptura da amostra, analisando o comportamento piezoresistivo durante a abertura contínua de trincas.

4. Avaliar a influência da saturação de água das amostras por meio de medições de piezoresposta em diferentes graus de saturação do compósito.

5. Identificar, dentre os teores avaliados, o teor de NTCs de cada compósito que apresenta o melhor comportamento piezoresistivo durante os ciclos.

1.3 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

A manutenção programada da estrutura de concreto é de extrema importância para a manutenção da vida útil estrutural, podendo tornar esse material eterno (HELENE et al., 1992). Buscar a durabilidade das estruturas de concreto traz como benefícios, segundo Andrade, Medeiros e Helene (2011):

(i) Auxílio na previsão do comportamento do concreto em longo prazo;

(ii) Prevenção de mecanismos de degradação estrutural precocemente;

(iii) Contribuir para a economia, sustentabilidade e durabilidade das estruturas, por meio de um bom gerenciamento de custos, técnica, recursos humanos e respeito ao meio ambiente.

A carência de manutenção e acompanhamento da estrutura aliada às técnicas duvidosas na construção leva a gastos sem justificativas e evitáveis. O gasto com a recuperação de estruturas vem crescendo, chegando a corresponder a 50% do total de gastos com a construção em diversos países, ou superando esse valor, como no caso da Itália (UEDA; TAKEWAKA, 2007). Essa realidade mostra a importância de manutenções programadas que podem ser realizadas com o auxílio do sensoriamento estrutural.

O sensoriamento estrutural tradicional possui algumas desvantagens, como: há a incerteza quanto às propriedades da ligação entre a superfície de uma estrutura e o sensor conectado a ela; é difícil de escalar para estruturas de grande escala devido a problemas de gerenciamento; e é necessário prever com precisão a zona mais fraca onde se espera que ocorra a falha, já que o sensor precisa estar localizado próximo a ela pelo fato de serem pequenos e descontínuos. Para superar essas limitações, vários pesquisadores trabalharam para desenvolver compósitos de cimento autossensíveis com materiais condutores com base nas propriedades piezoresistivas. (D’ALESSANDRO et al., 2016; KIM et al., 2016, 2017; PISELLO et al., 2017; SUN et al., 2017; WEN; CHUNG, 2001a; YOU et al., 2017)

Os sensores à base de cimento possuem boa homogeneidade, grande durabilidade e capacidade embutida em grande escala distribuída em estruturas de concreto (HAN et al., 2015). Quanto à utilização de NTCs para a confecção de sensores, esses nanomateriais são capazes de sustentar cargas mecânicas externas e fornecer sinais elétricos de acordo com seu status de deformação mecânica. Desse modo, compósitos com adição de NTCs podem ser utilizados para monitorar espontaneamente uma estrutura (TAHERI, 2019; TAO et al., 2019). Recentes pesquisas comprovaram a eficiência de compósitos cimentícios inteligentes preenchidos com NTCs com base em suas propriedades piezoresistivas. (ANDRAWES; CHAN, 2012; CAMACHO-BALLESTA; ZORNOZA; GARCÉS, 2016; COPPOLA; BUOSO; CORAZZA, 2011b; D'ALESSANDRO et al., 2016; HAN et al., 2011, 2012; JEEVANAGOUDAR et al., 2017; JIN-LU et al., 2018; KIM; PARK; LEE, 2014; KONSTA-GDOUTOS; AZA, 2014; NAEEM et al., 2017; OBITAYO; LIU, 2012; QIAO et al., 2016; SASMAL; RAVIVARMAN; SINDU, 2017; SUN et al., 2013a; YOO; YOU; LEE, 2018; YU; KWON, 2009)

Diante dos resultados de recentes pesquisas que sugerem a utilização de NTCs para a produção de sensores cimentícios e da importância do monitoramento estrutural, no presente estudo foram confeccionadas pastas e argamassas de cimento inteligentes por suas propriedades piezoresistivas por meio da incorporação de NTCs, o que possibilita o sensoriamento estrutural durante a vida útil da estrutura, levando aos benefícios citados no início dessa seção.

A pesquisa apresenta metodologia inédita em relação à análise das propriedades piezoresistivas de compósitos cimentícios utilizando a dispersão dos NTCs em meio de isopropanol.

1.4 RESTRIÇÕES E LIMITAÇÕES DA PESQUISA

O trabalho se restringe à análise do caráter piezoresistivo de pastas e argamassas de cimento nanoestruturadas. Portanto, o foco está na sensibilidade à piezoresposta do sensor cimentício. O estudo está direcionado ao material, o sensor cimentício com adição de NTC, e não à estrutura a ser monitorada.

A piezoresposta foi analisada sob carga compressiva. As medições foram estáticas, de ponto a ponto.

Os NTCs utilizados foram de paredes múltiplas (NTCPMs), possuindo o comprimento entre 10 μm e 30 nm, diâmetro de 5 nm a 30 nm, sintetizados por deposição química em fase vapor (CVD) e pureza maior que 95%.

1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está organizado em sete capítulos divididos em introdução, revisão teórica, metodologia, resultados esperados, cronograma, referências bibliográficas e anexos, conforme detalhado abaixo:

Capítulo 1: consiste na contextualização do tema, pergunta de pesquisa, objetivos do trabalho, justificativa e relevância da pesquisa, limitações e restrições da pesquisa e estrutura do trabalho.

Capítulo 2: consiste na revisão teórica do trabalho. Apresenta sobre os nanotubos de carbono e a piezoresistividade; apresenta parâmetros a serem observados durante o ensaio de piezoresposta com base em recentes pesquisas e, por meio deles, o que foi definido para a realização da presente pesquisa.

Capítulo 3: consiste na apresentação do método de abordagem desta pesquisa e métodos de procedimento (materiais e métodos). Os métodos estão divididos em 2 partes, Ensaios Preliminares e Ensaios. Foi demonstrada a metodologia que foi seguida em cada parte.

Capítulo 4: consiste na discussão dos resultados das análises realizadas.

Capítulo 5: consiste nas conclusões do estudo.

Capítulo 6: apresenta a bibliografia utilizada para a realização deste estudo.

Capítulo 7: consiste no Apêndice da pesquisa.

2 REVISÃO TEÓRICA

Neste capítulo é apresentada uma explanação sobre os principais conceitos e técnicas necessários para o entendimento do estudo realizado.

2.1 NANOTUBOS DE CARBONO (NTCS)

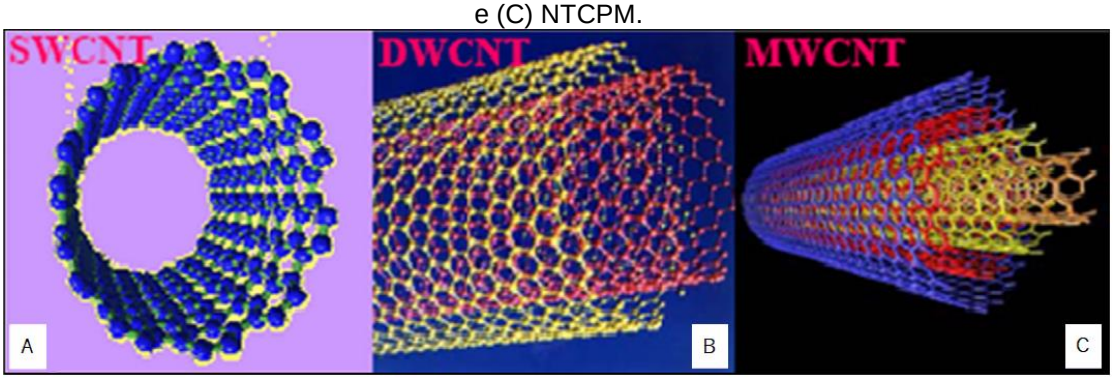
A seguir, será apresentado a estrutura, algumas propriedades e o que mais importa ao se falar de NTCs em compósitos cimentícios, a sua dispersão.

2.1.1 Estrutura

Iijima (1991) descreveu a existência de moléculas de carbono com propriedades especiais, os nanotubos de carbono, sendo uma das principais descobertas em relação ao carbono. Eles representam, juntamente com os fulerenos, a terceira forma cristalina alotrópica do carbono. Esses nanomateriais são compostos por folhas de grafeno concêntricas com dimensão manométrica e estrutura oca. A parede dos NTCs pode ser composta por uma ou várias camadas de folha de grafeno, assim, é possível discriminar esses materiais em nanotubos de carbono de parede única (NTCPU) formados pelo enrolamento de uma única folha de grafeno, e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs), formados pelo enrolamento de duas ou mais folhas de grafeno. No caso do enrolamento de duas folhas de grafeno, são discriminados como nanotubos de carbono de parede dupla (NTCPDs). Os NTCs podem se apresentar isolados ou na forma de feixes, sendo a última forma a mais frequentemente encontrada. Tanto os NTCPUs quanto os NTCPMs são tampados nas duas extremidades dos tubos por um arranjo hemisférico de redes de carbono, similar a uma metade de fulereno (C60), distorcidos pela folha de grafeno (CIRILLO et al., 2014; KHARISSOVA; KHARISOV, 2014).

O espaçamento entre camadas dos NTCPDs varia de 0,34 nm a 0,41 nm. O espaçamento entre camadas nos NTCPMs é de 0,333 nm. O diâmetro externo dos NTCPMs começa a partir de 2,5 nm, enquanto que para os NTCPUs esse valor varia de 0,6 a 2,4 nm. Os diferentes invólucros dos NTCPMs interagem através da interação Van der Waals (na ausência de defeitos estruturais), enquanto os NTCPUs podem formar feixes nos quais o acoplamento intertubo também é determinado pela interação de Van der Waals (KHARISSOVA; KHARISOV, 2014). A Figura 1 demonstra os três tipos de NTCs apresentados no texto.

Figura 1 - Diagramas esquemáticos mostrando diferentes tipos de NTCs: (A) NTCPU, (B) NTCPD e (C) NTCPM.



Fonte: Adaptado de Aqel et al. (2012)

O NTC pode ser semicondutor ou metálico, dependendo de seu diâmetro e quiralidade. Desse modo, os tipos de NTCs possuem propriedades elétricas diferentes: o NTCPU pode ser semicondutor ou metálico, enquanto o NTCPM é apenas semicondutor (KOSTARELOS; PRATO; BIANCO, 2006).

Ao se comparar os NTCPUs e os NTCPMs, pode-se concluir que o primeiro possui uma parede mais bem definida, enquanto que os de paredes múltiplas são mais propensos a ter defeitos estruturais. Entretanto, os NTCPMs possuem maior rigidez estrutural, principalmente na compressão, devido a sua estrutura em multiescala. Como também, a síntese em larga escala dos NTCPMs pode ser facilmente alcançada executando vários métodos avançados de deposição de vapor químico, o que lhe garante maior facilidade no processamento, contribuindo para um valor final mais comercial comparado aos dos NTCPUs. Outra vantagem, condicionada à última citada, é que os NTCPMs estão mais disponíveis no mercado (BANDOW et al., 2002; RASHAD, 2017; ZHANG; ZHANG; ZHANG, 2011).

A aplicação de NTCs é geralmente de acordo com sua estrutura (número de paredes, diâmetro, comprimento, ângulo quiral etc.), o que lhes confere propriedades específicas. Pesquisas vêm utilizando os NTCs como filmes condutores, células solares, células de combustível, sensores, displays, supercapacitores, transistores, memórias, membranas e filtros de separação, sistemas de purificação, dentre outras aplicações (ANNU et al., 2017).

A síntese dos NTCs, primeiramente, era em sua maior parte utilizando técnicas de preparação de alta temperatura, como descarga por arco ou ablação a laser. Entretanto, atualmente a técnica mais empregada é a deposição química

de vapor em temperatura baixa (CVD), que utiliza temperaturas menores que 800°C, podendo ser controlado com precisão diversos aspectos como orientação, alinhamento, comprimento, diâmetro, pureza e densidade dos NTCs. Além disso, outro fator que torna essa técnica atraente é a capacidade de sintetizar NTCs em substratos padronizados, sendo adequada para a fabricação de dispositivos eletrônicos, sensores, emissores de campo, dentre outras aplicações. A CVD é uma técnica que possui um simples processo para a produção de grandes áreas de NTCs longos, altamente ordenados e isolados (DELZEIT et al., 2001; HE et al., 2010; MEYYAPPAN et al., 2003).

Qualquer que seja o método de preparação de NTCs, estes são produzidos com impurezas cujo tipo e quantidade dependem da técnica utilizada. Essas impurezas interferem na maioria das propriedades desejadas desses nanomateriais e causam um sério impedimento na caracterização e aplicações detalhadas (PRASEK et al., 2011).

2.1.2 Propriedades dos NTCs

As excelentes propriedades elétricas, mecânicas, ópticas e térmicas dos NTCs fazem com que eles sejam utilizados em vários campos, incluindo químicos, elétricos e mecânicos. Com a diversidade de sua estrutura, essas características podem ser alcançadas em uma gama extremamente ampla de condições (YUMURA, 2003).

Pelo fato dos NTCs apresentarem ligação carbono-carbono do tipo sp2, possuem uma elevada rigidez e resistência axial. Os NTCs possuem módulo de Young de 1 GPa a 1,8 TPa (1800 GPa), que varia em decorrência do método utilizado em sua síntese, ou seja, sua quiralidade e percentual de defeitos. O alongamento até a ruptura desses nanomateriais é de 20% a 30%, o que o leva a ter uma resistência à tração maior que 100 GPa, a mais alta conhecida. Para efeito de comparação, o módulo de Young de um aço de alta resistência é de cerca de 200 GPa, e a resistência à tração é de 1 a 2 GPa (SIDDIQUE; MEHTA, 2014).

Além da alta resistência mecânica e elasticidade, o NTC tem relação de aspecto (razão entre comprimento e diâmetro) alta, com valores geralmente superiores a 1000:1 e atingindo até 2.500.000:1. As proporção de aspecto dos

NTCs significa que eles podem ser distribuídos em uma escala muito mais fina que as fibras de reforço comumente usadas (MAKAR; MARGESON; LUH, 2005).

As excepcionais propriedades elétricas dos NTCs, de grande importância para o presente estudo, se devem ao fato de que sua característica unidimensional está intimamente relacionada ao confinamento quântico de elétrons ao longo do eixo normal do tubo. Desse modo, devido à alta proporção de aspecto, os elétrons são obrigados a se propagarem apenas ao longo do eixo do tubo, o que significa que os elétrons no interior do tubo não se espalham facilmente, sendo responsável por sua resistividade elétrica extremamente baixa (YAMABE; FUKUI; TANAKA, 1999). Outro fator que justifica a baixa resistividade elétrica dos NTCs é a sua densidade de corrente, a mais alta de qualquer material conhecido, com o valor de 109 A/cm2 (WEI; VAJTAI; AJAYAN, 2001).

Em relação à interferência dessas propriedades nos compósitos nanoestruturados, diversos autores constataram a melhoria na microestrutura de compósitos cimentícios devido à adição de NTCs. A causa avaliada para tal melhoria é o crescimento de produtos de hidratação em torno dos NTCs que leva a uma diminuição dos poros na matriz, o que causa uma boa interação entre os nanotubos e a matriz de cimento, afetando positivamente o desempenho das estruturas em termos de durabilidade. Essa qualidade está intrinsicamente ligada à melhoria das propriedades mecânicas desses nanocompósitos, como aumento da resistência à compressão e à tração. (CHAIPANICH et al., 2010; MAKAR; CHAN, 2009; ROCHA et al., 2019; SIDDIQUE; MEHTA, 2014; SOBOLEV et al., 2008).

2.1.3 Funcionalização e dispersão de NTCs

Os NTCs formam aglomerados e feixes quando emergidos em soluções ou nos fins que são aplicados, principalmente em soluções altamente polares, devido às ligações de *Van der Walls* presentes entre eles. A alta área superficial dos NTCs faz com que a ligação de Van der Waals aumente. Esse comportamento é um ponto de atenção no preparo de amostras nanoestruturadas e o gargalo que limita a escalabilidade de compósitos com adição de NTCs. Uma eficiente dispersão pode garantir o ancoramento entre os NTCs e a matriz cimentícia devido ao aumento da área de contato interfacial, além de criar uma rede

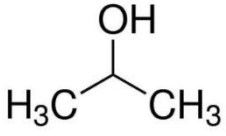
eletricamente condutora através dos NTCs (COPPOLA; BUOSO; CORAZZA, 2011a). O efeito de aglomeração do NTC causa descontinuidade entre os tubos, podendo levar a um prejuízo no desempenho elétrico e térmico dos compósitos cimentícios nanoestruturados (BHARJ, 2015).

Portanto, a fim de garantir as propriedades dos NTCs nos meios em que são inseridos, ao dispersa-los em um solvente polar é necessária a modificação de sua superfície. Desse modo, é imprescindível técnicas de dispersão efetivas dos NTCs. Como métodos de dispersão, podem ser citados métodos físicos, como a ultrassonificação, a agitação mecânica ou magnética, a utilização de moinho de bolas; e métodos químicos, como a funcionalização (ácido sulfúrico (H2SO4), ácido nítrico (HNO3)), adição de surfactantes, dispersão em solventes orgânicos como etanol, hexano ou álcool isopropílico (isopropanol), dentre outros métodos (KHARISSOVA, O. V., & KHARISOV, 2017).

2.1.4 Dispersão em meio de isopropanol

Os NTCs são formados por ligações covalentes saturadas entre os átomos de carbono, o que dificulta a interação com outros materiais pela estabilidade desse tipo de ligação. No caso da dispersão em meio de isopropanol, sugerida em estudos (MAKAR; MARGESON; LUH, 2005; MAKAR; CHAN, 2009), o grupo O-H presente na molécula de isopropanol (Figura 2) contribui para o aumento da polaridade da molécula. Desse modo, o isopropanol possui uma parte apolar (cadeia carbônica) e uma parte polar (grupo O-H). Devido a isso, os NTCs se dispersam com maior facilidade em isopropanol do que na água, por exemplo (PERUZZO; DO CANTO, 2006). Outro fator benéfico, é que esse método de pré-dispersão ocorre em um meio isento de água, ou seja, um meio que não hidratará as partículas de cimento.

Figura 2 - Representação da molécula de isopropanol



Makar, Margeson e Luh (2005) foram pioneiros na pré-dispersão de NTCPUs nas partículas de cimento em meio de isopropanol, utilizando ultrassonificação e agitação mecânica. Por meio desse método de dispersão, foi possível atingir uma

eficiente dispersão dos NTCs, representada pelos bons resultados na microestrutura decorrente das ótimas propriedades mecânicas desses nanocompósitos. Na pesquisa foi identificada a capacidade dos NTCs de agirem como ponte de transferência de tensões na matriz, levando a menores larguras de fissuras, devido à alta resistência, elasticidade e proporção de aspecto. Como resultado dessas propriedades, os reforços com NTCs produzem compósitos significativamente mais fortes e mais resistentes mecanicamente que os materiais de reforço tradicionais (MAKAR; MARGESON; LUH, 2005).

Em pesquisa posterior, Makar e Chan (2009) chegaram à conclusão que a combinação de reações de hidratação aceleradas, aumento da produção de $Ca(OH)_2$ e formação de produtos de hidratação em torno dos NTCPUs indicam que o composto com NTCs é capaz de nuclear as reações de hidratação, possivelmente por efeitos de polarização ou adsorção, validando a dispersão em isopropanol. Os NTCs dispersos na matriz de cimento atuam como locais de nucleação para a formação de C-S-H, responsável pela resistência mecânica e durabilidade das pastas de cimento, sugerindo uma boa interação entre a matriz de cimento e os NTCs. Essas pesquisas, portanto, demonstraram a possibilidade de uma eficiente dispersão dos NTCs por meio da pré-dispersão em meio de isopropanol.

Em pesquisa mais recente, Rocha e Ludvig (2018) avaliaram a influência da pré-dispersão de NTCPMs em isopropanol nas partículas de cimento em pastas cimentícias. Foram experimentados teores de 0%, 0,05% e 0,10% de NTCs em relação à massa de cimento não funcionalizados, pré-dispersos em meio à isopropanol, submetidos à ultrassonificação por 2 horas. Como resultado, a incorporação de 0,05% de NTCs alcançou ganhos de aproximadamente 50% nas resistências à compressão e resistência a tração por compressão diametral. Portanto, mesmo sem a funcionalização covalente e a presença de surfactantes, foram alcançados bons resultados mecânicos, o que comprova a qualidade da dispersão em isopropanol.

2.2 PIEZORESISTIVIDADE DOS COMPÓSITOS DE CIMENTO E NANOTUBOS DE CARBONO

Compósitos cimentícios piezoresistivos vem sendo estudados em recentes pesquisas visando o sensoriamento de estruturas civis. Esses sensores são compostos por cargas condutoras que, à medida que são deformados mecanicamente, o contato entre os enchimentos condutores e a matriz cimentícia é afetado, levando a mudanças na resistividade elétrica dos sensores. (ZHONG et al., 2018).

Portanto, a tensão mecânica aplicada no corpo gera uma deformação nele que leva à aproximação ou distanciamento das cargas condutoras, levando a uma mudança fracional da resistência elétrica do nanocomposto. Quando a carga mecânica aplicada aumenta, a variação de resistividade elétrica diminui, no caso de piezoresposta positiva, e quando a variação de resistividade aumenta junto ao aumento da carga mecânica aplicada, a piezoresistividade é negativa (WANG; ZHAO; ZHAO, 2020).

A mudança fracional de resistência elétrica é definida por:

$$\frac{\Delta R}{R_0} \equiv \frac{R_X - R_0}{R_0} \text{ ,} \tag{1}$$

em que “R_0” é a resistência inicial do sensor (compósito cimentício) e “Rx” é a resistência do sensor durante o carregamento, em ohm (Ω).

Quando se trata da amostra, trata-se da mudança fracional de resistividade elétrica (FCR), expressa por:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} \equiv \frac{\rho_X - \rho_0}{\rho_0} \text{ ,} \tag{2}$$

A resistividade elétrica é expressa por:

$$\rho = \frac{AR}{l}, \tag{3}$$

onde "ρ” é a resistividade elétrica, uma medida adimensional, “A” é a área da seção transversal da amostra (cm^2), “l” é a distância entre os eletrodos internos (cm) e “R” é a resistência elétrica (Ω) (SASMAL; RAVIVARMAN; SINDU, 2017).

A tensão aplicada é definida por:

$$\sigma = \frac{F}{A} \text{ ,} \tag{4}$$

onde “σ” é a tensão mecânica aplicada em Pascal (Pa), “F” a carga aplicada em Newton (N) e “A” a área em metros quadrados (m^2).

Uma das medidas de sensibilidade à piezoresposta é o fator de calibre (FC). Esse fator compreende a razão entre a FCR e a deformação longitudinal do corpo de prova (ε) comentada anteriormente, que é positiva na compressão. Quanto maior o fator de calibre, maior a sensibilidade do compósito à piezoresposta. Para analisar o fator de calibre, que está intimamente relacionado à sensibilidade do sensor, é adotada a seguinte equação (CAMACHO-BALLESTA; ZORNOZA; GARCÉS, 2016; NAEEM et al., 2017; SASMAL; RAVIVARMAN; SINDU, 2017; YOO; YOU; LEE, 2018).

$$\mathrm{FC} = \frac{\Delta\rho/\rho}{\varepsilon} \tag{5}$$

Os sensores piezoresistivos, dentre os sensores de pressão (sensor de transistor, sensor capacitivo e sensor piezoelétrico), recebem grande atenção devido ao design simples do dispositivo, mecanismo conveniente de leitura e excelente desempenho de detecção de carga aplicada.

O desenvolvimento de materiais piezoresistivos com boa sensibilidade, tolerância à deformação, reprodutibilidade, capacidade de recuperação e processabilidade é indispensável para aplicações como monitoramento de saúde, detecção de movimento humano, robótica e monitoramento estrutural para detectar a deformação aplicada ou estado de dano (KUMAR; GUPTA; VARADARAJAN, 2019).

A propriedade piezoresistiva dos compósitos com NTCs está intrinsicamente ligada à ótima condutividade elétrica desses nanomateriais. A condutividade elétrica desses compósitos se deve ao salto de elétrons (intratubo ou tubo-tubo) e das redes condutoras, do ponto de vista físico. As redes condutoras estão intimamente relacionadas ao limiar de percolação, que se refere ao teor de NTCs em que as fibras adjacentes se tocam, levando a um caminho condutor e um aumento na condutividade elétrica. Quando o teor está abaixo desse limiar, ocorre apenas a transferência de elétrons intratubo ou tubo-tubo, devido a maior distância entre os NTCs. Ao atingir o limiar, os dois mecanismos ocorrem simultaneamente (salto de elétrons e redes condutoras) por toda a matriz, com o predomínio das redes condutoras. O auto-sensoriamento dos compósitos se dá por meio da alteração nesses mecanismos devido às deformações mecânicas (alongamento ou compressão). A capacidade de detecção de deformação de

compósitos reforçados com NTCs é atribuída às alterações induzidas por deformação dos mecanismos físicos que são responsáveis pela condutividade geral, como: (i) expansão do volume e consequente alteração na fração do volume de carga, (ii) reorientação da carga e, portanto, alterações no limiar de percolação e, finalmente, (iii) mudanças na resistência do tunelamento através da variação das propriedades interpartículas (GARCIA-MACIAS et al., 2017; PARVEEN et al., 2015)

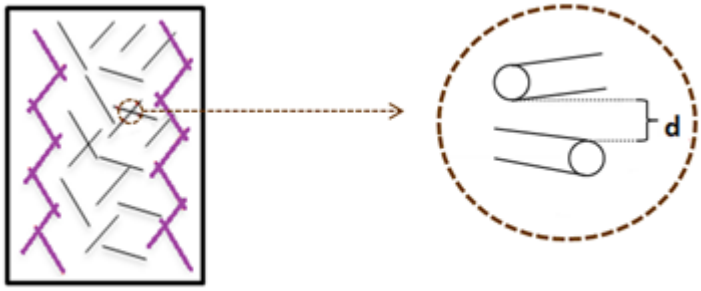
Portanto, a fim de entender a mudança na condução elétrica por meio da deformação mecânica, devem ser considerados esses mecanismos físicos em conjunto, discorridos nos parágrafos seguintes.

Devido à elevada rigidez dos NTCs em comparação com a matriz cimentícia, a deformação é sustentada pela matriz. Desse modo, a expansão o volume final está relacionado à deformação da matriz, já que a deformação dos NTCs é insignificante. Juntamente à expansão do volume da matriz (tensão mecânica de tração), ocorre a reorientação dos NTCs ao longo da direção do alongamento. Anterior ao alongamento, os NTCs são considerados distribuídos uniformemente na matriz cimentícia, após a deformação eles tendem a se alinhar na direção do alongamento(GARCIA-MACIAS et al., 2018).

Ao se alinharem, a aleatoriedade dos NTCs na matriz diminui junto à probabilidade de formação de caminhos condutores. Como consequência, há um incremento no limar de percolação. Portanto, diante da deformação externa, ocorre a separação das cargas e, por consequência, ocorrerá somente o mecanismo de salto de elétrons. Sendo assim, a eficiência da condução elétrica diminui. Como mostrado anteriormente, as deformações são sustentadas pela matriz cimentícia, portanto, as deformações mecânicas afetam principalmente a distância entre partículas e a altura da barreira potencial. Em deformações relativamente baixas ($<10^4$), alguns estudos da literatura assumem que a distância entre partículas (valor d, segundo Figura 3) e a altura da barreira potencial variam linearmente com a deformação. Essas alterações ocorrem entre os NTCs em escala nanométrica por meio de interações interatômicas e o efeito na macroescala necessita de mais estudos que ainda são insuficientes (FENG; JIANG, 2014).

A Figura 3 demonstra um Elemento de Volume Representativo (RVE) que consiste em uma matriz cimentícia com um número suficiente de cargas. O caminho de percolação (rede condutora em amarelo na Figura) e o salto de elétrons estão representados na figura. O efeito do tunelamento quântico, através do qual os elétrons podem migrar entre cargas não conectadas próximas, associado ao mecanismo de salto de elétrons é explicado por meio de interfaces condutoras ao redor dos NTCs. O aparecimento de deformações externas provoca alterações nos dois mecanismos e, portanto, alterações na condutividade geral, justificando o efeito piezoresistivo (GARCIA-MACIAS et al., 2018).

Figura 3 - (A) o caminho roxo representa um caminho de percolação, criando uma malha condutiva. (B) a distância "d" entre dois CNTs através da qual ocorre o salto de elétrons.



Na Figura 3, a distância "d" se refere à distância média entre os NTCs sem contatos elétricos. A distância para efeitos de tunelamento, ou seja, a máxima separação possível entre dois NTCs dentro da matriz cimentícia que permite o tunelamento de elétrons é de 0,5 nm (WEN; CHUNG, 2001b).

Quando se trata de sensores, existem conceitos importantes que devem ser considerados durante a sua caracterização: a sensibilidade, a repetibilidade, a reprodutibilidade, a precisão e a reversibilidade. Trazendo esses conceitos para os sensores piezoresistivos, a sensibilidade está relacionada ao quanto a resistividade elétrica varia de acordo com a deformação mecânica sentida pelo material, quanto mais ela aumenta ou diminui, mais sensível é o sensor. A repetibilidade está associada à capacidade do sensor de repetir os mesmos resultados diversas vezes sucessíveis sob o mesmo método e condições. A reprodutibilidade está relacionada a essa capacidade de repetir os mesmos resultados sob o mesmo método e condições, entretanto, em um maior intervalo de tempo, ou por instrumentos, operadores, e laboratórios diferentes. A precisão é o desvio padrão, variância ou coeficiente de variação de valores medidos no

sensor repetidas vezes, sob as mesmas condições, sendo uma medida da repetibilidade. Observa-se, portanto, que a repetibilidade, reprodutibilidade e precisão se conectam por estarem associados a medidas de dispersão. A reversibilidade é a constância e padronização da variação da resistividade elétrica de acordo com a variação de carga mecânica aplicada, portanto, em uma determinada faixa de variação de carga mecânica, a resistividade elétrica deve sempre variar o mesmo valor, retornando ao valor inicial após cessar a aplicação de carga mecânica (NAIME et al., 2014; STEFFENS, 2012).

2.3 PESQUISAS RECENTES

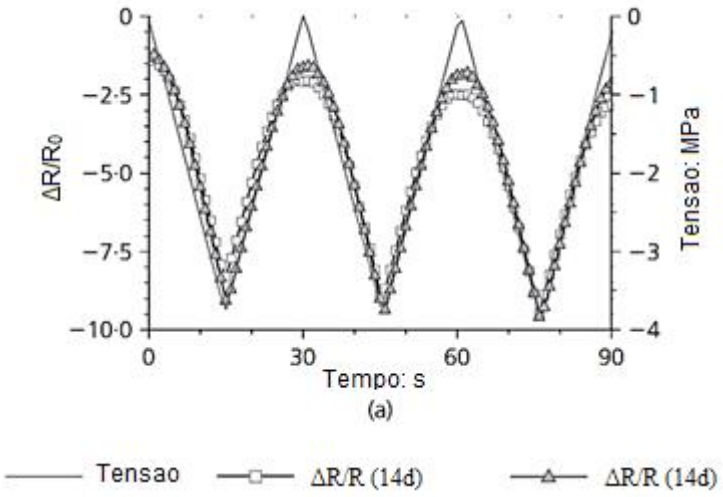
Nessa seção, estão apresentadas pesquisas recentes que avaliaram o caráter piezoresistivo de compostos cimentícios, como também, parâmetros relacionados ao ensaio de piezoresistividade.

2.3.1 Ensaio de piezoresistividade

A resposta piezoresistiva dos sensores resulta da variação na resistência de contato entre os próprios NTCs e entre os NTCs e a matriz de cimento, ambas sob carga aplicada. Quando ocorre uma deformação mecânica, há uma alteração na rede de NTCs que resulta numa variação de resistência elétrica, como explicado na seção anterior. Tomando como exemplo a tensão compressiva, já que na seção anterior foi mais abordada a tensão de tração, durante o carregamento mecânico há uma diminuição da resistividade elétrica e durante a descarga mecânica há o aumento da resistividade elétrica do compósito, como pode ser visto na Figura 4. Isso é atribuído ao fato de que durante o carregamento mecânico os poros e fissuras são fechados, o que facilita o contato físico dos tubos eletricamente condutivos e facilita o fluxo de corrente elétrica. O fenômeno oposto ocorre durante o descarregamento mecânico, o que faz com que a resistividade elétrica da estrutura aumente. Esse comportamento confere "inteligência" ao material. Tomando como base a Figura 4 que demonstra a relação entre a tensão mecânica aplicada e a variação de resistência elétrica, quando a carga mecânica aplicada está dentro da fase elástica do material, a relação entre tensão mecânica e resistência elétrica são reversíveis, ou seja, os picos e vales demonstrados na Figura 4 se mantêm em valores próximos. Dessa

forma, por meio da análise das mudanças nos valores da resistência elétrica, danos poderão ser identificados instantaneamente, pois em uma estrutura que ao ser ensaiada possui boa reversibilidade e após determinado uso começa a apresentar menor reversibilidade, é possível que tenha havido alguma quebra nos caminhos condutores devido a abertura de pequenas fissuras. Por isso a anterior caracterização do compósito para conhecimento de seu comportamento piezoresistivo natural é importante. (YU; KWON, 2009; ANDRAWES; CHAN, 2012; HAN et al., 2011, 2012; SUN et al., 2013a; KIM; PARK; LEE, 2014; KONSTA-GDOUTOS; AZA, 2014; CAMACHO-BALLESTA; ZORNOZA; GARCÉS, 2016; D'ALESSANDRO et al., 2016; QIAO et al., 2016; JEEVANAGOUDAR et al., 2017; NAEEM et al., 2017; SASMAL; RAVIVARMAN; SINDU, 2017; JIN-LU et al., 2018; YOO; YOU; LEE, 2018).

Figura 4 - Testes de detecção de tensão dosagem de 0,05% de NTCs . Teste realizado a uma taxa de carregamento constante de 400 N/ s e uma intensidade de corrente de 1 mA



Fonte: Adaptado de Camacho-Ballesta, Zornoza e Garcés (2016)

As respostas piezoresistivas estáveis dos sensores à base de cimento preenchidos com NTCs resultam das propriedades físicas e químicas únicas dos NTCs (como a resistência mecânica e rigidez ultra elevadas, comportamento elástico e excelente condutividade elétrica) e da extensa rede condutora de distribuição de NTC no compósitos, quando este estiver bem disperso (HAN et al., 2011).

2.3.1.1 Parâmetros que influenciam o ensaio de piezoresistividade

Certos parâmetros alteram as características piezoresistivas do composto cimentício, como a umidade da amostra, o teor, o tipo e a dispersão dos NTCs, o tipo de corrente elétrica no circuito, dentre outros. Estes parâmetros alteram a piezoresposta pela influência na condutividade elétrica. Nesta seção será abordada a interferência de parâmetros relevantes para o presente estudo na resposta piezoresistiva. Será exposto também, ao final da apresentação de cada parâmetro, as técnicas e ponderações baseadas na literatura estudada que foram consideradas no desenvolvimento da pesquisa.

- Dispersão dos NTCs

As características dos NTCs nos meios em que são inseridos estão intrinsicamente ligadas à qualidade da dispersão desses no meio. Existe uma forte dependência entre o comportamento piezoresistivo e a presença de NTCs bem dispersos que formam uma rede condutora eficaz, capaz de identificar a deformação mecânica da matriz cimentícia. Portanto, a escolha do método de dispersão é de grande importância para que os NTCs possam conduzir a eletricidade na matriz de cimento sem interferências, como a presença de aglomerados.

O Quadro 1 demonstra o método de dispersão em pesquisas sobre piezoresistividade em compósitos cimentícios com adição de NTCs.

Quadro 1 - Métodos de dispersão escolhidos por artigos recentes

(continua)

REF	MÉTODO DE DISPERSÃO
(YU; KWON, 2009)	Método 1: **Funcionalização covalente** Método 2: **Surfactante** Sodecil Sulfato de Sódio (SDS)
(HAN et al., 2011)	**Surfactante NaDDBS** (1,4 9 10-2 mol / L de concentração em água) + **agitação magnética** durante 3 min + Adição de NTCs (0,1% da quantidade de cimento)+ **Ultrassonificação** + cimento + **anti-espumante** (0,25% em volume)
(ANDRAWES; CHAN, 2012)	Método 1: **Ultrassonificação** durante 10 min Método 2: **Surfactante** Sulfonato de Alquilbenzeno Linear de Sódio (**LAS**, [1,4 · 10-2 mol / l]) + **agitação magnéticia** durante 10 min + NTCs + **ultrassonificação** durante 2h + **antiespumante, fosfato de tributila (TBP)** (0,5% em volume de cimento)
(TAO; WANG; ZENG, 2020)	cimento +NTCs + **dispersante de melamina** (não foi especificado o método)

(conclusão)

REF	MÉTODO DE DISPERSÃO
(QIN et al., 2019)	Adição do **dispersante (foram testados 6)**+ água + **agitação magnética** por 10 min + NTCs + **agitação magnética** por 10 min + **ultrassonicação** por 30 min
(HAN et al., 2012)	**Superplastificante à base de policarboxilato** (Glenium 3,030 NS) + **agitação magnética** durante 1 min+ adição de NTCs / FNCs + **ultrassonificação** durante 2 h . **Surfactante Polivinilpirrolidona (PVP)** (20% em peso de NTCs) + **ultrassonificação** (potencia de 135 W e freqüência de 40 kHz)
(SUN et al., 2013a)	Adição de **SDBS** + **agitação magnética** + NTCs+ **agitação magnética** durante 10 a 15 min + **ultrassonificação** durante 15mins, 30mins e 45min + **agente anti-espuma, TBP**
(KIM; PARK; LEE, 2014)	**Sílica ativa** , areia triturada e NTCs sob **misturador elétrico manual** durante 6 min + **superplastificante à base policarboxilato** (Glenium 8008)
(KONSTA-GDOUTOS; AZA, 2014)	**Superplastificante à base de policarboxilato** (Glenium 3030) + **ultrassonificação**
(CAMACHO-BALLESTA; ZORNOZA; GARCÉS, 2016)	NTC + **mistura de alto cisalhamento** durante 10 min + **ultrassonificação** durante 5 min + **superplastificante** Sikament-200 R (0, 0.a 2.0% em massa de cimento, para 0, 0 a 0.50% de NTC)) – para ensaios piezoresistivos **SDBS,Triton X-100 (TX-100), policarboxilato (Sika Viscocrete-20 HE), policarboxilato (Glenium ACE 425)** – para ensaios de dispersão
(D'ALESSANDRO et al., 2016)	NTCs (0,1% da massa de cimento) + **dispersante (foram testados 9) + agitação magnética** durante 10 min + **agitação mecânica por 60 min ou ultrassonificação por 30 min** + superplastificante à base de policarboxilato
(QIAO et al., 2016)	NTC +**PVP**(concentração de 0,5%) + **ultrassonificação** por 30 min + agitação mecânica a 800 rph
(NAEEM et al., 2017)	Cimento, **sílica ativa** (10% peso cimento) e NTCs + **superplastificante à base de ácido policarboxílico** (0.05% a, 2.10% para 0% a 0.6% de NTCs)
(JEEVANAGOUDAR et al., 2017)	NTC + **agitação magnética** durante 15-20 min + **ultrassonificação** durante 9 min a 60 ° C
(SASMAL; RAVIVARMAN; SINDU, 2017)	NTCs e **SDS** (NTC/surfactante = 0,005g / ml - surfactante/NTCs = 0.4, 0.5, 0.6 e 0.7) + **agitação magnética** durante 10 min + **ultrassonificação** (tempo - 10,15 e 30 min, amplitude - 30 a 70% e frequência da sonicação foram variados) + **agente anti-espumante, TBP** (0,25 em volume)
(JIN-LU et al., 2018)	Adição de **SDBS** + adição de NTCs + **ultrassosonificação** durante 15 min + **agente anti-espumante**, TBP (0,14% em peso de cimento)
(YOO; YOU; LEE, 2018)	Cimento e **sílica ativa** (0,3% do cimento) + água com **superplastificante** (não especificado) e os nanomateriais + **ultrassonificação** (frequência de 20 kHz)
(PARVANEH; KHIABANI, 2019)	1,4 x 10-2 mol / lit de **NaDDBS** + NTC + água + **ultrassonificação** por 2h
(DONG et al., 2020)	Água + **superplastificante** + **agitação suave** + NTCs + **agitação mecânica** + **ultrassonifição** por 60 min/40 kHz

De acordo com o Quadro 1, observa-se que a escolha pela utilização de dispersantes aliados a um método físico é o método mais utilizado para a dispersão dos NTCs. Em relação à escolha dos surfactantes e plastificantes, há autores, em contraste com o visto na literatura, que não os utilizam, pois alegam que o dispersante pode aderir aos NTCs e afetar a medição da resistência elétrica, sendo utilizada somente a técnica de dispersão direta e ultrassonificação (JEEVANAGOUDAR et al., 2017).

