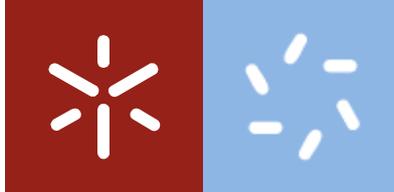


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Bárbara Filipa Oliveira Ferreira

**Sensores de fibra ótica para
monitorização do pH e da humidade
em estruturas de betão**



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Bárbara Filipa Oliveira Ferreira

**Sensores de fibra ótica para
monitorização do pH e da humidade
em estruturas de betão**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Técnicas de Caracterização
e Análise Química

Trabalho efetuado sob a orientação da
Doutora Rita Bacelar Figueira
e do
Doutor Rui Francisco Pereira

Direitos de Autor e condições de utilização do trabalho por terceiros

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações

CC BY-NC-ND

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Agradecimentos

Finalizada mais uma etapa não poderia deixar de agradecer a todos aqueles que, de alguma forma, me apoiaram nesta longa e árdua jornada. Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, à Doutora Rita Bacelar Figueira e ao Doutor Rui Francisco Pinto Pereira, pelo conhecimento científico que me transmitiram, empenho demonstrado, disponibilidade e sublime orientação. À Doutora Rita, deixo o meu agradecimento especial, pela oportunidade e voto de confiança concedido para a participação neste projeto. Ao Doutor Rui, o meu obrigada, pelos ensinamentos, apoio e competência exemplar.

De seguida, agradeço à Bárbara Gomes e ao Rui Sousa por me terem acompanhado da forma mais prestável assim como aos restantes colegas de laboratório pelo excelente ambiente que se proporcionou.

Agradeço especialmente à minha afilhada, Sara Sousa *also known as* Magnésio, por me demonstrar o verdadeiro significado de amizade incondicional, pela honestidade e lealdade, pelo constante apoio seja nos bons ou maus momentos, pela celebração de todas as minhas conquistas como se fossem dela, incansável presença ao longo destes 4 anos e sobretudo por me ter confiado a oportunidade de guiá-la e crescer com ela. Nunca terei palavras suficientes para lhe agradecer tudo o que fez por mim durante todo este percurso.

Ao Hertz e à 20, agradeço por me apoiarem incondicionalmente, pela palavra amiga, por todos os incentivos e conselhos ao longo de todos estes anos de amizade.

Às minhas meninas, elas sabem quem são, obrigada pela caminhada contínua que temos vindo a partilhar, pela bondade e apoio constante.

Sendo impossível agradecer e mencionar todos os amigos um por um, o meu muito obrigada para todos eles, por me acompanharem em todas as etapas e por serem peças fundamentais na minha vida.

Aos meus familiares e em especial aos meus pais, o meu mais sincero obrigada por me deixarem voar sem limitações. Por todo o amor e compreensão, valores transmitidos, constante incentivo e apoio dado ao longo de toda a minha vida. Obrigada por serem o meu porto seguro.

Não poderia deixar de homenagear o Professor Doutor Carlos Silva, que tanto me marcou nesta viagem alucinante. Ficará para sempre na minha memória.

Por último, gostaria de agradecer o suporte dado no âmbito do projeto SolSensors – Desenvolvimento de sensores de fibra ótica avançados para monitorização da durabilidade das estruturas de betão, com referência POCI-01-0145-FEDER-031220 suportado pelo programa COMPETE 2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização, Programa Operacional Regional de Lisboa na sua componente FEDER e à FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia, I.P. (UID/QUI/00686/2016).

Declaração de Integridade

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Sensores de fibra ótica para monitorização do pH e da humidade em estruturas de betão

Resumo

Os fenómenos que mais afetam as estruturas de betão armado são a corrosão do aço de reforço e a carbonatação do betão, existindo uma necessidade de monitorizar a integridade destas estruturas. Para o efeito, têm sido reportados alguns sensores de fibra ótica, baseados em materiais híbridos orgânico-inorgânicos (HOI) e sintetizados pelo método sol-gel, que permitem a monitorização de parâmetros cruciais nos processos de corrosão.

No presente trabalho, sintetizaram-se diferentes materiais HOI para funcionalização de sensores de fibra ótica que permitam a monitorização do pH e da humidade em estruturas de betão armado. Foram utilizados como precursores a poli(oxi-1,4-butanodiol), alfa-hidro-omega-hidroxi-, polímero com amónia e o (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano, numa razão estequiométrica de 1:2. No caso dos materiais HOI direcionados para a monitorização do pH, optou-se pela incorporação da fenolftaleína e do brometo de hexadeciltrimetilamónio. Para a monitorização da humidade, sintetizaram-se diferentes materiais dopados com acetato de celulose, 2-hydroxietyl celulose, carvão ativado, nanotubos de carbono e zeólito SYLOSIV® A4.

Os materiais híbridos foram sintetizados com sucesso e a estratégia adotada demonstrou ser eficaz para a produção de sensores de pH e humidade. A dopagem dos materiais parece não provocar alterações na estrutura química da matriz. A superfície da mesma é uniforme, contudo os materiais A170@CTAB@phph, A170@CA e A170@CNT apresentam uma superfície não uniforme mais destacada. A transmitância dos HOI diminuiu após a sua dopagem e observou-se que a matriz apresenta uma fluorescência intrínseca. A dopagem dos materiais não alterou significativamente as propriedades dielétricas da matriz, destacando-se o A170@CNT com baixa resistência. Não se observaram grandes alterações no perfil térmico dos materiais HOI dopados. O híbrido A170@CTAB@phph demonstra potencial para ser utilizado como sensor de pH colorimétrico. Estudos de humidade indicam que a própria matriz responde à variação de humidade. Não foram visíveis alterações significativas dos valores de resistência dos materiais após os estudos de estabilidade, i.e., após imersão em pastas cimentícias. A caracterização dos materiais HOI sintetizados demonstrou que os mesmos apresentam características morfológicas, químicas, térmicas e elétricas adequadas à sua incorporação em SFO.

Palavras-chave: betão, híbridos orgânico-inorgânicos, sensores fibra ótica, sol-gel

Fiber optic sensors for monitoring pH and moisture in concrete structures

Abstract

The phenomena that most affect reinforced concrete structures are corrosion of reinforcing steel and carbonation of concrete, leading to the need for monitoring the structural integrity of these structures. Therefore, some optical fiber sensors (OFS), based on organic-inorganic hybrid (OIH) materials and synthesized by the sol-gel method, have been reported that allow the monitoring of crucial parameters in corrosion processes.

In the present work, different OIH materials were synthesized to functionalize OFS to allow the monitoring of pH and moisture in reinforced concrete structures. Poly(oxy-1,4-butanediyl), alpha-hydro-omega-hydroxy, polymer with ammonia and (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane were used as precursors, in a stoichiometric ratio of 1:2. In the case of materials targeted for pH monitoring, it was used phenolphthalein and hexadecyltrimethylammonium bromide. For moisture monitoring, the different matrices were doped with cellulose acetate, 2-hydroxyethyl cellulose, activated carbon, carbon nanotubes and SYLOSIV® A4.

The hybrid materials were successfully synthesized, and the adopted strategy proved to be effective for pH and humidity sensors development. Doping of the materials seems not to cause changes in the chemical structure of the matrix. The surface of the OIH matrices is generally uniform. However, the A170@CTAB@phphph, A170@CA and A170@CNT materials show a more prominent non-uniform surface. The transmittance of the OIHs decreased after doping and the matrix was observed to exhibit intrinsic fluorescence. Doping the materials did not significantly change the dielectric properties of the OIH materials, highlighting A170@CNT with low resistance. No major changes were observed in the thermal profile of the doped OIH. The A170@CTAB@phph OIHs show potential to be used as a colorimetric pH sensor. Moisture studies indicated that the matrix itself responds to moisture variation. No significant changes in the strength values of the materials were visible after the stability studies. Characterization of the synthesized OIH materials showed that they exhibit morphological, chemical, thermal and electrical characteristics suitable for their incorporation into OFS.

Keywords: concrete, fiber optic sensors, organic-inorganic hybrid, sol-gel

Índice

Agradecimentos	iii
Declaração de Integridade.....	iv
Resumo	v
Abstract.....	vi
Lista Abreviaturas, Acrónimos e Símbolos	x
Índice de Figuras.....	xii
Índice de Tabelas	xvi
Capítulo 1- Fundamentos Teóricos.....	1
Prelúdio.....	1
1. Estruturas de Betão Armado	3
1.1. Corrosão das Estruturas de Betão Armado	3
1.1.1. Carbonatação	7
1.1.2. Iões Cloreto	7
1.2. Monitorização da Integridade Estrutural.....	8
2. Método Sol-gel.....	9
2.1. Fundamentos do método sol-gel	10
2.2. Materiais híbridos sol-gel utilizados na funcionalização de SFO	13
3. Sensores de Fibra Ótica	15
3.1. Fundamentos SFO.....	15
3.2. Classificação dos SFO	17
3.3. Transdutores usados em SFO	18
3.3.1. SFO para monitorização do pH	19
3.3.2. SFO para monitorização da humidade.....	20
3.4. Aplicação dos SFO nas Estruturas de Betão	21
4. Limitações dos materiais híbridos sol-gel para funcionalização de SFO.....	22
5. Perspetivas futuras dos materiais híbridos sol-gel para funcionalização de SFO.....	22
6. Fundamentos Teóricos das Técnicas de Análise e Caraterização	23
6.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica	23
6.2. Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com módulo de reflexão total atenuada	24
6.3. Espetroscopia de Ultravioleta-Visível.....	26

6.4.	Espetroscopia de Fluorescência	27
6.5.	Microscopia Eletrônica de Varrimento	29
6.6.	Análise Termogravimétrica	30
Capítulo 2 – Parte Experimental		32
2.1.	Reagentes	32
2.2.	Síntese dos materiais HOI	34
2.2.1.	Materiais HOI puros.....	34
2.2.2.	Materiais HOI dopados	35
2.2.2.1.	Desenvolvimento de HOI para a monitorização do pH.....	35
2.2.2.2.	Desenvolvimento de HOI para a monitorização da humidade.....	36
2.3.	Equipamentos de Análise e Caracterização	38
2.4.	Solução Simulativa de betão.....	39
2.5.	Teste de Humidade	39
2.6.	Pastas de cimento	41
Capítulo 3 – Materiais HOI sintetizados para utilização como sensores de pH		42
3.1.	Caraterização físico-química	42
3.2.	Caraterização morfológica	44
3.3.	Caraterização espectroscópica	45
3.4.	Caraterização térmica.....	48
3.6.	Caraterização eletroquímica	50
Capítulo 4 – Materiais HOI sintetizados para utilização como sensores de humidade		54
4.1.	Caraterização físico-química	54
4.2.	Caraterização morfológica	56
4.3.	Caraterização espectroscópica	58
4.4.	Caraterização térmica.....	59
4.5.	Caraterização eletroquímica	61
Capítulo 5 – Comportamento sensorial dos materiais HOI sintetizados		63
5.1.	HOI como sensores de pH.....	63
5.2.	HOI como sensores de humidade	64
5.3.	Estudos de estabilidade em pastas de cimento.....	69
Capítulo 7 – Conclusão.....		75

Anexos.....	77
Bibliografía	81

Lista Abreviaturas, Acrónimos e Símbolos

A	Absorvância
AC	Acetato de celulose
$A_{\text{disco Au}}$	Área do disco de ouro
α	Desvio à idealidade
APTES	(3-aminopropil)triétoxissilano
APTMS	(3-aminopropil)trimetoxissilano
b	Percurso ótico
C	Capacitância normalizada
c	Concentração de analito
CA	Carvão ativado
CEE	Circuito elétrico equivalente
C_{eff}	Capacitância interfacial
CPE	Elemento de fase constante
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
DTGA	Análise Termogravimétrica Diferencial (do inglês <i>Differential Thermogravimetric Analysis</i>)
EIS	Espetroscopia de Impedância Eletroquímica (do inglês <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>)
ϵ	Coefficiente de absorvidade molar
ϵ_r	Permitividade relativa
ϵ_0	Permitividade no vácuo
EDR148	3,6 – dioxaoctametilendiamina
ERI	Elemento de Reflexão Interna
FO	Fibra Ótica
FOP	Fibras Óticas de Polímero
FOV	Fibras Óticas de Vidro
FTIR-ATR	Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com módulo de Reflexão Total Atenuada (do inglês <i>Attenuated total Reflectance–Fourier Transform Infrared</i>)
GPTMS	(3-glicidoxipropil)trimetoxissilano
HC	2-hidroxiethylcelulose
HOI	Híbridos Orgânicos-Inorgânicos
I	Intensidade da luz que atravessa a célula da amostra
I_{amostra}	Espessura da amostra
I_0	Intensidade da luz que passa através da célula de referência
ICPTES	(3-isocianatopropil)triétoxissilano
ICPTMS	(3-isocianatopropil)trimetoxissilano
IV	Espetroscopia de Infravermelho
LTA	Do inglês: “ <i>Linde Type A</i> ”
EM	Microscopia Eletrônica (do inglês <i>Electron Microscope</i>)
SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento (do inglês <i>Scanning Electron Microscope</i>)
MIE	Monitorização da Integridade Estrutural
NC	Nanotubos de Carbono
θ	Ângulo de incidência
$\theta_{\text{crítico}}$	Ângulo crítico

phph	Fenolftaleína
PMMA	Polimetacrilato de metila
χ^2	Erro do ajuste
$R_{amostra}$	Resistência da amostra
RFD270	Produto da reação de 1,4- ciclohexanodimetanol, óxido de propileno e amónia
σ	Condutividade
S4	SYLOSIV A4
SD2001	Polieter amina
T	Transmitância
T403	Propilidino-trimetanol propoxilado, produtos de reação com amónia
TEOS	Tetraetilortosilicato
THF170	Jeffamine® THF170
THF	Tetrahidrofurano
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
UV-Vis	Espectroscopia Ultravioleta-Visível (do inglês <i>Ultraviolet-Visible Spectroscopy</i>)

Índice de Figuras

FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BETÃO.	3
FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CORROSÃO DAS ESTRUTURAS DE BETÃO ARMADO. ADAPTADO DA REFERÊNCIAS 15 E 16.....	5
FIGURA 3. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO DESTACAMENTO, FISSURAÇÃO E DELAMINAÇÃO DO BETÃO (1 – ESTRUTURA DE BETÃO, 2 – ARMADURA DE AÇO, 3 – ÓXIDOS DE CORROSÃO). ADAPTADO DA REFERÊNCIA 18.	5
FIGURA 4. CAUSAS DA DETIORAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE BETÃO ARMADO. ADAPTADO DA REFERÊNCIA 22.	6
FIGURA 5. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CARBONATAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE BETÃO ARMADO. ADAPTADO DA REFERÊNCIA 25.....	7
FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CORROSÃO PROVOCADA PELA INCORPORAÇÃO DE CL. ADAPTADO DA REFERÊNCIA 27.....	8
FIGURA 7. CLASSIFICAÇÃO MIE COM BASE NO DESEMPENHO E GRAU DE COMPLEXIDADE. ADAPTADO DA REFERÊNCIA 35.	9
FIGURA 8. PRODUTOS OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL (1 – GELIFICAÇÃO E EVAPORAÇÃO; 2 – CALOR; 3 – EXTRAÇÃO DO SOLVENTE E 4 – EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE). ADAPTADO DA REFERÊNCIA 51.	12
FIGURA 9. VARIAÇÕES COMUMMENTE UTILIZADAS NO PROCESSAMENTO SOL-GEL. ADAPTADO DAS REFERÊNCIAS 17 E 52.	12
FIGURA 10. ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS INTERAÇÕES ESTABELECIDAS NAS DIFERENTES CLASSES DE HOIS, ONDE AS MOLÉCULAS ORGÂNICAS SÃO REPRESENTADAS POR LOSANGOS LARANJA E AS MOLÉCULAS INORGÂNICAS POR CÍRCULOS AZUIS. ADAPTADO DA REFERÊNCIA 17.....	14
FIGURA 11. ESTRUTURA QUÍMICA E ABREVIATURA DE ALGUNS PRECURSORES INORGÂNICOS UTILIZADOS PARA OBTER MATERIAIS HOI PELO MÉTODO SOL-GEL.	14
FIGURA 12. ESTRUTURA QUÍMICA E ABREVIATURA DE ALGUNS PRECURSORES ORGÂNICOS UTILIZADOS PARA OBTER MATERIAIS HOI PELO MÉTODO SOL-GEL.	15
FIGURA 13. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA (A) ESTRUTURA DE UMA FO E DO (B) FENÓMENO DE RIT. ADAPTADO DA REFERÊNCIA 60.....	16
FIGURA 14. ESTRUTURA GERAL DE UM SISTEMA DE SENSOR DE FIBRA ÓTICA. ADAPTADO DA REFERÊNCIA 60.	17
FIGURA 15. QUADRO RESUMO DE UMA DAS PROPOSTAS DE CLASSIFICAÇÃO DOS SFO.	18
FIGURA 16. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE SISTEMA EXPERIMENTAL DE EIE (ET – ELÉTRODO DE TRABALHO, ER – ELÉTRODO DE REFERÊNCIA, CE – CONTRA ELÉTRODO).	24
FIGURA 17. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM CRISTAL ATR. ADAPTADO DA REFERÊNCIA 95 E 98.	25

FIGURA 18. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DE UM ESPETROFOTÓMETRO UV – Vis. ADAPTADO DA REFERÊNCIA 102.....	27
FIGURA 19. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM ESPETROFLUORÍMETRO. ADAPTADO DA REFERÊNCIA 105.....	28
FIGURA 20. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM MEV. ADAPTADO DA REFERÊNCIA 107.....	29
FIGURA 21. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS CONSTITUINTES DE UM EQUIPAMENTO DE TGA. ADAPTADO DA REFERÊNCIA 110.....	31
FIGURA 22. ESTRUTURA DO ALÓTROPO DE CARBONO CNT E DO ZEÓLITO A4.....	33
FIGURA 23. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PRINCIPAIS ETAPAS DE SÍNTESE PARA O HOI A170.	34
FIGURA 24. FOTOGRAFIA DA MATRIZ A170 APÓS O PROCESSO DE CURA.	35
FIGURA 25. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PRINCIPAIS ETAPAS DE SÍNTESE DOS FILMES A170@PHPH E A170@CTAB@PHPH.	36
FIGURA 26. FOTOGRAFIA DOS MATERIAIS HOI A170@PHPH E A170@CTAB@PHPH APÓS O PROCESSO DE CURA. ...	36
FIGURA 27. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PRINCIPAIS ETAPAS DE SÍNTESE DOS HOI DESENVOLVIDOS PARA A MONITORIZAÇÃO DA HUMIDADE.	37
FIGURAS 28. FOTOGRAFIA DOS MATERIAIS HOI A170@HC, A170@AC, A170@CA, A170@CNT E A170@A4.	38
FIGURA 29. QUADRO RESUMO DAS CONDIÇÕES E DAS AMOSTRAS (HOI E DOPANTES) UTILIZADAS NA REALIZAÇÃO DOS TESTES DE HUMIDADE.	40
FIGURA 30. ESPETROS DE FTIR-ATR OBTIDOS PARA O PRECURSOR ORGÂNICO, JEFFAMINE THF170, E PARA O PRECURSOR INORGÂNICO, GPTMS, UTILIZADOS PARA TODOS OS MATERIAIS HOI SINTETIZADOS.	42
FIGURA 31. ESPETROS DE FTIR-ATR OBTIDOS PARA A PHPH E O SURFACTANTE CTAB, UTILIZADOS NA SÍNTESE DE A170@PHPH E A170@CTAB@PHPH.....	43
FIGURA 32. ESPETROS DE FTIR-ATR OBTIDOS PARA OS MATERIAIS HOI A170, A170@PHPH E A170@CTAB@PHPH.	43
FIGURA 33. IMAGENS SEM RELATIVAS AOS MATERIAIS HOI A170, A170@PHPH E A170@CTAB@PHPH.....	45
FIGURA 34. ESPETROS DE TRANSMITÂNCIA DE UV-VIS OBTIDOS PARA OS MATERIAIS HOI A170, A170@PHPH E A170@CTAB@PHPH.	46
FIGURA 35. ESPETROS DE FLUORESCÊNCIA OBTIDOS PARA OS MATERIAIS HOI A170, A170@PHPH E A170@CTAB@PHPH.	47
FIGURA 36. TERMOGRAMAS OBTIDOS PARA OS MATERIAIS HOI A170, A170@PHPH E A170@CTAB@PHPH.	49
FIGURA 37. DIAGRAMAS DE <i>NYQUIST</i> OBTIDOS PARA OS HOI A170, A170@PHPH E A170@CTAB@PHPH.....	52
FIGURA 38. ESPETROS DE FTIR-ATR OBTIDOS PARA HC, AC, CA, CNT E A4.....	54

FIGURA 39. ESPETROS DE FTIR-ATR OBTIDOS PARA OS MATERIAIS HOI A170, A170@HC, A170@AC, A170@CA, A170@CNT E A170@A4.	55
FIGURA 40. IMAGENS SEM RELATIVAS AOS MATERIAIS HOI A170, A170@HC, A170@AC, A170@CNT, A170@CA E A170@A4.	57
FIGURA 41. ESPETROS DE TRANSMITÂNCIA DE UV-VIS OBTIDOS PARA OS MATERIAIS HOI A170, A170@HC, A170@AC, A170@CA, A170@CNT E A170@A4.	58
FIGURA 42. TERMOGRAMAS OBTIDOS PARA OS MATERIAIS HOI A170, A170@HC, A170@AC, A170@CA, A170@CNT E A170@A4.	59
FIGURA 43. DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS PARA OS HOI A170, A170@HC, A170@AC, A170@CA, A170@CNT E A170@A4.	61
FIGURA 44. OBSERVAÇÃO DA ALTERAÇÃO DA COR DO HOI APÓS A ADIÇÃO DE UMA GOTTA DE SOLUÇÃO SIMULATIVA DE BETÃO NA SUA SUPERFÍCIE.	63
FIGURA 45. VARIAÇÃO DA MASSA DOS DOPANTES E DOS MATERIAIS HOI SINTETIZADOS EM FUNÇÃO DO TEMPO QUANDO EXPOSTOS A DIFERENTES HR E A UMA TEMPERATURA DE 30 °C.	66
FIGURA 46. GRÁFICOS DA VARIAÇÃO DE HUMIDADE MEDIANTE AS DIFERENTES HR DOS DOPANTES E DOS MATERIAIS HOI SINTETIZADOS, À TEMPERATURA DE 50 °C.	67
FIGURA 47. GRÁFICOS DA VARIAÇÃO DE HUMIDADE MEDIANTE AS DIFERENTES HR DOS MATERIAIS HOI SINTETIZADOS A170, A170@HC, A170@PHPH E A170@CTAB@PHPH, À TEMPERATURA DE 30 E 50 °C.	68
FIGURA 48. FOTOGRAFIAS DOS DISCOS DOS MATERIAIS HOI ANTES DE SEREM COLOCADOS NAS PASTAS DE CIMENTO.	69
FIGURA 49. DISCOS DOS MATERIAIS HOI SINTETIZADOS APÓS A COLOCAÇÃO AO FIM DE 7, 14 E 28 DIAS.	70
FIGURA 50. DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS PARA A MATRIZ A170 APÓS A COLOCAÇÃO NAS PASTAS DE CIMENTO... ..	71
FIGURA S1. DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS PARA O MATERIAL HOI A170@HC APÓS A COLOCAÇÃO NAS PASTAS DE CIMENTO.....	77
FIGURA S2. DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS PARA O MATERIAL HOI A170@AC APÓS A COLOCAÇÃO NAS PASTAS DE CIMENTO.....	77
FIGURA S3. DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS PARA O MATERIAL HOI A170@CA APÓS A COLOCAÇÃO NAS PASTAS DE CIMENTO.....	78
FIGURA S4. DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS PARA O MATERIAL HOI A170@CNT APÓS A COLOCAÇÃO NAS PASTAS DE CIMENTO.....	78
FIGURA S5. DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS PARA O MATERIAL HOI A170@A4 APÓS A COLOCAÇÃO NAS PASTAS DE CIMENTO.....	79

FIGURA S6. DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS PARA O MATERIAL HOI A170@PHPH APÓS A COLOCAÇÃO NAS PASTAS DE CIMENTO.....	79
FIGURA S7. DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS PARA O MATERIAL HOI A170@CTAB@PHPH APÓS A COLOCAÇÃO NAS PASTAS DE CIMENTO.....	80

