



Dissertação submetida para avaliação à Pró-reitora de Pós-Graduação da Universidade São Judas Tadeu, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia do Curso de Mestrado Profissionalizante em Engenharia Civil

GEDIAEL FELIPE DA SILVA

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDÂNCIA DE CORRENTE ALTERNADA NA
CARACTERIZAÇÃO DE MATRIZES CIMENTÍCIAS**

Prof. Dr. Sandro Martini

Orientador

São Paulo, SP – Brasil

2020

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA DE CORRENTE ALTERNADA NA CARACTERIZAÇÃO DE MATRIZES CIMENTÍCIAS

Gediael Felipe Da Silva

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	Sandro Martini	Orientador	Universidade São Judas Tadeu
Prof. M.e	Maurício Marques Resende	Membro interno	Universidade São Judas Tadeu
Prof. Dr.	Ângelo Sebastião Zanini	Membro externo	Sis3 Soluções Integradas LTDA

USJT

Agradecimentos

A DEUS, em primeiro lugar, autor da vida, que me concedeu graça suficiente para realizar este trabalho, deu-me força e perseverança nos momentos difíceis e constituiu-se a minha fonte de confiança, sempre. A Ele, portanto seja toda a honra e glória para todo sempre, porque “dEle, por Ele e para Ele são todas as coisas” Romanos 11:36.

Aos meus pais (in memoriam) José e Natalina pela herança de luta, esforço e dedicação na minha educação escolar e formação do meu caráter sempre mostrando humildade e perseverança; saudades e muito obrigado.

À Sonia minha amada esposa, a quem muito devo, pela paciência e apoio em todos os momentos da minha vida, sua ajuda tem sido inestimável.

Aos meus filhos, genros, nora e netos pela convivência e amor.

Agradeço ao meu orientador Professor Dr. Sandro Martini, pela amizade, paciência, opiniões, disponibilidade e constante atenção, tornando possível a realização deste trabalho de mestrado.

Aos técnicos dos Laboratórios de Engenharia Civil da Universidade São Judas Tadeu, Fernando, Cleiton e João. Muito obrigado a vocês pela dedicação e atenção.

Aos Colegas do Programa de Pós-Graduação em Materiais de Construção Civil da USJT, pelo companheirismo e pela troca de experiências ao longo desta caminhada.

Aos meus queridos pais José e Natalina “in memoriam”: “Vocês deixaram seus sonhos para que eu sonhasse. Derramaram lágrimas para que eu fosse feliz. Vocês perderam noites de sono para que eu dormisse tranquilo. Acreditaram em mim, apesar dos meus erros. Fiquem certos que eu levarei para sempre um pedaço de cada um dentro do meu próprio.” (Adaptado de Augusto Cury)

Resumo

A Espectroscopia de Impedância de Corrente Alternada é um método não destrutivo para caracterizar muitas das propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces, com eletrodos imersos no meio eletroquímico. Este trabalho apresenta uma maneira alternativa de caracterizar uma matriz cimentícia. A influência da porosidade no comportamento da impedância elétrica durante o processo de hidratação do cimento tem sido investigada há vários anos. Neste e outros estudos há uma preocupação com a dependência da concentração iônica da solução do poro, porosidade e distribuição do tamanho dos poros com o semicírculo de alta frequência obtido. O método oferece uma maneira fácil de descrever a microestrutura dos materiais, em particular, matrizes cimentícias. O modelo usado neste trabalho é aplicado para estudar o comportamento do arco de alta frequência em função de diferentes adições e tempos de hidratação, em argamassas cimentícias. Um outro aspecto observado foi a relação existente entre a resistência à compressão e o diâmetro do arco de alta frequência. Os resultados alcançados por este trabalho, mostram o potencial da técnica de espectroscopia de impedância na caracterização de matrizes cimentícias.

Palavras-chave: Espectroscopia Impedância Eletroquímica. Cimento. Porosidade. Nanopartículas. Arco de Impedância.

Abstract

Alternating Current Impedance Spectroscopy is a non-destructive method for characterizing many of the electrical properties of materials and their interfaces with electrodes immersed in the electrochemical environment. This work presents an alternative way to characterize a cementitious matrix. The influence of porosity on the electrical impedance behavior during the cement hydration process has been investigated for several years. In this and other studies, there is concern about the dependence of the ionic concentration of the pore solution, porosity, and pore size distribution with the obtained high-frequency semicircle. The method offers an easy way to describe the microstructure of materials, in particular, cementitious matrices. The model used in this work is applied to study the high-frequency arc behavior as a function of different additions and hydration times in cementitious mortars. Another aspect observed was the relationship between compressive strength and high-frequency arc diameter. The results achieved by this work show the potential of the impedance spectroscopy technique in the characterization of cementitious matrices.

Keywords: Electrochemical Impedance Spectroscopy. Cement. Porosity. Nanoparticles. Impedance Arc.

Lista de Figuras

Figura 1-1-Arco de alta frequência da impedância complexa. (Adaptado de [5])	18
Figura 2-1- Sinal DC.	24
Figura 2-2- Sinal AC.	25
Figura 2-3- Circuito <i>RC</i> série.	25
Figura 2-4- Conexão <i>RC</i> série.	26
Figura 2-5- Gráfico de Nyquist (a) impedância e (b) admitância. Diagrama de Bode para (c) o módulo impedância x frequência e (d) fase x frequência. (Fonte [17])	27
Figura 2-6- Circuito <i>RC</i> paralelo.	28
Figura 2-7- Gráfico de Nyquist (a) impedância e (b) admitância. Diagrama de Bode para (c) o módulo da impedância x frequência e (d) fase x frequência. (Fonte [17]).....	28
Figura 2-8- Circuito modelo misto.	29
Figura 2-9- Gráfico de Nyquist (a) impedância e (b) admitância. Diagrama de Bode para (c) o módulo impedância x frequência e (d) fase x frequência. (Fonte [17])	30
Figura 2-10- Diagrama de Bode do módulo da impedância x frequência. (Fonte [17])	31
Figura 2-11- Aparato de teste de condutividade. (Adaptado de [40]).....	36
Figura 2-12- Método de teste simultâneo DC e ultrassom. (Fonte [43]).....	37
Figura 2-13- Conexão de (a) dois e (b) quatro eletrodos. (Adaptado de [44]).....	38
Figura 2-14- Medida da resistividade pelo método de Wenner. (Adaptado de [67]).....	39
Figura 2-15- Circuito Equivalente para interpretação dos dois arcos. (Fonte [110]).....	42
Figura 2-16- Tipos de poros. (Adaptado de [118]).....	45
Figura 2-17- Classificação dos poros. (Adaptado de [118]).....	45
Figura 2-18- Porosidade e taxa de compressão. (Fonte [115]).....	46

Figura 2-19- Representação esquemática da microestrutura de uma MC. (Adaptado de [123])	47
Figura 2-20- Impedância equivalente dos caminhos da matriz. (Fonte de Ref. [123])	48
Figura 2-21- (a) Circuito equivalente Z geral e (b) simplificado. (Fonte [123])	49
Figura 2-22- EICA com $R_{PC}=120\text{ k}\Omega$, $R_{CCC}=120\text{ k}\Omega$, $C_{mat}=6\text{ pF}$ e $C_{PD}=0,9\text{ nF}$. (Fonte [123])	51
Figura 2-23- Modelo equivalente a Figura 2-22. (Fonte [123])	52
Figura 2-24- Corpo-de-prova com pasta de cimento e grafite. (Fonte [125])	54
Figura 2-25- Espectro de EICA experimental. (Fonte [139]).....	56
Figura 2-26- Circuito modelo simplificado para MC. (Fonte [123])	56
Figura 2-27- Circuito equivalente para aplicação prática. (Fonte [123])	56
Figura 2-28- Modelo elétrico equivalente para análise do deslocamento do Arco. (Adaptado de [3])	60
Figura 2-29- (a) Admitância e (b) impedância – Plano de Nyquist. (Adaptado de [3]).....	61
Figura 2-30- Ângulo de deslocamento do arco (α) na referência zero. (Adaptado de [3])	62
Figura 3-1- (a) Óxido de grafeno e (b) imagem de um MEV. (Adaptado da Ref. [134])	64
Figura 3-2- Cadeia da CFN. (Fonte [150]).....	67
Figura 3-3- (a) Cadeias e (b) nanocristais de celulose. (Adaptado de [150]).....	67
Figura 3-4- (a) Imagens MEV-FM [150]. (b) Imagens MEV- MCC [150]. (c) Imagens MET- MFC [151]. (d) Imagens MET-NFC [152]. (e) Imagens MET-NCC [151]......	69
Figura 3-5- Variação resistividade elétrica NCF em função do tempo. (Adaptado de [155]) .	70
Figura 4-1 - Curva granulométrica do agregado de fração média.	71
Figura 4-2- Eletrodo no formato 40x40 mm sem a furação e ao lado os terminais de contato.	76
Figura 4-3- Eletrodo circular oxidado.	76

Figura 4-4- Modelo de eletrodo quadrado (a) lado da solda e (b) lado em contato com a MC.	77
Figura 4-5- Eletrodo com terminal dourado e dois meses de uso.	77
Figura 4-6- (a) Molde 50x50x50 mm (b) molde 40x40x50 mm.	79
Figura 4-7- Placa de EICA. (Fonte [167]).....	80
Figura 4-8- Conexão funcional da placa <i>Analog Devices</i> [167].....	81
Figura 4-9- Ensaio de compressão axial simples com corpos-de-prova cúbicos.	82
Figura 4-10- (a) Equipamento de ultrassom e (b) medida de tempo de trânsito.	82
Figura 5-1- Espectro de EICA para as argamassas com a/c igual a (a) 0,3; (b) 0,5 e (c) 0,7... 83	
Figura 5-2- Comportamento de R_I em função da relação a/c para as diferentes argamassas... 84	
Figura 5-3- Espectro de EICA para a argamassa com CNF e com a/c igual a 0,5..... 85	
Figura 5-4- Espectro de EICA para as argamassas de referência..... 86	
Figura 5-5- R_I em função do tempo de hidratação para as argamassas de referência..... 87	
Figura 5-6- Espectro de EICA para as argamassas de referência e com CNF. 88	
Figura 5-7- Espectro de EICA para as argamassas de referência e com OG. 89	
Figura 5-8- Comparação entre os espectros de EICA da argamassa de referência e com OG, para uma relação a/c igual a 0,3. 90	
Figura 5-9- R_I em função do tempo de hidratação para as argamassas com (a) CNF e com (b) OG. 91	
Figura 5-10- Ângulo (α) ou de deslocamento das argamassas produzidas com a/c = 0,3..... 92	
Figura 5-11- Valores de resistência à compressão dos corpos-de-prova em função do tempo de hidratação para as argamassas de referência, com CNF e com OG. 94	
Figura 5-12- Comportamento de f_c em função de R_I para as diferentes argamassas. 97	
Figura 5-13- Velocidade de ultrassom dos corpos-de-prova em função do tempo de hidratação para as argamassas de referência, com CNF e com OG..... 99	

Figura 5-14 – Comportamento de V_u em função de R_l para as diferentes argamassas. 100

Lista de Tabelas

Tabela 2.1- Resumo das equações entre os modelos equivalente e convencional. (Adaptado de [123])	52
Tabela 3.1- Dimensões dos tipos celulose. (Adaptado de [151])	68
Tabela 4.1- Designação do cimento CP II-F 32	71
Tabela 4.2- Parâmetros água SABESP Fonte. (Adaptado de [160]).....	72
Tabela 4.3- Composição da CNF. (Adaptado de [162]).....	73
Tabela 4.4- Teor de carboidratos da CNF. (Adaptado de [162]).....	73
Tabela 4.5- Composição elementar da CNF. (Adaptado de [162]).....	73
Tabela 4.6- Propriedades do OG. (Fonte [163]).....	74
Tabela 4.7- Propriedades químicas do OG. (Fonte [163])	74
Tabela 4.8- Propriedades e características do plastificante. (Adaptado de [164])	74
Tabela 4.9- Traços para a argamassa de referência.	75
Tabela 4.10- Traços para a argamassa com OG.	75
Tabela 4.11- Traços para a argamassa com CNF.	75
Tabela 5.1 – Diâmetro do arco alta frequência para as argamassas.	84
Tabela 5.2 -Evolução do arco R_I nos três primeiros dias.	85
Tabela 5.3 – Valores de R_I extraídos para as argamassas de referência.	87
Tabela 5.4 – Valores de R_I extraídos para as argamassas com CNF.....	89
Tabela 5.5 – Valores de R_I extraídos para as argamassas com OG.....	90
Tabela 5.6 – Ângulo de deslocamento em função do tempo de hidratação.	92
Tabela 5.7- Dados da resistência à compressão f_c e das resistências elétricas R_I das argamassas.	93

Tabela 5.8-Dados da velocidade de ultrassom V_u e das resistências elétricas R_l das argamassas.

.....98

Lista de Abreviaturas e Siglas

a/c	Relação água/cimento
AAF	Arco de Alta Frequência
AC	Corrente Alternada
CCC	Caminho Condutivo Contínuo
CCD	Caminho Condutivo Descontínuo
CCI	Caminho Condutivo Isolado
CFRCC	<i>Carbon fiber reinforced conductive concrete</i>
CNF	Nanocelulose Nanofibrilada
DC	Corrente Contínua
EI	Espectroscopia de Impedância
EICA	Espectroscopia de Impedância de Corrente Alternada
EM	Eletromagnético
FM	Fibra Madeira
FP	Fibra Planta
ISSC	<i>Intrinsic self-sensing concrete</i>
MC	Matriz Cimentícia
MCC	Microcristais Celulose
MPC	Micropartícula Celulose
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MPF	Microfibra Celulose
NC	Nanocelulose
NCC	Nanocristais Celulose
NM	Nanomateriais
NPC	Nanopartículas Celulose
NWC	<i>Nanowhiskers</i> Celulose
OG	Óxido de Grafeno
PC	Ponto Contínuo
PD	Ponto Descontinuidade
SA	Sílica Ativa
SP	Superplastificante
TP	Tempo de Propagação
UR	Umidade Relativa
US	Ultrassom

Lista de Símbolos

α	Ângulo de Deslocamento Arco
P	Porosidade Total Corpo
r_0	Tamanho Médio Poro
δ	Espessura Interface Sólido/Líquido
ϵ_0	Constante Dielétrica Vácuo $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$.
ϵ_r	Constante Dielétrica Relativa
θ	Ângulo Impedância (Ω)
λ	Relação volume Poro Contínuo e total
ξ	Tortuosidade da Matriz Cimentícia
π	Constante 3,141592
ρ	Impedância (Ω) ou Resistividade (Ωm)
σ	Condutividade (S)
ϕ	Ângulo Defasagem ou Porosidade
ω	Frequência Angular (rd/s)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Escopo da pesquisa.....	19
1.2	Objetivos da pesquisa.....	20
1.2.1	Geral	20
1.2.2	Específicos.....	20
1.3	Justificativa da pesquisa.....	20
1.4	Estrutura da dissertação.....	22
2	O ESTADO DA ARTE EM MEDIDAS ELÉTRICAS APLICADAS A MATRIZES CIMENTÍCIAS.....	23
2.1	Definições e terminologia.....	23
2.1.1	Corrente contínua e corrente alternada.....	24
2.1.2	Impedância elétrica.....	25
2.2	Fatores que afetam a resistividade elétrica em matrizes cimentícias.....	32
2.3	Métodos elétricos.....	34
2.3.1	Medida de dois eletrodos	34
2.3.2	Método de quatro eletrodos	39
2.3.3	Espectroscopia de impedância.....	40
2.4	Espectroscopia de impedância aplicada na engenharia civil.....	41
2.4.1	Relação da porosidade com a impedância elétrica	43
2.4.2	EICA teórico.....	47
2.4.3	EICA experimental	55
2.4.4	Deslocamento do arco do semicírculo de alta frequência	59
3	NANOMATERIAIS APLICADOS A ENGENHARIA CIVIL.....	63
3.1	Introdução.....	63
3.2	Óxido de grafeno.....	64
3.3	Celulose nanofibrilada.....	66
4	METODOLOGIA E PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	71

4.1	Materiais.....	71
4.1.1	Cimento	71
4.1.2	Agregado miúdo	71
4.1.3	Água	72
4.1.4	Celulose nanofibrilada.....	72
4.1.5	Óxido de grafeno	74
4.1.6	Plastificante	74
4.2	Dosagens.....	75
4.3	Confeção dos eletrodos.....	76
4.4	Produção e moldagem dos corpos-de-prova.....	78
4.5	Métodos de ensaio.....	80
4.5.1	Elétrico	80
4.5.2	Mecânico	81
4.5.3	Ultrassom.....	82
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	83
5.1	Determinação do diâmetro do semicírculo de alta frequência - R_I.....	83
5.2	Influência do tempo de hidratação no semicírculo de alta frequência -R_I...86	
5.3	Atuação da hidratação e adições no deslocamento do arco do semicírculo de alta frequência.....91	
5.4	Comparação entre os valores de R_I e os valores de resistência à compressão.....93	
5.5	Velocidade de propagação de onda ultrassônica.....98	
6	CONCLUSÕES.....	101
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	102
8	REFERÊNCIAS.....	105

1 Introdução

A caracterização da microestrutura em matrizes cimentícias representa uma área importante em materiais de construção civil. Várias técnicas têm sido utilizadas nessa investigação. Estas incluem, por exemplo, microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosimetria por intrusão de mercúrio, espalhamento de raios-X, etc. A contínua evolução da rede de poros é crítica em todos os aspectos e afeta a resistência mecânica, permeabilidade, difusão, sorptividade, lixiviação, fluidez e retração. As medidas das propriedades elétricas, quando aplicadas a sistemas cimentícios, representam uma técnica não destrutiva, que possibilitam uma análise, tanto na escala micro como macro [1]. Do ponto de vista da engenharia, existe a necessidade de poder caracterizar a rede de poros capilares usando propriedades facilmente mensuráveis e, para esse fim, medidas elétricas podem ser exploradas.

A Espectroscopia de Impedância de Corrente Alternada (EICA) tem sido aplicada a estudos do comportamento de poros em matrizes cimentícias. Os resultados indicam que os parâmetros do semicírculo de alta frequência no plano de impedância complexo estão relacionados com a estrutura do poro e concentração de íons na solução do poro; estes são dependentes da porosidade inicial, relação água/cimento (a/c), grau de hidratação, etc.

Além disso, a técnica EICA tem sido aplicada na investigação do comportamento da hidratação do cimento [2], e com isso novas informações relacionadas à microestrutura do sistema e ao processo de hidratação do cimento podem ser obtidas. Estudos anteriores [3,4], indicaram que alguns parâmetros obtidos da EICA, por exemplo, diâmetro e ângulo de deslocamento ou depressão do semicírculo, são muito sensíveis à microestrutura do sistema e ao grau de hidratação do cimento.

Dados de impedância típicos de uma matriz cimentícia (MC) plotados no plano real versus imaginário (Figura 1-1) mostram um único arco em alta faixa de frequência com uma pequena parte de um segundo arco em uma região de frequência relativamente baixa. O arco de alta frequência (AAF) é atribuído ao comportamento de impedância da matriz e o segundo arco é devido à contribuição da capacitância e resistência da superfície de contato entre os eletrodos e a matriz.

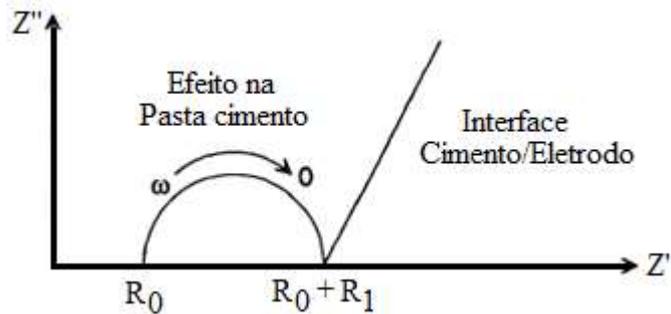


Figura 1-1-Arco de alta frequência da impedância complexa. (Adaptado de [5])

Uma série de equações teóricas relacionando as características semicirculares e os parâmetros de hidratação foram estabelecidas. As relações entre os parâmetros EICA e a estrutura da matriz foram determinados e confirmadas para sistemas comuns de pasta de cimento e outros materiais [5,6]. As técnicas de EICA fornecem um método sensível para determinar a microestrutura de materiais.

Os pontos de intersecção R_0 (na extremidade de alta frequência) e $(R_0 + R_1)$ (na diminuição da frequência entre o arco do eletrodo e o arco da massa da MC) são parâmetros importantes que fornecem informações relacionadas ao perfil de microestrutura da pasta de cimento. Um entendimento completo destes parâmetros é necessário para posterior aplicação do EICA na pesquisa com materiais cimentícios.

Presume-se que esses parâmetros controlem a estrutura interfacial total responsável pelo desenvolvimento do semicírculo EICA com um diâmetro, R_1 , no plano complexo sem o ângulo de deslocamento. As quantidades e a natureza da fase líquida foram mostradas [2] para caracterizar a resistência de alta frequência, R_0 . A dependência de R_1 na concentração de íons em solução de poros e porosidade total foram teoricamente estabelecidos e confirmados por outros trabalhos [7].

Resultados obtidos pelo método de porosidade do mercúrio são muito inferiores aos determinados pelo deslocamento do hélio. A razão foi atribuída à presença de "falta de poros" que não podem ser introduzidos por mercúrio [6, 8]. Portanto, a relação entre a estrutura e a propriedade, isto é a relação resistência-porosidade depende do método de medição. É evidente que alguns novos métodos são necessários para caracterizar os parâmetros estruturais, e desta forma a EICA tem importância, pois, observa a estrutura como um todo não importando se há poros pequenos ou não, pois, o campo elétrico aplicado pela análise da EICA faz com que as cargas circulem por toda a estrutura.

1.1 Escopo da pesquisa

A técnica de EICA é aplicada para caracterizar o sistema e estudá-lo por meio de um semicírculo obtido ao medir a microestrutura cimentícia, aplicando um sinal elétrico de tensão com frequência variável bem como medindo a corrente correspondente.

Mc Carter *et al.* [9] indicaram que alguns parâmetros obtidos da EICA, por exemplo, diâmetro, ângulo de deslocamento do semicírculo, tamanho médio dos poros e o grau de hidratação do cimento, são muito sensíveis à porosidade.

É essencial monitorar as mudanças que ocorrem na MC nos primeiros instantes da hidratação, já que muitas das propriedades posteriores do material dependem da hidratação do cimento durante as primeiras idades. Uma compreensão da evolução das características da estrutura de poros (porosidade, tamanho dos poros e conectividade dos poros) dos materiais à base de cimento tem grande interesse.

Enquanto técnicas destrutivas como a porosimetria por intrusão de mercúrio e métodos de substituição de solvente podem fornecer indicações precisas da porosidade em sistemas cimentícios, existe uma necessidade de métodos não destrutivos/não invasivos para monitorar continuamente a porosidade na caracterização da MC utilizada. Nesse contexto, as medições de condutividade elétrica surgem como estratégia eficaz [10]. A condutividade elétrica de um material cimentício é dependente da porosidade, conectividade dos poros e condutividade da solução de poros, onde todos são significativos em proporcionar a durabilidade do material.

O presente trabalho também procurará fazer uma distinção no significado do uso de nanopartículas como o óxido de grafeno (OG) e a celulose nanofibrilada (CNF). Neste caso, com a introdução de nanopartículas, espera-se também analisar o comportamento das características elétricas quanto das propriedades mecânicas.

1.2 Objetivos da pesquisa

1.2.1 Geral

Investigar por EICA os mecanismos de evolução da resistência elétrica em argamassas cimentícias, com e sem a adição de nanomateriais à base de OG e CNF, e relacioná-las com ensaios mecânicos.

1.2.2 Específicos

- Investigar o processo de medição e uso da EICA em argamassas cimentícias.
- Determinar o espectro de EICA de argamassas com diferentes relações a/c e adições de nanomateriais.
- Determinar, a partir dos espectros de EICA, as resistências elétricas.
- Avaliar as medições e relacioná-las com as características das argamassas.
- Relacionar as resistências elétricas medidas com os valores de resistência à compressão e velocidades de propagação do ultrassom (US) na matriz.

1.3 Justificativa da pesquisa

A MC de muito baixa porosidade apresenta desempenho mecânico elevado devido à sua microestrutura muito densa. A porosidade é normalmente inferior a 10% e o tamanho médio dos poros é muito menor do que o das pastas comuns de cimento preparadas em razões a/c convencionais. Os métodos para caracterizar a estrutura de poros, no entanto, são limitados e os dados estão sujeitos a erros de interpretação [11].

As técnicas de medição de porosidade são classificadas de acordo com a estrutura dos poros, tais como tamanho específico do poro, se é aberto ou fechado, etc. Basicamente podemos ter os seguintes métodos principais [12]:

(1) Adsorção de Gás: o estudo da porosidade por adsorção de gases (em especial, o nitrogênio) está ligado ao conceito de condensação capilar e à sua expressão quantitativa através da Equação de Kelvin. Pode medir somente poros abertos ou contínuos, limitado a dimensões de

0,4 nm – 50 nm. A Equação de Kelvin é a base de praticamente todos os procedimentos de cálculo de distribuição do tamanho de poros a partir de dados de isotermas de adsorção que foram desenvolvidos nos últimos 70 anos.

(2) Porosimetria por Intrusão de Mercúrio: similar ao método adsorção de gás, podendo medir dimensões maiores que 1,5 nm e poros contínuos.

(3) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET): esta técnica pode ser aplicada se a estrutura porosa tem uma certa organização na sua distribuição. Raramente é aplicada para a análise do poro.

(4) Microscopia Eletrônica de Varredura: adequada para medida de poros maiores que 5 nm, porém, assim como a Microscopia Eletrônica de Transmissão, raramente é utilizada para análise do poro.

(5) Espalhamento de Raios X de pequeno ângulo: é utilizada para a medida de qualquer tamanho de poro, contínuo, descontínuo e fechado, porém, o custo da utilização é relativamente alto.

(6) Espalhamento de Nêutrons de pequeno ângulo: mesmas características que o espalhamento de Raios X de ângulo pequeno.

É importante salientar que nem sempre métodos diferentes de determinação da porosidade resultam em valores semelhantes. Isso porque os métodos tradicionais de determinação da porosidade geralmente alteram a estrutura da pasta de cimento, principalmente quando envolvem adição ou remoção de água.

É evidente que alguns novos métodos são necessários para caracterizar os parâmetros estruturais, assim, o método de medida por EICA pode ser aplicado com vantagens, pois, o corpo-de-prova ficará sujeito a uma distribuição de campo elétrico indistintamente para qualquer tamanho de poro, até mesmo quando a pasta cimentícia estiver no estado fresco.

1.4 Estrutura da dissertação

Esta dissertação está organizada em sete capítulos, sendo:

Capítulo 1: Apresenta uma introdução do assunto, a área em que ele está inserido, os objetivos do trabalho bem como sua justificativa.

Capítulo 2: Relata o “Estado da Arte” e os fundamentos dos métodos elétricos disponíveis para a caracterização de uma MC, com destaque a EICA como método principal para a aplicação neste trabalho.

Capítulo 3: É dedicado a uma breve introdução aos nanomateriais utilizados neste trabalho.

Capítulo 4: Apresenta a metodologia experimental e os procedimentos experimentais utilizados. São descritos os materiais utilizados, as dosagens utilizadas e as dimensões dos corpos-de-prova. Os procedimentos para a realização dos ensaios elétrico e os mecânico também são descritos.

Capítulo 5: Os resultados obtidos são discutidos nesta sessão os quais são comparados com outros trabalhos.

Capítulo 6: Exposição das conclusões obtidas neste trabalho.

Capítulo 7: Apresenta sugestões de possíveis trabalhos futuros da EICA na indústria da construção civil.

2 O Estado da Arte em Medidas Elétricas Aplicadas a Matrizes Cimentícias

2.1 Definições e terminologia

A resistividade elétrica é uma propriedade importante da estrutura de uma MC e que está relacionada com a sua propriedade física de conduzir cargas elétricas em menor ou maior grau de intensidade de corrente. Esta propriedade física está intimamente ligada a permeabilidade de fluidos e à difusão de íons através dos poros da matriz. Esta característica não depende das dimensões da estrutura, pode até ter valores diferentes em alguns locais, mas essencialmente depende do material existente na estrutura. A resistividade elétrica pode ser definida numericamente igual à resistência elétrica de um condutor de volume unitário e secção transversal constante no qual a corrente é uniforme e continuamente distribuída [13], ou seja, é numericamente igual a resistência elétrica entre faces opostas de um volume unitário de material.

A condutividade elétrica mede o grau do movimento de portadores de carga. No caso das pastas de cimento, são obviamente íons. Assim, um aumento da condutividade elétrica é resultado de um aumento no número cargas ou da mobilidade de íons [14]. Shekarchi *et al.* [15] afirmam, de maneira semelhante, que o fluxo da corrente elétrica na MC se dá por meio de íons dissolvidos na água que preenche total ou parcialmente a rede de poros interconectados da pasta. Um outro caminho para a passagem de corrente elétrica [16] é por meio dos produtos de hidratação, íons adsorvidos nas partes sólidas do Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H) e partículas não hidratadas.

A resistividade elétrica ρ ($\Omega \cdot m$) é o inverso da sua condutividade σ (S) e tem sua importância na medida da resistência elétrica R (Ω) de um corpo-de-prova com certo comprimento L (m) e secção transversal A (m^2) de acordo com a segunda Lei de Ohm:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (2.1)$$

Já a resistência elétrica pode ser dada pela primeira Lei de Ohm:

$$V = RI \quad (2.2)$$

A primeira Lei de Ohm mostra a relação entre a tensão elétrica aplicada ao corpo-de-prova e a corrente circulante na estrutura. Esta relação é bem conhecida e pode ser aplicada em corrente contínua (*Direct Current*, DC) ou corrente alternada (*Alternating Current*, AC), porém, seu uso é limitado a um elemento de um circuito considerado resistor ideal R e, desta forma, tem propriedades simplificadas e o valor desta resistência independe da frequência do sinal e com isto podemos concluir que aplicada uma tensão alternada no resistor a sua corrente correspondente estará em fase com a tensão.

2.1.1 Corrente contínua e corrente alternada

DC é o fluxo unidirecional de carga elétrica num elemento passivo, e circula do maior para o menor potencial sendo constante no tempo. As baterias, pilhas, etc produzem corrente contínua. A Figura 2-1 mostra o comportamento da corrente em função do tempo.

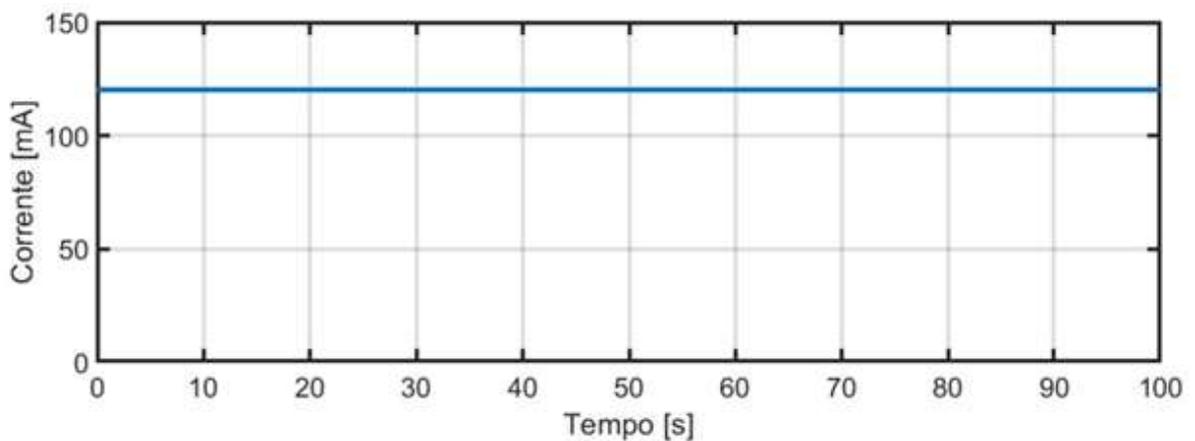


Figura 2-1- Sinal DC.

Quanto à AC tem seu significado quando as cargas fluem de uma fonte cuja tensão tem amplitude variável no tempo, conforme mostra a Figura 2-2, acarretando, assim, uma mudança no fluxo de corrente conforme varia a amplitude da tensão da fonte sendo que a frequência de mudança é o número de ciclos por segundo ou Hertz. No Brasil, por exemplo, a frequência AC da energia elétrica fornecida é de 60Hz.

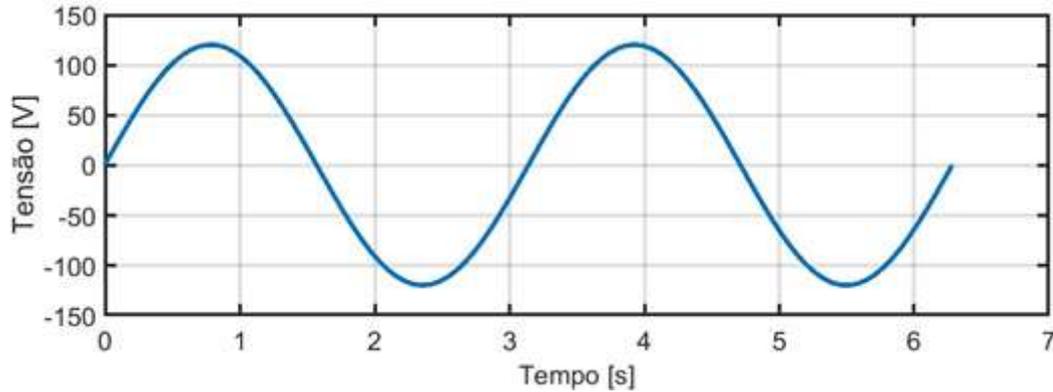


Figura 2-2- Sinal AC.

2.1.2 Impedância elétrica

A maioria das aplicações reais em MC contém elementos de circuito mais sofisticados e comportamento mais complexo que os observados numa resistência elétrica simples, assim, a impedância substitui a resistência, pois ela pode ser considerada um termo mais geral como parâmetro de um circuito e, sendo uma medida da capacidade de um circuito de resistir ao fluxo de corrente elétrica, ao contrário da resistência, não é limitada pelas propriedades de simplificação mencionadas, pois, é dependente da frequência [17]. O resultado obtido para uma excitação periódica do circuito elétrico da Figura 2-3 pode ser representado usando notação complexa.