Ao se comparar a dispersão com o uso de surfactantes e a funcionalização de NTCs, foi observado um prejuízo na resposta piezoresistiva do compósito que utilizou surfactante, resultando em alto sinal de ruído, especialmente em baixos níveis de tensão mecânica, enquanto que o tratamento ácido mostrou maior resistência piezoresistiva e maior relação sinal-ruído (YU; KWON, 2009). Entretanto, a utilização de aditivo dispersante para confecção de compósitos cimentícios em larga escala é preferida em relação à funcionalização pela maior aplicabilidade em larga escala.

De acordo com o Quadro 1, observa-se que a utilização de aditivo a base de policarboxilatos foi significativa. A preferência por esse tipo de aditivo se deve ao fato dos policarboxilatos possuírem grupos não polares ativos para dispersar os NTCs que também são apolares, enquanto os grupos polares dispersam cimento e água, criando assim, dispersões estáveis (COLLINS; LAMBERT; DUAN, 2012). Vale ressaltar a preferência em algumas pesquisas em utilizar água destilada. A água destilada evita que íons adicionais e que podem ser prejudiciais para a mistura sejam incorporados. (CAMACHO-BALLESTA; ZORNOZA; GARCÉS, 2016; D'ALESSANDRO et al., 2016; LI et al., 2018; PARVANEH; KHIABANI, 2019; SUN et al., 2013b).

Um dos fatores que afeta a dispersão e, consequentemente, a estabilidade da mudança de resistência elétrica sob carga cíclica, é a relação água/aglomerante (a/a). Uma baixa a/a diminui o efeito da umidade na resistência elétrica, sendo a condutividade elétrica afetada principalmente pelas redes de NTCs e não pela água absorvida nas amostras, o que é ideal. Com um baixo a/a, os NTCs são dispersos como fibras individuais na matriz de cimento, desse modo, o nanocompósito preenchido com NTCs terá maior probabilidade de corresponder continuamente ao carregamento cíclico. Já no caso de um alto a/a, pode ocorrer a

formação de aglomerados de NTCs na matriz de cimento devido a ineficaz dispersão dos NTCs, comum em maiores teores do nanomaterial. Devido a esses aglomerados, o comportamento de retração e recuperação da rede de NTCs não corresponderá à variação da carga, desse modo, a variação da resistência elétrica não será simultânea à variação da carga aplicada, prejudicando o comportamento piezoresistivo (KIM; PARK; LEE, 2014; QIAO et al., 2016).

É importante que a dispersão dos NTCs seja confirmada por meio de algum método. Essa necessidade é devido à interferência positiva de NTCs bem dispersos nas propriedades do compósito cimentício. A análise da dispersão pode ser por meio de uma avaliação indireta da qualidade das dispersões quando não se tem disponível uma análise mais específica para a observação em nanoescala, como o MEV amplamente utilizado. Danoglidis et al. (2016) concluíram que é possível que as medidas de resistividade elétrica e condutividade elétrica forneçam uma boa correlação com o grau de dispersão do nanomaterial na matriz. No estudo, as amostras com NTCs bem dispersos apresentaram resultados consistentes e semelhantes de resistividade elétrica, enquanto os NTCs analisados sem tratamento (não dispersos) apresentaram resultados inconclusivos de resistividade elétrica, o mesmo ocorreu com amostras de nanofibras de carbono (NFCs). Kim, Yoon e Lee (2018), concluíram que um maior espalhamento levou a uma maior resistência elétrica da amostra devido ao aumento de porosidade, o que diminui a conectividade dos compósitos. (COLLINS; LAMBERT; DUAN, 2012; KIM; YOON; LEE, 2018; LI et al., 2017; MANZUR et al., 2014).

Alguns autores relacionaram a consistência de compósitos cimentícios com a dispersão dos NTCs na matriz cimentícia. A relação se resume no seguinte raciocínio: devido à alta área superficial das partículas de NTCs, estes se aglomeram ao redor das partículas de água e esta água vai se prendendo nos aglomerados existentes, não estando livre para conferir a trabalhabilidade do compósito e inibindo a hidratação do cimento. Desse modo, mostra-se possível relacionar a consistência com a existência de aglomerados (KIM; YOON; LEE, 2018; MANZUR et al., 2014). Collins, Lambert e Duan (2012) observaram que nas pastas de cimento sem adição de plastificantes, por exemplo, quanto maior o teor de NTCs, menor a consistência.

Em contrapartida, Konsta-Gdoutos *et al.* (2017) concluíram que um número maior de NTCPMs bem dispersos na mistura absorve uma quantidade maior de plastificante em sua superfície, desse modo, estará disponível menos superplastificante para a dispersão do cimento na matriz, levando a um menor espalhamento do composto. Essa contraposição em relação às pesquisas do parágrafo anterior demonstra a simplicidade de ensaios de consistência frente à complexidade das implicações reológicas quando há a incorporação de nanomateriais e aditivos em compósitos cimentícios, sendo preferível a utilização de outros métodos indiretos para a análise de dispersão dos NTCs.

No presente estudo foi utilizado para a dispersão dos NTCPMs o método de pré-dispersão dos NTCPMs nas partículas de cimento em meio de isopropanol aliado a um método físico, que no caso foi a ultrassonificação e agitação mecânica. Houve também a utilização de aditivo hiperplastificante composto por policarboxilatos a fim de diminuir o teor de água da mistura e auxiliar na hidratação dos grãos de cimento; e a utilização de aditivo estabilizador de hidratação a fim de diminuir a retração característica de compostos cimentícios. O controle de um menor teor de água na moldagem teve como objetivo a redução da interferência negativa da água na dispersão das nanopartículas, como foi visto em pesquisas anteriores.

- Teor de NTCs, tipo de carga aplicada e de compósito

A Tabela 1, a seguir, apresenta de forma sucinta estudos que analisaram compósitos cimentícios com adição de NTCs quanto ao seu comportamento piezoresistivo, todos citados na revisão teórica do presente trabalho. Na tabela está demonstrado: o teor de NTCs, o tipo de compósito do estudo (pasta de cimento, argamassa ou concreto) e a relação água/cimento (a/c); o tipo de carga aplicada; o método de medição da resistência elétrica (2 para o método de dois pontos e 4 para o método de quatro pontos); o tipo de corrente elétrica (CC - corrente contínua ou CA – corrente alternada); o método de cura e de secagem; o tamanho da amostra e as especificações do eletrodo utilizado. A informação “|50-10-40-10-50|”, por exemplo, demnstra que o compósito possui 4 eletrodos, estando os internos distantes entre si a 40 mm e os externos a 60 mm (40+10+10 mm), sendo o tamanho total do compósito a medida de 160 mm (60+50+50 mm).

Na mesma tabela, “A” se refere à argamassa, “PC” à pasta de cimento; “RC” à resistência à compressão; “d” aos dias; a/a se refere ao teor de água/aglomerante; NE às informações não especificadas no trabalho; e AMP à amplitude da carga. Em negrito estão informações que segundo os estudos levaram a melhores resultados, dentre os outros valores.

Tabela 1- Condições para o ensaio de piezoresistividade em pesquisas sobre piezoresistividade em compósitos cimentícios

(continua)

REF	% NTCs; Compósito; A/C	Tipo de Carga	Medição	Corrente	Cura e secagem	Amostra e Eletrodo
(YU; KWON, 2009)	PC : **0,1%** e 0,06% A/C=0,45	Comp. cíclica **/** AMP.: 5,2 Mpa ; **8,6 Mpa**	2	NE	Cura úmida por 20d + 10d em temperatura ambiente	50,8×50,8× 50,8 mm^3
(COPPOLA; BUOSO; CORAZZA, 2011)	PC : 0,1 e 1 % Arg: 0,5 e 1 % A/C = NE × PC: 1% excedeu × Arg : teores insuficientes	Comp. cíclica/ AMP.: até12% RC e até **30% RC**	4	CC	Cura úmida por 7 d + 24h a 40 ± 2 °C	40x40x160 mm^3 Placa de cobre - 50×15×2 mm |50-10-40-10-50|
(ANDRAWES; CHAN, 2012)	PC : Comp. (cubo) : 0,2, **0,3 % NTCs** PC : tração (cilindro): 0,2, **0,3% A/C = 0,45**	**Comp. cíclica /** AMP.: **1379 kPa** Tensão de tração monotônica **/** AMP.: 179 kPa e 255 kPa	2	CC (10V)	27d em sala úmida	12,7x12,7x 25,4 mm^3 Fios de cobre no perímetro + epóxi de prata |0,31-1,91-0,31|
(SUN et al., 2013)	PC : **0,2%** A/C = NE	Comp. cíclica **/** AMP: 20kN	4	NE	22°C; UR= 95% por 24 h + caixa de cura até 3d ou 7d + secagem a vácuo por 24h	50x50x50 mm^3
(KONSTA-GDOUTOS; AZA, 2014)	PC : **0,1** e 0,3% PC : **0,1** e 0,3% CNFs A/C = 0,3	Comp. cíclica **/** AMP.: 2kN	4 / (10V, **20V**, 30V).	CC	Cura úmida por 28d + 3d a 60°C + 3d a 95°C	20x20x80 mm^3 Malha metálica – abertura de 3x3 mm
(CAMACHO-BALLESTA; ZORNOZA; GARCÉS, 2016)	PC : **0,05**; 0,10; 0,25 e 0,50% A/C=0,5	Comp. cíclica **/** AMP**.:**3kN (0,05; 0,10 e 0,20 kN/s), **6kN e 9 kN** (**0,10; 0,20 e 0,40 kN/s**)	4	CC (**0.1 mA, 1mA e 10 mA**)	Cura úmida por 14d e 28d + dessecador à temp ambiente e UR=100%	40x40x160 mm^3 Fios de cobre no perímetro |20-20-80-20-20|
JEEVANAGOUDAR et al., 2017)	Arg : 0,2; **0,4**; 0,6 e 0,8%	Comp. cíclica / AMP.: **20% RC a 1,68 N/mm^2** e 50% RC a 4,2 N/mm^2)	2	NE	Cura úmida por 28d	70,7x70,7x 70,7 mm^3 Placa de cobre - dimensões de 120x10x0,2 mm – |22,85-25-22,85|

(conclusão)

REF	% NTCs; Compósito; A/C	Tipo de Carga	Medi-ção	Cor-rente	Cura e secagem	Amostra e Eletrodo
(SASMAL; RAVIVARMAN; SINDU, 2017)	Arg : **0,5** e 0,9 % A/C = 0,35	Comp. cíclica **/** AMP.: 5 a 25 kN a 40 N/s	4 / (5V, 10V, **15V**).	CC (1A, 3A, **5A**)	Cura úmida por 7d + 60 °C por 3d	40x40x160 mm^3 Eletrodos de cobre - Malha 1,6 mm --- |50-10-40-10-50|
(YOO; YOU; LEE, 2018)	PC : 0,43 % MWCNT90 PC **: 0,43 % MWCNT99** A/C = 0,45	Comp. cíclica (0.333 x *n* kN / s) Tração por comp. diametral (0.03 mm/s)	4	CA (100 kHz)	28 d 23°C; UR=60%.	50x50x 50mm^3 e Ø100 mm x200 mm Placa de cobre - dimensões de 20 x 75mm |5-10-20-10-5|
(PARVANEH; KHIABANI, 2019)	Comp. Estática PC e Conc:**1%** Comp. Cíclica PC e Conc: 0,1; 0,5 e **1%** A/C: 0,45 e **0,6%**	Comp. Estática **/** AMP.: 1.5kN/s Comp cíclica AMP: 6 Mpa em 50 seg	2	CC	20 ° C; UR=100% por 28d	50×50x50 mm^3
(DONG et al., 2020)	PC: 0,1% e **0,2%**	Comp. cíclica / AMP.: 4 Mpa a 0,33 kN/s e 8 Mpa a 0,67 kN/s	2	CC	25 °C UR= 95% por 27d + 2d a 70 °C	50×50x50 mm^3 |10-30-10|

Os NTCs, por apresentarem ótimas propriedades elétricas, quando bem dispersos garantem um aumento da condutividade elétrica do composto cimentício em que ele foi adicionado. A fim de garantir boas propriedades condutivas ao composto é necessária uma dosagem ideal de NTCs. O teor correspondente a essa dosagem é chamado de limiar de percolação, que se caracteriza por uma concentração específica dos NTCs responsável pela criação de uma rede de caminhos condutores, em que próximo a essa concentração pode-se observar que a resistência elétrica mantém-se constante e tem poucas flutuações em relação ao teor de NTCs. Ou seja, acima desse limiar não são apresentadas alterações na condutividade elétrica. Quando esta concentração crítica é alcançada, a maioria ou todas as propriedades do material mostram uma variação. Dentre elas, há uma melhora na capacidade de detecção da deformação mecânica (NASTI et al., 2016; QIAO et al., 2016).

Ao aumentar o teor das nanopartículas, há um aumento do contato direto dos NTCs adjacentes, desse modo, a condução elétrica dará principalmente pelo contato direto dos NTCs, sendo reduzida a condução por tunelamento (SASMAL; RAVIVARMAN; SINDU, 2017). O limiar de percolação irá depender do tipo de compósito, se pasta de cimento, argamassa ou concreto (COPPOLA; BUOSO; CORAZZA, 2011a). O tipo de compósito também é fator influente na piezoresposta. As argamassas e concretos são menos sensíveis a variação de tensão mecânica aplicada, demonstrando menor mudança fracional de resistência elétrica (COPPOLA; BUOSO; CORAZZA, 2011a) e maior sinal de ruído (D'ALESSANDRO et al., 2016).

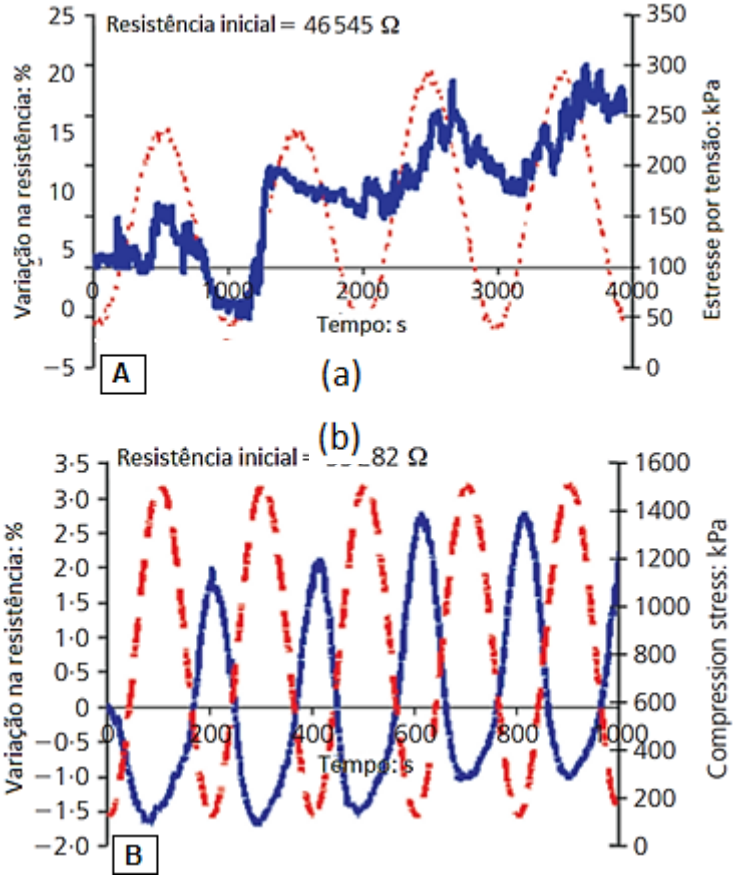
O aumento do teor de NTC também tende a aumentar o fator de calibre pela melhora na resposta piezoresistiva. Como demonstrado no estudo de Naeem et al. (2017), o traço com o maior teor de NTCs (0,6% da massa de cimento) apresentou mudanças acentuadas na resistência elétrica na falha da argamassa em um teste de detecção de trinca de flexão de nanocompósitos com NTCs embutidos em vigas de argamassa reforçadas, independente dos locais de inserção do sensor (NAEEM et al., 2017). A pureza dos NTCs também influencia no fator de calibre, sendo este elevado quanto maior a pureza (YOO; YOU; LEE, 2018).

A intensidade da carga aplicada também é outro parâmetro que influi no fator de calibre. No estudo de Camacho-Ballesta, Zornoza e Garcés (2016), ao variarem o nível de carga durante o ensaio de piezoresistividade, observou que no nível de carga mais baixo (3 kN) foi registrada uma perda de sensibilidade para todas as pastas analisadas, ou seja, foi necessária uma tensão mecânica mínima. Uma vez ultrapassado esse limiar de sensibilidade, os fatores de medida continuam dependendo da carga mecânica aplicada, mas obtêm valores semelhantes. Essa semelhança foi percebida entre os dois valores mais altos de carga aplicada (6 e 9 kN). Essa análise deve ser considerada quando os sensores forem utilizados para monitoramento de tráfego, pois, se a resposta dos materiais for independente da taxa de carregamento, ela será independente da velocidade de passagem do veículo (CAMACHO-BALLESTA; ZORNOZA; GARCÉS, 2016).

A mudança na resistência elétrica depende também do tipo de carga, se de tração ou de compressão. A principal diferença entre tensão de tração e de

compressão, é que na compressão de amostras piezoresistivas o máximo valor de carga aplicada (pico do gráfico) e o valor mínimo de resistência elétrica (vale do gráfico) quase coincidem nos tempos similares analisados, e a variação de resistência elétrica é altamente reversível durante os ciclos de carga e descarga. Obviamente isso ocorre em amostras com NTCs bem dispersos na matriz do compósito. Já na tração a reversibilidade é menor e a coincidência de máxima carga aplicada e mínima resistência elétrica não é próxima (ANDRAWES; CHAN, 2012; NAEEM et al., 2017; YOO; YOU; LEE, 2018). Esse comportamento pode ser visto na Figura 5 em que o primeiro gráfico demonstra um compósito sob tensão de tração e o segundo gráfico um compósito sob tensão de compressão. É perceptível a maior reversibilidade no segundo gráfico.

Figura 5 - Variação da resistência elétrica de pastas de cimento com adição de 0,3% de NTCs sob (a) tensão de tração e (b) tensão de compressão



Fonte: Adaptado de Andrawes e Chan (2012)

A justificativa para esse comportamento distinto, já explicado anteriormente, está no fato de que na compressão o encaixe dos NTCs leva a um caminho elétrico mais condutivo, o que não ocorre sob tensão de tração. Portanto, na

compressão a resposta piezoresistiva é mais evidente, tendo um maior fator de calibre do que sob tensão de tração (YOO; YOU; LEE, 2018).

Vale ressaltar que nem sempre o maior teor de NTCs levará a uma melhor resposta piezoresistiva. Como exemplo, o maior teor de NTCs pode não ser a maior média de variação de resistência elétrica (KONSTA-GDOUTOS; AZA, 2014) ou a maior reversibilidade na análise da sensibilidade (SASMAL; RAVIVARMAN; SINDU, 2017), como também, o pesquisador pode considerar conjuntamente à análise de sensibilidade a avaliação da absorção de água e resistência à compressão (JEEVANAGOUDAR et al., 2017), como outras análises, tendo a amostra final escolhida um teor de NTCs diferente do maior avaliado.

Em casos práticos, o melhor desempenho de piezoresistividade não é o alvo final dos materiais de autodetecção da deformação mecânica aplicada. É importante que o desempenho otimizado seja usado como padrão de avaliação. Isso significa que todos os fatores de influência, incluindo conteúdo de enchimento, propriedades mecânicas, custo e durabilidade devem ser considerados conjuntamente. Além disso, considerando o alto custo do NTC, é necessário manter o teor o mais baixo possível para fabricar um material econômico, mas sem sacrificar as propriedades mecânicas (JEEVANAGOUDAR et al., 2017; QIAO et al., 2016).

De acordo com a literatura, o teor considerado eficiente nas pesquisas recentes para pastas de cimento foi de 0,1% e para as argamassas em torno de 0,5% e 1%. O teor ideal irá depender de vários fatores, sendo o principal o método de dispersão dos NTCs, como dito anteriormente no presente estudo. Outro ponto observado foi que a maioria das pesquisas utilizou pasta de cimento e, algumas outras, argamassa como compósito para avaliação da piezoresistividade e os submeteram sob carga compressiva cíclica. Pôde ser observado que a sensibilidade à piezoresposta foi maior para esses parâmetros citados.

Desse modo, na presente pesquisa as pastas de cimento analisadas possuem teores de 0%, 0,05%, 0,1% e 0,5% da massa de cimento de NTCPMs e os teores das argamassas são com 0%, 0,1%, 0,5% e 1% da massa de cimento de NTCPMs, condizentes com o visto na literatura. As amostras foram submetidas

à carga compressiva cíclica durante o ensaio de piezoresistividade. O comportamento piezoresistivo das amostras diante do aumento contínuo da carga aplicada também foi analisado, estudo sugerido na literatura pesquisada.

- Tipo de corrente elétrica

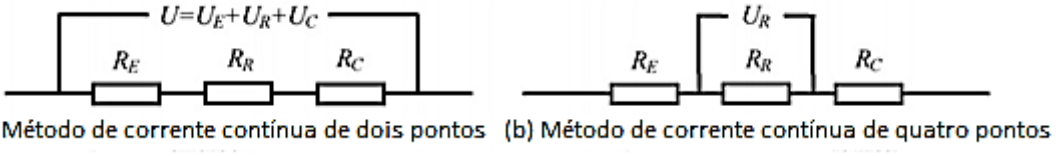
Para a medição da resistência elétrica é necessário conhecer a corrente elétrica aplicada e a tensão elétrica a qual o material está submetido. Existem três resistências elétricas nas amostras: a verdadeira resistência do compósito com adição de NTCs; a resistência do eletrodo e a resistência de contato entre o eletrodo e o compósito. A resistência elétrica do eletrodo é muitas vezes insignificante em comparação com a verdadeira resistência do compósito com adição de NTCs. Portanto, a diferença entre a resistência elétrica verdadeira e a resistência elétrica medida resulta principalmente da resistência elétrica de contato. Quanto maior a resistência elétrica medida, maior a resistência elétrica de contato (HAN, BAOGUO; GUAN; OU, 2007).

Para a medição de resistência elétrica consideram-se dois métodos, o método de quatro pontos e o método de dois pontos. No método de dois pontos, os dois eletrodos são usados para medir a intensidade da corrente elétrica e a diferença de tensão elétrica, enquanto que no método de quatro pontos, os dois eletrodos internos são usados para medir a queda de tensão elétrica e os dois externos a intensidade da corrente de passagem. Foi visto que o método de medição de quatro pontos é capaz de minimizar a resistência de contato. Os maiores coeficientes de variabilidade calculados para amostras com eletrodo colado também indicam que a dispersão da resistência medida é causada pela resistência do contato. (HAN; GUAN; OU, 2007; KONSTA-GDOUTOS; AZA, 2014).

O estudo de Han, Guan e Ou (2007) comparou o método de quatro pontos e o método de dois pontos sob corrente contínua. Concluiu-se que no método de quatro pontos a resistência elétrica é menor. A tensão medida pelo método de dois pontos em corrente contínua (U) inclui a tensão do eletrodo (UE), a tensão da pasta de cimento do estudo (UR) e a tensão de contato (UC). Como a UE pode ser considerada insignificante, a tensão medida pelo método bipolar de corrente contínua inclui principalmente UR e UC. Já a tensão medida pelo método de

quatro eletrodos em corrente contínua inclui apenas UR, como visto no diagrama apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Diagrama de circuito equivalente. (a) variáveis para a medição da corrente pelo método de dois pontos (b) variáveis para a medição da corrente pelo método de quatro pontos



Fonte: Han, Guan e Ou (2007)

Em relação ao espaço entre os eletrodos, em uma amostra de dimensões de 50 mm de comprimento, 40 mm de largura e 30 mm de altura, o espaço entre o polo de corrente e o polo de tensão influencia no aumento da resistividade elétrica do compósito quando inferior a 7,5 mm, não influenciando quando superior a 7,5 mm. Isso indica que o campo elétrico não uniforme próximo ao polo de corrente afeta a tensão medida quando o espaço entre o polo de corrente e o polo de tensão é pequeno (HAN; GUAN; OU, 2007).

Outras questões a serem consideradas em relação aos eletrodos são a dimensão de sua malha e a fração embutida na amostra. Foi observado pelos autores que esses dois parâmetros não influenciam na resistividade da amostra. No caso da fração embutida, foram analisadas a fração 30%, 60% e 100% de penetração do eletrodo em relação à área da seção (HAN; GUAN; OU, 2007).

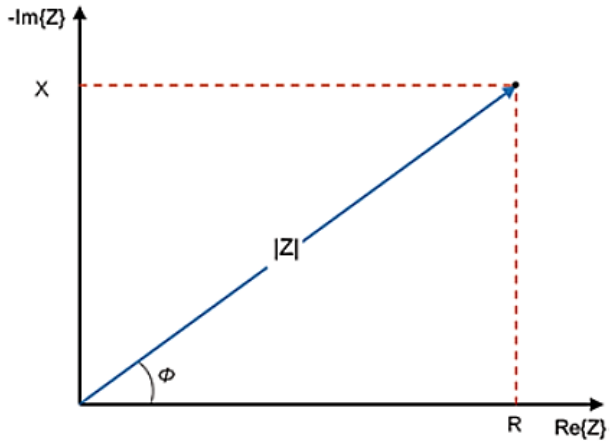
A condutividade elétrica e, consequentemente a resistência elétrica dos NTCs, interferem diretamente nos ensaios de piezoresistividade. Sobre a resistência elétrica de uma rede de NTCs, esta provém de duas fontes: a resistência intrínseca dos nanotubos e a resistência de contato nas junções dos NTCs, sendo esta última a mais importante. Assim, a condutividade elétrica da rede de NTCs depende fortemente da morfologia da rede e do número de pontos de contato. Já a resistência elétrica depende do diâmetro do nanotubo, da abertura do túnel nos pontos de contato e do material da matriz que preenche a abertura do túnel. Quando os compósitos de NTCs são deformados sob carga externa, o comprimento e o diâmetro dos NTCs são alterados, resultando na mudança da resistência intrínseca do NTC e, portanto, da resistência elétrica da rede de NTCs. A carga compressiva dá origem à diminuição da abertura na área de contato onde ocorre e, assim, diminui a resistência de contato (HAN et al., 2012; HAN; YU; OU, 2010; JIN-LU et al., 2018; LI; CHOU, 2008).

Em relação ao tipo de corrente elétrica, corrente alternada (CA) e a corrente contínua (CC). A CA é sugerida em ensaios de piezoresistividade pelo fato de que a CC aumenta a resistência elétrica ao longo do tempo, devido ao efeito de polarização (CHEN; WU; YAO, 2004; SASMAL; RAVIVARMAN; SINDU, 2017) e, devido a isso, a intensidade da corrente elétrica não é constante e sim uma função do tempo, se estabilizando com o aumento do tempo (D'ALESSANDRO et al., 2016). O efeito da polarização se dá pela liberação de hidrogênio e oxigênio pela passagem de corrente, gerando um isolamento entre os eletrodos. Portanto, a corrente elétrica a uma determinada tensão aplicada é reduzida pelo isolamento formado, sendo necessário aumentar a tensão elétrica, a fim de que esse isolamento não prejudique as medições (YOO; YOU; LEE, 2018). Além disso, como a CC pode induzir efeitos de alta polarização na interface eletrodo-concreto, bem como no interior da amostra na interface solução porosa para fase sólida, as técnicas baseadas em CC não eliminam as propriedades de capacitância do concreto das medições. Quando o concreto é submetido a uma corrente alternada, no entanto, os dipolos de íons na solução porosa se posicionam de modo que possam direcionar a corrente elétrica. A corrente alternada (CA) deve, portanto, ser empregada para medir a resistência elétrica do concreto (LAYSSI et al., 2015).

A microestrutura complexa do concreto torna difícil encontrar uma técnica confiável para a mensuração da resistência elétrica. O concreto é um compósito poroso e, dependendo do teor de umidade pode exibir características condutoras ou isolantes. O mesmo vale para as argamassas e pastas de cimento, mas principalmente para as argamassas e concretos, pela presença de agregados. Além disso, o concreto possui propriedades capacitivas, o que significa que pode armazenar energia sob forma de campo elétrico. A utilização de corrente alternada introduz reatância na medida, uma oposição não-resistente à corrente em um circuito CA. Desse modo, o conceito de "impedância" deve ser considerado. A impedância (|Z|) (Figura 7) representa a oposição conjunta à corrente resultante da resistência (R) e da reatância (X). A impedância é um número complexo que pode ser representado em um diagrama cartesiano em que a resistência elétrica é o eixo real e a reatância o eixo imaginário. A impedância também pode ser representada em um diagrama polar por uma magnitude e um

ângulo de fase (ø). É importante observar que tanto |Z| quanto ø variam com a frequência da corrente aplicada (LAYSSI et al., 2015).

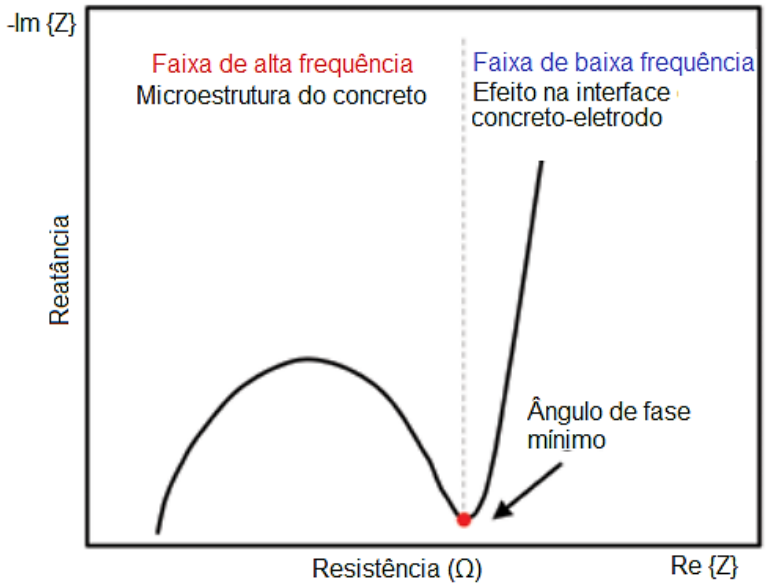
Figura 7 - Representação geométrica da impedância



Fonte: Layssi et al. (2015).

Um pouco mais sobre a corrente alternada, a representação geral do espectro de impedância consiste em dois arcos nas faixas de alta e baixa frequência nas medições em CA, como exposto na Figura 8. Enquanto as características desse espectro em frequências mais altas são atribuídas à microestrutura do concreto, as características na região de baixa frequência são influenciadas principalmente pelas condições na interface eletrodo-concreto. Entretanto, pelo fato de cada compósito possuir uma microestrutura variada, com proporções variadas de materiais, essa faixa de alta frequência e baixa frequência irá variar de compósito para compósito (LAYSSI et al., 2015).

Figura 8 - Representação esquemática da resposta de impedância do concreto



Fonte: Layssi et al. (2015).

Diante do exposto, na presente pesquisa foi realizada a medição da resistência elétrica em quatro pontos sob CA pelos benefícios citados na mensuração da resistência elétrica. A disposição do eletrodo foi de modo que os eletrodos de tensão elétrica e de corrente elétrica estejam a mais de 7,5 mm de distância. Foram testados 3 faixas de frequência elétrica: 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz a fim de definir a ideal para as medições elétricas e analisar a variação da resistência elétrica de acordo a mudança nos valores de frequência elétrica.

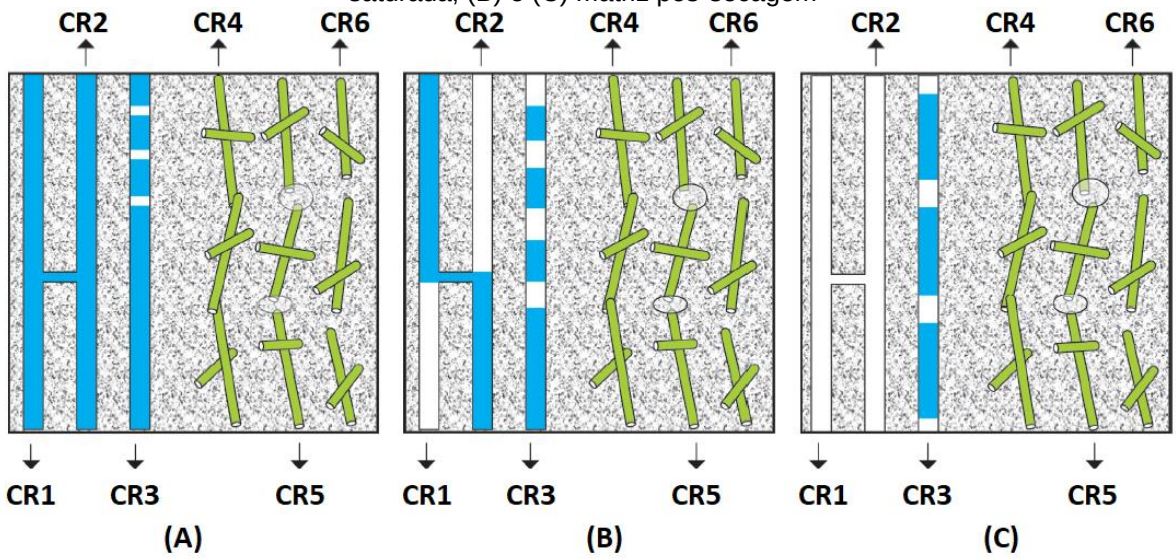
- Umidade da amostra

A água tem efeito na sensibilidade à piezoresposta de nanocompósitos preenchidos com NTCs. Quando o teor de água é baixo (por volta de 3%, por exemplo), a condutividade elétrica da matriz que preenche o intervalo de tunelamento é baixa (a resistência de contato é alta) e o efeito de emissão de campo na ponta do NTC é fraco, com isso o caminho condutor fica mais difícil de formar mesmo sob carga aplicada. Desse modo, os compósitos possuem alta resistência elétrica e baixa sensibilidade a deformação mecânica. Ao aumentar o teor de água, a resistência de contato diminui e o efeito de emissão de campo na ponta do nanotubo é aumentado. Nesse caso, sob a carga compressiva, a barreira de tunelamento dos elétrons diminui e o tunelamento induzido por emissão de campo ocorre facilmente. Isso leva a uma menor resistência elétrica e

maior sensibilidade na piezoresistiva. Ao aumentar ainda mais o teor de água a condutividade elétrica da matriz que preenche a lacuna de tunelamento aumenta ainda mais e o efeito de emissão de campo na ponta do nanotubo é aprimorado, e como resultado, a rede condutora se estabiliza e se torna difícil de mudar durante o carregamento. Isso leva a uma resistência elétrica muito menor e uma sensibilidade menor a tensão mecânica aplicada. Observa-se, portanto, que enquanto a condutividade elétrica aumenta gradualmente; a sensibilidade aumenta e depois se estabiliza com o aumento gradual do teor de água (HAN; YU; OU, 2010).

A Figura 9 exemplifica muito bem a influência da umidade na piezoresistividade dos compósitos com adição de NTCs (WANG; ZHAO; ZHAO, 2020). A Figura 9(A) demonstra uma matriz com maior teor de umidade, 9(B) e 9(C) demonstram uma matriz com menor teor de água devido à secagem. Observa-se CR1 e CR2 como caminhos paralelos de poros conectados por vazios transversais completos ou não com água. CR3 se refere a um poro parcialmente preenchido com água. CR4, CR5 e CR6 são três caminhos potencialmente condutores de acordo com a configuração dos NTCs na matriz, caminho completamente conectado (CR4), caminho parcialmente conectado espaçado por vazios (CR5) e caminho parcialmente conectado espaçado por matriz (CR6).

Figura 9 - Conexão de NTCs em matriz de cimento com diferentes teores de água. (A) matriz saturada, (B) e (C) matriz pós-secagem



Fonte: Wang, Zhao e Zhao (2020)

Analisando as três situações de umidade, devido aos espaços vazios ou com matriz presentes em CR3, CR5 e CR6 sob compressão a condução elétrica aumentará nesses caminhos. No caso de CR3, pela condução ser regida pela água, ao comprimir-se, a condução iônica irá aumentar devido à aproximação dos íons da água. No caso de CR5, devido ao anterior distanciamento dos NTCs por vazios e posterior aproximação devido à compressão, a condução eletrônica (entre os elétrons dos NTCs) irá aumentar. Em CR6, devido ao anterior distanciamento dos NTCs pela matriz e posterior aproximação devido à compressão, o efeito de tunelamento aumentará. Em CR1 e CR2 no caso (A), não haverá comportamento piezoresistivo, pois a matriz está completamente saturada, não sendo possível a variação de condutividade elétrica mesmo após tensão compressiva. Em CR4, ocorre um comportamento similar, pelo fato de todos os NTCs estarem conectados, a corrente através desse caminho não muda e, portanto, o CR4 não contribuirá para a piezoresistividade, independente do teor de água. Por isso que após alcançado o limiar de percolação a condução é determinada majoritariamente pelos NTCs, e a inclusão de mais NTCs não interfere mais na piezoresistividade (WANG; ZHAO; ZHAO, 2020)

Vale ressaltar que um maior teor de água/aglomerante (a/a), por apresentar maior volume de poros, favorece o processo de carbonatação que resulta em maior resistividade para idades mais avançadas (MEDEIROS-JUNIOR; LIMA, 2016). Segundo o mesmo estudo, quanto maior o tempo de hidratação do

cimento, ou seja, maior o tempo de cura da amostra, de uma maneira geral, a resistividade elétrica tende a aumentar. Isso ocorre devido ao fato de que com o decorrer da hidratação a água livre diminui e passa a estar quimicamente ligada para a produção dos produtos de hidratação. Como a água livre é responsável por parte da condutividade elétrica dos compósitos cimentícios, esta tende a diminuir.

Ao avaliar os métodos de secagem para diminuição da umidade do compósito, foi verificado que a secagem das amostras a 95°C resulta em uma remoção significativa de água nos poros (água livre) do material e há uma considerável diminuição do efeito de polarização observado em amostras com maior umidade interna (KONSTA-GDOUTOS; AZA, 2014). Em relação ao tempo de cura, um maior tempo de cura mostrou uma maior resistividade, o que pode ser explicado pela diminuição da água livre na matriz, que levou a um aumento da resistência elétrica (SUN et al., 2013a).

A utilização de amostras secas pode diminuir os efeitos de polarização, pelo fato da água conduzir eletricidade (KONSTA-GDOUTOS; AZA, 2014). Nesse caso, é extremamente importante a análise da umidade do composto cimentício antes do ensaio de piezoresistividade, ou seja, a escolha de um método de secagem adequado.

Diante disso, na presente pesquisa haverá a análise do comportamento piezoresistivo em diferentes teores de umidade dos compósitos, sendo as amostras analisadas no estado saturado e após a secagem por 18 dias e 40 dias em temperatura ambiente. As amostras analisadas terão idade de 28 dias, por ser considerado um tempo de cura em que a hidratação do cimento estará avançada, levando a um menor teor de água livre.