Índice de Tabelas

TABELA 1. ALGUNS SENSORES PARA MONITORIZAÇÃO DO PH REPORTADOS NOS ÚLTIMOS 10 ANOS E RESPECTIVAS CARATERÍSTICAS.	19
TABELA 2. ALGUNS SENSORES PARA MONITORIZAÇÃO DA HUMIDADE REPORTADOS NOS ÚLTIMOS 10 ANOS E A DESCRIÇÃO DO TIPO DE SENSOR, MATERIAL UTILIZADO, GAMA DE SENSIBILIDADE E TEMPO DE RESPOSTA.	20
TABELA 3. DESIGNAÇÃO, ABREVIATURA, ESTRUTURA QUÍMICA, MASSA MOLECULAR E MASSA VOLÚMICA DOS PRECURSORES UTILIZADOS NESTE TRABALHO PARA A SÍNTESE PELO MÉTODO SOL-GEL DE MATERIAIS HOI.....	32
TABELA 4. DESIGNAÇÃO, ABREVIATURA, ESTRUTURA QUÍMICA, MASSA MOLECULAR E MASSA VOLÚMICA DE ALGUNS DOS AGENTES DOPANTES E DO SURFACTANTE UTILIZADOS NESTE TRABALHO PARA A SÍNTESE PELO MÉTODO SOL-GEL DE MATERIAIS HOI FUNCIONALIZADOS.....	33
TABELA 5. DESCRIÇÃO DAS QUANTIDADES UTILIZADAS DE CADA REAGENTE NA PREPARAÇÃO DO MATERIAL HOI PURO.	34
TABELA 6. REAGENTES UTILIZADOS DURANTE A SÍNTESE E SUA RESPECTIVA DESIGNAÇÃO.....	35
TABELA 7. DESCRIÇÃO DAS QUANTIDADES UTILIZADAS DE CADA REAGENTE NA PREPARAÇÃO DO A170@PHPH E A170@CTAB@PHPH.	36
TABELA 8. REAGENTES UTILIZADOS DURANTE A SÍNTESE E A SUA RESPECTIVA DESIGNAÇÃO.	37
TABELA 9. DESCRIÇÃO DAS QUANTIDADES UTILIZADAS DE CADA REAGENTE NA PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS HOI.....	37
TABELA 10. IDENTIFICAÇÃO DAS QUANTIDADES DE REAGENTES UTILIZADOS PARA A PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS SATURADAS E A RESPECTIVA HR E TEMPERATURA.....	40
TABELA 11. COMPRIMENTO DE ONDA DE EXCITAÇÃO, COMPRIMENTO DE ONDA MÁXIMO DE EMISSÃO E INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA DOS MATERIAIS HOI SINTETIZADOS.	48
TABELA 12. VALORES OBTIDOS DE T ₅ , T _{MÁX} E CHAR YIELD PARA OS MATERIAIS HOI A170, A170@PHPH E A170@CTAB@PHPH.	49
TABELA 13. RESULTADOS DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS DAS AMOSTRAS DOS HOI, COM APENAS UMA RESISTÊNCIA. .	52
TABELA 14. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS MATERIAIS HOI SINTETIZADOS.	52
TABELA 15. ATRIBUIÇÃO DOS PICOS MÁXIMOS DE ABSORÇÃO PRESENTES NO ESPETRO DE FTIR-ATR DA MATRIZ A170.	55
TABELA 16. VALORES OBTIDOS DE T ₅ , T _{MÁX} E CHAR YIELD PARA OS MATERIAIS HOI A170, A170@HC, A170@AC, A170@CA, A170@CNT E A170@A4.....	60
TABELA 17. RESULTADOS DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS DAS AMOSTRAS DOS HOI, COM APENAS UMA RESISTÊNCIA.	61
TABELA 18. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS MATERIAIS HOI SINTETIZADOS.	62

TABELA 19. RESULTADOS DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS DAS AMOSTRAS DOS HOI, COM APENAS UMA RESISTÊNCIA, APÓS A COLOCAÇÃO NAS PASTAS DE CIMENTO.	72
TABELA 20. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS MATERIAIS HOI SINTETIZADOS APÓS A COLOCAÇÃO NAS PASTAS DE CIMENTO.	73

Capítulo 1- Fundamentos Teóricos

Prelúdio

O grupo de investigação no qual foi desenvolvido o presente trabalho, tem-se dedicado nos últimos anos à síntese e caracterização de diversos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos (HOI). Um dos híbridos sintetizados utilizando como precursores o poli(oxi-1,4-butanodiol), alfa-hidro-omega-hidroxi, polímero com amónia (*Jeffamine®* THF170) e (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano (GPTMS) (matriz híbrida designada por A170) foi avaliado no que toca ao seu desempenho quando em contacto com pasta de cimento, e concluiu-se que é um material resistente a ambientes altamente alcalinos uma vez que a pasta de cimento apresenta valores de $\text{pH} > 12,5$. Devido às suas propriedades óticas, elétricas e estabilidade química em ambientes alcalinos, este demonstrou até à data ser um material promissor para aplicação em sensores óticos na área da engenharia civil.¹

Neste contexto, o presente trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento de materiais HOI para funcionalização de sensores de fibra ótica (SFO) que permitam a monitorização do pH e da humidade em estruturas de betão armado. Para tal, sintetizaram-se materiais HOI através do método sol-gel para as essas diferentes finalidades.

No caso dos materiais HOI direcionados para a monitorização do pH, optou-se pela incorporação da fenolftaleína (pHf) como agente dopante devido ao facto de ser um indicador ácido-base, sensível ao pH e com um ponto de viragem entre 8,3 e 10,² permitindo a sua aplicação na monitorização do pH nas estruturas de betão armado, e do surfactante brometo de hexadeciltrimetilamónio (CTAB) como agente poroso, aumentando desta forma a porosidade e a orientação estrutural da matriz HOI.³

Para a monitorização da humidade utilizaram-se diferentes agentes dopantes como derivados de celulose, alótropos de carbono e um zeólito. Os derivados de celulose utilizados (acetato de celulose e o 2-hidroxietilcelulose) são polímeros sólidos, incolores, inodoros e não tóxicos. Possuem também características promissoras, tais como elevada resistência mecânica, baixo peso e custo reduzido. Estes são usualmente sensíveis à humidade devido à abundância de grupos hidroxilo nas suas cadeias moleculares.^{4,5} Os alótropos de carbono usados (carvão ativado e nanotubos de carbono) têm despertado interesse devido à sua elevada área superficial e inércia química, o que os torna apelativos para a monitorização da humidade. Para além disso, podem ser facilmente miniaturizados e aplicados em diversas tecnologias.⁶ O zeólito empregue (SYLOSIV® A4) é um silicato de alumínio, altamente poroso e cristalino, com poros de aproximadamente 4 Å. Este zeólito *Linde Type A* (LTA) tem sido utilizado para remover a humidade de forma eficaz em sistemas onde a água pode criar problemas. O facto de possuir

um tamanho controlado dos poros torna este material adequado para ser utilizado na produção de sensores com elevada seletividade e sensibilidade.⁷

Os materiais HOI sintetizados no trabalho apresentado nesta tese de mestrado foram analisados e caracterizados por diferentes técnicas, designadamente espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier* com módulo de reflexão total atenuada, microscopia eletrónica de varrimento, espectroscopia de ultravioleta-visível e espectroscopia de fluorescência, análise termogravimétrica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os HOI sintetizados foram ainda colocados em pastas de cimento para testar a sua estabilidade.

1. Estruturas de Betão Armado

O betão é um material heterogéneo geralmente constituído, como ilustrado na **Figura 1**, por uma mistura de cimento, areia, água, agregado grosso e fino.⁸ Para a obtenção de betão duradouro, é necessário que haja uma seleção correta dos seus constituintes, de forma a garantir o comportamento adequado do material fresco e endurecido.^{9,10}

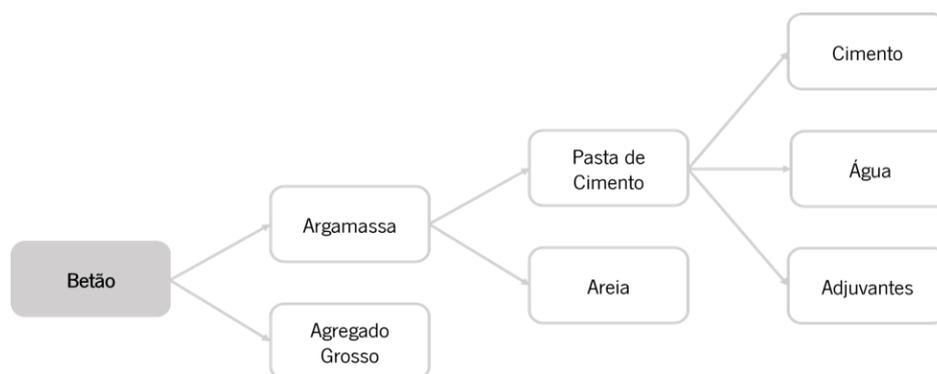


Figura 1. Representação esquemática da composição química do betão.

O betão armado diferencia-se do betão pela incorporação de armaduras de aço, com o intuito de que os dois materiais ajam em conjunto no que toca a forças de resistência.¹⁰ A utilização deste material deriva da ampla disponibilidade de armaduras de reforço, dos constituintes do betão e das competências exigidas na construção.¹¹

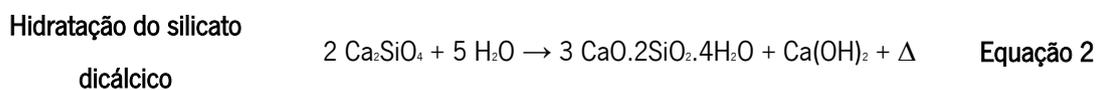
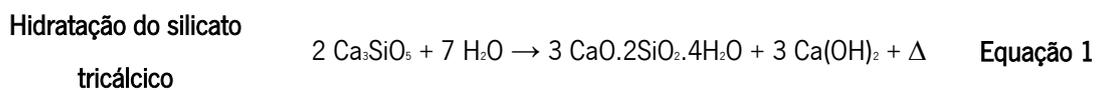
1.1. Corrosão das Estruturas de Betão Armado

De maneira geral, o betão devidamente preparado com uma relação adequada de água/cimento, bem consolidado e devidamente curado oferece uma excelente proteção contra a corrosão do aço de reforço no betão. No entanto, durante os processos de endurecimento e cura podem ser geradas tensões e deformações, que podem levar à formação de fissuras provocando a redução da eficiência da barreira de betão.¹² Para além disso, apesar do betão ser resistente à compressão, o contrário acontece no que toca à tensão. Como consequência, surgem fissuras quando as cargas, a retração contida ou as mudanças de temperatura dão origem a tensões de tração superiores à tensão de resistência do betão.¹¹

Quando o aço é incorporado no betão, é protegido por uma barreira física e um filme de passivação que se forma na superfície do aço. Este forma-se devido à elevada alcalinidade do betão ($\text{pH} > 13,5$). Os

elevados valores de pH são explicados pela presença de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e hidróxido de potássio (KOH).¹²

Após a adição da água ao cimento, todos os constituintes sofrem hidratação, contudo somente os silicatos de cálcio contribuem para a resistência da estrutura. O silicato tricálcico é responsável por grande parte da resistência inicial, enquanto o silicato dicálcico reage de forma mais lenta e apenas contribui para a resistência em momentos posteriores.¹³ O calor libertado na reação de hidratação do silicato tricálcico (**Equação 1**) é superior à do silicato dicálcico (**Equação 2**), uma vez que este último é muito menos reativo.¹³



Devido à existência de imperfeições que podem surgir no decorrer do processo de cura e endurecimento, a entrada de espécies agressivas na interface aço/betão é facilitada (como é o caso dos íons cloreto (Cl⁻), dióxido de carbono (CO₂), dióxido de enxofre (SO₂), óxidos nítricos (NO_x) ou humidade), o que poderá a médio-longo prazo provocar a rutura do filme de passivação.¹⁴

Na **Figura 2**, encontra-se representado o processo de corrosão das estruturas de betão armado. O processo anódico dá-se numa zona de armadura despassivada e é explicado pela libertação de eletrões e formação de íões Fe²⁺. No caso do processo catódico, este acontece numa zona da armadura com acesso a água e oxigénio, onde se dá a formação dos íões OH⁻. A combinação dos íões OH⁻ com o ferro presente no aço, origina o produto que resulta da corrosão, ou seja, o óxido de ferro. A velocidade com que este fenómeno se propaga, está, geralmente, relacionada com a passagem da humidade e do oxigénio do ar na zona catódica.¹⁵

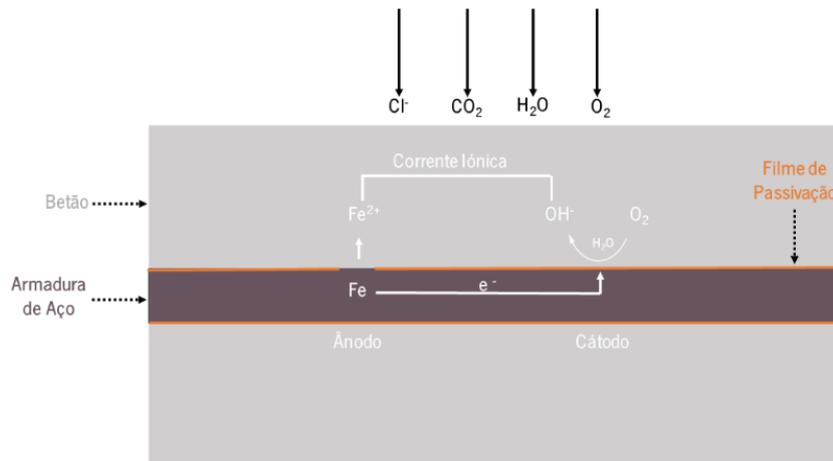
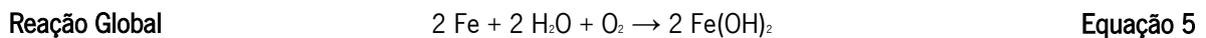
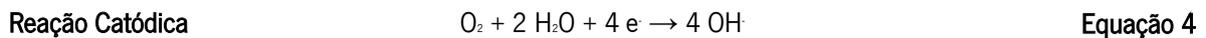


Figura 2. Representação esquemática da corrosão das estruturas de betão armado. Adaptado da referências 15 e 16.

O processo eletroquímico de corrosão na superfície do aço, onde se encontram tanto as zonas catódica como anódica, é explicado pelas **Equações 3, 4 e 5**:¹⁷



O volume de produtos de corrosão é de aproximadamente 4 a 6 vezes maior do que a armadura não-corroída. Assim sendo, a evolução da corrosão nas estruturas de betão armado origina forças de expansão que resultam no destacamento, fissuração e delaminação do betão.¹² Estes fenómenos de degradação encontram-se esquematizados na **Figura 3**.

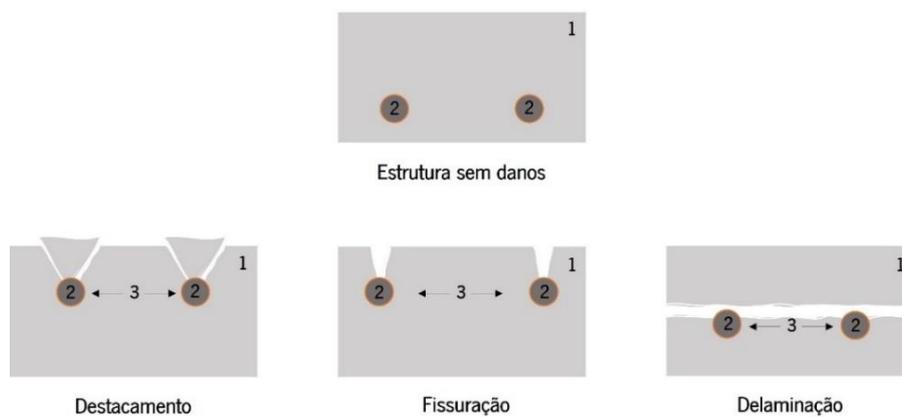


Figura 3. Representação esquemática do destacamento, fissuração e delaminação do betão (1 – Estrutura de betão, 2 – Armadura de aço, 3 – Óxidos de corrosão). Adaptado da referência 18.

Na realidade, o requisito de durabilidade altamente desejável nem sempre é alcançado, uma vez que a corrosão das armaduras se tornou uma causa comum de degradação em muitas estruturas de betão armado nos últimos anos.¹⁹ Em casos onde a corrosão é significativa, estas estruturas podem colapsar devido à perda de secção das armaduras e conseqüentemente da sua resistência. É exemplo disso, a queda da ponte *Silver* construída sobre o rio Ohio que levou à morte de 46 pessoas nos Estados Unidos ou a queda da cobertura de uma piscina térmica que provocou a morte de 13 pessoas na Suíça.²⁰ O efeito das condições de exposição das estruturas poderá ser prejudicial na vida útil e no custo da manutenção das mesmas, tanto no início como durante a propagação da corrosão.²¹ Em termos monetários, a nível mundial, os custos provocados por este fenómeno excedem os 1,8 trilhões de dólares anuais.²¹

A degradação do betão é descrita como sendo um processo complexo que se deve à combinação das propriedades físico-químicas e ao ambiente ao qual está exposto, isto é, a fatores internos e externos, respetivamente. Adicionalmente, como a estrutura do betão é porosa, a barreira física fornecida pode por vezes não conferir a proteção a ideal.¹² Esta pode ser classificada como física, mecânica, biológica e estrutural, como ilustrado na **Figura 4**. Na prática, estes processos podem ocorrer simultaneamente, dando origem a uma ação sinérgica. Os processos de deterioração do betão e de corrosão das armaduras estão intimamente ligados, sendo que os primeiros provocam a destruição da superfície do betão ou fissuras que comprometem as suas características protetoras. Por outro lado, a ação expansiva dos produtos de corrosão, induz à formação de fissuras ou delaminação do betão e reduz a sua aderência à armadura.²²

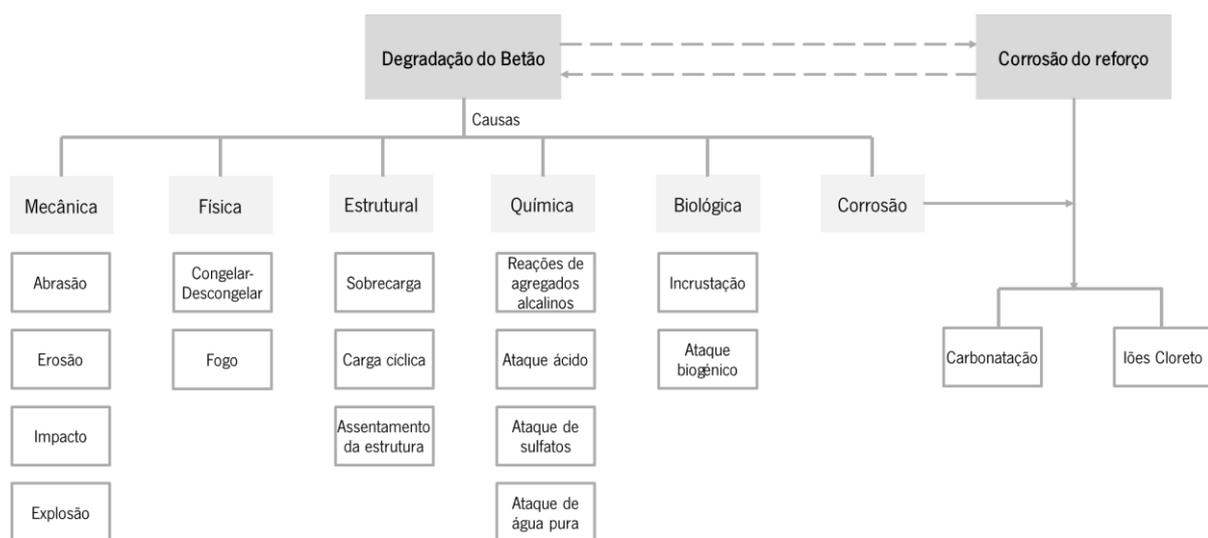


Figura 4. Causas da deterioração das estruturas de betão armado. Adaptado da referência 22.

1.1.1. Carbonatação

A carbonatação do betão pode provocar a retração do mesmo²³ e ocorre devido à reação química dos componentes alcalinos da pasta de cimento com CO₂ atmosférico,¹² como ilustrado na **Figura 5**.

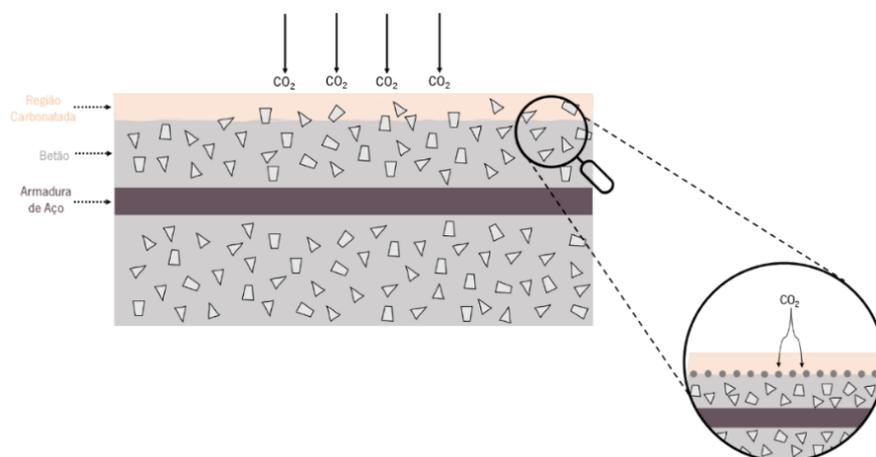
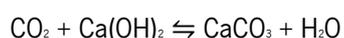


Figura 5. Representação esquemática da carbonatação das estruturas de betão armado. Adaptado da referência 25.

Como resultado desta reação, o pH da solução intersticial nos poros diminui para valores entre 9 e 6. O pH após carbonatação do betão, depende de certos parâmetros como o teor de substâncias alcalinas no cimento, grau de hidratação do cimento, teor de humidade, pressão parcial de CO₂ e da temperatura.^{12,26} Para além do CO₂, outros gases como o dióxido de enxofre (SO₂) ou óxidos nítricos (NO_x) podem contribuir para a neutralização¹², contudo o seu efeito é geralmente limitado à superfície do betão.²³ Este fenómeno começa na superfície e pode avançar até uma grande profundidade atingindo a superfície da armadura. A reação de carbonatação, que tem lugar em solução aquosa,²³ encontra-se descrita na **Equação 6**:

Reação de Carbonatação



Equação 6

1.1.2. Iões Cloreto

A corrosão induzida pelos iões cloreto (Cl) nas estruturas de betão armado tem sido amplamente estudada nas últimas décadas sob diferentes condições, e é a causa mais frequente provocando implicações na segurança estrutural associada a custos elevados.^{12,27} O filme de passivação formado entre a interface aço/betão tem um papel importante na mitigação da oxidação da armadura. Enquanto o teor

de Cl⁻ tende para valores críticos, o filme é parcialmente destruído e posteriormente parte da armadura de aço poderá ser exposta. Electroquimicamente, a parte exposta é denominada de ânodo e o filme de passivação designado de cátodo,²⁸ como é observado na **Figura 6**.

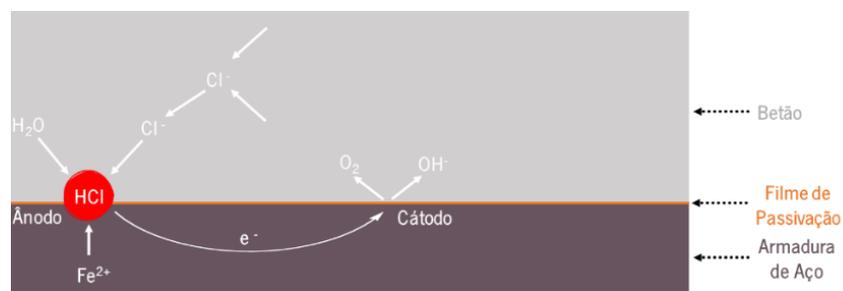


Figura 6. Representação esquemática da corrosão provocada pela incorporação de Cl. Adaptado da referência 27.