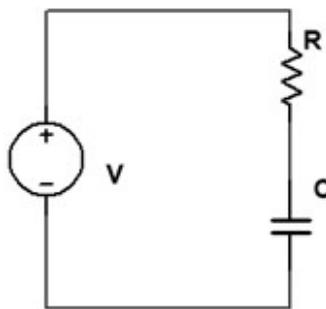


Figura 2-3- Circuito RC série.

A impedância do sistema, $Z(j\omega)$, pode ser representada como:

$$Z(j\omega) = R - j \frac{1}{\omega C} \quad (2.3)$$

sendo j a unidade imaginária definida como $j = \sqrt{-1}$.

As componentes da impedância são: $Z' = R$ e $Z'' = -1/\omega C$, então, partes real e imaginária respectivamente. O módulo de Z é dado por:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (2.4)$$

O ângulo de fase entre a impedância imaginária e a real é igual a:

$$\varphi = \text{tg}^{-1} - \frac{1}{\omega RC} \quad (2.5)$$

Deve ser lembrado que em notação complexa podemos escrever $Z(j\omega)$ do seguinte modo:

$$Z(j\omega) = |Z|e^{j\varphi} = |Z| [\cos(\varphi) + j\text{sen}(\varphi)] \quad (2.6)$$

Em geral, a impedância complexa pode ser escrita para qualquer circuito tomando-se R para uma resistência, $1/j\omega C$ para uma capacitância ou até mesmo uma indutância $j\omega L$ e aplicando-se as leis de Ohm e Kirchhoff à conexão desses elementos.

A Figura 2-4 mostra uma conexão em série da resistência e da capacitância. A impedância é dada por: $Z(j\omega) = R + 1/j\omega C = R - j/\omega C$.



Figura 2-4- Conexão RC série.

O resultado pode ser representado graficamente usando dois tipos de gráficos: plano complexo (também conhecidos como gráficos Argand Gauss ou Nyquist) e gráfico de Bode. O gráfico de Argand Gauss ou Nyquist tem como eixo imaginário o valor de Z'' e Z' no eixo real, plotados para várias frequências do sinal aplicado. Um gráfico para uma conexão em série RC (por exemplo $R = 100 \Omega$, $C = 20 \mu\text{F}$) é mostrado na Figura 2-5(a) e Figura 2-5(b) que corresponde ao valor de $Y(j\omega) = 1/Z(j\omega)$. O primeiro consiste em uma linha reta perpendicular ao eixo real e o segundo a um semicírculo. Outros tipos são gráficos Bode, ou seja, $\log|Z|$ (magnitude) e ângulo de fase φ , ou seja, $\varphi \times \log(\omega)$. Eles também são mostrados na Figura 2-5(c) e Figura 2-5(d). O gráfico de $\log |Z| \times \log \omega$, contém um ponto de interrupção ou

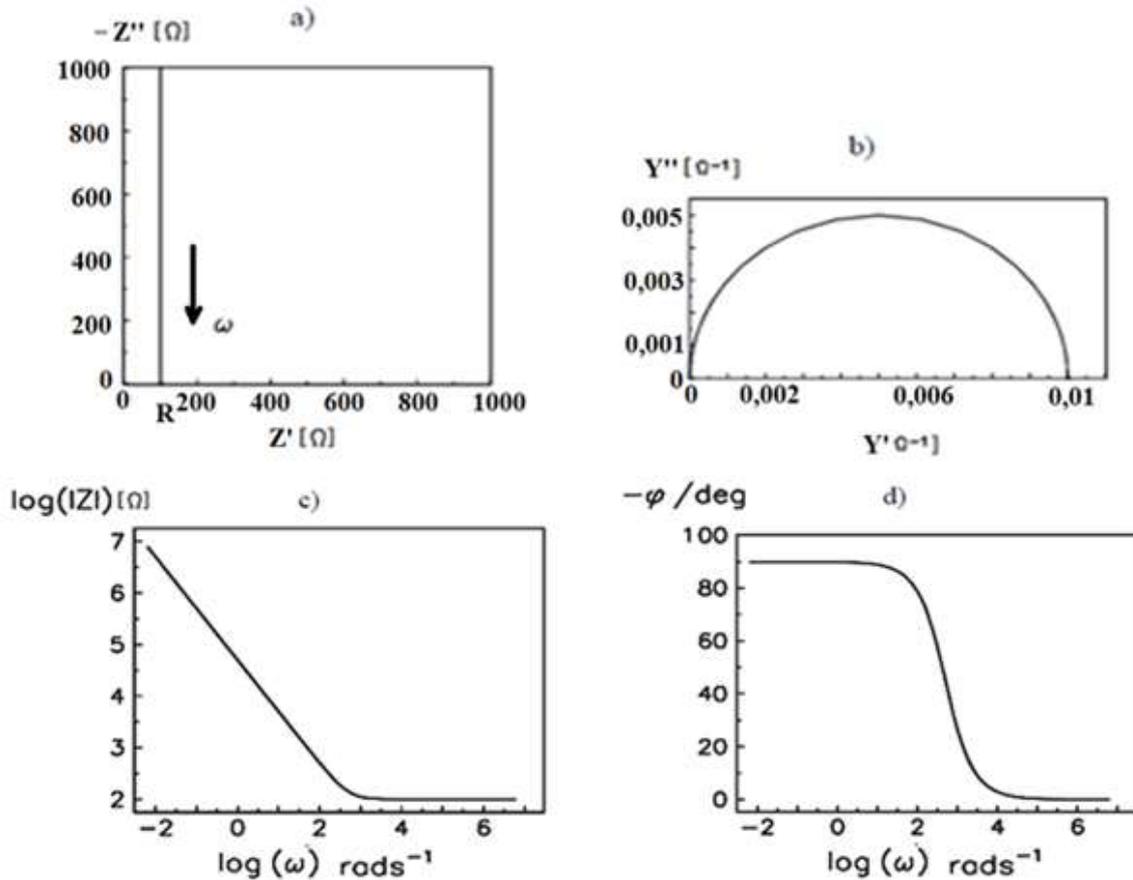


Figura 2-5- Gráfico de Nyquist (a) impedância e (b) admitância. Diagrama de Bode para (c) o módulo impedância x frequência e (d) fase x frequência. (Fonte [17])

frequência de corte. Este ponto corresponde à frequência característica do sistema $\omega = 1/RC = 500 \text{ s}^{-1}$ ou a uma constante de tempo $\tau = RC = 2 \text{ ms}$. O ângulo de fase muda de 90° para 0° quando a frequência vai de baixa para alta. Este circuito corresponde a um eletrodo idealmente polarizado em solução, por exemplo, um eletrodo de mercúrio em uma solução eletrolítica.

Para o caso de uma conexão RC paralela, conforme Figura 2-6, a admitância total é igual a $Y(j\omega) = 1/Z(j\omega)$, tal que:

$$Z(j\omega) = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2.7)$$

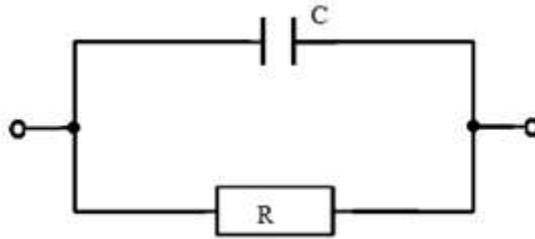


Figura 2-6- Circuito RC paralelo.

Analisando a Equação 2.7 existem dois limites de impedância: $\omega = 0$, $Z' = R$ e $\omega \rightarrow \infty$, $Z' = 0$. O plano complexo de Argand Gauss ou Nyquist correspondente e os gráficos de Bode, para os mesmos valores dos elementos R e C usados no modelo de série RC , são mostrados na Figura 2-7.

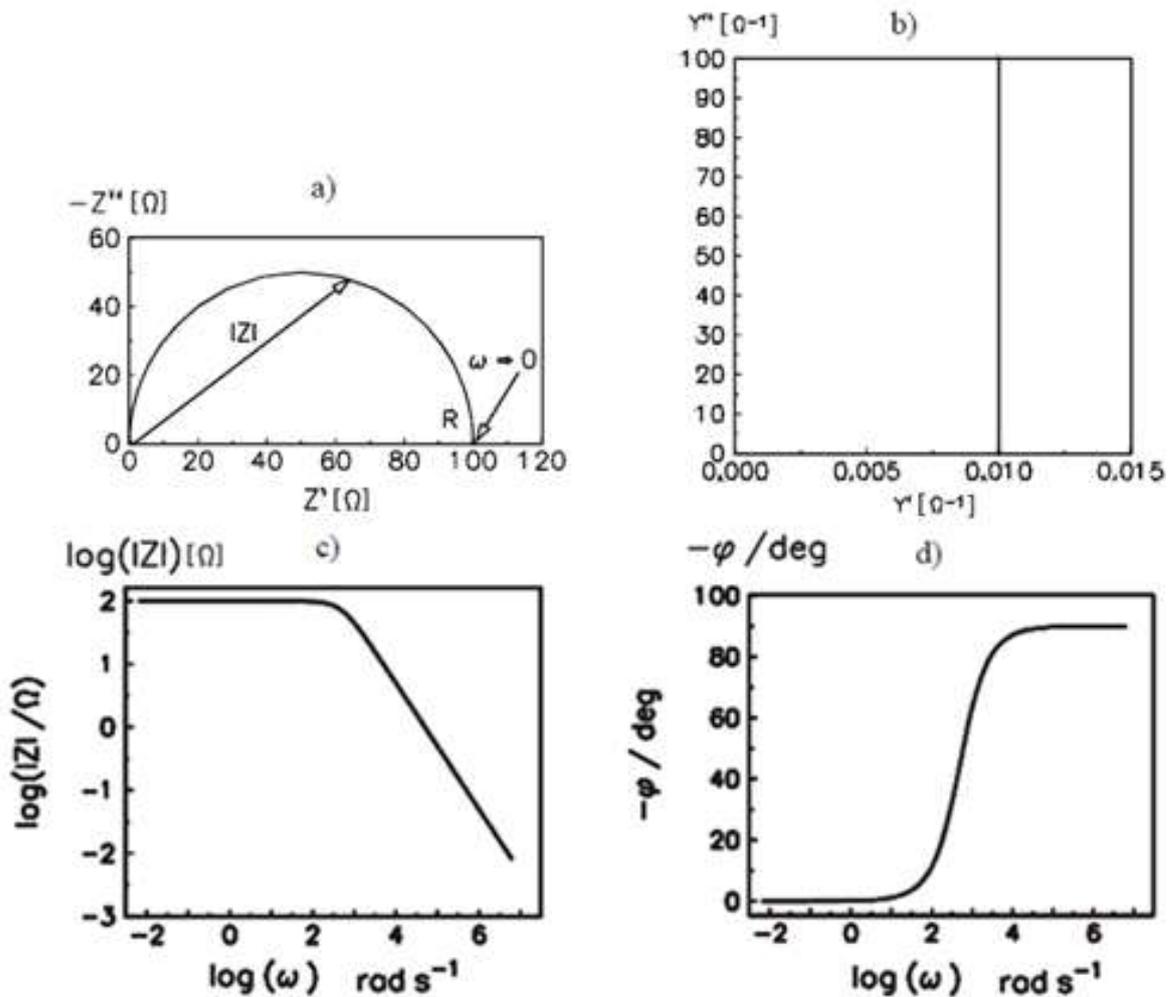


Figura 2-7- Gráfico de Nyquist (a) impedância e (b) admitância. Diagrama de Bode para (c) o módulo da impedância x frequência e (d) fase x frequência. (Fonte [17])

O gráfico de Nyquist mostra um semicírculo de raio $R/2$ e centro no eixo real e a frequência no ponto máximo do semicírculo igual a $\omega=1/RC$. A frequência do ponto de interrupção característico do circuito (inversa da constante de tempo característica), conforme observado no gráfico de impedância Bode, é a mesma para os circuitos RC série e paralelo.

Finalmente, a impedância do circuito mostrado na Figura 2-8, consistindo em uma conexão em série da resistência R_s com a conexão paralela de R_{ct} - C_{dl} , é dada como:

$$Z(j\omega) = R_s + \frac{1}{\left(\frac{1}{R_{ct}} + j\omega C_{dl}\right)} \quad (2.8)$$

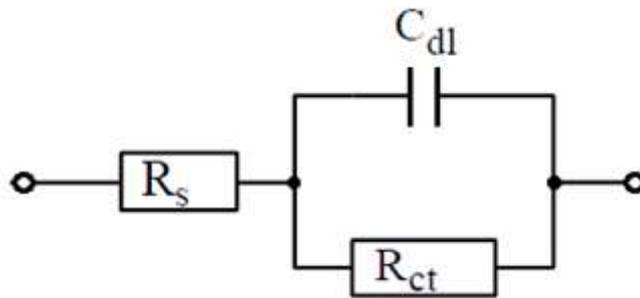


Figura 2-8- Circuito modelo misto.

O plano complexo correspondente e os gráficos de Bode também são mostrados na Figura 2-9 para $R_{ct} = 100 \Omega$, $R_s = 10 \Omega$ e $C_{dl} = 20 \mu\text{F}$. A principal diferença entre as Figura 2-7 e Figura 2-9 está relacionada ao fato de que, no último circuito, em $\omega \rightarrow \infty$, $Z \rightarrow R_s$ e $\varphi \rightarrow 0$, devido à presença de R_s , e para $\omega \rightarrow 0$, $Z \rightarrow (R_s + R_{ct})$, a frequência correspondente ao máximo de Z'' ainda é igual a $\omega = 1/R_{ct}C_{dl} = 500 \text{ s}^{-1}$. Além disso, o diagrama de Bode para o $|Z|$ mostra que existem dois pontos de interrupção. Para comparação, o gráfico do plano complexo também é mostrado na Figura 2-9(c) e o gráfico da admitância complexa pode ser vista junto no diagrama de Bode Figura 2-9(d).

Os gráficos desenhados no plano complexo Nyquist são os mais utilizados na literatura eletroquímica, pois, permitem uma fácil previsão dos elementos do circuito. No entanto, eles não mostram todos os detalhes; por exemplo, exatamente as mesmas plotagens de impedância de Nyquist, mostradas na Figura 2-7(a) e Figura 2-9(a), podem ser obtidos para diferentes valores da capacitância C . A única diferença entre eles será o fato de que os pontos no semicírculo corresponderiam a diferentes frequências, porém, seu formato é sempre o mesmo.

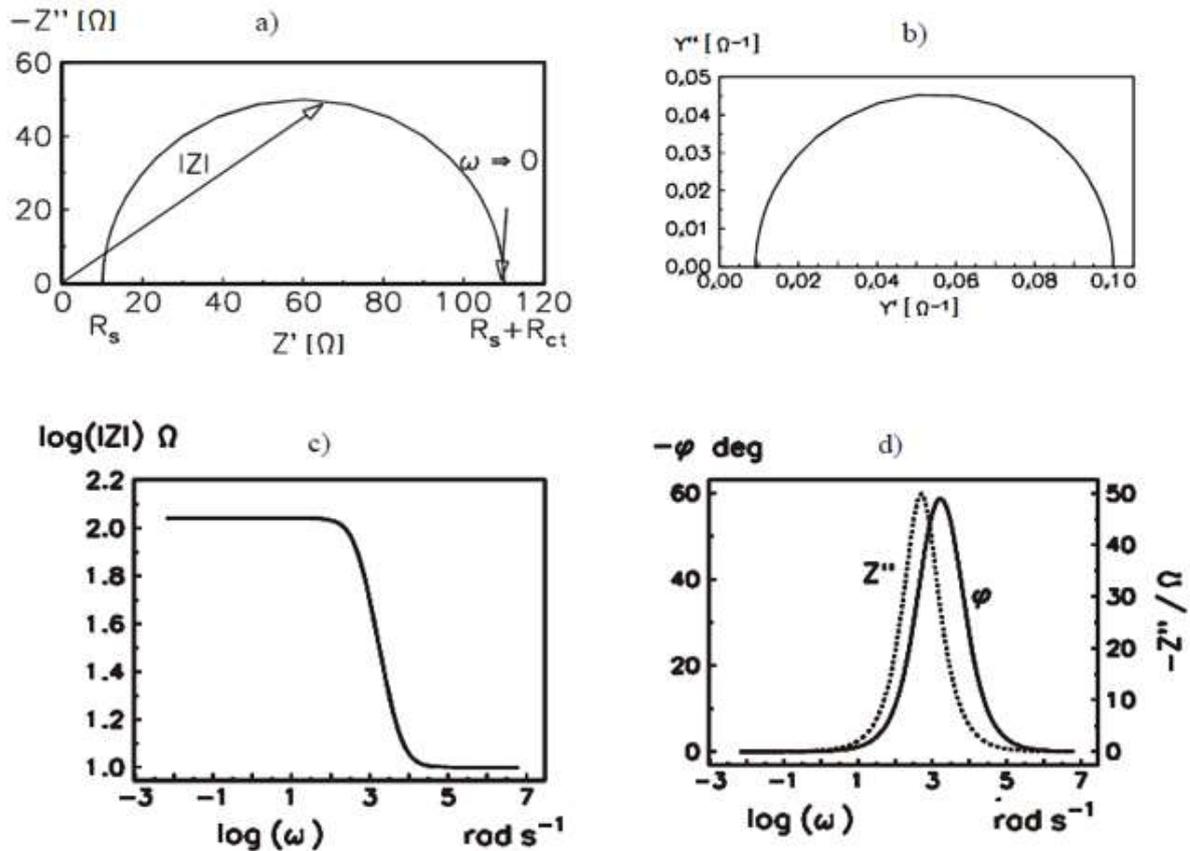


Figura 2-9- Gráfico de Nyquist (a) impedância e (b) admitância. Diagrama de Bode para (c) o módulo impedância x frequência e (d) fase x frequência. (Fonte [17])

Os gráficos de Nyquist permitem uma fácil relação com o modelo elétrico. Por outro lado, os gráficos de Bode contêm todas as informações necessárias a respeito do módulo versus frequência e fase versus frequência, e por isso as plotagens Bode são usadas principalmente na análise do comportamento dos circuitos. Os gráficos de magnitude do diagrama de Bode podem ser facilmente previstos a partir da impedância do circuito [18]. Considerando o circuito mostrado na Figura 2-8, sua impedância é apresentada pela Equação (2.8). Essa equação pode ser reorganizada em outra forma:

$$\dot{Z} = (R_s + R_{ct}) \cdot \frac{1 + j\omega \frac{R_s R_{ct} C_{dl}}{(R_s + R_{ct})}}{1 + j\omega R_{ct} C_{dl}} = (R_s + R_{ct}) \cdot \frac{(1 + j\omega\tau_2)}{(1 + j\omega\tau_1)} \quad (2.9)$$

As constantes τ_1 e τ_2 são as constantes de tempo características do diagrama de Bode. Da Equação (2.9) o $\log(|Z|)$ é facilmente avaliado:

$$\log|Z| = \log|R_s + R_{ct}| + \log|(1 + j\omega\tau_2)| - \log|(1 + j\omega\tau_1)| \quad (2.10)$$

Para construir linhas assintóticas no gráfico de magnitude de Bode, a contribuição de cada termo da Equação (2.10) pode ser considerada independentemente e, em seguida, sua soma pode ser facilmente obtida com a soma das contribuições individuais. Cada termo $\log(|1+j\omega\tau|)$ possui dois limites: quando $\omega\tau \ll 1$, ou seja, $\omega \ll 1/\tau$, $\log(|1+j\omega\tau|) = 0$ e quando $\omega\tau \gg 1$, $\log(|1+j\omega\tau|) = \log(\tau) + \log(\omega)$, que corresponde a uma linha reta com uma inclinação unitária e que intercepta $\log(\omega) = -\log \tau$.

Os gráficos correspondentes a essas linhas são mostrados na Figura 2-10. As frequências de ponto de corte no gráfico de magnitude de *Bode* da Figura 2-9(c) e Figura 2-10, são $\omega_1 = 1/\tau_1 = 500 \text{ s}^{-1}$ e $\omega_2 = 1/\tau_2 = 5500 \text{ s}^{-1}$. A linha contínua é a soma das três assíntotas, dessa maneira, o gráfico *Bode* de magnitude pode ser construídos para outros circuitos. O ângulo de fase é descrito por:

$$\varphi = \text{tg}^{-1} \frac{Z''}{Z'} = \frac{\omega R_{ct} C_{dl}}{R_s + R_{ct} + (\omega R_{ct} C_{dl})^2 R_s} \quad (2.11)$$

Pode ser demonstrado que esta função tem um máximo em:

$$\omega = \frac{1}{R_{ct} C_{dl}} \cdot \sqrt{\frac{R_s + R_{ct}}{R_s}} \quad (2.12)$$

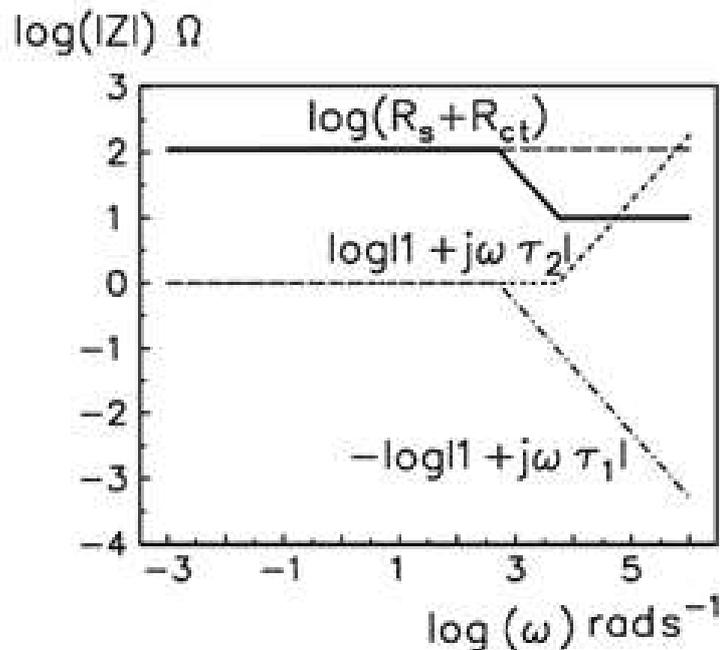


Figura 2-10- Diagrama de Bode do módulo da impedância x frequência. (Fonte [17])

No exemplo trabalhado $\omega = 1658 \text{ s}^{-1}$. Deve-se notar que o máximo da mudança de fase é diferente do máximo da parte imaginária da impedância, correspondendo ao máximo do semicírculo em $Z' = R_s + R_c/2$ em $\omega = 1/R_c C_{dl}$. As plotagens de Z' e Z'' (ou seus logaritmos) em função do $\log\omega$ também são algumas vezes mostradas na literatura, ou então, o papel monolog ou dilog é utilizado.

Na discussão do método EICA deve-se tomar cuidado com uso indiscriminado de analogias para descrever sistemas eletroquímicos. O primeiro ponto a ser destacado é que os circuitos equivalentes raramente são únicos. Somente os circuitos mais simples podem ser considerados inequívocos na descrição dos dados experimentais; em situações complexas, são frequentemente necessárias escolhas baseadas em outros dados físicos [19].

Também deve ser lembrado que eletrólitos, interfaces e assim por diante são modelados apenas aproximadamente por elementos de circuito idealizados em uma faixa limitada de condições experimentais. Uma condição geral, que será assumida neste trabalho, é que será considerado o modelo de pequenos sinais; isto é, comportamento linear está implícito [20]. Supõe-se que a impedância seja independente da amplitude do sinal aplicado, ou pelo menos para se aproximar de um limite finito constante a amplitude do sinal diminui. Os sistemas eletroquímicos podem ser não-lineares, e a resposta a grandes sinais inclui retificação e geração harmônica mais alta.

2.2 Fatores que afetam a resistividade elétrica em matrizes cimentícias

Muito são os fatores que afetam a resistividade elétrica da matriz e todas elas estão relacionadas com a microestrutura formada, relação a/c utilizado, adições e aditivos, produtos não hidratados, fatores ambientais aos quais a estrutura é submetida, sendo que todos estes fatores também estão relacionados com a resistência mecânica do conjunto. Assim, pode-se ver que, inicialmente, há uma ligação entre a resistividade elétrica e porosidade bem como a resistência mecânica do sistema.

- **Relação água/cimento**

No caso da resistividade elétrica, a relação a/c tem influência direta, ou seja, afeta a estrutura dos poros e a concentração iônica da solução aquosa dos poros, propriedades que têm atuação na resistividade elétrica da matriz [5].

A relação a/c é um dos parâmetros mais importantes para o desempenho mecânico das matrizes. Este parâmetro influencia consideravelmente a estrutura porosa da pasta de cimento, especificamente no volume total de poros e na quantidade de poros de maiores diâmetros. Assim, quanto maior a relação a/c , maior o volume de poros e maior é a probabilidade de existirem poros com maiores diâmetros e interconectados e, portanto, menor será a resistividade elétrica [21].

- **Tipo e quantidade de agregados**

Normalmente a resistividade elétrica de um agregado utilizado numa MC tem resistividade elétrica muito grande, assim, na matriz, tem efeito de aumentar em muito a resistividade. Estudos mostram que a resistividade elétrica de uma matriz com agregado, é muitas vezes maior que a da pasta de cimento [19,20]. Ao medir a resistividade elétrica da matriz com agregado [16] o valor foi de três a quatro vezes maior que da pasta de cimento da correspondente mistura, para atestar a influência do agregado graúdo.

- **Grau de hidratação do cimento**

O rápido crescimento da resistência interfacial, associado ao crescimento de C-S-H a partir da reação $\text{CaOH}_2\text{-SiO}_2$, por exemplo, também é evidência do efeito acelerador da sílica ativa nas reações de hidratação do cimento [14]. Esta observação está de acordo com resultados publicados [21-22]. O comportamento da impedância do cimento está claramente relacionado à microestrutura e à concentração de C-S-H. Portanto, a resistividade elétrica pode ser relacionada a resistência interfacial, e ser usada para descrever os estágios de hidratação.

- **Temperatura**

Estudos sobre a resistividade do concreto constataram [22,23] que sua resistividade depende da temperatura. Numa estrutura cimentícia, o aumento da umidade e temperatura resultam em diminuição da resistividade elétrica [24,25]. Na teoria química a temperatura tem influência sobre a solução nos poros (eletrólito) e que se aumentarmos a temperatura, a viscosidade da solução é diminuída e a mobilidade iônica tende a aumentar, aumentando assim o número de cargas elétricas disponíveis para a condução e aumento da corrente.

- **Carbonatação**

A precipitação de carbonato de cálcio nos poros devido a carbonatação, provoca o endurecimento da superfície do concreto, havendo um aumento significativo da resistividade elétrica superficial [26].

- **Adições minerais**

Segundo Whiting e Nagi [13], as adições minerais, tais como cinza volante, sílica ativa e escória de alto-forno provocam o refinamento dos poros da matriz, por ação química e/ou física, diminuindo a concentração de íons na solução. Sendo assim, o concreto com adições minerais apresenta uma maior resistividade elétrica quando em comparação com um concreto convencional. A densificação da matriz e o aumento da quantidade de poros de menores diâmetros dificultam a condução da corrente através do concreto e, portanto, aumentam a resistividade elétrica.

- **Teor de umidade**

A umidade relativa (UR) é um parâmetro decisivo para o grau de saturação dos poros, que por sua vez controla a resistividade elétrica do concreto, principalmente na região superficial [27]. Segundo Helene [28], a evaporação que é um fenômeno de superfície, ocorre muito mais rapidamente que o transporte de água e secagem interna do concreto.

2.3 Métodos elétricos

2.3.1 Medida de dois eletrodos

Medições de resistividade elétrica em sólidos são frequentemente feitas aplicando-se uma corrente DC conhecida, a dois eletrodos conectados a uma amostra apropriada feita com o material sob investigação. A resistência elétrica R , é determinada medindo-se a queda resultante na tensão através da amostra V , e aplicando-se a lei de Ohm [29].

Embora o uso da DC possa ser usado para determinar a resistividade elétrica [30], é bem reconhecido que a resistividade verdadeira dos materiais cimentícios não pode ser determinada por uma única medida de V e I como na Lei de Ohm, devido à polarização que ocorre nos eletrodos.

A condução de uma corrente elétrica em cimentos e concretos é essencialmente eletrolítica [31]. Conseqüentemente, reações químicas ocorrem nos eletrodos e, gases de hidrogênio e oxigênio são liberados, depositando-se ao redor dos eletrodos na forma de um filme fino [32,10]. O efeito desse filme fino está em criar um potencial de polarização que às vezes é denominado *back emf* ou força contra-eletromotriz. O estabelecimento de um potencial de polarização se opõe ao fluxo e se manifesta na forma de uma corrente reduzida para uma dada tensão aplicada (V), mostrada na Equação 2.13 onde V_p é o potencial de polarização.

$$I = \frac{V - V_p}{R} \quad (2.13)$$

Da Equação 2.13 resulta que, se forem feitas medições DC, pelo menos dois valores diferentes da tensão aplicada V deverão ser utilizados para determinar as duas variáveis V_p e R . Alternativamente, a corrente I pode ser determinada em função da tensão aplicada V . Traçando uma curva linear $V \times I$, a inclinação desta fornece a resistência R , e a interseção no eixo de tensão é a queda de tensão devido aos efeitos de polarização V_p [33].

Para evitar os problemas de polarização o uso da AC é frequentemente utilizado para determinar a resistividade de eletrólitos ρ , e, portanto, de cimentos e concretos [10,34]. Foi sugerido que os efeitos de polarização durante a passagem de uma corrente alternada não são eliminados, mas sim manifestados de uma forma diferente [10]. A polarização está na forma de introduzir um capacitor em série [35] ou em paralelo [36] com a resistência. Em qualquer caso, para um sinal AC, a lei de Ohm assume o formato da Equação 2.14:

$$Z = \frac{V}{A} \quad (2.14)$$

Na Equação 2.14, Z é a impedância em Ohms e pode ser relacionada com a resistência R , e a capacitância, C , em um arranjo C - R paralelo como segue a Equação 2.15:

$$Z = \frac{R}{\sqrt{1 + (\omega RC)^2}} \quad (2.15)$$

onde $\omega = 2\pi f$, e f a frequência aplicada em ciclos por segundo (Hz) e C é a capacitância em Farad (F).

À medida que a frequência da corrente aplicada aumenta, o efeito da capacitância (reatância) é reduzido. Assim, em altas frequências, Z se aproxima de R . Neste caso é interessante a escolha da frequência utilizada.

Métodos eletroquímicos, incluindo medidas de condutividade e seu inverso que é a resistividade, são propostos como métodos para avaliação de propriedades de transporte de carga, bem como mudanças na solução de poros e microestrutura em materiais à base de cimento [36-39].

No entanto, é necessário desenvolver procedimentos para que os pesquisadores possam comparar os resultados dos testes mais prontamente e os profissionais possam adotá-los em suas especificações. Assim, Nokken e Hooton [40] desenvolveram um método de teste de pré-qualificação e controle de qualidade do concreto com base na condutividade elétrica. Embora o método de teste implique em uma relação tanto com o movimento do cloreto quanto com a permeabilidade do concreto, ele não mede nenhum dos dois. O teste determina a carga elétrica total passada através de uma amostra colocada entre solução condutora de hidróxido de sódio (NaOH) durante um período de 6 horas a uma tensão DC aplicada de 60 V, conforme mostra a Figura 2-11.

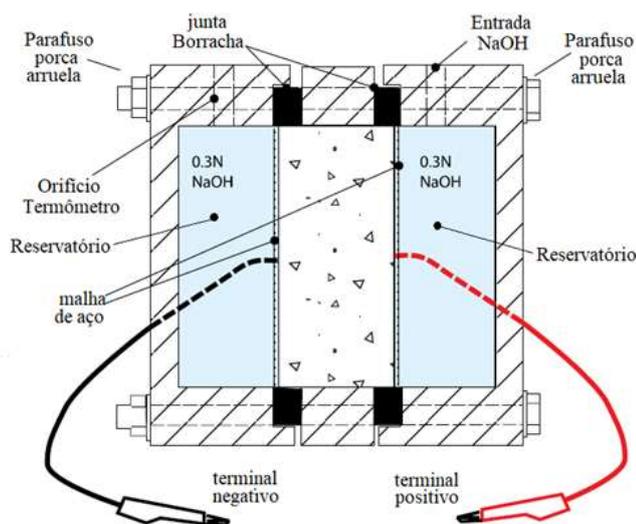


Figura 2-11- Aparato de teste de condutividade. (Adaptado de [40])

O método de dois eletrodos também foi utilizado para relacionar a resistividade para uma matriz de cimento reforçada com fibras de carbono [41]. A polarização elétrica pode induzir o campo elétrico na matriz, sendo oposto em direção ao campo elétrico aplicado, o que faz com que a resistência medida aumente com o tempo durante a medição (constante de tempo) [41]. Assim, é necessário de certo tempo para obter um valor de resistência estável do compósito. Pode-se medir ao mesmo tempo a resistência e a propagação do ultrassom e correlacioná-las [42].

Como o teor de água tem um impacto significativo na polarização elétrica de amostras de concreto, o experimento foi projetado para controlar o teor de água em várias amostras para um nível idêntico através de um processo de cura e secagem. A Figura 2-12 mostra o corpo-de-prova em teste DC e ultrassom.



Figura 2-12- Método de teste simultâneo DC e ultrassom. (Fonte [43])

Numa outra aplicação de medida da resistência elétrica em um *Intrinsic Self-Sensing Concrete* (ISSC) foram utilizados os métodos de quatro e dois terminais como forma de melhor caracterizar o ISSC [44]. O sinal aplicado foi o DC, considerado pelos autores como maneira mais simples. No entanto, como um campo elétrico DC é aplicado, durante a medição de resistência elétrica o movimento e agregação dos íons na matriz de concreto levou a uma polarização elétrica no compósito, cuja condução elétrica é dominada pelo mecanismo de condução iônica [45]. Outra abordagem é empregar sinais AC com magnitudes iguais de picos positivos e negativos. Embora a polarização ainda possa ser observada nos sinais AC, seu efeito é reduzido a uma faixa aceitável aumentando a frequência ou diminuindo a amplitude da tensão AC aplicada [46-52].