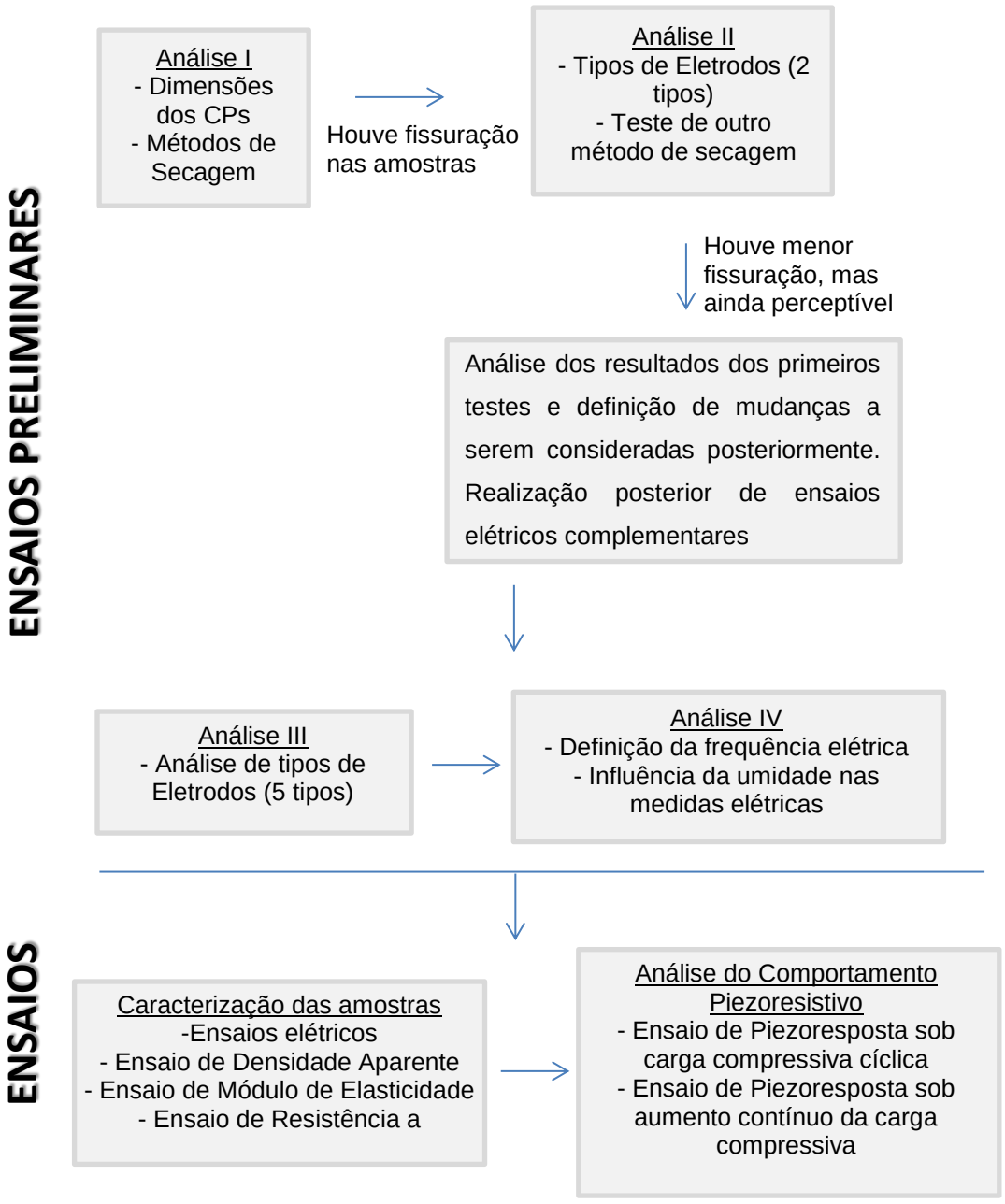
3 METODOLOGIA

Neste capítulo será abordado o enquadramento metodológico desta pesquisa e a metodologia de procedimentos (materiais e métodos) utilizados no presente trabalho.

A pesquisa foi divida em Ensaios Preliminares e Ensaios. As análises dos Ensaios Preliminares abordaram sobre as dimensões das amostras, escolha dos eletrodos, método de secagem e definição da frequência elétrica. Utilizando-se das conclusões dos Ensaios preliminares, os Ensaios finais abordaram a caracterização dos compósitos por meio de ensaio físicos (ensaio de densidade aparente), ensaios mecânicos (resistência à compressão e módulo de elasticidade) e ensaios elétricos (medição de resistência elétrica), além dos ensaios de piezoresposta.

Para melhor entendimento dos passos da pesquisa, a seguir está ilustrado um esquema com os principais objetivos de cada parte. Em cada retângulo está especificado o que foi analisado.

Figura 10 – Esquema do passo a passo da pesquisa



3.1 MÉTODO DE ABORDAGEM

O presente trabalho foi classificado quanto à sua natureza, à forma de abordagem do problema, quanto aos objetivos e aos procedimentos técnicos.

Quanto à natureza, essa pesquisa é básica, por ter como objetivo gerar conhecimento acerca da piezoresistividade em compostos cimentícios (DA SILVA; MENEZES, 2005)

Quanto à forma de abordagem do problema, a pesquisa é quantitativa, pois os parâmetros que foram avaliados foram quantificados e assim, avaliados (DA SILVA; MENEZES, 2005).

Do ponto de vista de seus objetivos, este trabalho pode ser classificado como exploratório, por utilizar a pesquisa bibliográfica como fonte de conhecimento para realização dos procedimentos, e explicativo pelo fato de, a partir dos ensaios realizados, explicar o comportamento das amostras estudadas quanto a piezoresistividade (GIL, 2002).

Quanto aos procedimentos técnicos, esta pesquisa enquadra-se como experimental, pois todos os resultados foram encontrados a partir de ensaios experimentais realizados ao longo deste trabalho, que analisarão o objeto em questão, o compósito cimentício, submetido a diferentes ensaios para avaliar determinados parâmetros (GIL, 2002).

3.2 MÉTODO DE PROCEDIMENTOS

Esta seção descreve os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento da pesquisa a fim de analisar as propriedades piezoresistivas referentes aos compósitos de cimento Portland confeccionadas com adição de NTCPMs. Os ensaios foram realizados nos laboratórios de Materiais de Construção do Departamento de Engenharia Civil do CEFET-MG – Campus II.

A seguir estão descritos os materiais e métodos de toda a pesquisa. Vale ressaltar que a pesquisa está dividida em duas partes: Ensaios Preliminares e Ensaios. A Análise I e a Análise II foram realizadas em pasta de cimento com 0,1% de NTCs sem adição de aditivos. A Análise III também foi realizada em pasta de cimento com 0,1% de NTCs, entretanto, com presença de aditivos. A Análise IV foi realizada em pastas de cimento e argamassas com diferentes teores de NTCs e também com a presença de aditivos. Mais detalhes estão expostos nas próximas seções.

3.2.1 Materiais

O Quadro 2 demonstra de forma resumida os materiais utilizados para os ensaios, considerando a adoção de aditivos a partir da Análise III.

Quadro 2 - Materiais dos compósitos da pesquisa a partir da Análise II

MATERIAIS	COMPÓSITO		FORNECEDOR
	ARGAMASSA	PASTA DE CIMENTO	
Água	✓	✓	COPASA
Cimento CPV-ARI	✓	✓	Holcim
Areia	✓	x	IPT
NTCPM	✓	✓	CTNano/UFMG
Isopropanol	✓	✓	EMFAL
Aditivo Hiperplastificante	✓	✓	BASF
Aditivo Retardador de Hidratação	✓	✓	BASF

Nas subseções seguintes, está demonstrada a caracterização dos materiais utilizados para a confecção dos compósitos nanoestruturados.

3.2.1.1 Água

A água utilizada foi a fornecida pelo sistema de abastecimento municipal, sob responsabilidade da Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA/MG).

3.2.1.2 Areia

A areia utilizada para a confecção das argamassas foi a areia normal padrão brasileira do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). Essa areia é dividida em quatro granulometrias de acordo com o material retido entre as peneiras com abertura nominal indicada entre os parênteses: areia grossa (2,4 mm e 1,2 mm); média grossa (1,2 mm e 0,6 mm); média fina (0,6 mm e 0,3 mm); e fina (0,3 mm e 0,15 mm).

3.2.1.3 Aditivos

Os aditivos foram utilizados a partir das Análises III e foram disponibilizados pela empresa BASF. Abaixo a descrição dos aditivos segundo o fabricante e suas especificações na Tabela 2.

1. Aditivo MasterGlenium 3500: aditivo hiperplastificante composto por policarboxilatos com alto poder dispersante e altas resistências iniciais e finais. Possibilita a diminuição da água de mistura. Formulado para utilização em todos os cimentos sem alterar a reologia do compósito. O teor utilizado foi de 0,8% da

massa de cimento para a pasta de cimento e de 1,2% da massa de cimento para a argamassa.

2. Aditivo MasterSetDelvo: aditivo estabilizador de hidratação sem retardo de pega. Possui a capacidade de abaixar a temperatura da mistura a mantendo no estado plástico (aumento do tempo de pega), evitando retração brusca, ocorrência comum em compostos cimentícios que prejudica a sensibilidade à piezoresposta. O teor utilizado foi de 0,2% da massa de cimento para a pasta de cimento e de 0,4% da massa de cimento para a argamassa.

Tabela 2 - Especificações dos aditivos segundo o fabricante

Análise	MasterGlenium 3500	MasterSetDelvo
pH (NBR 10908)	7,00 – 9,00	2,00 – 4,00
Massa Específica g/cm³ (NBR 10908)	1,100 – 1,140	1,045 – 1,085

Fonte: BASF (2020)

3.2.1.4 Cimento

O cimento utilizado foi o CPV-ARI fabricado pelo grupo Lafarge/Holcim. A escolha é justificada por ser um cimento com o mínimo de substituições, o que interfere em menor grau nas análises dos compósitos estudados com adições de NTCPMs quando comparado com outros tipos de cimento Portland. As tabelas a seguir demonstram os ensaios físicos e químicos do cimento CPV-ARI da Holcim.

Tabela 3 - Análise física do cimento Portland CPV-ARI Fácil – Holcim

ENSAIOS FÍSICOS						
	Média	2,8				
# 400 (%)	Desv. Pad.	0,56				
IT Holcim	Nº Amostras	8				
	Média					
# 325 (%)	Desv. Pad.					
NBR 9202	Nº Amostras					
	Média	4716				
Blaine (cm²/g)	Desv. Pad.	145				≥ 3000
NBR 16372	Nº Amostras	8				
	Média	124				
Início Pega (min)	Desv. Pad.	11				≥ 60
NBR NM 65	Nº Amostras	8				
	Média					
Fim Pega (min)	Desv. Pad.					≤ 600
NBR NM 65	Nº Amostras					
	Média					
Exp. Quente (mm)	Desv. Pad.					≤ 5
NBR 11582	Nº Amostras					
	Média	27,1				
R 1 dia (MPa)	Desv. Pad.	0,56				≥ 14,0
NBR 7215	Nº Amostras	8				
	Média	41,5				
R 3 dias (MPa)	Desv. Pad.	0,89				≥ 24,0
NBR 7215	Nº Amostras	8				
	Média	44,7				
R 7 dias (MPa)	Desv. Pad.	1,43				≥ 34,0
NBR 7215	Nº Amostras	8				
	Média	51,5				
R 28 dias (MPa)	Desv. Pad.	0,84				
NBR 7215	Nº Amostras	8				

Fonte: Holcim (2021)

Tabela 4 - Ensaios físicos do cimento Portland CPV-ARI Fácil – Holcim

ANÁLISE QUÍMICA (%)						
PF 1000°C	NBR NM 18	5,63	5,72	5,43	4,83	≤ 6,5
SiO_2	NBR 14656	18,14	17,51	17,48	18,03	
R.I.	NBR NM 15	0,95	0,76	0,61	0,55	≤ 3,5
Al_2O_3	NBR 14656	4,90	5,11	4,90	5,06	
Fe_2O_3	NBR 14656	2,99	3,03	2,87	3,01	
CaO	NBR 14656	64,58	64,17	63,81	64,17	
MgO	NBR 14656	0,73	0,96	0,95	1,04	
SO_3	NBR 14656	2,53	2,72	2,72	2,73	≤ 4,5
CO_2	NBR NM 20	4,87	4,77	4,47	3,86	≤ 5,5
K_2O	NBR 14656	0,78	0,73	0,69	0,67	
PF 500ºC	IT Holcim	0,58	0,66	0,22	0,44	
C_3A (Teórico)	Equação Bogue	7,57	7,91	7,58	7,76	

OBSERVAÇÕES:
1. IT = Intrução de Trabalho
2. Resíduo na peneira #200: ≤ 6,0% (NBR 11579)
3. Equivalente alcalino: 0,62
4. Exp. Quente = 0,00 mm

APL0_CP_V_ARI_PLUS_VENDAS.xls

Fonte: Holcim (2021)

3.2.1.5 Nanotubos de Carbono

Os NTCs utilizados foram de paredes múltiplas (NTCPMs) produzidos por deposição de vapor químico (CVD) usando etileno como precursor de carbono e

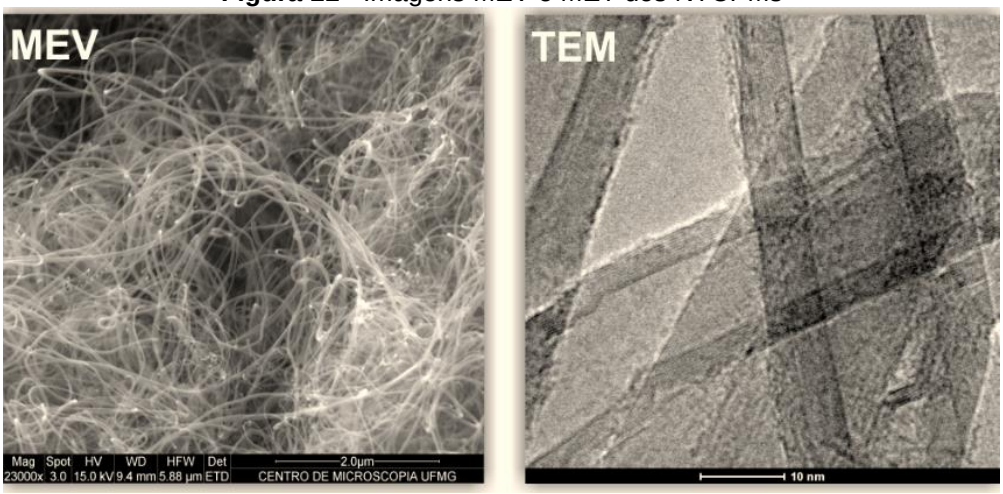
ferro e cobalto suportados em Al_2O_3 como complexo catalisador / substrato. Os NTCPMs foram produzidos no Laboratório do CTNano/UFMG. As especificações do fabricante se encontram na Tabela 5, de acordo com os métodos de mensuração, como Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia de Raio-X por Dispersão Energia (EDS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV) e Método de BET. As Figuras 11 e 12 indicam as imagens de MEV e MET do nanomaterial e as análises de TG e DTG, respectivamente.

Tabela 5 - Especificações dos NTCPMs

Conteúdo	Especificação	Método de Mensuração
Pureza dos NTCPMs	>95%	TGA
Contaminantes	~5% (Al_2O_3 – Co – Fe)	TGA ; EDS
Diâmetro de 99% dos tubos	Entre 0,8nm e 25nm	TEM
Comprimento estimado dos tubos	Entre 10nm a 30nm	MEV
Área superficial específica	100m^2/g	BET

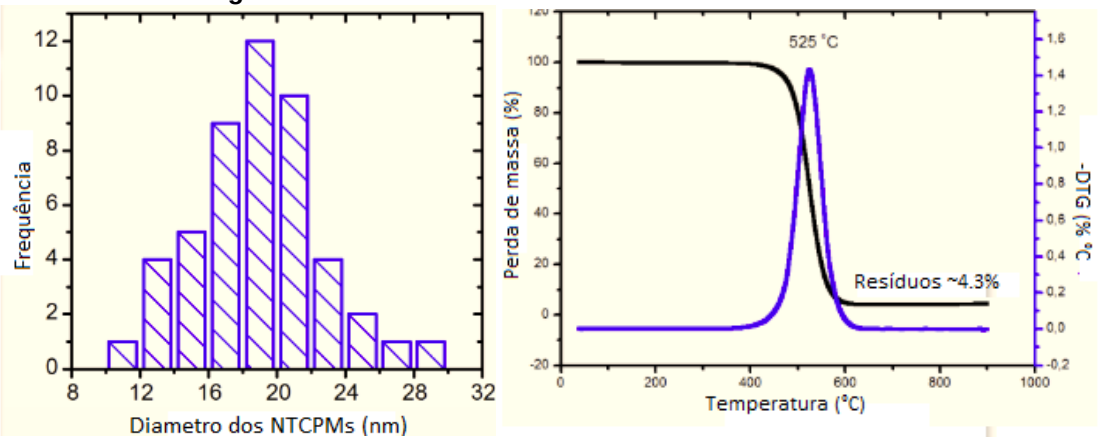
Fonte: Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG (2019)

Figura 11 - Imagens MEV e MET dos NTCPMs



Fonte: Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG (2019)

Figura 12 - Diâmetros e análises TG e DTG dos NTCPMs



Fonte: Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG (2019)

3.2.1.6 Álcool Isopropílico

O dispersante utilizado para pré-dispersar os NTCPMs nas partículas de cimento foi o álcool isopropílico 100° INPM da marca EMFAL. A seguir, na Tabela 6, as especificações do álcool isopropílico segundo o fabricante.

Tabela 6 - Especificações do Álcool Isopropílico

Metodologia / Teste	Especificação	Resultado
MGA 06 - Densidade A 20°C	Entre 0,784 - 0,787	0,786
MGA 01 - Aspecto	Líquido límpido	SIM
MGA 03 - Odor	Característico	SIM
MGA 02 - Cor	Incolor	SIM

Fonte: EMFAL (2019)

3.2.1.7 Eletrodos

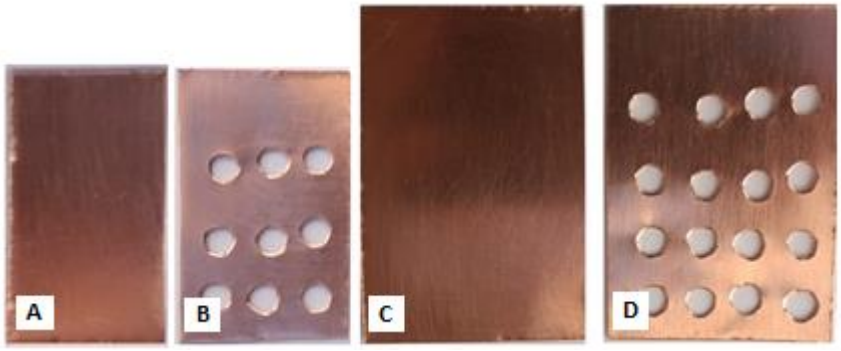
Para a primeira análise a cerca dos eletrodos (Análise I), foram utilizados CPs prismáticos com 160 mm de comprimento, 40 mm de largura e 40 mm de altura, a largura dos eletrodos foi de 30 mm e altura de 50 mm (A e B). Para os CPs cúbicos com 50 mm de aresta, a largura dos eletrodos foi de 40 mm e a altura de 60 mm (C e D). Ou seja, a altura ultrapassou 10 mm do CP e a largura foi 10 mm a menos que a do CP. A espessura de todos os eletrodos foi de 0,5mm. Os eletrodos testados foram:

- Eletrodo A: placa de cobre 30 mm x 50 mm x 0,5 mm (bordas retas)
- Eletrodo B: placa de cobre 30 mm x 50 mm x 0,5 mm com furos de 5mm de diâmetro (bordas retas).
- Eletrodo C: placa de cobre 40 mm x 60 mm x 0,5mm (bordas retas)

- Eletrodo D: placa de cobre 40 mm x 60 mm x 0,5mm com furos de 5mm de diâmetro (bordas retas).

A Figura 13 apresenta os eletrodos citados anteriormente.

Figura 13 - Placas de cobre (Eletrodos A, B, C e D)



Para a segunda análise a cerca dos eletrodos (Análise III), após definida a dimensão dos CPs em 130 mm de comprimento, 40 mm de largura e 40 mm de altura, a largura do eletrodo foi de 20 mm e altura foi de 50 mm. Ou seja, a altura ultrapassou 10 mm da altura do CP e a largura foi equivalente a 50% da largura do CP. A seguir, a especificação dos eletrodos que foram testados:

- Eletrodo 1: placa de cobre de 10 mm x 50 mm x 0,3mm (bordas arredondadas).

- Eletrodo 2: placa de cobre de 20 mm x 50 mm x 0,5 mm com furos de 5mm de diâmetro por toda a placa (bordas arredondadas).

- Eletrodo 3: placa de cobre de 20 mm x 50 mm x 0,3 mm com furos de 5mm de diâmetro por toda a placa (bordas arredondadas).

- Eletrodo 4: placa de aço de 20 mm x 50 mm x 0,3 mm (bordas arredondadas).

- Eletrodo 5: malha de aço inox 20 mm x 50 mm x 0,5 mm com abertura quadradas de 5 mm x 10 mm

A abertura da malha escolhida foi suficiente para a passagem do agregado da argamassa. A malha de cobre não foi escolhida por questões econômicas diante dos recursos disponíveis. A Análise dos eletrodos teve como objetivo a determinação, dentre os eletrodos citados anteriormente, do eletrodo com melhor desempenho, ou seja, maior compatibilidade com o compósito e capaz de garantir um menor valor de resistência elétrica na amostra. A Figura 14 apresenta os eletrodos citados anteriormente.

Figura 14 – Demonstração de alguns dos Eletrodos (1, 2, 4 e 5). O Eletrodo 3 se difere do 2 somente na espessura.

3.2.2 Métodos

Nesta seção estão abordados os métodos da pesquisa, apresentando as dosagens dos compósitos para cada análise e ensaio realizado, o método de dispersão dos NTCs, a moldagem dos compósitos, as análises (I, II, III e IV) e ensaios elétricos, de piezoresposta, mecânicos e físico realizados.

3.2.2.1 Dosagem dos compósitos

A dosagem da pasta de cimento foi definida de modo empírico. A relação a/c inicial foi de 0,25 sendo elevada até que se atingisse uma consistência ideal de acordo com o compósito.

A consistência ideal citada dos compósitos levou em consideração a facilidade de verter os compósitos frescos entre os eletrodos e a trabalhabilidade da amostra a fim de que o compósito pudesse estar presente entre os eletrodos sem a formação de vazios. Foi priorizado o menor teor de água para tal feito, por isso a escolha em fazer de modo empírico.

As Análises I e II foram realizadas em pastas de cimento sem adição de aditivos e com adição de 0,1% de NTCs. Os aditivos foram incorporados à pesquisa por meio dos resultados dessas análises.

Para a confecção dos compósitos a partir da Análise III, o teor de aditivo foi inicialmente de 0,8% da massa de cimento de MasterGlenium 3500 e 0,2% da massa de cimento de MasterSetDelvo, segundo indicação do fabricante. Entretanto, esses valores foram adotados e modificados de acordo com a consistência do compósito.

Foram confeccionados 4 traços de pasta de cimento (PC) e 4 traços de argamassa (A) que se diferiram pelo teor de adição de NTCPMs. A especificação do compósito foi da seguinte forma: “tipo de compósito-teor de NTCPMs”. Desse modo, o compósito “A-0,1 NTCPMs” é uma argamassa com teor de 0,1% de NTCPMs. A especificação “REF” determina as amostras referência do estudo, ou seja, sem adição de NTCPMs.

A Tabela 7 demonstra a proporção dos materiais utilizados em cada traço de acordo com a massa de cimento na pesquisa. O PC-0,1 NTCPMs sem aditivo foi o traço utilizado nas Análises I e II. Após essas análises foram realizados ensaios com pastas de cimento e argamassas coma aditivos de acordo com as demais colunas da Tabela 7.

Tabela 7 - Proporção dos materiais utilizados

MATE-RIAIS		Análises i e II	Demais Análises e Ensaios							
		PC-0,1 NTCPMs sem aditivo	A - REF	A-0,1 NTCPMs	A-0,5 NTCPMs	A-1,0 NTCPMs	PC - REF	PC-0,05 NTCPMs	PC-0,1 NTCPMs	PC-0,5 NTCPMs
NTC		0,001	0	0,001	0,005	0,01	0	0,0005	0,001	0,005
Cimento		1	1	1	1	1	1	1	1	1
AREIA	**Areia Grossa**	-	0,75	0,75	0,75	0,75	-	-	-	-
	Areia Média Grossa	-	0,75	0,75	0,75	0,75	-	-	-	-
	Areia Média Fina	-	0,75	0,75	0,75	0,75	-	-	-	-
	Areia Fina	-	0,75	0,75	0,75	0,75	-	-	-	-
Água		0,33	0,4				0,2			
Aditivo		-	0,0012 de MasterGlenium 3500				0,0008 de MasterGlenium 3500			
			0,0004 de MasterSetDelvo				0,0002 de MasterSetDelvo			

3.2.2.2 Dispersão dos NTCs em Isopropanol

O método de pré-dispersão dos NTCs em isopropanol foi de acordo com o

realizado por Rocha et al. (2019), com base na metodologia de dispersão de Makar; Margeson e Luh (2005). Desse modo, a quantidade de NTCs correspondente ao traço junto à 200 mL de isopropanol foram postos em um béquer e submetidos à 30 minutos no ultrassom em frequência por volta de 45 kHz. Logo após, foi adicionado 10% da massa de cimento do traço e mais 200 mL de isopropanol, para garantir a dispersão após a adição do cimento. Em seguida, a mistura foi submetida simultaneamente ao ultrassom e agitador mecânico por 1 hora e 30 minutos, como mostra a Figura 15. Após o processo, a mistura foi seca em estufa à temperatura de 100 ºC durante 24 horas para a completa evaporação do álcool, restando apenas a mistura seca de NTCs e cimento que foi adicionada posteriormente ao restante do cimento do traço durante a moldagem. A Figura 16 demonstra o cimento com NTCs dispersos sendo misturado ao restante do cimento do traço.

Figura 15 - Dispersão de NTCs em isopropanol

Figura 16 – Cimento CPV com NTCs dispersos (esquerda) e cimento CPV (direita)

3.2.2.3 Moldagem da Pasta de cimento sem aditivos

A confecção das pastas de cimento foi baseada na NBR 16606 (ABNT, 2018). A seguir está apresentado o passo a passo para a moldagem das pastas de cimento.

1º) Os NTCPMs dispersos em 10% do peso total de cimento do traço foram retirados da estufa e adicionados ao restante do cimento (90% do cimento do traço). A mistura foi realizada manualmente.

2º) A mistura foi posta na cuba da argamassadeira e foi adicionada a água do traço.

3º) A argamassadeira foi ligada em velocidade baixa por 1 minuto. Em seguida, o motor foi desligado e foi retirada a pasta aderida à parede da cuba que não foi suficientemente misturada, a colocando no fundo da cuba..

4º) A argamassadeira foi ligada novamente em velocidade alta por 1 minuto.

A argamassadeira utilizada em todas as moldagens do presente trabalho é da marca Pavitest com capacidade de 5 litros.

Foram moldadas pastas de cimento para moldes cúbicos com aresta de 50 mm e para moldes prismáticos com dimensões de 160mm de comprimento, 40 mm de largura e 40 mm de altura

Os eletrodos foram postos nos moldes nas posições adequadas, com auxílio de palitos de madeira como gabarito (Figura 17). Desse modo, os eletrodos não se mexeram durante o adensamento em mesa vibratória. O compósito foi posto nos moldes em duas camadas adensadas em mesa vibratória por 10 segundos. Os moldes foram previamente lubrificados com óleo mineral.

Após o enchimento dos moldes, estes foram cobertos com papel plástico para evitar a perda de água nas primeiras 24 horas. Após essas 24 horas, os CPs foram postos em cura úmida e submetidos à secagem em estufa conforme exposto mais a frente no manuscrito.

Figura 17 - Molde prismático para amostras 160 mm x 40 mm x 40 mm

A seguir estão demonstradas as moldagens relativas às análises realizadas a partir da Análise III do presente trabalho.

3.2.2.4 Moldagem da Pasta de cimento com aditivos

A seguir está apresentado o passo a passo para a moldagem das pastas de cimento.

1º) Os NTCPMs dispersos em 10% do peso total de cimento do traço foram retirados da estufa e adicionados ao restante do cimento (90% do cimento do traço). A mistura foi realizada manualmente.

2º) A mistura foi posta na cuba da argamassadeira e com a argamassadeira em velocidade baixa foi adicionado o aditivo MasterGlenium 3500 em ¼ da água do traço e o aditivo MasterSetDelvo em mais ¼ da água do traço. O restante da água do traço foi posto na cuba da argamassadeira aos poucos.

3º) A argamassadeira foi mantida em velocidade baixa por 1 minuto. Em seguida, foi desligada e retirada a pasta aderida na parede da cuba que não foi suficientemente misturada, a colocando no fundo da cuba.

4º) A argamassadeira foi ligada novamente em velocidade alta.

5º) Quando a mistura deixou de bater nas paredes da cuba durante o processo, se depositando no fundo da cuba, a argamassadeira foi desligada.

3.2.2.5 Moldagem da Argamassa

A seguir está apresentado o passo a passo que foi seguido para a moldagem das argamassas.

1º) Os NTCPMs dispersos em 10% do peso total de cimento do traço foram retirados da estufa e adicionados ao restante do cimento (90% do cimento do traço) e à areia.

2º) A mistura (NTCPMs + cimento + areia) foi agitada em velocidade baixa por 10 segundos, resultando em uma mistura seca de NTCs dispersos, cimento e areia.

3º) O aditivo MasterGlenium 3500 com ¼ da água do traço e o aditivo MasterSetDelvo com mais ¼ da água do traço foram adicionados à mistura seca.

4º) A argamassadeira foi ligada e o restante da água adicionado sequencialmente, em um tempo total de aproximadamente 15 segundos com o misturador em velocidade baixa. O misturador permaneceu ligado por mais 1 minuto e 15 segundos em velocidade baixa e em seguida por 1 min em velocidade alta.

5º) A argamassadeira foi desligada e o material aderido nas paredes da cuba, que não foi suficientemente misturado, foi retirado com espátula e adicionado à mistura.

6º) Por fim, a argamassadeira foi ligada novamente em velocidade alta até a mistura deixar de bater nas paredes da cuba, se depositando no fundo desta.

Após a moldagem das pastas de cimento e argamassas com aditivos, os compósitos foram vertidos em moldes prismáticos com dimensões de 130mm de comprimento, 40 mm de largura e 40 mm de altura para ensaios elétricos e de piezoresposta, e em moldes cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura para ensaios físicos e mecânicos (densidade aparente, resistência a compressão e módulo de elasticidade). Os moldes foram previamente lubrificados com óleo mineral. Os eletrodos foram postos nos moldes prismáticos de modo que os externos se distanciassem em 100 mm e os internos em 50mm, com auxílio de palitos de madeira como gabarito, como demonstrado na Figura 17. O gabarito garantiu a estabilização dos eletrodos durante o adensamento em mesa vibratória. O compósito foi posto nos moldes em duas camadas adensadas em mesa vibratória por 10 segundos.

Após o enchimento dos moldes, estes foram cobertos com papel plástico para evitar a perda de água nas primeiras 24 horas. Após essa etapa, seguem-se com a cura úmida e ensaios.

A fim de garantir a correta distribuição de carga da prensa, os corpos de prova cilíndricos para o ensaio de resistência a compressão e módulo de elasticidade foram devidamente retificados.

3.2.2.6 Análises I e II

As condições para as Análises I e II estão descritas na Tabela 8. As análises foram realizadas em pasta de cimento com 0,1% de NTCs em relação à massa de cimento e sem adição de aditivos na mistura.

Tabela 8 – Descrição dos Ensaios Preliminares - Fase I

Análise		**Análise I**	**Análise II**
Compósito		Pasta de Cimento	Pasta de Cimento
Tipo de eletrodo		Placa de Cobre	- Placa de cobre - Placa de cobre com furos de 5mm
Método Mensuração Resistência Elétrica		4 pontos	4 pontos
Quantidade CPs **----** **Disposição dos Eletrodos**	**Cúbicos**	2 CPs ---- 10 mm entre os eletrodos	3 CPs para cada tipo de eletrodo ---- 10 mm entre os eletrodos
	Prismáticos	2 CPs ---- distância entre eletrodos internos de 40mm e externos de 80mm (KONSTA-GDOUTOS e AZA, 2014)	4 CPs para cada tipo de eletrodo ---- distância entre eletrodos internos de 40mm e externos de 80mm (KONSTA-GDOUTOS e AZA, 2014)
Tempo cura úmida		21 dias	15 dias
Tempo de secagem ao ar livre		-	15 dias
Condições de secagem em estufa		3 dias a 60ºC + 1 dia a 95ºC baseado em (KONSTA-GDOUTOS e AZA, 2014)	3 dias a 60ºC (S ASMAL; RAVIVARMAN; SINDU, 2017)

Nesses ensaios foi analisado: o tamanho da amostra por meio da análise em amostras cúbicas e prismáticas (Análises I e II); o tipo de eletrodo (Análise II) e método de secagem (Análises I e II).

Após 21 dias de cura, os CPs da Análise I de pasta de cimento com placas de cobre foram postos em estufa MedClave Modelo 5 a 60ºC durante 3 dias e a 95ºC durante mais 1 dia. Após os 3 dias, o compósito foi analisado. Na Análise I foi testada a secagem somente em estufa e, após o resultado não satisfatório envolvendo fissuras nas amostras, a Análise II abordou a secagem ao ar livre seguida da secagem em estufa, a fim de diminuir a fissuração.

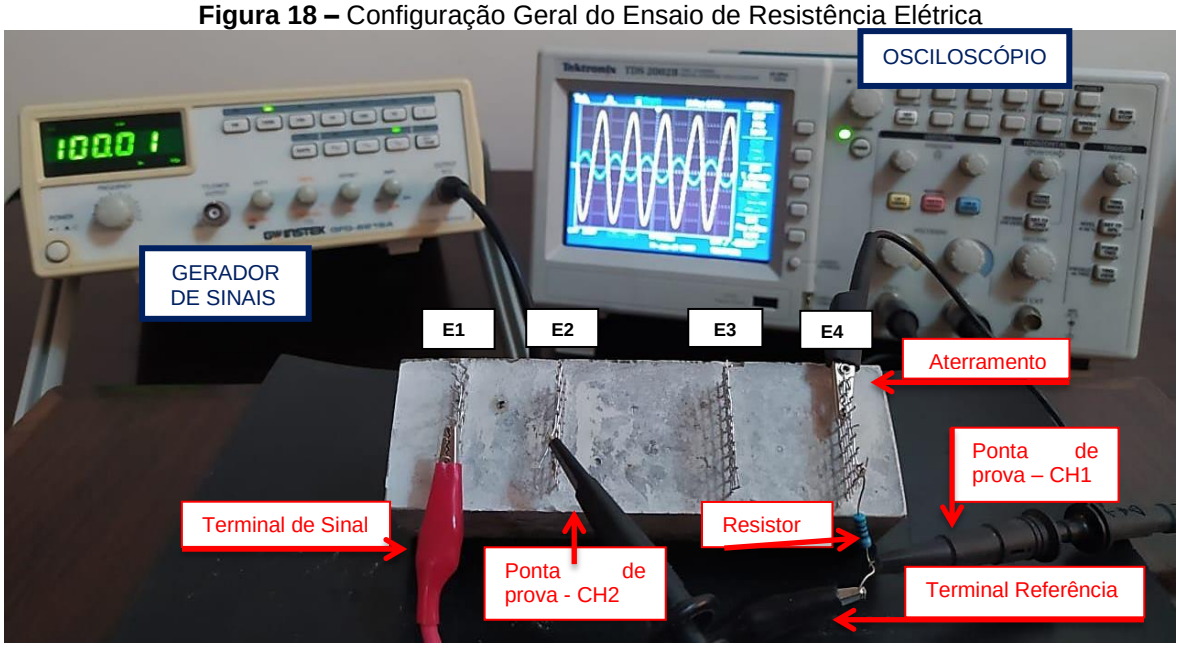
Para isso, foram moldados novamente CPs de pasta de cimento com placas de cobre, como também, CPs com placas de cobre com furos para comparação, a fim de auxiliar na acomodação do compósito durante a retração, o que será explicado mais a frente no manuscrito. Após 15 dias de cura úmida, esses CPs foram postos por 15 dias em secagem ao ar livre à temperatura ambiente. A diferença entre a quantidade de dias em cura úmida entre as duas seções de ensaio (21 dias e 15 dias) foi devido ao tempo estipulado da pesquisa somente.

Resultados semelhantes à Análise I foram observados na Análise II.

3.2.2.7 Medição da Resistência Elétrica

A Figura 18 apresenta a configuração do ensaio de medição de resistência elétrica em corrente alternada. Nela estão apontados os equipamentos (gerador de sinais e osciloscópio), pontas de prova e eletrodos (EI, E2, E3 e E4) da medição.

Figura 18 – Configuração Geral do Ensaio de Resistência Elétrica



O método de medição de resistência elétrica foi o de quatro pontos, em que os dois eletrodos internos são usados para medir a diferença de tensão, e os externos a corrente elétrica.

Para a medição de resistência elétrica foram utilizados um gerador de sinais GFG8216A da marca Gwinstek, um Osciloscópio Digital 60MHz TDS2002b da marca TEKTRONIX e um resistor de 1 kΩ. Por meio do gerador de sinais, foi aplicada uma tensão de 10 V e uma frequência de 1kHz, 10 kHz ou 100 kHz, de acordo com o objetivo da medição. O gerador de sinais foi conectado aos eletrodos externos do compósito (terminal de sinal e terminal de referência na Figura 18). O osciloscópio permite a visualização de sinais elétricos graficamente, sendo possível observar a variação desse sinal ao longo do tempo. Nele foi possível avaliar em um mesmo gráfico a onda senoidal de tensão e de corrente elétricas. Para a análise da corrente elétrica foi utilizado o resistor de 1 kΩ. Como se pode ver à direita do compósito na Figura 18, uma extremidade do resistor está ligada ao gerador de sinais e ao canal 1 (CH1) do osciloscópio, e a outra extremidade do resistor está ligada a um dos eletrodos externos. Dessa forma, por meio da tensão medida no CH1 e do valor de resistência elétrica do resistor, foi possível calcular a corrente elétrica passante no compósito de acordo com a Equação 10.

$$\mathrm{I} = \left(\frac{\mathrm{V}_{CH1}}{R_{resistor}}\right) \tag{6}$$

A medição de tensão entre os eletrodos internos foi por meio da subtração da tensão entre E2 e E4 e entre E3 e E4. Por meio do canal 2 (CH2) do osciloscópio foi medida a tensão elétrica entre os eletrodos internos (V).

$$\mathrm{V} = \Delta\mathrm{CH2} = (V_{E2E4} - V_{E3E4}) \tag{7}$$

A divisão entre a amplitude da onda de tensão elétrica (V) e da onda de corrente elétrica (I) apresentadas no osciloscópio, representa o módulo da impedância, e pelo osciloscópio foi medida a fase da impedância, como exposto a seguir:

$$|\mathrm{Z}| = \left(\frac{\mathrm{V_p}}{\mathrm{I_p}}\right) \angle\theta \tag{8}$$

Em que,

$$\theta = \tan\text{-}1\,\frac{X}{R} \tag{9}$$

“|Z|” é o modulo da impedância em ohms (Ω) e “θ” é o ângulo de fase (diferença de fase entre tensão e corrente) em graus (°). Convertendo para coordenadas retangulares tem-se:

$$Z = R + jX \tag{10}$$

em que “R” é a resistência elétrica (parte real da impedância) e “X” a reatância elétrica (parte imaginária da impedância). De acordo com a Figura 7, tem-se:

$$R = |Z|.\mathrm{Cos}\theta \tag{11}$$

$$X = |Z|.\mathrm{Sen}\theta \tag{12}$$

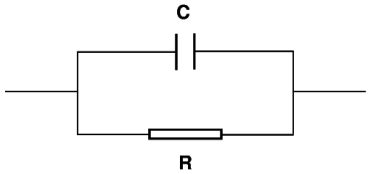
Dessa forma, em seguida pôde-se calcular a capacitância, como exposto a seguir:

$$X = \frac{1}{2\pi f C}\ , \tag{13}$$

onde “X” é a reatância, “f” a frequência e “C” a capacitância.