O processo de corrosão divide-se em duas fases, a de iniciação e de propagação. A primeira fase é caracterizada pela penetração de Cl⁻ até à superfície do aço e depende da taxa da mesma, do valor limiar de Cl⁻ e da espessura do betão de recobrimento. A fase seguinte, inicia-se a partir do momento em que as condições para a despassivação do aço são atingidas até que ocorra a fissuração do betão.^{12,29}

Os Cl⁻ podem ser introduzidos durante a fase de fabrico do betão através da contaminação das matérias-primas ou de fontes externas, tais como água do mar e sais de degelo utilizados na estação fria nalguns países.¹²

1.2. Monitorização da Integridade Estrutural

A monitorização da integridade estrutural (MIE) do betão é o processo de implementação de uma estratégia de diagnóstico e identificação de danos.³⁰ A evolução de sensores, comunicações sem fios, técnicas de processamento de dados e inteligência artificial, em conjunto com o elevado número de estruturas envelhecidas e a pressão para minimizar os custos de manutenção, suportaram o desenvolvimento de técnicas MIE mais inteligentes e versáteis.³¹⁻³⁴

Os sistemas de MIE recentemente concebidos podem ser permanentemente instalados e permitem o diagnóstico, monitorização e avaliação contínua e sistemática das condições estruturais e ambientais. Assim sendo, estas variáveis são utilizadas para avaliar o estado ou desempenho da infraestrutura de betão.³⁰ Parâmetros de monitorização como a presença de fissuras, deformação, pressão, pH, humidade, penetração química ou temperatura podem ajudar a identificar a fonte e o nível de danos.³¹⁻³⁴

Nos últimos anos foram propostos diversos métodos para a monitorização da corrosão do betão armado que podem ser aplicados a estruturas já existentes, reparadas ou novas. Estes são geralmente

divididos em métodos destrutivos e não destrutivos.¹² No primeiro caso, são utilizados diferentes graus de complexidade e são obtidas informações sobre a progressão e a cinética dos fenómenos da corrosão. Devido à heterogeneidade destas estruturas e ao facto de estes estarem limitados à amostragem, os métodos destrutivos não são, muitas vezes, representativos de toda a estrutura do betão apresentando assim uma desvantagem importante quando comparados com os métodos não destrutivos. Os métodos não destrutivos foram desenvolvidos com o intuito de fornecer informações imediatas sobre toda a estrutura e devem ser capazes de detetar as principais causas da corrosão, estado da corrosão do aço no interior do betão e a evolução dos fenómenos de corrosão ao longo do tempo.¹²

Na **Figura 7** estão descritos os cinco níveis existentes para classificar as tecnologias de avaliação MIE com base no seu desempenho e grau de complexidade.^{30,35}

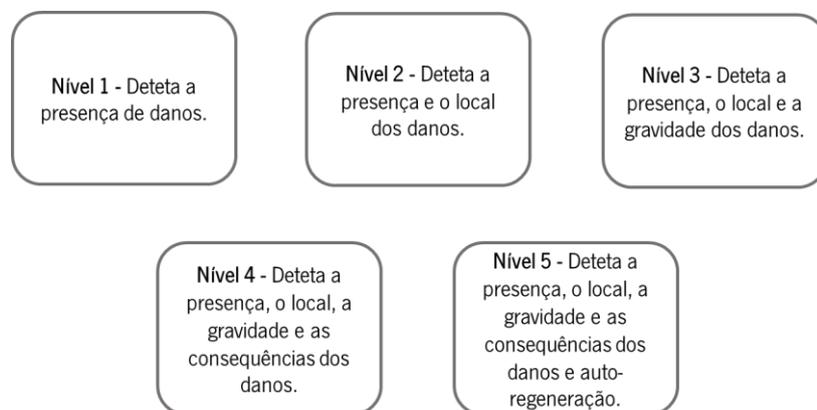


Figura 7. Classificação MIE com base no desempenho e grau de complexidade. Adaptado da referência 35.

A monitorização contínua e *in situ* da superfície do betão é uma ferramenta valiosa para que haja uma estimativa realista das taxas de deterioração e desempenho da estrutura, em determinadas condições de exposição. Assim sendo, a incorporação de sensores em estruturas de betão é uma abordagem promissora, não destrutiva e que permite a atualização perfeita e a gestão do desempenho estrutural a longo prazo. Os principais parâmetros de desempenho estrutural podem ser rastreados durante a vida útil da estrutura usando sensores.³⁰

2. Método Sol-gel

Em 1942, Geffcken e Bergen³⁶ relataram pela primeira vez a preparação de revestimentos de óxido metálico através do método sol-gel. Schroeder³⁷, no mesmo ano, desenvolveu um filme fino através deste método utilizando também várias camadas de óxidos metálicos. Passados 11 anos, desde que método sol-gel surgiu, apareceram os primeiros produtos no mercado e a produção em larga escala começou

em 1959 com o desenvolvimento de espelhos retrovisores para automóveis e continuou posteriormente com revestimentos anti-reflexo e janelas de proteção solar.³⁸

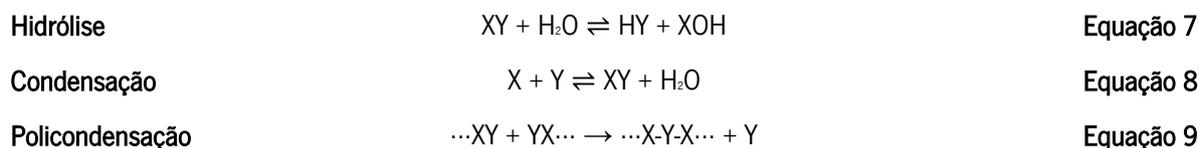
O princípio básico das reações químicas e da tecnologia do método para a preparação de camadas de óxidos metálicos evoluiu quando, em 1969, Dislich e Hinz³⁹ elaboraram a base química para a preparação de óxidos com vários componentes, contudo os detalhes do método só foram publicados em 1971. Levene e Thomas⁴⁰ adotaram um processo de síntese semelhante, que também foi patenteada. Desde então, sabe-se que qualquer tipo de óxido com vários componentes pode ser sintetizado através da utilização de alcóxidos de vários elementos pelo processo sol-gel.³⁸ À medida que o tempo foi passando, o conhecimento sobre o método sol-gel foi extremamente aprofundado tornando-se possível controlar um número considerável de parâmetros de forma a obter produtos uniformes, estáveis e extremamente avançados.³⁸ Este método tem sido utilizado de forma ampla no desenvolvimento de novos materiais para aplicações óticas,⁴¹ dispositivos eletroquímicos de estado sólido,⁴² catálise,⁴³ cromatografia,⁴⁴ e sensores químicos^{45, 46} Devido à diversidade e versatilidade associada a este método, o processo e preparação de materiais permite o desenvolvimento de novos materiais e novas abordagens para aplicações avançadas.⁴⁶

2.1. Fundamentos do método sol-gel

O método sol-gel é geralmente utilizado como via química para sintetizar materiais HOI uma vez que proporciona um excelente controle da estequiometria dos precursores, bem como a dopagem das matrizes com a incorporação de componentes que introduzem funções complementares ao material, tais como proteção ultravioleta, anti-incrustante, anti-reflexo, resistência à humidade, inibição da corrosão e anti-aderentes. Adicionalmente, o método em questão permite a deposição de revestimentos em substratos com uma grande área de superfície envolvendo equipamento simples e de baixo custo.¹⁷ As condições de síntese e os seus precursores podem ser ajustados de modo a obter um produto com propriedades físico-químicas adequadas para a aplicação desejada.⁴⁷ Para além disso, possibilita a obtenção de géis, vidros, cerâmicas e materiais HOI a baixas temperaturas.⁴⁸⁻⁵⁰ A utilização de temperaturas mais reduzidas possibilita poupança de energia, redução de problemas de volatilidade e a eliminação de equipamentos especializados.⁴⁶

Este método inclui três etapas: hidrólise (**Equação 7**), condensação (**Equação 8**) e policondensação (**Equação 8**). Inicia-se com a hidrólise de um precursor alcóxido de um metal ou semi-metal para que haja a formação do produto hidroxilado e do seu álcool correspondente. De seguida, dá-se a condensação entre um grupo alcóxido não hidroxilado (R-O-M) e um grupo hidroxilo (OH) ou entre dois grupos

hidroxilos, eliminando o solvente. Nesta etapa, ocorre a formação de uma mistura coloidal denominada *sol*. Por último, acontece a policondensação entre o *sol* e a rede adicional resultando numa rede porosa reticulada.^{46,51} A viscosidade da solução durante este processo aumenta de forma gradual à medida que o *sol* se torna interconectado para formar uma rede porosa rígida, designado *gel*.⁴⁶



A última etapa deste método, a secagem do *gel* obtido, é uma etapa crítica e fundamental pois, dependendo do processo utilizado, são obtidos diferentes materiais. Para a obtenção de um *gel* estável é necessário proceder à cura da rede do mesmo para que ocorra a evaporação dos solventes e dos subprodutos voláteis das reações de hidrólise/condensação.^{52,53}

Na **Figura 8** apresentam-se os diferentes produtos obtidos pelo método sol-gel atendendo às condições utilizadas na reação. Quando ocorre a evaporação do solvente, a rede gelificada contrai-se e consequentemente obtém-se um *gel* seco designado por xerogel. Neste caso, o volume final pode ser menor que o inicial, sendo que o encolhimento é explicado pelo transporte de líquido entre os poros e consequente deformação da rede. Caso a secagem seja feita em condições supercríticas, não ocorrerão retrações e o produto que se forma denomina-se por aerogel. Caso a dimensão mais pequena do *gel* seja maior que alguns milímetros obtém-se monólitos, nos casos em que a evaporação do solvente é um processo rápido, produzem-se fibras ou filmes.⁵¹⁻⁵⁴

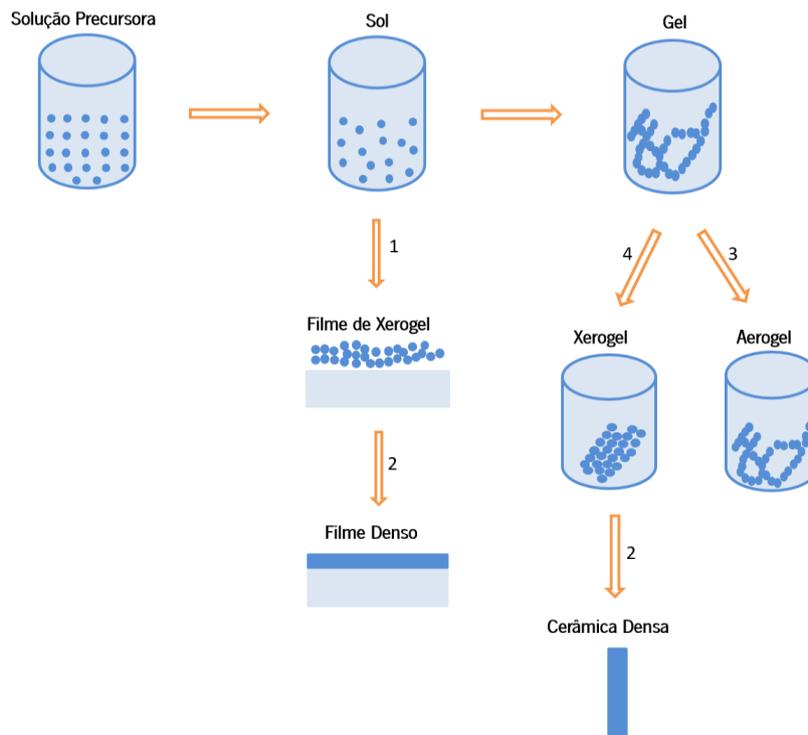


Figura 8. Produtos obtidos pelo método sol-gel (1 – Gelificação e Evaporação; 2 – Calor; 3 – Extração do solvente e 4 – Evaporação do solvente). Adaptado da referência 51.

Hench e West⁵⁵ propuseram três métodos para a produção de monólitos. O método 1 baseia-se na obtenção de géis a partir da gelificação de soluções coloidais. O método 2 consiste na secagem supercrítica de géis depois da hidrólise e policondensação de precursores alcóxido. Já o método 3 permite a hidrólise e policondensação de precursores alcóxido, seguida de cura e secagem.⁵² Na **Figura 9** são apresentados os diferentes métodos do processo sol-gel assim como a sua relação com as três abordagens mencionadas.

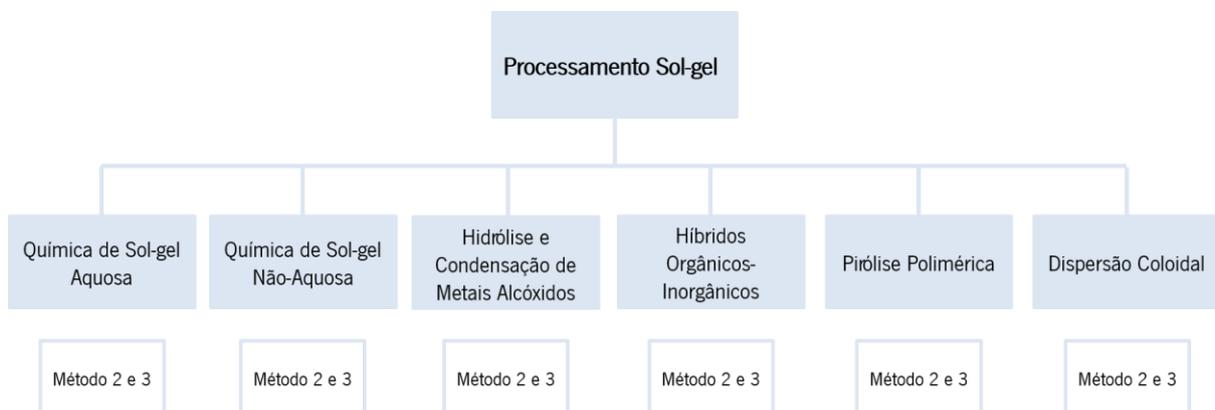


Figura 9. Variações comumente utilizadas no processamento sol-gel. Adaptado das referências 17 e 52.

2.2. Materiais híbridos sol-gel utilizados na funcionalização de SFO

Os materiais HOI exibem características de interesse para desenvolvimento de materiais inovadores, que combinam vantagens tanto dos constituintes orgânicos como dos inorgânicos dentro da mesma matriz. As propriedades de um material sintetizado pelo método sol-gel, dependem da natureza química, morfologia, tamanho, interações químicas e sinergias estabelecidas entre cada precursor.⁵⁴

A aplicação de HOI em sensores de fibra ótica (SFO) permite uma detecção mais eficiente, rápida e fiável quando comparado com sensores eletroquímicos. Um sistema eletroquímico utiliza uma grande quantidade de fios condutores o que torna a sua aplicação dispendiosa assim como a sua manutenção além de que necessitam de uma calibração periódica. Contudo, o uso de sistemas de SFO exclui estes inconvenientes e o seu interesse deve-se principalmente às suas propriedades atrativas para a monitorização de diferentes parâmetros como por exemplo dimensões reduzidas e elevada resistência à corrosão.²⁵ Para que os sensores sejam aplicáveis comercialmente, além de baixo custo, estes devem apresentar algumas características básicas de desempenho, como elevada sensibilidade, reprodutibilidade, reversibilidade, especificidade e seletivo à espécie a detectar.⁵³

Os materiais inorgânicos derivados do método sol-gel apresentam reatividade química limitada, são geralmente estáveis, permitem a formação de filmes transparentes e apresentam uma área de superfície muito elevada em conjunto com uma estrutura porosa. As moléculas orgânicas, por outro lado, têm uma estabilidade térmica limitada e reagem com gases. Esta reatividade pode provocar alterações nas propriedades óticas e físicas das moléculas.⁵⁶ Quando os materiais inorgânicos se combinam com as moléculas orgânicas, o HOI resultante apresenta vantagens como a facilidade no fabrico de filmes finos ou fibras, porosidade e características da superfície controláveis, elevada estabilidade da matriz, controlo no processamento, ampla flexibilidade no *design* da reatividade e especificidade do sensor.⁵⁶

Da combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos num único material, surgiu a necessidade da classificação dos HOIs. Esta classificação baseia-se nas interações químicas que os componentes orgânicos e inorgânicos da rede dos HOI estabelecem entre si. Inicialmente, Sanchez e Ribot⁵⁷ propuseram que os HOI fossem divididos em duas classes, ou seja, a Classe I e II. Posteriormente, surgiu uma nova classificação, proposta por Wojcik e Klein,⁵⁸ que integrava três classes.^{17,52}

Os materiais HOI de Classe I são caracterizados pelas interações que se estabelecem entre os componentes orgânico e inorgânico, sendo que estas podem ser por pontes de hidrogénio, forças de Van der Waals ou ligações iónicas. No caso dos materiais híbridos que pertencem à Classe II, estes apresentam interações químicas do tipo covalentes. Por fim, a Classe III é a combinação das interações descritas nas Classes I e II, sendo que os materiais apresentam ligações por pontes de hidrogénio no

interior da estrutura e ligações covalentes entre as fases orgânica e inorgânica.^{17,52} Um esquema representativo das interações estabelecidas nas três classes referidas estão representadas na **Figura 10**.

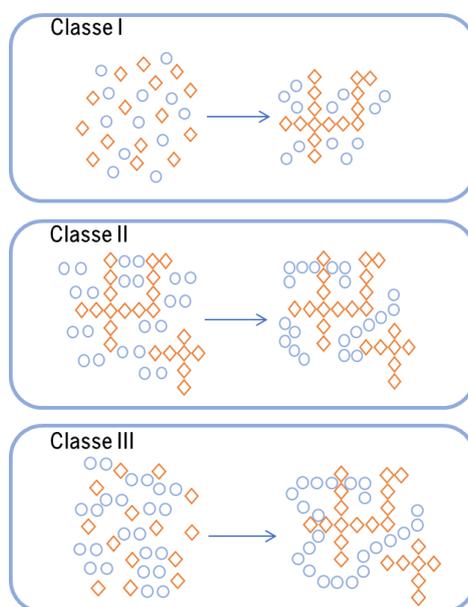


Figura 10. Esquema representativo das interações estabelecidas nas diferentes classes de HOIs, onde as moléculas orgânicas são representadas por losangos laranja e as moléculas inorgânicas por círculos azuis. Adaptado da referência 17.

Nas **Figuras 11** e **12** estão representados alguns dos precursores inorgânicos e orgânicos, respetivamente, mais utilizados na síntese de materiais HOI pelo método sol-gel.

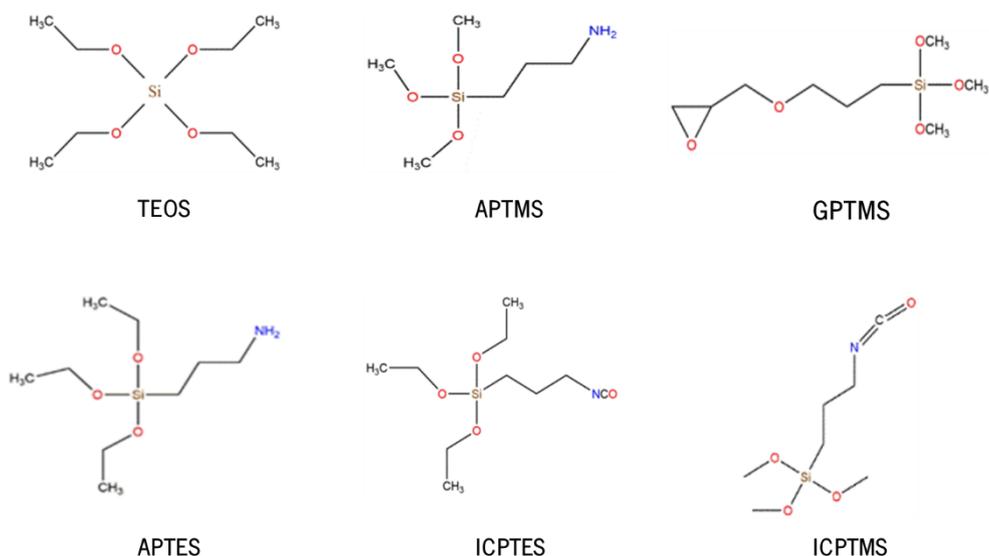


Figura 11. Estrutura química e abreviatura de alguns precursores inorgânicos utilizados para obter materiais HOI pelo método sol-gel.

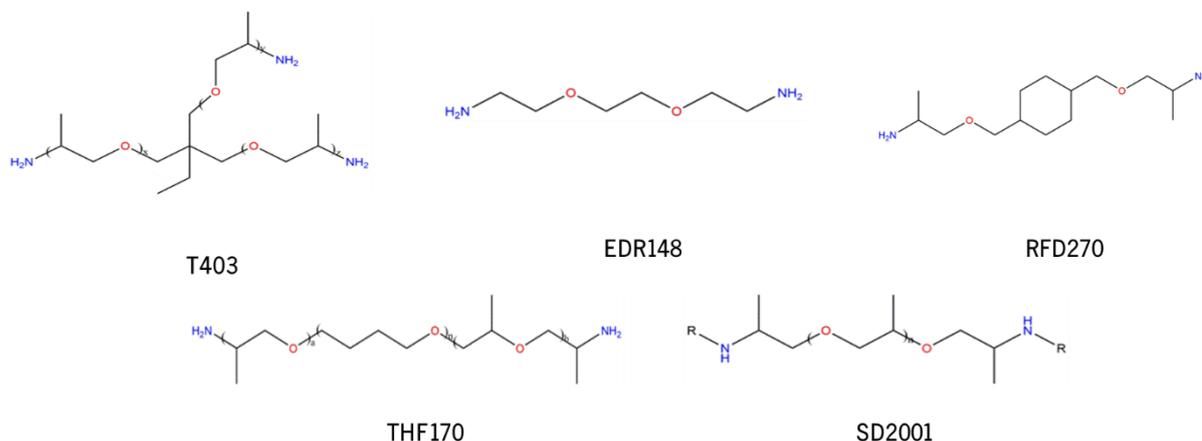


Figura 12. Estrutura química e abreviatura de alguns precursores orgânicos utilizados para obter materiais HOI pelo método sol-gel.

3. Sensores de Fibra Ótica

Um sensor é um dispositivo capaz de responder a estímulos externos, produzindo um sinal químico ou físico que pode ser transformado num sinal elétrico. Para que um sensor seja adequado a uma determinada aplicação, deverá ser seletivo e sensível ao analito, estável a médio-longo prazo, robusto, fácil de calibrar e permitir testes não destrutivos.³⁰

Quando as características da radiação num dispositivo ótico, sofrem modificações ou modulações induzidas pelo analito, então trata-se de um sensor ótico. Depois de detetado e processado, o sistema emitirá um sinal, comumente elétrico, que deverá ser uma representação válida da variação do objeto. Caso seja aplicada a tecnologia de fibra ótica em qualquer uma das etapas, então o sensor ótico pode ser considerado um SFO.³⁵ A elevada procura por SFO, relativamente a outras metodologias, também se deve às suas inúmeras vantagens, tais como a maior sensibilidade, o menor tamanho, o peso reduzido, a imunidade a interferências eletromagnéticas e o custo reduzido.^{30,59}

3.1. Fundamentos SFO

Uma FO é constituída por um núcleo cilíndrico inserido num revestimento concêntrico, como ilustrado na **Figura 13 (a)**.³⁰ O revestimento é constituído por um material dielétrico (vidro ou polímero) com um índice de refração inferior ao índice de refração do material do núcleo. É uma camada utilizada para proteger a FO de danos físicos e tem como função diminuir a perda de radiação do núcleo para o

ar circundante e diminuir a perda de dispersão na superfície do mesmo, protegendo a fibra de absorver contaminantes da superfície e aumentando a resistência mecânica.⁶⁰

A passagem da luz ao longo da fibra baseia-se no princípio da reflexão interna total (RIT). É um fenômeno que ocorre entre a interface do revestimento e o núcleo, e onde a radiação transmitida através da fibra é limitada ao interior do núcleo (**Figura 13 (b)**).⁶⁰

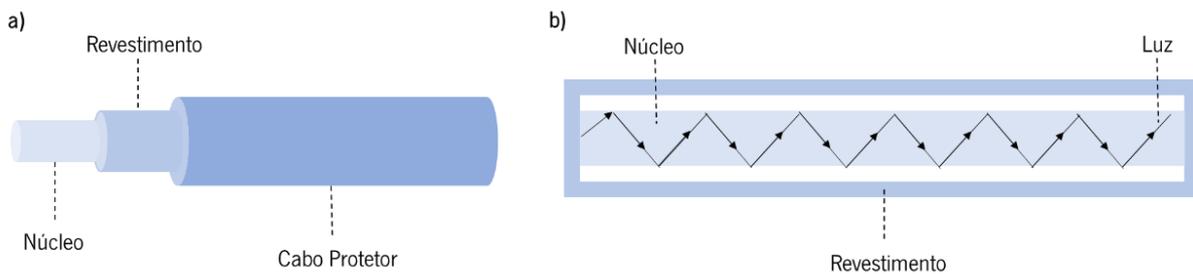


Figura 13. Representação esquemática da (a) estrutura de uma FO e do (b) fenômeno de RIT. Adaptado da referência 60.