A propriedade sensora do ISSC decorre da mudança de rede condutiva dentro do compósito, então o volume resistência/resistividade elétrica do compósito é totalmente capaz de caracterizar seu comportamento sensorial [53-55]. Além disso, outros resultados obtidos apontam outros parâmetros, por exemplo, reatância [46], impedância e capacitância [56], resistência elétrica de superfície [57] e constante dielétrica relativa [58], para caracterizar o comportamento sensorial de ISSC. O valor de resistência/resistividade elétrica são dois

indicadores comumente usados para a detecção do comportamento do ISSC, por isso sua mensuração é enfatizada aqui com ambos os métodos de medidas com dois ou quatro eletrodos. Os eletrodos têm por finalidade conectar o ISSC aos equipamentos de medição e, isto precisa ser realizado adequadamente para a validação nos métodos de medidas. Sua fabricação é um problema fundamental na pesquisa e aplicação do ISSC, pois os eletrodos têm relação com a precisão da medição do sinal detectado. A fabricação dos eletrodos para o ISSC envolve três aspectos: escolha de materiais, fixação e layout de eletrodos [59]. Observa-se na Figura 2-13, os esquemas dos corpos-de-prova conectados em ambos os métodos utilizados [44].

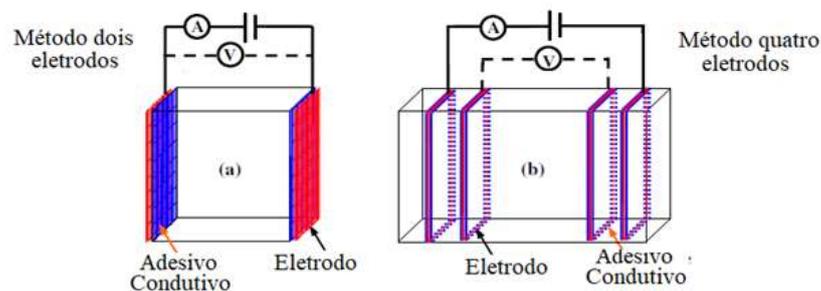


Figura 2-13- Conexão de (a) dois e (b) quatro eletrodos. (Adaptado de [44])

No método de dois eletrodos, a medida de resistência elétrica pode ser feita diretamente usando multímetros, ou indiretamente coletado usando o método de ponte de Wheatstone [55]. No método DC de quatro eletrodos, a resistência elétrica é medida segundo o método de Wenner [53]. Além disso, o sinal de resistência elétrica também pode ser coletado usando um circuito diferencial baseado no método de quatro eletrodos.

O método diferencial não só pode alcançar alta sensibilidade, mas também pode desacoplar as interações entre piezoresistividade e temperatura-sensibilidade do ISSC [56]. Em geral, os sinais adquiridos são inevitáveis de serem afetados pelo ruído de medição, portanto, um procedimento subsequente de processamento de sinal deve ser usado para remover o ruído e obter informações efetivas de detecção [46,56].

Embora o método de dois eletrodos tenha um circuito de medição mais simples, em comparação com o método de quatro eletrodos, este último método é preferível, pois, pode eliminar a resistência de contato entre eletrodos e ISSC. Isto foi confirmado em muitos experimentos no ISSC com diferentes cargas [59-65]. Além disso, os resultados da medição da resistência elétrica poderão ser afetados pela geometria do eletrodo, como a área dos eletrodos

onde se aplica tensão, ou malha utilizada e o espaçamento entre os eletrodos de corrente e tensão [63,66].

2.3.2 Método de quatro eletrodos

O método de medida da resistividade dos quatro eletrodos também conhecido como método de Wenner é bastante conhecido na engenharia civil, como medida de avaliação das condições elétricas da estrutura cimentícia [67].

No caso da medida superficial, esta pode oferecer informações sobre ataques à estrutura, a partir da resistividade da superfície. Neste caso, se a superfície tem baixa resistividade, poderá estar sujeita a ataques do ambiente como de substâncias cloradas, efeito da carbonatação, etc. Para a avaliação final do potencial de corrosão de uma estrutura de concreto a medida de resistividade não deve ser um teste de definição, porém, serão necessários teste complementares para uma avaliação definitiva.

O método dos quatro eletrodos é simples e pode ser realizado com equipamento específico ou com o auxílio de um voltímetro e amperímetro sensíveis. A Equação (2.16) mostra a relação da corrente/tensão com a dimensão (a) entre eletrodos [67]:

$$\rho = \frac{2\pi aV}{I} \quad (2.16)$$

onde ρ é a resistividade elétrica, a é a distância entre eletrodos, V é a diferença de potencial e I é a corrente elétrica medida. A Figura 2-14 mostra o esquema do método.

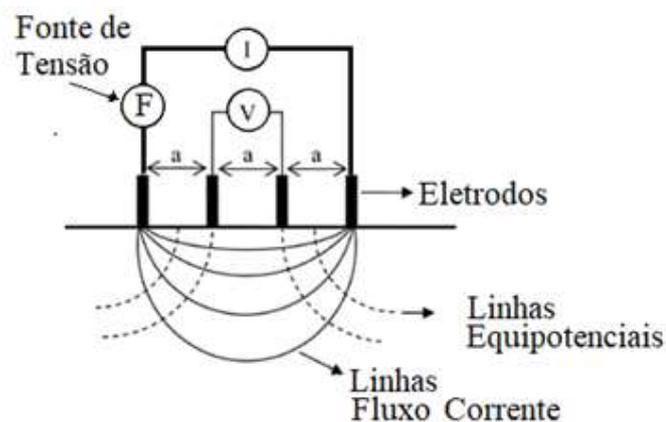


Figura 2-14- Medida da resistividade pelo método de Wenner. (Adaptado de [67])

O método dos quatro eletrodos, apesar de simples, pode estar sujeito a erros e distorções em função da geometria do conjunto, características do concreto avaliado ou presença de armaduras [68]. Existem quatro dificuldades ao usar o método Wenner [69,70]:

- (1) As barras de aço não devem estar numa profundidade que afete o fluxo de corrente aplicado (Figura 2-14). Caso contrário, a resistividade medida será significativamente menor em comparação à resistividade real do concreto [71].
- (2) À medida que uma amostra se torna muito grande com relação ao espaçamento dos eletrodos, a distância entre os eletrodos do equipamento deve ser escolhida com cuidado para fornecer resultados precisos e consistentes.
- (3) A conexão das sondas diretamente à superfície do concreto é importante, e qualquer resistência entre essas duas deve ser eliminada.
- (4) O erro ocorre quando o concreto tem duas camadas de superfície diferentes com resistividades diferentes. Isto pode ocorrer quando o sal entra na superfície do concreto ou quando o concreto recentemente molhado tem uma superfície carbonatada, o que resulta em um aumento da resistividade [71].

2.3.3 Espectroscopia de impedância

Um dos aspectos de destaque da espectroscopia de impedância, como ferramenta para investigar as propriedades elétricas e eletroquímicas de sistemas e materiais, é a conexão direta, ou modelamento, que geralmente existe entre o comportamento de um sistema real e um circuito modelo idealizado que consiste em componentes elétricos discretos. As análises comparam ou ajustam os dados de impedância a um circuito equivalente, que modela os processos físicos que ocorrem no sistema sob investigação [72].

Existe uma estreita conexão entre os fenômenos eletroquímicos e o comportamento de elementos de circuito idealizados, uma vez que as leis fundamentais que relacionam carga e potencial e que definem as propriedades de sistemas lineares permanecem inalteradas na passagem de materiais eletroeletrônicos para iônicos [73].

O uso dos métodos de EICA ou impedância AC têm crescido nos últimos anos. Inicialmente aplicados à determinação da capacitância de camada dupla [74] e na polarografia

AC [75-77], agora são aplicados à caracterização de processos de eletrodos e interfaces complexas. O EICA estuda a resposta do sistema à aplicação de um sinal AC periódico de pequena amplitude. Essas medições são realizadas em diferentes frequências AC e, assim, o nome espectroscopia de impedância foi adotado posteriormente.

A análise da resposta do sistema contém informações sobre a interface, sua estrutura e reações ocorrendo nela. O EICA é agora descrito nos livros gerais sobre eletroquímica, [78-87] e em livros específicos [88,89]. Também existem inúmeros artigos e resenhas [90-102], tornando-se muito popular na pesquisa e na química aplicada. A base de dados da *Chemical Abstract* mostra, desde 1993, aproximadamente 1.500 citações por ano do termo "impedância", 1.200 nos anos anteriores e 500 citações por ano de "impedância eletroquímica" [16].

No entanto, EICA é uma técnica muito sensível e deve ser usada com muito cuidado. Além disso, nem sempre é bem compreendida. Isso pode estar relacionado ao fato de que as revisões existentes sobre o EICA são, muitas vezes, difíceis de entender por não especialistas e, frequentemente, não mostram os desenvolvimentos matemáticos completos das equações que conectam a impedância aos parâmetros físico-químicos. Deve-se ressaltar que a EICA é uma técnica complementar e outros métodos também devem ser usados para elucidar os processos eletroquímicos [103].

2.4 Espectroscopia de impedância aplicada na engenharia civil

Fenômenos eletroquímicos em materiais como cimento e concreto são investigados há várias décadas. Esses princípios foram aplicados com sucesso em estudos de corrosão e proteção de concreto armado [10]. Em geral, os métodos eletroquímicos são sensíveis a mudanças na estrutura da pasta de cimento endurecida e na interface entre pasta e agregado ou fibras. A técnica é utilizada na ciência dos materiais desde os anos 50 [104], onde o arco de impedância em alta frequência foi identificado pela primeira vez na pasta de cimento endurecido [105].

Após as primeiras pesquisas, a técnica da Espectroscopia de Impedância (EI) foi empregada na área de engenharia civil. As pesquisas iniciais procuraram modelar a estrutura cimentícia e suas propriedades com questões relacionadas ao processo eletroquímico na MC e,

assim, montar um modelo elétrico com suas relações teóricas envolvendo porosidade, tamanho médio dos poros, etc [106].

Os fenômenos fundamentais da EICA, em sistemas de cimento hidratado poroso, foram investigados usando um modelo simplificado [107,108]. Os resultados indicam que o comportamento do EICA é sensível à estrutura dos poros das pastas endurecidas e está associado a alguns fatores específicos, por exemplo, grau de hidratação, adição de plastificantes, adições de *fillers*, etc.

As pesquisas têm evoluído de forma intensa e a impedância elétrica de pastas, argamassas e concretos de cimento Portland comum, tanto no estado fresco como endurecido, estão agora bem desenvolvidas [107]. Foi relatado em estudos anteriores [107,108] que quando cinza volante é introduzido como um componente cimentício, existem mudanças na resposta elétrica do sistema. Há uma mudança na constante dielétrica e o surgimento de uma região semicircular no plano complexo. A EICA observou a mudança na estrutura via comportamento elétrico e foi atribuída à natureza esférica das partículas de cinza volante, resultado do aumento nos efeitos de polarização de dupla camada.

Caracterizando por espectroscopia de impedância as propriedades elétricas da massa de cimento e eletrodos, uma relação dos valores elétricos medidos e as alterações na microestrutura da pasta de cimento hidratado foram observadas [109]. Foi encontrado uma porção de um pequeno arco e uma pequena parte de um segundo arco maior [110]. Foi também observado a regra de mistura de Maxwell-Wagner que discute a mudança na constante dielétrica do meio, indicando uma interação entre o volume da pasta e os eletrodos de medida. Vários circuitos equivalentes [111] foram propostos para explicar os dois arcos observados e um deles pode ser visto na Figura 2-15. O ponto na intersecção do arco menor com outro maior diferencia o efeito que existe entre a massa e o eletrodo na estrutura cimentícia, e a impedância real nessa posição ($R_{\infty} + R_i$) é a resistência da massa iônica da pasta de cimento [110].

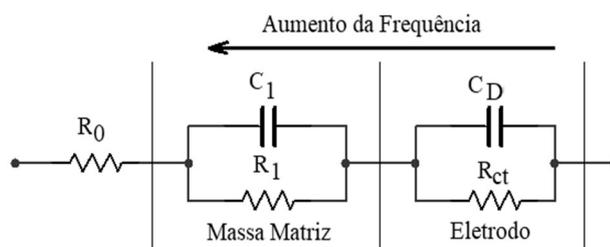


Figura 2-15- Circuito Equivalente para interpretação dos dois arcos. (Fonte [110])

Em outro caso foi aplicado um teste na análise de permeabilidade ao cloreto em pastas de cimento. Medidas de permeabilidade e impedância foram realizadas em diferentes idades nas diferentes pastas de cimento preparadas com e sem sílica ativa e/ou superplastificante. A adição de sílica ativa aumentou significativamente a impedância e diminuiu a carga total de íons que atravessaram a estrutura, independente da penetração real de cloreto [112].

Já a adição de um superplastificante (SP) do tipo sulfonato de naftaleno mostrou um deslocamento do arco de alta frequência [113]. Relações lineares entre a impedância, carga iônica total e corrente inicial foram observados. Uma outra aplicação da EICA foi no estudo de um método avaliativo nos problemas de dispersão de fibras em compósitos de cimento reforçados com fibras curtas (ou descontínuas) [114]. Orientação da fibra, segregação (como resultado de sedimentação gravitacional ou mistura inadequada) e agregação (pequenos aglomerados de fibras distribuídos uniformemente por toda a matriz) são quantificados usando uma técnica de medição elétrica. Este método baseia-se na EICA e usa a abordagem de condutividade intrínseca para caracterizar a dispersão de fibras através de um processo capaz de isolar alguns dos efeitos observados na dispersão. Observou-se que o arco de semicircunferência com fibras (0.35% de volume de fibras de aço com dimensão 12 mm comprimento e 0.5 mm diâmetro) tem impedância menor se comparado com o arco da pasta comum, ambas preparações com a/c de 0,4 e medidas ao sétimo dia [114].

2.4.1 Relação da porosidade com a impedância elétrica

A formação de uma matriz cimentícia é essencialmente uma reação química exotérmica entre as partículas de cimento e a água (hidratação) que gera produtos que possuem características de pega e endurecimento [115]. A compreensão dos processos físicos e químicos dos materiais cimentícios requer que a constituição química e seus produtos de hidratação sejam bem conhecidos e estudados.

Os mecanismos que ocorrem na hidratação do cimento, basicamente, são dissolução-precipitação, topoquímico ou hidratação no estado sólido do cimento, onde os aluminatos reagem mais rapidamente que os silicatos. Os aluminatos estão ligados ao processo de enrijecimento (perda de consistência) e pega (solidificação) enquanto os silicatos têm como função o endurecimento que é a taxa de desenvolvimento da resistência (fim de pega) e hidratação completa que está relacionada ao C_3S .

Quanto a estrutura do material cimentício formado, a porosidade tem um aspecto fundamental, pois dela irá influenciar as propriedades mecânicas aos ataques externos que a estrutura irá sofrer ao longo do tempo. A porosidade é definida como a propriedade que a estrutura tem de possuir área superficial específica alta, bem como alto volume específico de poro. O material poroso possui uma área superficial interna altamente desenvolvida que pode ser usada para conferir funções específicas na estrutura.

As propriedades estruturais, fundamentais para a descrição dos materiais porosos, são: a quantidade total de poros, a área superficial específica e a distribuição dos poros por tamanhos [116]. Além destas, pode-se citar o formato dos poros e sua conectividade.

A determinação da porosidade numa estrutura, como medidas da sua porosidade, pode ser determinada por meio de três diferentes parâmetros:

(a) Área Superficial Específica (ASE):

$$ASE = \frac{\text{Área Superficial Total [m}^2\text{]}}{\text{Massa Total Sólido [g]}} \quad (2.17)$$

(b) Porosidade Porcentual (PP):

$$PP[\%] = \frac{\text{Volume dos Poros [m}^3\text{]}}{\text{Volume Total do Sólido [m}^3\text{]}} * 100 \quad (2.18)$$

(c) Volume Específico do Poro (VEP):

$$VEP = \frac{\text{Volume Total Poros [m}^3\text{]}}{\text{Massa Total Sólido [g]}} \quad (2.19)$$

Em relação à classificação dos poros, estes poderão ser contínuos, fechados ou descontínuos, como mostra a Figura 2-16 [12]. A distribuição dos poros por tamanho é o enquadramento de uma fração de poros em uma faixa de grandeza dimensional. O tamanho de poros é expresso em termos do diâmetro (ou raio) da abertura, assumindo ser cilíndrico, ou de largura (ou meia-largura) da fenda [117]. A distribuição do volume de poros em função do diâmetro dos poros mostra de que modo o grupo de poros contribui para a porosidade total do sistema. A Figura 2-17 mostra a classificação, segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) para as faixas de tamanho de poros [118].

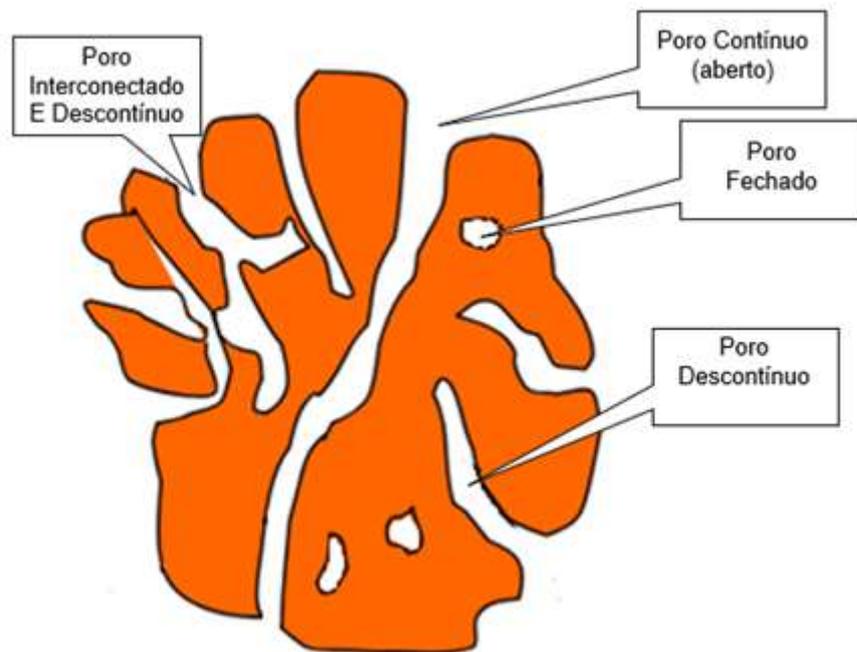


Figura 2-16- Tipos de poros. (Adaptado de [118])



Materiais com poros menores que 2 nm são chamados de Microporos
 Materiais com poros menores que 2 nm são chamados de Microporos
 Materiais com poros maiores que 50 nm são chamados de Macroporos

Figura 2-17- Classificação dos poros. (Adaptado de [118])

O formato do poro está relacionado com a sua geometria, já a conectividade é uma propriedade geométrica que oferece informações sobre a estrutura do espaço de poro de um volume isolado, em outras palavras, a conectividade pode ser interpretada como o número máximo de ramificações que podem ser removidos sem separar a estrutura em partes desconexas [119].

O sistema de distribuição de poros dos compósitos de cimento Portland é fortemente influenciado por fatores como dosagem (principalmente a relação a/c) e cura, além da quantidade e tipo de adições e aditivos [120]. A importância do fator a/c pode ser comprovada pela norma [121], onde são definidos os valores máximos deste fator para diferentes estruturas expostas a ambientes com diferentes níveis de agressividade.

Nos sólidos existe uma relação inversa fundamental entre porosidade e resistência [115]. Na Figura 2-18 pode-se observar a relação inversa entre a resistência à compressão e o aumento da porosidade (diminuição da relação sólido/vazio).

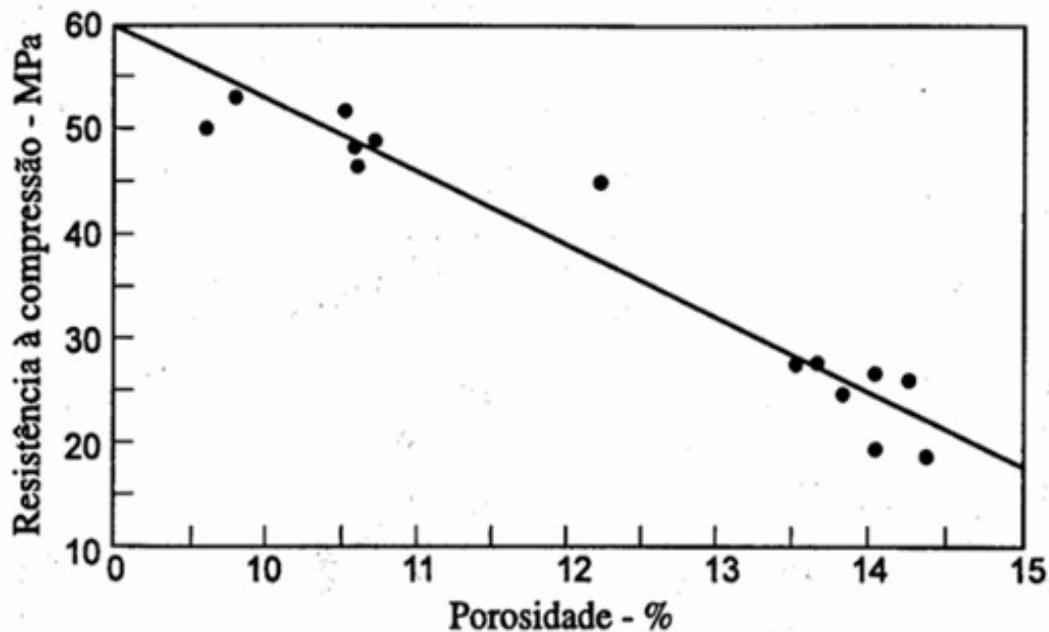


Figura 2-18- Porosidade e taxa de compressão. (Fonte [115])

Como observado anteriormente a porosidade está intimamente ligada com a microestrutura da MC, portanto, também podemos relacioná-la à resistência elétrica da estrutura [122].

Estudos realizados em [3] compararam o parâmetro R_l (diâmetro do arco de circunferência visto na EICA) com a estrutura porosa de MC, através da seguinte relação:

$$R_1 = \frac{2L\delta}{3SPr_0\sigma_f} = \frac{K_1}{Pr_0} \left(1 + \frac{K_2}{\sqrt{C_i}} \right) \quad (2.20)$$

sendo R_l o diâmetro do arco do EICA no plano de Nyquist, P é a porosidade total do corpo-de-prova, r_0 é o tamanho médio do poro, L e S são as dimensões do corpo-de-prova, δ é a espessura

da interface sólido/líquido (dupla camada) no poro, C_i a concentração iônica no poro, K_1 e K_2 são constantes. Quando a concentração dos íons na solução do poro torna-se relativamente constante, a equação pode ser simplificada:

$$R_1 = \frac{K_3}{Pr_0} \quad (2.21)$$

sendo K_3 uma constante.

2.4.2 EICA teórico

Em princípio, a microestrutura de uma MC pode ser esquematicamente ilustrada como na Figura 2-19(a). Basicamente, existem três tipos de caminhos em tal estrutura: caminho condutor contínuo (CCC), caminho condutor descontínuo (CCD) e caminho condutor isolado (CCI). Os CCCs são os microporos continuamente conectados, que podem ser uma série de cavidades capilares conectadas através de uma rede de poros. Os microporos descontínuos formam os CCDs, cuja continuidade é bloqueada pelas camadas de pasta de cimento, o que também é denotado como ponto descontínuo (PD). Os poros descontínuos também podem ser conectados a poros contínuos como terminais sem saída. Além dos CCC e CCD, a matriz contínua, composta de partículas de pasta de cimento, atua como "isoladores" (CCI) [123].

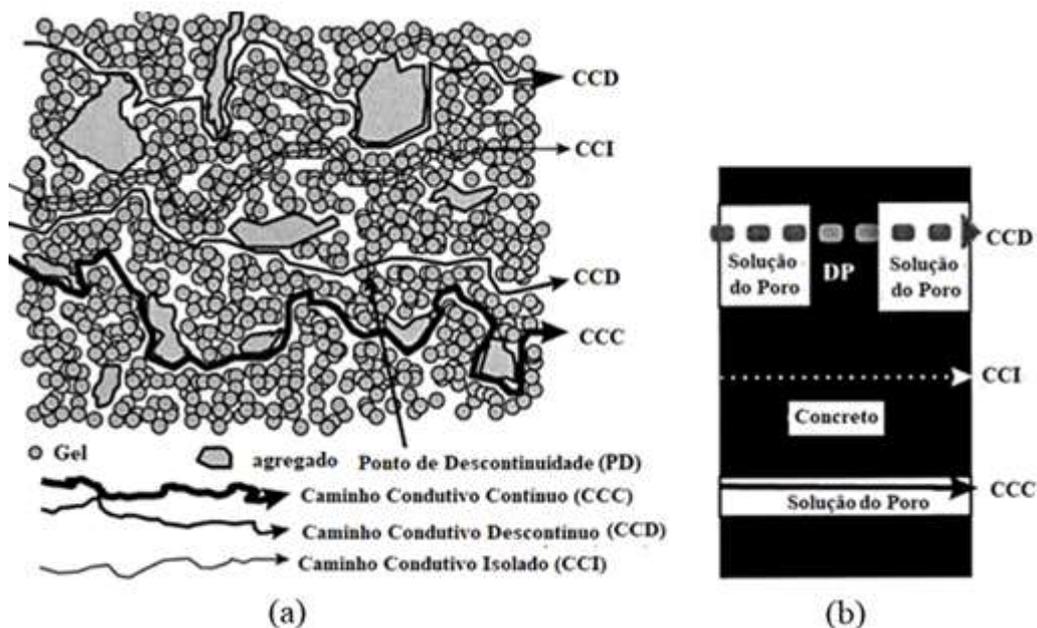


Figura 2-19- Representação esquemática da microestrutura de uma MC. (Adaptado de [123])

Com base nas considerações acima, a microestrutura do concreto pode ser simplificada na Figura 2-19(b), na qual as áreas brancas representam poros e o preto representa pasta de cimento misturada com agregados. A porosidade P pode ser representada pela razão das áreas brancas sobre todo o bloco (áreas brancas + áreas pretas) na Figura 2-19(b). A condutividade da matriz depende da impedância de todos os três tipos de caminhos condutores, que podem ser incorporados em um circuito como mostrado na Figura 2-20, e correspondentemente a impedância total (Z) da matriz seria:

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{Z_{CCI}} + \frac{1}{Z_{CCC}} + \frac{1}{Z_{CCD}}} \quad (2.22)$$

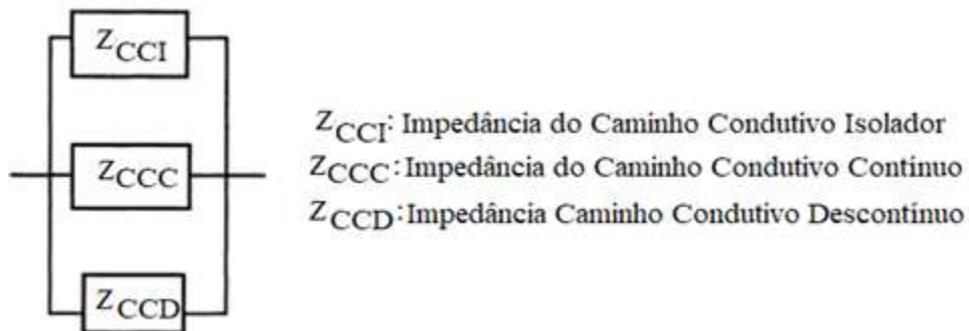


Figura 2-20- Impedância equivalente dos caminhos da matriz. (Fonte de Ref. [123])

Teoricamente, a condução de corrente através de CCC ocorre por íons que migram na solução de poro, isto é, a lei de Ohm opera neste caso. Portanto, a impedância total de todas as CCC na matriz poderia estatisticamente ser descrita como uma resistência (R_{CCC}):

$$Z_{CCC} = R_{CCC} \approx \frac{\rho_l L \xi}{S P \lambda} \quad (2.23)$$

onde ρ_l é a resistividade da solução de poros em CCC, L é a espessura da matriz na direção paralela ao campo elétrico aplicado, S é a área de seção transversal da matriz perpendicular ao campo elétrico aplicado, ξ é a tortuosidade do CCC, λ é a razão entre o volume dos poros que formam o CCC sobre o volume total de todos os microporos na matriz e P a porosidade da matriz.

Comparado com o CCC, o CCD tem uma expressão mais complicada de impedância por causa do PD. A impedância (Z_{CCD}) do CCD deve consistir em duas partes: a porção descontínua (Z_{PD}) do CCD e o ponto contínuo (PC) das camadas da pasta de cimento (Z_{PC}):

$$Z_{CCD} = Z_{PD} + Z_{PC} \quad (2.24)$$

No PD a corrente tem que penetrar através da camada de pasta de cimento. No entanto, a pasta de cimento tem alta resistividade e é geralmente considerada como um isolante, de modo que um sinal DC no PD é difícil de se propagar através de uma camada de pasta de cimento. A Figura 2-21(a) ilustra o modelo de circuito equivalente.

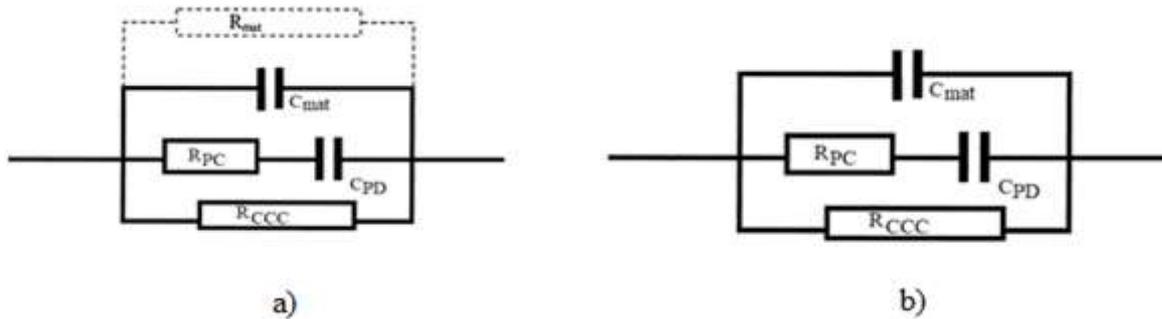


Figura 2-21- (a) Circuito equivalente Z geral e (b) simplificado. (Fonte [123])

O PD também pode ser tratado como uma capacitância de placa paralela dupla (C_{PD}) com a pasta de cimento como seu dielétrico, cujo valor pode ser dado por:

$$C_{PD} = (1 - \lambda) \frac{PS\epsilon_0\epsilon_r}{d} \quad (2.25)$$

onde d é a espessura cumulativa equivalente de todos os pontos PD (camadas ou paredes de gel) na direção paralela ao campo elétrico, ϵ_0 a permissividade do vácuo com valor ($8,85 \times 10^{-14}$ F/cm) e ϵ_r a permissividade relativa de pasta de cimento. Se um sinal AC for aplicado, ele pode passar pela capacitância. Neste caso, a impedância (Z_{PD}) para o ponto PD do CCD na matriz pode ser escrita como:

$$Z_{PD} = \frac{1}{j\omega C_{PD}} \quad (2.26)$$

sendo ω a frequência angular (rad/s) do sinal AC passando pela matriz.

A parte restante do CCD teria uma impedância (Z_{PC}) semelhante à do CCC, que também pode ser descrita como uma resistência pura:

$$Z_{PC} = R_{PC} = (L - d) \frac{\xi \rho_1}{SP(1-\lambda)} \quad (2.27)$$

Portanto, a impedância total (Z_{CCD}) do CCD na MC é equivalente a uma resistência (R_{PC}) em série com uma capacitância (C_{PD}):

$$Z_{CCD} = R_{PC} + \frac{1}{j\omega C_{PD}} \quad (2.28)$$

Além disso, a matriz pode ficar sujeita a um fluxo de corrente alternada através do efeito capacitivo de carga e descarga através da matriz. Neste caso, as duas faces da MC serviriam como uma capacitância de placa dupla paralela (C_{mat}), e a matriz como o dielétrico da capacitância, que pode ser formulado por:

$$C_{mat} = \frac{S\varepsilon_0\varepsilon_r}{L} \quad (2.29)$$

onde S é a área dos CCI perpendicular ao fluxo elétrico e L o comprimento desses caminhos na matriz e a impedância (Z_{CCI}) da matriz cimentícia deve ser:

$$Z_{CCI} = \frac{1}{j\omega C_{mat}} \quad (2.30)$$

Estritamente falando, a MC não é um isolante ideal para o sinal DC. O cimento hidratado (gel de cimento) tem condutividade limitada e pode ser considerado como uma resistência (R_{mat}). A sua contribuição para a condutividade total da matriz é particularmente significativa quando o R_{PC} e o R_{CCC} se tornam muito elevados sob certas circunstâncias, por exemplo, a solução de poro no concreto sendo completamente esvaziado ou congelado. Usando elementos equivalentes correspondentes para representar todos os caminhos acima e combiná-los juntos, um circuito equivalente para a matriz pode ser obtido como mostrado na Figura 2-21 e levando isto em consideração, a impedância total (Z) da MC seria:

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R_{CCC}} + \frac{1}{R_{mat}} + j\omega \left[\frac{1}{R_{PC} + \frac{1}{j\omega C_{PD}}} \right]} \quad (2.31)$$

Como o R_{CCC} e o R_{mat} podem ser incorporados em uma única resistência, eles não podem ser separados na prática. Felizmente, na maioria dos casos, a resistividade da fase gel em uma matriz é tão alta (bem maior do que a solução de poros) que sua condutividade é insignificante comparada com outros caminhos condutores, ou seja,

$$R_{CCC} \ll R_{mat} \quad (2.32)$$

Assim, as Equações (2.33) e (2.34) indicam:

$$R_{CCC} // R_{mat} \approx R_{CCC} \quad (2.33)$$

e

$$Z \approx \frac{1}{\frac{1}{R_{CCC}} + j\omega C_{mat} + \frac{1}{R_{PC} + \frac{1}{j\omega C_{PD}}}} \quad (2.34)$$

Isto significa que a resistência R_{mat} na Figura 2-21(a) pode ser considerado como um circuito aberto, e o circuito equivalente pode ser simplificado em um modelo de circuito, como mostrado na Figura 2-21(b) para o sistema cimentício. O modelo de circuito equivalente da Figura 2-21(b) é muito mais simples do que o proposto por Macphee *et al.* [124], pois, apenas os principais caminhos condutores estão incluídos. Tal circuito equivalente daria um espectro EICA teórico com dois loops capacitivos, como mostrado na Figura 2-22, onde R_0 e R_1 são parâmetros equivalentes utilizados no circuito da Figura 2-21, os quais são os mais utilizados na técnica de EICA.