O corpo de prova pode ser modelado eletricamente por um capacitor em paralelo com um resistor, como na Figura 19, pelo fato do corpo de prova ter dois terminais de cobre (eletrodos) e entre eles um dielétrico (composto cimentício). A impedância total desta associação pode ser representada através da Equação 14, onde pode ser notada a relação entre a resistência, capacitância e frequência elétricas.

Figura 19 – Representação da modelagem elétrica do corpo de prova



$$Z = \frac{R}{(\Omega RC)^2+1} - j\frac{\Omega R^2 C}{\Omega RC^2+1} \tag{14}$$

Tendo em vista essa capacidade capacitiva das amostras, vale ressaltar a relação entre a capacitância e a geometria do capacitor, que no caso da presente pesquisa é o composto cimentício. Essa relação é representada na Equação 15

$$C = p\frac{A}{L} \quad , \qquad (15)$$

onde “p” é a permissividade do dielétrico, no caso, da amostra, “A” a área do eletrodo, e “L” a distância entre os eletrodos. Portanto, a geometria da amostra e seu valor de “p” são capazes de alterar os valores de capacitância elétrica.

No presente trabalho, foram calculados a impedância elétrica, ângulo de fase, reatância elétrica, resistência elétrica e capacitância elétrica apresentados no Apêndice A. Os cálculos foram realizados a fim de caracterizar eletricamente os compósitos para o estudo, além de poder ser utilizado em futuros estudos sobre a capacidade de condução elétrica de compósitos cimentícios.

A seguir, estão apresentadas as Análises III e IV do estudo que abordam testes elétricos para a caracterização dos compósitos e definição de parâmetros como tipo de eletrodo e frequência elétrica utilizada.

3.2.2.8 Análise III

Essa análise foi realizada em pasta de cimento com teor de 0,1% de NTCs. A pasta de cimento foi utilizada para comprovar a eficácia das soluções definidas a fim de minimizar os efeitos negativos das análises anteriores. O teor de 0,1% de NTCs foi escolhido pelo fato desse ser o menor teor, dentre os definidos para as análises posteriores, em comum entre os compósitos estudados (pasta de cimento e argamassa). Desse modo, havendo sensibilidade nesse teor, nos outros provavelmente também ocorrerá. A análise foi realizada em 2 amostras para cada tipo de eletrodo, sendo analisadas 10 amostras no total.

A Análise em questão se concentra na avaliação da interferência do tipo do eletrodo nas medições elétricas e na determinação da frequência elétrica utilizada nessas medições. O teste avaliou cinco modelos de eletrodo:

- Eletrodo 1: placa de cobre de 20 mm x 50 mm x 0,3mm (bordas arredondadas).
- Eletrodo 2: placa de cobre de 20 mm x 50 mm x 0,5 mm com furos de 5mm de diâmetro por toda a placa (bordas arredondadas).

- Eletrodo 3: placa de cobre de 10 mm x 50 mm x 0,5 mm (bordas arredondadas).
- Eletrodo 4: placa de aço de 20 mm x 50 mm x 0,3 mm (bordas arredondadas).
- Eletrodo 5: malha de aço inox 20 mm x 50 mm x 0,5 mm com abertura quadradas de 5 mm x 10 mm

Pelo fato dos eletrodos estarem diretamente em contato com o compósito e NTCs e as medições elétricas serem feitas através dos eletrodos, estes possuem papel importante para o ensaio de piezoresposta. Por meio da medição de resistência elétrica do compósito, o eletrodo presente no compósito com menor resistência elétrica medida foi o escolhido para o próximo teste e ensaios. A medição elétrica foi realizada sob frequência elétrica de 1kHZ e 100kHz sob 10 V. Observando ao final das medições a variação nos valores de resistência elétrica de acordo com a frequência elétrica aplicada, a próxima análise (Análise IV) teve como objetivo a análise da influencia da frequência elétrica aplicada nas medições de resistência elétrica em pastas de cimento e argamassa com diferentes teores de NTCs de forma mais aprofundada.

3.2.2.9 Análise IV

A análise para a definição de frequência elétrica foi realizado para todos os traços de pasta de cimento (sem NTCs, com 0.05%, 0.1% e 0.5% de NTCs) e argamassas (sem NTCs, com 0.1%, 0.5% e 1% de NTCs) em dois estados de saturação de água: estado saturado e estado seco durante 40 dias (com média de 25% de umidade), para avaliar também a influência da umidade nas medições. O teste foi realizado em 2 amostras de cada traço. As mesmas amostras testadas na condição saturada foram também testadas sob a condição de 25% de umidade.

As frequências analisadas foram de 1 kHz, 10 kHz e 100 kHz. A Análise IV, assim como a Análise III, foi realizada por meio da medição de resistência elétrica dos compósitos. A análise IV foi realizada de forma simultânea aos Ensaios de Piezoresposta. Dentre os parâmetros elétricos calculados nessa Análise, as análises foram concentradas na impedância elétrica, resistência elétrica e capacitância elétrica e os demais parâmetros presentes no Apêndice A serviram como meio para chegar ao valor desses parâmetros, como também, para

caracterizar os compósitos, servindo como base para futuros estudos sobre o assunto.

3.2.2.10 Ensaio de Piezoresistividade

Para o Ensaio de Piezoresistividade, foram ensaiados todos os traços (pastas de cimento nos teores de 0,0%, 0,05%, 0,1% e 0,5% de NTCs e argamassas nos teores de 0,0%, 0,1%, 0,5% e 1,0% de NTCs) em três condições de saturação de água: condição saturada, após secagem na temperatura ambiente por 18 dias (parcialmente saturada, com em média 50% de umidade) e após secagem na temperatura ambiente por 40 dias (baixa saturação, com em média 25% de umidade), a fim de avaliar a influência da umidade nas medições de piezoresposta.

A definição da carga aplicada foi feita de modo empírico, testando cargas de 5 kN a 30 kN em intervalo de 5 kN nos compósitos. A carga de 5 kN levou a nenhuma alteração, enquanto que as cargas de 25kN e 30kN levaram ao rompimento de amostras após mais de um ciclo de carga e descarga. Dessa forma, foi definida a carga de 10 kN, 15 kN e 20 kN para os ensaios, sendo as três analisadas no Ensaio de Piezoresposta. O incremento de força foi de 384 N/s.

A massa das amostras foi medida antes de cada ensaio de piezoresposta para o conhecimento da perda de água ao longo das análises nos três estados de saturação. Todos os corpos de prova tiveram suas dimensões medidas para o cálculo da resistividade elétrica de acordo com Equação 2 .

O ensaio ocorreu na seguinte ordem:

1º) Moldagem dos CPs

2º) Cura úmida dos CPs por 28 dias

3º) Medição da massa dos CPs e dimensões.

4º) Ensaio de Piezoresistividade

5º) Secagem por 18 dias na temperatura ambiente ao ar livre

6º) Medição da massa dos CPs

7º) Ensaio de Piezoresistividade

8º) Secagem por mais 22 dias na temperatura ambiente ao ar livre

9º) Medição da massa dos CPs

10º) Ensaio de Piezoresistividade

O desempenho piezoresistivo dos traços de pasta de cimento e de argamassa foi avaliado mediante carga compressiva aplicada por meio da utilização de uma Máquina Universal de Ensaios da marca EMIC modelo DL 30000 com capacidade de carga de 300kN. A resistência elétrica foi medida durante os ciclos de carga e descarga

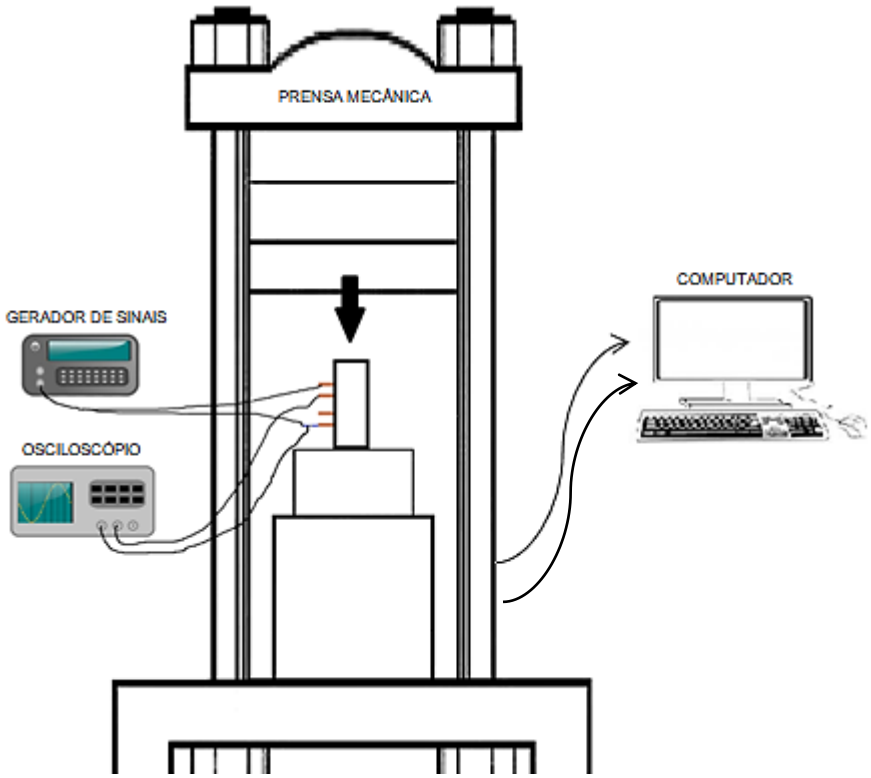
As medições foram estáticas, de ponto a ponto, ou seja, periodicamente as informações de tensão mecânica e resistência elétrica foram registradas simultaneamente para a elaboração do gráfico de tensão mecânica e variação fracional da resistividade elétrica *versus* tempo de ensaio.

A fim de observar o comportamento piezoresistivo durante um carregamento constante, após os ciclos de carga e descarga para a análise do comportamento piezoresistivo, a carga compressiva foi acrescida sem limite até a ruptura das amostras e foram analisadas graficamente as propriedades elétricas durante a fratura.

A Figura 20 demonstra a configuração do ensaio de piezoresposta realizado na pesquisa. A Figura 21 demonstra uma representação da configuração geral do ensaio para melhor entendimento. O ensaio é composto pelos equipamentos utilizados para a medição de resistência elétrica, demonstrados anteriormente no trabalho, a máquina universal de ensaios e o computador para aquisição dos dados da máquina (tensão mecânica, tempo de deslocamento, velocidade e taxa de incremento).

Figura 20 - Configuração - Ensaio de Piezoresposta

Figura 21 - Configuração - Ensaio de Piezoresposta



3.2.2.11 Análises por meio de Ensaios Mecânicos

- Ensaio de Resistência à Compressão

O ensaio de Resistência à Compressão foi realizado para a caracterização dos compósitos. Após 28 dias de cura úmida, 3 CPs cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura de cada traço de pasta de cimento e de argamassa foram submetidos ao ensaio de Resistência à Compressão. A fim de garantir a correta distribuição de carga da célula de carga da prensa, os corpos de prova foram retificados.

Foi utilizada uma Máquina Universal de Ensaios da marca EMIC modelo DL 30000 com capacidade de carga de 300kN. A taxa de incremento de carga foi de 0,20 MPa/seg. A resistência à compressão foi definida por:

$$\mathbf{F_{cj}} = \frac{\mathbf{F}}{\boldsymbol{A}} \qquad (16)$$

onde:

F_{cj}= resistência à compressão em Megapascal (MPa);

F = carga de ruptura do corpo de prova em newtons (N);

A= Área da seção transversal (mm^2);

Os CPs foram ensaiados de forma aleatória a fim de garantir a aleatoriedade da amostra.

- Módulo de Elasticidade

O Ensaio de Módulo de Elasticidade foi realizado em CPs cilíndricos com 50 mm de largura e 100 mm de altura após 28 dias de cura úmida. A medição foi realizada de acordo com a NBR 8522 (ABNT, 2017).

O módulo de elasticidade correlaciona a tensão e a deformação de um material na faixa elástica, como descrito na Equação 17.

$$\sigma = E\varepsilon, \tag{17}$$

onde,

“σ” é a tensão (MPa), “E” é o módulo de elasticidade (MPa) e “ε” é a deformação.

Para uma tensão específica, a deformação (ε) registrada dependerá do módulo de elasticidade. Portanto, dada a influência de ε para o cálculo do fator de calibre (FC), exposto na Equação 5, também é conveniente levar em consideração os valores do módulo de elasticidade em pesquisas que estudam a piezoresposta de compósitos (CAMACHO-BALLESTA; ZORNOZA; GARCÉS, 2016).

A Reversibilidade da variação da resistividade elétrica em relação à tensão elétrica ocorre na faixa elástica, portanto, a rigidez do material, de certa forma, influencia na piezoresposta. O módulo de elasticidade é uma propriedade mecânica importante porque rege a deformação de um material quando ele é submetido a cargas externas (RAMEZANI; KIM; SUN, 2021).

3.2.2.12 Análises por meio de Ensaio Físico

- Densidade de Massa Aparente

A densidade de massa foi medida em CPs cilíndricos com 50 mm de largura e 100 mm de altura após 28 dias de cura úmida, secos durante 40 dias em temperatura ambiente.

A determinação da densidade aparente foi de acordo com a norma NBR 13280 (ABNT, 2005). A seguinte equação foi utilizada:

$$\rho=\frac{M}{V} \quad (18)$$

Em que,

$$V=L*A*C \quad (19)$$

Sendo “ρ” a densidade em g/cm^3, “M” a massa em gramas, “V” o volume do compósito em cm^3, “L” a largura em cm, “A” a área em cm^2 e “C” o comprimento em cm.

4 RESULTADOS

4.1 ANÁLISES I E II

As Análises I e II foram realizadas com pastas de cimento com adição de 0,1% de NTCs, sem a adição de aditivos.

As imagens a seguir demonstram alguns CPs da Análise I de ensaio após a secagem. Observam-se fissuras, principalmente próximas às placas de cobre, como visto predominantemente nas Figuras 22 a 24.

Figura 22 – Seção I - CPs prismáticos com adição de 0,05% de NTC após a secagem

Figura 23 – Seção I - CP prismático referencia após secagem na primeira seção de ensaio

Figura 24 - Seção I - CP cúbico com adição de 0,05% de NTC após a secagem

Pode-se concluir que duas causas para a fissuração foram predominantes, sendo estas a fissuração por retração térmica e por retração hidráulica (por secagem). A primeira ocorre durante a cura. Nela ocorre uma retração devido ao calor liberado durante as reações de hidratação do compósito. Pelo fato dessa reação ser exotérmica, a liberação de calor inicialmente leva à expansão do compósito, e depois à contração (retração térmica) devido ao resfriamento. Essa retração não foi vista na Análise I por falta de observação dos CPs durante a cura, mas na Análise II os CPs foram observados durante e após a cura, e foi observada a fissuração durante a cura em 3 dos 14 CPs. A segunda causa, retração por secagem, é responsável pela contração volumétrica do compósito pela perda de água para o ambiente não saturado (WITTMANN; BELTZUNG; ZHAO, 2009), ou seja, ocorre durante a secagem do compósito após a cura. Vale ressaltar que o fato das placas de cobres estarem imersas no compósito, estas serviram como um impedimento de livre contração do compósito nos dois tipos de

retração, sendo um fator para a fissuração. A retração por secagem foi predominante, principalmente após a secagem em estufa (comparada à secagem em temperatura ambiente).

Foi observado que mesmo durante a secagem ao ar livre, em que o CP sofre uma mudança mais lenta de temperatura, surgiram fissuras (Figura 25 e Figura 26). Essas fissuras foram mais discretas que as fissuras observadas após a secagem em estufa, entretanto, foi o suficiente para facilitar a ruptura de forma manual do CP. As imagens seguintes apresentam um método diferente para ressaltar as fissuras, circulação do entorno na cor preta e correções no brilho e contraste, pelo fato das fissuras serem menores e menos perceptíveis que das figuras anteriores.

Figura 25 – Análise II - CP prismático com adição de 0,1% de NTC após 10 dias de secagem ao ar livre

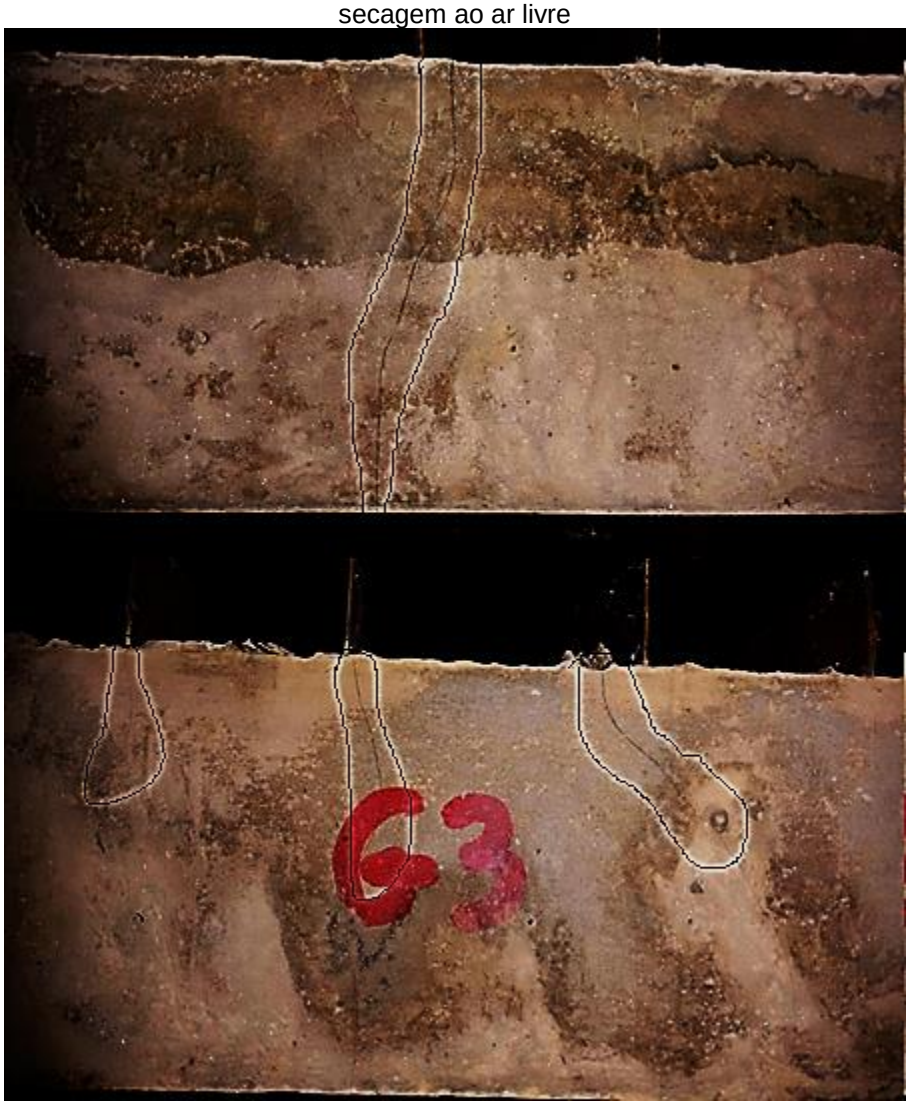


Figura 26 - Análise II - Lado de CPs prismático com adição de 0,1% de NTC após 10 dias de secagem ao ar livre

A Figura 27 mostra um CP da Análise II após um dia na estufa, podendo ser perceptível o surgimento de trincas em outros locais.

Figura 27 – Análise II - CPs no forno

As fissuras tanto antes como depois dos CPs secarem em estufa foram observadas tanto nos compósitos com placas de cobre imersas como nos compósitos com placa de cobre furadas imersas. A escolha da inserção de placas de cobre furadas a fim de aumentar a livre contração do compósito na Análise II não foi capaz de diminuir a fissuração. Vale ressaltar que, no caso das placas, existem quinas que podem acumular tensões. Desse modo, nos próximos ensaios da pesquisa, os eletrodos tiveram suas quinas arredondas a fim de diminuir o acúmulo de tensões.

Após essas seções de ensaio, foi concluído que seria interessante também realizar testes em argamassa, um compósito cimentício com menor retração quando comparado com a pasta cimentícia. Outra alteração foi a utilização de aditivos para diminuir o calor de hidratação, como também, auxiliar na diminuição da retração do compósito.

Foi observado também que os eletrodos não precisam ter larguras próximas as dos CPs. Isso foi considerado para uma maior condutividade elétrica. Entretanto, como visto na literatura, essa largura não irá influenciar na mensuração da resistência elétrica (HAN; GUAN; OU, 2007). Eletrodos de menor largura tendem a minimizar a restrição de movimentação livre do compósito durante a retração por secagem.

Sobre as dimensões das amostras, tanto as cúbicas quanto prismáticas tiveram problemas relacionados à fissuração. Para as próximas análises, foi escolhida a dimensão prismática pelo comportamento ser similar à cúbica nas análises e pela maior disponibilidade de moldes. Foram definidas as dimensões para o CP de 130 mm de comprimento, 40 mm de altura e 40 mm de largura, uma dimensão menor que a confeccionada nas Análises I e II (160 mm de comprimento, 40 mm de altura e 40 mm de largura) a fim de economizar material, tendo em vista que a área principal para análise é entre os eletrodos, podendo então ter um menor volume de compósito além dos eletrodos externos, volume esse somente para garantir a imersão e ancoragem dos eletrodos externos.

O método de secagem escolhido para os ensaios seguintes foi a secagem ao ar livre. Pelo fato dessa secagem ocorrer de forma mais lenta, ou seja, a variação de temperatura ocorrer de forma mais lenta e natural, há a diminuição do surgimento de tensões internas no compósito e, por consequência, do surgimento de fissuras. Esse método também é o que mais se aproxima da realidade prática.

De acordo com as Analises I e II foram determinadas as seguintes soluções que foram consideradas nas Análises III e IV e demais ensaios elétricos a seguir.

- Adoção de aditivos.
- Diminuição da largura dos eletrodos.
- Arredondamento das quinas dos eletrodos.
- Ensaios também em argamassa.

- Secagem ao ar livre.

4.2 ANÁLISE III

A Tabela 9, a seguir, mostra a resistência elétrica medida para cada tipo de eletrodo na pasta de cimento com 0,1% de NTCs. Observa-se que a malha de aço inox com 0,5 mm levou ao menor valor de resistência elétrica no compósito (valores destacados na tabela), sendo o eletrodo escolhido para as medições elétricas. A justificativa para tal fato pode estar relacionada ao maior contato entre o eletrodo e matriz cimentícia com NTCs, pelo fato da matriz poder transpassar pela malha de aço inox, aumentando os pontos de contato entre o eletrodo e NTCs presentes na matriz cimentícia e, consequentemente, melhorando a condutividade elétrica.

No mesmo teste também foi analisada a influência da frequência elétrica nas medições elétricas, em que a maior frequência aplicada levou a menores valores de resistência elétrica na amostra. Esse comportamento foi analisado de forma mais aprofundada para os dois compósitos na Análise IV. Vale ressaltar que as dimensões das amostras eram semelhantes.

Tabela 9 - Definição dos eletrodos

(continua)

Placa Furada de Cobre - 0,3mm			
Amostra 1		**Amostra 2**	
Freq. (Ω)	**Resist. Elétrica (Ω)**	**Freq. (Ω)**	**Resist. Elétrica (Ω)**
1 KHz	996,92	1 KHz	1132,86
100 KHz	896,23	100 KHz	800,00
Placa Furada de Cobre - 0,5mm			
Amostra 1		**Amostra 2**	
Freq. (Ω)	**Resist. Elétrica (Ω)**	**Freq. (Ω)**	**Resist. Elétrica (Ω)**
1 KHz	954,55	1 KHz	955,56
100 KHz	797,53	100 KHz	778,13
Placa de Cobre Estreita - 0,5mm			
Amostra 1		**Amostra 2**	
Freq. (Ω)	**Resist. Elétrica (Ω)**	**Freq. (Ω)**	**Resist. Elétrica (Ω)**
1 KHz	1064,52	1 KHz	1333,33
100 KHz	868,68	100 KHz	1179,74
Placa de Aço 0,3mm			
Amostra 1		**Amostra 2**	
Freq. (Ω)	**Resist. Elétrica (Ω)**	**Freq. (Ω)**	**Resist. Elétrica (Ω)**
1 KHz	1283,18	1 KHz	1120,01
100 KHz	1022,40	100 KHz	878,33

(conclusão)

Malha de Aço - 0,5mm			
Amostra 1		Amostra 2	
Freq. (Ω)	Resist. Elétrica (Ω)	Freq. (Ω)	Resist. Elétrica (Ω)
1 KHz	824,46	1 KHz	880,90
100 KHz	719,77	100 KHz	765,82

4.3 ANÁLISES IV

As Figuras 28 a 31 demonstram de forma resumida a variação dos valores de resistência elétrica e capacitância elétrica de acordo com a variação de frequência elétrica para os compósitos. De forma a complementar a análise, no Apêndice estão apresentadas tabelas com os valores de parâmetros elétricos durante as medições de resistência elétrica dos compósitos sob diferentes frequências elétricas (1 kHz, 10 kHz e 100 kHz) (Apêndice A) e uma outra tabela focada na variação da resistência elétrica de acordo com a variação da frequência elétrica (Apêndice B). No Apêndice A os parâmetros apresentados são corrente (A) e tensão (V) elétricas, diferença de fase (df), impedância (|Z|), reatância (X), capacitância (C) e resistência (R) elétricas. Nessa tabela é apresentada a diferença percentual das medições de reatância, capacitância e resistência elétricas dos traços com NTCs em relação ao traço REF para a frequência de 100 kHz. Vale ressaltar que as dimensões das amostras eram semelhantes.

A Figura 28 mostra os valores de resistência elétrica das argamassas e pastas de cimento saturadas, respectivamente. A Figura 29 mostra os valores de resistência elétrica das argamassas e pastas de cimento secas durante 40 dias em temperatura ambiente, respectivamente.

Figura 28 - Resistência Elétrica – Amostras Saturadas

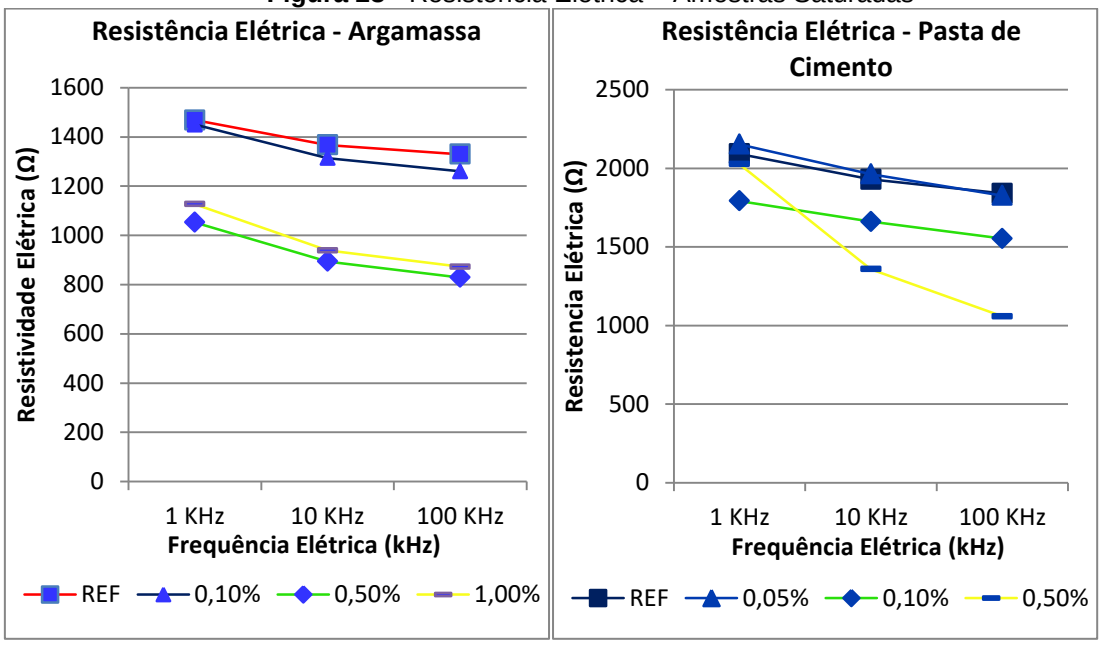
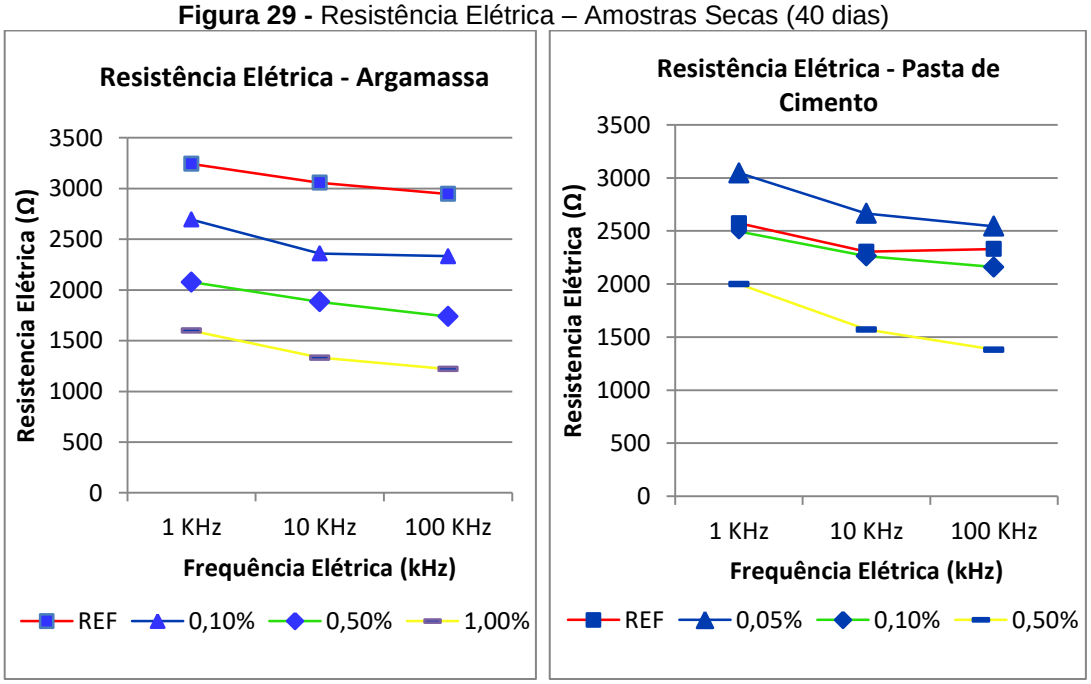


Figura 29 - Resistência Elétrica – Amostras Secas (40 dias)



Devido às excelentes propriedades elétricas dos NTCs, já citadas no presente trabalho, que levam a melhorias na condução elétrica do compósito, os compósitos com maiores teores do nanomaterial alcançaram menores valores de resistência elétrica. Observa-se que as resistências elétricas medidas após secagem possuem maiores valores que para as amostras saturadas, o que é

esperado pelo fato de, na condição saturada, a condução iônica ser significativa, aumentando a condutividade elétrica do compósito. Em ambos os teores de umidade analisados, é vista a tendência de decréscimo no valor de resistência elétrica de acordo com o aumento da frequência elétrica aplicada.

Sobre a relação entre a variação de resistência elétrica de acordo com a variação de frequência elétrica, quanto maior a frequência elétrica, menos os dipolos elétricos se movimentam, assim, menos calor será dissipado e menor será a resistência elétrica, pelo fato da resistência elétrica estar atrelada à capacidade do corpo em converter energia elétrica em térmica. No denominador da parte real da Equação 14, representada pela resistência elétrica, tem a frequência e capacitância elétricas, desse modo, a resistência elétrica irá diminuir com o aumento de ambas ou de uma delas, o que irá depender de cada compósito. As variações entre frequência, capacitância e resistência elétricas do estudo teoricamente seguem essa equação.

As amostras sob a frequência de 100 KHz e com adição de NTCs apresentaram menores valores de resistência elétrica. Foi observada uma tendência de que quanto maior o teor de NTCs, maior a variação entre a medição de resistência elétrica sob 1 KHz e 100 KHz, provavelmente relacionada à capacidade dos NTCs em interferir na movimentação dos dipolos elétricos devido a influencia na condução elétrica.

Para a pasta de cimento, as amostras PC-0,5 NTCPMs (o maior teor analisado) levou à maior diminuição da resistência elétrica em relação à resistência elétrica de REF no estado seco e no estado saturado, sendo de 40.70% e 42.53%, respectivamente. Para a argamassa, as amostras A-0,5 NTCPMs e A-1 NTCPMs (os maiores teores para argamassa) levaram a variações significativas no decaimento da resistência elétrica em relação à REF, sendo de 41% e 58,59%, respectivamente, no estado seco e de 37.62% e 34.38%, respectivamente, no estado saturado.

Na condição seca a 40 dias, todos os compósitos com adição de NTCs analisados nas argamassas levaram a diminuição da resistência elétrica comparados às amostras REF, sendo essa diminuição mais significativa nos maiores teores, 0.5% e 1% de NTCs, que levaram a variações negativas de 41% e 58,59%, respectivamente, na resistência elétrica. O mesmo comportamento foi

notado nas pastas de cimento, com exceção das amostras PC-0,05 NTCPMs em que houve um aumento na resistência elétrica, chegando a 18,42% para a frequência de 1 KHz quando comparada à medição de resistência elétrica na mesma frequência no traço REF. O teor de 0,1% teve valores próximos ao REF, tendo maior variação para a frequência de 100 KHz com queda de 7,31% .

A condução iônica facilitou a condutividade no compósito compensado aumentos de resistência elétrica observados no estado seco, como nas amostras PC-0,05 NTCPMs que no estado seco apresentaram aumento da resistência elétrica em relação às amostras REF, enquanto que no estado saturado não apresentaram diferença significativa de acordo com os valores demonstrados no Apêndice B. Na condição saturada, todas as amostras com adição de NTCs apresentaram diminuição nos valores de resistência elétrica em relação às amostras REF, com exceção das amostras PC-0,05 NTCPMs que não apresentaram mudanças significativas, como mostrado anteriormente.

Em relação ao comportamento elétrico das amostras de pasta de cimento no estado seco (resistência elétrica de REF menor que das amostras com adição de 0,05% de NTCs), esse fato pode ter ocorrido devido a algum fator durante o adensamento, presença de vazios na passagem do compósito entre os eletrodos ou uma dispersão ineficiente dos NTCs desse lote. O ensaio de densidade de massa mostrou que não houve significativa variação de densidade em relação à amostra REF, o que do contrário poderia estar relacionado à presença de vazios que atrapalharia a condução elétrica. Entretanto, levando em consideração que o ensaio de densidade de massa foi realizado em amostras com dimensões completamente diferentes (cilíndricas) e sem a presença de eletrodos, pode ter ocorrido um aumento de vazios somente nas amostras prismáticas por conta de adensamento ou presença de eletrodos.

A Figura 30 mostra os valores de capacitância elétrica das argamassas e pastas de cimento saturadas, respectivamente. A Figura 31 mostra os valores de capacitância elétrica das argamassas e pastas de cimento secas durante 40 dias em temperatura ambiente, respectivamente. Nas argamassas observa-se um comportamento semelhante das amostras REF e do menor teor de NTC, em contraste com o comportamento dos outros teores.

Figura 30 - Capacitância Elétrica – Amostras Saturadas

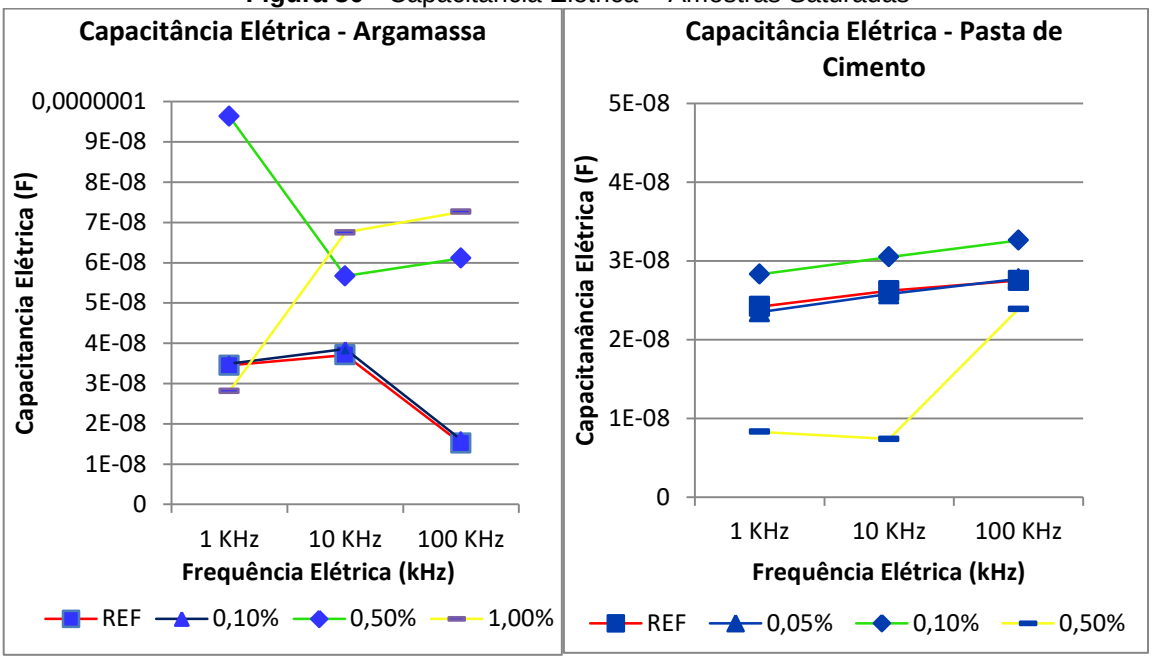
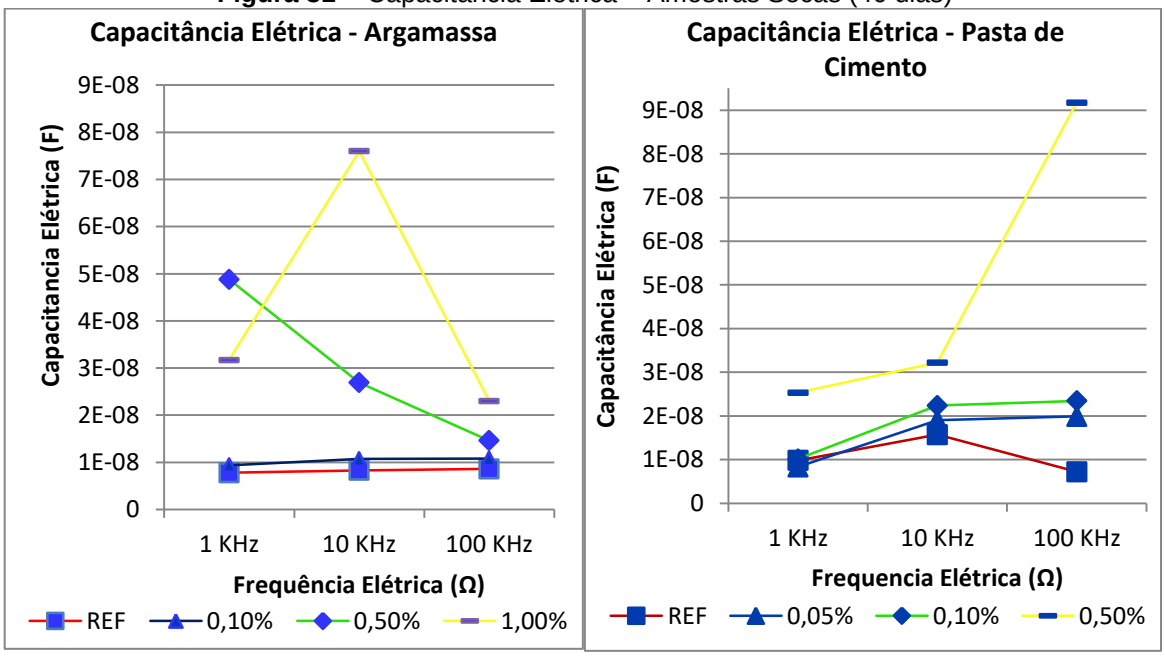


Figura 31 - Capacitância Elétrica – Amostras Secas (40 dias)



Para as argamassas com os dois maiores teores de NTCs, após a secagem, a capacitância diminuiu de 6-7x10^{-8} F para 1,5-2,5x10^{-8} F. Após secagem, as pastas de cimento tiveram uma queda nos valores de capacitância, com exceção do compósito com maior teor de NTC estudado, que de 2,5x10^{-8} subiu para próximo de 9x10^{-8}. Analisando as medições a 100 kHz, os maiores teores de NTCs de ambos os compósitos apresentaram as menores resistências elétricas e maiores capacitâncias em geral. É possível observa no Apêndice A que quanto

maior o teor de NTCs houve uma tendência de aumentar a capacitância elétrica, de acordo com os valores da 5ª e 9ª colunas.