Para que tal aconteça, o índice de refração do revestimento, $n_{\text{revestimento}}$, tem de ser inferior ao do núcleo, $n_{\text{núcleo}}$. Para qualquer ângulo de incidência superior ao mesmo, esta é completamente refletida de volta para o centro do núcleo. Além disso, existe um ângulo crítico para o qual não se refrata a radiação, o ângulo crítico de incidência (θ) e é determinado através da Lei de Snell (**Equação 10**).^{59,61}

$$\theta = \arcsin\left(\frac{n_{\text{núcleo}}}{n_{\text{revestimento}}}\right) \quad \text{Equação 10}$$

As FOs podem ser feitas de dois materiais diferentes: vidro ou polímero. Embora as fibras óticas de polímero (FOP) tenham sido introduzidas ao mesmo tempo que as fibras óticas de vidro (FOV), e sejam mais fáceis de manusear, as FOV são as mais comuns.³⁰ A exposição a perturbações ou deformações externas da FO afeta o sinal ótico que é transmitido e provoca alterações na característica do sinal de saída ou mudança no comprimento de onda refletido.³⁰

Um SFO permite detectar alterações das características do sinal luminoso transmitido ao longo de uma fibra e, geralmente, é constituído por uma fonte ótica (laser, LED ou laser diodo), uma FO, um sensor ou modulador que transduz o analito num sinal ótico, um detetor ótico e um componente de processamento (osciloscópio ou analisador de espectro ótico), como ilustrado na **Figura 14**.^{30,60}

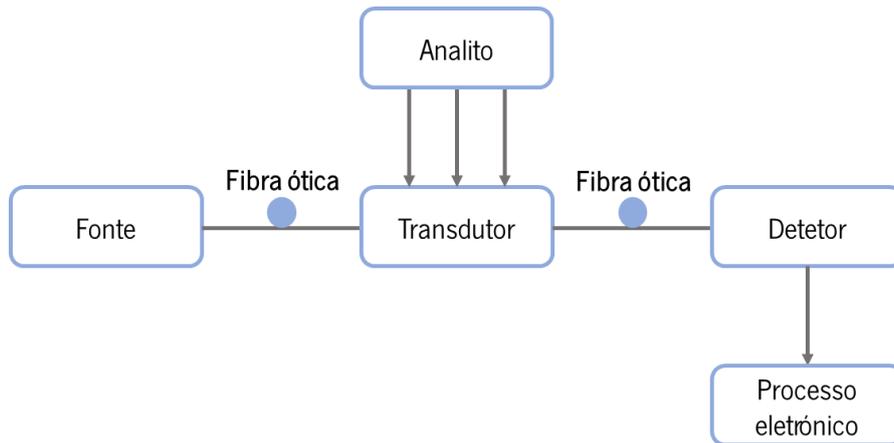


Figura 14. Estrutura geral de um sistema de sensor de fibra ótica. Adaptado da referência 60.

3.2. Classificação dos SFO

Os SFO podem ser classificados em quatro categorias, de acordo com princípio de funcionamento, aplicação, distribuição espacial e local de medição. Na **Figura 15**, encontra-se um quadro resumo com as diferentes classificações e respectivas descrição.^{59,62}

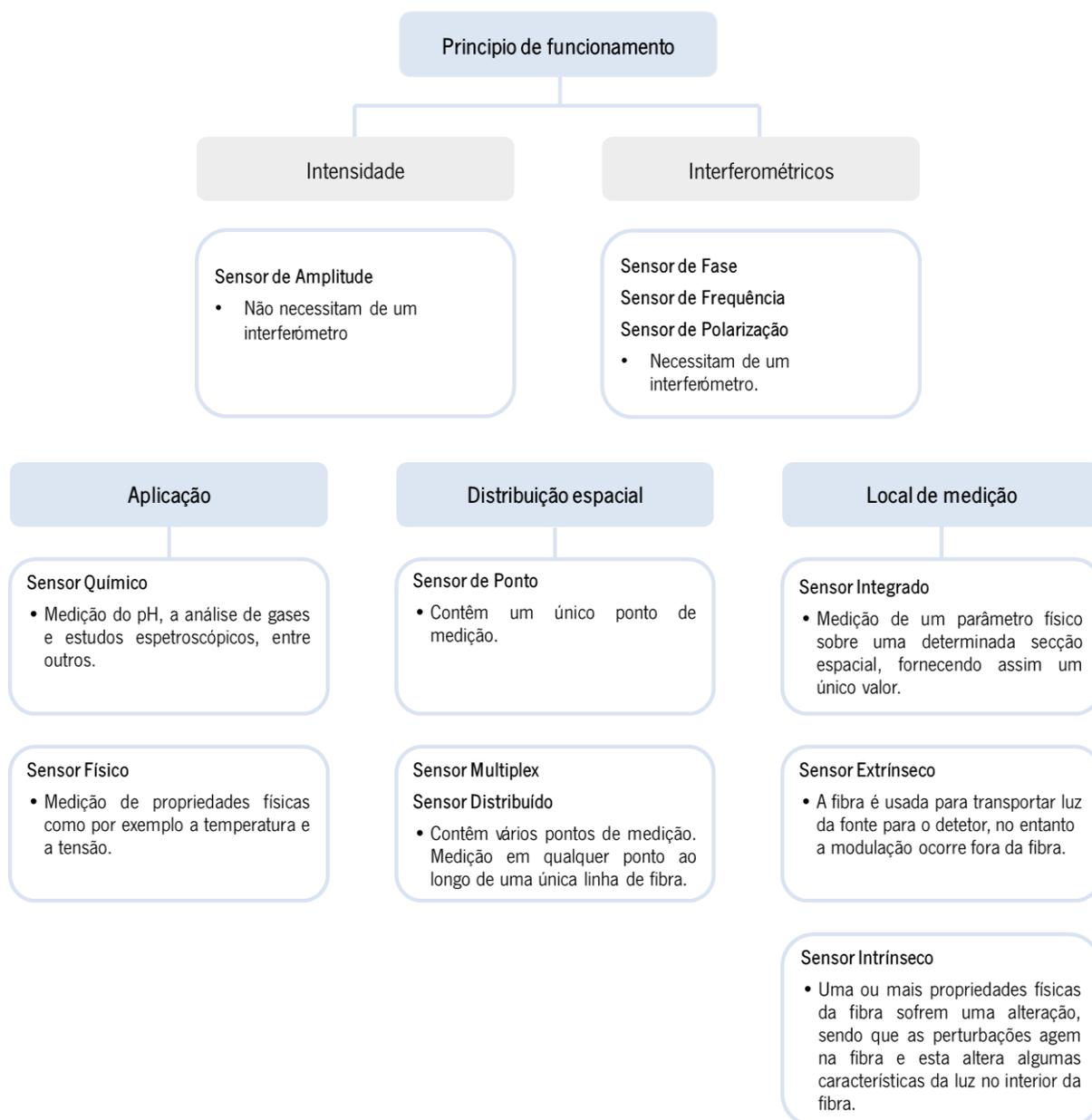


Figura 15. Quadro resumo de uma das propostas de classificação dos SFO.

3.3. Transdutores usados em SFO

De acordo com o foco deste trabalho e de modo a perceber-se de que forma o pH e a humidade afetam as estruturas de betão reforçado, nesta secção encontra-se uma breve explicação destes tópicos assim como uma pesquisa com sensores reportados nos últimos 10 anos, com o objetivo de se observar a evolução dos mesmos.

3.3.1. SFO para monitorização do pH

Uma das principais razões para a corrosão do aço em estruturas de betão armado é a carbonatação do betão (**Figura 5**), como anteriormente mencionado na seção 1.1. A carbonatação dá-se quando o CO₂ na atmosfera se difunde através da camada superficial do betão e reage com os produtos de hidratação do cimento. O aço no betão é naturalmente protegido devido à elevada alcalinidade do betão e quando este carbonata, a alcalinidade tende para valores de pH iguais ou inferior a 9.¹⁷

Hoje em dia, os métodos não destrutivos são os mais utilizados para a monitorização do pH no betão e baseiam-se na incorporação de elétrodos de referência, elétrodos potenciométricos.³⁰ Os SFO têm bastante potencial na monitorização em ambientes mais agressivos por longos períodos de tempo, pois podem ser facilmente miniaturizados e incorporados em matrizes de betão, permitindo o controlo do pH *online* permitindo assim prevenir a carbonatação do betão.⁶³ Na **Tabela 1** são reportados alguns sensores para a monitorização do pH nos últimos 10 anos.

Tabela 1. Alguns sensores para monitorização do pH reportados nos últimos 10 anos e respetivas características.

Tipo de sensor	Transdutor	Gama de deteção	Tempo de resposta	Ano	Ref.
Colorimétrico	Vermelho de bromopirogalol	2,33 < pH < 9,42	≈ 1 min	2011	⁶⁴
Fluorométrico	Imidazole - Cumarina	10 < pH < 13,2	50 min	2014	⁶⁵
Colorimétrico	Azul de bromofenol, vermelho fenol, vermelho cresol e fenolftaleína	3 < pH < 11	< 2 s	2016	⁶⁶
Fluorescência	Púrpura de bromocresol	5,3 < pH < 8,7	150 s	2017	⁶⁷
Colorimétrico	Curcumina	9 < pH < 13	10 – 20 s	2019	⁶⁸
Fluorométrico	Azul de timol	7 < pH < 12	NR	2020	⁶³

NR - Não Reportado

De acordo com a pesquisa efetuada, é de salientar que desde 2011, o desenvolvimento de sensores para a monitorização do pH, para as mais variadas aplicações, tem vindo a aumentar. Pela análise da **Tabela 1**, é possível afirmar que o sensor do tipo fluorométrico, reportado por Nguyen *et al.*, é o sensor que exhibe o maior tempo de resposta e uma gama de deteção de pH compreendida entre os valores de 10 e 13,2. Já o sensor que apresenta um menor tempo de resposta (1-2 s), reportado por Bremer *et al.*, é do tipo colorimétrico com uma gama de deteção de pH situada entre os valores de 3 e 11.

3.3.2. SFO para monitorização da humidade

Tal como a temperatura, o pH ou a pressão, a humidade constitui um dos parâmetros físicos mais frequentemente requeridos para monitorização.⁶⁹ O termo humidade refere-se à presença de água em gases mas é frequentemente utilizada para se referir a expressões que estão relacionadas às características do vapor de água e, no campo da medição, existem vários termos associados a esse vapor de água.⁶⁹ O termo conhecido como humidade relativa (HR), representa a relação entre a quantidade de vapor de água presente na atmosfera e a quantidade máxima que a atmosfera pode conter e é frequentemente expresso em percentagem.⁶⁹

No caso das estruturas de betão, a HR é uma propriedade do ar adjacente à água líquida retida nos poros. Em cada poro, é formado um menisco devido à interface entre a água líquida e o ar. Como as forças de contenção de um menisco que prendem as moléculas de água na água líquida são uma função da sua curvatura, a taxa de evaporação é também uma função da curvatura.⁷⁰ A monitorização antecipada da humidade pode salvar a estrutura de betão armado da perda da sua integridade estrutural e permite adotar um conjunto de medidas adequadas relativamente aos danos sem custos demasiado elevados.⁷¹

Na **Tabela 2** é possível observar alguns exemplos de sensores produzidos entre 2012 e 2021, para a monitorização da humidade em diferentes aplicações.

Tabela 2. Alguns sensores para monitorização da humidade reportados nos últimos 10 anos e a descrição do tipo de sensor, material utilizado, gama de sensibilidade e tempo de resposta.

Tipo de Sensor	Material Sensor	RH / %	Sensibilidade	Tempo de resposta	Ano	Ref.
Sensor de Redes de Bragg	PMMA	30 – 90	33,6 pm / % RH	7 min	2012	⁷²
Sensor de Onda Evanescente	Hidrogel	40 – 90	0,196 dB / % RH	10 s – 1 min	2013	⁷³
Eletroquímico	Não aplicado	0 – 95	NR	120 s	2016	⁷⁴
Sensor de Redes de Bragg	Gelatina	40 – 90	0,14 dB / % RH	1000 ms	2017	⁷⁵
Comprimento de onda	Filme de óxido de grafeno	32 – 85 85 – 97,6	0,145 nm / % RH 0,915 nm / % RH	2.73 s	2017	⁷⁶
Potenciométrico	Ag/AgCl	NR	NR	600 s	2018	⁷⁷
Ótico	ZnO	35 – 85	0,2774 dB / %RH	0,774 s	2020	⁷⁸

NR – Não Reportado

De acordo com a pesquisa efetuada, mais uma vez, é de salientar que o desenvolvimento de sensores para a monitorização da humidade tem vindo a aumentar. Segundo a **Tabela 2**, dois sensores diferentes com o mesmo intervalo de humidade relativa (40 – 90 %) conseguem obter sensibilidades e tempos de resposta também eles diferentes. Podemos afirmar que já existem sensores de humidade com tempo de resposta muito reduzido, 2,73 s, sendo este produzido com um filme de óxido de grafeno.

3.4. Aplicação dos SFO nas Estruturas de Betão

Os sensores com aplicação no betão são inseridos dentro da estrutura ou colocados à superfície da mesma para a avaliação de danos, podendo ser colocados em estruturas novas ou já existentes.⁷⁹

Uma das áreas MIE de estruturas civis que tem evoluído de forma rápida é o desenvolvimento de SFO, uma vez que têm a capacidade de se distribuírem em diversos pontos de uma estrutura metálica ou de betão, permitindo uma caracterização estrutural mais detalhada.³⁰ Por outro lado, permitem detetar diferentes parâmetros mecânicos e físicos como é o caso da tensão, temperatura e pressão, aperfeiçoam e aceleram os processos industriais, permitem desenvolver sistemas de controlo de qualidade adequados, diagnóstico médico precoce, e prevenção e controlo de alterações indesejadas nos materiais.⁷⁹

Idealmente, um SFO para a medição da deformação em estruturas civis deverá ser estável, encontrar-se devidamente localizado e distribuído, ter sensibilidade e dinâmica adequadas, linear na sua resposta, sensível às variações de analito, de extremidade única, insensível a flutuações térmicas, não perturbar a estrutura, imune à variação de energia, de fácil produção e de durabilidade elevada, pelo menos, durante todo o tempo de vida útil da estrutura.⁷⁹

OS SFO podem ser aplicados na monitorização de estruturas em tempo real, na medição de propriedades físicas, em edifícios e pontes através da monitorização de fissuras do betão, medição de deslocamento espacial, monitorização a longo prazo da deformação, monitorização de betão na fluência e encolhimento, entre outras. Podem também ser aplicados em diferentes áreas como nos túneis sendo exemplo disso a monitorização da convergência, em barragens na monitorização de expansão conjunta, medição de deslocamento espacial, monitorização de vazamento e temperatura e ainda em estruturas do património na análise da abertura de fissuras, avaliação de danos pós-sísmicos, monitorização de restauração, entre outros.^{59,80}

Um dos primeiros SFO fabricados na área da engenharia civil, foi um conjunto de sensores de deformação de fibra ótica de *Bragg* que foi instalado na ponte de *Beddington Trail*, no Canadá, para a monitorização do aço de pré-esforço. Este sensor monitorizou o pré-esforço das armaduras durante 19

meses e revelou diferenças no comportamento do aço assim como confirmou a redução da perda de resistência.⁸¹

4. Limitações dos materiais híbridos sol-gel para funcionalização de SFO

De acordo com a literatura, existem sensores que exibem limitações que dificultam a sua utilização contínua. Por outro lado, não foram reportados estudos aplicados a amostras reais ou situações práticas.⁸²

Uma das principais desvantagens/limitações dos SFO é a sua dupla sensibilidade à temperatura e deformação. Por isso, para a obtenção de uma deformação precisa, é necessário separar as contribuições destas duas características. O facto de parte da tensão ser absorvida pelo revestimento protetor das fibras óticas constitui uma desvantagem pois apenas parte da tensão estrutural é detetada, provocando leituras inexatas. Existem também fatores que podem afetar o desempenho dos SFO como o modo de como o sensor é instalado e o insuficiente comprimento de ligação dos sensores.⁸³

Embora muitos dos trabalhos descrevam a otimização de parâmetros, não existem ainda dados suficientes no que toca ao desempenho analítico. Posto isto, é desejável a obtenção de SFO funcionalizados com materiais sol-gel em que não ocorra lixiviação de reagentes e que possam ser utilizados por um longo período de tempo sem alterações na sensibilidade e no tempo de resposta dos mesmos. Desta forma, o desenvolvimento da pesquisa no que se refere a materiais híbridos funcionalizados para SFO, destaca problemas relacionados com desempenho de sensores como é o caso da estabilidade microestrutural, lixiviação, reversibilidade, tempo de resposta, repetibilidade, sensibilidade e seletividade, em vez de demonstrar apenas o potencial de deteção.⁸² A versatilidade desta tecnologia, poderá ser a solução para alcançar sensores com limitações bastante reduzidas.⁸²

5. Perspetivas futuras dos materiais híbridos sol-gel para funcionalização de SFO

Na última década, foram desenvolvidos materiais HOI em SFO nas áreas da química, biologia, construção civil, física e medicina.⁸⁴ Em biologia e química molecular os sensores químicos de fibra ótica e os biossensores de fibra ótica demonstram grande interesse na deteção iões, pH, DNA, glicose, gases nocivos e explosivos e matéria orgânica.⁸⁴ Na área da física foi desenvolvido um SFO baseado no efeito de Doppler, pois possui vantagens na aquisição de ondas vibracionais e acústicas com alta sensibilidade.⁸⁵ Na área do diagnóstico, os SFO apresentam um grande interesse para o desenvolvimento

de tecidos inteligentes compatíveis com ressonância magnética para proporcionar um melhor diagnóstico a pacientes que sofram convulsões.⁸⁶

Para garantir a segurança das infra-estruturas e a manutenção/reabilitação adequada, é necessário monitorizar a condição estrutural ao longo do tempo. Além disso, para a construção de estruturas de importância assinalada, os sensores são frequentemente aplicados na fase de construção para que as pequenas degradações possam ser identificadas numa fase inicial. Assim, uso de novos materiais na construção desenvolve a necessidade de monitorização.⁸⁷ Na exploração das fibras óticas, novos sensores foram projetados para fornecer capacidades não alcançáveis com instrumentos já existentes e, portanto, tornar possível a aquisição de novas informações úteis para obtenção de melhores resultados e para uma aplicação assertiva na área da engenharia civil.⁸⁷ Neste âmbito, já se encontram desenvolvidos e aplicados em estruturas SFO para a medição de pressão hidráulica e para a deteção de fugas nas condutas, assim como sensores de monitorização geotécnica para avaliar infra-estruturas subterrâneas (túneis, estações ferroviárias, minas e poços).⁸⁸

6. Fundamentos Teóricos das Técnicas de Análise e Caracterização

Como referido anteriormente, os materiais HOI sintetizados foram caracterizados físico-química, morfológica, espectroscópica, térmica e electroquimicamente, com o objetivo de obter uma caracterização dos materiais o mais completa possível. De modo a entender como funciona cada técnica utilizada, nesta secção é feita uma introdução acerca de cada uma delas.

6.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) permite caracterizar de forma detalhada as propriedades elétricas de um material assim como a interface elétrodo/solução⁸⁹ e consequentemente viabiliza o estudo do comportamento de um sistema quando existe uma correlação de um elevado número de processos com diferentes velocidades.⁹⁰

O princípio básico desta técnica de caracterização eletroquímica baseia-se na aplicação de um sinal alternado de pequena amplitude a um elétrodo, permitindo a diferenciação dos processos com diferentes tempos característicos, dado que após a aplicação de um sinal numa ampla faixa de frequências se obtém uma resposta específica.⁹⁰ Visto que as respostas são não-lineares para grandes amplitudes, a escolha da técnica EIE depende de dois objetivos, tais como estabelecer um mecanismo de reação ou determinar os parâmetros cinéticos de um mecanismo pré-estabelecido. Para que os efeitos de conexão/ligação e

das propriedades eletromagnéticas não interfiram no resultado da medição, é necessário eliminá-los.⁸⁹ Na **Figura 16** encontra-se uma representação esquemática de um sistema experimental de três elétrodos para conduzir medições de EIE.

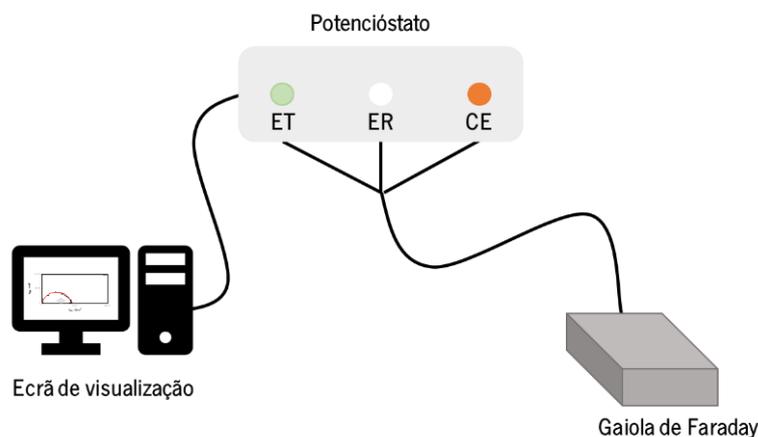


Figura 16. Representação esquemática de sistema experimental de EIE (ET – Elétrodo de Trabalho, ER – Elétrodo de Referência, CE – Contra Elétrodo).

A EIE contém informações analisáveis em cada frequência e é utilizada para mecanismos de ajuste fino e determinação da cinética de processos, resistências e capacitâncias. Esta técnica pode ser aplicada em processos interfaciais como reações redox em elétrodos, adsorção, cinética de reações homogêneas em solução combinadas com processos redox e transferência forçada de massa, em efeitos geométricos tais como a transferência de massa linear, esférica e cilíndrica, elétrodos de volume limitado, determinação da resistência de soluções e elétrodos porosos, e por fim em aplicações em fontes de energia (baterias e células combustíveis), corrosão, revestimentos e tintas, reações eletrocatalíticas, polímeros condutores, membranas biológicas, sensores, semicondutores, entre outros.⁹¹ Adicionalmente, a EIE também pode ser utilizada para avaliar a permeabilidade de revestimentos e/ou das propriedades barreira de modo a determinar o estado das armaduras das estruturas de betão armado.⁹¹

6.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com módulo de reflexão total atenuada

A espectroscopia de infravermelho (IV) é uma técnica de espectroscopia de absorção, na qual a energia absorvida se encontra na zona do IV do espectro eletromagnético.⁹² Esta técnica baseia-se nas vibrações e rotações dos átomos de uma molécula e mede a frequência de vibração das ligações na molécula, originando um espectro em que a quantidade de luz absorvida pela amostra é medida em função da

frequência.^{93,94} Um espectro de IV é normalmente obtido através da passagem de radiação IV através de uma amostra e da determinação da fração de radiação incidente que é absorvida a uma determinada energia. No entanto, para que uma molécula absorva radiação nesta região do espectro eletromagnético, tem de apresentar um momento dipolar elétrico que sofra alterações consoante o seu movimento para que as interações desta radiação com a matéria promovam vibrações e rotações nos átomos da molécula.^{93,94}

A Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com módulo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR) combina a técnica das transformações de Fourier para aquisição de dados, com os princípios da reflexão total atenuada que é capaz de superar muitos dos problemas e limitações dos métodos clássicos de transmissão.⁹⁵ Trata-se de uma técnica rápida e versátil pelo facto da obtenção dos dados ocorrer em poucos segundos, sendo aplicada na análise de superfícies e líquidos densos, que podem ser colocados no porta-amostra sem qualquer tratamento prévio.^{96,97}

A amostra é depositada sobre um elemento de reflexão interna (ERI), que possui um índice de refração muito elevado e o feixe de IV irá incidir no ERI e sofrer refração no interior do mesmo antes de atingir a amostra. A reflexão do feixe será total quando o ângulo de incidência, θ , for maior do que o ângulo crítico, $\theta_{\text{crítico}}$. Nestas condições, parte do feixe no limite do ERI penetrará a amostra sob a forma de onda evanescente, como é possível observar na **Figura 17**.⁹⁷

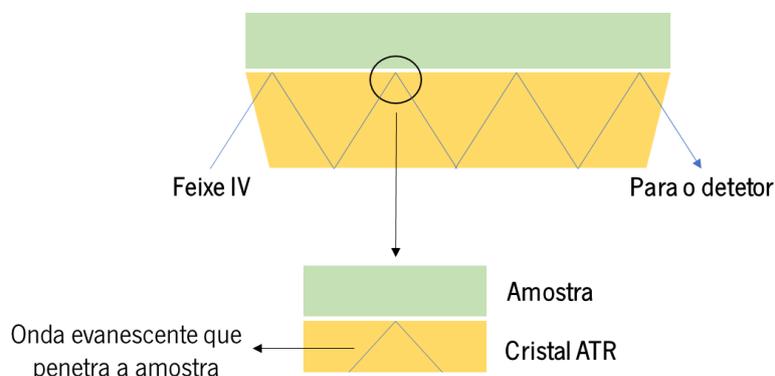


Figura 17. Representação esquemática de um cristal ATR. Adaptado da referência 95 e 98.