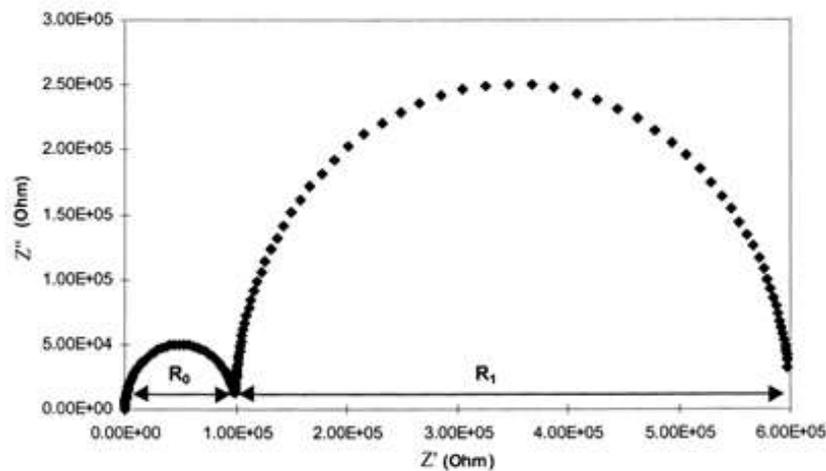


Figura 2-22- EICA com $R_{PC}=120 \text{ k}\Omega$, $R_{CCC}=120 \text{ k}\Omega$, $C_{mat}=6 \text{ pF}$ e $C_{PD}=0,9 \text{ nF}$. (Fonte [123])

O circuito equivalente da Figura 2-21(b) também pode ser transformado em um circuito convencional como o da Figura 2-23 e este pode fornecer exatamente o mesmo espectro de EICA (Figura 2-22) que o modelo do equivalente. Ao comparar o circuito convencional com o modelo de circuito equivalente, as seguintes relações podem ser facilmente estabelecidas [123] e resumidas na Tabela 2.1.

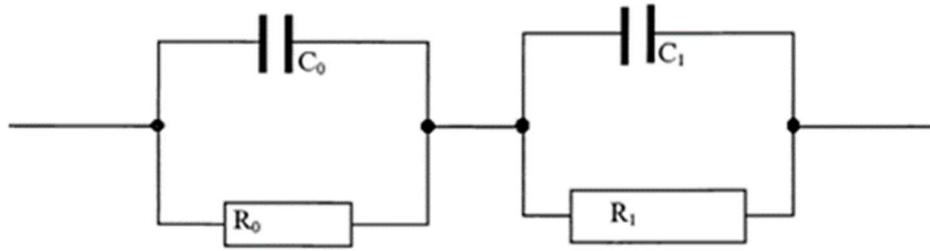


Figura 2-23- Modelo equivalente a Figura 2-22. (Fonte [123])

Tabela 2.1- Resumo das equações entre os modelos equivalente e convencional.
(Adaptado de [123])

Parâmetros	Equação
R_0 (Resistência geral de toda a rede de microporos)	$\frac{R_{PC}R_{CCC}}{R_{PC} + R_{CCC}}$
R_1 (Resistência geral da interface sólida/liquida da matriz na região de dupla camada)	$\frac{R_{CCC}^2}{R_{PC} + R_{CCC}}$
C_0 (Capacitância da fase sólida da MC)	$\frac{1}{2} \left(1 + \frac{R_{PC}}{R_{CCC}}\right)^2 C_{PD} - \sqrt{\left(C_{PD}^2 - \frac{4C_{PD}C_{mat}}{\left(1 + \left(\frac{R_{PC}}{R_{CC}}\right)^2}\right)}\right)}$
C_1 (Capacitância da interface sólida/liquida da matriz na região dupla camada)	$\frac{1}{2} \left(1 + \frac{R_{PC}}{R_{CCC}}\right)^2 C_{PD} + \sqrt{\left(C_{PD}^2 - \frac{4C_{PD}C_{mat}}{\left(1 + \left(\frac{R_{PC}}{R_{CC}}\right)^2}\right)}\right)}$
R_{PC} (Resistência dos pontos de continuidade dos CCDs da MC)	$\frac{(R_0 + R_1)R_0}{R_1}$
R_{CCC} (Resistência dos pontos de continuidade dos CCCs da MC)	$R_0 + R_1$
C_{PD} (Capacitância dos pontos de descontinuidade dos CCDs da MC)	$(C_0 + C_1) \left(\frac{R_1}{R_0 + R_1}\right)^2$
C_{mat} (Capacitância da MC entre os eletrodos)	$\frac{C_1 C_0}{C_1 + C_0}$

Sendo os parâmetros R_0 , R_l , C_0 e C_l obtidos facilmente de um espectro EICA medido, usando o circuito convencional (Figura 2-23), enquanto R_{PC} , R_{CCC} , C_{mat} e C_{PD} são parâmetros teóricos com significados físicos claros para a microestrutura do concreto.

As relações da Tabela 2.1 também fornecem um método fácil para estimar parâmetros microestruturais da MC de um espectro experimental de EICA. Depois de R_0 , R_l , C_0 e C_l serem obtidos do EICA experimental, R_{PC} , R_{CCC} , C_{mat} e C_{PD} podem ser calculados seguindo as equações descritas na Tabela 2.1. Desta forma, a extração de valores de resistência e capacitância para características microestruturais individuais não seria difícil. Além disso, com as equações acima, os parâmetros medidos, como R_0 , R_l , etc, tornam-se mais significativos. Por exemplo, R_0 é na verdade a resistência geral de toda a rede de microporos (contínuos e descontínuos) que são preenchidos com água em uma MC e $R_0 + R_l$ indica a resistência dos microporos continuamente conectados de acordo com [123].

A probabilidade de microporos formarem caminhos CCC é relativamente baixa, portanto, $\lambda \ll l$. Além disso, $d \ll L$ devido alta porosidade da matriz. Portanto, das Equações (2.33) e (2.37), a seguinte relação também pode ser facilmente deduzida:

$$C_{mat} \ll C_{PD} \quad (2.35)$$

Ao substituí-lo nas relações da Tabela 2.1, C_0 e C_l podem ser simplificados em:

$$C_0 \approx C_{mat} \quad (2.36)$$

$$C_l \approx \left(1 + \frac{R_{PC}}{R_{CCC}}\right)^2 C_{PD} \quad (2.37)$$

Então a relação fica:

$$C_0 \ll C_l \quad (2.38)$$

As Equações (2.36) e (2.37) sugerem que, o primeiro loop capacitivo na região de alta frequência está associado principalmente com a capacitância (C_{mat}) através da MC. O segundo circuito capacitivo na região de baixa frequência caracteriza principalmente a capacitância (C_{PD}) dos PD na matriz.

As características teóricas acima foram demonstradas em alguns experimentos particularmente planejados, como o trabalho de Keddam *et al.* [125] e foram obtidos três laços

ou *loops* capacitivos de uma pasta de cimento com placas de grafite como eletrodos condutores em ambas as faces da amostra num ambiente com umidade relativa (UR) controlada. A Figura 2-24 ilustra o corpo-de-prova com as folhas de grafite.

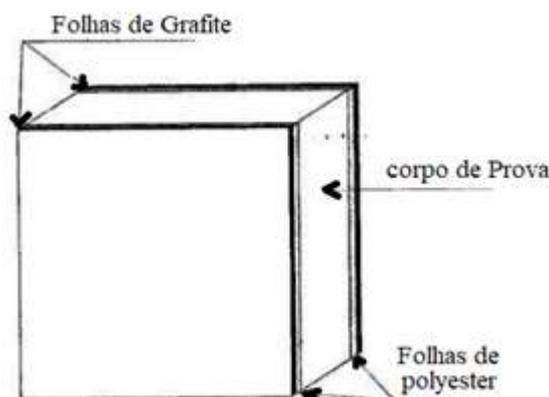


Figura 2-24- Corpo-de-prova com pasta de cimento e grafite. (Fonte [125])

Neste experimento supunha-se que o primeiro *loop* na região de alta frequência (cerca de 10 MHz) estava relacionado à capacitância e à resistência da pasta de cimento; enquanto o segundo circuito capacitivo na faixa de frequência intermediária (em torno de 100 kHz) correspondia à interface do eletrodo de pasta de cimento/grafite; e o terceiro *loop* capacitivo na baixa frequência (<100 kHz) foi atribuído a um efeito interfacial desconhecido.

Tal postulação não é razoável para a capacitância do segundo *loop*, porque o valor medido da capacitância foi da ordem de nF/cm^2 , que é muito pequeno para uma capacitância de interface. Caso a interface do grafite/cimento seja considerada como uma capacitância de placa paralela, então a distância entre as placas de grafite e a pasta de cimento que estava em contato uma com a outra deveria ser insignificante, menor que $1 \mu\text{m}$. Neste caso, uma capacitância muito maior que $0,1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ seria esperada, o que é cerca de duas vezes a da maior magnitude que a experimental (alguns nF/cm^2) [125].

O desvio significativo do valor experimental do resultado teoricamente esperado ($> 0,1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) sugere uma falha na interpretação do modelo [125]. Se o modelo de circuito equivalente (Figura 2-21) proposto é empregado para interpretar os resultados de Keddam *et al.* [125], então os dados experimentais seriam capazes de se ajustar à expectativa da teoria. Como mencionado anteriormente, o primeiro *loop* capacitivo na região de alta frequência está associado ao (C_{mat}).

Para uma pasta de cimento num ambiente com 40% de UR, seria obtida uma capacitância de cerca de $4,5\text{pF/cm}^2$ (calculada com base nos parâmetros geométricos fornecidos na literatura [125]), próximo da experimental. O segundo loop capacitivo no modelo de circuito equivalente (Figura 2-21) seria causado principalmente pela capacitância (C_{DP}) dos PD (ou seja, as camadas de pasta de cimento no CCD). Em certo sentido, a proporção de C_{DP}/C_{mat} é equivalente ao "fator de amplificação dielétrico" [126]. Seria razoável supor que $L/d \approx 10^2$ ou $d \approx 100\ \mu\text{m}$ no caso de $L \approx 0,8\ \text{cm}$ [118], então resultaria $C_{PD} = 0,4\ \text{nF/cm}^2$, o que também é muito próximo do experimental [127].

Quanto ao terceiro loop capacitivo relatado por Keddum *et al.* [125], acredita-se que pode ter algo a ver com a reação de difusão e redução de oxigênio na interface grafite/cimento. Tal processo normalmente gera um loop capacitivo ou impedância de Warburg (a inclinação de $-Z_i$ contra Z_r é em torno de 1) em uma região de baixa frequência no diagrama de Nyquist, e com uma capacitância medida na ordem de magnitude $\mu\text{F/cm}^2$ ou até mais alta.

A maior parte da água nos microporos da pasta de cimento, particularmente nos poros relativamente grandes, como cavidades capilares e microfissuras, seria removida após a secagem no forno. Como é mais provável que grandes poros formem CCC, a remoção da água afetaria principalmente o CCC cuja resistência seria dramaticamente aumentada após a secagem em estufa.

Portanto, o modelo de circuito equivalente (Figura 2-21) para a pasta de cimento seca em estufa teria um (R_{CCC}) em circuito aberto e um (R_{PC}) extremamente alto. Correspondendo a esse circuito, o espectro Nyquist da EICA deve ter apenas um loop capacitivo, conforme descrito por Keddum *et al.* [125].

2.4.3 EICA experimental

Na maioria dos procedimentos experimentais, é relativamente difícil obter um espectro completo de EICA teórico como na Figura 2-22, devido à limitação da maioria dos equipamentos eletroquímicos.

Normalmente, o primeiro loop capacitivo de alta frequência pode ser seriamente distorcido pelo equipamento e pela impedância da fiação. Também pode surgir, na região de frequência muito alta, distorção do sinal devido a limitação em frequência do equipamento.

Portanto, na prática, a maioria dos espectros de EICA de Nyquist medidos geralmente começa no segundo *loop* capacitivo e possui apenas um semicírculo, ou seja, o segundo *loop* capacitivo, como mostrado na Figura 2-25.

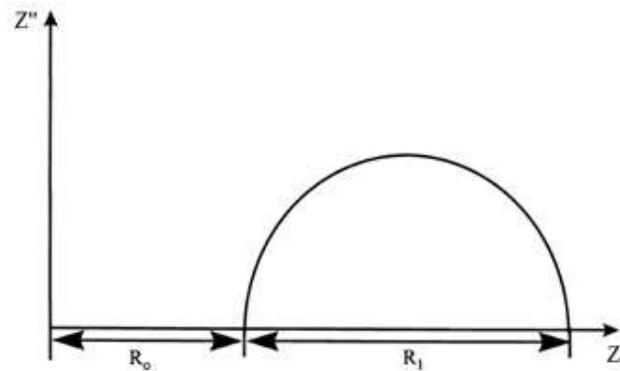


Figura 2-25- Espectro de EICA experimental. (Fonte [139])

Nesse caso, o modelo de circuito equivalente também pode ser mais simplificado como ilustra a Figura 2-26. Nas condições experimentais, (C_{mat}) é muito pequeno ($C_{mat} \rightarrow 0$), comparado ao CCD, a ser considerado dentro da faixa de frequência de medição. A Figura 2-27 mostra o circuito para aplicação prática.

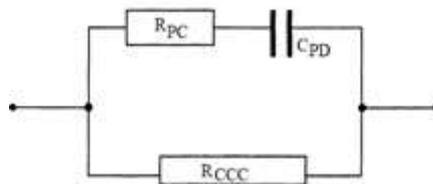


Figura 2-26- Circuito modelo simplificado para MC. (Fonte [123])

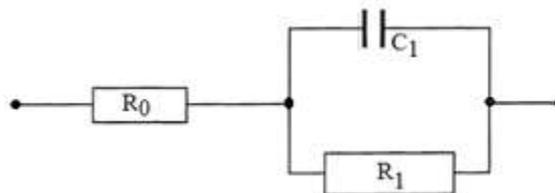


Figura 2-27- Circuito equivalente para aplicação prática. (Fonte [123])

Com base nos circuitos simplificados (Figura 2-26 e Figura 2-27), as relações entre C_0 , C_1 , C_{mat} e C_{PD} também podem ser simplificadas nas equações levando a:

$$C_0 \approx C_{mat} \approx 0 \quad (2.39)$$

$$C_1 = \left(1 + \frac{R_{PC}}{R_{CCC}}\right)^2 C_{PD} \quad (2.40)$$

$$C_1 = C_1 \left(\frac{R_1}{R_0 + R_1}\right)^2 \quad (2.41)$$

A EICA tem sido utilizada para investigar a hidratação do cimento e as influências de alguns fatores no processo de hidratação [1,6,9,128]. As características típicas dos espectros de EICA podem ser resumidos a seguir [123]:

- (1) R_l (Figura 2-27) aumenta bastante com o tempo de hidratação e R_0 aumenta apenas durante o estágio das primeiras horas de hidratação.
- (2) Geralmente, o semicírculo do loop capacitivo C_l com R_l não aparece na pasta de cimento comum até que o tempo crítico de hidratação seja atingido. No entanto, em um sistema cimentício de porosidade muito baixa, esse atraso no surgimento do loop capacitivo não ocorre.
- (3) R_l de um sistema de cimento hidratado contendo sílica ativa, por exemplo, é bem maior que um sistema cimentício sem sílica ativa.
- (4) C_l diminui com o tempo de hidratação.
- (5) Ambos R_0 e R_l diminuem quando a espessura da matriz se torna mais fina. Se a espessura da matriz for muito pequena, o circuito capacitivo caracterizado por R_l como seu diâmetro poderia desaparecer.
- (6) R_l diminui à medida que a proporção a/c aumenta.

Para interpretar os fenômenos (1 - 4) descritos acima, um melhoramento foi feito por Xie *et al.* [2] em seu segundo modelo, que atribui principalmente R_0 à resistência da solução de poros, ao invés de resistência de produtos hidratados ou não do cimento, conforme proposto em seu primeiro modelo. No entanto, em ambos os modelos, R_l (Figura 2-27) foi atribuído a uma resistência de interface (R_f) entre as fases sólida (cimento não hidratado e produtos de hidratação) e líquida (solução porosa) na pasta de cimento[2,129].

Os fenômenos (1 - 6) ainda podem ser melhor explicados usando o modelo de circuito equivalente simplificado (Figura 2-27) proposto:

(a) A hidratação do cimento é o processo pelo qual as partículas de cimento se transformam em gel C-S-H. O último tem um volume muito maior que o anterior. Portanto, as partículas de gel de cimento em expansão durante o processo de hidratação teriam maior probabilidade de bloquear os caminhos do CCC e estreitar os caminhos do CCD ou engrossar as camadas de PD. Todas essas mudanças no CCC e os caminhos do CCD aumentariam o R_{CCC} e o R_{PC} , resultando em R_I e R_0 aumentando com o tempo de hidratação. No entanto, as extensões da influência da hidratação nos R_{CCC} e R_{PC} são diferentes. A hidratação pode bloquear os caminhos CCC e reduzir o seu número, transformando o CCC em CCD, enquanto ele pode restringir apenas os caminhos do CCD ou engrossar as camadas PD. Assim, o R_{CCC} geralmente diminui significativamente com o tempo de hidratação. Por outro lado, o R_{PC} não pôde ser bastante reduzido, porque alguns caminhos do CCC após serem bloqueados se transformam em caminhos do PD que compensariam a diminuição do R_{PC} em certa medida. Portanto, a influência geral da hidratação no R_{CCC} é muito mais significativa do que no R_{PC} , ou seja, a proporção de R_{CCC}/R_{PC} aumentaria com o tempo de hidratação devido a $R_{CCC}/R_{PC} = R_I/R_0$ de acordo com as relações da Tabela 2.1. Isso significa que R_I aumentaria mais intensamente com o tempo de hidratação do que R_0 .

(b) No estágio inicial de hidratação (nas primeiras horas), as partículas de cimento não são suficientemente hidratadas e sua expansão não é significativa. Todos os intervalos entre as partículas de cimento ainda estão cheios de água, ou seja, a pasta de cimento nesta fase está cheia de trajetos CCC e possui pouco ou nenhum caminho CCD. Nesse caso, o modelo simplificado (Figura 2-27) pode ser ainda mais simplificado em um R_{CCC} , que não pode exibir um *loop* capacitivo no diagrama de Nyquist. No entanto, em uma pasta de cimento de porosidade muito baixa, alguns caminhos de CCC podem ser rapidamente bloqueados pelo PD e alterados para caminhos de CCD, de modo que um loop capacitivo seja exibido logo após a hidratação.

(c) Se sílica ativa for adicionada, a qual possui tamanho de partícula muito menor que o cimento Portland, ela permanece nos microporos da matriz da pasta de cimento. Isso poderia efetivamente diminuir a porosidade P da pasta de cimento. De acordo com a Equação (2.23), o valor R_{CCC} aumentaria à medida que P diminuir, o que resultaria em um aumento de R_I de acordo com a grandeza da Tabela 2.1.

(d) No modelo de circuito equivalente proposto na Figura 2-21, o C_{PD} é a capacitância no PD. A hidratação indubitavelmente aumentaria a espessura do PD no CCD, o que diminuiria o valor

do C_{PD} . Consequentemente, C_I diminui com o tempo de hidratação de acordo com a Equação (2.25).

(e) Quando a espessura L da matriz é aumentada, de acordo com as Equações (2.23) e (2.27), tanto o R_{CCC} quanto o R_{PC} aumentam, portanto, R_I e R_θ aumentam. Por outro lado, se L diminui, diminui a possibilidade de as camadas de pasta de cimento (PD) bloquearem a continuidade dos microporos. Quando L é muito pequeno, o número de caminhos bloqueados do CCD se torna extremamente baixo. Isso é equivalente a um R_{PC} em curto-circuito no modelo de circuito equivalente (Figura 2-26); portanto, apenas um único *loop* capacitivo seria exibido no diagrama de Nyquist.

De acordo com o modelo proposto [123], os parâmetros significativos são R_{CCC} , R_{PC} , C_{mat} e C_{DP} . R_{CCC} é a resistência dos microporos contínuos; R_{PC} é a resistência dos microporos descontínuos, bloqueados por pasta de cimento; C_{mat} é a capacitância na matriz no PD; e C_{DP} é a capacitância da pasta de cimento nos locais de bloqueio da pasta (locais onde há PD em dois CCD).

Em resumo, de acordo com o modelo proposto, e com os parâmetros demonstrados pelo diagrama de Nyquist, os valores experimentais da EICA têm significados claros. Como anteriormente mencionado, R_θ é a resistência global de todos os microporos no volume da matriz, incluindo poros de gel intersticiais ligados continuamente e descontinuamente, cavidades capilares e mesmo microfissuras. $R_I + R_\theta$ é a resistência total dos microporos continuamente conectados na matriz. A partir dos parâmetros medidos R_θ , R_I , C_0 e C , os parâmetros significativos R_{CCP} , (R_{CP}), C_{DP} e C_{mat} podem ser facilmente calculados.

2.4.4 Deslocamento do arco do semicírculo de alta frequência

O deslocamento do AAF nos espectros de impedância da pasta de cimento tem sido explicado por McCarter *et al.* [127] em termos de uma propagação dos tempos de relaxamento ou constante de tempo representada por resistor e capacitor equivalentes na modelagem da matriz. Outros fatores, no entanto, como tamanho dos poros e química da superfície dos poros podem limitar as frequências de oscilação dos íons participantes da hidratação e moléculas de água que respondem à aplicação do sinal AC. Isso ocorre porque existe uma interação íon-íon mais forte nos pequenos poros do que nos grandes.

A proximidade das superfícies dificulta a oscilação dos íons hidratados por uma interação maior de forças entre as superfícies. Uma ampla distribuição do tamanho dos poros resultaria em uma melhora na distribuição das superfícies e uma melhor distribuição do tamanho dos poros resultaria em uma redução significativa nos tempos de relaxamento o que nos leva a uma redução no deslocamento do arco.

Utilizando o modelo elétrico da Figura 2-28 para a análise da MC e o ângulo de deslocamento (α), temos que C_t , R_t e R_f são respectivamente a capacitância na interface sólido/líquido, resistência na interface sólido/líquido e resistência existente na massa que é proporcional a frequência que o EICA aplica e, todos estes elementos estão localizados na MC.

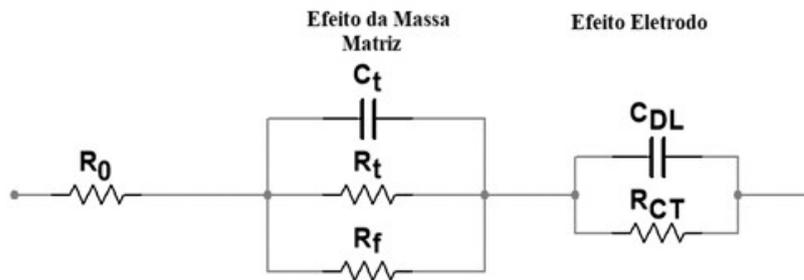


Figura 2-28- Modelo elétrico equivalente para análise do deslocamento do Arco. (Adaptado de [3])

Analisando o efeito da matriz, a Figura 2-29(a) e Figura 2-29(b) mostra um ponto de frequência qualquer do EICA. Para os valores de r e ρ , temos uma admitância (Y) e uma impedância (Z), para os componentes C_t , R_t e R_f da MC, dada por:

$$Y = \frac{1}{R_f} + \frac{1}{R_t} + j\omega C_t = r e^{j\varphi} \quad (2.42)$$

sendo $R_f = \frac{\omega}{B}$, em que ω é a frequência e B é uma constante.

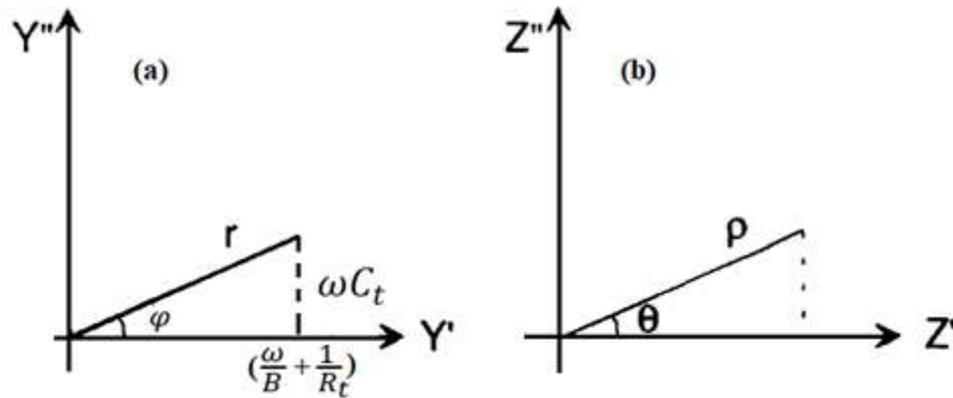


Figura 2-29- (a) Admitância e (b) impedância – Plano de Nyquist. (Adaptado de [3])

Sabendo que:

$$z = \frac{1}{Y} = \rho e^{j\theta} \quad (2.43)$$

sendo $\rho = \frac{1}{r}$ e $\theta = -\varphi$ e se:

$$r = \sqrt{\left(\frac{1}{R_f} + \frac{1}{R_t}\right)^2 + (\omega C_t)^2} = \sqrt{\left(\frac{B}{\omega} + \frac{1}{R_t}\right)^2 + (\omega C_t)^2} = \frac{\omega C_t}{\text{sen}\varphi} = \frac{1}{\rho} \quad (2.44)$$

então,

$$\text{tg}\varphi = \frac{\omega C_t}{\left(\frac{B}{\omega} + \frac{1}{R_t}\right)} \quad (2.45)$$

Da Equação (2.45):

$$\omega = \frac{\frac{\text{tg}\varphi}{R_t}}{\left(C_t - \frac{\text{tg}\varphi}{B}\right)} \quad (2.46)$$

Inserindo a Equação (2.46) na (2.44) e simplificando os termos

$$\rho = R_t \cos\varphi \left(1 - \frac{\text{tg}\varphi}{BC_t}\right) = R_t \cos\varphi - \frac{R_t}{BC_t} \text{sen}\varphi \quad (2.47)$$

Como o ângulo de rotação do círculo é (α) e é dependente da constante (B) e impondo:

$$\text{tg}\alpha = \frac{1}{BC_t} \quad (2.48)$$

Finalmente chega-se a:

$$\rho = R_t \cos(\theta) + \operatorname{tg} \alpha R_t \operatorname{sen}(\theta) \quad (2.49)$$

A Equação 2.49 é a equação circular de ρ em função dos parâmetros do semicírculo obtido pelo sinal EICA da MC. A Figura 2-30 ilustra ângulo de deslocamento do arco. Aplicando o resultado da Equação (2.49) ao semicírculo de alta frequência, a Figura 2-30 mostra, de maneira geral, o formato do resultado.

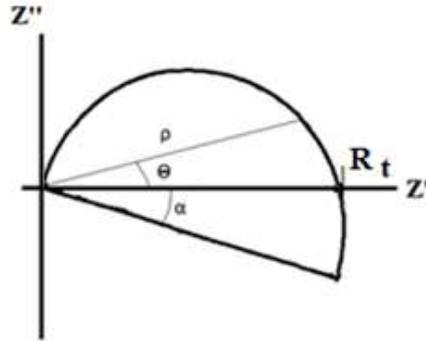


Figura 2-30- Ângulo de deslocamento do arco (α) na referência zero. (Adaptado de [3])

3 Nanomateriais Aplicados a Engenharia Civil

3.1 Introdução

Nos últimos anos tem sido dada grande importância à utilização dos nanomateriais (NM) em diversas áreas, onde a aplicação da ciência e da tecnologia à escala nanométrica veio possibilitar o desenvolvimento de novos produtos, tornando assim a nanotecnologia um excelente e desafiador campo de investigação.

A nanotecnologia pode ser definida, de um modo geral, como sendo a área que manipula a escala nanométrica, numa faixa de 0,1 a 100 nm. O prefixo nano é um submúltiplo na escala decimal que equivale a um bilionésimo (10^{-9}), portanto um nanômetro é igual a um bilionésimo de um metro, ou seja, $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ [130].

Desta forma, são designados como NMs aqueles que têm componentes estruturados com pelo menos uma dimensão inferior a 100 nm. Estes podem ser divididos em diferentes categorias no que tange à forma ou morfologia, dependendo da sua variação nanométrica em diferentes direções espaciais: partículas de dimensão zero (0D), fibras de uma dimensão (1D) ou planos bidimensionais (2D). Exemplificando para o caso dos produtos derivados do carbono, na categoria de 0D entram os fulerenos e as nanopartículas encapsuladas em carbono, na 1D os nanotubos de carbono e as nanofibras de carbono e, na categoria de 2D, o grafeno [131].

Os NM têm duas características fundamentais, que são a reduzida dimensão das partículas e grande área superficial que podem ser exploradas no setor da construção civil, por exemplo, interagindo com a pasta de cimento [132].

Na aplicação da construção civil em particular, tanto as nanopartículas (NP) como os nanotubos e as nanofibras de carbono potencializam o desenvolvimento de materiais estruturais mais resistentes e com maior durabilidade [133]. Mais recentemente o OG é apontado como a nova geração de nanoreforço de materiais de construção e o método Hummers modificado é o mais popular na engenharia civil devido à sua fácil fabricação e excelentes resultados de dispersão. Porém, ainda existem certas limitações para a sua introdução no mercado, como o custo e produção em escala industrial. Essas limitações acreditam-se ser temporárias, pois, com

a tecnologia de materiais cada vez mais desenvolvida, novas técnicas de produção certamente diminuirão custos de produção.

3.2 Óxido de grafeno

Dos NM em estudo, o OG é a nanoestrutura de carbono mais recentemente utilizada na investigação, sendo possível encontrar já alguns trabalhos desenvolvidos por vários pesquisadores, onde a aplicação é sobretudo como material de reforço em produtos cimentícios. O OG é uma forma do grafeno com oxigênio contendo grupos funcionais na sua superfície, tais como ácidos carboxílicos, hidroxilas e epóxidos [134], podendo ser observado na Figura 3-1(a) a representação da sua estrutura e na Figura 3-1(b) uma imagem de MEV.

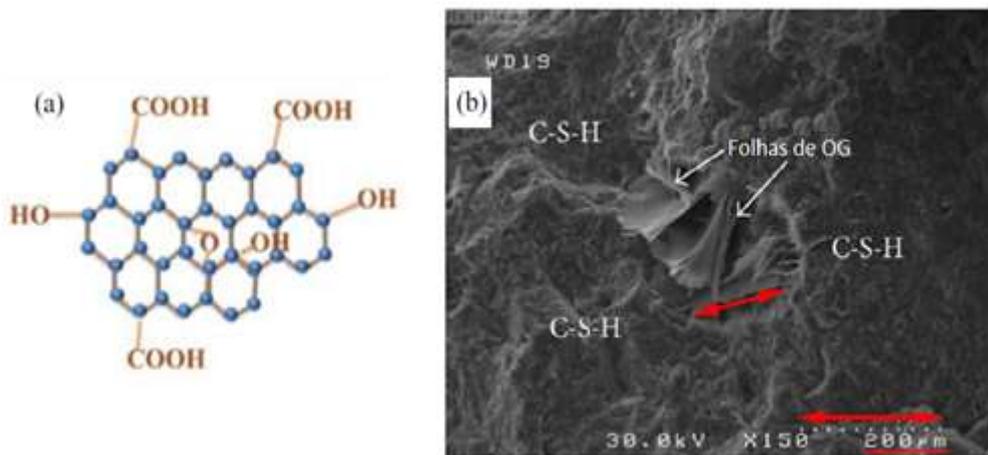


Figura 3-1- (a) Óxido de grafeno e (b) imagem de um MEV. (Adaptado da Ref. [134])

As nanofolhas de OG são caracterizadas por terem elevadas superfícies específicas, por serem intensamente hidrofílicas e por apresentar elevada resistência e flexibilidade [135,136].

O OG pode ser incorporado na MC para promover a sustentabilidade da construção com os seguintes potenciais de contribuições [137]:

- (1) Consumir menos cimento, mas melhorar muito as propriedades mecânicas;
- (2) Promover projetos arquitetônicos e estruturais inovadores com menos peso próprio;
- (3) Mostrar excelente resistência à permeabilidade devido à baixa porosidade;
- (4) Demonstrar alta resistência inicial que pode reduzir os tempos de ciclo de construção;

(5) Fornecer blindagem elevada contra interferência eletromagnética (EM) e diminuir os problemas de emissões EM nocivos à saúde;

(6) Aumentar a capacidade de resistência ao fogo devido à sua alta condutividade térmica.

A adição de OG no C-S-H resultou claramente num aumento na distribuição no módulo de elasticidade para amostras de cimento, mudando de 1– 10 GPa para 5–20 GPa quando OG foi adicionado [138].

Os resultados da resistência à compressão e resistência à flexão da pasta de cimento e OG mostram um aumento notável tanto na compressão como nas forças de flexão. A adição de OG melhora a resistência à compressão em 15 a 33% e a resistência à flexão em 41 a 59%, respectivamente [139].

Alta fluidez e viscosidade moderada são necessárias para a facilidade de compactação e transporte de materiais à base de cimento (trabalhabilidade), mantendo uma estabilidade de coesão adequada, para garantir a distribuição homogênea do material no local da edificação. A adição de OG leva a uma redução na trabalhabilidade [139]. Quando 0,05% de OG é adicionado, o método de medida da trabalhabilidade indicou uma redução de 41,7%. Esse resultado pode ser devido à grande área de superfície de uma folha de OG que diminui a água disponível na mistura fresca ao molhar o OG devido à sua hidrofília.

Outra questão envolvendo o uso de OG é o aumento da área de superfície da matriz com o OG. A adição de OG aumentou a área de superfície medida de 27,3 m²/g para 64,9 m²/g. Neste caso já é conclusivo que quase toda a superfície da pasta de cimento vem do gel C-S-H, o desenvolvimento da área superficial da pasta de cimento está diretamente relacionado ao desenvolvimento dessa fase altamente porosa [140]. Estudando a microestrutura de pastas de cimento comum ficou demonstrado [141] que a alta área superficial está associada ao alta grau de hidratação, portanto, uma interpretação razoável do resultado é que o aumento da área superficial é a indicação de promoção da hidratação devido à adição de OG.