A capacitância é uma medida elétrica que depende das características do material por estar relacionada com a permissividade dielétrica do material entre os capacitores, que no caso é o compósito, como visto na Equação 15. Como não foi calculada a permissividade dielétrica do compósito, uma propriedade extremamente interligada às características deste e que obviamente variou entre os 8 traços analisados, como também de acordo com a saturação da água, não foi possível uma análise mais aprofundada sobre as variações observadas na capacitância elétrica de acordo com cada traço.

4.4 PIEZORESPOSTA

Como já explicado no presente estudo, a piezoresistividade ocorre quando há a variação de resistividade elétrica diante da variação de carga mecânica aplicada de forma sequencial, podendo ser positiva ou negativa. A reversibilidade essencial para o comportamento piezoresistivo eficiente ocorre quando essa variação ocorre sequencialmente, ou seja, os valores de picos e vales permanecem próximos entre si durante as medições.

Nas subseções a seguir, encontram-se os gráficos de variação da resistividade elétrica e carga mecânica aplicada *versus* tempo. O eixo vertical à esquerda representa os valores da carga compressiva aplicada ao longo do tempo. O eixo à direita representa a mudança fracionária de resistividade elétrica (FCR). A mudança fracionária é obtida como exposto na Equação 2. A seção 4.5 do presente trabalho apresenta conclusões sobre a piezoresistividade analisada.

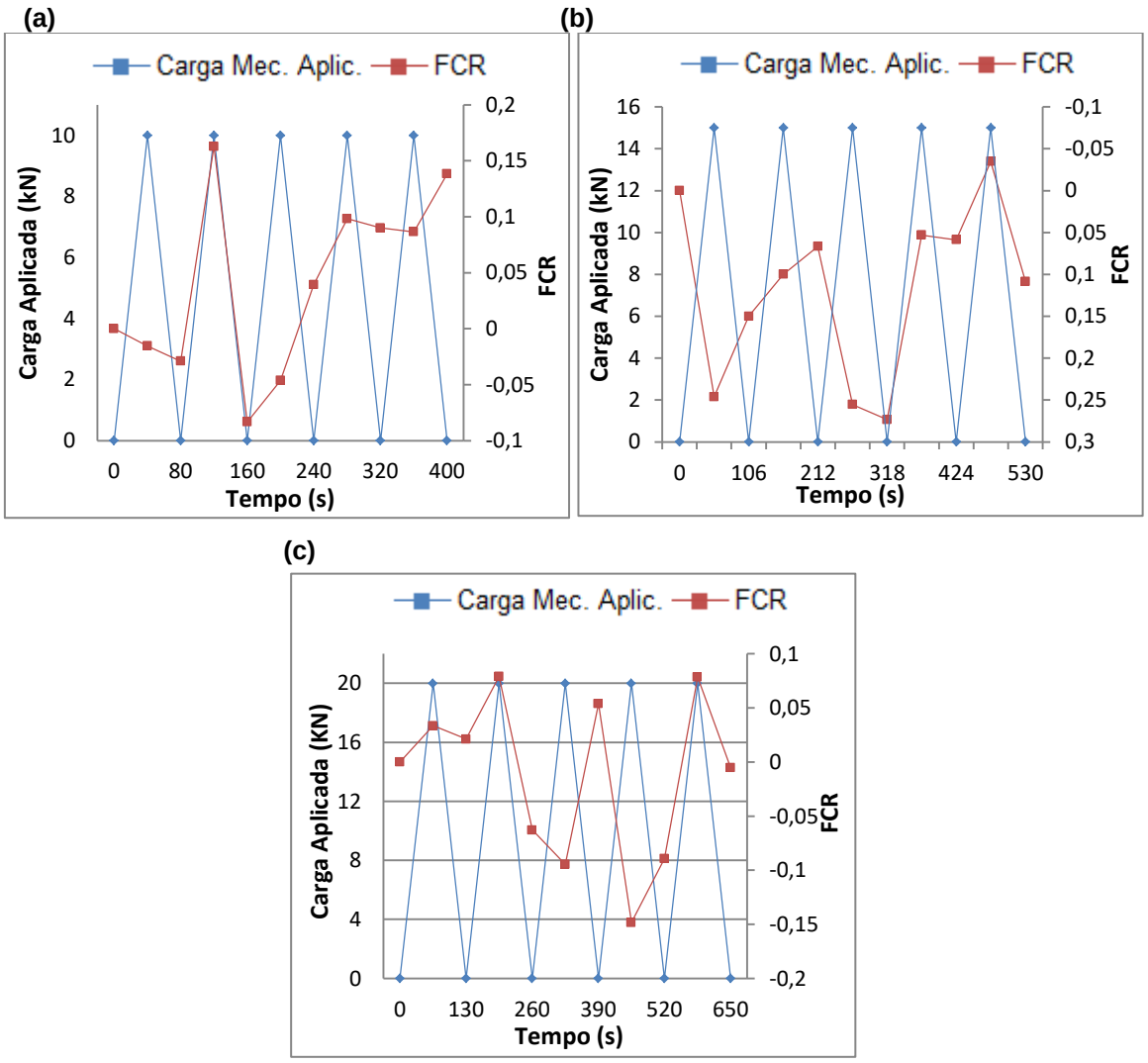
4.4.1 Piezoresistividade na condição saturada com água (100%)

4.4.1.1 Pasta de cimento

As amostras PC-NTCPMs saturadas não apresentaram comportamento piezoresistivo em nenhuma das amplitudes de carga aplicadas.

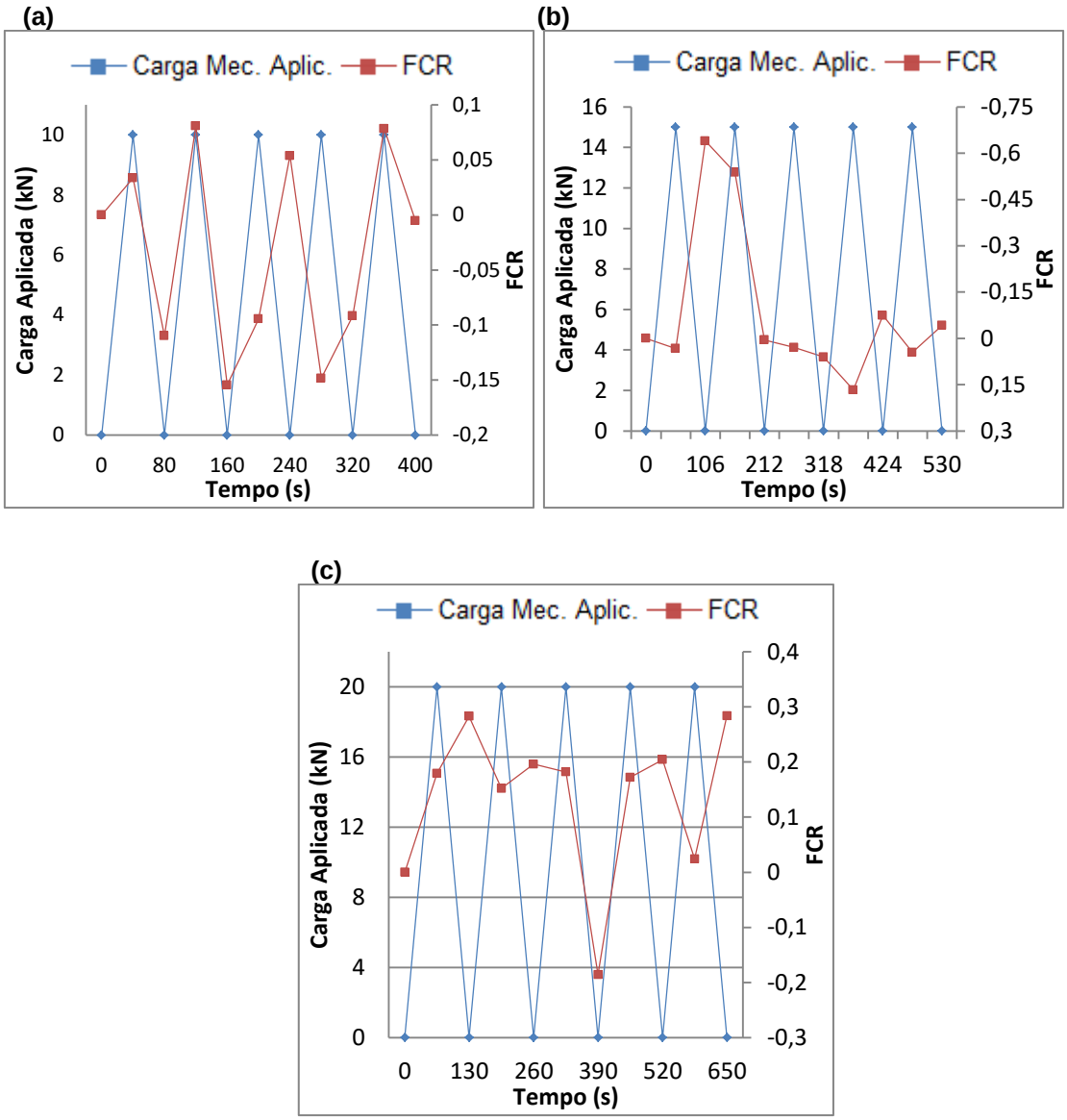
- Amostras PC-REF NTCPMs

Figura 32 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-REF NTCPMs com 100% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



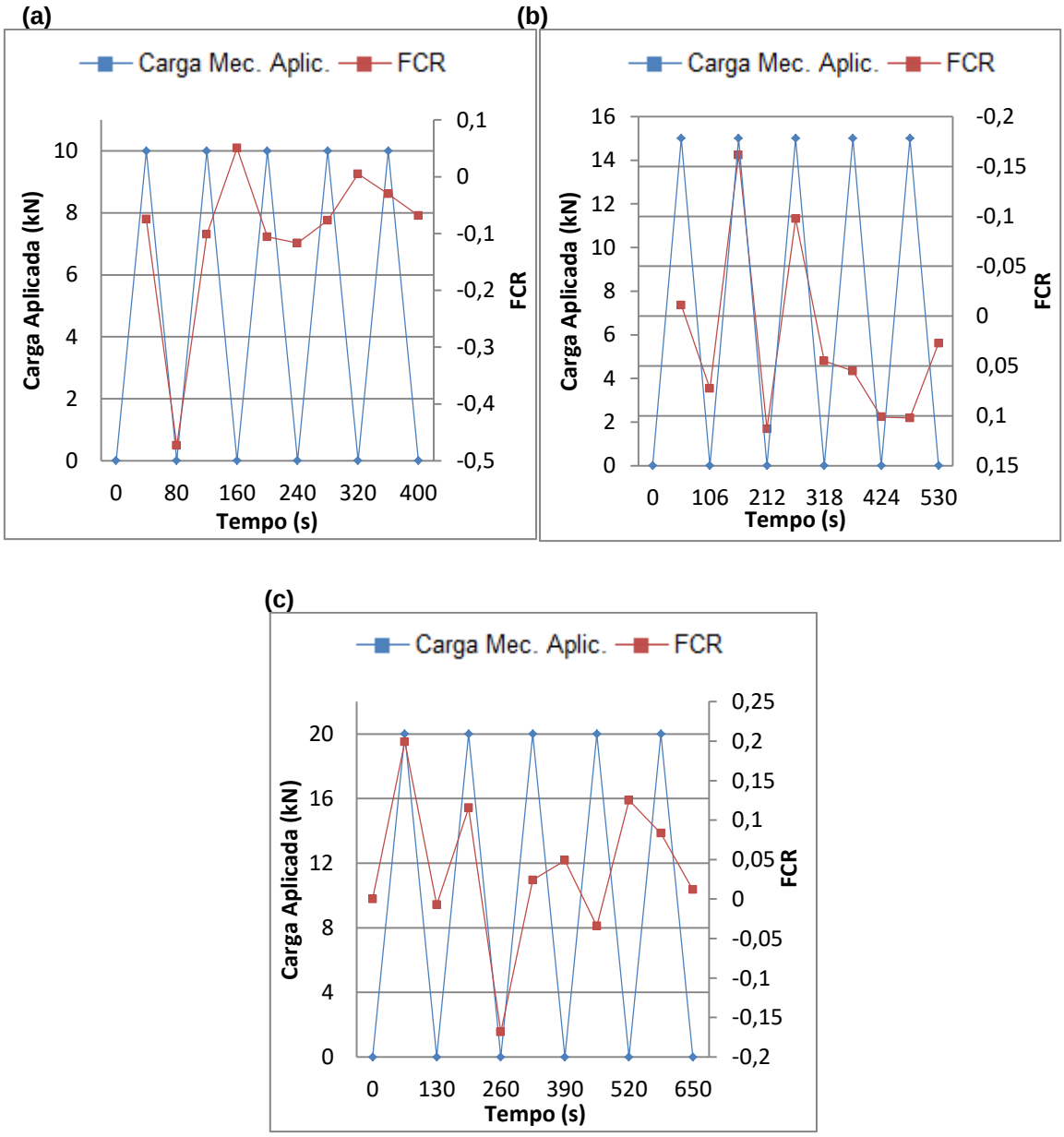
- Amostras PC-0,05 NTCPMs

Figura 33 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-0,05 NTCPMs com 100% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



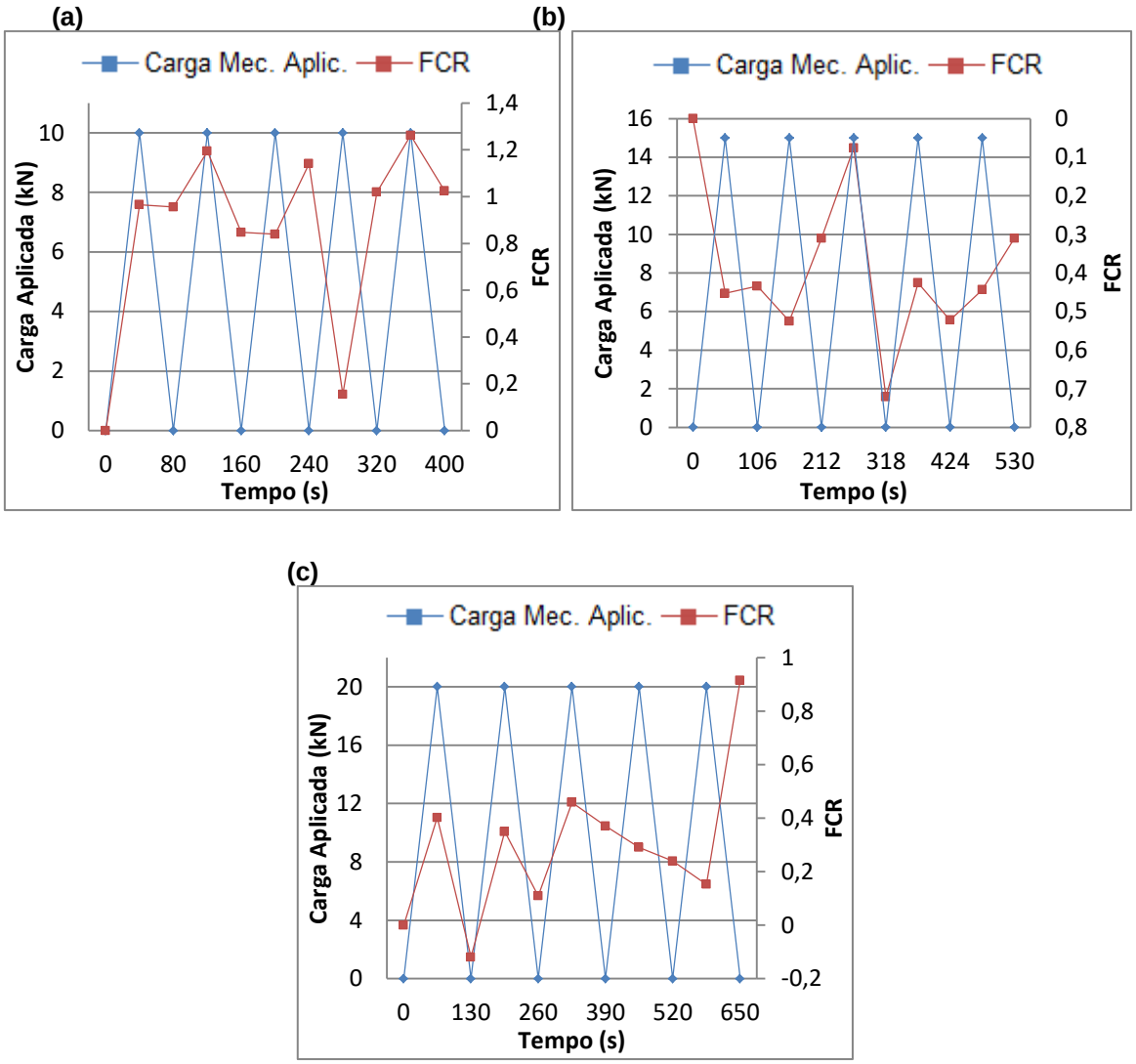
- Amostras PC-0,1 NTCPMs

Figura 34 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-0,1 NTCPMs com 100% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



- Amostras PC-0,5 NTCPMs

Figura 35 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-0,5 NTCPMs com 100% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN

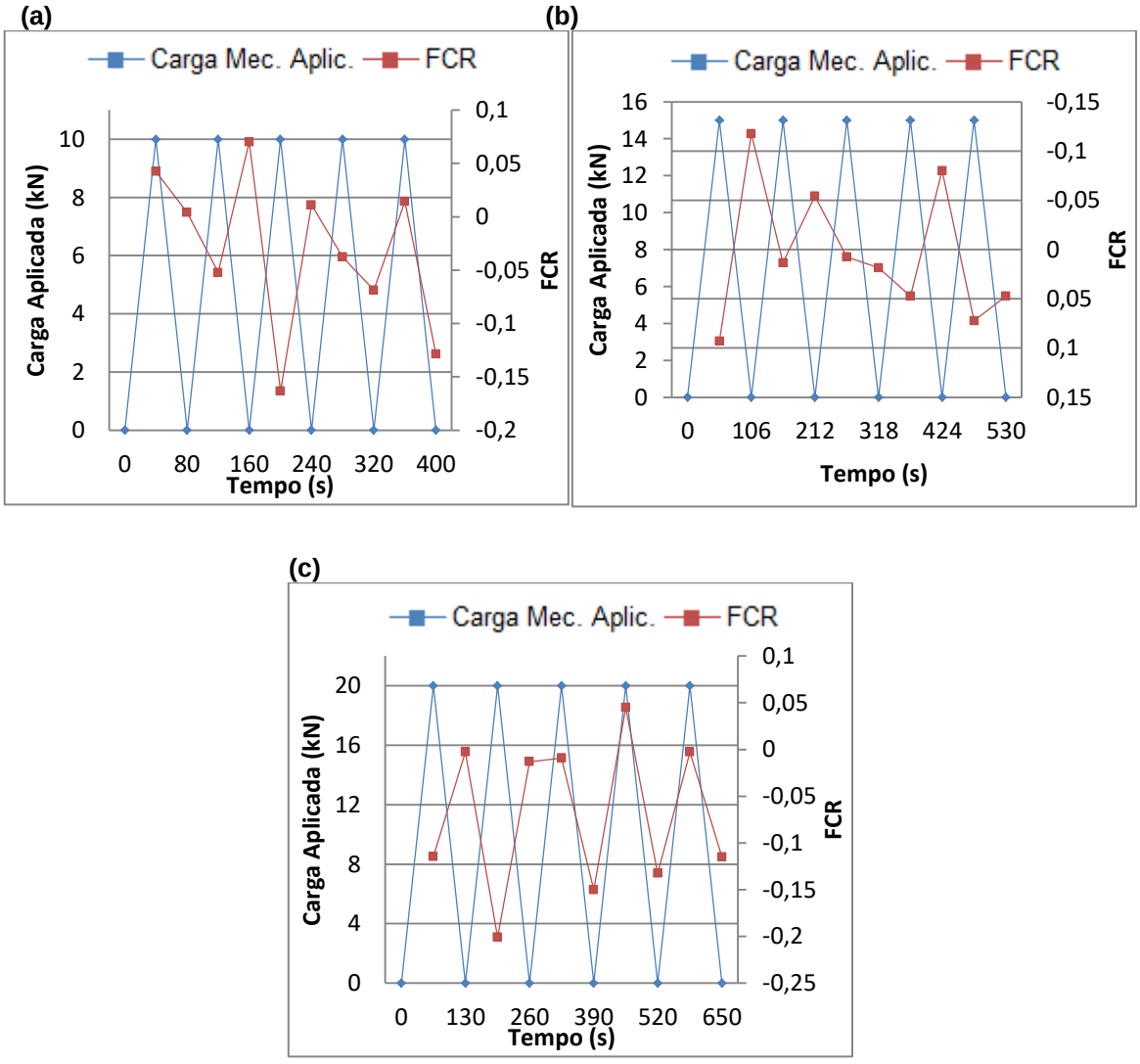


4.4.1.2 Argamassas

Não foi observado um comportamento piezoresistivo nas amostras A-NTCPMs saturadas. As amostras A- 1 NTCPMs apresentaram comportamento piezoresistivos não reversível em alguns ciclos sob 20 kN. A justificativa para esse comportamento é provavelmente pelo fato do comportamento piezoresistivo ser menos sensível, e desse modo, somente na maior carga mecânica aplicada e maior teor de NTCs demonstrar comportamento piezoresistivo parcialmente reversível.

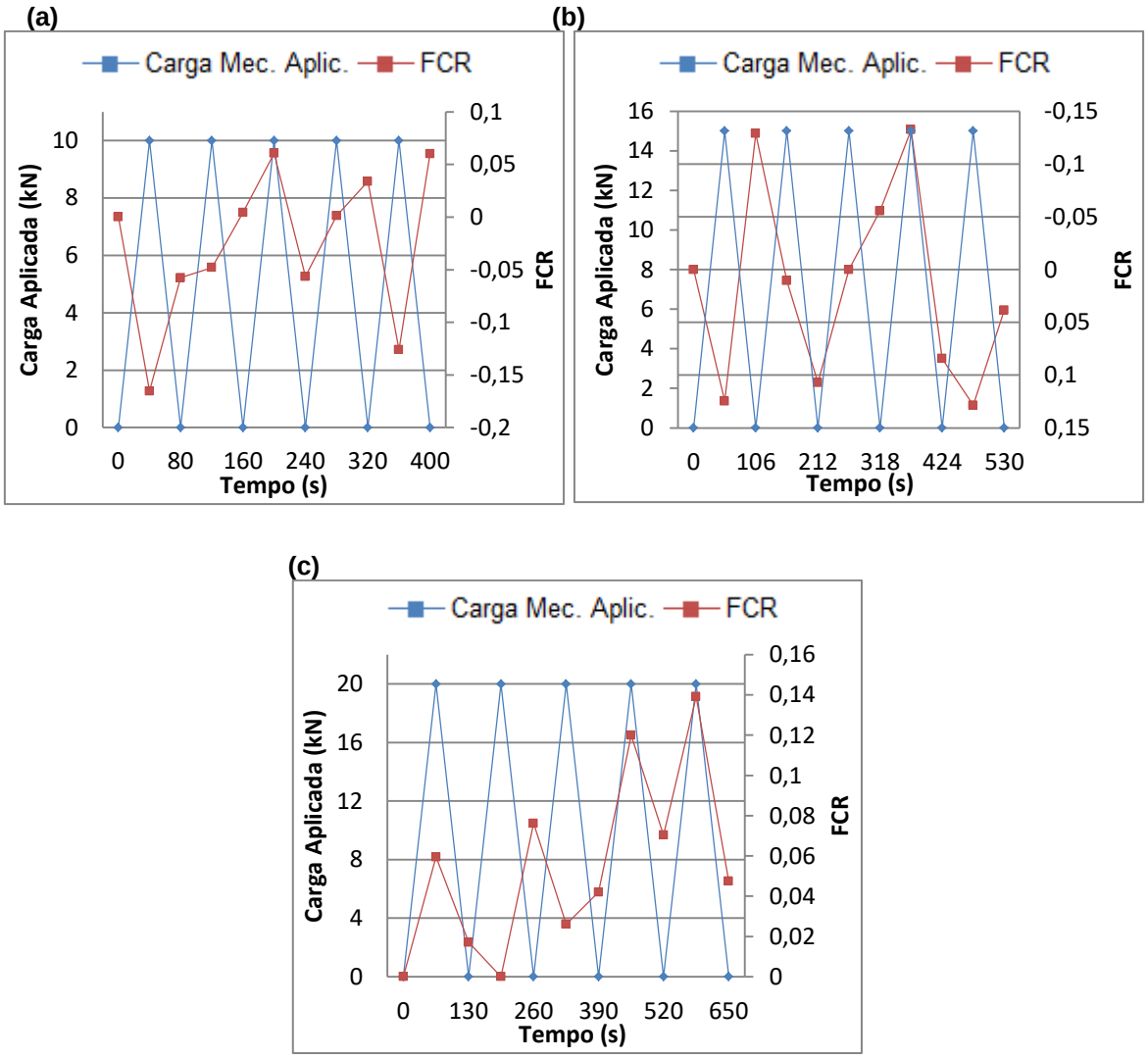
- Amostras A-REF NTCPMs

Figura 36 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-REF NTCPMs com 100% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



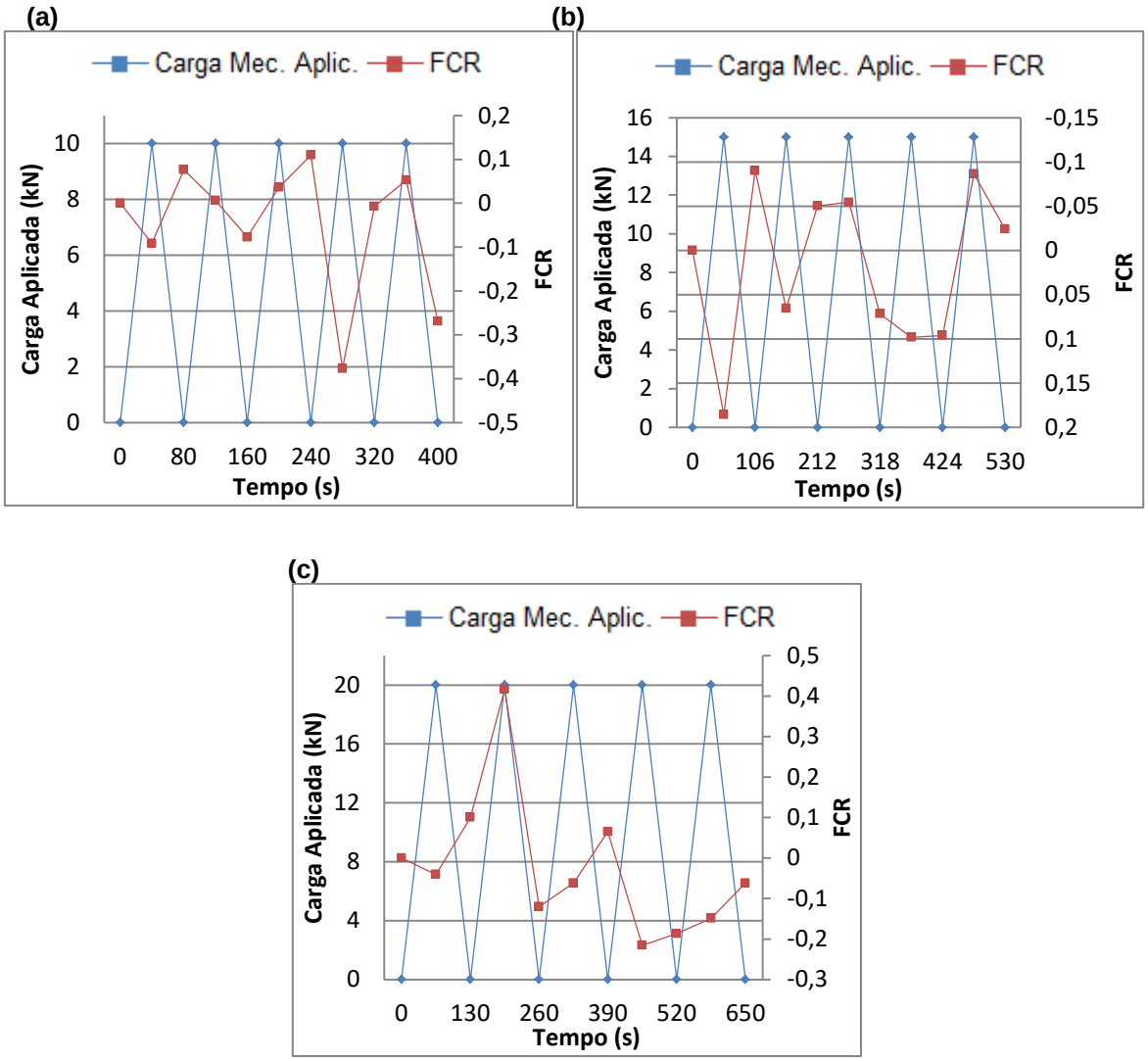
- Amostras A-0,1 NTCPMs

Figura 37 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-0,1 NTCPMs com 100% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



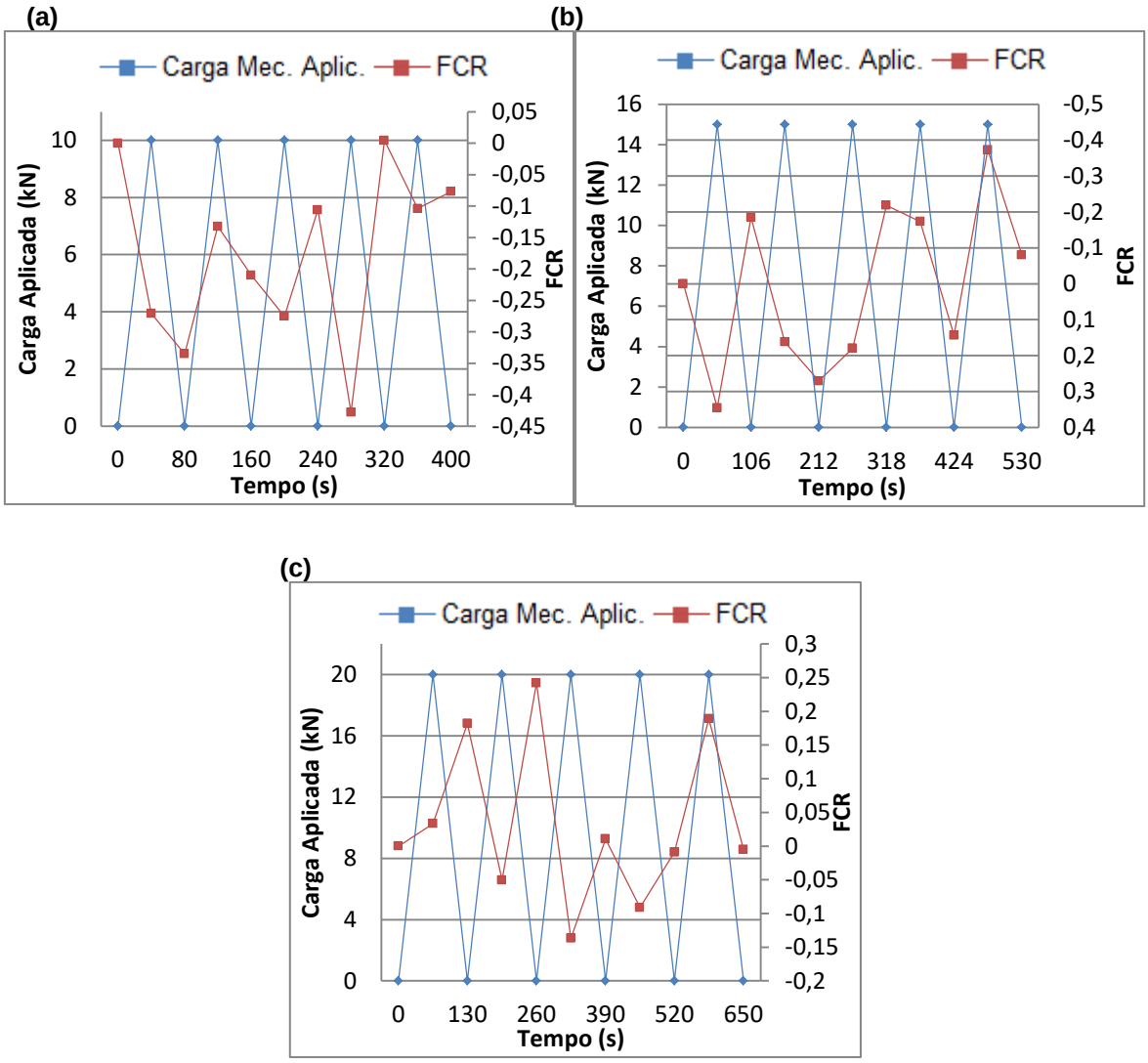
- Amostras A-0,5 NTCPMs

Figura 38 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-0,5 NTCPMs com 100% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



- Amostras A-1 NTCPMs

Figura 39 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-1 NTCPMs com 100% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



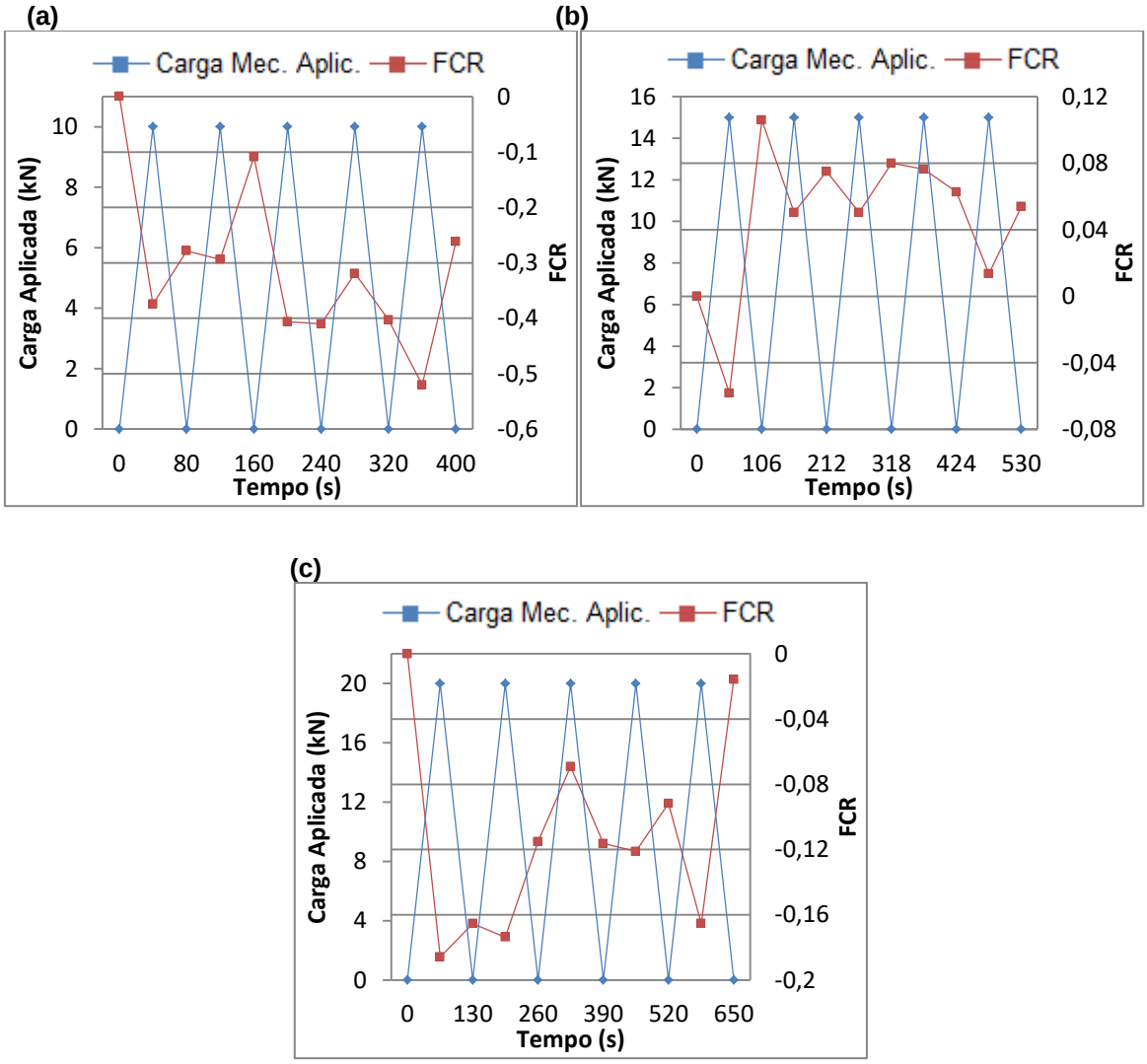
4.4.2 Piezoresistividade sob 50% de umidade

Nesse teor de umidade, amostras de ambos os compósitos com adição de NTCs apresentaram comportamento piezoresistivo.

4.4.2.1 Pasta de cimento

- Amostras PC-REF NTCPMs

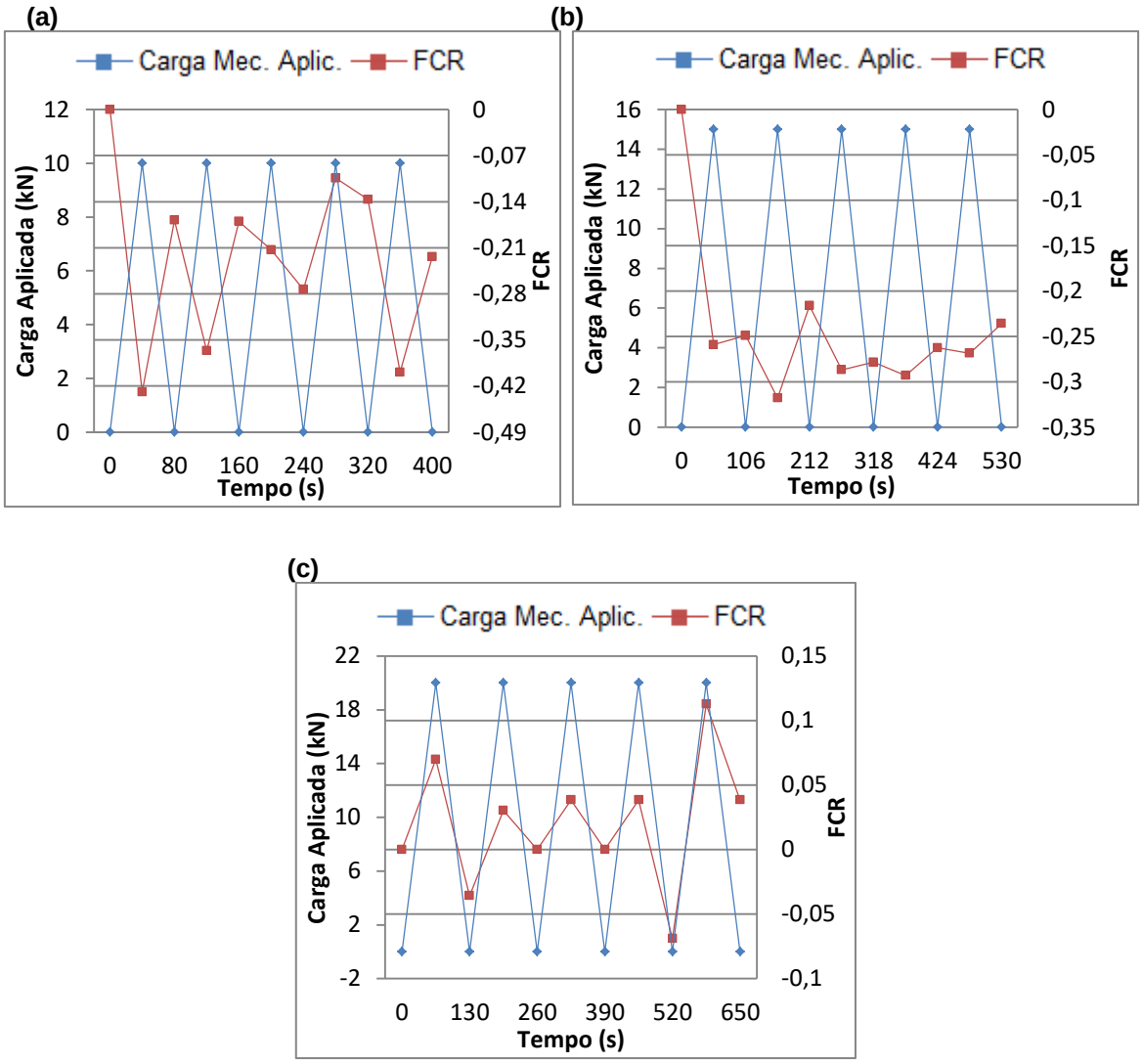
Figura 40 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-REF NTCPMs com 50% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



As PC-REF NTCPMs com 50% de umidade não apresentaram comportamento piezoresistivo.