O espectro resultante é semelhante ao espectro de IV por transmissão no que toca à posição das bandas, no entanto a intensidade das mesmas varia. Neste caso, a espessura da amostra não influencia a intensidade das bandas de absorção, dado que apenas a zona interfacial da amostra vai interagir com o feixe de IV refletido no ERI.⁹⁷

6.3. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

A espectroscopia que utiliza radiação ultravioleta-visível (UV-Vis) pode ser dividida em duas categorias, a absorvância e a fluorescência com base no tipo de interação radiação-matéria que é monitorizada. A radiação na zona UV-Vis do espectro eletromagnético varia aproximadamente entre 200 - 700 nm.⁹⁹

A absorção de radiação UV-Vis está diretamente relacionada com a excitação de elétrons em átomos e moléculas. Dado que os níveis de energia estão quantificados, apenas a radiação que abrange uma determinada quantidade de energia para causar transições de um nível para outro, será absorvida.^{99,100} Tipicamente, a espectroscopia de absorção tem como objetivo determinar a concentração do analito na solução da amostra, sendo que esta determinação se baseia na medição da quantidade de luz absorvida de um feixe de referência conforme este atravessa a solução da amostra. A presença de analito na solução afetará a quantidade de radiação transmitida através da mesma, assim sendo a transmitância ou a absorvância relativa da solução pode ser utilizada como índice de concentração de analito.⁹⁹

No caso das soluções, a amostra em estudo é transferida para a célula de absorção e é colocada no espectrofotômetro, para que a célula seja atravessada pela radiação com o comprimento de onda selecionado. A quantidade de radiação que passa pela amostra é então medida em relação a uma amostra de referência e a quantidade relativa de luz que passa pela amostra é utilizada para estimar a concentração do analito.⁹⁹ Os espectrofotômetros de UV-vis são utilizados na medição da absorvância de luz ultravioleta ou visível por uma amostra num único comprimento de onda ou numa determinada faixa do espectro. Para cada comprimento de onda, é medida tanto a intensidade da luz que passa através da célula de referência (I_0) como a intensidade da luz que atravessa a célula da amostra (I). Caso I seja menor que I_0 , significa que a amostra absorveu parte da luz.¹⁰¹

A transmitância (T) de uma solução é definida como a razão entre I e I_0 conforme expresso nas **Equações 11 e 12.**⁹⁹

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Equação 11}$$

$$T\% = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \text{Equação 12}$$

Os termos T e $T\%$ expressam a fração da luz incidente absorvida pela solução. No entanto, não existe uma relação linear entre transmitância e concentração do analito.⁹⁹ Um segundo termo usado para descrever a relação entre I e I_0 é a absorvância (A), expresso na **Equação 13.**⁹⁹

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

Equação 13

A absorvância, em condições apropriadas, é diretamente proporcional à concentração de analito na solução. A relação entre a absorvância de uma solução e a concentração da espécie absorvente é conhecida como Lei de *Beer-Lambert*, em que ϵ corresponde ao coeficiente de absorvidade molar, b ao percurso ótico em cm e c à concentração de analito (**Equação 14**).⁹⁹

$$A = \epsilon b c$$

Equação 14

Além de soluções, podem ser ainda analisados por UV-Vis sólidos, sempre que estes apresentem características que permitam a passagem de radiação. Na **Figura 18**, a título de exemplo, está representada a estrutura genérica de um espectrofotômetro de UV-Vis.

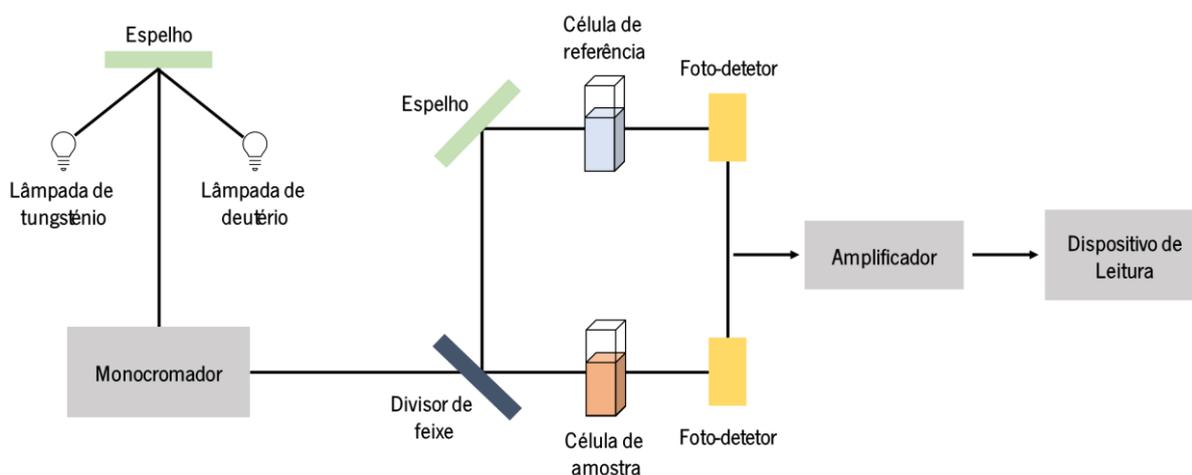


Figura 18. Representação esquemática da estrutura de um espectrofotômetro UV – Vis. Adaptado da referência 102.

6.4. Espectroscopia de Fluorescência

A espectroscopia de fluorescência é o estudo quantitativo da fluorescência de moléculas fluorescentes, ou seja, fluoróforos. Esta ocorre quando um elétron regressa ao seu estado fundamental ao emitir um fóton depois de ser excitado para um estado quântico mais elevado por algum tipo de energia.¹⁰³

Os fótons de um determinado comprimento de onda são absorvidos pelo fluoróforo e excitam parte dos seus elétrões. O sistema permanece nesse estado excitado por apenas alguns nanossegundos e depois regressa ao seu estado fundamental. Ao passar do estado excitado para o estado fundamental, o

elétron pode emitir um fóton, conhecido como emissão de fluorescência. O comprimento de onda do fóton absorvido é sempre menor do que o do fóton emitido. Este fenômeno é denominado de deslocamento de *Stokes*.¹⁰⁴ Os fluoróforos são caracterizados por espectros de fluorescência específicos, nomeadamente o seu espectro de absorção e emissão. O espectro de absorção é obtido pela medição da intensidade da emissão num determinado comprimento de onda enquanto o comprimento de onda de absorção é continuamente alterado. No caso do espectro de emissão, é medida a intensidade da luz emitida em função de seu comprimento de onda e em contrapartida o comprimento de onda da luz excitante é mantido constante.¹⁰⁴ A forma do espectro de absorção é geralmente igual à forma do de emissão. No entanto, devido ao deslocamento de Stokes, o espectro de emissão é deslocado para o vermelho em comparação com o espectro de excitação e, geralmente, a forma dos dois espectros são imagens espelhadas um do outro.¹⁰⁴

De forma sucinta, uma fonte de luz gera uma ampla faixa de radiação eletromagnética, na gama dos 400-700 nm.¹⁰⁴ Posteriormente, verifica-se uma limitação da radiação, com base no comprimento de onda de emissão fluorescente, através do filtro de absorção. Após a amostra ser atravessada pela mesma verifica-se uma nova limitação através do filtro de emissão uma vez que isola a emissão da fluorescência. Por fim, o sinal atinge o detetor.¹⁰⁵ Na **Figura 19** pode-se observar a estrutura geral de um espectrofluorímetro.

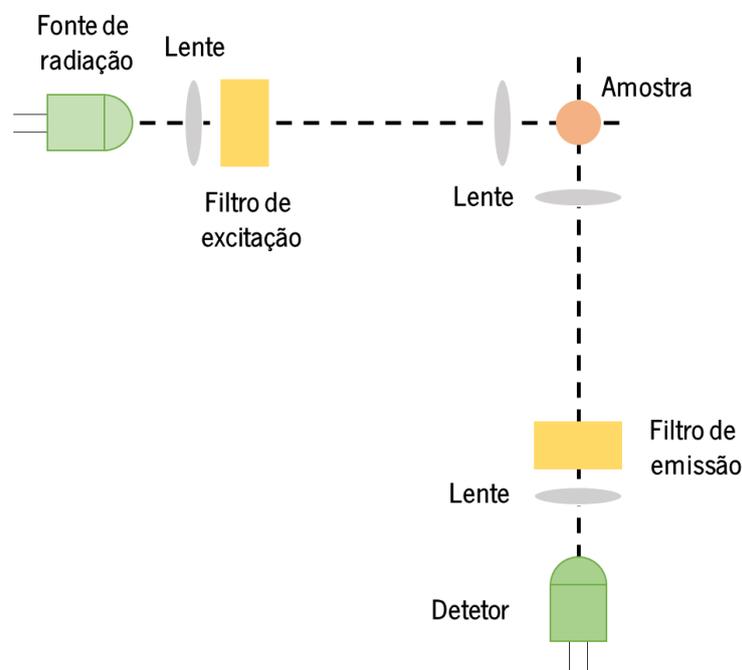


Figura 19. Representação esquemática de um espectrofluorímetro. Adaptado da referência 105.

6.5. Microscopia Eletrônica de Varrimento

A microscopia eletrônica de varrimento (MEV) é aplicada com o objetivo de obter informações à cerca da morfologia da superfície da amostra. Um microscópio eletrônico aplica um feixe de elétrons focalizado de elevada energia de forma a gerar uma variedade de sinais na superfície de amostras sólidas (**Figura 20**). Os sinais que derivam das interações elétron-amostra revelam informações sobre a amostra como a morfologia externa, composição química e estrutura cristalina e orientação dos materiais que a constituem.¹⁰⁶

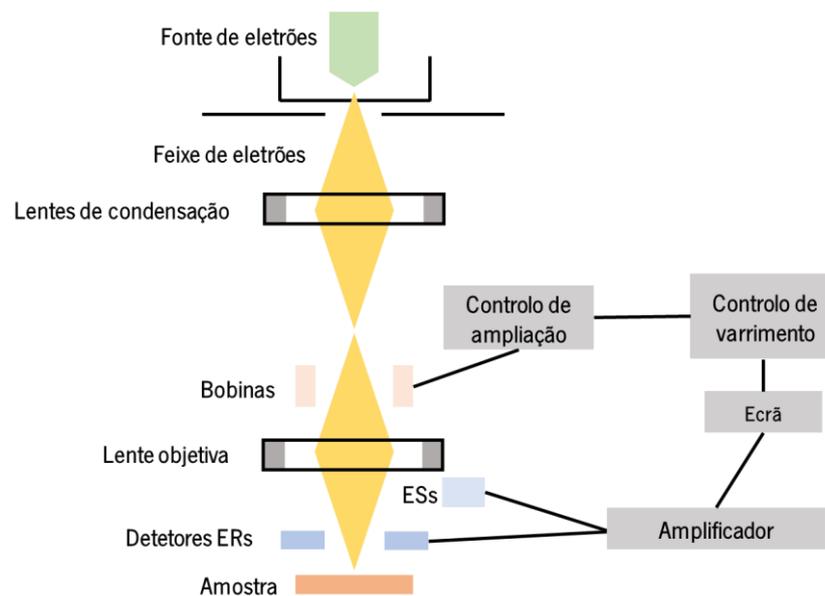


Figura 20. Representação esquemática de um MEV. Adaptado da referência 107.

Os instrumentos básicos de microscopia eletrônica podem funcionar por transmissão ou por varrimento de superfícies e possibilitam o acesso a imagens que são únicas e frequentemente complementares.¹⁰⁶

Os elétrons acelerados carregam quantidades significativas de energia cinética, sendo que essa energia é dissipada, na forma de sinais pela interação elétron-amostra quando os elétrons incidentes são desacelerados na amostra sólida.¹⁰⁶ Estes sinais incluem elétrons secundários (ESs), elétrons retrodifundidos (ERs), fótons, luz visível, e calor. Os ESs são mais vantajosos para a morfologia e topografia das amostras enquanto os ERs são comumente utilizados para ilustrar contrastes na composição em amostras multifásicas.¹⁰⁶ À medida que os elétrons excitados voltam ao estado de energia mais baixo, geram raios X de comprimento de onda fixo.¹⁰⁶

Os raios X são gerados pelas colisões inelásticas dos elétrons na amostra. À medida que os elétrons excitados voltam a estados de energia mais baixos, produzem raios X que são de um comprimento de onda fixo. Desta forma, os raios X produzidos são característicos para cada elemento que é "excitado" pelo feixe de elétrons.¹⁰⁷

A análise efetuada por MEV é considerada não destrutiva, porque os raios X gerados não provocam a perda de volume da amostra, permitindo analisar os mesmos materiais repetidamente.¹⁰⁶ A principal vantagem de uso elétrons, em vez de radiação visível, é que os elétrons permitem aceder a um aumento de resolução de pelo menos três ordens de grandeza.¹⁰⁶

6.6. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é frequentemente utilizada no âmbito de estudos de decomposição térmica em diferentes atmosferas.¹⁰⁸ Além disso, é utilizada para avaliar produtos voláteis ou gasosos perdidos durante reações químicas em nanomateriais, polímeros, nanocompósitos de polímeros, fibras, tintas, revestimentos e filmes.¹⁰⁹ Esta técnica trata a alteração de massa de uma substância em função da temperatura. O perfil desta alteração é registado quando a amostra é sujeita a um ambiente de aquecimento ou arrefecimento de uma forma controlada.¹⁰⁹ A amostra é inserida num recipiente especificamente concebido para este tipo de medida e a variação de temperatura é definida de acordo com um programa de temperatura personalizado, onde a temperatura é medida com termopares que estão em contacto com o recipiente da amostra. Devido a este processo, alguma massa poderá ser perdida, volatilizada ou decomposta.¹⁰⁸ Existem fatores que influenciam a alteração de massa como o peso e volume da amostra colhida para análise, forma física da amostra, forma e natureza do suporte da amostra, natureza da atmosfera sob a qual a análise é realizada, pressão da atmosfera mantida na câmara da amostra durante a análise, e taxa de aquecimento ou arrefecimento.¹⁰⁹

No equipamento para análise térmica é normalmente colocada uma massa de amostra na gama de 2-20 mg, dependendo da densidade da amostra, do tamanho do recipiente, e da finalidade da análise. Quanto às propriedades físicas da amostra, estas podem afetar o termograma obtido. Assim, considerando a inércia térmica do sistema e o facto de o termopar estar posicionado em contacto com a amostra, a temperatura detetada pode apresentar-se superior à observada durante os testes com menor massa.¹⁰⁸ Na **Figura 21** é apresentada uma representação esquemática dos constituintes de um equipamento de TGA.

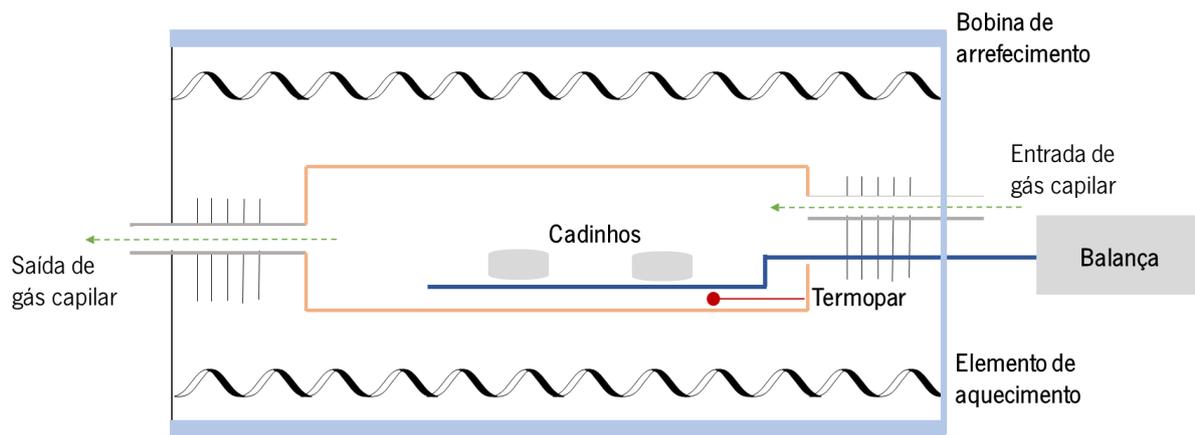


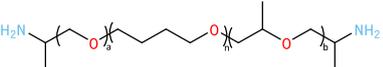
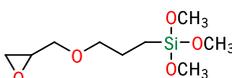
Figura 21. Representação esquemática dos constituintes de um equipamento de TGA. Adaptado da referência 110.

Capítulo 2 – Parte Experimental

2.1. Reagentes

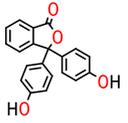
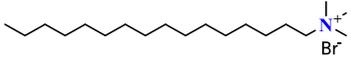
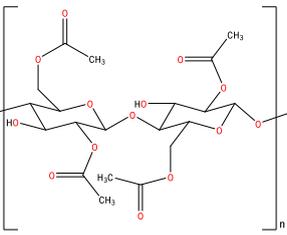
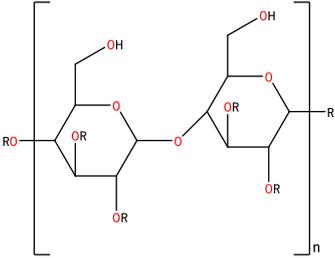
Os reagentes utilizados como precursores na preparação dos materiais HOI encontram-se descritos na **Tabela 3**. Como precursores orgânico e inorgânico foram utilizados a *Jeffamine*[®] THF170 (*Huntsman*) e o GPTMS ($\geq 98\%$, *Acros*), respetivamente. Foram ainda usados como solventes, etanol (96%, *Sigma-Aldrich*), tetrahidrofurano (99,5%, *Panreac*, estabilizado com ≈ 300 ppm de BHT) e água ultrapura (18 M Ω cm) obtida utilizando um sistema de purificação *Milli-Q*[®].

Tabela 3. Designação, abreviatura, estrutura química, massa molecular e massa volúmica dos precursores utilizados neste trabalho para a síntese pelo método sol-gel de materiais HOI.

Designação	Abreviatura	Estrutura Química	M (g/mol)	$\rho_{20^\circ\text{C}}$ (g/mL)
<i>Jeffamine</i> [®] THF170 Poli(oxi-1,4-butanodiol), alfa-hidro- omega-hidroxi-, polímero com amónia	THF170		1700	0,9500
(3-glicidoxipropil)trimetoxisilano	GPTMS		236,3	1,070

Os reagentes utilizados como dopantes na preparação dos materiais HOI dopados encontram-se descritos na **Tabela 4**. No caso dos materiais HOI dopados para monitorização do pH, os reagentes empregues foram a fenolftaleína (*Merck*), na preparação de uma solução 0,1 M em etanol, e o surfactante brometo de cetiltrimetilamónio (CTAB) ($\geq 99\%$, *Acros Organics*), na preparação de uma solução aquosa 0,1 M. Para monitorização da humidade, utilizaram-se diferentes agentes dopantes como o acetato de celulose (*Sigma-Aldrich*), 2-hidroxetilcelulose (*Sigma-Aldrich*), carvão ativado (*Sigma-Aldrich*), nanotubos de carbono (*Sigma-Aldrich*) e o zeólito SYLOSIV A4 (*Grace*).

Tabela 4. Designação, abreviatura, estrutura química, massa molecular e massa volúmica de alguns dos agentes dopantes e do surfactante utilizados neste trabalho para a síntese pelo método sol-gel de materiais HOI funcionalizados.

Designação	Abreviatura	Estrutura Química	M (g/mol)	P _{20°C} (g/ml)
Fenolftaleína	phph		318,33	1,299
Brometo de cetiltrimetilamónio	CTAB		364,46	0,50
Acetato de celulose	AC		1811,6	1,3
2-hidroxetilcelulose	HC		116,11	0,6

Na **Figura 22** encontram-se as estruturas do carvão ativado, nanotubos de carbono e do zeólito SYLOSIV A4.

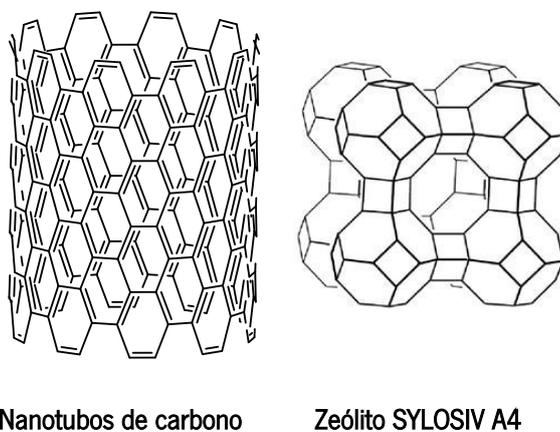


Figura 22. Estrutura do alótropo de carbono CNT e do zeólito A4.

2.2. Síntese dos materiais HOI

Aos materiais sintetizados, foi-lhes atribuído uma designação por uma questão de praticidade. Assim, optou-se por adotar uma designação no qual “A” identifica a ligação que se estabelece na reação entre o GPTMS e a *Jeffamine*[®], incluindo a formação de uma ponte aminoálcool (-COH-CH₂-NH-n), e entre parêntesis a massa molecular da *Jeffamine*[®] utilizada na síntese. Para cada material, a *Jeffamine*[®] e o GPTMS foram utilizados numa razão estequiométrica de 1:2.

2.2.1. Materiais HOI puros

Para a síntese dos materiais HOI puros, pesou-se inicialmente o precursor orgânico num frasco de amostra e colocou-se numa placa de agitação com um agitador magnético. De seguida, acrescentou-se THF até se obter uma mistura homogênea e adicionou-se lentamente o precursor inorgânico. Deixou-se reagir os precursores garantindo que não ocorreu a formação de bolhas de ar. Após 20 minutos, adicionou-se à mistura, também de forma lenta, água ultrapura. Ao fim de 10 minutos transferiu-se o *gel* para um recipiente apropriado e isolou-se com parafilme[®]. O processo de cura foi efetuado numa estufa (UNB 200, Memmert) a 40 °C durante 15 dias para se dar o processo de secagem e garantir a extração de todos os solventes. Os detalhes das quantidades de cada reagente utilizados na síntese encontram-se indicados na **Tabela 5**. Na **Figura 23** é possível visualizar um esquema com as principais etapas da síntese do HOI A170 e na **Figura 24** é apresentada a fotografia da matriz após o processo de cura.

Tabela 5. Descrição das quantidades utilizadas de cada reagente na preparação do material HOI puro.