A influência do OG no calor de hidratação de cimento e taxa de liberação de calor foram observados [4]. Na mistura de 0,02%, a taxa de liberação de calor e a quantidade total de liberação de calor diminuem acentuadamente (50%). Se a dosagem de OG é aumentada a taxa de liberação de calor e a quantidade total de liberação de calor continuam a diminuir, porém, em menor taxa.

A influência da adição de OG na distribuição cumulativa do volume de poros da pasta de cimento endurecida em 28 dias, mostra uma redução dos poros [142,143]. Esses resultados indicam que, na fase inicial do endurecimento, o OG tem um efeito importante nos poros do gel e no volume total de poros. Os poros do gel diminuem diretamente com o aumento da dosagem de OG [142]. Os resultados mencionados mostram que a adição OG modifica efetivamente a estrutura dos poros, reduz o volume dos poros e compacta a pasta de cimento endurecido, o que está de acordo com os resultados obtidos por meio da MEV [143].

Os efeitos do OG no processo de hidratação e a sua relação com a resistividade elétrica da pasta de cimento também foi explorada [144]. O resultado mostrou que a resistividade elétrica da pasta de cimento com OG era bem maior que a da pasta de cimento simples. No entanto, a pasta de cimento com quantidades excessivas de OG exibiu uma resistividade elétrica reduzida devido à difusão maciça de íons causada pelo OG.

A caracterização da microestrutura indicou que o OG aparentemente pode densificar as pastas de cimento com menos porosidade e redes que é consistente com os resultados da aceleração da hidratação e aumento da resistência [144].

Cabe ainda destacar que a dispersão do OG na pasta de cimento foi investigada usando a tomografia computadorizada por raios-X e a espectroscopia de raios-X. Verificou-se que as nanopartículas OG são principalmente aglomeradas, com morfologia semelhante e pouco OG sendo absorvido nas superfícies de partículas de cimento e produtos de hidratação. Ao realizar um teste de resistividade elétrica, os aglomerados OG são mais eletricamente isolantes do que a pasta de cimento. Desta forma é de grande importância desenvolver compósitos de cimento incorporando OG diretamente, porém, é necessário resolver o problema de dispersão [145-147].

3.3 Celulose nanofibrilada

A celulose pode ser considerada como o polímero natural mais abundante na crosta terrestre. A estrutura deste material é naturalmente organizada em microfibrilas ligadas entre si, para formar fibras de celulose. É biossintetizado por diversos organismos vivos que variam a partir de pequenas a grandes plantas, algumas amebas e animais marinhos, bactérias e fungos. [148].

Independentemente de sua origem, a celulose pode ser caracterizada como um homopolissacarídeo linear de massa molar elevada, formada por unidades chamadas de monômeros ligadas entre si covalentemente conforme mostra a Figura 3-2 (dois monômeros) [149,150].

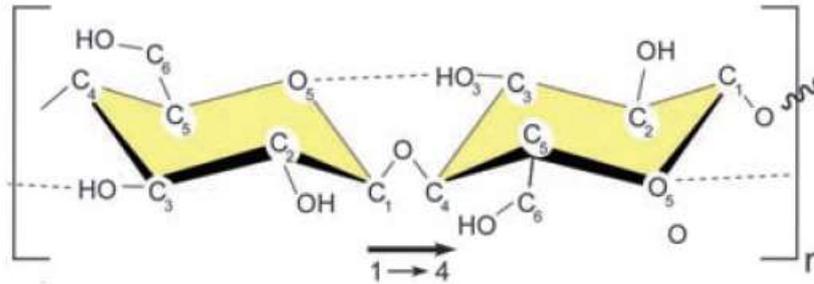


Figura 3-2- Cadeia da CFN. (Fonte [150])

A estrutura da celulose é constituída por regiões desordenadas, a fase vítrea, e por regiões de alta ordenação de cadeia, as fases cristalinas. Por esta razão a celulose é considerada um polímero natural semicristalino [150]. Na Figura 3-3 são apresentadas, esquematicamente, as fases que formam a estrutura da celulose, onde Figura 3-3(a) mostra uma idealização da microfibrila e a Figura 3-3(b) o resultado após a hidrólise ácida retirando a região desordenada.

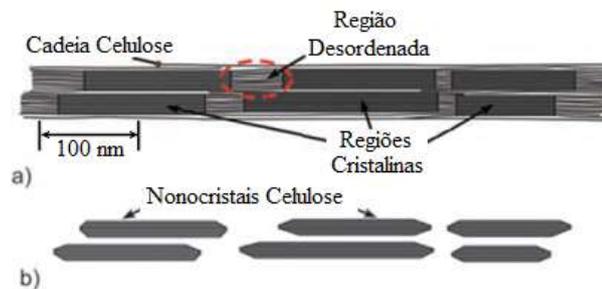


Figura 3-3- (a) Cadeias e (b) nanocristais de celulose. (Adaptado de [150])

As nanopartículas de celulose (NPC) são partículas cristalinas constituídas de pelo menos uma dimensão nanométrica extraídas da celulose. Essas NPC, quando isoladas, têm sido utilizadas como reforço para matrizes poliméricas, devido ao seu potencial em melhorar as propriedades mecânicas, dielétricas, ópticas, térmicas, dentre outras, dessas matrizes. Geralmente, essas nanopartículas são formadas pela estrutura da celulose tipo I que é a celulose cristalina que é produzida naturalmente por uma variedade de organismos (árvores, plantas, algas e bactérias) [151].

As NPC são utilizadas como termo geral para vários dos tipos de partículas que têm pelo menos uma dimensão em nanoescala. Mais especificamente, há três tipos principais de partículas à base de celulose, são elas: as microfibras de celulose (MFC), celulose nanofibrilada (CNF) e nanocristais de celulose (NCC) ou *nanowhiskers* de celulose (NWC). Este último termo é utilizado em muitos estudos, devido ao formato de *whiskers* que os NCC possuem, se tratando, do mesmo tipo de partículas [152]. A Tabela 3.1 apresenta os tipos de partículas de celulose e suas respectivas características.

Tabela 3.1- Dimensões dos tipos celulose. (Adaptado de [151])

Tipo	Comprimento (μm)	Espessura	Razão de Aspecto	Cristalinidade (%)
MFC	0,5-10	10-100 (nm)	-	51-69
NFC	0,5-2	4-30 (nm)	> 50	-
NCC ou NWC	0,05-0,5	3-10 (nm)	5-50	54-88
FM e FP	>2000	20-50 (μm)	-	43-65
MCC	10-50	10-15 (μm)	< 2	80-85

Para fins de comparação, as características das partículas com dimensões em escala micrométrica, chamadas de fibras de madeira (FM), fibras de plantas (FP) e microcristais de celulose (MCC), são também apresentadas. Deve-se observar que para cada tipo de partícula existe uma distribuição de comprimentos, larguras, e porcentagem de cristalinidade. Estes são, provavelmente, resultados de vários fatores, dentre eles: (i) a inerente variabilidade dos processos de extração que resulta na variabilidade estatística na formação dos cristais; (ii) o tipo e parâmetros do processo de extração da partícula; e (iii) as diferenças nas técnicas de medição utilizadas e a qualidade das análises dos dados [150]. Evidenciando ainda mais as diferenças entre os tipos de nanopartículas de celulose e as fibras, são apresentadas na Figura 3-4 as imagens de microscopia de cada tipo de partícula.

Nos últimos anos, os NCC têm atraído cada vez mais atenção como um potencial material aditivo ou de nanoreforços em MC. Várias pesquisas recentes têm sido desenvolvidas sobre compósitos de cimento e NCC trazendo outras características como preparação, propriedades e aplicações dos bionanocompósitos de celulose [150].

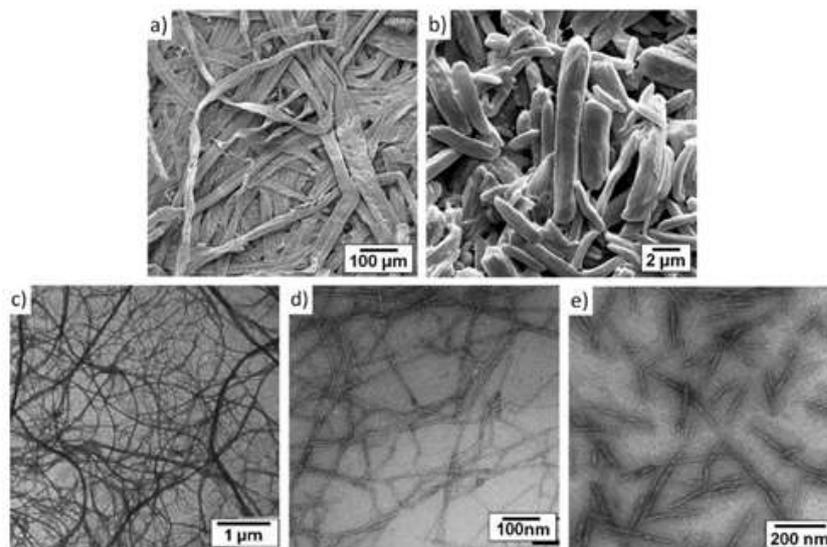


Figura 3-4- (a) Imagens MEV-FM [150]. (b) Imagens MEV- MCC [150]. (c) Imagens MET-MFC [151]. (d) Imagens MET-NFC [152]. (e) Imagens MET-NCC [151].

Os NCC de madeira ou materiais vegetais geralmente têm uma partícula no formato de fuso com largura de 3 a 20 nm e comprimento de 50 a 500 nm. Esses NCC são quase 100% de celulose, com alta cristalinidade. Os NCC têm propriedades únicas, como alta proporção área/volume, módulo elasticidade alto, alta resistência à tração, baixa densidade e superfícies que permitem fácil dispersão da água e podem ser ainda mais funcionalizadas [153]. Como aditivo para materiais cimentícios, demonstrou-se que os NCC melhoram propriedades mecânicas [154], aumentam o grau de hidratação [151] e aprimoram a microestrutura [154-156] de materiais cimentícios.

Pesquisas já desenvolvidas mostraram que as CNF, mesmo em baixas dosagens (0,2% em volume de cimento), aumentavam significativamente a resistência à flexão (aproximadamente 20 a 30%) das pastas de cimento [151]. Deve-se notar que, devido ao tamanho significativamente menor dos NCC em comparação com os materiais de celulose convencionais, o mecanismo de aumento de resistência para compósitos de NCC/cimento é provavelmente diferente do mecanismo de conexão ponte, que se aplica a muitos outros compósitos de cimento reforçados com fibra [157].

A maioria dos NCC (> 95%) é pequena o suficiente para crer que sejam adsorvidas na superfície das partículas de cimento, fornecendo: (1) um efeito de estabilização estérica semelhante à água do tipo policarboxilato redutores e (2) a criação de caminhos para que as moléculas de água se difundam mais facilmente através da concha hidratada e atinjam o núcleo

interno não hidratado, que foi referido como efeito de difusão em curto-circuito. Estudos de nanoindentação revelaram que existe maior rigidez C-S-H em regiões ricas em CNC em pastas de cimento hidratado e relataram um pequeno aumento na fração de volume de alta densidade C-S-H e uma diminuição na fração de volume de baixa densidade C-S-H em compósitos de cimento CNC [155].

Em estudo de Buch *et al.* [158], o EICA foi utilizado para avaliar a resistividade elétrica das misturas com nanocelulose. Devido à forte dependência da resistividade elétrica das características microestruturais e das características de transporte, o uso de medição da resistividade elétrica como um indicador de desempenho da durabilidade de materiais à base de cimento ganhou atenção crescente [159].

A pasta de cimento foi colocada em cubos de 50x50x50 mm entre dois eletrodos condutores e sua resistividade elétrica foi medida. Os parâmetros de medição EICA usados neste teste foram um sinal AC de 250 mV e o domínio de frequência 10 MHz-10Hz. A resistividade elétrica média de três amostras para cada mistura foi determinada usando as dimensões dos cubos. A nanocelulose utilizada estava diluída na proporção de 7,5% (concentração nanocelulose) e o compósito MC e NCC ensaiados em várias proporções, 0,2%, 0,4%, 0,8%, 1,5% e 2,0% (fração em relação ao volume de cimento). Resultados podem ser vistos na Figura 3-5.

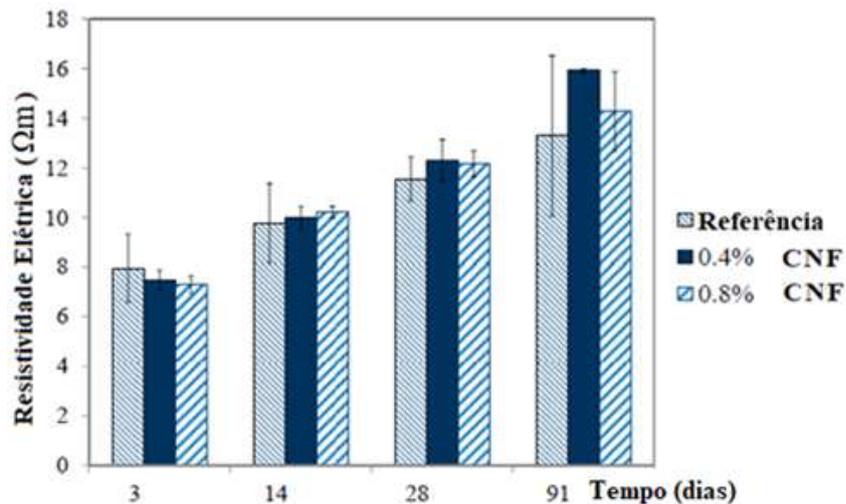


Figura 3-5- Variação resistividade elétrica NCF em função do tempo. (Adaptado de [155])

4 Metodologia e Programa Experimental

4.1 Materiais

4.1.1 Cimento

O cimento Portland utilizado para a produção dos corpos-de-prova foi o CP II-F 32 com 6 a 10% de *filler* calcáreo em substituição ao cimento. A designação deste tipo de cimento pode ser vista na Tabela 4.1. Assim como os demais cimentos Portland compostos, o CP II-F-32 é um tipo de cimento para uso e aplicação em geral. A massa específica do cimento utilizado foi 3,00 g/cm³.

Tabela 4.1- Designação do cimento CP II-F 32

Designação	
Tipo	II
Classe	32
Sigla	CP II F
Clínquer+Gipsita	90 a 94%
<i>Filler</i>	6 a 10%

4.1.2 Agregado miúdo

Foi utilizada a areia lavada de fração média com partículas de diâmetros entre 0,42 a 2,00 mm e passada em peneira Solotest de 2 mm. A Figura 4-1 apresenta a curva granulométrica do agregado utilizado.

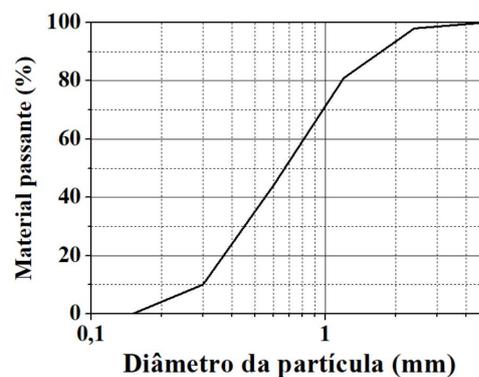


Figura 4-1 - Curva granulométrica do agregado de fração média.

4.1.3 Água

A água utilizada foi a comum fornecida pela SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. A Tabela 4.2 a seguir apresenta alguns valores quanto às propriedades físico-químicas.

Tabela 4.2- Parâmetros água SABESP Fonte. (Adaptado de [160])

Parâmetro	Portaria 2914/2011 Ministério Saúde	Média (Desvio Padrão) Consumo Humano
Cloro residual livre (mg L ⁻¹)	2,0 a 5,0	0,24 (0,00)
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	Não definido	6,90 (0,33)
pH	6,0 a 9,5	6,70 (0,00)
Cor (mg L ⁻¹ Pt-Co)	5	2,20 (0,09)
Condutividade elétrica (uS/cm)	Não definido	247,33 (16,46)
Alcalinidade (mg L ⁻¹)	250,00	55,00 (4,10)
Amônia (mg L ⁻¹)	1,50	0,02 (0,02)
Cloretos (mg L ⁻¹)	250,00	32,40 (0,00)
Ferro (mg L ⁻¹)	0,30	0,00 (0,00)
Oxigênio consumido (mg L ⁻¹)	Não definido	2,00 (0,00)

4.1.4 Celulose nanofibrilada

A celulose nanofibrilada utilizada tem por objetivo comparar o desempenho do AAF com outro tipo de adição (OG). A celulose tem como fonte a polpa branqueada de eucalipto, com concentração de 3% em relação a solução. Foi utilizada a celulose da Suzano Polpa e Papel.

A descrição da composição da composição da CNF está na Tabela 4.3, pois a determinação da perda por calcinação é uma maneira indireta de quantificar o teor de inorgânicos em biomateriais como CNC e CNF [161].

O teor de carboidratos apresentado na Tabela 4.4 deve-se apresentar de forma consistente, uma vez que o polímero-alvo, a celulose, deve ser preservado durante os processos de extração e purificação, para extração da nanocelulose.

Tabela 4.3- Composição da CNF. (Adaptado de [162])

Constituintes	Amostras CNF
Perda por calcinação (%)	5,31
Insolúveis em HNO ₃ (Sílica) (%)	0,37
Na (ppm)	26350
K (ppm)	714
Ca (ppm)	1798
Fe (ppm)	24,5
Mn (ppm)	1,3
Mg (ppm)	275
Cu (ppm)	6,2

Tabela 4.4- Teor de carboidratos da CNF. (Adaptado de [162])

Constituintes	Amostras CNF
Arabinanas (%)	0,02
Galactanas (%)	0,02
Glicanas (%)	58,74
Xilanas (%)	13,46
Mananas (%)	0,16

A avaliação do conteúdo de enxofre presente na composição da CNF é importante, uma vez que a sulfatação da nanocelulose é um fator que influencia diretamente a estabilidade das dispersões formadas por esses nanomateriais. Além disso, a sulfatação da superfície da nanocelulose influenciará também seu potencial zeta, que indica a medida da carga superficial desses nanomateriais [162]. A Tabela 4.5 indica uma normalidade no seu conteúdo.

Tabela 4.5- Composição elementar da CNF. (Adaptado de [162])

Amostra	CNF
C (%)	42,6
H (%)	5,9
N (%)	0,0
S (%)	0,2
O (%)	50,7

4.1.5 Óxido de grafeno

O OG utilizado neste trabalho foi adquirido da empresa Graphenea e já vem funcionalizado, disperso em água, sendo muito estável e não há necessidade de surfactante (tensoativo). O OG é funcionalizado com grupos epóxi, álcool e carboxila (COOH) em suas bordas. A Tabela 4.6 mostra as propriedades do OG utilizado neste trabalho. Numa análise química elementar, o OG tem o resultado indicado na Tabela 4.7.

Tabela 4.6- Propriedades do OG. (Fonte [163])

Propriedades gerais	
Forma	Dispersão de folhas de óxido de grafeno
Tamanho de partícula	<10µm
Cor	amarelo-marrom
Odor	Inodoro
Dispersibilidade	solventes polares
Solvente	Água
pH	2,2 - 2,5
Concentração	0,4% em peso
Teor de monocamada (em 0,05% em peso)	> 95%

Tabela 4.7- Propriedades químicas do OG. (Fonte [163])

Análise química	
Carbono	49-56%
Hidrogênio	1-2%
Nitrogênio	0-1%
Enxofre	2-4%
Oxigênio	41-50%

4.1.6 Plastificante

Para propiciar melhor trabalhabilidade para a argamassa utilizou-se o plastificante da MC-Bauchemie Brasil FK-830B, com as características apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8- Propriedades e características do plastificante. (Adaptado de [164])

Propriedade	Característica
Base de formulação	Tensoativo
Massa específica	1,10 kg/dm ³
pH	6,3

4.2 Dosagens

Foram dosados 3 traços de argamassa com relações a/c de 0,3, 0,5 e 0,7 sendo utilizados para a argamassa de referência (sem adições) e com adições de OG e CNF. O teor de plastificante utilizado foi de 0,5% em relação a massa de cimento e foi mantido o mesmo em todos os traços. Os teores de sólidos de OG e CNF foram 0,12% e 0,1%, respectivamente, em relação a massa de cimento e foram mantidas as proporções em todos os traços. Os percentuais de CNF e OG foram definidos em função de testes realizados no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade São Judas. A Tabela 4.9, Tabela 4.10 e Tabela 4.11 mostram as quantidades de materiais para cada traço.

Tabela 4.9- Traços para a argamassa de referência.

Traço em massa - Argamassa referência				
Cimento (kg/m ³)	Água (kg/m ³)	Areia (kg/m ³)	Aditivo (kg/m ³)	a/c
566,44	169,93	1699,32	2,83	0,30
508,80	254,40	1526,40	2,54	0,50
461,81	323,27	1385,43	2,31	0,70

Tabela 4.10- Traços para a argamassa com OG.

Traço em massa - Argamassa óxido de grafeno					
Cimento (kg/m ³)	Água (kg/m ³)	Areia (kg/m ³)	Aditivo (kg/m ³)	OG (kg/m ³)	a/c
566,44	169,93	1699,32	2,83	0,68	0,30
508,80	254,40	1526,40	2,54	0,61	0,50
461,81	323,27	1385,43	2,31	0,55	0,70

Tabela 4.11- Traços para a argamassa com CNF.

Traço em massa - Celulose nanofibrilada					
Cimento (kg/m ³)	Água (kg/m ³)	Areia (kg/m ³)	Aditivo (kg/m ³)	CNF (kg/m ³)	a/c
566,44	169,93	1699,32	2,83	0,57	0,30
508,80	254,40	1526,40	2,54	0,51	0,50
461,81	323,27	1385,43	2,31	0,46	0,70

4.3 Confeção dos eletrodos

O contato elétrico eficiente é muito importante para garantir repetibilidade nas medições e confiabilidade. Para o presente trabalho foi utilizado uma chapa de fibra de vidro cobreada de face simples. Foram recortados pedaços desta chapa, no formato quadrado, com espessura de 1,8 mm e largura de 40 mm num total de nove pares na confecção dos eletrodos. A Figura 4-2 mostra o eletrodo sem a furação e os terminais utilizados.

Inicialmente foi adotado um eletrodo circular com diâmetro 40 mm conforme mostra a Figura 4-3. Porém, a colocação de gel condutivo entre o eletrodo e a matriz não foi satisfatório, pois o eletrodo ficou oxidado quando em contato com a MC. A utilização também seria com a MC no estado fresco, portanto, não seria adequado o seu uso.

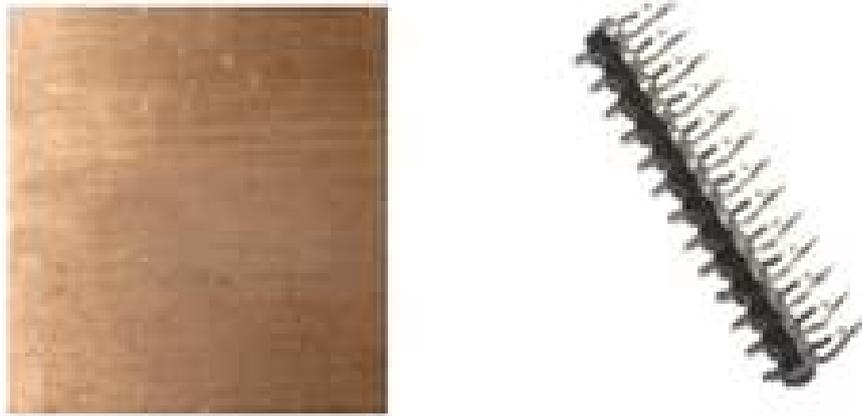


Figura 4-2- Eletrodo no formato 40x40 mm sem furação e ao lado os terminais de contato.



Figura 4-3- Eletrodo circular oxidado.

Outra tentativa foi fazer um eletrodo quadrado conectado com fios de cobre com formato “meia lua” soldado na placa e voltado para o lado da MC. Neste caso o fio em contato com a matriz no estado fresco (alta alcalinidade) ficou bastante oxidado e a película isolante impediu o contato constante no lado da solda (Figura 4-4(a)) e no lado do contato com a MC (Figura 4-4(b)).



Figura 4-4- Modelo de eletrodo quadrado (a) lado da solda e (b) lado em contato com a MC.

Finalmente, optou-se por terminais banhados a ouro e utilizando-se as placas quadradas. Os terminais foram soldados e então foi obtido um eletrodo não ideal, porém, com contato constante com a baixa reatividade do terminal dourado, como pode ser visto na Figura 4-5.

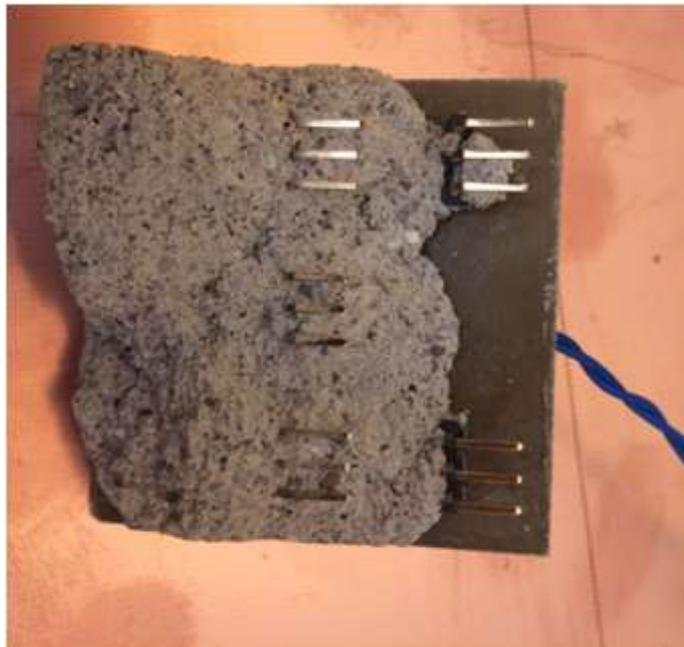


Figura 4-5- Eletrodo com terminal dourado e dois meses de uso.

Os terminais soldados na placa de cobre da Figura 4-5 possuem 3 contatos cada com um total de 8 conjuntos soldados na placa para uma melhor distribuição do campo elétrico. Um par de placas com os contatos elétricos soldados foram inseridos nos moldes e fixados com cola de silicone e dispostos paralelamente entre si e distanciados de 50 mm. Em seguida os moldes foram preenchidos com a argamassa.

4.4 Produção e moldagem dos corpos-de-prova

Para a mistura dos componentes da argamassa utilizou-se o misturador mecânico de argamassa modelo AG-5 da empresa Metal Cairo com capacidade nominal de 5 litros. A rotação da pá em alta é de (285 ± 10) rpm e na baixa de (140 ± 10) rpm. O movimento planetário na alta rotação é (125 ± 10) rpm e na baixa de (62 ± 5) rpm. Os insumos foram pesados em balança digital da empresa Marte modelo AS2000C com carga máxima 2000 g e sensibilidade de 0,01 g. Primeiramente foi adicionado o cimento e em seguida a água de amassamento e misturado na argamassadeira até a uniformização da pasta de cimento. Em seguida foi adicionando o plastificante diluído na água restante e na fase final foi adicionado o agregado miúdo e parte da água restante.

Para os traços contendo nanopartículas de OG e CNF a adição se deu após a colocação do plastificante. O tempo total das etapas foi de 15 minutos para a argamassa de referência e 20 minutos quando da adição das nanopartículas.

Os tempos de cada etapa foi definido em função da otimização das adições adotados em outros trabalhos que estão sendo desenvolvidos na Universidade São Judas com o uso de CNF e OG. As etapas, em termos de tempo e atividade, foram divididas em:

- 5 minutos para mistura inicial (cimento+água);
- 5 minutos para a homogeneização com o plastificante (pasta+aditivo);
- 5 minutos com a adição do agregado miúdo (pasta+aditivo+areia);
- 5 minutos com a adição da nanopartícula (pasta+aditivo+nanopartícula+areia).

Importante frisar que as nanoestruturas (OG e CNF), antes de serem adicionadas na argamassadeira, foram agitadas num *mixer*, da IKA modelo RW 20 com escala de rotação

ajustável de 60 – 200 rpm para viscosidade máxima 10 Pa, juntamente com a água de sobra com rotação 800 rpm durante 3 minutos e 1200 rpm por dois minutos e executada durante o processo descrito anteriormente.

Foram moldados dois tipos de corpo-de-prova, um para o ensaio mecânico com dimensões de 50x50x50 mm (Figura 4-6(a)) e outro para o ensaio elétrico com dimensões de 40x40x50 mm (Figura 4-6(b)). Para os ensaios mecânicos foram moldados três corpos-de-prova para cada traço. As diferentes medidas dos corpos-de-prova se devem por ter sido aproveitado os moldes de acrílico cedidos por outro trabalho, pois os blocos de metal não servem para a medida elétrica porque afetam a distribuição do campo elétrico aplicado à MC. Após a preparação das misturas, os moldes foram impregnados com óleo antiaderente para facilitar a desmoldagem no momento apropriado. Para os ensaios elétricos, os eletrodos confeccionados foram inseridos paralelamente as faces com as dimensões de 40x40 mm (Figura 4-6(b)). A argamassa produzida foi moldada nos corpos-de-prova onde foram separados por traço, conteúdo e idade.

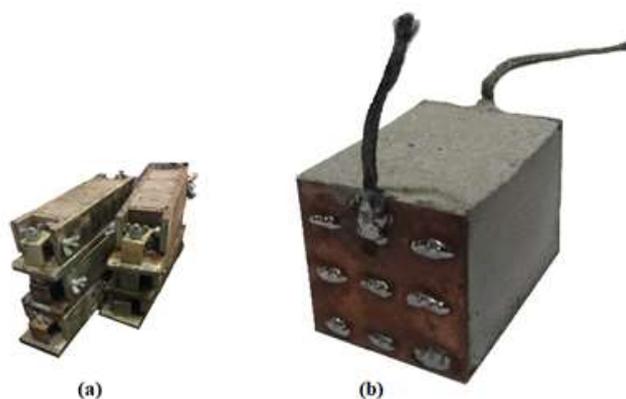


Figura 4-6- (a) Molde 50x50x50 mm (b) molde 40x40x50 mm.

O adensamento de todos os corpos-de-prova foi feito em 4 camadas de 30 golpes em cada camada segundo a norma ABNT NBR 7215 [165]. Foi realizado o acabamento superficial com espátula. A seguir os moldes cúbicos foram levados à câmara úmida onde foram mantidos por 24 horas. Após 24 horas, os corpos-de-prova cúbicos foram removidos dos moldes, identificados e deixados em cura submersa conforme preconiza a norma ABNT NBR 9479:2006 [166]. 24 horas antes das datas programadas para os ensaios mecânicos, eles foram retirados da cura submersa e colocados na estufa para secagem, durante 24 horas antes do ensaio mecânico programado para as idades 3, 7 e 28 dias. Os corpos-de-prova com 40x40x50 mm foram submetidos ao teste elétrico de EICA nas idades de 0, 1, 2, 3, 7, 13, 28 e 48 dias.

4.5 Métodos de ensaio

4.5.1 Elétrico

Neste trabalho o método escolhido para a análise da impedância foi a espectrometria por varredura de frequência, executado pela placa *Evaluation Board* modelo EVAL-AD5933EBZ adquirida junto a empresa *Analog Devices* Figura 4-7.

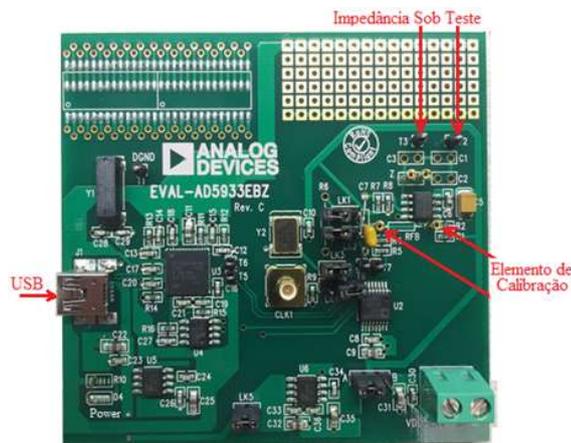


Figura 4-7- Placa de EICA. (Fonte [167])

As principais características da placa do espectroscópio são descritas a seguir:

- (a) Ajuste para frequências na faixa de 1 kHz – 1 MHz.
- (b) Intervalo entre medidas ajustável.
- (c) Escalas de tensão com valores 2 Volts pico-a-pico (V_{pp}), 1 V_{pp} , 0,4 V_{pp} e 0,2 V_{pp} .
- (d) Calibração ajustável (resistivo, capacitivo ou misto).
- (e) *Clock* opcional interno/externo.
- (f) Calibração do fator de ganho.
- (g) Interface gráfica com diagrama de Bode (ganho x frequência e fase x frequência).
- (h) Fornece os dados em planilha de Excel.
- (i) Comunicação com computador via USB.

(j) Software de comunicação placa/computador.

Para obtenção dos espectros de EICA foram realizadas medidas num intervalo de frequência gerada pela placa de 30 kHz a 0,93 MHz. A Figura 4-8 mostra a conexão em blocos, interface, computador e placa.

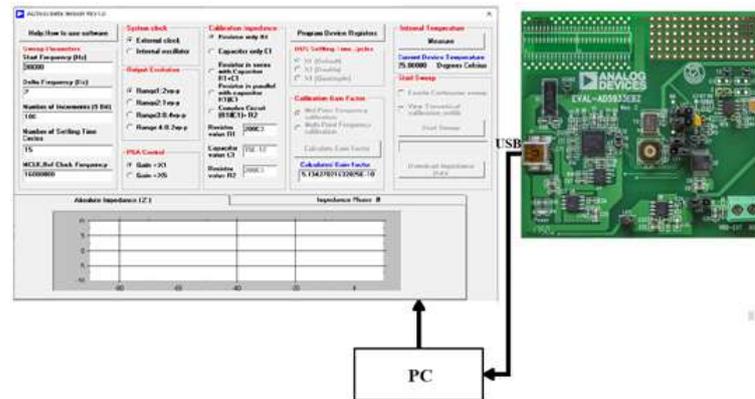


Figura 4-8- Conexão funcional da placa *Analog Devices* [167].