- Amostras PC-0,05 NTCPMs

Figura 41 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-0,05 NTCPMs com 50% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN

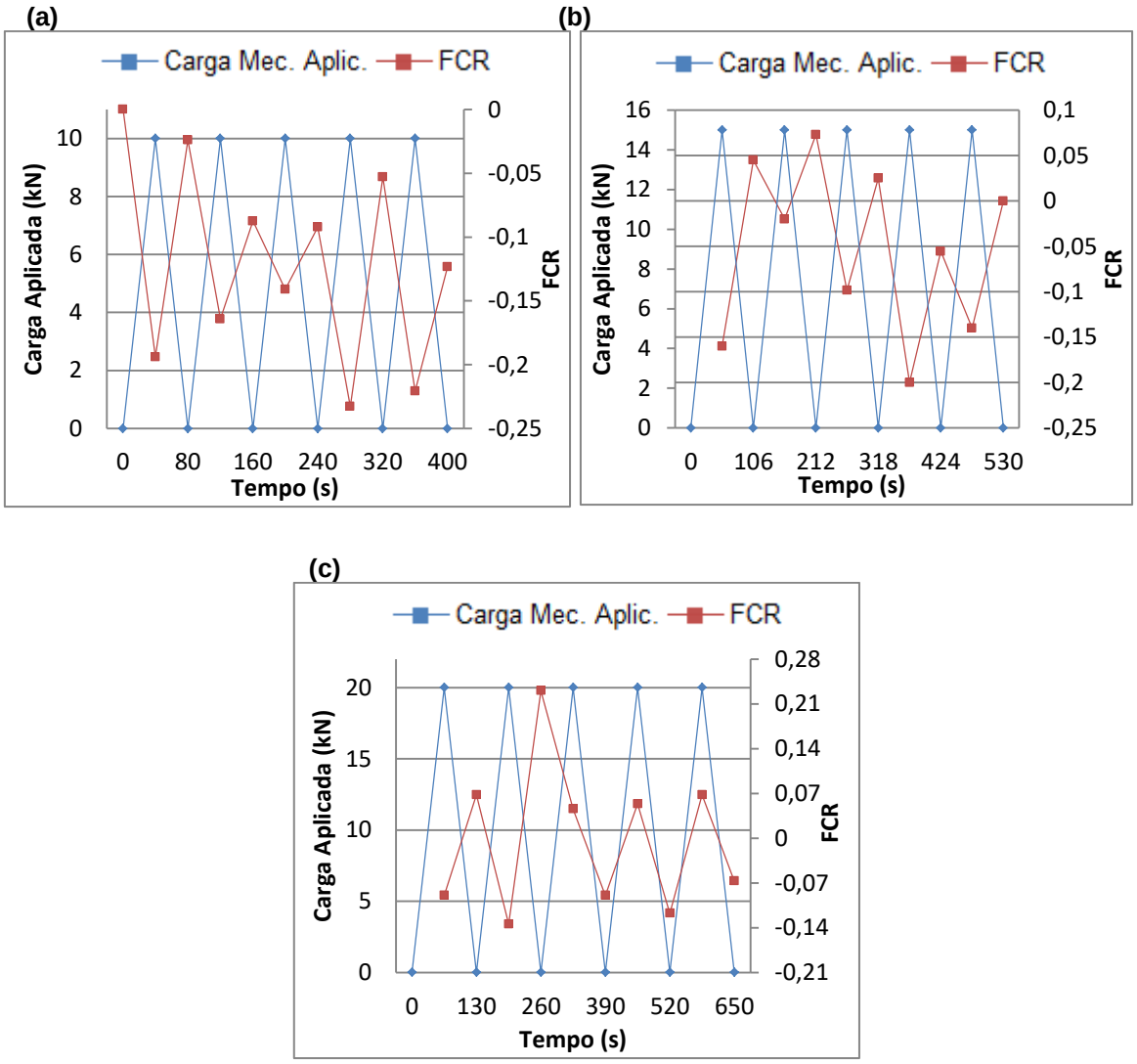


As amostras PC-0,05 NTCPMs sob 10 kN de carga aplicada apresentaram um comportamento piezoresistivo não reversível somente em alguns ciclos. As amostras sob 15 kN apresentaram comportamento piezoresistivo positivo não reversível em todos os ciclos e as amostras sob 20kN apresentaram comportamento piezoresistivo negativo não reversível em todos os ciclos.

Mas observa-se que com a adição de NTCs a resposta piezoresistiva passou a ocorrer, em contraste com as amostras REF com o mesmo teor de água.

- Amostras PC-0,1 NTCPMs

Figura 42 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-0,1 NTCPMs com 50% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN

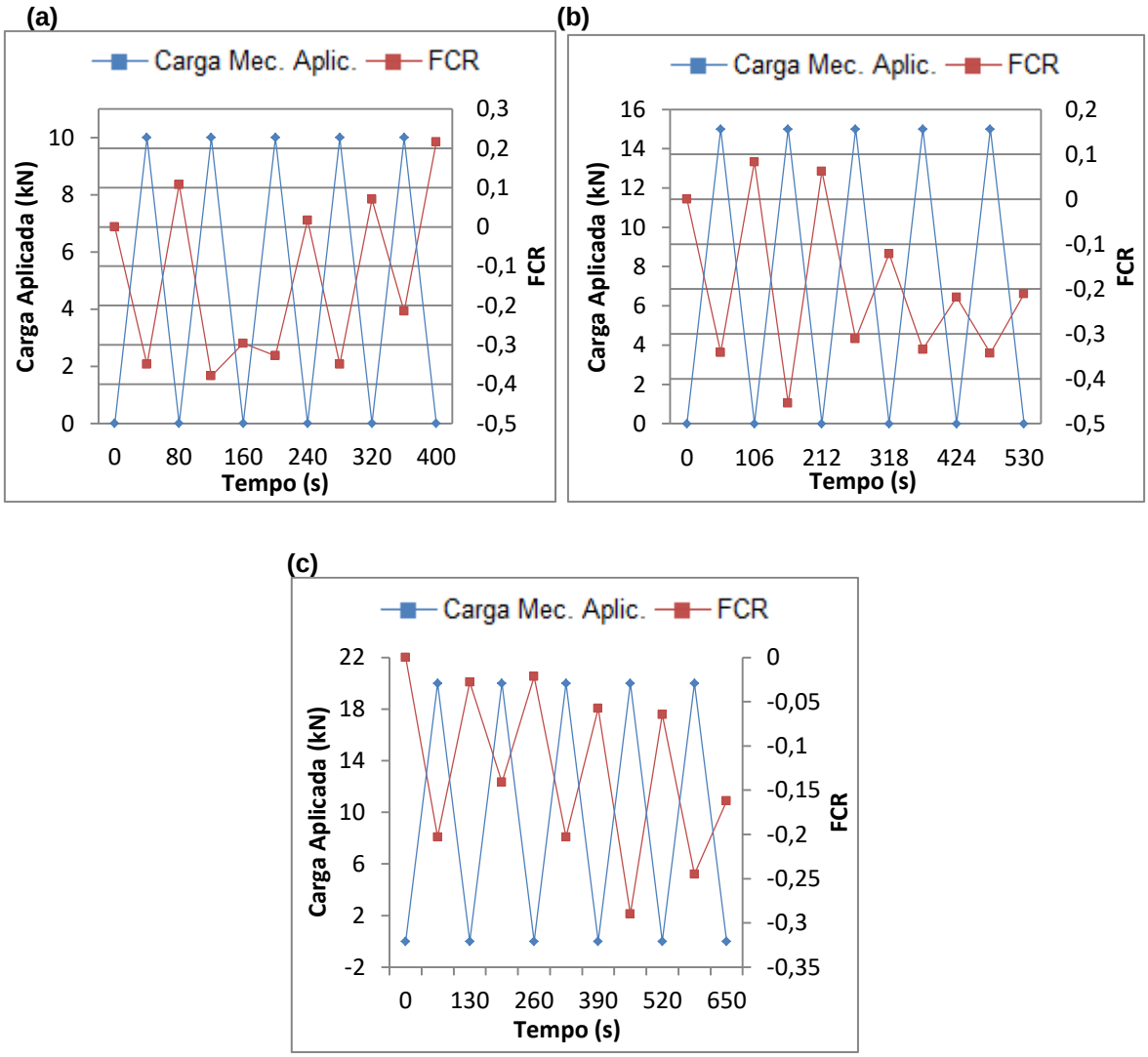


As amostras PC-0,1 NTCPMs sob 10 kN e 15 kN de carga aplicada apresentaram um comportamento piezoresistivio não reversível em todos os ciclos. As amostras sob 20 kN apresentaram comportamento piezoresistivo negativo não reversível somente em alguns ciclos.

O aumento do teor de NTCs em comparação às amostras PC-0,05 NTCPMs fez com que a resposta piezoresistiva fosse mais clara, com picos e vales com valores de FCR mais próximos

- Amostras PC-0,5 NTCPMs

Figura 43 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-0,5 NTCPMs com 50% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



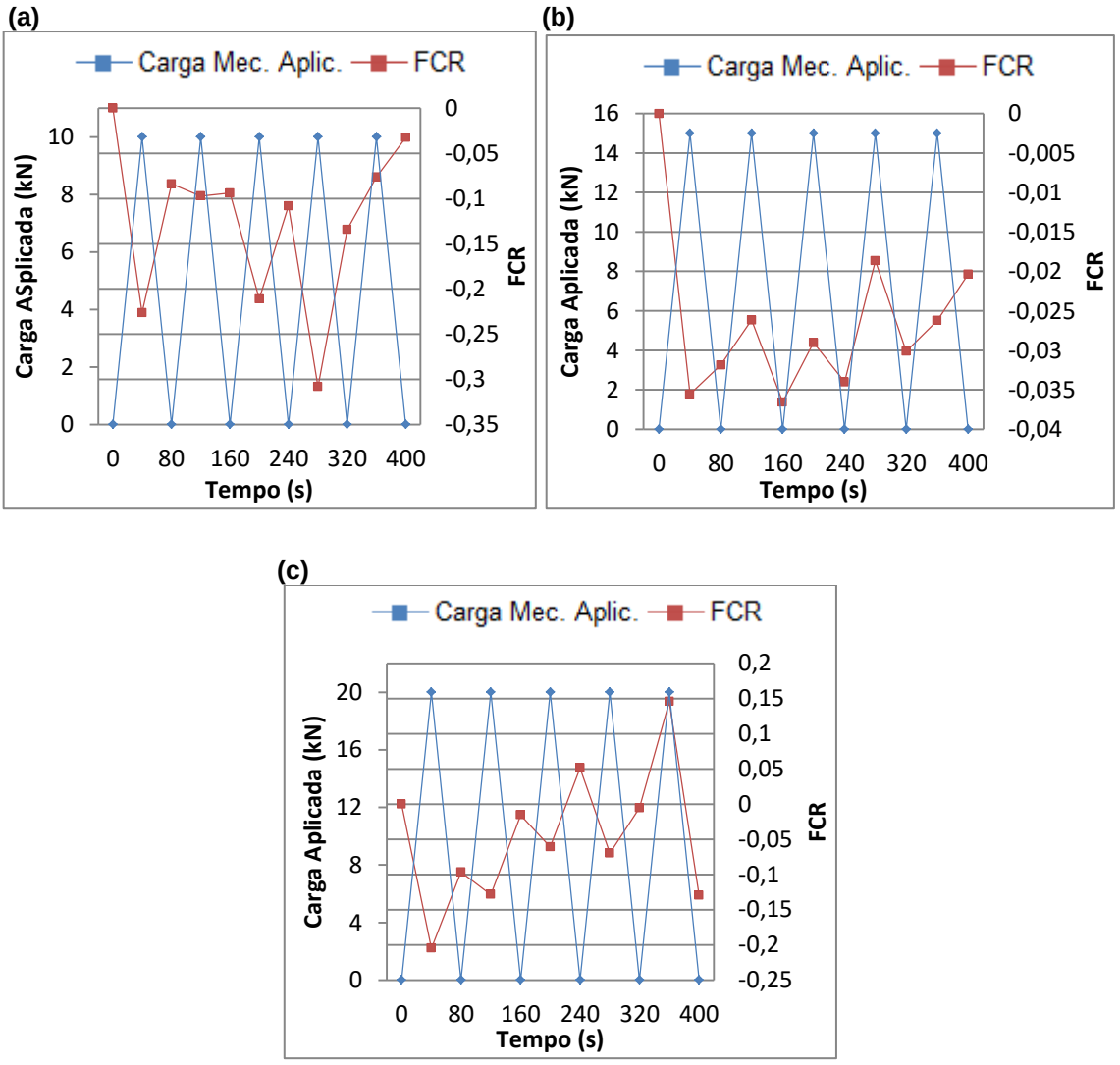
As amostras PC-0,5 NTCPMs sob 10 kN, 15 kN e 20 kN de carga aplicada apresentaram um comportamento piezoresistivio positivo não reversível em todos os ciclos. O comportamento se mostrou similar ao teor anteriormente demonstrado.

4.4.2.2 Argamassas

As amostras com adição de NTCs tiveram comportamento piezoresistivo não reversível em todos os ciclos para todas as amplitudes de carga. A reversibilidade de todas as amostras de A-NTCPMs com 50% de umidade foram maiores que das anteriormente analisadas, sendo as amostras do estudo com melhor comportamento piezoresistivo. As amostras A-0,1 NTCPMs e A-0,5 NTCPMs obtiveram melhor reversibilidade.

- Amostras A – REF NTCPMs

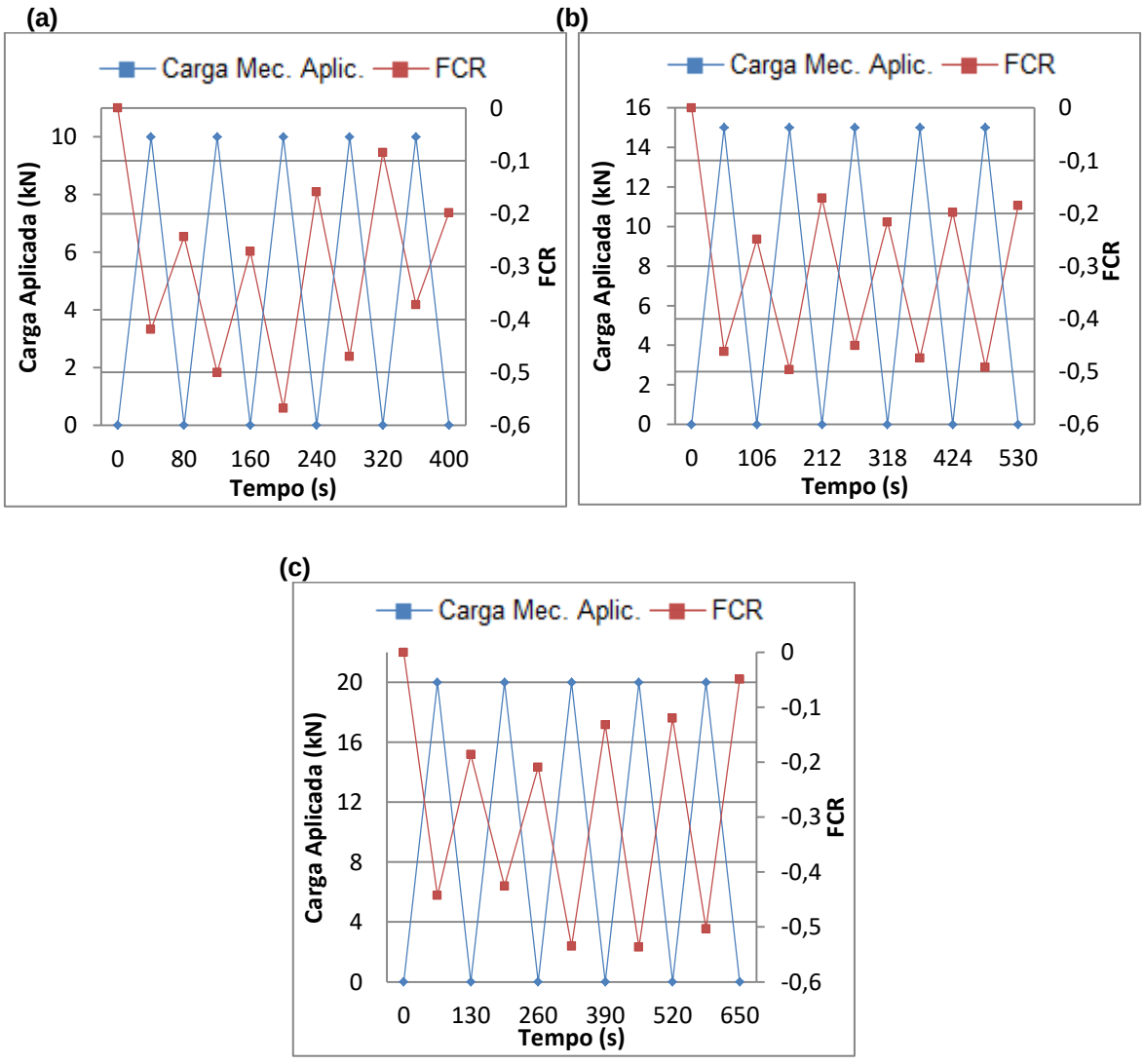
Figura 44 - Comportamento piezoresistivo das amostras A – REF NTCPMs com 50% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



As asmostras A- REF NTCPMs tiveram comportamento piezoresistivo não reversível somente em alguns ciclos, provavelmente devido a condução iônica pela presença de umidade.

- Amostras A-0,1 NTCPMs

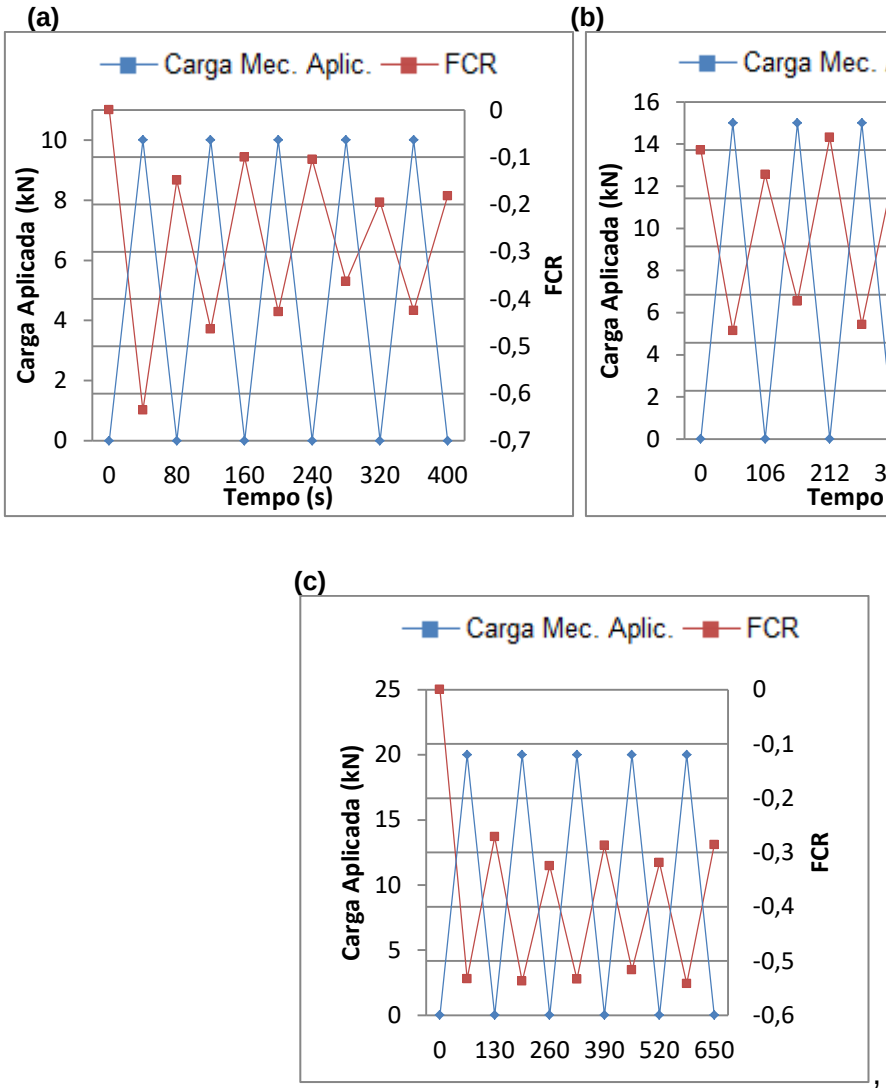
Figura 45 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-0,1 NTCPMs com 50% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



Sob 15 kN a amostra apresentou reversibilidade com FCR de em média -0,27% . Sob 20 kN, nos últimos ciclos, a amostra obteve reversibilidade com FCR de em média -0,43%. Nas duas maiores cargas mecânicas aplicadas, a amostra apresentou uma piezoresposta mais reversível, comparada à carga mecânica de 10 kN.

- Amostras A-0,5 NTCPMs

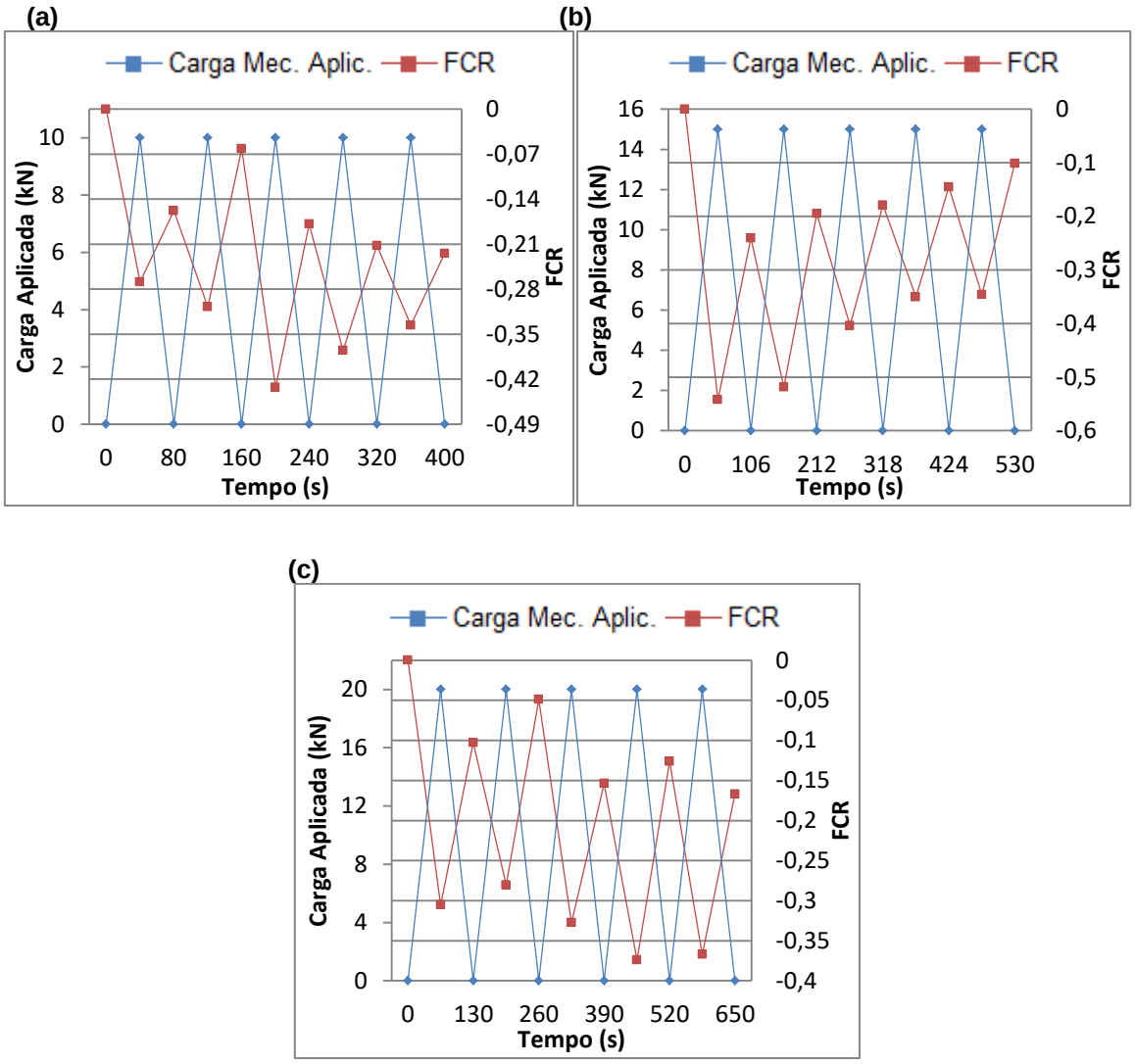
Figura 46 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-0,5 NTCPMs com 50% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



Sob 15 kN a amostra alcançou boa reversibilidade nos primeiros ciclos com FCR médio de -0,38%. Nos últimos ciclos houve aumento do FCR chegando a quase -0,50%, o maior dentre as amostras com melhor reversibilidade na medição. As amostras sob 20 kN alcançou boa reversibilidade e um FCR de, em média, –0,23%. Com o aumento da carga aplicada houve uma maior reversibilidade da piezoresposta.

- Amostras A-1 NTCPMs

Figura 47 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-1 NTCPMs com 50% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



Na amostra sob 15 kN observa-se que ao longo dos ciclos a resistividade foi aumentando, levando a uma variação de resistividade elétrica cada vez menor em módulo. Observa-se que, comparando com os teores anteriormente apresentados, esse traço de argamassa obteve uma piezoresposta menos reversível. Para esse traço, a maior reversibilidade ocorreu na maior carga mecânica aplicada. O traço A-1 NTCPMs obteve uma pior piezoresposta comparada aos outros teores analisados possivelmente pela distribuição de NTCs na microestrutura que levou a algum prejuizo na piezoresposta, visto que na medição de resistencia elétrica esse traço apresentou uma baixa resistividade elétrica no estaco seco e saturado, ou seja, não obteve prejuizos elétricos.

4.4.3 Piezoresistividade sob 25% de umidade

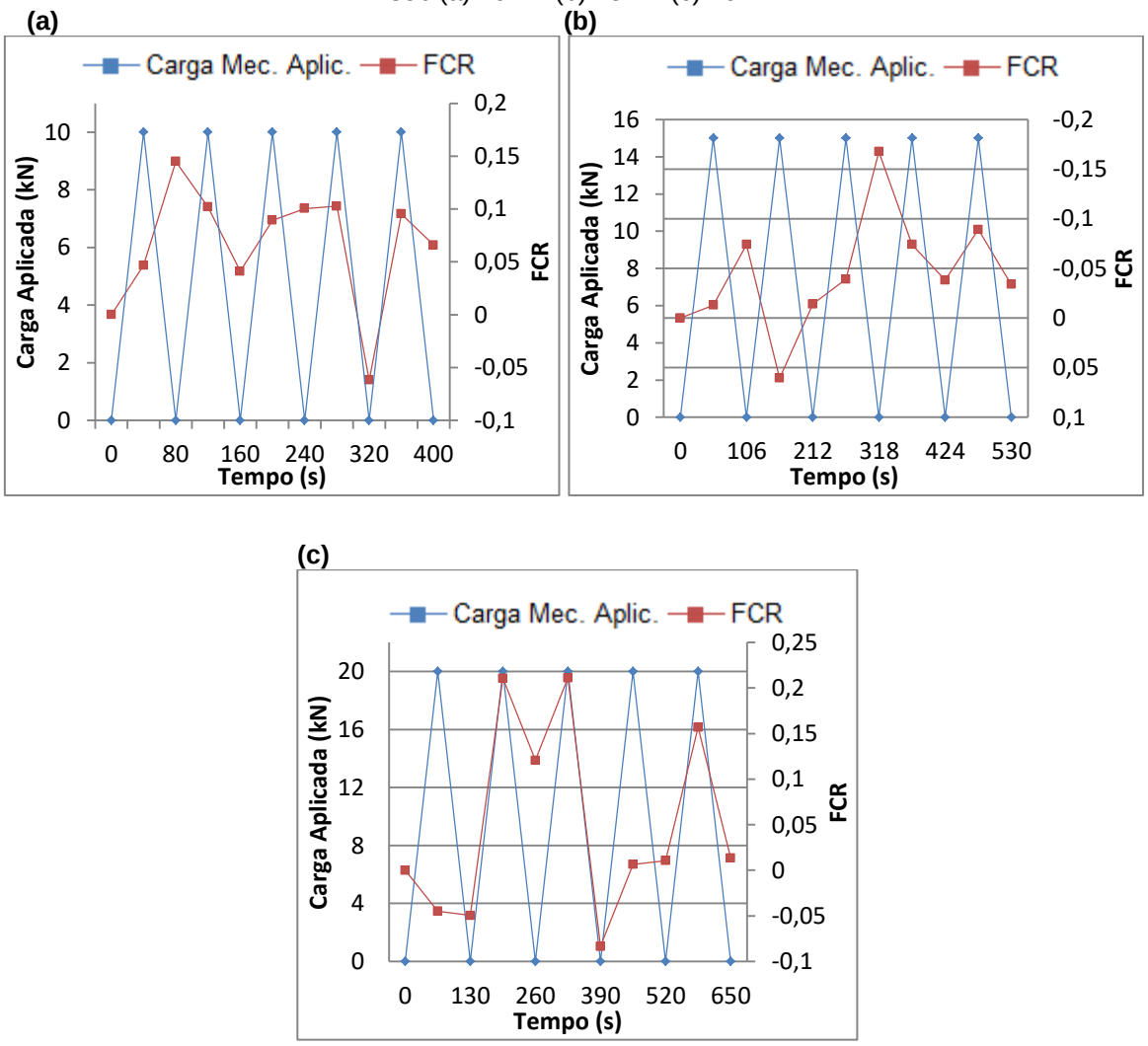
Somente as amostras sob a maior carga aplicada e maior teor de NTCs obtiveram algum comportamento piezoresistivo para ambos os compósitos. O motivo é provavelmente pela menor sensibilidade, o que leva a algum comportamento piezoresistivo somente na maior carga aplicada e maior teor de NTCs.

4.4.3.1 Pasta de cimento

As PC-NTCPMs com 25% de umidade não apresentaram comportamento piezoresistivo. Somente o traço PC-0,5 NTCPMs obteve comportamento piezoresistivo não reversível nos últimos ciclos sob 20 kN de carga aplicada.

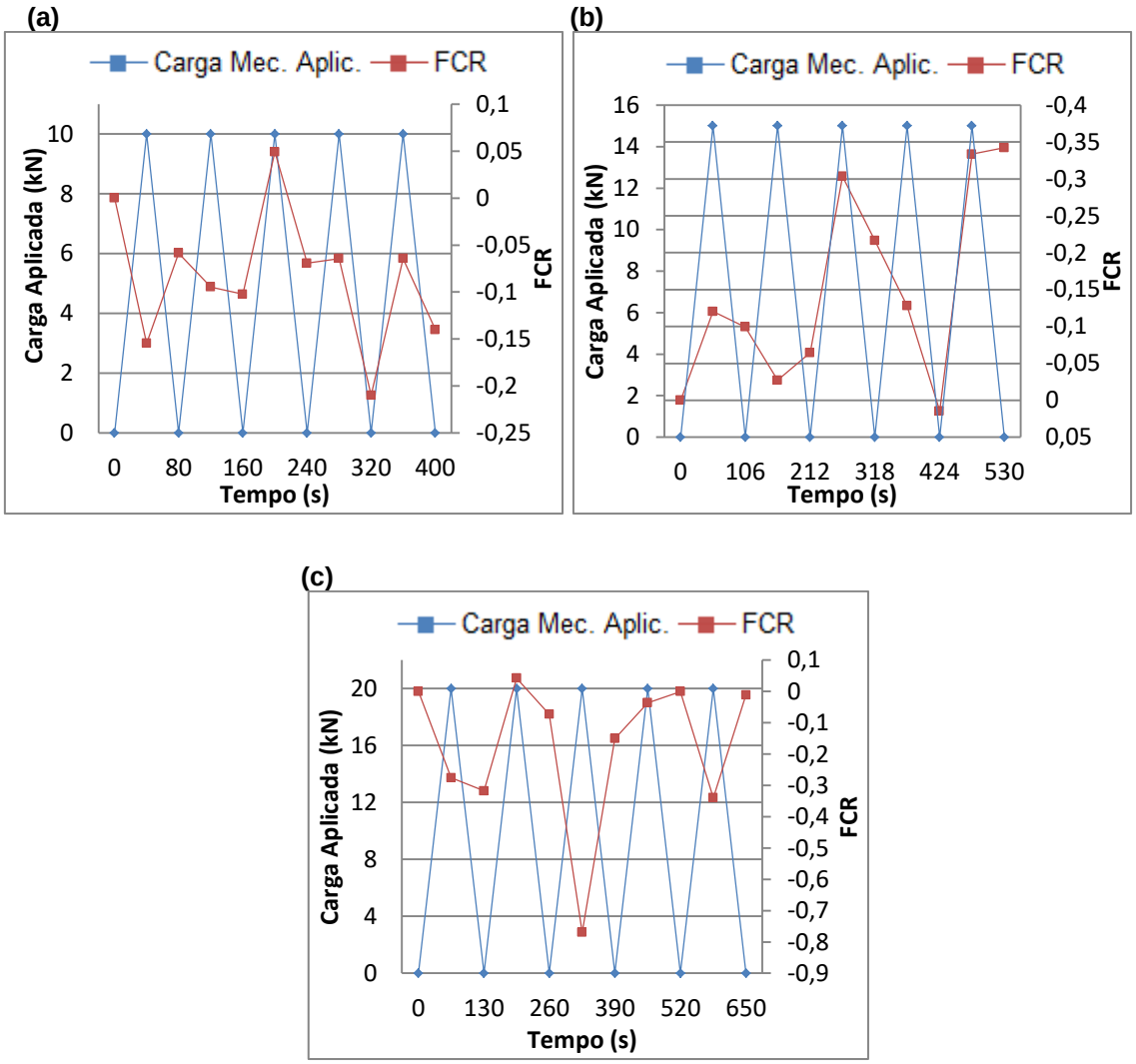
- Amostras PC-REF NTCPMs

Figura 48 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-REF NTCPMs com 25% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



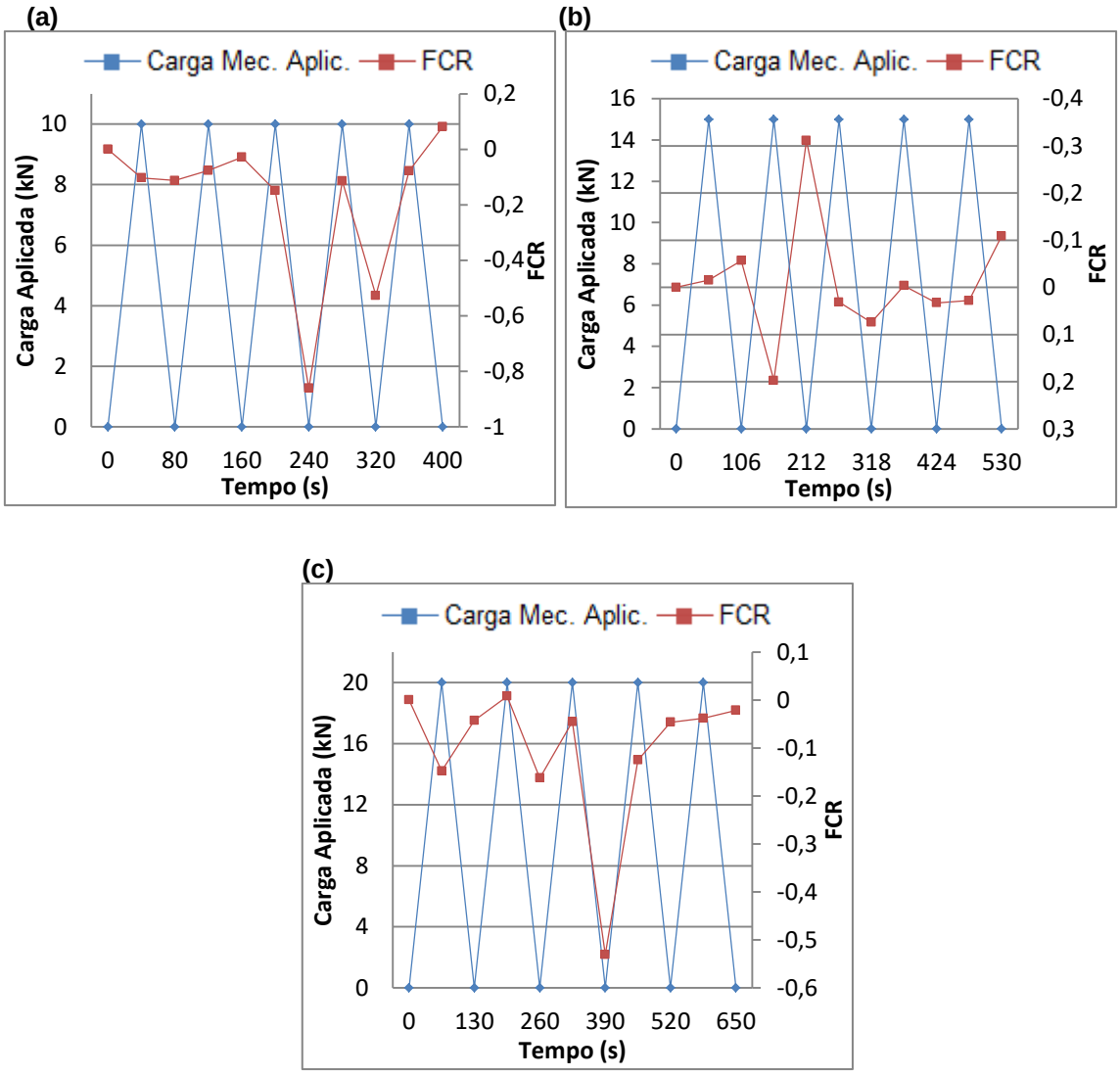
- Amostras PC-0,05 NTCPMs

Figura 49 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-REF NTCPMs com 25% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