	$n(\text{Jeffamine}^{\text{®}}) / n(\text{Siloxano})$	$m_{\text{Jeffamine}} \text{ (g)}$	$V_{\text{THF}} \text{ (}\mu\text{L)}$	$V_{\text{GPTMS}} \text{ (}\mu\text{L)}$	$V_{\text{Água ultrapura}} \text{ (}\mu\text{L)}$
A170	1:2	1,7000	1050	442	107

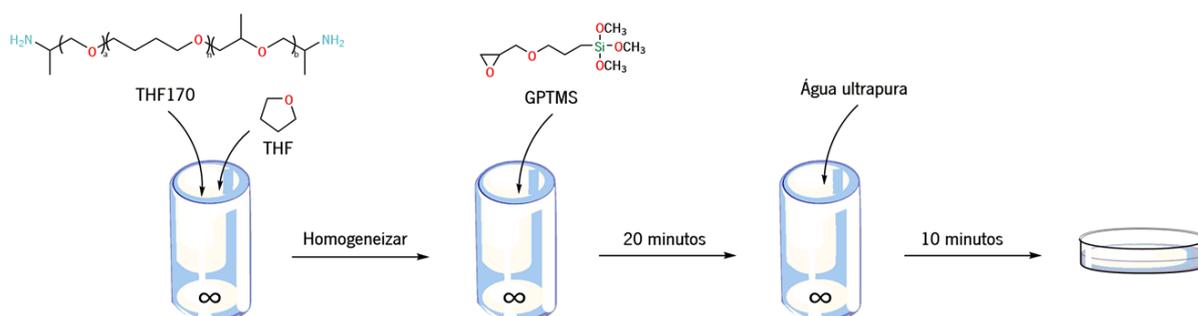


Figura 23. Representação esquemática das principais etapas de síntese para o HOI A170.



Figura 24. Fotografia da matriz A170 após o processo de cura.

2.2.2. Materiais HOI dopados

2.2.2.1. Desenvolvimento de HOI para a monitorização do pH

A síntese do HOI A170 foi adaptada de modo a funcionalizar este material com características capazes de efetuar a monitorização do pH do meio onde seja inserido. Como tal, sintetizaram-se dois HOIs diferentes, um dopado apenas com fenolftaleína e outro simultaneamente com o agente poroso CTAB e dopado com fenolftaleína, tendo como base a matriz A170. Na **Tabela 6** encontram-se as designações utilizadas para cada filme.

Tabela 6. Reagentes utilizados durante a síntese e sua respetiva designação.

	<i>Jeffamine</i> [®]	Siloxano	$n(\text{Jeffamine}^{\text{®}}) / n(\text{Siloxano})$	Agentes
A170@phph	THF170	GPTMS	1:2	phph
A170@CTAB@phph				CTAB e phph

Para a síntese destes HOIs, repetiu-se o procedimento utilizado para a matriz até ao passo da adição do precursor inorgânico. No caso do filme A170@phph, depois de 20 minutos, adicionou-se a solução etanoica de fenolftaleína 0,1 M e após 10 minutos acrescentou-se água ultrapura. Ao fim de 10 minutos transferiu-se o *gel* para um recipiente apropriado e isolou-se com parafilme[®]. No caso do filme A170@CTAB@phph, depois de 20 minutos, adicionou-se a solução aquosa de CTAB 0,1 M e após 10 minutos, acrescentou-se a solução etanoica de fenolftaleína 0,1 M. Ao fim de 10 minutos em agitação, transferiu-se o *gel* para um recipiente apropriado e isolou-se com parafilme[®]. O processo de cura foi efetuado numa estufa (UNB 200, *Memmert*) a 40.0 °C durante 15 dias para a obtenção dos filmes. Os detalhes das quantidades de cada reagente utilizado encontram-se na **Tabela 7**. Na **Figura 25** é possível visualizar um esquema com as principais etapas da síntese do filme A170@phph e A170@CTAB@phph e na **Figura 26** é apresentada a fotografia destes materiais após o processo de cura.

Tabela 7. Descrição das quantidades utilizadas de cada reagente na preparação do A170@pHph e A170@CTAB@pHph.

	$m_{\text{Jeffarino}} \text{ (g)}$	$V_{\text{THF}} \text{ (}\mu\text{L)}$	$V_{\text{GPTMS}} \text{ (}\mu\text{L)}$	$V_{\text{CTAB}} \text{ (}\mu\text{L)}$	$V_{\text{pHph}} \text{ (}\mu\text{L)}$	$V_{\text{água ultrapura}} \text{ (}\mu\text{L)}$
A170@pHph	1,7000	1050	442	-	400	107
A170@CTAB@pHph	1,7000	1050	442	200	400	-

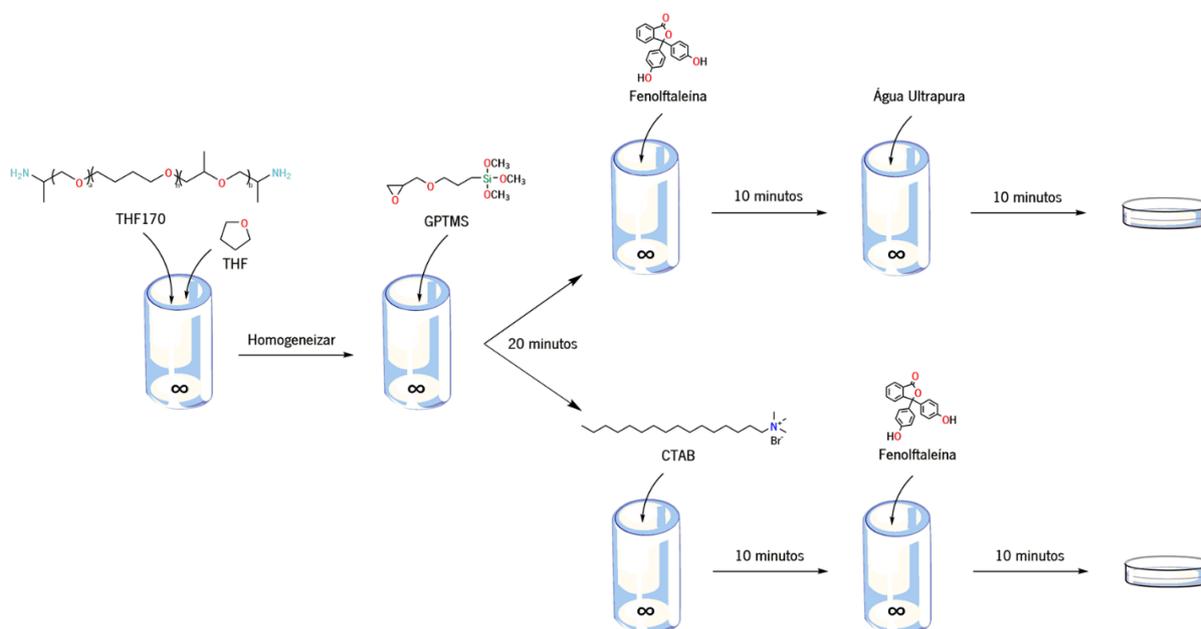


Figura 25. Representação esquemática das principais etapas de síntese dos filmes A170@pHph e A170@CTAB@pHph.

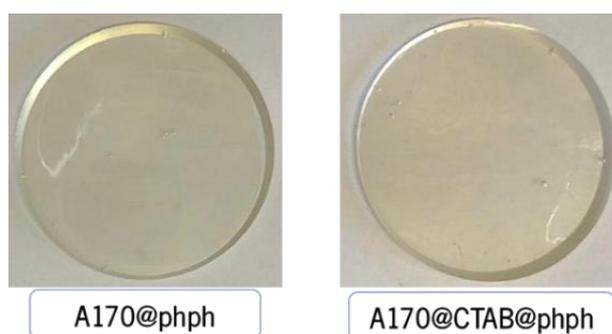


Figura 26. Fotografia dos materiais HOI A170@pHph e A170@CTAB@pHph após o processo de cura.

2.2.2.2. Desenvolvimento de HOI para a monitorização da humidade

De forma a funcionalizar o uso do material HOI para atuarem como sensores de humidade, sintetizaram-se cinco filmes diferentes, tendo como base a matriz A170. Os dopantes utilizados foram: acetato de celulose, 2-hidroxitilcelulose, carvão ativado, nanotubos de carbono e o zeólito SYLOSIV A4.

Na **Tabela 8** encontram-se as designações utilizadas para cada filme sintetizado, bem como a indicação dos reagentes utilizados.

Tabela 8. Reagentes utilizados durante a síntese e a sua respetiva designação.

	<i>Jeffamine</i> [®]	Siloxano	$n(\textit{Jeffamine}^{\text{®}}) / n(\text{Siloxano})$	Dopantes
A170@AC				Acetato de celulose
A170@HC				2-hidroxietilcelulose
A170@CA	THF170	GPTMS	1:2	Carvão ativado
A170@CNT				Nanotubos de carbono
A170@A4				Zeólito SYLOSIV A4

Para a síntese destes filmes, repetiu-se o procedimento utilizado para a matriz até ao passo da adição do precursor inorgânico. Depois de 20 minutos da adição deste, acrescentou-se o respetivo dopante (2-hidroxietil celulose, acetato de celulose, carvão ativado, nanotubos de carbono ou zeólito SYLOSIV A4). Ao fim de 10 minutos em agitação, transferiu-se o *gel* para um recipiente apropriado e isolou-se com parafilme[®]. O processo de cura foi efetuado numa estufa a 40.0 °C, durante 15 dias, para a obtenção de xerogéis. As quantidades de cada reagente utilizado na síntese encontram-se na **Tabela 9**. Na **Figura 27** é possível visualizar as principais etapas da síntese e na **Figura 28** é apresentada a fotografia dos materiais HOI A170@HC, A170@AC, A170@CA, A170@CNT e A170@A4, após o processo de cura.

Tabela 9. Descrição das quantidades utilizadas de cada reagente na preparação dos materiais HOI.

	$m_{\textit{Jeffamine}}$ (g)	V_{THF} (μL)	V_{GPTMS} (μL)	m_{dopante} (g)
A170@AC				
A170@HC				
A170@CA	1,7000	1050	442	0,0510
A170@CNT				
A170@A4				

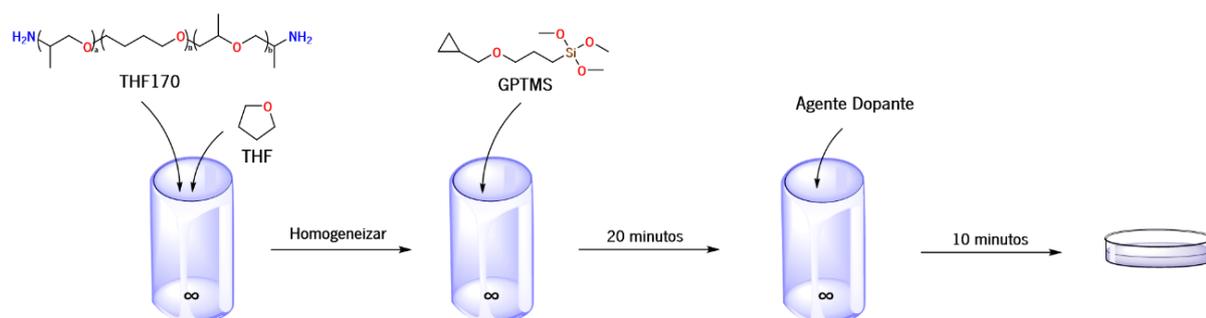
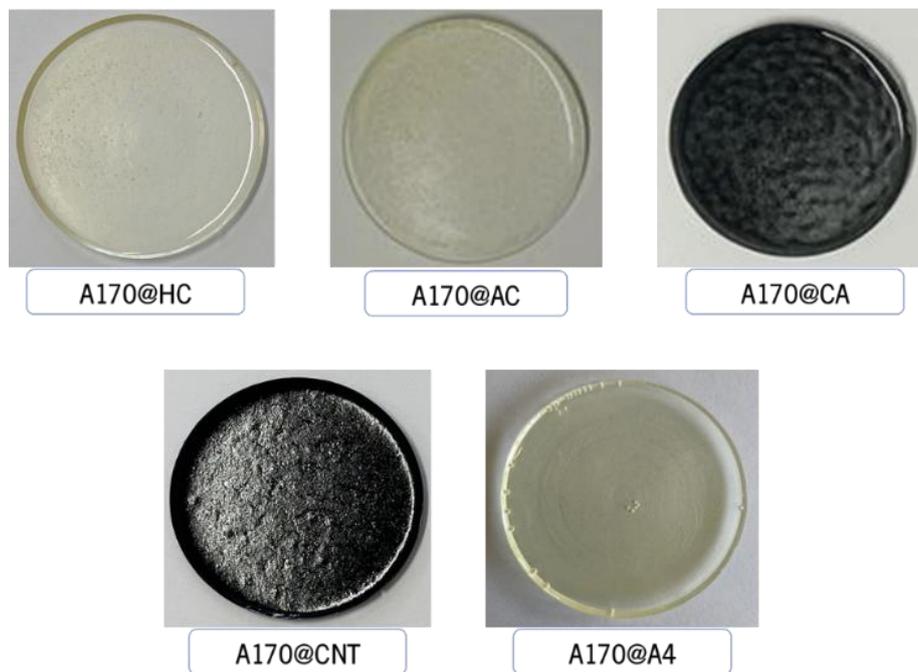


Figura 27. Representação esquemática das principais etapas de síntese dos HOI desenvolvidos para a monitorização da humidade.



Figuras 28. Fotografia dos materiais HOI A170@HC, A170@AC, A170@CA, A170@CNT e A170@A4.

2.3. Equipamentos de Análise e Caracterização

Os materiais HOI sintetizados foram analisados e caracterizados por FTIR-ATR, de UV-Vis, espectroscopia de fluorescência, EIE, TGA e MEV.

Para a realização da análise por FTIR-ATR utilizou-se um espectrofotômetro de infravermelhos com transformada de Fourier, marca *PerkinElmer*, modelo UATR Two, equipado com um cristal de diamante. Antes da medição, um disco de HOI com 1 cm de diâmetro, foi transferido para o porta-amostras. Os espectros foram registados à temperatura ambiente, no modo absorvância e na região situada entre 4000 – 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} , sendo realizados 64 varrimentos. A aquisição e interpretação dos espectros foi realizada utilizando o software IV da *LabSolutions*.

Na análise das amostras por UV-Vis utilizou-se um espectrofotômetro *SHIMADZU* modelo UV-2501PC. Os espectros foram registados no modo transmitância, na região dos 300 – 700 nm. Os dados foram recolhidos com uma resolução de 0,1 nm. Os materiais HOI foram colocados num porta-amostras para suportes sólidos, o que foi instalado no compartimento do equipamento.

Para as medições de EIE utilizou-se um potenciostato/galvanostato/ ZRA (*Gamry Instruments* modelo *Reference 600+*). As medições foram realizadas utilizando uma célula suporte, de dois elétrodos de ouro paralelos com 10 mm de diâmetro e 250 μm de espessura.¹⁷ O estudo de EIE foi efetuado através da aplicação de um potencial elétrico sinusoidal de 10 mV (pico a pico), numa gama de frequência de 1×10^5 Hz a 0,01 Hz (10 pontos por década) no potencial de circuito aberto no sentido decrescente de

frequência. Os dados de resposta de frequência das células eletroquímicas estudadas foram processados usando o software de aquisição de dados *Gamry* ESA410 e foram apresentados na forma de gráfico de *Nyquist (Zimag)*

A análise por espectroscopia de fluorescência foi realizada à temperatura ambiente e para tal utilizou-se um espectrofluorímetro *Horiba Jovin Yvon* modelo *FluoroMax – 4*. Os espectros de emissão foram obtidos em diversas regiões do UV-Vis, fazendo-se variar, o comprimento de onda de excitação. Os HOIs foram colocados num suporte idealizado para essa função, o qual foi previamente instalado no porta-amostras do equipamento.

No caso da caracterização por TGA utilizou-se equipamento da *TA Instruments*, modelo SDT Q600. As amostras foram submetidas a uma rampa de temperatura de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ entre a temperatura ambiente e os $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, com um fluxo constante de nitrogênio de 100 mL min^{-1} . Para cada análise, foram colocados cerca de 20 - 30 mg de cada HOI num cadinho de alumina.

2.4. Solução Simulativa de betão

Como anteriormente mencionado, os constituintes que conferem elevada alcalinidade ao betão são o Ca(OH)_2 e o KOH. Assim sendo, preparou-se uma solução aquosa de 0,2 M KOH saturada com $1,3 \times 10^{-6}$ M Ca(OH)_2 , com o intuito de visualizar se os materiais HOI A170@piph e A170@CTAB@piph apresentam alteração de cor aquando em contacto com a solução simulativa de betão.

2.5. Teste de Humidade

De forma a compreender qual o comportamento dos materiais HOI sintetizados à variação de humidade, as amostras em estudo foram submetidas a diferentes humidades relativas (HR) e diferentes temperaturas. Escolheram-se duas HR extremas e uma intermédia, com o objetivo de obter uma avaliação alargada do comportamento das amostras, uma vez que a HR do betão não se mantém constante.

O controlo de HR a que os HOI foram expostos foi realizado recorrendo à colocação dos materiais no interior de um exsiccador, no qual, quando aplicável, existia uma solução aquosa saturada que permite manter a HR controlada, a uma determinada temperatura.¹¹¹ O controlo da temperatura foi realizado através da colocação de um exsiccador numa estufa (U30, MERMMET). Na **Tabela 10**, estão identificadas as soluções saturadas preparadas, bem como a temperatura e respetiva HR obtida. Importante ressaltar

que para a uma HR de 25 % (a 30 °C) e 16 % (a 50 °C) não foi necessário a utilização de qualquer solução saturada.

Tabela 10. Identificação das quantidades de reagentes utilizados para a preparação de soluções aquosas saturadas e a respetiva HR e temperatura.

Solução saturada	m _{reagente} (g)	m _{água} (g)	T (°C)	HR (%)
KOH	126	100	30	7
-	-	-		25
NaCl	36	100		75
KNO ₃	46	100		92
-	-	-	50	16
NaCl	36	100		75

Na **Figura 29** é apresentado um quadro resumo com as temperaturas, HR, e amostras testadas em cada uma das condições.

T = 30 °C				T = 50 °C	
HR = 7 %	HR = 25 %	HR = 75 %	HR = 92 %	HR = 16 %	HR = 75 %
Dopantes: HC AC CA CNT A4	Dopantes: HC AC CA CNT A4	Dopantes: HC AC CA CNT A4	Dopantes: HC AC CA CNT A4	Dopantes: HC CA A4	Dopantes: HC CA A4
Material HOI: A170 A170@HC A170@AC A170@CA A170@CNT A170@A4	Material HOI: A170 A170@HC A170@AC A170@CA A170@CNT A170@A4 A170@CTAB@phph A170@phph	Material HOI: A170 A170@HC A170@AC A170@CA A170@CNT A170@A4 A170@CTAB@phph A170@phph	Material HOI: A170 A170@HC A170@AC A170@CA A170@CNT A170@A4	Material HOI: A170 A170@HC A170@CA A170@A4 A170@CTAB@phph A170@phph	Material HOI: A170 A170@HC A170@CA A170@A4 A170@CTAB@phph A170@phph

Figura 29. Quadro resumo das condições e das amostras (HOI e dopantes) utilizadas na realização dos testes de humidade.

A temperatura e a HR do laboratório, da estufa e do exsicador foram monitorizadas através da utilização de sensores digitais de temperatura e humidade da marca *Xiaomi*, modelo LYWSDCGQ/01ZM.

Além dos HOI sintetizados, foram ainda submetidos a diferentes condições de HR e temperatura, os dopantes utilizados na preparação dos HOI. Todas as amostras testadas foram colocadas dentro de uma caixa de petri. No caso dos materiais HOI, a quantidade de amostra testada corresponde a um disco

com um diâmetro de aproximadamente 5 cm. Relativamente aos dopantes, foram testadas 0,051 g de cada um, dado esta ser a quantidade empregue durante a síntese dos HOI

As amostras que foram testadas a uma HR controlada dentro do exsiccador, foram previamente colocadas na estufa à temperatura à qual o teste se realizou.

É importante referir que, a monitorização da capacidade do material HOI se mostrar sensível à alteração de humidade foi realizado recorrendo à variação de massa, realizada através da pesagem das amostras utilizando uma balança digital de precisão (40SM-200A, *Precisa*). No caso da temperatura a 30 °C, depois de se iniciarem os testes, a primeira pesagem foi efetuada ao fim de 30 minutos, e a partir desse momento foram feitas pesagens de 1 em 1 hora. Já à temperatura de 50 °C, a primeira pesagem realizou-se ao fim de 1 hora e, de seguida, de 3 em 3 horas. Durante o teste, as caixas de petri mantiveram-se abertas e no momento da pesagem fecharam-se as mesmas.

2.6. Pastas de cimento

Com o objetivo de avaliar a estabilidade dos materiais HOI foram preparadas pastas de cimento numa relação mássica água/cimento de 0,5.¹¹² De cada um dos materiais HOI anteriormente sintetizados foram retirados três discos de 1 cm de diâmetro cada, medidas as respetivas espessuras e de seguida foram colocados nas pastas de cimento durante um período de 7, 14 e 28 dias. O número de dias utilizados corresponde geralmente aos tempos utilizados na cura do betão na área da engenharia civil.¹¹³

Capítulo 3 – Materiais HOI sintetizados para utilização como sensores de pH

As amostras HOI sintetizadas com o objetivo de estudar a sua utilização como sensores de pH foram a A170@phph e a A170@CTAB@phph. Neste capítulo será realizada a caracterização físico-química, morfológica, espectroscópica, térmica e eletroquímica, bem como o seu potencial como material para utilização como sensor de pH.

3.1. Caracterização físico-química

Na **Figura 30** estão ilustrados os espectros de FTIR-ATR obtidos para os precursores orgânico e inorgânico, utilizados na síntese de todos os materiais HOI.

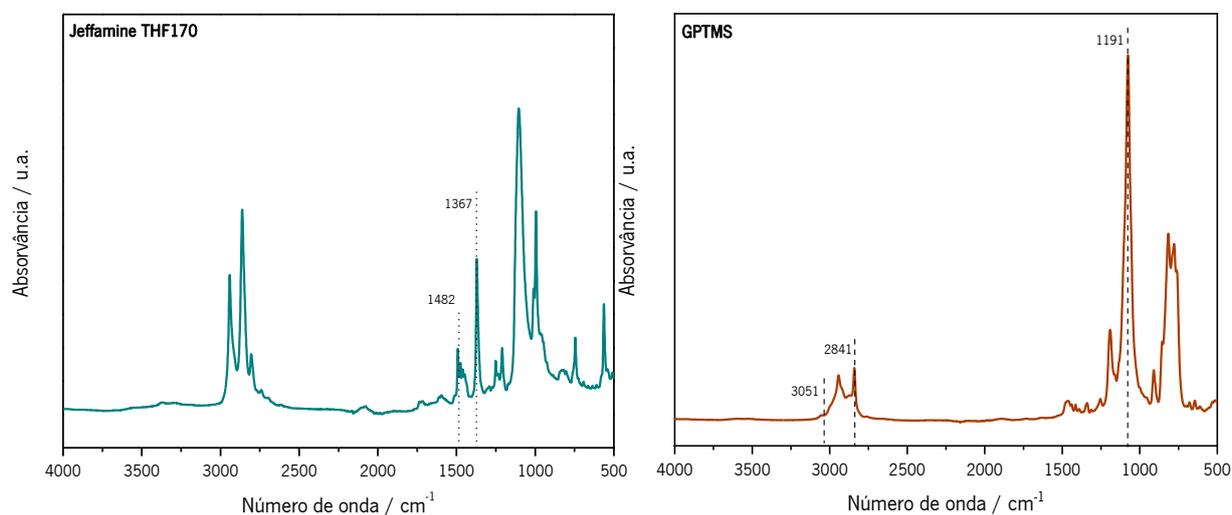


Figura 30. Espectros de FTIR-ATR obtidos para o precursor orgânico, Jeffamine THF170, e para o precursor inorgânico, GPTMS, utilizados para todos os materiais HOI sintetizados.

Na **Figura 30** destacam-se os picos a 1482 e 1367 cm^{-1} , que correspondem às vibrações de deformação simples da cadeia carbonada da poliéteramina da Jeffamine® THF170.¹ Por outro lado, no espectro do GPTMS, observa-se um pico a 3051 cm^{-1} , correspondente ao anel epóxi da estrutura, entre 760 – 780 cm^{-1} encontra-se uma banda característica dos alcóxidos de silício, e por fim, salientam-se os picos a 2841 e 1191 cm^{-1} que estão associadas aos grupos Si-OCH_3 .¹¹⁴

Na **Figura 31** estão ilustrados os espectros de FTIR-ATR obtidos para os agentes dopantes utilizados na síntese dos materiais HOI para serem testados como sensores de pH: phph e CTAB.