A relação entre o parâmetro detectado pela EICA, R_I (diâmetro do AAF) e a estrutura porosa de sistemas cimentícios tem sido comprovada por diversos pesquisadores [2-4,126]. A expressão relevante desenvolvida nos estudos é que R_I é dada pela Equação 2.21:

$$R_1 = \frac{K_3}{Pr_o}$$

A Equação acima indica que os principais fatores que influenciam no valor de R_I , a uma concentração iônica constante, são a porosidade e o tamanho médio dos poros.

4.5.2 Mecânico

Para o ensaio da determinação de resistência à compressão axial simples foi utilizada a prensa Kratos, com servo atuador com capacidade de 20 kN e uma velocidade de atuação de 500 N/s. A Figura 4-9 mostra o ensaio. A resistência à compressão (f_c) dos cubos é calculada pela seguinte equação:

$$f_c = \frac{F_C}{2500} \quad (4.1)$$

onde f_c é a resistência à compressão em megapascal e F_C é a carga máxima aplicada em Newton.



Figura 4-9- Ensaio de compressão axial simples com corpos-de-prova cúbicos.

4.5.3 Ultrassom

O equipamento de ultrassom utilizado foi o modelo Pundit Lab da empresa PROCEQ. Como pode ser observado na Figura 4-10, o equipamento de medição é composto por dois transdutores de 54 kHz um emissor e outro receptor. Pulsos de ondas longitudinais são gerados e recebidos pelos transdutores acoplados às extremidades do corpo-de-prova. O aparelho de leitura fornece o tempo que a onda leva em sua travessia. Com o tempo lido e o comprimento do corpo-de-prova, calcula-se a velocidade de propagação da onda.

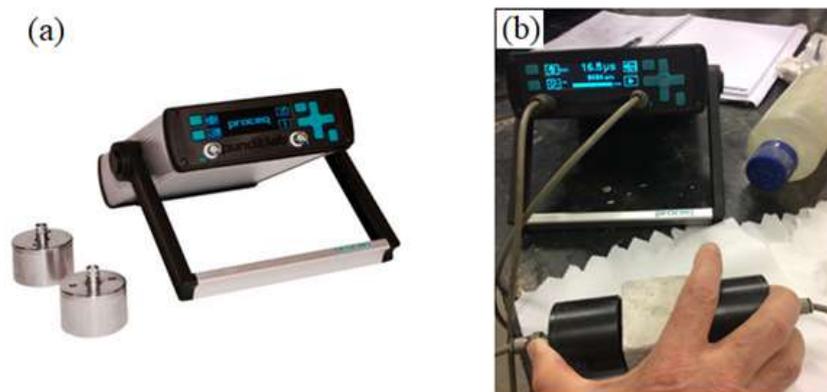


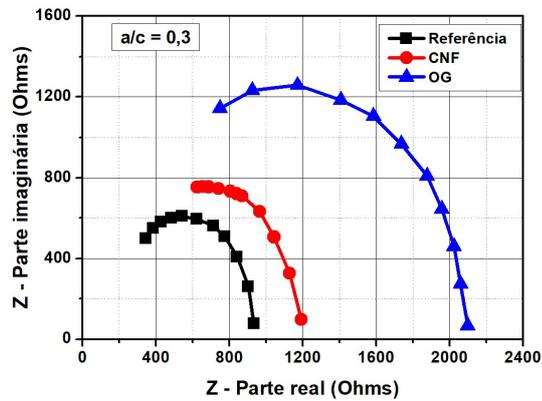
Figura 4-10- (a) Equipamento de ultrassom e (b) medida de tempo de trânsito.

Para o acoplamento entre os transdutores e o corpo-de-prova foi utilizado um gel e antes das medidas foi feita a calibração com um corpo-de-prova que acompanha o equipamento. Todas as medidas foram feitas segurando os transdutores nas faces opostas dos corpos-de-prova e afastados de qualquer material que pudesse interferir nos resultados.

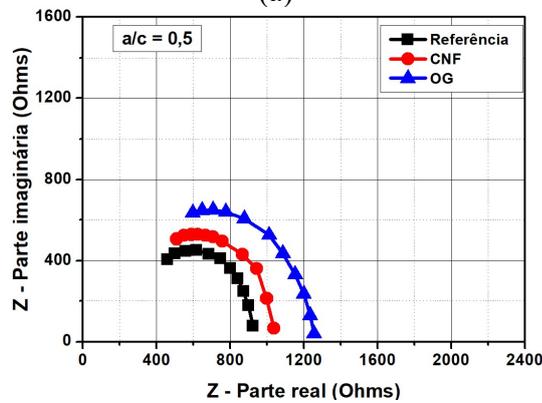
5 Resultados e Discussões

5.1 Determinação do diâmetro do semicírculo de alta frequência - R_I

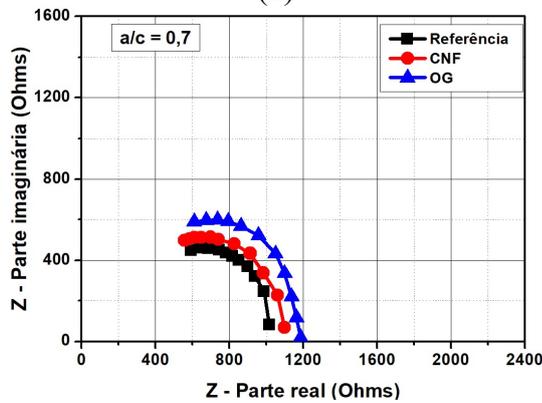
A Figura 5-1 apresenta os espectros de EICA para as argamassas com a/c de 0,3; 0,5 e 0,7, obtidos no zero dia. Os valores da resistência elétrica R_I são extraídos dos espectros. Na Tabela 5.1 estão os valores determinados.



(a)



(b)



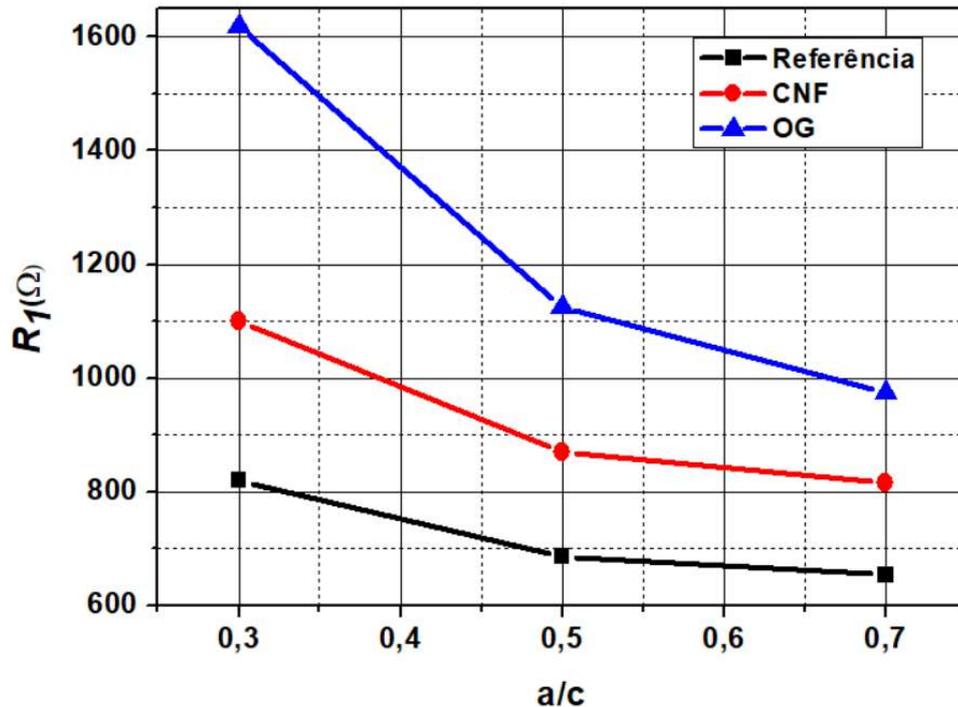
(c)

Figura 5-1- Espectro de EICA para as argamassas com a/c igual a (a) 0,3; (b) 0,5 e (c) 0,7.

Tabela 5.1 – Diâmetro do arco alta frequência para as argamassas.

	R_I - Diâmetro do arco de alta frequência (Ω)			
	a/c	0,3	0,5	0,7
Argamassa	Referência	820	686	654
	CNF	1100	870	816
	OG	1619	1125	975

A Figura 5-2 mostra que o valor de R_I é dependente da relação a/c e das adições. Como esperado, uma maior relação a/c produz uma matriz cimentícia mais porosa. Cabe destacar que a adição dos nanomateriais influencia na porosidade das matrizes.

Figura 5-2- Comportamento de R_I em função da relação a/c para as diferentes argamassas.

Se compararmos com outro estudo [3], ao utilizar sílica ativa em diferentes porcentuais, encontramos arcos para R_I com variações entre a pasta referência utilizada e com concentração de 15% de sílica ativa. A variação de resistência entre referência e com adição, nas primeiras horas, é de 250 Ω para 750 Ω , respectivamente. Estes fenômenos são atribuídos ao efeito de densificação da sílica ativa [3] e que também pode ser transferido aos resultados neste estudo. Os resultados experimentais mostrados na Tabela 5.1 indicam, nas primeiras idades, um valor

de R_l para a referência de 867 Ω , 1500 Ω para a CNF e 1690 Ω para o OG. Os valores maiores que os encontrados no estudo [3] podem ser justificados pelo uso de agregado miúdo (areia), com seu efeito já comentado na Seção 2.2.

Outro aspecto relevante é que a porosidade diminui consideravelmente com o tempo de hidratação. Como resultado, a resistência R_l aumenta significativamente com o grau de hidratação. A Figura 5-3 mostra a evolução da impedância para a argamassa com CNF nos três primeiros dias de hidratação. Na Tabela 5.2 estão os valores de R_l extraídos da Figura 5-3.

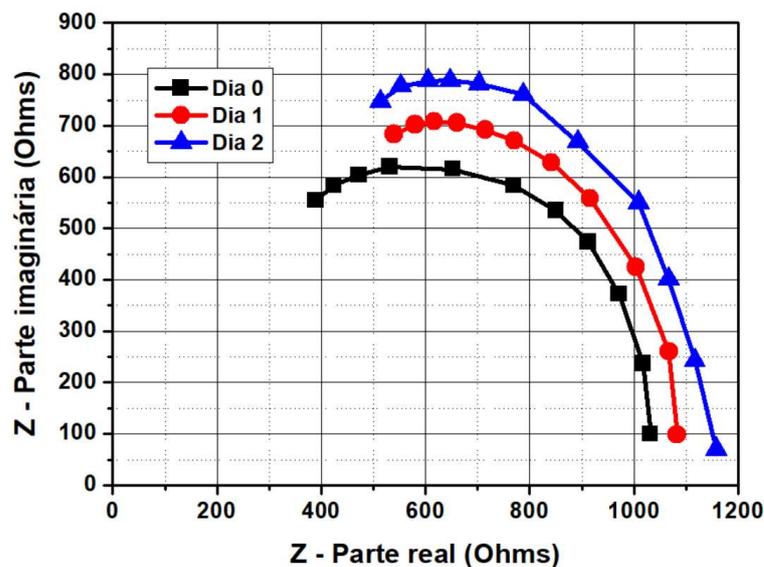


Figura 5-3- Espectro de EICA para a argamassa com CNF e com a/c igual a 0,5.

Tabela 5.2 -Evolução do arco R_l nos três primeiros dias.

Argamassa com CNF e $a/c = 0,5$	
Dias	R_l - Diâmetro do arco de alta frequência (Ω)
0	880
1	920
2	970

O efeito da CNF ($a/c = 0,5$), visto na Figura 5-3, está ligado pela dependência de R_l com o tempo de hidratação. Nota-se que R_l muda de 880 Ω ao zero dia para 920 Ω no primeiro dia e 970 Ω no segundo dia. É evidente que a utilização de outros métodos para caracterizar a MC, de baixa porosidade, está associada a um grau de dificuldade experimental (intrusão de mercúrio em pequeníssimos poros), então, a técnica EICA pode parecer superar essa situação, pois o campo elétrico pode atingir a estrutura por inteiro numa avaliação de porosidade e AAF.

5.2 Influência do tempo de hidratação no semicírculo de alta frequência $-R_1$

As medidas de EICA em função do tempo de hidratação estão apresentadas na Figura 5-4 para as argamassas de referência.

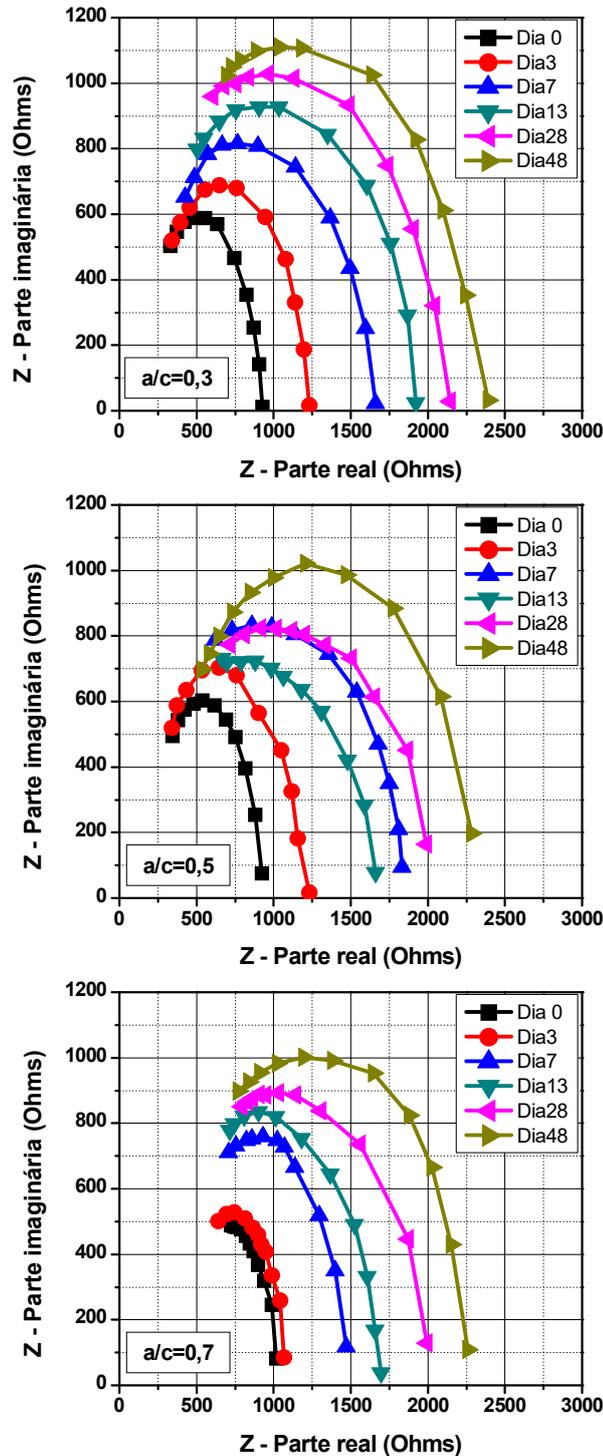


Figura 5-4- Espectro de EICA para as argamassas de referência.

Os valores dos arcos de R_l obtidos dos gráficos da Figura 5-4 estão apresentados na Tabela 5.3. Observa-se que com o tempo de hidratação há um aumento de R_l em todas os casos.

Tabela 5.3 – Valores de R_l extraídos para as argamassas de referência.

R_l - Diâmetro do arco de alta frequência (Ω)			
Dias	a/c = 0,3	a/c = 0,5	a/c = 0,7
0	820	686	654
3	1100	1094	738
7	1567	1563	1167
13	1900	1906	1357
28	2333	2125	1690
48	2700	2250	1929

Comparando com outros trabalhos [11], a resistência elétrica do arco R_l também aumenta e isto pode ser observado nas argamassas e comparado com estudos de Xie *et al* [11]. Mesmo em traços e adições diferentes pode-se notar a variação do arco da EICA para diferentes tempos de hidratação. A Figura 5-5 mostra o comportamento de R_l em função do tempo de hidratação para as argamassas de referência.

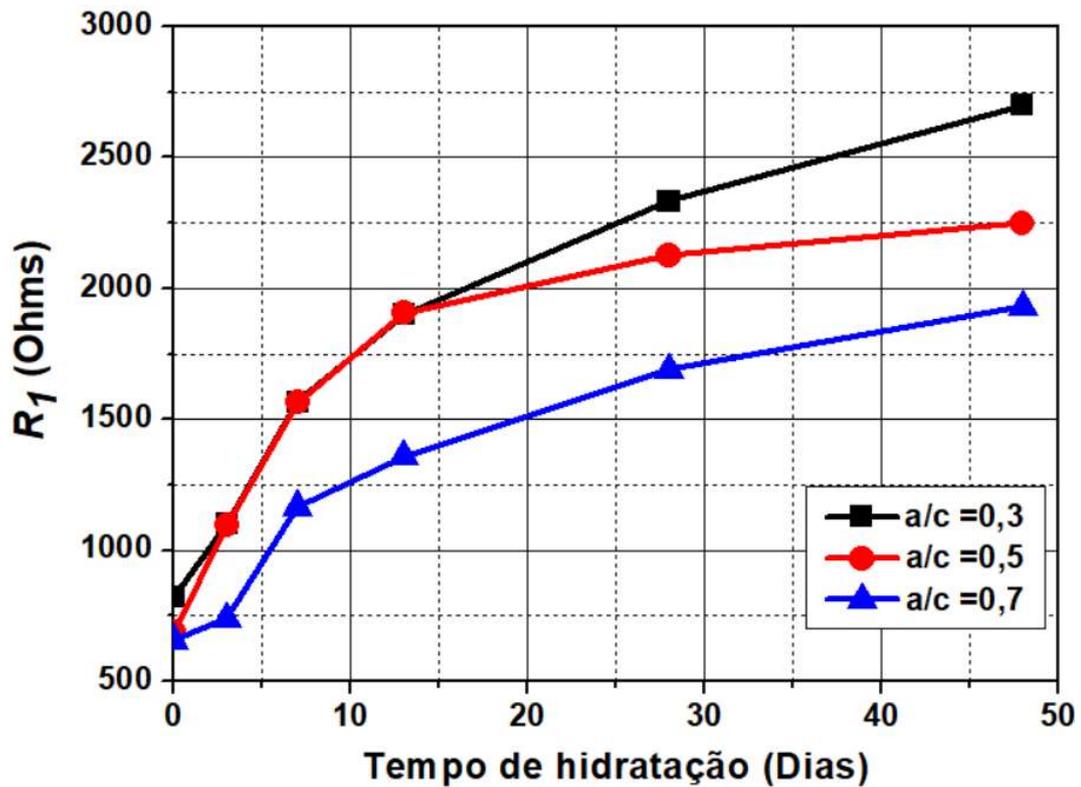


Figura 5-5- R_l em função do tempo de hidratação para as argamassas de referência.

Inicialmente é necessário destacar que a referência usada neste trabalho foi argamassa, portanto, a resistência deve resultar num arco maior devido ao uso de um material com alta resistividade (areia). É o que pode ser observado, pois o arco encontrado nos estudos de Xie *et al.* [11] tem valor $R_I = 14 \Omega$ aos 6 dias, enquanto o realizado neste trabalho tem valor aproximado de $R_I = 1563 \Omega$ (traço com a/c igual a 0,5 aos 7 dias).

A Figura 5-6 e a Tabela 5.4 mostram os espectros de EICA e o valores de R_I extraídos, respectivamente, para as argamassas com CNF.

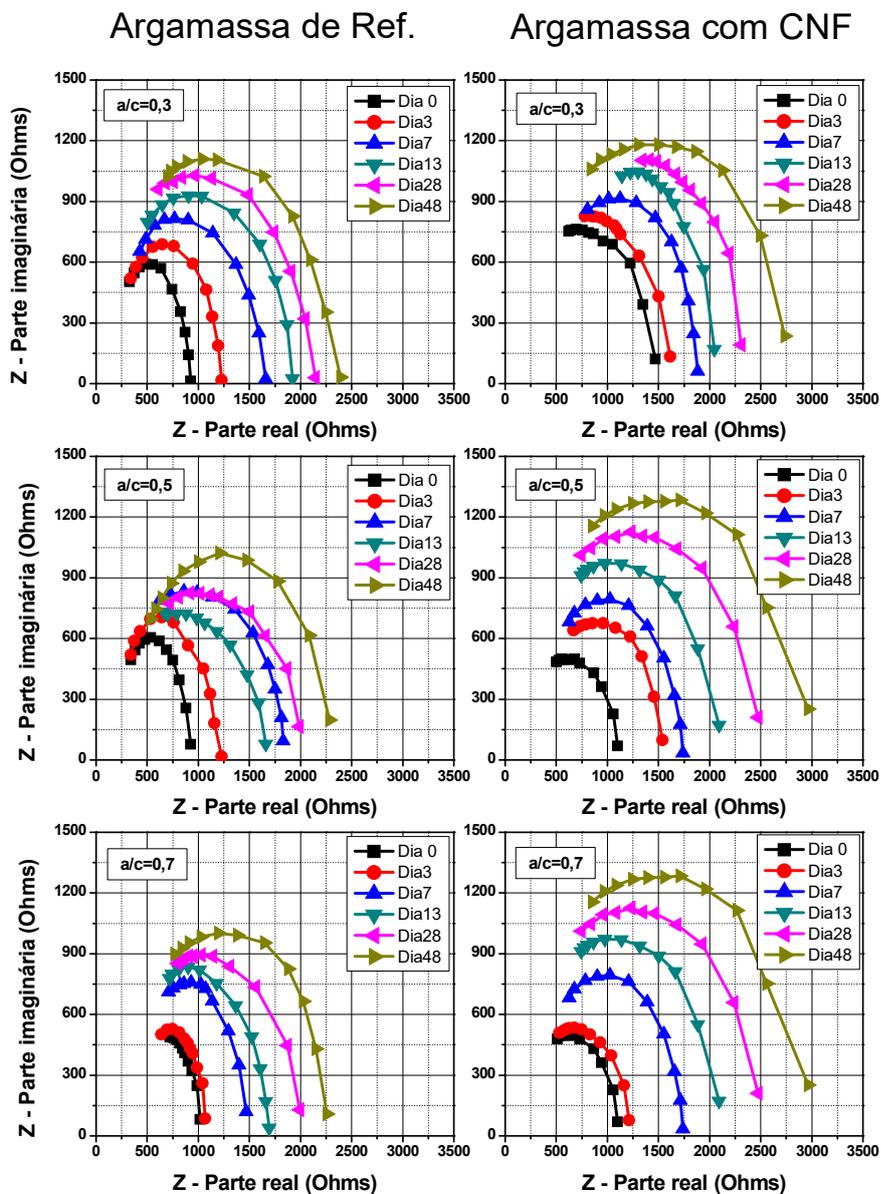


Figura 5-6- Espectro de EICA para as argamassas de referência e com CNF.

Tabela 5.4 – Valores de R_I extraídos para as argamassas com CNF.

R_I - Diâmetro do arco de alta frequência (Ω)			
Dias	a/c = 0,3	a/c = 0,5	a/c = 0,7
0	1500	1000	870
3	1675	1432	978
7	1975	1614	1435
13	2150	2000	1848
28	2500	2386	2196
48	2975	2773	2717

Na Figura 5-7 e na Tabela 5.5 estão apresentados os espectros de EICA e o valores de R_I extraídos, respectivamente, para as argamassas com OG.

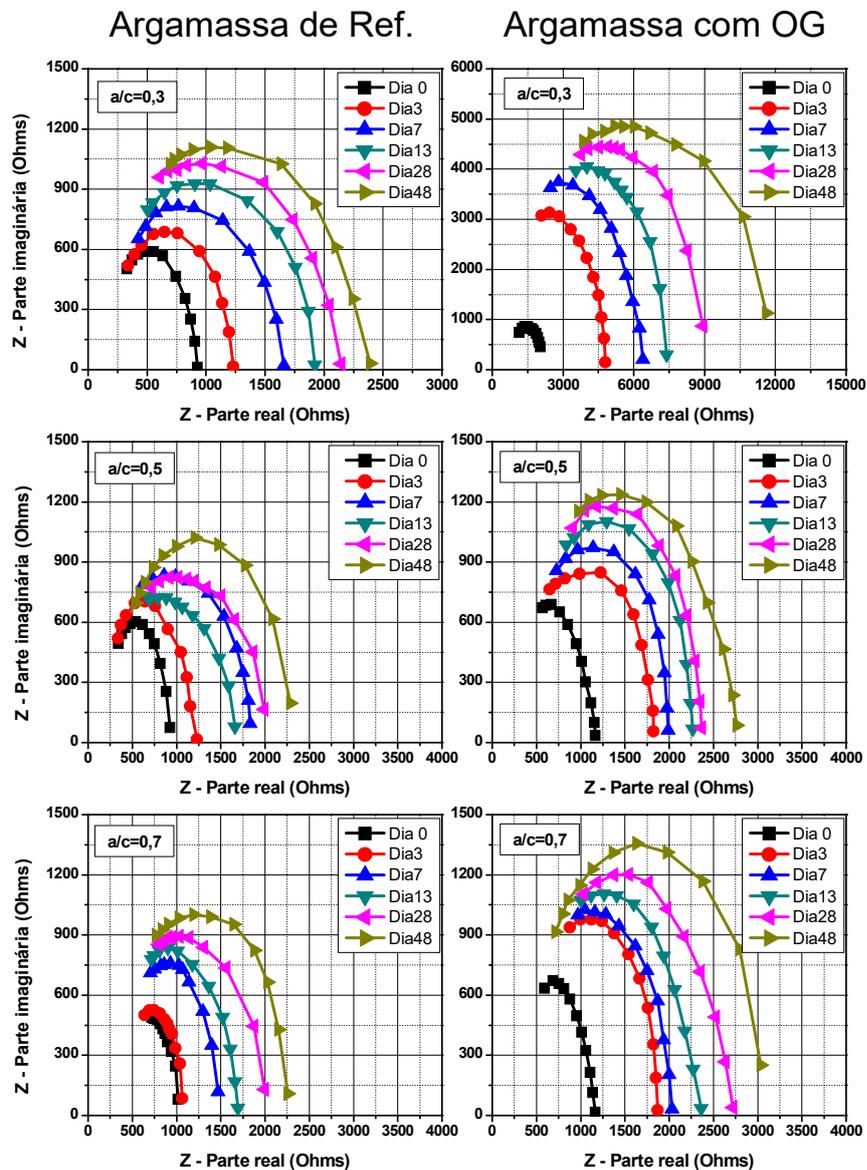


Figura 5-7- Espectro de EICA para as argamassas de referência e com OG.

Tabela 5.5 – Valores de R_l extraídos para as argamassas com OG.

R_l - Diâmetro do arco de alta frequência (Ω)			
Dias	a/c = 0,3	a/c = 0,5	a/c = 0,7
0	1619	1125	975
3	4286	1975	1625
7	5905	2050	1775
13	7048	2325	2100
28	8571	2475	2450
48	11810	2875	2850

É importante observar na Figura 5-7 que há uma diferença de escala para a argamassa com OG com a/c igual a 0,3. A fim de evidenciar tal diferença, a Figura 5-8 mostra ambas as argamassas de referência e com OG num mesmo gráfico.

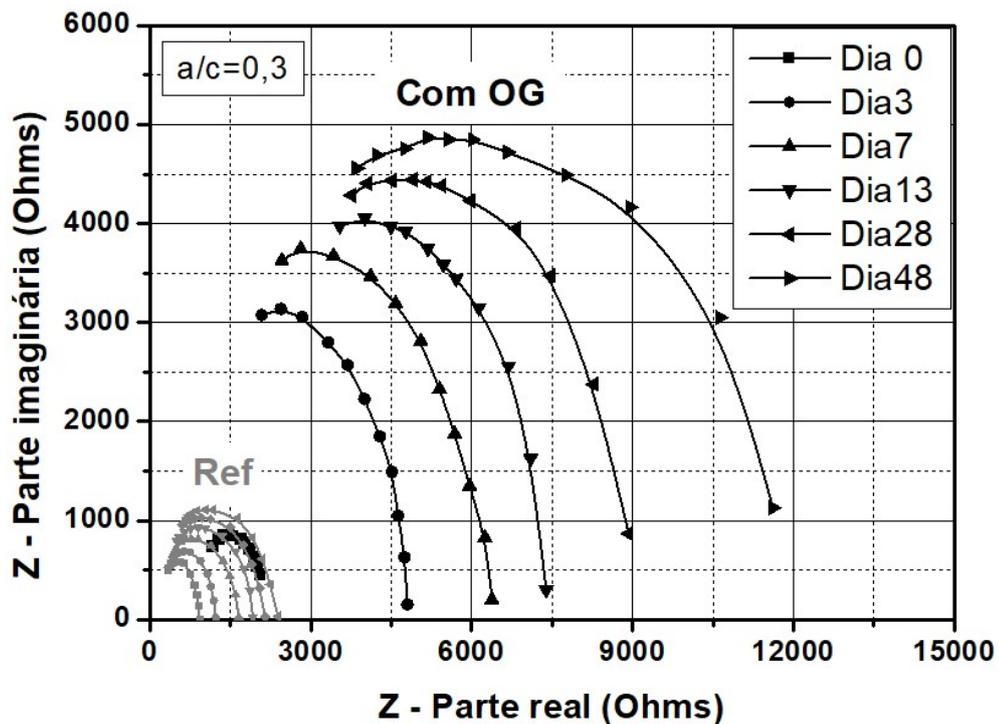


Figura 5-8- Comparação entre os espectros de EICA da argamassa de referência e com OG, para uma relação a/c igual a 0,3.

Como já dito anteriormente, a resistência elétrica de materiais cimentícios é governada pela estrutura dos poros, química da solução porosa, mobilidade iônica e o agregado miúdo utilizado [36,53]. A microestrutura melhorada como resultado do aumento da hidratação e conteúdo de água, pode ser sugerida como um fator que contribui para o aumento da

resistividade elétrica das misturas com o CNF em comparação com a mistura de controle. Além disso, a presença de CNF com carga superficial negativa poderia aumentar a ligação de cátions na solução porosa, diminuindo sua mobilidade. Como consequência, ocorre o aumento na resistividade elétrica [155]. Em seus estudos, Flores *et al.* [155], comprovaram a evolução da resistência elétrica com a adição de CNF (0,4% e 0,8% em massa de cimento), e observou que o arco da EICA com CNF não altera significativamente as propriedades da impedância da pasta de cimento ($a/c = 0,4$). O resultado mais significativo fica em função da adição de OG que aumentou o valor do arco R_l , principalmente com traço com a/c igual a 0,3, comprovando a influência positiva na porosidade (redução) da matriz.

A Figura 5-9 mostra o comportamento de R_l em função do tempo de hidratação para as argamassas com CNF e OG.

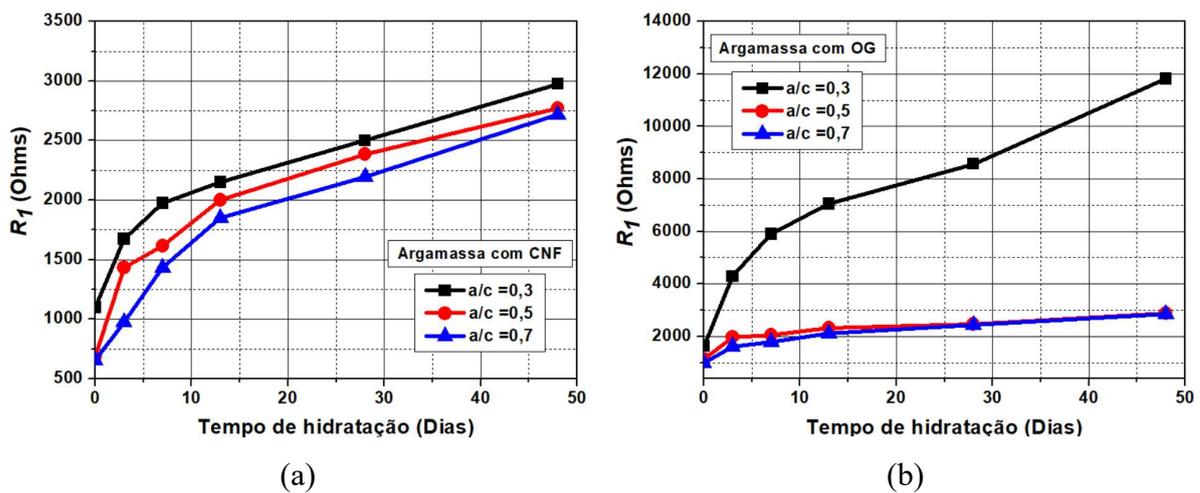


Figura 5-9- R_l em função do tempo de hidratação para as argamassas com (a) CNF e com (b) OG.

5.3 Atuação da hidratação e adições no deslocamento do arco do semicírculo de alta frequência

Nesta seção é apresentado um estudo da influência do tempo de hidratação no deslocamento do arco do semicírculo de alta frequência. A Equação 2.49, apresentada anteriormente, destaca a correlação entre o ângulo de deslocamento (α) com a constante (B) e a capacitância da camada dupla (C_l). Portanto, α é invariável para um determinado ensaio de EICA num certo tempo. O significado disto é que a frequência do ensaio é irrelevante para o

resultado do ângulo de deslocamento. A Tabela 5.6 resume os valores de α , R_0 , R_t , R'_t , ρ , θ e o tempo de hidratação. As grandezas descritas estão relacionadas com a Figura 2-29 e Figura 2-30. Os valores de θ e ρ foram obtidos para a frequência de 390 kHz e para R'_t lido no arco de circunferência ($R_l = R_t$).

Tabela 5.6 – Ângulo de deslocamento em função do tempo de hidratação.