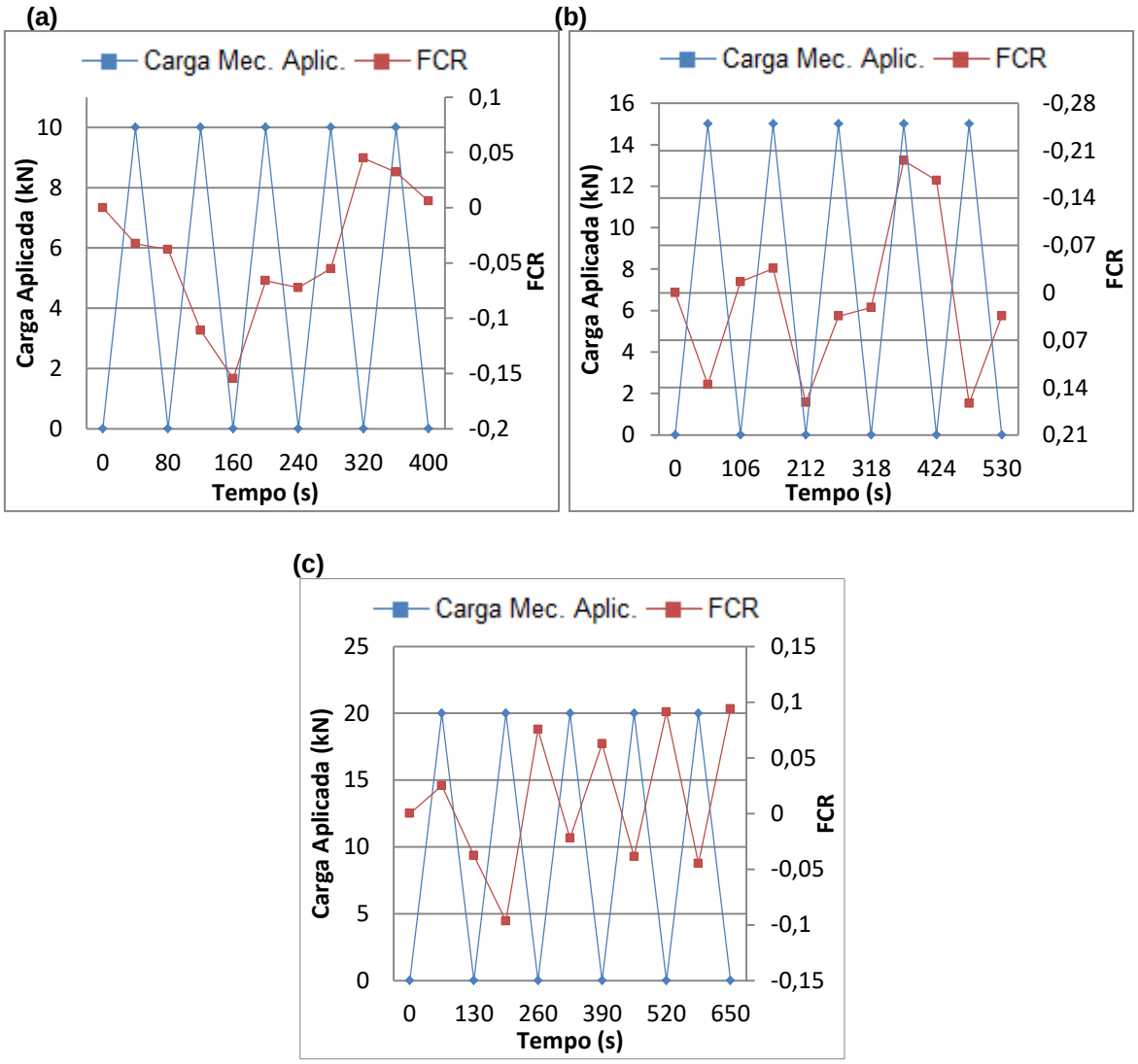
- Amostras PC-0,1 NTCPMs

Figura 50 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-0,1 NTCPMs com 25% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



- Amostras PC-0,5 NTCPMs

Figura 51 - Comportamento piezoresistivo das amostras PC-0,5 NTCPMs com 25% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



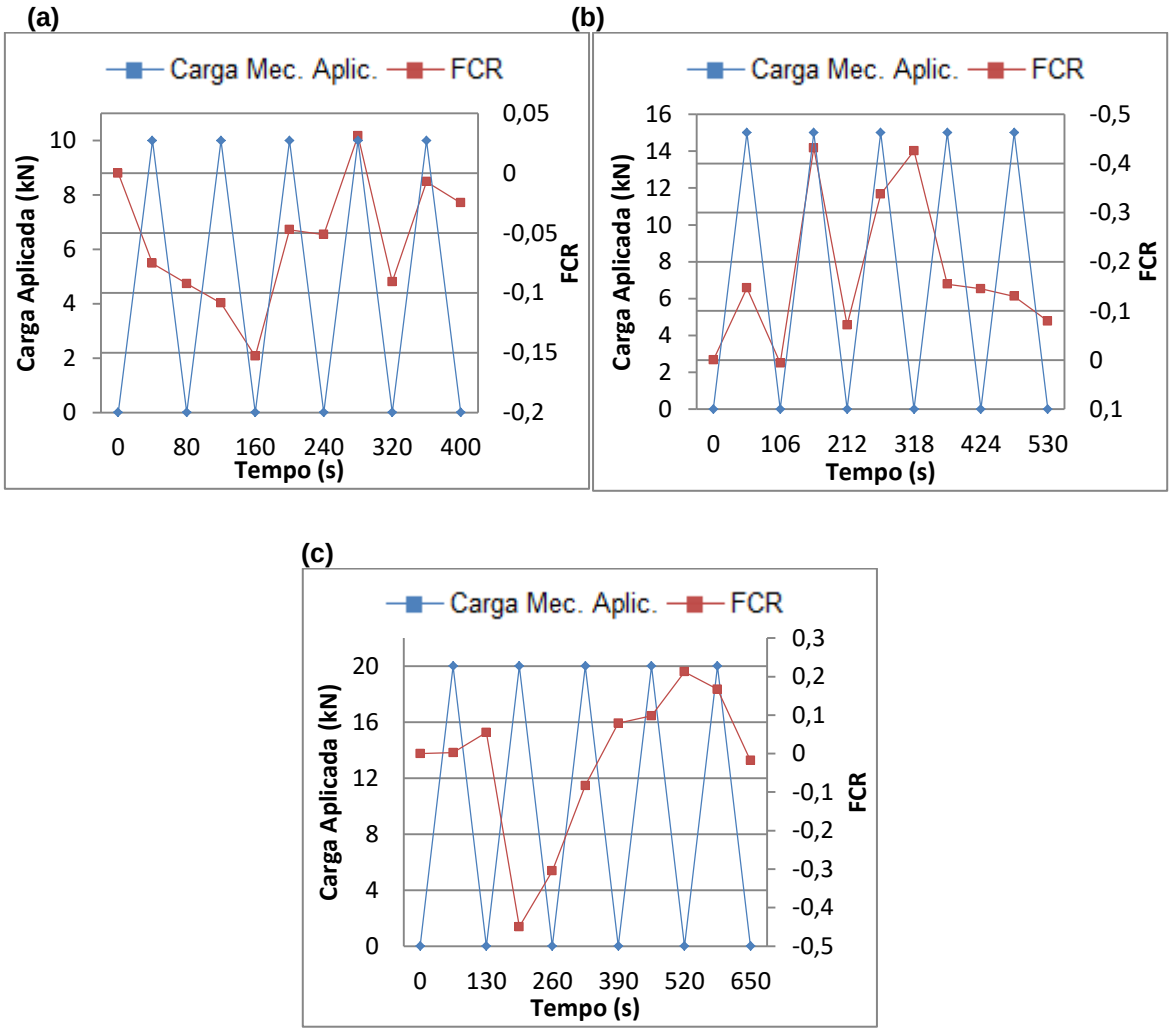
O comportamento piezoresistivo somente ocorreu nos ultimos ciclos sob 20 kN com FCR de em média -0,11%. Esse comportamento demonstra que o comportamento piezoresistivo das amostras secas é menos sensível em relação ao teor de NTCs, como também em relação à carga aplicada, já que ocorreu no maior teor e carga mecânica aplicada. Maiores valores de carga mecânica aplicada não foram testados por causarem fissuração nas amostras após ciclos de carga e descarga, e, consequentemente prejudicarem a resposta piezoresistiva.

4.4.3.2 Argamassa

As amostras A-NTCPMs com 25% de umidade não apresentaram comportamento piezoresistivo em seus ciclos, com exceção da amostra A-1 NTCPMs que obteve sob todas as cargas mecânicas aplicadas alguns ciclos de piezoresposta positiva.

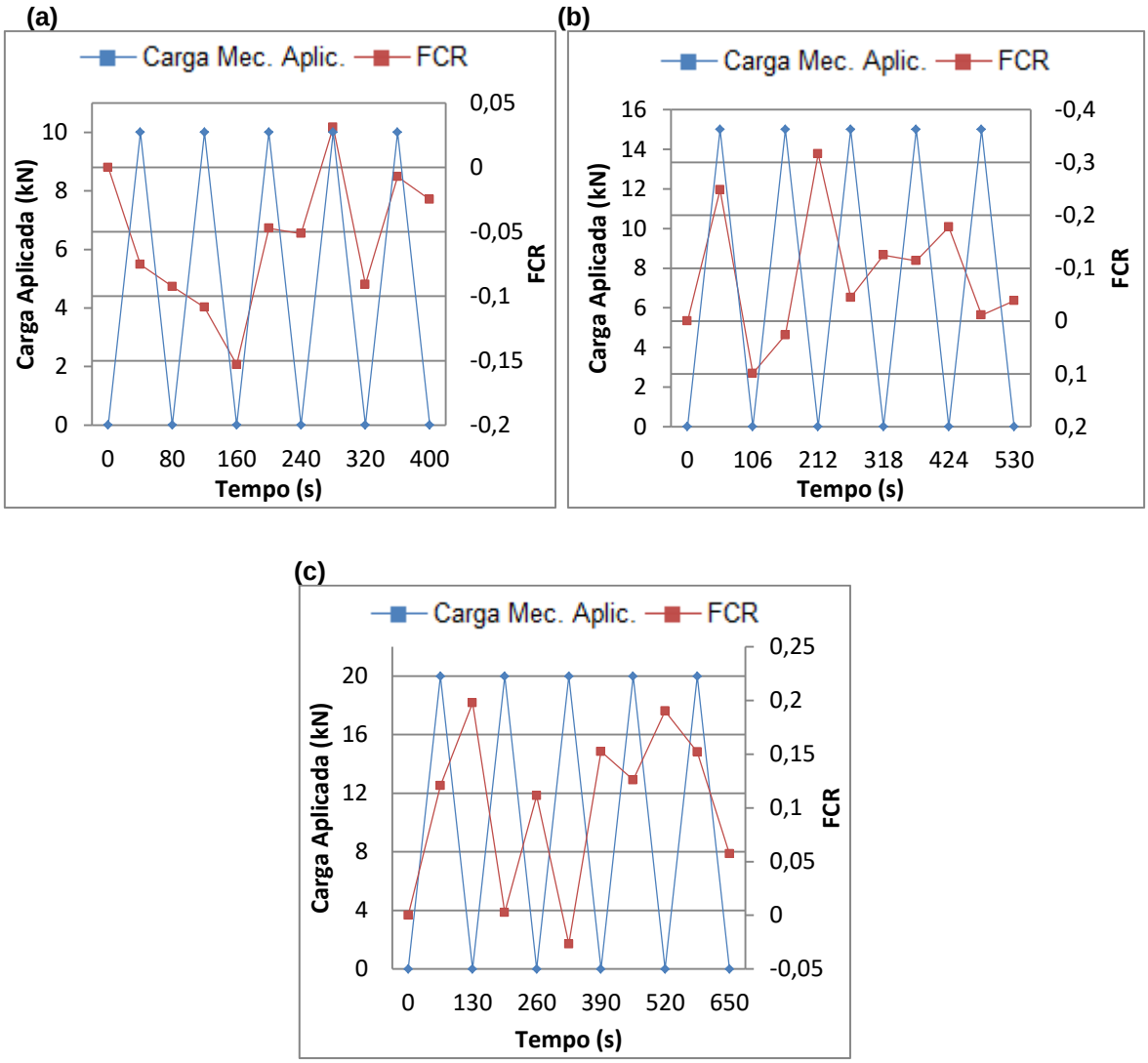
- Amostras A-REF NTCPMs

Figura 52 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-REF NTCPMs com 25% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



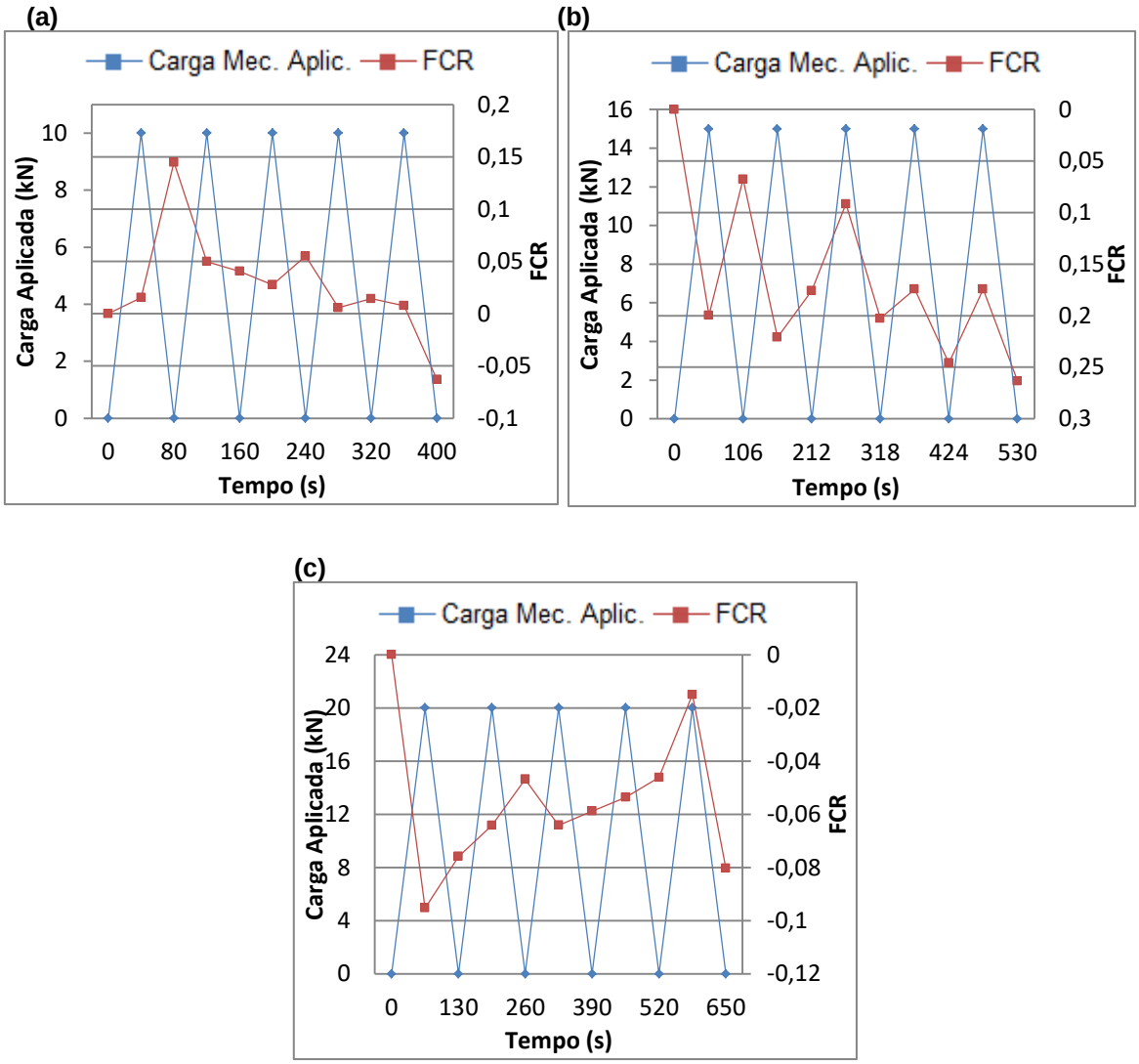
- Amostras A-0,1 NTCPMs

Figura 53 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-0,1 NTCPMs com 25% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



- Amostras A-0,5 NTCPMs

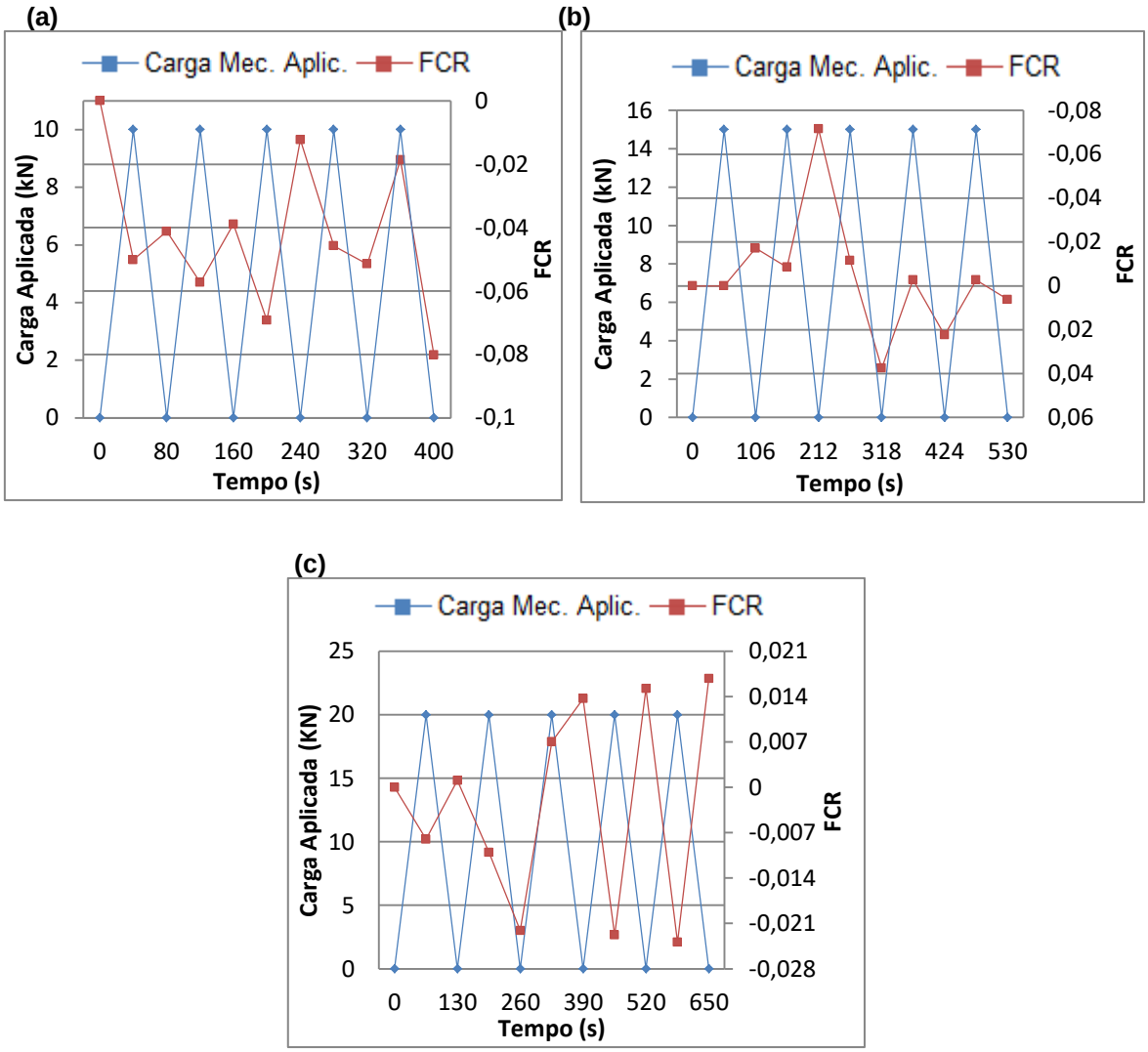
Figura 54 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-0,5 NTCPMs com 25% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



A amostra sob 15 kN apresentaram piezoresistividade negativa não reversivel em alguns ciclos. As demais amostras não apresentaram comportametno piezoresistivo.

- Amostras A-1 NTCPMs

Figura 55 - Comportamento piezoresistivo das amostras A-1 NTCPMs com 25% de umidade sob (a) 10 kN (b) 15 kN (c) 20 kN



As amostras apresentaram comportamento piezoresistivo não reversivel em alguns ciclos, mas com a predominância de um comportametno não piezoresistivo. O comportamento piezoresistivo foi mais notório nos últimos ciclos sob 20 kN com boa reversibilidade (como pode ser visto na Figura 55 (c)) e com FCR médio de -0,038%, um valor baixo em relação aos traços com 50% de umidade que apresentaram reversibilidade.

4.4.4 Análise da piezoresposta

A análise da piezoresposta das amostras do estudo concluiu que o fenômeno foi notado em grande parte nas amostras parcialmente saturadas, com em média,

50% de água. Em relação ao teor de água, não foi esperado um comportamento piezoresistivo em amostras saturadas. Como exposto nos esquemas demonstrados na Figura 9 do presente trabalho, quando a matriz se encontra totalmente saturada, a condução iônica é predominante em relação à condução pelos NTCs, e a variação de condutividade elétrica será bem menor que em teores mais baixos de água. Entretanto, foi observado o mesmo comportamento em amostras com 25% de umidade, o que não era esperado devido a presença de NTCs que são capazes de aumentar a condutividade elétrica. Somente as amostras com saturação de em média 50% de água apresentaram comportamento piezoresistivo para ambos os compósitos.

Teoricamente, sabe-se que quanto maior o teor de NTCs até o limiar de percolação, maior será a condutividade elétrica, como também, maior a sensibilidade à piezoresposta. Na pesquisa, foi observada para a condição com teor de 50% de água uma diferença na resposta piezoresistiva entre as amostras REF e as amostras com adição de NTCs, como também, em alguns casos, uma maior reversibilidade na piezoresposta quanto maior o teor de NTCs, com exceção do traço A-1 NTCPMs que apresentou uma menor reversibilidade quando comparado aos traços de menor teor de NTCs, provavelmente por alguma alteração em sua microestrutura comparada aos outros traços.

Vale ressaltar que as amostras REF apresentaram os maiores valores de resistencia elétrica pelo fato de não apresentarem a condução elétrica pelos NTCs. Desse modo, no caso dessas amostras com presença de umidade, a condutividade elétrica que gerou a variação de resistividade elétrica em alguns casos foi devido somente à condução iônica pela presença de água.

Sobre reversibilidade e valores de FCR, as amostras mais reversíveis do estudo foram a A-0,1 NTCPMs sob 15 kN com FCR médio de -0,27% e a A-0,5 NTCPMs sob 20 kN com FCR médio de -0,23%, ambas sob 50% de umidade. Os maiores valores de FCRs foram para os últimos ciclos dos mesmos traços sob outro valor de carga aplicada (A-0,1NTCs sob 20 kN com FCR médio de -0,43%, e A-0,5NTCs sob 15 kN com FCR médio de -0,5%). Entretanto, vale ressaltar a importância da reversibilidade nas medições, sendo as amostras mais reversíveis, mesmo com menor FCR, as amostras consideradas com melhor comportamento piezoresistivo. Nas condições sob 25% de umidade, praticamente não foi

detectado comportamento piezoresistivo. Nesse teor de umidade, as amostras PC-0,5 NTCPMs e A-1 NTCPMs (maiores teores de cada compósito) apresentaram um comportamento piezoresistivo apenas nos últimos ciclos sob 20 kN com FCRs médios de -0,11% e -0,038%, respectivamente. Como pode ser notado, esses valores de FCR são bem menores que os anteriormente citados, provando a maior eficiência da piezoresposta em amostras sob 50% de umidade. O FCR somente foi exposto nas análises em amostras que apresentaram reversibilidade na maior parte dos ciclos, a fim de alcançar um valor mais confiável. As amostras com comportamento piezoresistivo, mas com baixa reversibilidade não tiveram seus FCRs médios calculados.

Em relação ao tipo de compósito, pasta de cimento e argamassa, a pasta de cimento possui uma matriz com menos interferências, que na argamassa são representadas pelos agregados. Teoricamente, como já discutido na Revisão Teórica da presente pesquisa, as pastas de cimento tendem a apresentar uma maior sensibilidade à piezoresposta. Entretanto, na presente pesquisa, a argamassa possuiu uma piezoresposta mais reversível que as pastas de cimento. De acordo com os ensaios elétricos, a argamassa apresentou uma maior condutividade elétrica, o que auxilia em uma maior sensibilidade à piezoresposta que está intimamente ligada a variação da resistência elétrica, o que pode justificar esse comportamento.

Considerando o teor de 50% de umidade, o que obteve melhor comportamento piezoresistivo para ambos os compósitos, a Tabela 10 resume o comportamento de cada traço dos compósitos. A letra “P” se refere à piezoresistividade positiva, “N” à piezoresistividade negativa, e “-” representa um traço não existente para o compósito da pesquisa. Foram considerados como piezoresistivos somentes os traços com piezoresposta em todos os ciclos, os que não apresentaram comportamento piezoresistivo foram marcados com “X”.

Tabela 10 - Comportamento piezoresistivo dos traços

	Pasta de Cimento			**Argamassa**		
	10 kN	**15 kN**	**20 kN**	**10 kN**	**15 kN**	**20 kN**
REF	X	X	X	X	X	X
0,05%	X	P	N	-	-	-
0,10%	P	P	X	P	P	P
0,50%	P	P	X	P	P	P
1%	-	-	-	P	P	P

Concentrando-se nos traços de argamassa com teor de 50% de água, observou-se que uma maior intensidade de carga mecânica levou a uma maior reversibilidade na piezoresposta nas amostras com adição de NTCs. Já nos traços de pasta de cimento com mesmo teor de água, o maior teor de carga mecânica aplicada na maioria dos casos não levou a uma maior reversibilidade na piezoresposta ou levou a uma piezoresposta negativa. Foi observada, após vários ciclos de carga e descarga em algumas amostras de pasta de cimento, a presença de fissuras. Desse modo, a falha no comportamento piezoresistivo sob 20 kN nas pastas de cimento foi provavelmente devido a microfissuras não detectáveis. Para as argamassas, todos os traços obtiveram piezoresposta positiva sob as três cargas analisadas. Essa variação no comportamento dos compósitos reflete a diferença em suas microestruturas e na distribuição dos NTCs na matriz cimentícia de cada um, o que não foi analisado microscopicamente.

4.5 COMPORTAMENTO DURANTE A FISSURAÇÃO E FRATURA

Em ensaios de piezoresposta, a detecção de uma falha ocorre principalmente pela quebra de caminhos condutores. Quando ocorre uma fissura, o que antes era um composto contínuo se divide e o ar passa a ocupar esse espaço. Levando em conta que o ar possui uma resistência elétrica maior que a do composto cimentício, é facilmente perceptível observar as quebras dos caminhos condutores nos gráficos de tensão elétrica ou resistência elétrica no tempo por meio do aumento da tensão elétrica entre os eletrodos internos devido ao aumento da resistência elétrica pela abertura da fissura.

A Figura 56 mostra o visor do osciloscópio que demonstra por meio da onda amarela parte considerável da tensão elétrica passante entre os eletrodos internos. Diga-se “parte da tensão elétrica”, pois a tensão elétrica entre os eletrodos internos, exposta na Equação 7, compreende a subtração entre $V_{E2E4}-V_{E3E4}$ e a onda amarela representa V_{E2E4} , o termo de maior valor da equação. A onda azul representa o terminal que mede a corrente elétrica, por isso que na última imagem a tensão representada pela curva azul é bem menor, pois nesse momento da Figura 56 (C), devido à quebra dos caminhos condutores e

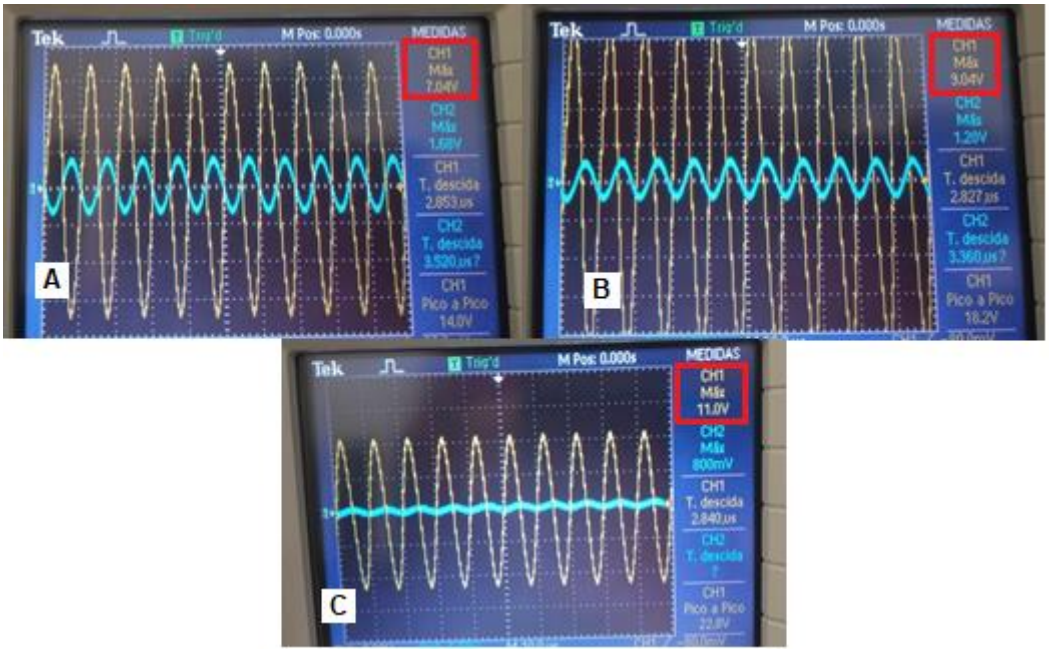
abertura de trincas, o circuito abriu. A presente análise concentra-se na onda amarela ao falar de tensão elétrica, para facilitar o entendimento.

A Figura 56 (A) mostra a tensão elétrica no composto contínuo (7,04 V); composto sem fissuração. A Figura 56 (B) mostra a tensão elétrica no composto logo após a fissuração devido aumento da carga mecânica aplicada (9,04 V). A Figura 56 (C) mostra a tensão elétrica no composto após a contínua fissuração (11 V), onde a fissuração atingiu espessura maior. Na última figura, a fim de que seja mais fácil observar a variação na tela do osciloscópio, a escala vertical está menor comparada à das outras figuras, mas ao lado pelo valor de tensão elétrica é possível notar que houve um acréscimo em relação a foto anterior.

Observa-se, após a análise das três figuras, que é possível acompanhar a fissuração por meio da análise da tensão elétrica sob o compósito, pois de acordo com o aumento da abertura, a resistência elétrica entre os eletrodos internos, e, consequentemente a tensão elétrica, aumentaram continuamente, o que foi demonstrado ao longo das três figuras.

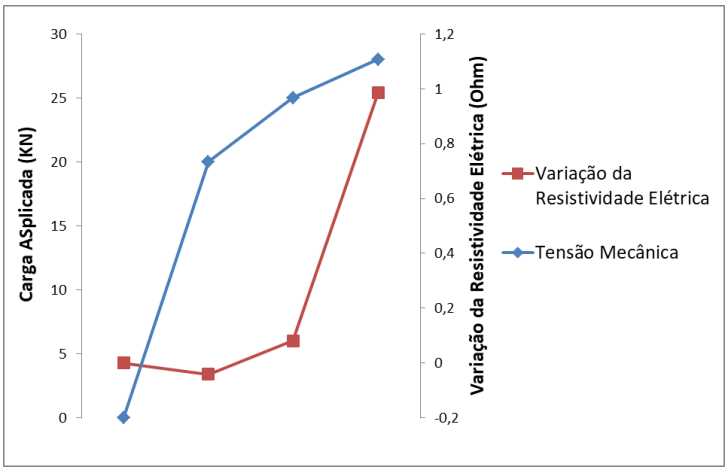
Essa demonstração reflete o comportamento de qualquer composto diante da fratura, já que independente de possuir preenchimentos condutores, ao fissurar, pelo fato da resistência elétrica do ar ser alta em relação à resistência elétrica do compósito, essa fissuração será percebida durante o monitoramento. Mas obviamente, quanto menor a resistência elétrica do compósito, mais clara e sensível será essa diferença entre a resistência elétrica do composto e a resistência elétrica após pequena fissuração (com interferência da resistência elétrica do ar), sendo eficiente o papel dos NTCs nos compósitos para esse caso.

Figura 56 – Gráfico de tensão elétrica durante aumento contínuo da carga mecânica.



Tratando-se da piezoresposta, a Figura 57 mostra o gráfico “variação de resistividade elétrica e tensão mecânica aplicada *versus* tempo” de uma outra amostra para exemplificação, A-0,5 NTCPMs, com teor de umidade de em média 50% que após vários carregamentos cíclicos apresentou fissuração aos 20 kN de carga mecânica aplicada, com aumento continuo a 380 N/s. Aos 20 kN ocorreu a fissuração da amostra e enquanto a tensão mecânica aumentou, a variação de resistividade elétrica aumentou continuamente, pelo aumento da resistência elétrica entre os eletrodos internos. Desse modo, a resposta piezoresistiva deixou de existir pelo fato da reversibilidade da variação de resistividade elétrica diante da variação da carga aplicada não existir mais pela quebra dos caminhos condutores. Observa-se a diferença desse gráfico com os gráficos de pasta de cimento e argamassa com umidade de 50% apresentados anteriormente no estudo.

Figura 57- Tensão elétrica e resistência elétrica durante aumento contínuo da carga



Abaixo, a Figura 58 é a imagem da amostra após a fratura demonstrada na Figura 56 (C)

Figura 58 – Compósito após aumento contínuo de carga

4.6 ANÁLISES POR MEIO DE ENSAIOS MECÂNICOS

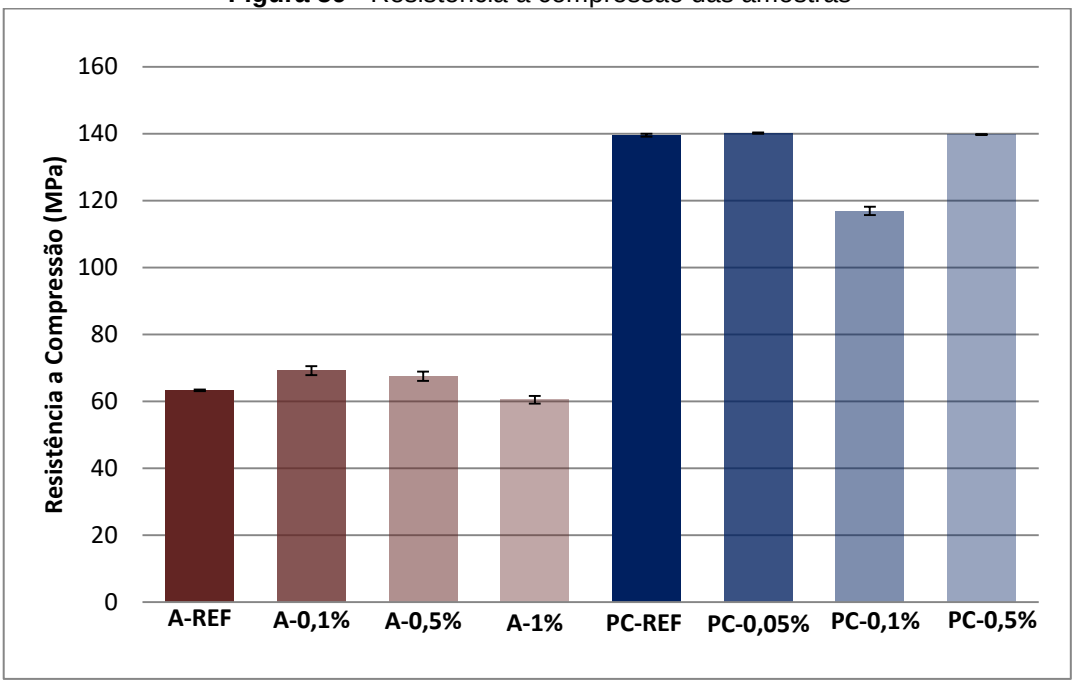
4.6.1 RESISTENCIA A COMPRESSÃO

A Tabela 11 e a Figura 59 apresentam os valores de Resistência a Compressão das amostras do estudo. A Figura apresenta a barra de desvio padrão para facilitar a análise de cada traço.

Tabela 11 – Resistência à compressão das amostras

Amostra	Resistência Média	Relação Percentual com REF	Desvio Padrão	Coef. De Variância
A-REF	63,34	-	0,47	0,74%
A-0,10%	69,23	9,30%	1,71	2,47%
A-0,50%	67,51	6,58%	2,79	4,13%
A-1%	60,53	-4,43%	2,35	3,89%
PC-REF	139,55	-	0,81	0,58%
PC-0,05%	140,17	0,44%	0,42	0,30%
PC-0,10%	116,96	-16,19%	1,53	1,30%
PC-0,50%	139,75	0,14%	0,33	0,24%

Figura 59 - Resistência à compressão das amostras



Observa-se que os traços de argamassa tiveram uma variação menor que 10% em relação ao valor do traço REF. A variação mais expressiva foi para a amostra A-0,1 NTCPMs que apresentou um acréscimo de 9,30% na resistência a compressão em relação as amostras REF, sendo esta a variação positiva mais expressiva, comparando também com as variações vistas paras as amostras de pasta de cimento.

Na pasta de cimento, a variação do traço PC-0,1 NTCPMs foi expressiva em relação aos outros traços, apresentando uma variação negativa de 16,19% em relação ao traço referência. As amostras PC-0,05 NTCPMs e PC-0,5 NTCPMs

obtiveram valores de resistência à compressão muito próximos do traço referência, confirmado pelos valores baixos de desvio padrão desses dois traços.

Como os valores de desvio padrão e variância de todas as amostras estão baixos, os resultados demonstram confiabilidade para conclusão.

Em geral, o incremento de NTCs não interferiu para um aumento da resistência à compressão. É esperado que a adição de NTCs nos compósitos leve a um aumento da resistência a compressão, entretanto, observa-se uma estabilidade nessa propriedade no geral, após a adição. Esse comportamento pode ser justificado pela dispersão ineficiente dos NTCs na matriz cimentícia das pastas e argamassas.

Como visto, o mesmo teor de NTCs, 0,1%, teve comportamento diferente entre os compósitos, na argamassa o maior acréscimo na resistência à compressão, e na pasta de cimento o maior decréscimo na resistência a compressão. A microestrutura da pasta de cimento é diferente da microestrutura da argamassa, sendo a última com a presença de agregado. A presença de agregados faz com que o volume total de material seco seja maior que o da pasta de cimento, portanto, percentualmente a quantidade de NTCs em relação ao material seco é menor. Desse modo, não é possível uma comparação direta entre o mesmo percentual em dois compósitos diferentes. De qualquer forma, o acréscimo na resistência à compressão para a argamassa não foi tão significativo (menor que 10%).