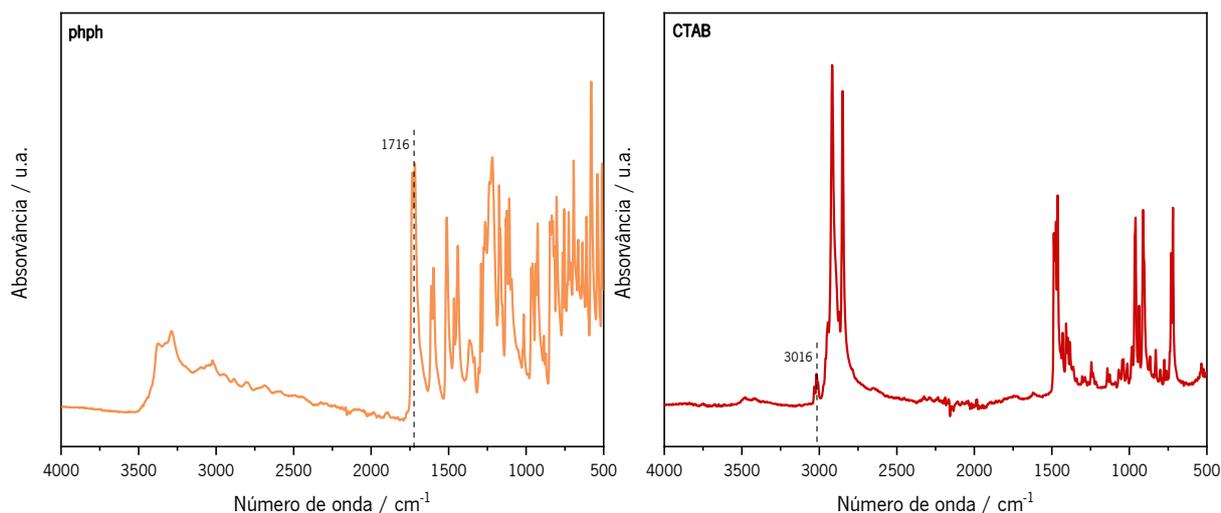


Figura 31. Espectros de FTIR-ATR obtidos para a piph e o surfactante CTAB, utilizados na síntese de A170@piph e A170@CTAB@piph.

Na **Figura 32** estão ilustrados os espectros de FTIR-ATR obtidos para os materiais HOI sintetizados direcionados para a monitorização do pH.

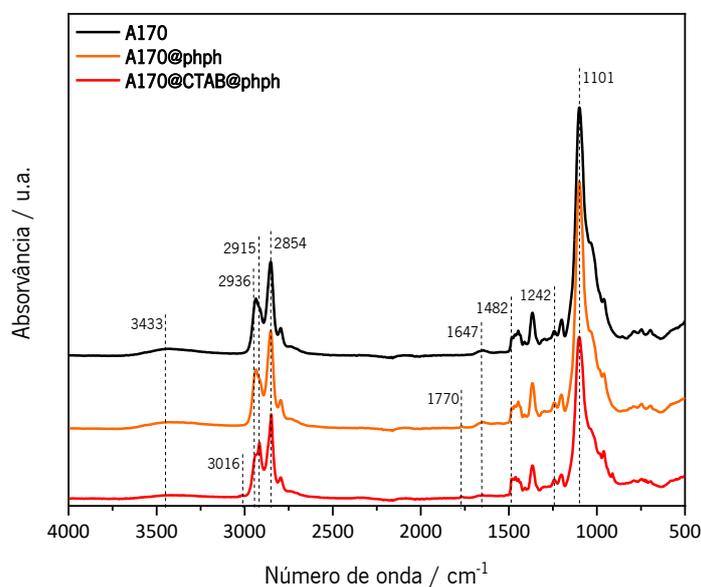


Figura 32. Espectros de FTIR-ATR obtidos para os materiais HOI A170, A170@piph e A170@CTAB@piph.

No espectro da matriz A170, observam-se dois picos a 1482 e 1367 cm^{-1} correspondentes à cadeia carbonada do precursor orgânico, indicando que esta não sofreu alterações.¹¹⁵ No entanto, o pico que corresponde ao anel epóxi do precursor inorgânico desapareceu, o que mostra que a reação entre os dois precursores ocorreu. O pico a 1990 cm^{-1} e a banda entre 760 – 780 cm^{-1} também desapareceram,

evidenciando que a hidrólise do silano foi bem sucedida.^{114,116} O pico a 1101 cm^{-1} é referente às ligações Si-O-Si características do material HOI reticulado e a 1242 cm^{-1} corresponde à deformação simétrica da ligação C-Si. As bandas a 2915 e 2036 cm^{-1} devem-se à elongação assimétrica da ligação C-CH₂ e a banda a 2854 cm^{-1} é característica da elongação simétrica da mesma ligação.^{115,116} É possível observar a 3433 cm^{-1} uma banda larga característica do grupo OH e deriva da presença deste grupo quer na cadeia poliéteramina, quer nas moléculas de água que possam ainda estar aprisionadas no híbrido.¹¹⁵ A 1647 cm^{-1} encontra-se a vibração mais importante, característica da ligação C-NH-C que corresponde à ligação aminoálcool que é estabelecida entre os precursores orgânico e inorgânico.^{114,116}

No caso do espectro do material HOI A170@pnhph aparecem os picos e bandas já mencionadas para a matriz, no entanto é visível um pico a 1770 cm^{-1} que é característico do grupo carbonilo presente na estrutura da fenolftaleína.¹¹⁷

Em relação ao espectro do material HOI A170@CTAB@pnhph, para além dos picos referidos anteriormente, verifica-se a existência de um pico a 3016 cm^{-1} que pode ser atribuído à vibração da elongação da ligação C-H dos grupos -CH₂ e -CH₃ do CTAB.¹¹⁸

Relacionando os espectros dos materiais HOI dopados com o da matriz, é possível concluir que a dopagem do material apenas causou pequenos desvios em alguns picos da matriz. Por outro lado, no espectro do material HOI A170@CTAB@pnhph, são visíveis duas inversões na intensidade das bandas entre 1420 e 1503 cm^{-1} e entre 2890 e 2996 cm^{-1} , que estão associadas à incorporação dos dopantes e a possíveis ligações entre e a matriz. Porém, não foi possível confirmar que tipo de ligações ocorreram após a incorporação da fenolftaleína e do CTAB.

3.2. Caracterização morfológica

Na **Figura 33** ilustra as imagens SEM obtidas dos materiais HOI sintetizados direcionados para a monitorização do pH.

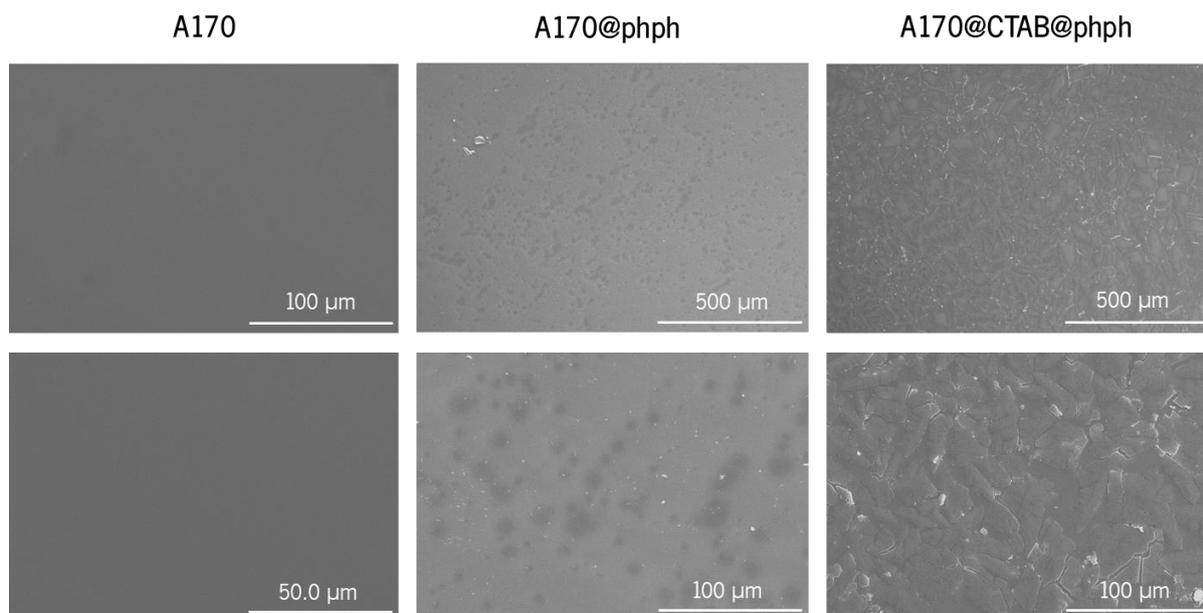


Figura 33. Imagens SEM relativas aos materiais HOI A170, A170@piph e A170@CTAB@piph.

Independentemente das ampliações, comparando as imagens obtidas por SEM é possível visualizar que a matriz A170 apresenta uma superfície uniforme. Relativamente ao material HOI A170@piph, a morfologia altera-se com a adição da piph, observando-se a existência de superfície não uniforme. No caso do material HOI A170@CTAB@piph, é perceptível a superfície não uniforme mais evidente que se deve à existência de nanopartículas irregulares conseguidas através da adição do surfactante CTAB uma vez que este atuou como agente mesoporoso e macroscópico.³

3.3. Caracterização espectroscópica

Na **Figura 34** são apresentados os espectros de transmitância de UV-Vis obtidos para os materiais HOI A170, A170@piph e A170@CTAB@piph. Através dos valores de transmitância é possível aferir a transparência dos materiais em estudo.

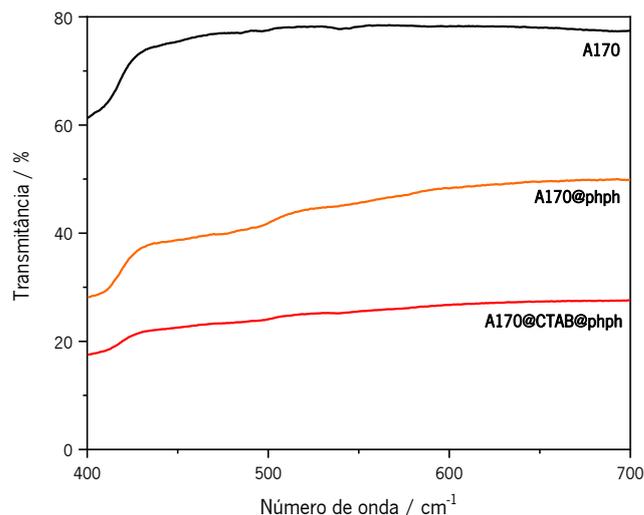


Figura 34. Espectros de transmitância de UV-Vis obtidos para os materiais HOI A170, A170@phph e A170@CTAB@phph.

Através da análise dos espectros obtidos, é perceptível que à medida que o comprimento de onda aumenta, os valores de transmitância também aumentam. Desta forma, para um comprimento de onda de 400 nm, a matriz apresenta uma transmitância mais elevada quando comparada com os materiais HOI dopados, comportamento que se mantém para comprimento de onda superiores, apresentando a matriz A170 uma elevada transmitância com valores superiores a 70%. Relativamente ao A170@phph e A170@CTAB@phph, estes apresentam valores de transmitância inferiores a 50 e 35 %, respetivamente.

Assim sendo, deduz-se que os materiais que exibem maior e menor transparência são o A170 e o A170@CTAB@phph, respetivamente. As alterações da transmitância dependem muitas vezes do tamanho da partícula que tem a capacidade de transmitir luz.¹¹⁹ Assim sendo, a presença de poros na estrutura HOI causada pela introdução do surfactante CTAB, pode ser a razão pela qual a luz é dispersa, o que conseqüentemente causa a diminuição da transparência do material HOI.

Na **Figura 35** estão ilustrados os espectros de fluorescência obtidos para os materiais os HOI sintetizados direcionados para a monitorização do pH.

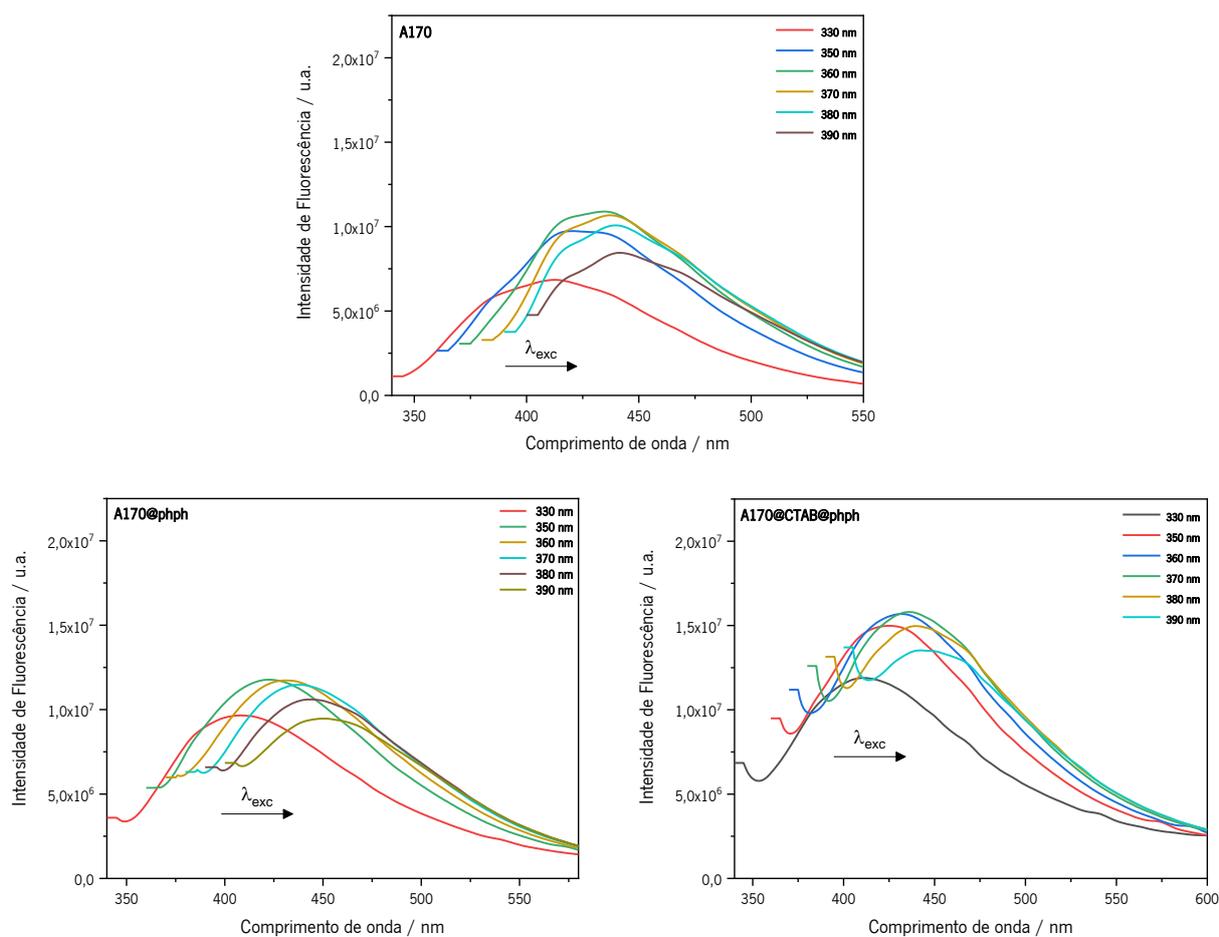


Figura 35. Espectros de fluorescência obtidos para os materiais HOI A170, A170@pPh e A170@CTAB@pPh.

Através da análise do espectro relativo à matriz HOI A170, observa-se que esta apresenta fluorescência intrínseca. Neste tipo de matrizes, a emissão de fluorescência intrínseca está associada à transferência foto induzida de prótons entre NH^+/NH^- e à recombinação da cavidade eletrônica que ocorrem nos *nanoclusters* do GPTMS.¹ Para além disso, é também perceptível que com o aumento do comprimento de onda de excitação, o pico de emissão desloca-se para comprimentos de onda maiores. Relativamente aos espectros dos materiais HOI A170@pPh e A170@CTAB@pPh, é visível que estes apresentam o mesmo comportamento que a matriz, ou seja, a fluorescência observada é intrínseca à matriz.

Tendo em conta os espectros dos três materiais HOI apresentados, é possível detetar que a posição do pico de emissão destes não se altera de forma significativa, para os comprimentos de onda de excitação empregues. Não obstante, é notório que os híbridos apresentam o seu pico de emissão máximo a comprimentos de onda de excitação diferentes (**Tabela 11**). No caso da matriz A170 ocorre a um comprimento de onda de excitação de 360 nm, para o material A170@pPh ocorre a um comprimento de onda de

355 nm e para o material A170@CTAB@phph ocorre a um comprimento de onda de 370 nm. Assim sendo, conclui-se que estamos perante um desvio hipsocrômico e batocrômico do pico de emissão máximo, relativamente à matriz, para os filmes A170@phph e A170@CTAB@phph, respetivamente.

Tabela 11. Comprimento de onda de excitação, comprimento de onda máximo de emissão e intensidade de fluorescência dos materiais HOI sintetizados.

Material HOI	λ_{exc} (nm)	$\lambda_{máx}$ (nm)	$I_{máx}$
A170	360	435	$1,09 \times 10^7$
A170@phph	350	424	$1,18 \times 10^7$
A170@CTAB@phph	370	436	$1,58 \times 10^7$

Observando a tabela e comparando a intensidade de fluorescência dos materiais HOI dopados com a da matriz, é possível afirmar a existência de um desvio hiperacrômico. Em relação ao A170@phph, este desvio não é significativo, por outro lado, quanto ao A170@CTAB@phph, o aumento da intensidade já é considerável e, por isso, aparenta existir um efeito sinérgico da fluorescência intrínseca da matriz com a presença dos dopantes, responsável pelo mesmo.

A dependência do comprimento de onda de emissão com a energia de excitação está relacionada com o tamanho dos aglomerados de sílica e com processos não organizados que estão geralmente ligados às transições que ocorrem entre estados localizados em estruturas não cristalinas.^{120,121}

3.4. Caraterização térmica

Na **Figura 36** estão ilustrados os termogramas obtidos para os materiais HOI A170, A170@phph e A170@CTAB@phph. Nos termogramas é possível observar o TGA, representado com a linha a preto, e o DTGA com a linha a vermelho, de cada material.

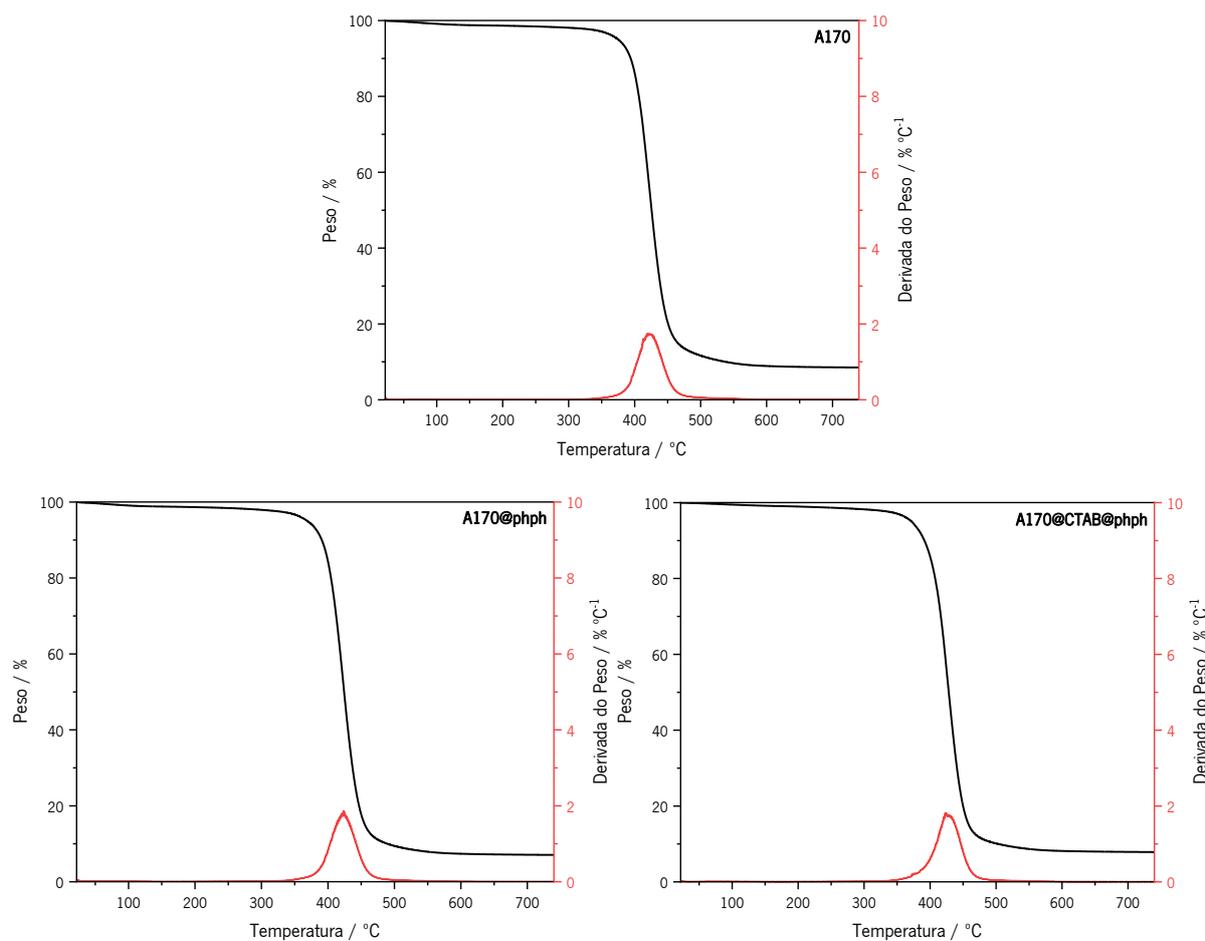


Figura 36. Termogramas obtidos para os materiais HOI A170, A170@phph e A170@CTAB@phph.

De acordo com a literatura, para materiais HOI, o maior processo de degradação ocorre entre 350 e 500 °C, devido à despolimerização de parte da *Jeffamine* e da condensação residual dos grupos Si-OH. Observando os termogramas apresentados, verifica-se que os três HOI apenas exibem um processo de degradação, compreendido entre 375 e 450 °C, o que está de acordo com o que referido anteriormente.

A **Tabela 12** inclui os valores de temperatura de perda de 5 % do peso (T_5), a temperatura de perda máxima de peso (T_{\max}) e a percentagem de peso no final da análise (*Char Yield*), para os três materiais HOI.

Tabela 12. Valores obtidos de T_5 , T_{\max} e Char Yield para os materiais HOI A170, A170@phph e A170@CTAB@phph.

Material HOI	T_5 (°C)	T_{\max} (°C)	Char Yield (%)
A170	375	423	8,4
A170@phph	369	422	7,0
A170@CTAB@phph	372	430	7,8

Analisando a tabela os valores de T_5 e T_{\max} não variam significativamente entre cada material e, desta forma, não é possível retirar quaisquer conclusões a partir destes dados. Quanto aos valores de *Char Yield*, a matriz A170 é a que apresenta maior percentagem de peso residual a 750 °C, sugerindo uma menor densidade de reticulação para os materiais dopadas, o que está de acordo com os dados anteriormente reportados. Em geral, os resultados obtidos não aparentam grandes alterações no perfil térmico dos três materiais. Assim sendo, estes podem ser aplicados em betão fresco, uma vez que os processos de cura do betão não atingem temperaturas superiores a 70 °C.¹²²

3.6. Caraterização eletroquímica

Na **Figura 37** estão ilustrados os diagramas de *Nyquist* obtidos para os materiais HOI sintetizados. Nos mesmos, os resultados experimentais são representados por pontos pretos e o ajuste dos mesmos é representado por linhas vermelhas. Os circuitos elétricos equivalentes (CEE) utilizados para descrever as respostas elétricas da configuração da célula, para cada material, também se encontram ilustrados no respetivo diagrama.