Argamassa	$tg(\alpha)$	$R_0(\Omega)$	$R'_t(\Omega)$	$R_t(\Omega)$	$\rho(\Omega)$	θ (°)	α (°)	(Dias)
Referência	-0,61	175,00	830	655	758,26	40,0	-31,35	0
Referência	-0,39	125,00	1.510	1.385	1.480,4	26,2	-21,25	18
Referência	-0,32	400,00	1.980	1.580	1.563,6	36,9	-17,57	39
CNF	-0,24	170,00	960	790	774,6	30,9	-13,44	0
CNF	-0,15	150,00	1.810	1.660	1.534,4	32,2	-8,31	18
CNF	-0,09	100,00	2.240	2.140	1.960,2	29,2	-5,07	38
OG	-0,08	50,00	2.070	2.020	1.944,4	21,3	-4,85	0
OG	-0,07	20,00	6.710	6.690	6.073,3	28,9	-3,87	18
OG	-0,04	320,00	9.220	8.900	8.011,9	28,2	-2,29	38

O gráfico do ângulo de deslocamento do arco de alta frequência versus tempo de hidratação é apresentado na Figura 5-10. O ângulo de deslocamento diminui rapidamente no período inicial (0 - 17 dias) e atinge um ângulo relativamente constante de (17 - 40 dias) comparado com a referência. A argamassa de referência tem um ângulo de depressão maior que os demais. Este ângulo de deslocamento pode estar relacionado à distribuição do tamanho dos poros. Aqueles com CNF e OG devem ter uma faixa mais estreita de tamanhos de poros.

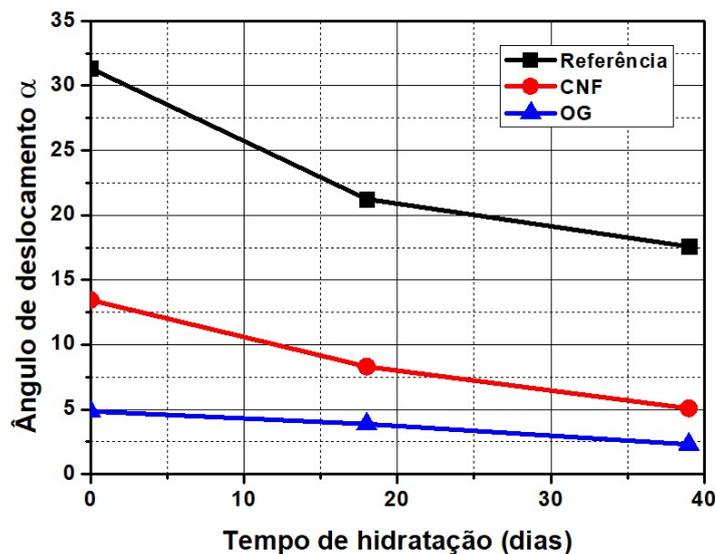


Figura 5-10- Ângulo (α) ou de deslocamento das argamassas produzidas com $a/c = 0,3$.

Outros trabalhos mostram que esta conclusão é bastante real, visto que os resultados mostrados por eles têm as mesmas conclusões, apesar da escala de tempo ser diferente bem como os valores dos ângulos de deslocamento [3].

5.4 Comparação entre os valores de R_I e os valores de resistência à compressão

Os valores dos ensaios de resistência à compressão das argamassas de referência, com CNF e com OG, estão apresentados na Tabela 5.7, juntamente com os valores de R_I obtidos dos resultados do EICA. Os valores das resistências à compressão são apresentados através da média dos três corpos-de-prova confeccionadas para cada um dos traços, seguidos do desvio padrão. Os ensaios de resistência à compressão foram obtidos aos 3, 7 e 28 dias. A Figura 5-11 apresenta o gráfico dos valores de resistência à compressão em função do tempo de hidratação.

Tabela 5.7- Dados da resistência à compressão f_c e das resistências elétricas R_I das argamassas.

	a/c	Argamassa de Referência		Argamassa com CNF		Argamassa com OG	
		f_c (MPa)	R_I (Ω)	f_c (MPa)	R_I (Ω)	f_c (MPa)	R_I (Ω)
3 Dias	0,3	(33,8±2,6)	1100	(38,9±4,5)	1675	(44,4±1,5)	4286
	0,5	(25,7±3,7)	1094	(37,5±3,6)	1432	(34,0±2,5)	1975
	0,7	(21,2±2,9)	738	(21,8±1,4)	978	(21,9±0,9)	1625
7 Dias	0,3	(43,7±1,7)	1567	(47,9±4,2)	1975	(47,5±3,0)	5905
	0,5	(29,9±0,6)	1563	(37,8±3,4)	1614	(35,6±2,8)	2050
	0,7	(23,4±3,3)	1167	(25,3±2,3)	1435	(23,9±0,2)	1775
28 Dias	0,3	(49,7±4,5)	2333	(49,7±0,8)	2500	(56,8±2,5)	8571
	0,5	(34,6±3,5)	2125	(41,0±0,9)	2386	(39,4±0,2)	2475
	0,7	(27,4±3,7)	1690	(25,8±2,5)	2196	(29,1±1,9)	2450

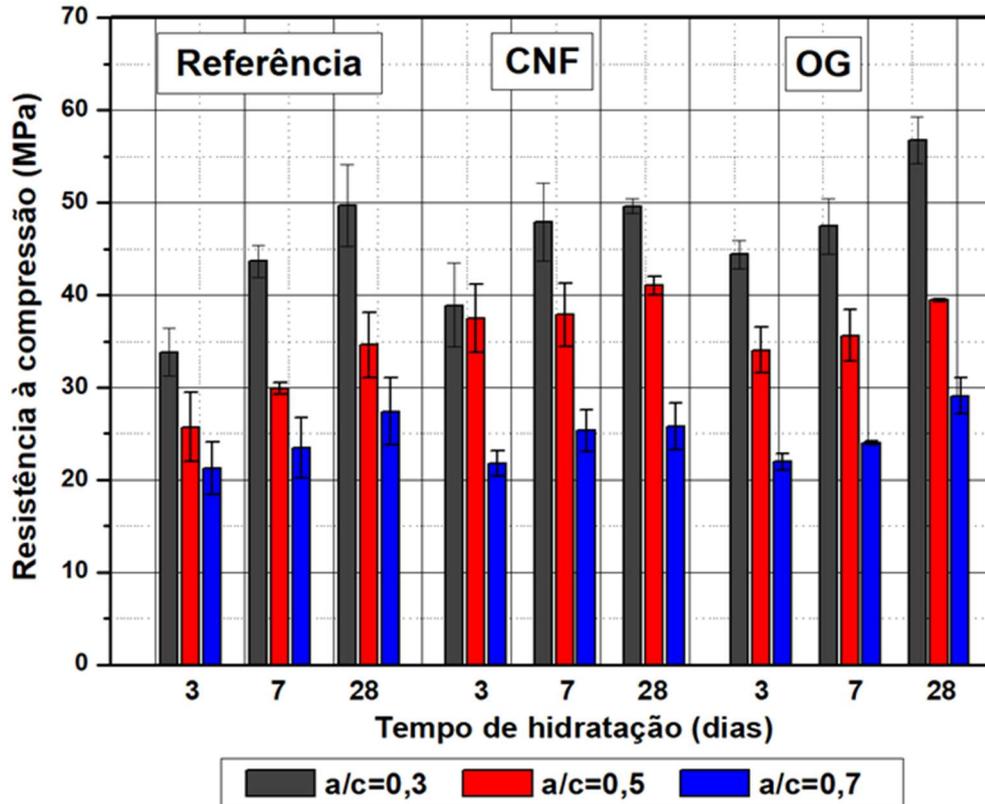


Figura 5-11- Valores de resistência à compressão dos corpos-de-prova em função do tempo de hidratação para as argamassas de referência, com CNF e com OG.

Com os resultados obtidos observa-se que o comportamento da resistência à compressão está ligado basicamente ao traço da mistura, ou seja, quanto maior a quantidade de água na MC menor é a resistência à compressão e isto está ligado ao fato de se produzir mais poros com uma massa maior de água.

Contudo, analisando os efeitos das medidas de EICA, podemos observar que apesar de termos adições, os efeitos foram diferentes entre elas, pois, o aumento da impedância foi muito maior na adição do OG comparado com a CNF. O maior aumento de compressão se deu na adição 0,12% de OG com traço 0,3 com valor 67,88%, enquanto a maior variação na CNF foi de 59,58% com traço 0,5. Valores estes tomados com relação à referência ao terceiro dia no respectivo traço.

Com relação ao CNF pode-se observar que outras pesquisas foram nesta mesma direção, apesar de usar um traço fixo e variando-se o percentual da adição. Uma pesquisa com características semelhantes [168], foi adotado um traço 0,26 e a pasta de cimento com várias proporções entre cimento e CNF (0,01%, 0,05%, 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,5%). A CNF foi diluída

em 1,5% e foram obtidos resultados de 14 MPa (1 dia), 24 MPa (7 dias) e 31 MPa (28 dias). Os resultados neste trabalho foram 36,94 MPa (3 dias), 44,01 MPa (7 dias) e 45,35 MPa (28 dias).

Algumas considerações podem ser feitas na relação resultados e seus efeitos, pois, se compararmos com a referência pode-se observar que a presença de CNF promove a hidratação precoce do cimento e isto pode significar uma maior produção de gel de portlandita, etringita e C-S-H, e este é um dos principais produtos de hidratação e que controla as propriedades mecânicas do cimento, uma quantidade de C-S-H é provavelmente o responsável pelo aumento de resistência à compressão observados.

Quatro possíveis razões foram propostas para a melhoria nas propriedades mecânicas com a adição de CNF no cimento [168-171]. Primeiro, como resultado de seu caráter hidrofílico, a hidratação do cimento é acelerada e maiores volumes de produtos hidratação são formados. Segundo, a área superficial específica alta da CNF melhora a interface nanofibras-matriz, o que garante a melhoria da transferência de tensão entre a matriz e as nanofibrilas. Terceiro, a alta relação superfície/volume da CNF promove a nucleação das fases do cimento, fornecendo excelente reatividade química para promover a hidratação do cimento. Finalmente, a aplicação do método de oxidação, como pré-tratamento químico para modificar a superfície da celulose nativa, também contribuiu para o aumento da força: a CNF apresenta algumas desvantagens, associadas às suas propriedades físicas intrínsecas. Uma delas, o alto número de grupos hidroxila, o que leva a fortes interações de hidrogênio entre duas nanofibrilas. A modificação química da superfície do CNF é a solução mais viável para reduzir as interações dos grupos hidroxila trazendo mais facilmente o grupo carboxílico facilitando assim a interação.

Analisando o OG, trabalhos experimentais [111,129,135] estudaram a relação à compressão, dosagem de OG e porosidade. Num dos experimentos [135] a pasta de cimento foi preparada misturando cimento, água, superplastificante (SP) e OG. A relação a/c foi estabelecida em 0,3, sendo montado também uma amostra referência sem o OG. A dosagem do SP foi de 0,2% e a dosagem das nanopartículas OG foi variada de 0,01 a 0,06 com intervalo de um centésimo. As dosagens de SP e OG foram calculadas em peso de cimento. O OG utilizado tinha três tamanhos diferentes (27,6 nm x 430 nm, 9,5 nm x 180 nm e 3,1 nm x 72 nm). Na hidratação de 28 dias, os dados de compressão variaram de 59,31 MPa – 76,83 MPa correspondendo à referência e OG 0,06% respectivamente. A seguir foram mudadas as dimensões do OG para 9,5 nm x 180 nm com resultados de 59,31 MPa – 79,86 MPa e para 3 nm x 72 nm a escala foi 59,31 MPa – 81,95 MPa.

Para uma segunda exposição de resultados [172] foram preparadas argamassas com 450g de cimento, 1350 g areia média, 165 g de água ($a/c = 0,36$), 0,9 g de SP (dosagem por massa de cimento) e OG com dosagens de 0,01 a 0,05 com intervalos de um centésimo. Foram produzidos CP com e sem OG e os resultados da taxa de compressão foram coletados ao terceiro dia (3 dias) com valores 36,74 MPa para a referência e 58,45 MPa para OG com 0,05% e para o vigésimo oitavo dia (28 dias) 59,31 MPa para a referência e 87,69 MPa.

A terceira análise de dados [173] tem como preparação uma pasta de cimento com a/c de 0,5, 0,03% de OG em relação a massa de cimento e resultou em 22 MPa e 33 MPa, 28 MPa e 48 MPa, 43 MPa e 62MPa aos 3, 7 e 28 dias respectivamente na ordem referência e OG 0,03%.

Pode-se comparar, por maior proximidade de materiais e traço utilizados, a terceira análise correspondente ao parágrafo anterior, com os dados obtidos no desenvolvimento deste trabalho e, relatados a seguir: 25,69 MPa e 34,02 MPa, 29,87 MPa e 35,63 MPa, 34,61 MPa e 39,45 MPa aos 3, 7 e 28 dias respectivamente na ordem referência e OG 0,12%.

Geralmente materiais compósitos de cimento, são materiais de alta porosidade. A estrutura do poro tem um impacto significativo nas propriedades mecânicas nestes materiais. A adição de OG nos compósitos de cimento reagem formando cristais em diferentes formas com arranjos regulares e distribuição uniforme [135].

A estrutura das pastas de cimento estudadas anteriormente misturadas com OG resultaram em efeitos importantes na estrutura da MC e indicam que as dosagens de OG podem reduzir a área total do poro e seu diâmetro médio. Evidente que os efeitos da excessiva dosagem também possam comprometer o desempenho e acarretando um efeito contrário no teste de compressão. O uso de OG, segundo estudos [172] podem reduzir o número de poros maiores (>100 nm) e aumentar rapidamente o de menores (<100 nm).

É importante observar nos resultados deste trabalho a relação existente entre a resistência à compressão e o valor do arco R_I . A Figura 5-12 mostra que o aumento do valor de R_I produz um aumento do valor da resistência à compressão. A relação entre essas grandezas é dependente da relação a/c e das adições.

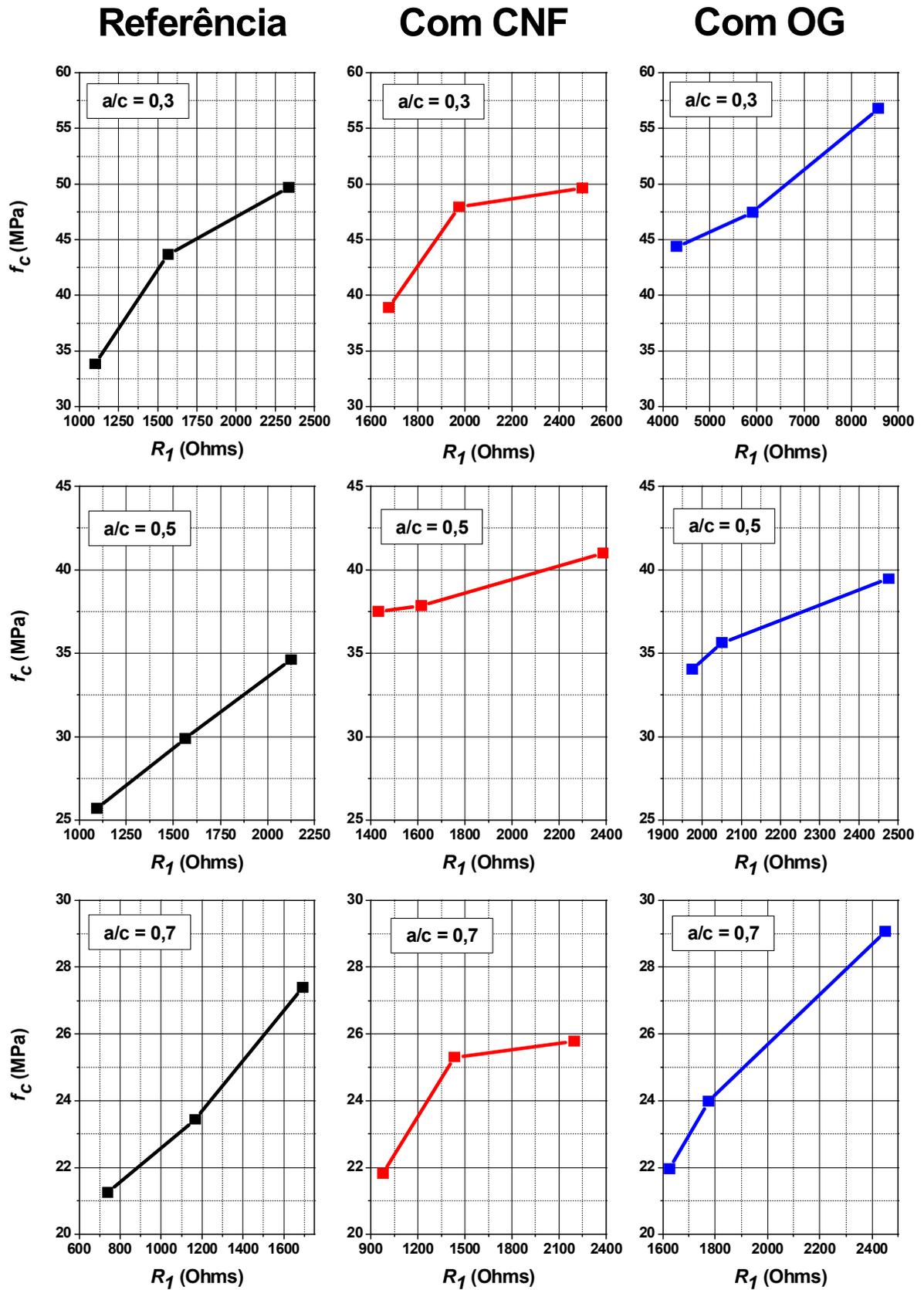


Figura 5-12- Comportamento de f_c em função de R_1 para as diferentes argamassas.

5.5 Velocidade de propagação de onda ultrassônica

Os valores das velocidades de propagação das argamassas de referência, com CNF e com OG, estão apresentados na Tabela 5.8, juntamente com os valores de R_I obtidos dos resultados do EICA. A Figura 5-13 mostra que a velocidade do US é dependente da relação a/c, e menor quando esta relação aumenta. Isto também foi comprovado por Ye *et al.* [176]. Os níveis de velocidade são os mesmos encontrados por este trabalho e, as velocidades do pulso geralmente não são influenciadas pelo comprimento do caminho, desde que não seja excessivamente pequeno [174-176]; nesse caso, a natureza heterogênea da matriz pode se tornar importante.

Tabela 5.8-Dados da velocidade de ultrassom V_u e das resistências elétricas R_I das argamassas.

	a/c	Argamassa de Referência		Argamassa com CNF		Argamassa com OG	
		V_u (km/s)	R_I (Ω)	V_u (km/s)	R_I (Ω)	V_u (km/s)	R_I (Ω)
3 Dias	0,3	(3,91±0,15)	1100	(3,88±0,10)	1675	(4,03±0,09)	4286
	0,5	(3,16±0,10)	1094	(3,21±0,20)	1432	(3,45±0,10)	1975
	0,7	(2,89±0,18)	738	(3,05±0,10)	978	(2,89±0,10)	1625
7 Dias	0,3	(4,07±0,12)	1567	(4,00±0,05)	1975	(4,20±0,03)	5905
	0,5	(3,40±0,10)	1563	(3,79±0,05)	1614	(3,73±0,01)	2050
	0,7	(3,60±0,09)	1167	(3,14±0,04)	1435	(3,25±0,07)	1775
28 Dias	0,3	(4,07±0,10)	2333	(4,03±0,02)	2500	(4,24±0,05)	8571
	0,5	(3,40±0,05)	2125	(3,79±0,03)	2386	(3,73±0,06)	2475
	0,7	(3,60±0,08)	1690	(3,18±0,05)	2196	(3,25±0,04)	2450

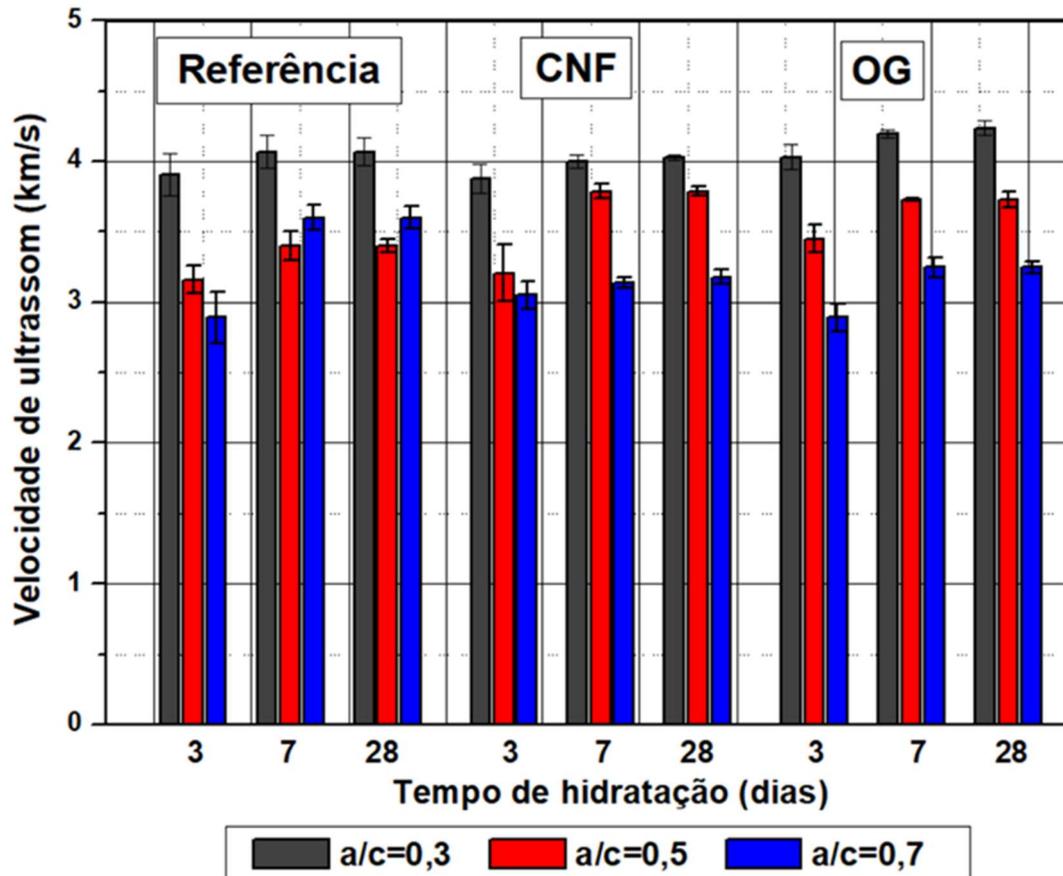


Figura 5-13- Velocidade de ultrassom dos corpos-de-prova em função do tempo de hidratação para as argamassas de referência, com CNF e com OG.

A Figura 5-14 mostra o comportamento da velocidade de propagação ultrassônica em função dos valores R_I . Observa-se que a velocidade de propagação aumenta nas primeiras idades e, com o tempo de hidratação, a velocidade tende a permanecer constante. Já a resistência R_I aumenta ao longo tempo de hidratação. Isso pode indicar que a técnica de EIAC é mais sensível para detectar não só a porosidade, mas também outras propriedades intrínsecas da matriz, como a sua constituição química.

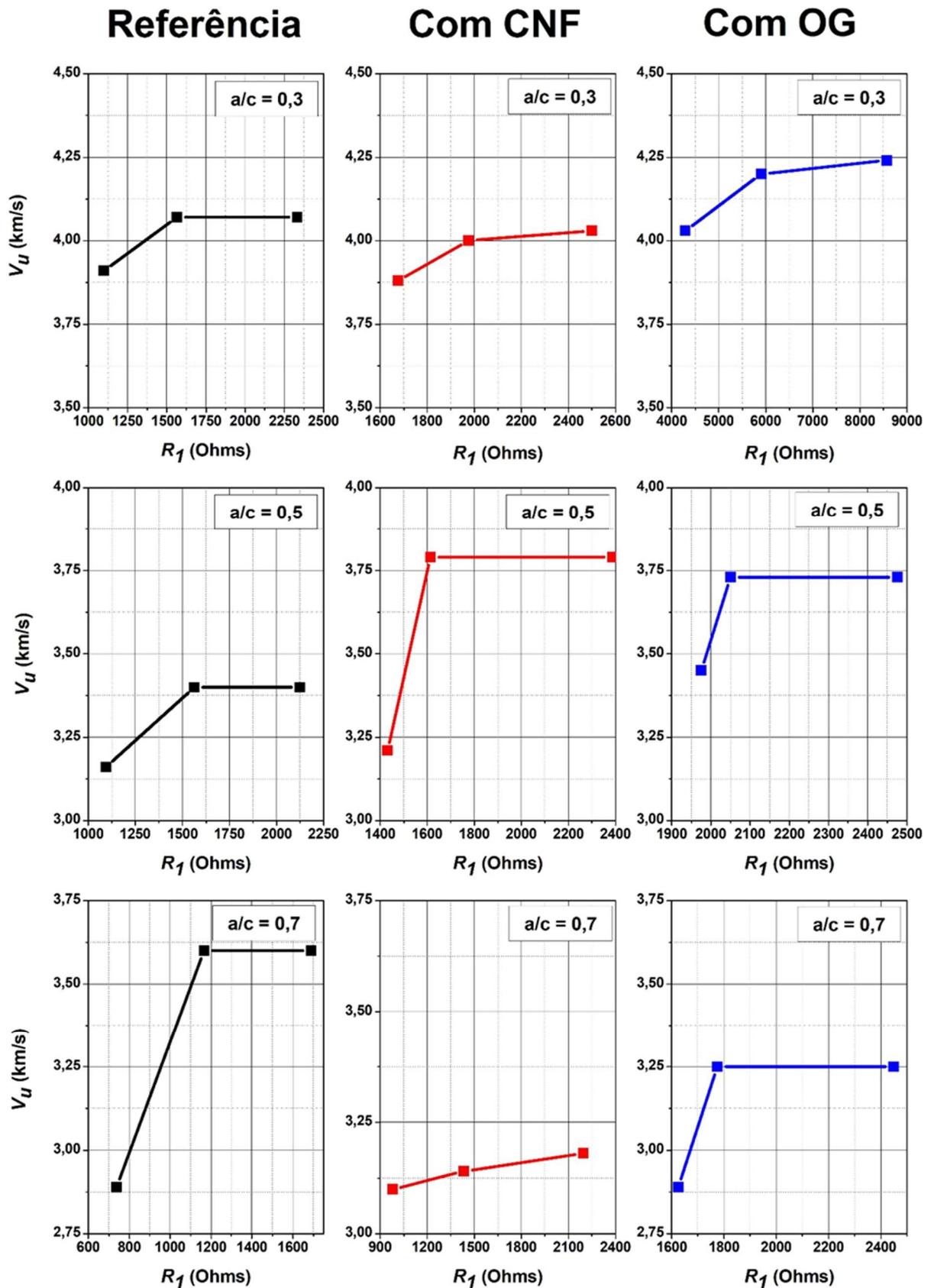


Figura 5-14 – Comportamento de V_u em função de R_l para as diferentes argamassas.

6 Conclusões

Neste trabalho a técnica de EICA foi utilizada para caracterizar argamassas cimentícias com diferentes relações a/c e adições. Dos resultados apresentados, conclui-se que:

- O processo de mediação da técnica de EICA é simples, não requer nenhum preparo especial do corpo-de-prova e pode ser aplicada no estado fresco. Apenas os contatos elétricos devem ser produzidos de forma adequada, porém são de baixo custo e fácil manuseio.
- A determinação do espectro de EICA é realizada de forma direta através de um software que faz a aplicação do sinal e a aquisição dos dados. A partir do arco de alta frequência do espectro de EIAC, o valor de R_I pode ser determinado.
- Os valores de R_I obtidos nas primeiras medições, mostraram-se coerentes com os dados de outros trabalhos. Os valores de R_I são dependentes da relação a/c, do tempo de hidratação e das adições utilizadas.
- A adição de OG na argamassa com relação a/c de 0,3 apresentou um valor de R_I maior do que as demais argamassas, indicando que adição de OG tem uma influência positiva na porosidade da matriz.
- Foi observada uma característica importante na medida do ângulo de deslocamento ou depressão o qual está relacionado com o tempo de hidratação. O ângulo de deslocamento ou depressão α diminui com o tempo de hidratação
- Os resultados de resistência à compressão podem ser relacionados com os valores de R_I . Observou-se que com o aumento de R_I , a resistência à compressão também aumenta. Entretanto, uma investigação mais detalhada precisa ser realizada para correlacionar ambas as grandezas.
- Os valores de velocidade de propagação ultrassônica se mostraram menos dependentes dos valores de R_I à medida que o tempo de hidratação evolui. Isso pode sugerir que a técnica de EICA é mais sensível não só a porosidade, mas há outras características intrínsecas da matriz cimentícia.

7 Sugestões de Trabalhos Futuros

No decorrer deste trabalho observou-se a importância da técnica da EIAC. Alguns possíveis trabalhos futuros são descritos a seguir:

- (1) Caracterização da difusão do sulfato na argamassa utilizando EIAC de baixa frequência: nesta aplicação, o EIAC pode ser utilizada para investigar o processo de difusão de sulfato na argamassa com relação a/c controlada. Aplica-se os dois eletrodos na forma retangular, com área metálica de cobre sobre a superfície a ser testada (com gel de contato). Os eletrodos são conectados ao equipamento de medida (espectroscópio) e, um modelo de circuito equivalente da argamassa exposto ao ataque de sulfato é proposto. Alguns parâmetros relevantes do circuito equivalente são obtidos por análise EIAC.
- (2) Caracterização do comportamento de carbonatação de materiais de cimento pelo método de EIAC: o processo de carbonatação pode ser quantificado por um parâmetro extraído do modelo de circuito equivalente. Como consequência, a previsão da profundidade de carbonatação das MC pode ser alcançada através do conhecimento do valor de R_l do modelo proposto. Neste caso os eletrodos são implantados na MC atingindo uma pequena profundidade, apenas para uma observação não muito profunda da carbonatação.
- (3) Uso da EIAC na avaliação da ação de cloreto para determinar a condutividade do concreto: a adequação deste teste rápido de cloreto para determinar a condutividade da MC é feita usando EIAC dentro de um espectro de frequência de 10 Hz a 1 MHz. A condutividade da MC tem uma relação analítica com a sua difusividade e, portanto, é importante na previsão da vida útil da MC. Uma medição da corrente inicial ($t = 0$) durante o teste rápido de cloreto pode fornecer uma estimativa da condutividade da MC que normalmente está dentro de 5% do valor determinado pela espectroscopia de impedância. Os resultados podem ser obtidos com a implantação de eletrodos de latão na MC.
- (4) Aplicação EIAC no monitoramento de microrachaduras em MC durante carga à compressão: a técnica de EIAC pode ser aplicada na investigação de mecanismos de crescimento de trincas. O arco de alta frequência no plano complexo é muito sensível a

alterações microestruturais e microfissuras nas amostras submetidas a carga compressiva. A microfissuração em diferentes materiais à base de cimento depende de suas características microestruturais intrínsecas e, portanto, a estrutura também pode ser traduzida por um modelo tenha um comportamento que responda à aplicação do sinal do espectroscópio. Podem ser utilizados sensores superficiais acoplados ao medidor de EIAC.

- (5) Avaliação de EIAC aplicada na análise de inibição de corrosão no concreto armado: esta é uma aplicação bastante comum que se faz com EIAC. Como teste não destrutivo a avaliação da MC é quase que imediata. Para interpretar os resultados da EIAC, sempre deve-se associar a resposta da EIAC a uma impedância do circuito elétrico equivalente, e, a partir de seus componentes determinar os valores correspondentes aos elementos físicos da MC. Particularmente, nessa aplicação, os corpos-de-prova devem ser produzidos com barras embutidas e conectadas ao equipamento de espectroscopia. A faixa de frequência utilizada é de 1 MHz a 5 mHz com amplitude do sinal de tensão de 10 mV.
- (6) A EIAC como ferramenta para o monitoramento da absorção de umidade em MC durante o processo de construção: a faixa de frequência utilizada está entre 0,1 Hz a 10 MHz. Aqui o processo de medição do AAF fica em função da absorção de umidade, sendo que quanto mais úmido a matriz, mais afeta a constante dielétrica diminuindo assim a resistência R_l .
- (7) Monitorando a dispersão de fibras em MC, comparando valores entre EIAC e análise de imagem: enquanto existem alguns métodos fundamentais bem conhecidos para monitorar dispersão de fibras, a maioria deles são destrutivos e razoavelmente longos. Nesta aplicação a EIAC pode ser utilizada como uma ferramenta eficaz para monitorar não destrutivamente dispersão de fibras nos estados fresco e endurecido nos MC. A EIAC é bastante sensível a diferentes fenômenos de dispersão.
- (8) Avaliação da contaminação de metais pesados em MC por meio da EIAC: nesta aplicação, a avaliação é feita nos metais pesados presentes nos produtos e subprodutos industriais. A aplicação nesse caso é investigar as matrizes cimentícias por meio da EIAC para avaliar o desenvolvimento microestrutural das matrizes cimentícias durante o processo de hidratação e durante o processo de lixiviação.

- (9) Previsão das propriedades físico-mecânicas das rochas por meio de medições de EIAC: a aplicação, novamente, pode prever características de rochas por meio da medida da resistividade elétrica. O método baseia-se na escolha de amostras diferentes retiradas. Os valores da resistividade elétrica podem ser correlacionados com as correspondentes propriedades físico-mecânicas e achados uma relação entre resistência à compressão uniaxial e resistividade.