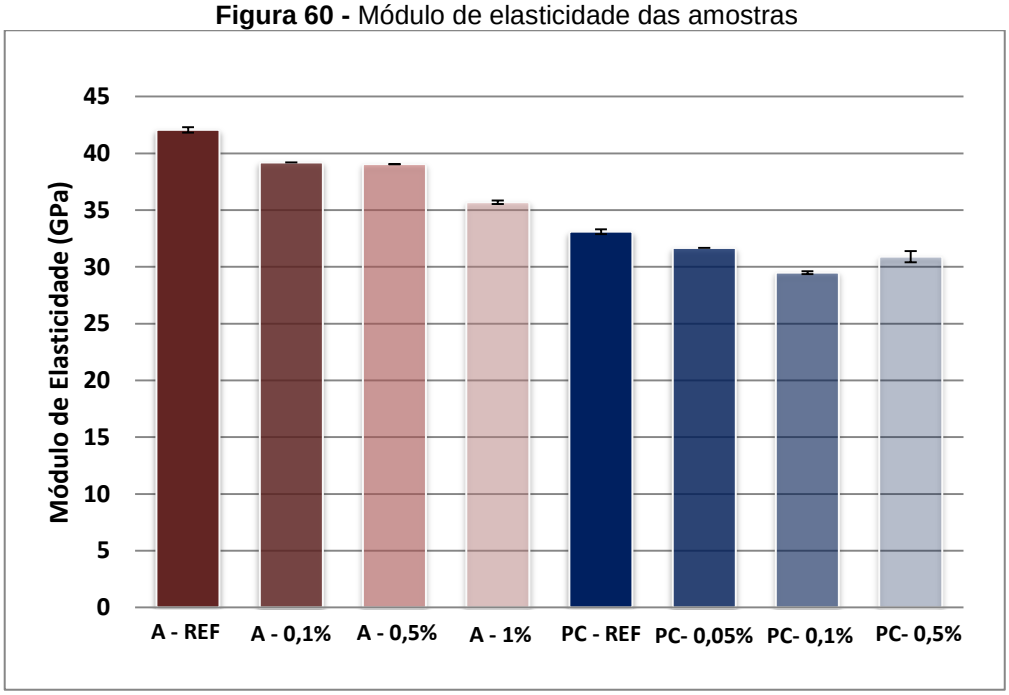
4.6.2 MÓDULO DE ELASTICIDADE

A Tabela 12 e a Figura 60 apresentam os valores do módulo de elasticidade dos compósitos do estudo. A Figura apresenta a barra de desvio padrão para facilitar a análise de cada traço. É observado na Tabela 12 que quanto maior o teor de NTCs menor o módulo de elasticidade, tanto para a argamassa quanto para a pasta de cimento. Assim como para a Resistencia a Compressão, as maiores diferenças em relação às amostras REF do estudo foram as amostras A-1 NTCPMs e PC-0,1 NTCPMs, obtendo mais de 10 % de diferença negativa em relação as amostras REF, sendo de 15,14% e de 10,88%, respectivamente.

Tabela 12 – Módulo de elasticidade das amostras

Amostras	Módulo (GPa)	Relação Percentual com REF	Desvio Padrão	Coef. de Variação
A-REF	42,07	-	0,7817	1,86%
A-0,1%	39,2	-6,82%	0,8485	2,16%
A-0,5%	39,05	-7,18%	0,0707	0,18%
A-1%	35,7	-15,14%	0,9798	2,74%
PC-REF	33,1	-	0,7071	2,14%
PC-0,05%	31,68	-4,29%	0,0354	0,11%
PC-0,1%	29,5	-10,88%	1,4071	4,77%
PC-0,5%	30,9	-6,65%	1,6971	5,49%

Figura 60 - Módulo de elasticidade das amostras



.Dada a proximidade nos valores de módulo de elasticidade para um mesmo compósito, foi esperado um comportamento mecânico semelhante das amostras quando submetidas a tensões mecânicas durante os testes de detecção de deformação, o que ocorreu. Foi observada uma tendência de que, quanto maior o teor de NTCs, menor o módulo de elasticidade, comportamento que também ocorreu para a densidade de massa exposta na próxima seção. Quanto menos denso o compósito, maior tende a ser a porosidade da matriz, sendo maior a capacidade para acomodar tensões, o que leva a um menor módulo de elasticidade.

Observa-se também, um menor módulo de elasticidade para as pastas de cimento em comparação com os valores de argamassa, o que é coerente com o fato da argamassa ser um composto mais rígido que a pasta de cimento.

4.7 ANÁLISES POR MEIO DE ENSAIOS FÍSICOS

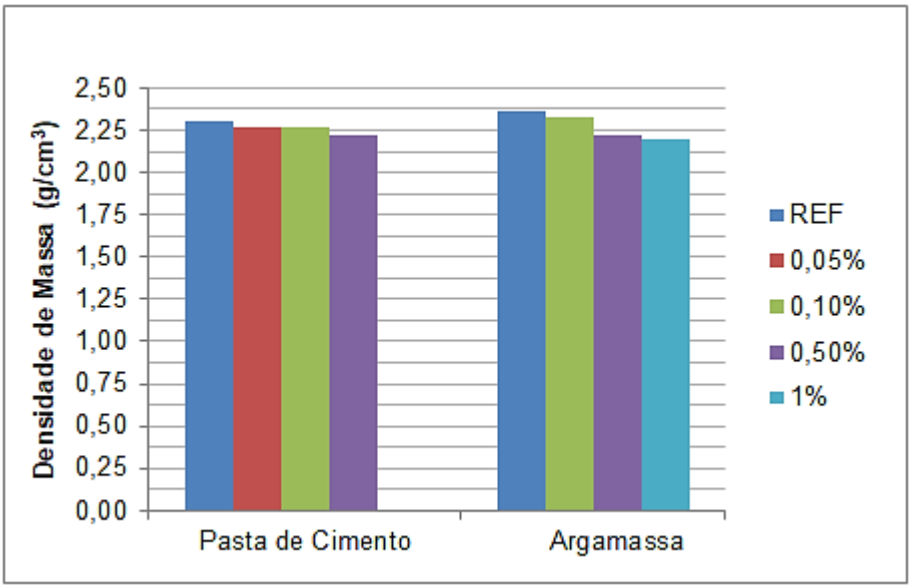
4.7.1 DENSIDADE DAS AMOSTRAS

A Tabela 13 e a Figura 61, a seguir, apresentam os valores de densidade de massa para pastas de cimento e argamassa do estudo.

Tabela 13 - Valores de densidade de massa

PASTA DE CIMENTO			ARGAMASSA		
Amostra	**Densidade média (g/cm^3)**	**Relação percentual com REF**	**Amostra**	**Densidade média (g/cm^3)**	**Relação percentual com REF**
REF	2,304	-	REF	2,363	-
0,05%	2,272	-1,36%	0,10%	2,324	-1,67%
0,10%	2,268	-1,57%	0,50%	2,224	-5,90%
0,50%	2,223	-3,49%	1,00%	2,200	-6,92%

Figura 61 - Densidade de massa das amostras



Os maiores teores de NTCs de ambos os compósitos apresentaram uma queda na densidade, queda mais acentuada nas argamassas.

A justificativa para a queda na densidade nas amostras com adição de NTCs pode estar relacionado à diminuição da trabalhabilidade nessas amostras, o que pode levar a um maior teor de vazios quando submetidas ao mesmo tempo de adensamento das amostras REF.

Entretanto, essa diferença não foi muito significativa, sendo no máximo por volta de 7% para as argamassas com 1% de NTCs. O adensamento mecânico realizado durante a moldagem diminui esse efeito negativo da menor trabalhabilidade dos traços com maior teor de NTCs. Essa provável presença de vazios não prejudicou a condutividade elétrica nesse traço, que inclusive obteve a menor resistência elétrica durante as medições elétricas.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo alcançar um comportamento piezoresistivo estável, ou seja, com reversibilidade em pastas de cimento e argamassas com adição de NTCs. A fim de alcançar o objetivo proposto alguns parâmetros foram analisados e definidos, como: escolha do método de secagem, tipo de eletrodo utilizado, teor de água dos compósitos, frequência elétrica e amplitude de carga aplicada. Foram realizados ensaios elétricos (medição de resistência elétrica); ensaios de piezoresposta sob ciclos de carga e descarga mecânicas sob diferentes teores de umidade e sob carga mecânica contínua; ensaios mecânicos (resistência à compressão e módulo de elasticidade); e físicos (densidade de massa).

O método de secagem escolhido foi a secagem em temperatura ambiente, que eliminou a presença de fissuras nas análises quando comparada às secagens em estufa.

Foram testados cinco tipos de eletrodos, duas espessuras de placa de cobre, placa de cobre furada, placa de aço inox e malha de aço inox. O eletrodo de malha de aço inox levou a um maior contato entre a pasta cimentícia com NTCs e o próprio eletrodo, levando a uma maior sensibilidade na medição da resistência elétrica, sendo o escolhido para as posteriores análises.

Foram testadas três frequências elétricas durante ensaios de medição de resistência elétrica (1 kHz, 10 kHz e 100 kHz). A maior frequência analisada obteve os menores valores de resistência elétrica devido provavelmente a menor movimentação dos dipolos, o que leva a uma menor dissipação de calor e, consequentemente, menor resistência elétrica. A frequência de 100 kHZ foi a definida para os ensaios de piezoresposta.

Para as análises elétricas, foram estudados três estados de saturação de água do compósito, estado completamente saturado, e dois estados parcialmente saturado, com 50% de umidade e com 25% de umidade. As amostras saturadas apresentaram menor resistência elétrica devido à condução iônica predominante. Em termos de piezoresposta, as amostras com 50% de umidade tanto de pasta de cimento quanto de argamassa com adição de NTCs obtiveram um melhor comportamento piezoresistivo e reversibilidade nos ciclos presentes em todos os traços. As amostras com 25% de umidade e saturadas não tiveram

comportamento piezoresistivo nítido, obtendo algum comportamento piezoresistivo somente nos últimos ciclos sob 20 kN para ambos os compósitos com o maior teor de NTCs.

O melhor desempenho das amostras parcialmente saturadas com 50% de umidade pode estar ligado à influência conjunta da condução iônica e da condução elétrica pelos NTCs. A conclusão sobre a influência também da condução elétrica pelos NTCs é pelo fato de nas amostras REF, desse mesmo teor de umidade, a capacidade piezoresistiva ser menos notável.

Para os ensaios de piezoresposta foram definidas as amplitudes de carga compressiva de 10 kN, 15 kN e 20 kN de modo empírico. Durante o ensaio, os compósitos não obtiveram grandes variações em relação às cargas mecânicas aplicadas, em geral. Na condição sob 25% de umidade, a maior carga aplicada (20 kN) para o maior teor de NTCs de cada compósito levou a um reversibilidade nos últimos ciclos, o que não ocorreu em nenhum outro traço sob nenhuma outra intensidade de carga mecânica aplicada nesse teor de umidade. A sensibilidade à piezoresposta nesse teor, portanto, foi na maior carga mecânica aplicada. Para as pastas de cimento sob 50% de umidade, por exemplo, houve prejuízo na reversibilidade das medições nas análises sob 20 kN, por conta do provável surgimento de microfissuras na maior intensidade de carga mecânica aplicada, o que levou a prejuízos na piezoresposta quando comparado com outras intensidades de carga. Em outros casos, as maiores intensidades de carga levaram a uma maior reversibilidade, como no caso de algumas argamassas com NTCs sob 50% de umidade. Essas variações estão intimamente ligadas à microestrutura de cada traço de cada compósito e ao teor de umidade durante as medições.

Os parâmetros elétricos (frequência, resistência, reatância e capacitância elétricas) variaram de maneiras diferentes entre os teores e compósitos estudados devido às características físicas e da matriz de cimento de cada traço, o que foi capaz de alterar sua permissividade elétrica e condutividade elétrica, levando as variações nesses parâmetros. A heterogeneidade dos compósitos cimentícios leva à necessidade de análises mais aprofundadas em sua microestrutura para justificar seu comportamento elétrico. Os valores dos parâmetros elétricos calculados podem ser úteis em estudos futuros que

necessitem de uma análise elétrica mais aprofundada dos compósitos cimentícios com adição de NTCs, o que também justificou o seu cálculo.

Sobre o teor de NTCs ideal, as amostras que demonstraram maior reversibilidade nas medições foram a A-0,1 NTCPMs e a A-0,5 NTCPMs sob 50% de umidade. A amostra A-0,1 NTCPMs apresentou FCR de em média -0,27% sob 15 kN e a amostra A- 0,5 NTCPMs apresentou FCR de em média -0,23% sob 20 kN. Maiores valores de FCR foram vistos nessas amostras sob outra carga aplicada, apresentando reversibilidade somente nos últimos ciclos, como a amostra A-0,1 NTCPMs que apresentou FCR de em média -0,43% sob 20 kN e a amostra A- 0,5 NTCPMs apresentou FCR de em média -0,50% sob 15 kN. Sob 25% de umidade não foi identificado reversibilidade em todos os ciclos, sendo somente vista nos últimos ciclos de PC-0,5NTCPMs e A-1NTCPMs e com baixo valor de FCR.

Ainda sobre a piezoresposta das amostras, diante da abertura contínua de fissuras, o comportamento piezoresistivo deixa de existir, não sendo mais reversível a variação de resistência elétrica diante da variação de tensão mecânica devido à quebra de caminhos condutores e aumento contínuo da resistividade elétrica. No gráfico de tensão mecânica e variação de resistividade elétrica *versus* tempo e pela tela do osciloscópio, foi perceptível a visualização do momento de quebra dos caminhos condutores por meio dos valores de tensão elétrica crescente, em resposta ao aumento resistência elétrica devido ao ar presente nas fissuras.

Em relação às análises mecânicas, a resistência à compressão e o módulo de elasticidade dos compósitos com NTCs foram menores ou iguais que das amostras REF, o que dependeu do traço. A maior variação na resistência a compressão foi para o traço PC-0,1 NTCPMs, em que houve queda de quase 16% na resistência a compressão. O mesmo teor também teve queda de 10% no módulo de elasticidade em relação às amostras REF para as pastas de cimento. O traço A-1 NTCPMs teve queda de aproximadamente 15% no módulo de elasticidade. A estabilização ou piora na resistência a compressão dos compósitos com adição de NTCs foi provavelmente devido a falhas no processo de dispersão, ou pela não eficiência do processo. As pastas de cimento obtiveram

módulos de elasticidade menores que as argamassas, o que é esperado pelo fato destas serem compósitos mais rígidos.

Sobre a análise física dos compósitos, a densidade das amostras com NTCs foi menor que das amostras REF, o que pode ter sido causado pela menor trabalhabilidade das amostras com NTCs que pode levar a presença de vazios após a moldagem, levando a menores valores de densidade de massa. Entretanto, não houve grandes variações, sendo a maior variação para as argamassas chegando a 7% para o traço A-1 NTCPMs.

6 REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR 13280: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa aparente no estado endurecido**. Rio de Janeiro: [s.n.].

ABNT. **Concreto–Determinação dos Módulos Estáticos de Elasticidade e De Deformação à Compressão**, 2017.

ABNT. **NBR 16606: Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal**. Rio de Janeiro, Brasil: [s.n.].

ANDRADE, J. J. DE O.; MEDEIROS, M. H. F. DE; HELENE, P. Concreto: Ciência e Tecnologia-Volume II: Durabilidade e Vida Útil das Estruturas de Concreto. **São Paulo: Ibracon**, 2011.

ANDRAWES, B.; CHAN, L. Y. Compression and tension stress-sensing of carbon nanotube-reinforced cement. **Magazine of Concrete Research**, v. 64, n. 3, p. 253–258, 2012.

ANNU, A. et al. Carbon nanotube using spray pyrolysis: recent scenario. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 970–982, 2017.

AQEL, A. et al. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 1–23, 2012.

AVILÉS, F. et al. Effect of carbon nanotube length on the piezoresistive response of poly (methyl methacrylate) nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 110, p. 394–402, 2019.

BANDOW, S. et al. Diameter-selective resonant Raman scattering in double-wall carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 66, n. 7, p. 75416, 2002.

BHARJ, J. Experimental study on compressive strength of cement-CNT composite paste. **Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)**, v. 52, n. 1, p. 35–38, 2015.

CAMACHO-BALLESTA, C.; ZORNOZA, E.; GARCÉS, P. Performance of cement-based sensors with CNT for strain sensing. **Advances in Cement Research**, v. 28, n. 4, p. 274–284, 2016.

CHAIPANICH, A. et al. Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes–Fly ash cement composites. **Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing - MATER SCI ENG A-STRUCT MATER**, v. 527, p. 1063–1067, 2010.

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.

CIRILLO, G. et al. Carbon Nanotubes Hybrid Hydrogels in Drug Delivery : A Perspective Review. **BioMed research international**, v. 2014, p. 1–17, 2014.

COLLINS, F.; LAMBERT, J.; DUAN, W. H. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube–OPC paste mixtures. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 2, p. 201–207, 2012.

COPPOLA, L.; BUOSO, A.; CORAZZA, F. Electrical Properties of Carbon Nanotubes Cement Composites for Monitoring Stress Conditions in Concrete Structures. **Applied Mechanics and Materials**, v. 82, p. 118–123, 2011a.

COPPOLA, L.; BUOSO, A.; CORAZZA, F. Electrical Properties of Carbon Nanotubes Cement Composites for Monitoring Stress Conditions in Concrete Structures. **Applied Mechanics and Materials**, v. 82, p. 118, jul. 2011b.

COSOLI, G. et al. Electrical Resistivity and Electrical Impedance Measurement in Mortar and Concrete Elements : A Systematic Review Electrical Resistivity and Electrical Impedance Measurement in Mortar and Concrete Elements : A Systematic Review. n. December, 2020.

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, 2016.

DA SILVA, E.; MENEZES, E. **Metodologia da Pesquisa e Elaboração de Dissertação**. [s.l: s.n.].

DANOGLIDIS, P. A. et al. Strength, energy absorption capability and self-sensing properties of multifunctional carbon nanotube reinforced mortars. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 265–274, 2016.

DELZEIT, L. et al. Multilayered metal catalysts for controlling the density of single-walled carbon nanotube growth. **Chemical Physics Letters**, v. 348, n. 5–6, p. 368–374, 2001.

DONG, W. et al. Piezoresistivity of smart carbon nanotubes (CNTs) reinforced cementitious composite under integrated cyclic compression and impact. **Composite Structures**, v. 241, 2020.

DOWNEY, A. et al. Automated crack detection in conductive smart-concrete structures using a resistor mesh model. **Measurement Science and Technology**, v. 29, n. 3, 2018.

FENG, C.; JIANG, L. Y. Investigation of uniaxial stretching effects on the electrical conductivity of cnt–polymer nanocomposites. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 47, n. 40, p. 405103, 2014.

GARCIA-MACIAS, E. et al. Micromechanics modeling of the uniaxial strain-sensing property of carbon nanotube cement-matrix composites for SHM applications. **Composite Structures**, v. 163, p. 195–215, mar. 2017.

GARCIA-MACIAS, E. et al. 3D mixed micromechanics-FEM modeling of piezoresistive carbon nanotube smart concrete. **COMPUTER METHODS IN APPLIED MECHANICS AND**

ENGINEERING, v. 340, p. 396–423, 2018.

GIL, A. C. Como elaborar projetos de pesquisa. **São Paulo**, v. 2, p. 16–17, 2002.

HAN, BAOGUO; YU, XUN; KWON, E. A self-sensing carbon nanotube/cement composite for traffic monitoring. **Nanotechnology**, v. 20, p. 445501, 2009.

HAN, B. et al. Sensing properties of CNT-filled cement-based stress sensors. **Journal of Civil Structural Health Monitoring**, v. 1, n. 1–2, p. 17–24, 2011.

HAN, B. et al. Fabrication of Piezoresistive CNT/CNF Cementitious Composites with Superplasticizer as Dispersant. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 24, n. 6, p. 658–665, 2012.

HAN, B. et al. Review of nanocarbon-engineered multifunctional cementitious composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 70, p. 69–81, 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. Effect of water content on the piezoresistivity of MWNT/cement composites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 14, p. 3714–3719, 2010.

HE, Z. B. et al. Nickel catalyst faceting in plasma-enhanced direct current chemical vapor deposition of carbon nanofibers. 2010.

HELENE, P. R. L. et al. **Manual para reparo, reforço e proteção de estruturas de concreto**. [s.l.] Pini, 1992.

IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.

JEEVANAGOUDAR, Y. V et al. Improved mechanical properties and piezoresistive sensitivity evaluation of MWCNTs reinforced cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 144, p. 188–194, 2017.

JIN-LU, L. et al. Effects of Environment and Fatigue on the Piezoresistivity of Carbon Nanotube–Cement Composite. **Journal of Highway and Transportation Research and Development**, v. 12, n. 3, set. 2018.

KHARISSOVA, O. V., & KHARISOV, B. I. **Solubilization and Dispersion of Carbon Nanotubes**. Monterrey, Mexico: Springer International Publishing, 2017.

KHARISSOVA, O. V; KHARISOV, B. I. Variations of interlayer spacing in carbon nanotubes. **RSC Advances**, v. 4, n. Level 2, p. 30807–30815, 2014.

KIM, G. M. et al. Heating and heat-dependent mechanical characteristics of CNT-embedded cementitious composites. **Composite Structures**, v. 136, p. 162–170, 2016.

KIM, G. M. et al. Influences of CNT dispersion and pore characteristics on the electrical performance of cementitious composites. **Composite Structures**, v. 164, p. 32–42, 2017.

KIM, G. M.; YOON, H. N.; LEE, H. K. Autogenous shrinkage and electrical characteristics of cement pastes and mortars with carbon nanotube and carbon fiber. **Construction and Building Materials**, v. 177, p. 428–435, 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, p. 713–719, 2014.

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, 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.

KOSTARELOS, K.; PRATO, M.; BIANCO, A. Functionalized carbon nanotubes as emerging nanovectors for the delivery of therapeutics Ce. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1758, p. 404–412, 2006.

KUMAR, S.; GUPTA, T. K.; VARADARAJAN, K. M. Strong, stretchable and ultrasensitive MWCNT/TPU nanocomposites for piezoresistive strain sensing. **Composites Part B: Engineering**, v. 177, p. 107285, 2019.

LAYSSI, H. et al. Electrical resistivity of concrete. **Concrete International**, v. 37, n. 5, p. 41–46, 2015.

LI, C.; CHOU, T.-W. Modeling of damage sensing in fiber composites using carbon nanotube networks. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 15, p. 3373–3379, 2008.

LI, J. et al. Effects of Environment and Fatigue on the Piezoresistivity of Carbon Nanotube–Cement Composite. **Journal of Highway and Transportation Research and Development (English Edition)**, v. 12, n. 3, p. 16–21, 2018.

LI, X. et al. Effects of graphene oxide agglomerates on workability, hydration, microstructure and compressive strength of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 145, p. 402–410, 2017.

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, 2009.

MAKAR, J.; MARGESON, J.; LUH, J. **Carbon nanotube/cement composites-early results and potential applications**. CONFERENCE ON CONSTRUCTION MATERIALS, 2005

MANZUR, T. et al. Effect of carbon nanotube size on compressive strengths of nanotube reinforced cementitious composites. **Journal of Materials**, v. 2014, 2014.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; LIMA, M. G. Electrical resistivity of unsaturated concrete using different types of cement. **CONSTRUCTION & BUILDING MATERIALS**, v. 107, p. 11–16, 2016.

MEDEIROS, M. H. F. DE; ANDRADE, J. J. DE O.; HELENE, P. Durabilidade e vida útil das estruturas de concreto. **Concreto: ciência e tecnologia**, v. 1, p. 773–808, 2011.

MEONI, A. et al. An experimental study on static and dynamic strain sensitivity of embeddable smart concrete sensors doped with carbon nanotubes for SHM of large structures. **Sensors (Switzerland)**, v. 18, n. 3, 2018.

MEYYAPPAN, M. et al. Carbon nanotube growth by PECVD: a review. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 12, n. 2, p. 205, 2003.

NAEEM, F. et al. Flexural stress and crack sensing capabilities of MWNT/cement composites. **Composite Structures**, v. 175, p. 86–100, 2017.

NAIME, J. DE M. et al. Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura. **Embrapa Instrumentação-Livro científico (ALICE)**, 2014.

NASTI, G. et al. Double percolation of multiwalled carbon nanotubes in polystyrene/polylactic acid blends. **Polymer**, v. 99, p. 193–203, 2016.

OBITAYO, W.; LIU, T. A review: Carbon nanotube-based piezoresistive strain sensors. **Journal of Sensors**, v. 2012, 2012.

PARVANEH, V.; KHIABANI, S. H. Mechanical and piezoresistive properties of self-sensing smart concretes reinforced by carbon nanotubes. **Mechanics of Advanced Materials and Structures**, v. 26, n. 11, p. 993–1000, 2019.

PARVEEN, S. et al. Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 215–227, 2015.

PERUZZO, F. M.; DO CANTO, E. L. **Química na abordagem do cotidiano**. 4. ed. São Paulo: Moderna, 2006.

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, p. 77–88, 2017.

PRASEK, J. et al. Methods for carbon nanotubes synthesis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 40, p. 15872–15884, 2011.

QIAO, B. et al. Percolation effect on the piezoresistivity of carbon nanotube/cement composite as a stress self-sensing material. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 44, n. 6, p. 2261–2269, 2016.

RAMEZANI, M.; KIM, Y. H.; SUN, Z. Elastic modulus formulation of cementitious materials incorporating carbon nanotubes : Probabilistic approach. **Construction and Building Materials**, v. 274, p. 122092, 2021.

RAO, R. K.; SASMAL, S. Smart nano-engineered cementitious composite sensors for vibration-based health monitoring of large structures. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 311, p. 112088, 2020.

RASHAD, A. M. Effect of carbon nanotubes (CNTs) on the properties of traditional cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 81–101, 2017.

ROCHA, V.; LUDVIG, P. Nanocomposites prepared by a dispersion of CNTs on cement particles. **Architecture, Civil Engineering, Environment**, v. 11, 2018.

ROCHA, V. V. et al. The influence of carbon nanotubes on the fracture energy, flexural and tensile behavior of cement based composites. **Construction and Building Materials**, v. 209, p. 1–8, 2019.

SAAFI, M. et al. Multifunctional properties of carbon nanotube/fly ash geopolymeric nanocomposites. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 46–55, 2013.

SARWARY, M. H. et al. Self-sensing of flexural damage in large-scale steel-reinforced mortar beams. **ACI Materials Journal**, v. 116, n. 4, p. 209–221, 2019.

SASMAL, S.; RAVIVARMAN, N.; SINDU, B. S. Synthesis, characterisation and performance of piezo-resistive cementitious nanocomposites. **Cement and Concrete Composites**, v. 75, p. 10–21, 2017.

SIDDIQUE, R.; MEHTA, A. Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 116–129, 2014.

SOBOLEV, K. et al. **Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites**. American Concrete Institute, ACI Special Publication. **Anais**...2008Disponível em: <https://www2.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-67449116219&partnerID=40&md5=71699786de7eca1d33011cd871524857>

STEFFENS, C. Desenvolvimento de microcantilever funcionalizado com polímero condutor para a detecção de compostos orgânicos voláteis e umidade relativa. 2012.

SUN, R. et al. Electrical Resistivity and Piezoresistivity of the Carbon-nanotube Cement-based Composite. **Applied Mechanics and Materials**, v. 360, p. 990–993, 2013a.

SUN, R. J. et al. Electrical Resistivity and Piezoresistivity of the Carbon-Nanotube Cement-Based Composite. **Applied Mechanics and Materials**, v. 357–360, p. 990, ago. 2013b.

SUN, S. et al. Nano graphite platelets-enabled piezoresistive cementitious composites for structural health monitoring. **Construction and Building Materials**, v. 136, p. 314–328, 2017.

TAHERI, S. A review on five key sensors for monitoring of concrete structures. **Construction and Building Materials**, v. 204, p. 492–509, 2019.

TAO, J. et al. Graphene nanoplatelets as an effective additive to tune the microstructures and piezoresistive properties of cement-based composites. **Construction and Building Materials**, v. 209, p. 665–678, 2019.

UEDA, T.; TAKEWAKA, K. Performance-based standard specifications for maintenance and repair of concrete structures in Japan. **Structural Engineering International**, v. 17, n. 4, p. 359–366, 2007.

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.

WEI, B. Q.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 8, p. 1172–1174, 2001.

WEN, S.; CHUNG, D. D. L. Carbon fiber-reinforced cement as a strain-sensing coating. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 4, p. 665–667, 2001a.

WEN, S.; CHUNG, D. D. L. Effect of carbon fiber grade on the electrical behavior of carbon fiber reinforced cement. **Carbon**, v. 39, n. 3, p. 369–373, 2001b.

WITTMANN, F. H.; BELTZUNG, F.; ZHAO, T.-J. Shrinkage mechanisms, crack formation and service life of reinforced concrete structures. **International Journal of Structural Engineering**, v. 1, n. 1, p. 13–28, 2009.

YAMABE, T.; FUKUI, K.; TANAKA, K. **The science and technology of carbon nanotubes**. [s.l.] Elsevier, 1999.

YOO, D.-Y. et al. Effects of carbon nanomaterial type and amount on self-sensing capacity of cement paste. **Measurement**, v. 134, p. 750–761, 2019.

YOO, D.-Y.; KIM, S.; LEE, S. H. Self-sensing capability of ultra-high-performance concrete containing steel fibers and carbon nanotubes under tension. **Sensors and Actuators A: Physical**,

v. 276, p. 125–136, 2018.

YOO, D.-Y.; YOU, I.; LEE, S.-J. Electrical properties of cement-based composites with carbon nanotubes, graphene, and graphite nanofibers. **Sensors (Switzerland)**, v. 17, n. 5, 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.

YOU, I. et al. Electrical and self-sensing properties of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete with carbon nanotubes. **Sensors (Switzerland)**, v. 17, n. 11, 2017.

YU, X.; KWON, E. A carbon nanotube/cement composite with piezoresistive properties. **Smart Materials and Structures**, v. 18, n. 5, 2009.

YUMURA, M. Carbon Nanotube Industrial Applications. **AIST Today(International Edition)**, n. 10, p. 8–9, 2003.

ZHANG, W.; ZHANG, Z.; ZHANG, Y. The application of carbon nanotubes in target drug delivery systems for cancer therapies. **Nanoscale research letters**, v. 6, n. 1, p. 555, 2011.

ZHONG, Y. et al. Tunable wrinkled graphene foams for highly reliable piezoresistive sensor. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 281, p. 141–149, 2018.

7 APÊNDICE

Apêndice A – Dados elétricos das medições

(continua)

AMOSTRAS SECAS								
PARÂMETROS	ARGAMASSA				PASTA DE CIMENTO			
	REF			Dif. Perc. REF	REF			Dif. Perc. REF
	1 KHz	10 KHz	100 KHz		1 KHz	10 KHz	100 KHz	
Corrente (A)	0,002	0,002	0,002		0,002	0,002	0,002	
Tensão (V)	4,940	4,900	4,960		4,640	4,520	4,680	
df (s)	1,00E-05	1,00E-06	1,00E-07	-	1,00E-05	7,00E-07	1,50E-07	-
Impedância (|Z|)	3250,000	3062,500	2952,381		2577,778	2306,122	2340,000	
Reatância (X)	204,063	192,290	185,376		161,855	101,393	220,207	
Capacitância (C)	7,80E-07	8,28E-09	8,59E-09		9,83E-09	1,57E-08	7,23E-09	
Resistência (R)	3243,587	3056,457	2946,555		2572,691	2303,892	2329,616	
PARÂMETROS	0,10%				0,05%			
	1 KHz	10 KHz	100 KHz		1 KHz	10 KHz	100 KHz	
Corrente (A)	0,002	0,002	0,002		0,002	0,002	0,002	
Tensão (V)	4,320	4,160	4,300	-	4,640	4,480	4,480	-
df (s)	1,00E-05	1,00E-06	1,00E-07		1,00E-05	5,00E-07	5,00E-08	
Impedância (|Z|)	2700,000	2363,636	2336,957		3052,632	2666,667	2545,455	
Reatância (X)	169,529	148,410	146,734	-20,85%	191,671	83,760	79,952	-63,69%
Capacitância (C)	9,39E-09	1,07E-08	1,08E-08	26,33%	8,30E-09	1,90E-08	1,99E-08	175,42%
Resistência (R)	2694,672	2358,973	2332,345	-20,85%	3046,608	2665,351	2544,199	9,21%
PARÂMETROS	0,50%				0,10%			
	1 KHz	10 KHz	100 KHz		1 KHz	10 KHz	100 KHz	
Corrente (A)	0,002	0,002	0,002		0,002	0,002	0,002	
Tensão (V)	4,320	4,520	4,320	-	4,600	4,620	4,580	-
df (s)	2,50E-06	5,00E-07	1,00E-07		0,000	0,000	0,000	
Impedância (|Z|)	2076,923	1883,333	1741,935		2500,000	2264,706	2160,377	
Reatância (X)	32,622	59,155	109,374	-41,00%	156,972	71,134	67,857	-69,18%
Capacitância (C)	4,88E-08	2,69E-08	1,46E-08	69,49%	1,01E-08	2,24E-08	2,35E-08	224,52%
Resistência (R)	2076,667	1882,404	1738,498	-41,00%	2495,067	2263,588	2159,311	-7,31%
PARÂMETROS	1,00%				0,50%			
	1 KHz	10 KHz	100 KHz		1 KHz	10 KHz	100 KHz	
Corrente (A)	0,002	0,003	0,003		0,002	0,003	0,003	
Tensão (V)	3,840	3,680	3,520	-	4,640	4,400	4,200	-
df (s)	5,00E-06	2,50E-07	9,00E-08		5,00E-06	5,00E-07	2,00E-08	
Impedância (|Z|)	1600,000	1333,333	1222,222		2000,000	1571,429	1381,579	
Reatância (X)	50,256	20,942	69,076	-62,74%	62,820	49,358	17,360	-92,12%
Capacitância (C)	3,17E-08	7,60E-08	2,30E-08	168,36%	2,53E-08	3,22E-08	9,17E-08	1168,44%
Resistência (R)	1599,211	1333,169	1220,269	-58,59%	1999,013	1570,653	1381,470	-40,70%

(conclusão)

AMOSTRAS SATURADAS								
PARÂMETROS	ARGAMASSA				PASTA DE CIMENTO			
	REF			Dif. Perc. REF	REF			Dif. Perc. REF
	1 KHz	10 KHz	100 KHz		1 KHz	10 KHz	100 KHz	
Corrente (A)	0,003	0,003	0,003	-	0,002	0,002	0,003	-
Tensão (V)	3,760	3,720	3,680		4,520	4,480	4,640	
df (s)	5,00E-06	5,00E-07	1,25E-07		5,00E-06	5,00E-07	5,00E-08	
Impedância (|Z|)	1468,750	1367,647	1333,333		2092,593	1931,034	1841,270	
Reatância (X)	46,133	42,958	104,609		65,728	60,653	57,834	
Capacitância (C)	3,45E-08	3,71E-08	1,52E-08		2,42E-08	2,62E-08	2,75E-08	
Resistência (R)	1468,025	1366,972	1329,223		2091,560	1930,082	1840,361	
PARÂMETROS	0,10%				0,05%			
	1 KHz	10 KHz	100 KHz		1 KHz	10 KHz	100 KHz	
Corrente (A)	0,003	0,003	0,003	-	0,002	0,002	0,002	-
Tensão (V)	3,800	3,680	3,640		4,480	4,400	4,240	
df (s)	5,00E-06	5,00E-07	1,25E-07		5,00E-06	5,00E-07	5,00E-08	
Impedância (|Z|)	1450,382	1314,286	1263,889		2153,846	1964,286	1827,586	
Reatância (X)	45,556	41,281	99,161	-5,21%	67,652	61,698	57,404	-0,74%
Capacitância (C)	3,49E-08	3,86E-08	1,61E-08	5,49%	2,35E-08	2,58E-08	2,77E-08	0,75%
Resistência (R)	1449,666	1313,637	1259,993	-5,21%	2152,783	1963,317	1826,684	-0,74%
PARÂMETROS	0,50%				0,10%			
	1 KHz	10 KHz	100 KHz		1 KHz	10 KHz	100 KHz	
Corrente (A)	0,003	0,003	0,004	-	0,002	0,002	0,003	-
Tensão (V)	3,200	3,040	2,920		4,160	4,120	4,040	
df (s)	2,50E-06	5,00E-07	5,00E-08		5,00E-06	5,00E-07	5,00E-08	
Impedância (|Z|)	1052,632	894,118	829,545		1793,103	1661,290	1553,846	
Reatância (X)	16,534	28,084	26,056	-75,09%	56,321	52,181	48,806	-15,61%
Capacitância (C)	9,63E-08	5,67E-08	6,11E-08	301,48%	2,83E-08	3,05E-08	3,26E-08	18,50%
Resistência (R)	1052,502	893,676	829,136	-37,62%	1792,219	1660,471	1553,079	-15,61%
PARÂMETROS	1,00%				0,50%			
	1 KHz	10 KHz	100 KHz		1 KHz	10 KHz	100 KHz	
Corrente (A)	0,003	0,004	0,004	-	0,002	0,003	0,004	-
Tensão (V)	3,880	3,680	3,560		4,560	4,180	3,900	
df (s)	8,00E-06	4,00E-07	4,00E-08		1,50E-05	2,50E-06	1,00E-07	
Impedância (|Z|)	1127,907	938,776	872,549		2035,714	1375,000	1059,783	
Reatância (X)	56,669	23,591	21,927	-79,04%	191,572	215,091	66,542	15,06%
Capacitância (C)	2,81E-08	6,75E-08	7,26E-08	377,09%	8,31E-09	7,40E-09	2,39E-08	-13,09%
Resistência (R)	1126,482	938,479	872,273	-34,38%	2026,680	1358,072	1057,691	-42,53%

Apêndice B - Comparações de parâmetros

(continua)

	Amostras com 25% de umidade					
	Argamassa			Pasta de cimento		
	REF			REF		
	1 KHz	10 KHz	100 KHz	1 KHz	10 KHz	100 KHz
Resistencia elétrica (Ω)	3243,587	3056,457	2946,555	2572,691	2303,892	2329,616
Diferença percentual com 100KHz	6,12%	3,73%	-	11,67%	-1,10%	-
	0,10%			0,05%		
	1 KHz	10 KHz	100 KHz	1 KHz	10 KHz	100 KHz
Resistencia elétrica (Ω)	2694,672	2358,973	2332,345	3046,608	2665,351	2544,199
Diferença percentual com 100KHz	14,23%	1,14%	-	14,30%	4,76%	-
Diferença percentual com REF	-16,92%	-22,82%	-20,85%	18,42%	15,69%	9,21%
	0,50%			0,10%		
	1 KHz	10 KHz	100 KHz	1 KHz	10 KHz	100 KHz
Resistencia elétrica (Ω)	2076,667	1882,404	1738,498	2495,067	2263,588	2159,311
Diferença percentual com 100KHz	10,32%	8,28%	-	10,23%	4,83%	-
Diferença percentual com REF	-35,98%	-38,41%	-41,00%	-3,02%	-1,75%	-7,31%
	1,00%			0,50%		
	1 KHz	10 KHz	100 KHz	1 KHz	10 KHz	100 KHz
Resistencia elétrica (Ω)	1599,211	1333,169	1220,269	1999,013	1570,653	1381,470
Diferença percentual com 100KHz	19,96%	9,25%	-	27,27%	13,69%	-
Diferença percentual com REF	-50,70%	-56,38%	-58,59%	-22,30%	-31,83%	-40,70%
	Amostras Saturadas					
	Argamassa			Pasta de cimento		
	REF			REF		
	1 KHz	10 KHz	100 KHz	1 KHz	10 KHz	100 KHz
Resistencia elétrica (Ω)	1468,025	1366,972	1329,223	2091,560	1930,082	1840,361
Diferença percentual com 100KHz	7,39%	2,84%	-	8,37%	4,88%	-
	0,10%			0,05%		
	1 KHz	10 KHz	100 KHz	1 KHz	10 KHz	100 KHz
Resistencia elétrica (Ω)	1449,666	1313,637	1259,993	2152,783	1963,317	1826,684
Diferença percentual com 100KHz	10,36%	4,26%	-	9,65%	7,48%	-
Diferença percentual com REF	-1,25%	-3,90%	-5,21%	2,93%	1,72%	-0,74%

(conclusão)

	0,50%			0,10%		
	1 KHz	**10 KHz**	**100 KHz**	**1 KHz**	**10 KHz**	**100 KHz**
Resistencia elétrica (Ω)	1052,502	893,676	829,136	1792,219	1660,471	1553,079
Diferença percentual com 100KHz	17,77%	7,78%	-	7,93%	6,91%	-
Diferença percentual com REF	-28,30%	-34,62%	-37,62%	-14,31%	-13,97%	-15,61%
	1,00%			**0,50%**		
	1 KHz	**10 KHz**	**100 KHz**	**1 KHz**	**10 KHz**	**100 KHz**
Resistencia elétrica (Ω)	1126,482	938,479	872,273	2026,680	1358,072	1057,691
Diferença percentual com 100KHz	20,03%	7,59%	-	49,23%	28,40%	-
Diferença percentual com REF	-23,27%	-31,35%	-34,38%	-3,10%	-29,64%	-42,53%