8 Referências

- [1] CORMACK, S.L.; MACPHEE, D.E.; SINCLAIR, D. **An AC impedance spectroscopy study of hydrated cement pastes**, *Adv Cem Res* 10 (4) (1998) 150-151.
- [2] GU, P.; XIE, P.; XU, Z.; BEAUDOIN, J.J.; BROUSSEAU, R. **"A.C. Impedance Spectroscopy (I): A New Equivalent Circuit Model for Hydrated Portland Cement Paste"**, *Cem. Concr. Res.* 22, 833 (1992).
- [3] GU, P.; XIE, P.; XU, Z.; BEAUDOIN, J.J.; BROUSSEAU, R. **"A.C. Impedance Spectroscopy 0I): Microstructural Characterization of Hydrating Cement-Silica Fume Systems"**, *Cem. Concr. Res.*, in Press, (1992).
- [4] GU, P.; XIE, P.; XU, Z.; BEAUDOIN, J.J. **"Microstructural Characterization of the Transition Zone in Cement Systems by Means of A.C. Impedance Spectroscopy"**, Submitted to *Cem. Concr. Res.*, (1992).
- [5] GU, P.; XIE, P.; XU, Z.; BEAUDOIN, J.J. **"Application of A.C. impedance techniques in studies of porous cementitious materials I: Influence of solid phase and pore solution on high frequency resistance"**, *Cem. Concr. Res.*, in press, (1992).
- [6] GU, P.; XIE, P.; XU, Z.; BEAUDOIN, J.J. **"Application of A.C. impedance techniques in studies of porous cementitious materials II: Relationship between ACIS behaviors and the porous structure"**, Submitted to *Cem. Concr. Res.*, (1992).
- [7] CHRISTENSEN, B. J.; MASON, T. O.; JENNINGS, H. M. **"Influence of Silica Fume on the Early Hydration of Portland Cements Using Impedance Spectroscopy"**, *Volume75, Issue4 Pages 939-945 April 1992*
- [8] XU, Z.; TANG, M.; BEAUDOIN J.J. **"Relationship between composition, structure and mechanical properties of the very low porosity systems"**, *Cem. Concr. Res.*, in press, (1992).
- [9] MCCARTER, W.J. **The a.c. impedance response of concrete during early hydration**, *J Mater Sci* 31 (1996) 6285-6292.
- [10] MONFORE, G.E., **The Electrical Resistivity of Concrete**, *Journal of The PCA Research and Development Laboratories*, May 1968, pp. 35-48.
- [11] GU, P.; XIE, P.; XU, Z.; BEAUDOIN, J.J. **"Application of A.C. Impedance Technics in Studies of Porous Cementitious Materials III): ACIS Behavior of Very Low Porosity Cementitious Systems"**; *Cement and Concrete Research*. Vol. 23, pp. 1007-1015, 1993.
- [12] ANOVITZ, L.M., COLE, D.R.: **Characterization and analysis of porosity and pre structures**. *Rev. Mineral. Geochem.* 80, 61–164 (2015)

- [13] WHITING, D.A.; NAGI, M.A. **Electrical Resistivity of Concrete – A Literature Review**. R&D Serial n° 2457, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 2003. 57p.
- [14] TAMAS, F.D. **Electrical Conductivity of Cement Pastes** Vol. 12, pp. 115-120, 1982.
- [15] SHEKARCHI, M.; TADAYON, M.; CHINI, M.; HOSEINI, M.; ALIZADEH, R.; GHODS, P.; MONTAZER, S. H. “**Predicting chloride penetration into concrete containing silica fume, with measuring the electrical resistivity of concrete**”. In. 4^o International Conference on Concrete under Severe Conditions. CONSEC’04. **Proceedings...** Seoul, Korea, 2004.
- [16] WITTINGTON, H.W.; MCCARTER, J.; FORDE, M.C. “**The conduction of electrical through concrete**”. Magazine of Concrete Research. v. 33, n. 114, 1981, p. 48-60.
- [17] LASIA, A. “**Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry**”, New York, 1999, Vol. 32, p. 143-248.
- [18] DISTEFANO, J.J.; STUBBERUD, A.R.; WILLIAMS, I.J. **Theory and Problems of Feedback and Control Systems**, 2nd. ed., Schaum’s Outline Series, McGraw-Hill, New York, 1990.
- [19] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J.R. “**Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment, and Applications**”, 2nd ed., eds., Wiley Interscience Publications, 2005.
- [20] SCULLY, J.; SILVERMAN, D.; KENDIG, M. **Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation**. (West Conshohocken, PA: ASTM International, 1993), *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, STP 1188, Edited by Scully, Silverman, and Kendig, ASTM, ISBN 0-8031-1861-9.
- [21] GU, P.; XIE, P.; XU, Z.; BEAUDOIN, J.J. “**(II): Relationship Between ACIS Behavior and the Porous Microstructure**”, CEMENT and CONCRETE RESEARCH. Vol. 23, pp. 853-862, 1993
- [22] WHITING, D.A.; NAGI, M.A. **Electrical resistivity of concrete – A literature review**. 2003. 57p. R&D Serial n. 2457. Portland Cement Association. Skokie, Illinois, EUA.
- [23] FELDMAN, R. F.; HAUANG, C.Y. **Hydration reactions in portland cement-silica fume blends**. Cement Concret Research. 15,765, (1986).
- [24] NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto**, São Paulo: Pini, 1997, 828 p.
- [25] CASTELLOTE, M.; ANDRADE, C.; ALONSO, M. C. **Standardization, to a reference of 25°C, of electrical resistivity for mortars and concretes in saturated or isolated conditions**. ACI Materials Journal, v.99, No.2, p.385-390, 2002.

- [26] MILLARD, S. G. **Reinforced concrete resistivity measurement techniques**. Proceedings of Institute of Civil Engineers. Vol. 91, parte 2, (1991), p. 71-88.
- [27] KLEINA, M. S. M.; MÜLLER, R. O.; MEDEIROS-JÚNIOR, R. A. **Resistividade elétrica superficial do concreto com cimento CP V ARI: Experimental X Calculado**. 3º Simpósio Paranaense de Patologia das Construções (3ºSPPC), artigo 3SPPC1009, pp. 96–105, 2018.DOI: 10.4322/2526-7248.009
- [28] HELENE, P.R. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. Tese (Livre-Docência) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Civil, São Paulo, 1993.
- [29] BANTHIA, N. S.; DJERIDANE, M.; PIGEON, M. “**Electrical Resistivity of carbon e steel micro-fiber reinforced cements**”, Cement and Concret Research. Vol. 22, pp. 804-814, 1992
- [30] FARRAR, J.R. **Electrically Conductive Concrete**, GEC Journal of Science and Technology, 45(1), 1978, pp. 45-48.
- [31] NIKKANEN, P. **The Electrical Properties of Concrete and Their Applications**, Valtion Teknillinen Tiedotus, Sarja HI, Rakennus 60(1962), 75 pp, In Finnish with English Summary.
- [32] GARBOCZI, E.J.; SCHWARTZ, L.M.; BENTZ, D.P. **Modelling the D.C. electrical conductivity of mortar**, Mater Res Soc Symp Proc 370 (1995) 429-436.
- [33] HANSSON, I.L.H.; HANSSON, C.M. **Electrical Resistivity Measurements of Portland Cement-Based Materials**, Cement and Concrete Research, 13, 1983, pp. 675-683.
- [34] RENGASWAMY, N.S.; SRINIVASAN, S.; IYER, M. E SURESH, R.H. **Non-Destructive Testing of Concrete and Electrical Resistivity Measurements**, The Indian Concrete Journal, Jan. 1986, pp. 23-27.
- [35] JONES, G.; CHRISTIAN, S.M. **The Measurements of the Conductance of Electrolytes. VI. Galvanic Polarization by Alternating Current**, Journal of the American Chemical Society, 57, 1935, pp. 272-280.
- [36] HAMMOND, E.; ROBSON, T.D. **Comparison of Electrical Properties of Various Cements and Concretes**, The Engineer (London), 199(5165), 1955, pp. 78-80.
- [37] GU, P.; XIE, P.; FU, Y. “**Microstructural Characterization of Cementitious Materials: Conductivity and Impedance Methods**” *Materials Science of Concrete IV*, J. Skalny and S. Mindess, eds., American Ceramic Society, Westerville, OH, 1995, pp. 201-262.
- [38] ANDRADE, C.; ALONSO, C.; GOÑI, S. “**Possibilities for Electrical Resistivity to Universally Characterise Mass Transport Processes in Concrete**,” Concrete 2000:

Economic and Durable Construction Through Excellence, V. 2, R.K. Dhir and M.R. Jones, eds., E&FN Spon, Cambridge, 1993, pp. 1639-1652.

[39] MCCARTER, W.J. “**Electrical Monitoring and Characterisation of Cement-Based Systems,**” *Cement and Concrete Composites*, V. 24, No. 5, Oct. 2002, pp. 413-414.

[40] NOKKEN, M.R.; HOOTON, R.D. “**Electrical Conductivity Testing**”, *Concrete international*; October 2006, pp. 207-231.

[41] WEN, S.; CHUNG, D.D.L. **Electic polarization in carbon fiber-reinforced cement**, *J. Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 141e147.

[42] YUN, H.D.; CHOI, W.C.; SEO, S.Y. **Acoustic emission activities and damage evaluation of reinforced concrete beams strengthened with CFRP sheets**, *J. NDT E Int.* 43 (2010) 615e628.

[43] HONG-YAN C.; JIAN-KANG, C. ”**The experimental study on the correlation of resistivity and damage for conductive concrete**”, *Cement and Concrete Composites* 67 (2016) 12e19.

[44] HAN, B.; SIQI DING, X.Y. “**Intrinsic self-sensing concrete and structures**”, *Measurement Volume 59*, January 2015, Pages 110-128

[45] WANG, X.F.; WANG, Y.L.; JIN, Z.H. **Electrical conductivity characterization and variation of carbon fiber reinforced cement composite**, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 223–227.

[46] OU, J.P.; HAN, B.G. **Piezoresistive cement-based strain sensors and self-sensing concrete components**, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 20 (3) (2009) 329–336.

[47] HOU, T.C.; LYNCH, J.P. **Conductivity-based strain monitoring and damage characterization of fiber reinforced cementitious structural components**, *Proc. SPIE* 5765 (2005) 419–429.

[48] LI, G.Y.; WANG, P.M.; ZHAO, X.H. **Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites**, *Cement Concr. Compos.* 29 (2007) 377–382.

[49] AZHARI, F. **Cement-Based Sensors for Structural Health Monitoring**, Dissertation for the Master Degree of Applied Science, University of British Columbia, Canada, 2008.

[50] HAN, ZHANG, B.G.; YU, K.X.; KWON, E.J.; OU, P. **Electrical characteristics and piezoresistive response measurements of carboxyl MWNT/ cement composites**, *Cement Concr. Compos.* 34 (2012) 794–800.

- [51] FU, X.L.; MA, E.; CHUNG, D.D.L.; ANDERSON, W.A. **Self-monitoring in carbon fiber reinforced mortar by reactance measurement**, *Cem. Concr. Res.* 27 (6) (1997) 845–852.
- [52] ZHENG, L.X.; SONG, X.H.; LI, Z.Q. **Investigation of the method of AC measurement of compression sensibility of carbon fiber cement**, *J. Huzhong Univ. Sci. Technol. (Urban Sci. Ed.)* 22 (2) (2005) 27–29.
- [53] CHEN, P.W.; CHUNG, D.D.L. **Carbon fiber reinforced concrete as a smart material capable of non-destructive flaw detection**, *Smart Mater. Struct.* 2 (1993) 22–30.
- [54] MAO, Q.; SUN, M.; CHEN, P. **Study on volume resistance and surface resistance of CFRC**, *J. Wuhan Univ. Technol.* 19 (2) (1997) 65–67.
- [55] KOVACS, G. **Micromachined Transducers**, Sourcebook, McGraw-Hill, Boston, 1998.
- [56] ZHENG, L.X. **Study on the Compression Sensibility of Smart Concrete and its Structure**, Dissertation for the Master Degree in Science, Wuhan University of Technology, 2003.
- [57] FARHAD, R.; JERRY, A.Y.; GORDON, B.B. **Electrical resistance change in compact tension specimens of carbon fiber cement composites**, *Cement Concr. Compos.* 26 (2004) 873–881.
- [58] WEN, S.H.; CHUNG, D.D.L. **Cement-based materials for stress sensing by dielectric measurement**, *Cem. Concr. Res.* 32 (9) (2002) 1429–1433.
- [59] HAN, B.G.; GUAN, X.C.; OU, J.P. **Electrode design, measuring method and data acquisition system of carbon fiber cement paste piezoresistive sensors**, *Sens. Actuators, A* 135 (2) (2007) 360–369.
- [60] REZA, F.; BATSON, G.B.; YAMAMURO, J.A.; LEE, J.S. **Resistance changes during compression of carbon fiber cement composites**, *J. Mater. Civ. Eng., ASCE* 15 (2003) 476–483.
- [61] HAN, B.G.; ZHANG, K.; YU, X.; KWON, E.; OU, J.P. **Nickel powder-based self-sensing pavement for vehicle detection**, *Measurement* 44 (9) (2011) 1645–1650.
- [62] JIA, X.W. **Electrical Conductivity and Smart Properties of Fe_{1-σ} On Waste Mortar**, Dissertation for the Doctor Degree in Engineering, Chongqing University, China, 2009.
- [63] HAN, B.G.; YU, X.; KWON, E.; OU, J.P. **Effects of CNT concentration level and water/cement ratio on the piezoresistivity of CNT/cement composites**, *J. Compos. Mater.* 46 (1) (2012) 19–25.

- [64] CHIARELLO, M.; ZINNO, R. **Electrical conductivity of self-monitoring CFRC**, *Cement Concr. Compos.* 27 (2005) 463–469.
- [65] HAN, B.G.; HAN, B.Z.; OU, J.P. **Experimental study on use of nickel powder-filled cement-based composite for fabrication of piezoresistive sensors with high sensitivity**, *Sens. Actuators, A* 149 (1) (2009) 51–55.
- [66] LI, C.T. **Study on Conductivity and Strain Sensitivity of Steel-Slag Concrete**, Dissertation for the Master Degree in Engineering, Chongqing University, China, 2004.
- [67] OZKAN, S.; ODD GJØRV, E. **“Electrical Resistivity Measurements for Quality Control During Concrete Construction”** *ACI Materials Journal*/November-December 2008
- [68] LÜBECK, ANDRÉ, **“Resistividade Elétrica de Concretos de cimento Portland Branco e Elevados Teores de Escória de Alto Forno”**, Dissertação (Programa Pós-Graduação Engenharia Civil) – universidade Federal Sta. Maria – RS, Março 2008.
- [69] GOWERS, K. R.; MILLARD, S. G. **Measurement of concrete resistivity for assessment of corrosion severity of steel using Wenner technique**. *ACI Materials Journal*. V.96, No.5, p.536-541, 1999.
- [70] MILLARD S.G.; HARRISON J.A.; EDWARDS A.J. **“Measurements of the Electrical Resistivity of Reinforced Concrete Structures for the Assessment of Corrosion Risk,”** *British Journal of NDT*, Vol. 13, No. 11, 1989, pp. 617-621
- [71] MILLARD S.G.; GOWERS K.R., **“The Influence of Surface Layers upon the Measurement of Concrete Resistivity,”** *Durability of Concrete*, Second International Conference, ACI SP-126, Montreal, Canada, 1991, pp. 1197-1220
- [72] MACDONALD, J.R. **Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems**, Wiley, New York, 1987.
- [73] SCULLY, J.R.; SILVERMAN, D.C.; KENDIG, M.W. **Corrosion and anti-corrosives. Analysis and Interpretation**, J. R. Scully, D. C. Silverman, and M. W. Kendig, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993, pp. [89] D.C. Graham, *Chem. Rev.*, 41 (1947) 441.
- [74] MOHILNER, D.M. **in Electroanalytical Chemistry**, A.J. Bard, Ed., Dekker, New York, 1966, p.241.
- [75] BREYER, B.; BAUER, H.H. **Alternating Current Polarography and Tensammetry, Chemical Analysis Series**, P.J. Elving and I.M. Kolthoff, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1963.
- [76] SMITH, D.E. **in Electroanalytical Chemistry**, A.J. Bard, Ed., Dekker, New York, Vol. 1, 1966, p.1.

- [77] BOND, A.M. **Modern Polarographic Techniques in Analytical Chemistry**, Dekker, New York, 1980.
- [78] DELAHAY, P. **New Instrumental Methods in Electrochemistry**, Interscience, New York, 1954.
- [79] VETTER, K.J. **Electrochemical Kinetics**, Academic Press, New York, 1967.
- [80] MACDONALD, D.D. **Transient Techniques in Electrochemistry**, Plenum Press, New York, 1977.
- [81] BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods**, Wiley, New York, 1980.
- [82] CROW, D. (1994). **Principles and Applications of Electrochemistry**. London: Routledge, <https://doi.org/10.1201/9780203742211>
- [83] GILEADI, E. **Electrode Kinetics for Chemists, Engineers, and Material Scientists**, VCH, New York, 1993.
- [84] BRETT, C.M.A.; OLIVEIRA BRETT, A.M. **Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications**, Oxford University Press, 1993.
- [85] GALUS, Z. **Fundamentals of Electrochemical Analysis**, Ellis Horwood, New York, 1994.
- [86] OLDHAM, H.B.; MYLAND, J.C. **Fundamentals of Electrochemical Science**, Academic Press, San Diego, 1994.
- [87] AMATORE, C. **In Physical Electrochemistry: Principles, Methods and Applications**; Rubinstein, I., ed.; Marcel Dekker: New York, 1995, ch 4, pp.131-208
- [88] MACDONALD, J.R. **Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems**, Wiley, New York, 1987.
- [89] STOYNOV, Z.B.; GRAFOV, B.M.; SAVOVA-STOYNOVA, B.S.; ELKIN, V.V.; DAMASKIN, B.B. **Electrochemical Impedance**, Nauka, Moscow, 1991 (in Russian).
- [90] SMITH, D.E. **in Electroanalytical Chemistry**, A.J. Bard, Ed., Dekker, New York, Vol. 1, 1966, p.1.
- [91] ARMSTRONG, R.D.; Bell, M.F.; Metcalfe, A.A. **in Electrochemistry**. A Specialist Periodical Report, H.R. Thirsk, Ed., The Chemical Society, Burlington House, London, 1978, Vol. 6, p.98.
- [92] ARCHER, W.I.; Armstrong, R.D. **in Electrochemistry**. A Specialist Periodical Report, H.R. Thirsk, Ed., The Chemical Society, Burlington House, London, 1980, Vol. 7, p. 157.

- [93] MACDONALD, D.D. in **Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes**, Ed. by R. Varma and J.R. Selman, J. Wiley & Sons, New York, 1991, p. 515.
- [94] MANSFELD, F.; LORENZ, W.J. in **Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes**, Ed. by R. Varma and J.R. Selman, J. Wiley & Sons, New York, 1991, p. 581.
- [95] SZPAK, S. in **Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes**, Ed. by R. Varma and J.R. Selman, J. Wiley & Sons, New York, 1991, p. 677.
- [96] SCULLY, J.R.; SILVERMAN D.C.; KENDIG, M.W. **Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation**, Ed. by J.R. Scully, D.C. Silverman and M.W. Kendig, ASTM, Philadelphia, 1993.
- [97] REHBACH, M.; SLUYTERS, J.H. **Analytical Chemistry**, Ed. by A.J. Bard, Marcel Dekker, 1970, Vol. 4, p. 1.
- [98] REHBACH, M.; SLUYTERS, J.H. **Comprehensive Treatise of Electrochemistry**, Plenum Press, 1984, Vol. 9, p. 177.
- [99] MACDONALD, D.D.; MCKURBE, M.C.H. in **Modern Aspects of Electrochemistry**, Ed. by J. O'M. Bockris, B.E. Conway and R.E. White, Plenum Press, 1982, Vol. 14, p. 61.
- [100] MACDONALD, D.D.; MCKURBE, M.C.H. in **Electrochemical Corrosion Testing**, ASTM Special Publ. 727, ASTM, Philadelphia, 1981.
- [101] GABRIELLI, C. **Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis**, Technical Report No 004, Solartron, Hampshire, 1984.
- [102] GABRIELLI, C. **Use and Applications of Electrochemical Impedance Techniques**, Technical Report No 24, Solartron, Hampshire, 1990.
- [103] LASIA, A. **Impedance of porous electrodes**, Journal of Electroanalytical Chemistry Volume 397, Issues 1–2, November 1995, Pages 27-33
- [104] MACDONALD, J.R. "**Impedance Spectroscopy - Emphasizing solid materials and systems**", John Wiley & Sons, (1987).
- [105] MCCARTER, W. J.; GARVIN, S.; BOUZID, N. **Impedance measurements on cement paste**. *J Mater Sci Lett* 7, 1056–1057 (1988) doi:10.1007/BF00720825
- [106] GU, P.; XIE, P.; XU, Z.; BEAUDOIN, J.J. "**A Rationalized A.C. Impedance Model for Microstrutural Characterization of Hydrating Cement**", Cement and Concrete Research. Vol. 23, pp. 359-367, 1993.

- [107] MCCARTER, W.J.; STARRS, G.; CHRISP, T.M. **“The complex impedance response of fly-ash cements”**, Cement and Concrete Research 29 (1999) 1085–1090
- [108] MCCARTER, W.J.; STARRS, G.; CHRISP, T.M. **Characterization and monitoring of cement-based systems using intrinsic electrical property measurements**, Cem. Concr. Res. 33 (2003) 197–206.
- [109] SCUDERI, C.A.; MASON, T.O.; JENNINGS, H.M.J. **Impedance Spectra of Hydrating Cement Paste**, Mater. Sci. Lett., 26,349-353 (1991).
- [110] KIM, H.C.; KIM, S.Y.; YOON, S.S. **“Electrical properties of cement paste obtained from impedance spectroscopy”**, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 30 (1995) 3768-3772
- [111] ANDRADE, C.; ALONSO, C.; GONI, S. **Possibilities for electrical resistivity to universally characterise mass transport processes in concrete**, in: R.K. Dhir, M.R. Jones (Eds.), Proc. of the Concrete 2000 Conf., Dundee, Sept., 1993 vol. 2, E&FN Spon, 1993, pp. 1639-1652.
- [112] MOSS, G.M.; JENNINGS, H.M.; MASON, T.O. **“Interpretation of the impedance spectroscopy of cement paste via computer modelling Part III Microstructural analysis of frozen cement paste”**; JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 30 (1995) 5078-5086
- [113] LIU, Z.; BEAUDOIN, J.J. **“An assessment of the relative permeability of cement systems using AC impedance techniques”**; Cement and Concrete Research 29 (1999) 1085–1090
- [114] LY, W.; WANSOM, S.; OZYURT, N.; MU, B.; SHAH, S.P.; MASON, T.O. **“Characterizing fiber dispersion in cement composites using AC-Impedance Spectroscopy”**, Cement & Concrete Composites 27 (2005) 627–636.
- [115] MEHTA, P. K; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2014.
- [116] CAMPITELI, V.C. **Porosidade do concreto Boletim Técnico BT 09187**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1987.
- [117] AMGARTEN, D.R., **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromotográficas por dessorção de líquidos em excesso**. Dissertação de mestrado. Instituto de Química - Unicamp Campinas, 2006
- [118] ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. **Adsorption by powders and porous solids, Principles, Methodology and Applications**, Elsevier, second edition 20145
- [119] ARCARO, K., **Característica de Euler- Poicaré para estimar a conectividade da estrutura do 123 osso trabecular**. Dissertação de mestrado. Instituto de Matemática, UFRGS. Porto Alegre, 2009.

[120] PAULON, V.A. **A Microestrutura do Concreto Convencional: Ensino, Pesquisa e Realizações**. G.C. Isaia. São Paulo: IBRACON, 2005. v. 1., p.583-604.

[121] ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118**: Projeto de estruturas de concreto - Procedimento. Rio de Janeiro, 2007.

[122] GU, P.; XIE, P.; XU, Z.; BEAUDOIN, J.J. “**Applications of A.C. Impedance Technics in studies of Porous cementitious Materials**”, Cement and Concrete Research. Vol. 23, pp. 1007-1015, 1993

[123] SONG, G. “**Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete**”; Cement and Concrete Research 30 (2000) 1723±1730.

[124] MACPHEE, D.E.; SINCLAIR, D.C.; STUBBS, S.L. **Electrical characterization of pore reduced cement by impedance spectroscopy**, J Mater Sci Lett 15 (1996) 1566± 1568.

[125] KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H.; NOVOA, X.R.C. ANDRADE, C.A. **Impedance measurements on cement paste**, Cem Concr Res 27 (1997) 1191± 1201.

[126] CHRISTENSEN, B.J.; COVERDALE, R.T.; OLSEN, R.A.; FORD, S.J.; JENNINGS, E.J.; MASON, T.O. **Impedance spectroscopy of hydrating cement - based materials: Measurement, interpretation, and applications**, J Am Ceram Soc 77 (11) (1994) 2789-2804.

[127] MCCARTER, W.J.; GARVIN, S.; BOUZID, N.; MATER, J. **Impedance measurements on cement paste**. Journal of Materials Science Letters, 7(10), 1056-1057 (1988). <https://doi.org/10.1007/BF00720825>.

[128] TUMIDAJASKI, P.J.; SCHUMACHER, A.S.; PERRON, S.; BEAUDOIN, J.J. **On the relationship between porosity and electrical resistivity in cementitious systems**, Cem Concr Res 26 (4) (1996) 529-534.

[129] GU, P.; XIE, P.; XU, Z.; BEAUDOIN, J.J. **A rationalized AC impedance model for microstructural characterisation of hydrating cement systems**, Cem Concr Res 23 (2) (1993) 359-367.

[130] ZHU, W.; BARTOS, P. J. M.; PORRO, A. (2004). **Application of nanotechnology in construction**. Materials and Structures, vol 37, 649–658. doi:10.1007/BF02483294

[131] MOSTOFIZADEH, A.; LI, Y.; SONG, B.; HUANG, Y. (2011). **Synthesis, properties, and applications of low-dimensional carbon-related nanomaterials**. Journal of Nanomaterials, vol 2011, 21 págs. doi:10.1155/2011/685081

[132] CHUAH, S.; PAN, Z.; SANJAYAN, J. G.; WANG, C. M.; DUAN, W. H. (2014). **Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide**. Construction and Building Materials, vol 73, 113–124. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.09.040

- [133] ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J.W.; POTTS J.R. **Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications**. *Adv Mater* 2010;22:3906–24.
- [134] YANG, H.; CUI, H.; TANG, W.; LI, Z.; NINGXU, H.; XING, F. “**A critical review on research progress of graphene/cement based Composites**”, *Composites: Part A* 102 (2017) 273–296
- [135] LV, S.; LIU, J.; SUN, T.; MA, Y.; ZHOU, Q. (2014). **Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process**. *Construction and Building Materials*, vol 64, 231–239. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.04.061
- [136] MOHAMMED, A.; SANJAYAN, J.G.; DUAN, W.H.; NAZARI, A. (2015). **Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties**. *Construction and Building Materials*, vol 84, 341–347. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.01.083
- [137] HAIBIN, Y.; HONGZHI, C.; WAICHING, T.; ZONGJIN, L.; NINGXU, H.; FENG, X.; “**A critical review on research progress of graphene/cement based composites**”, ScienceDirect, *Composites: Part A* 102 (2017) 273–296
- [138] HORSZCZARUK, E.; MIJOWSKA, E.; KALENCZUK, R.J.; ALEKSANDRZAK, M.; MIJOWSKA, S. **Nanocomposite of cement/graphene oxide – impact on hydration kinetics and Young’s modulus**. *Constr Build Mater* 2015;78:234–42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.009>.
- [139] ZHU, P.; LI, H.E.; LING, Q.; ASGHAR, H.K.; GANG, L.; JUN, W.Z.; FRANK, C.; DAN, L.; WEN, H.D.; MING, C.W.; “**Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide–cement composite**”, *Cement & Concrete Composites* 58 (2015) 140–147
- [140] THOMAS, J.J.; JENNINGS, H.M.; ALLEN, A.J. **The surface area of hardened cement paste as measured by various techniques**. *Concr Sci Eng* 1999;1(1):45–64.
- [141] GARCI, J.M.C.; JENNINGS, H.M. The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste. *Cem Concr Res* 2001;31(6):883–92.
- [142] QIN, W.; JIAN, W.; CHUN-XIANG, L.; BO-WEI, L.; KUN, Z.; CHONG-ZHI, L. “**Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement**”, Volume 30, Issue 4, Aug. 2015.
- [143] CONSTANTINIDES, G.; ULM, F. **The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling [J]**. *Cement and Concrete Research*, 2004,34(1):67-80.
- [144] WENGUI, L.; XIANGYU, L.; SHU, J.; CHENB, Y.; MING, L.; WEN, H.; DUANB, S.; SHAH, P. “**Effects of graphene oxide on early-age hydration and electrical resistivity of Portland cement paste**”, *Construction and Building Materials* Volume 136, 1 April 2017, Pages 506-514

- [145] XIANGYU, L.; LINHAO, W.; YUQING, L.; WENGUI, L.B.; DONGB, W.; HUI, D. **“Dispersion of graphene oxide agglomerates in cement paste and its effects on electrical resistivity and flexural strength”**, *Cement and Concrete Composites*, Volume 92, September 2018, Pages 145-154
- [146] LI, W.; LI, X.; CHEN, S.J.; LIU, Y.M.; DUAN, W.H.; SHAH S.P. **Effects of graphene oxide on early-age hydration and electrical resistivity of Portland cement paste**. *ConstrBuild Mater* 2017;136:506–14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.066>.
- [147] GHAZIZADEH, S.; DUFFOUR, P.; SKIPPER, N.T.; BILLING, M.; BAI, Y. **An investigation into the colloidal stability of graphene oxide nano-layers in alite paste**. *Cem Concr Res* 2017;99:116–28. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.011>.
- [148] SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. **Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications**. *Polymers*, v. 2, n. 4, p. 728– 765, doi:10.3390/polym2040728, 2010.
- [149] HABIBI, Y.; LUCIA, L.A.; ROJAS, O. J. **Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications**. *Chemical reviews*, v. 110, n. 6, p. 3479–500, doi:10.1021/cr900339w, 2010.
- [150] MOON, R.J. **Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites**. *Chemical Society reviews*, v. 40, n. 7, p. 3941–94, doi:10.1039/c0cs00108b, 2011.
- [151] CAO, Y.; ZAVATERRI, P.; YOUNGBLOOD, J.; MOON, R.; WEISS, J. **The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste**. *Cem. Concr. Compos.* **2015**, 56, 73–83.
- [152] SILVA, D.J.; ALMEIDA, M.L.O. **Cellulose whiskers**. IPT Peer-Reviewed Article, 2009.
- [153] MOON, R.J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. **Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites**. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3941–3994.
- [154] CAO, Y.; ZAVATTIERI, P.; YOUNGBLOOD, J.; MOON, R.; WEISS, J. **The relationship between cellulose nanocrystal dispersion and strength**. *Constr. Build. Mater.* **2016**, 119, 71–79.
- [155] FLORES, J.; KAMALI, M.; GHAREMANINEZHAD, A. **An investigation into the properties and microstructure of cement mixtures modified with cellulose nanocrystal**. *Materials* 2017, 10, 498.
- [156] ACI COMMITTEE 544. **State-of-the-Art Report on Fiber Reinforced Concrete**; American Concrete Institute: Farmington Hills, MI, USA, 1996; reapproved 2009.

- [157] CAO, Y.; ZAVATERRI, P.; YOUNGBLOOD, J.; MOON, R.; WEISS, J. **The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste.** Cem. Concr. Compos. **2015**, 56, 73–83.
- [158] BUCH, N.; REHMAN, O. M.; HILLER, J. E. **Impact of processed cellulose fibres on Portland cement concrete properties**, Transportation Research Record No. 1668, Concrete in Pavements and Structures, 1999, pp. 72-80
- [159] NEITHALATH, N.; WEISS, J.; OLEK, J. **Predicting Permeability of Pervious Concrete (Enhanced Porosity Concrete) from Non-Destructive Electrical Measurements.** United States: Purdue University 2006.
- [160] BORTOLI, J.; REMPEL, C.; MACIEL, M. J.; SALVI, L. C. “**Qualidade Físico-Química da Água**”, Caderno Prudentino de Geografia, Presidente Prudente, n. 39 v. 1, p. 81-102, Jan./Jun., 2017
- [161] SIXTA, H. **Handbook of Pulp.** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, v. 1, 608 p., 2006.
- [162] DAMASIO, R.A.P. “**Caracterização e Aplicações de Celulose Nanofibrilada e Nanocristalina**”, 2015. 102f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Viçosa.
- [163] GRAPHENEA. **Graphene Oxide properties.** Disponível em: <<https://www.graphenea.com/collections/graphene-oxide/products/graphene-oxide-4-mg-ml-water-dispersion-1000-ml>>. Acesso em: 2 de ago. 2019
- [164] MC-BAUCHEMIE BRASIL. **Plastificantes.** Disponível em: <https://www.mc-bauchemie.com.br/assets/downloads/products/pt-br/fichas_tecnicas/Muraplast%20FK%20830B.pdf>. Acesso em: 8 de dez. 2019
- [165] ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR 7215**, Cimento Portland – Determinação da Resistência à Compressão. Rio de Janeiro, 1996. (ABNT NBR 7215)
- [166] ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR 9479**, Argamassa e Concreto – Câmaras Úmidas e Tanques para Cura de Corpos-de-prova. Rio de Janeiro, 2006. (ABNT NBR 9479-2006)
- [167] ANALOG DEVICES. **Evaluation Board** <<https://www.analog.com/en/design-center/evaluation-hardware-and-software/evaluation-boards-kits/eval-ad5390.html#eb-documentation>>. Acesso em: 8 de jul. 2019
- [168] MEJDOUB, R.; HAMMI, H.; SUÑOL, J.; KHITOUNI, M.; M'NIF, A.; BOUFI, S. “**Nanofibrillated cellulose as nanoreinforcement in Portland cement: Thermal, mechanical and microstructural properties**”; Journal of Composite Materials; V.51, p. 2491 -2503, 2017

- [169] ONUAGULUCHI, O.; PANESAR, D.K.; SAIN, M. **Properties of nanofibre reinforced cement composites**. *Constr Build Mater* 2014; 63: 119–124.
- [170] CAO, Y.; ZAVATERRI, P.; YOUNGBLOOD, J. **The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste**. *Cement Concrete Compo* 2015; 56: 73–83.
- [171] ARDANUY, M.; CLARAMUNT, J.; ARÉVALO R. **Nanofibrillated cellulose as a potential reinforcement for high performance cement mortar**. *Composites* 2012; 7: 3883–3894.
- [172] LV, S.; MA, Y.; QIU, C.; SUN, T.; LIU, J.; ZHOU, Q. **“Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites”**, *Construction and Building Materials* 49 (2013) 121–127
- [173] GONG, K.; ASCE, S.M.; PAN, Z.; KORAYEM, A.H.; QIU, L.; LI, D.; COLLINS, F.; MING, C.; DUAN, W.H.; ASCE, A.M. **”Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Portland Cement Paste”**; *J. Mater. Civ. Eng.*, 2015, 27(2): A4014010
- [174] HILLGER, W. **A testing equipment for automatic quality control of precast concrete components**. *Proc. Struct. Faults and Repairs* 87, Eng. Technics Press, Edinburgh, 1987, pp. 91–100.
- [175] BUNGEY, J.H.; MILLARD, S.G.; **“Testing of Concrete in Structures”**; Second edition 1983; Chapman & Hall, 2–6 Boundary Row, London SE1 8HN, UK.
- [176] YE, G.; VAN BREUGEL, K.; FRAAIJ, A.L.A. (2004). **Experimental study on ultrasonic pulse velocity evaluation of the microstructure of cementitious material at early age**. *Heron*, Vol. 46, No. 3, pp. 161-167.