Os diagramas de *Nyquist* apresentados mostram uma semicircunferência que, geralmente, intersecta o eixo do xx a valores de frequência muito elevados. Adicionalmente, é possível observar que o diâmetro das semicircunferências varia de acordo com a composição do material. Esta variação deve-se à incorporação dos agentes dopantes que, por sua vez, provocam alterações nas características dielétricas da matriz. Para além disso, como os semicírculos apresentam uma ligeira depressão, as análises de todas as respostas de impedância foram baseadas num CEE, onde os elementos de fase contante (CPE (Q)) foram utilizados, em vez da capacitância pura, e resistência associada ao material (R_{amostra}).¹⁷

A impedância das amostras é dada pela **Equação 15**, onde Q e α são parâmetros independentes da frequência.¹⁷

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{[Q(j\omega)^\alpha]} \quad \text{Equação 15}$$

Quando $\alpha = 1$, estamos perante um sistema ideal e Q assume-se como sendo a capacidade da interface. No entanto, quando $\alpha \neq 1$ o sistema apresenta um comportamento que está associado à heterogeneidade da superfície.¹⁷

A impedância para um CEE é obtida pela **Equação 16**, quando é considerado um circuito paralelo resistivo-capacitivo e quando é usado um CPE ao invés de um condensador ideal ($\alpha=1$), em que, R_{amostra} representa a resistência em paralelo com o CPE.¹⁷

$$Z_{CPE} = \frac{R_{amostra}}{[1 + (j\omega)^\alpha QR_{amostra}]} \quad \text{Equação 16}$$

Quando estamos perante um sistema ideal, a capacidade da interface é igual à capacitância interfacial (C_{eff}). Contrariamente, quando estamos perante um sistema com desvios à idealidade, é utilizada a **Equação 17** para estimar o valor de C_{eff} .¹⁷

$$C_{eff} = [QR_{amostra}^{(1-\alpha)}]^\frac{1}{\alpha} \quad \text{Equação 17}$$

Para cada um dos materiais HOI foram efetuadas três medições. Os valores de resistência da amostra ($R_{amostra}$), capacidade interfacial (CPE (Q)), desvio à idealidade (α) e erro do ajuste (χ^2) foram obtidos utilizando a resposta da EIE e ajustando os dados correspondentes aos CEE propostos. Adicionalmente, foram calculados os valores da resistência normalizada (R), da capacitância normalizada (C), da condutividade (σ) e da permissividade relativa (ϵ_r). Estes valores foram obtidos aplicando as **Equações 18, 19, 20 e 21**, respetivamente.¹⁷

$$R = R_{amostra} \times A_{disco\ Au} \quad \text{Equação 18}$$

$$C = \frac{C_{eff}}{A_{disco\ Au}} \quad \text{Equação 19}$$

$$\sigma = \frac{l_{amostra}}{A_{disco\ Au} \times R_{amostra}} \quad \text{Equação 20}$$

$$\epsilon_r = \frac{C_{eff} \times l_{amostra}}{\epsilon_0 \times A_{disco\ Au}} \quad \text{Equação 21}$$

Em que, $A_{disco\ Au}$ (cm²) é a área dos elétrodos de ouro, $l_{amostra}$ (cm) é a espessura dos filmes HOI e ϵ_0 (nF cm⁻¹) é a permissividade no vácuo.

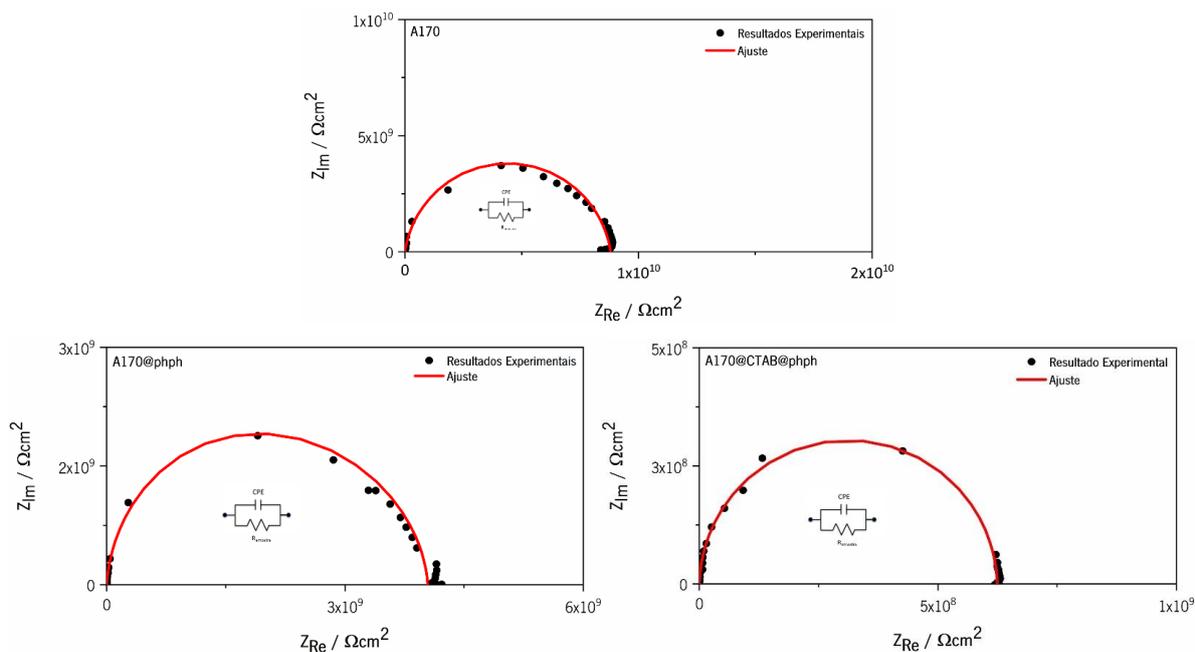


Figura 37. Diagramas de *Nyquist* obtidos para os HOI A170, A170@piph e A170@CTAB@piph.

Os resultados do ajuste dos dados, nomeadamente a resistência da amostra ($R_{amostra}$), a capacidade interfacial (CPE), o desvio à idealidade (α) e o erro do ajuste (χ^2), para os materiais HOI A170, A170@piph e A170@CTAB@piph são apresentados na **Tabela 13**.

Tabela 13. Resultados do ajuste dos dados de EIS das amostras dos HOI, com apenas uma resistência.

Material HOI	$R_{amostra} / \Omega \text{ cm}^2$	CPE (Q) / $\text{S } \Omega^{-1} \text{ cm}^2$	α	χ^2
A170	$8.80 \times 10^9 (\pm 62,8 \%)$	$6.91 \times 10^{-12} (\pm 36,4 \%)$	0.91	3.03×10^{-3}
A170@piph	$4,01 \times 10^9 (\pm 52,6 \%)$	$6,69 \times 10^{-12} (\pm 22,3 \%)$	0,97	$2,76 \times 10^{-3}$
A170@CTAB@piph	$6.24 \times 10^8 (\pm 4,6 \%)$	$6.57 \times 10^{-12} (\pm 4,4 \%)$	0.98	2.64×10^{-3}

Na **Tabela 14** estão apresentados o logaritmo da resistência ($\log R$), a capacidade (C), o logaritmo da condutividade ($-\log \sigma$), e a constante dielétrica (ϵ_r) para os materiais HOI.

Tabela 14. Propriedades elétricas dos materiais HOI sintetizados.

Material HOI	$\log R (\Omega \text{ cm}^2)$	C (pF cm^2)	$-\log \sigma (\text{S cm}^{-1})$	ϵ_r
A170	$10,19 \pm 0,28$	$5,53 \pm 0,89$	$10,91 \pm 0,28$	$11,77 \pm 1,89$
A170@piph	$9,50 \pm 0,21$	$7,55 \pm 1,64$	$10,40 \pm 0,21$	$10,64 \pm 2,32$
A170@CTAB@piph	$7,06 \pm 1,53$	$7,61 \pm 0,16$	$9,61 \pm 0,02$	$10,33 \pm 0,21$

Os valores de logaritmo da resistência dos materiais HOI sintetizados encontram-se entre 10,19 e 7,06 $\Omega \text{ cm}^2$, sendo que a matriz apresenta maior resistência quando comparada com o A170@piph e

A170@CTAB@pH. Observando os valores obtidos para a capacidade, estes situam-se entre 5,53 e 7,61 pF cm², onde A170 e A170@CTAB@pH apresentam o valor mais baixo e mais alto, respetivamente. Relativamente à constante dielétrica, esta varia entre 10,33 e 11,77, sendo que o valor mais baixo pertence ao A170@CTAB@pH e o mais elevado ao A170.

Verifica-se que as resistências são superiores a 10⁷ Ω cm², o que permite concluir que os materiais apresentam propriedades dielétricas adequadas a ambientes alcalinos.¹¹²

Capítulo 4 – Materiais HOI sintetizados para utilização como sensores de humidade

As amostras HOI sintetizadas com o objetivo de estudar a sua utilização como sensores de humidade foram a A170@HC, A170@AC, A170@CA, A170@CNT e A170@A4. Neste capítulo será realizada a caracterização físico-química, morfológica, espectroscópica, térmica e eletroquímica, bem como o seu potencial como material para utilização como sensor de humidade.

4.1. Caracterização físico-química

Os espectros de FTIR-ATR obtidos para os agentes dopantes utilizados na síntese dos materiais HOI dopados com derivados de celulose, alótropos de carbono e zeólito SYLOSIV A4, são apresentados na **Figura 38**.

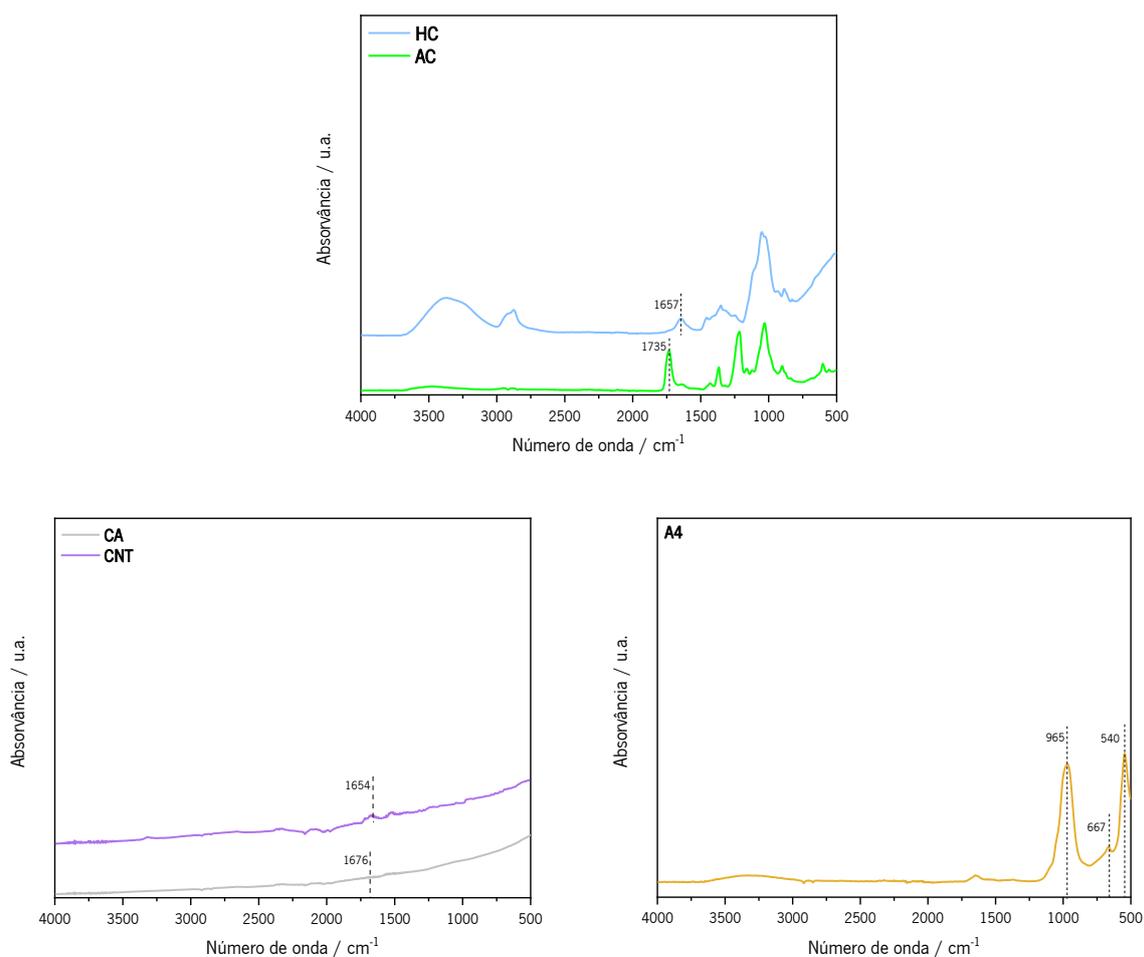


Figura 38. Espectros de FTIR-ATR obtidos para HC, AC, CA, CNT e A4.

Na **Figura 39** estão ilustrados os espectros de FTIR-ATR obtidos para os materiais HOI sintetizados direcionados para a monitorização da humidade.

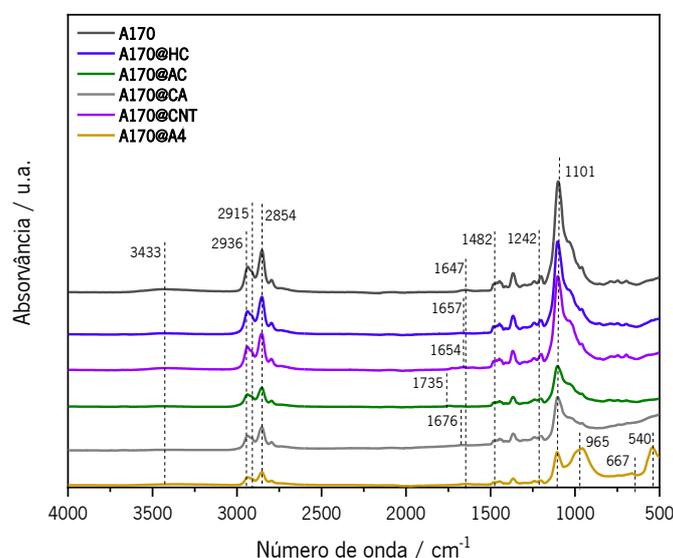


Figura 39. Espectros de FTIR-ATR obtidos para os materiais HOI A170, A170@HC, A170@AC, A170@CA, A170@CNT e A170@A4.

A **Tabela 15** contém um quadro resumo das atribuições feitas ao espectro da matriz HOI A170, uma vez que este se encontra devidamente discutido na **secção 3.1**.

Tabela 15. Atribuição dos picos máximos de absorção presentes no espectro de FTIR-ATR da matriz A170.

Número de onda / cm^{-1}	Atribuição
1101	Ligação Si-O-Si
1242	Deformação simétrica da ligação C-Si
1367	Deformação da cadeia carbonada da poliéteramina
1482	Deformação da cadeia carbonada da poliéteramina
1647	Deformação do grupo C-NH-C
2854	Elongação simétrica da ligação C-CH ₂
2915 e 2936	Elongação assimétrica da ligação C-CH ₂
3433	Grupos -OH

Relativamente aos espectros dos materiais HOI dopados com derivados de celulose, A170@HC e A170@AC, para além dos picos e bandas já mencionados, é visível um pico a 1657 cm^{-1} devido à elongação da ligação -CH presente no 2-hidroxietil celulose¹²³ e um a 1735 cm^{-1} correspondente à deformação do grupo acetil da ligação C=O caraterístico do acetato de celulose.¹²⁴

Em relação aos espectros dos materiais HOI dopados com alótropos de carbono, excluindo os picos referentes ao A170, verifica-se a existência de um pico a 1676 cm^{-1} derivado às vibrações C=C e C=O

das estruturas aromáticas, ¹²⁵ no caso do HOI A170@CA, e a 1654 cm^{-1} que reflete a vibração de deformação da ligação C=C com origem no carbono com hibridização sp^2 ,¹²⁶ no espectro do HOI A170@CNT.

O espectro do A170@A4 exhibe todos os picos característicos da matriz A170 e três picos característicos do zeólito LTA, a 540 cm^{-1} referente à vibração de alongação simétrica do anel de 4 membros e a 667 e 965 cm^{-1} atribuídos ao alongação simétrico e assimétrico da vibração interna de (Si, Al)-O, respectivamente.¹²⁷

Relacionando os espectros dos materiais HOI dopados com o da matriz, é possível concluir que a dopagem do material apenas causou pequenos desvios em alguns dos picos da matriz. Salienta-se ainda a visível diminuição dos picos característicos da matriz A170 no caso dos materiais HOI A170@CA, A170@CNT e A170@A4.

4.2. Caracterização morfológica

A **Figura 40** ilustra as imagens SEM obtidas dos materiais HOI sintetizados direcionados para a monitorização da humidade.

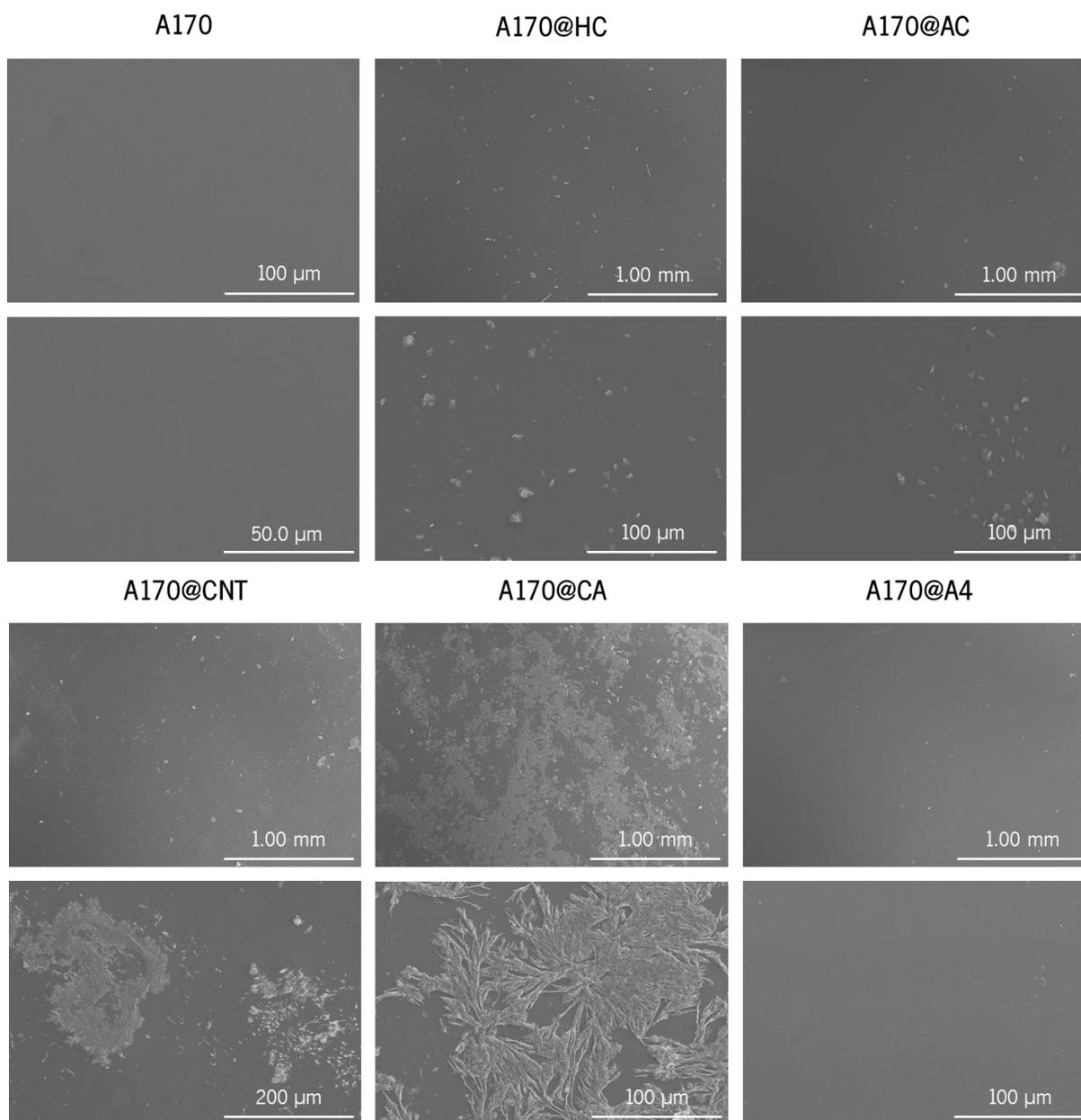


Figura 40. Imagens SEM relativas aos materiais HOI A170, A170@HC, A170@AC, A170@CNT, A170@CA e A170@A4.

Tal como observado anteriormente, é possível visualizar que a matriz A170 apresenta uma superfície uniforme. Analisando as imagens correspondentes aos materiais HOI dopados com derivados de celulose (A170@HC e A170@AC) e com o zeólito (A170@A4) estes apresentam a formação de pequenos aglomerados na sua superfície. Ao contrário destes, os materiais HOI dopados com alótropos de carbono (A170@CNT e A170@CA) apresentam na sua superfície a formação de estruturas de maior tamanho, típicas dos alótropos de carbono.¹²⁸ Esta observação pode dever-se ao facto de, durante a síntese dos

HOI existir uma dificuldade em incorporar uniformemente estes dopantes na matriz, resultando na formação de um HOI com estas características morfológicas.

4.3. Caracterização espectroscópica

Na **Figura 41** são apresentados os espectros de transmitância de UV-Vis obtidos para os materiais HOI A170@HC, A170@AC, A170@CA, A170@CNT e A170@A4. Através dos valores de transmitância é possível aferir a transparência dos materiais em estudo.

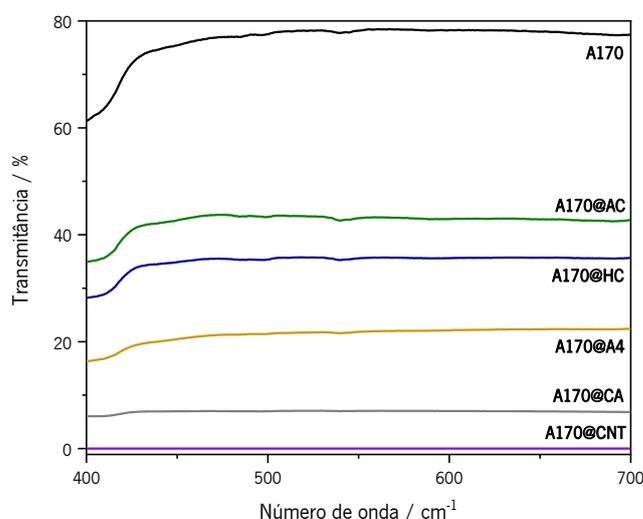


Figura 41. Espectros de transmitância de UV-Vis obtidos para os materiais HOI A170, A170@HC, A170@AC, A170@CA, A170@CNT e A170@A4.

Através da análise dos espectros obtidos, observa-se que à medida que o comprimento de onda aumenta, os valores de transmitância também aumentam, exceto no caso do A170@CNT onde a transmitância deste material se mantém igual a 0 %.

À semelhança da **Figura 34**, a matriz A170 é a que apresenta uma transmitância mais elevada quando comparada com os materiais HOI dopados. A matriz A170 apresenta uma elevada transmitância com valores superiores a 70 %. Relativamente aos materiais HOI A170@HC e A170@AC apresentam valores de transmitância na ordem dos 33 e 42 %, respetivamente. Os valores mais baixos de transmitância são obtidos para os materiais HOI A170@A4, A170@CA e A170@CNT. Destes, destacam-se os materiais dopados com alótropos de carbono, uma vez que apresentam valores de transmitância inferiores a 10 %, tal como esperado, devido à sua aparência (opaca).

Assim sendo, conclui-se que os materiais que exibem maior e menor transparência são o A170 e o A170@CNT, respetivamente.

4.4. Caraterização térmica

Na **Figura 42** estão ilustrados os termogramas obtidos para os materiais HOI sintetizados para a monitorização da humidade. Nos termogramas devidamente identificados, é possível observar o TGA representado com a linha a preto, e o DTGA com a linha a vermelho, de cada material.

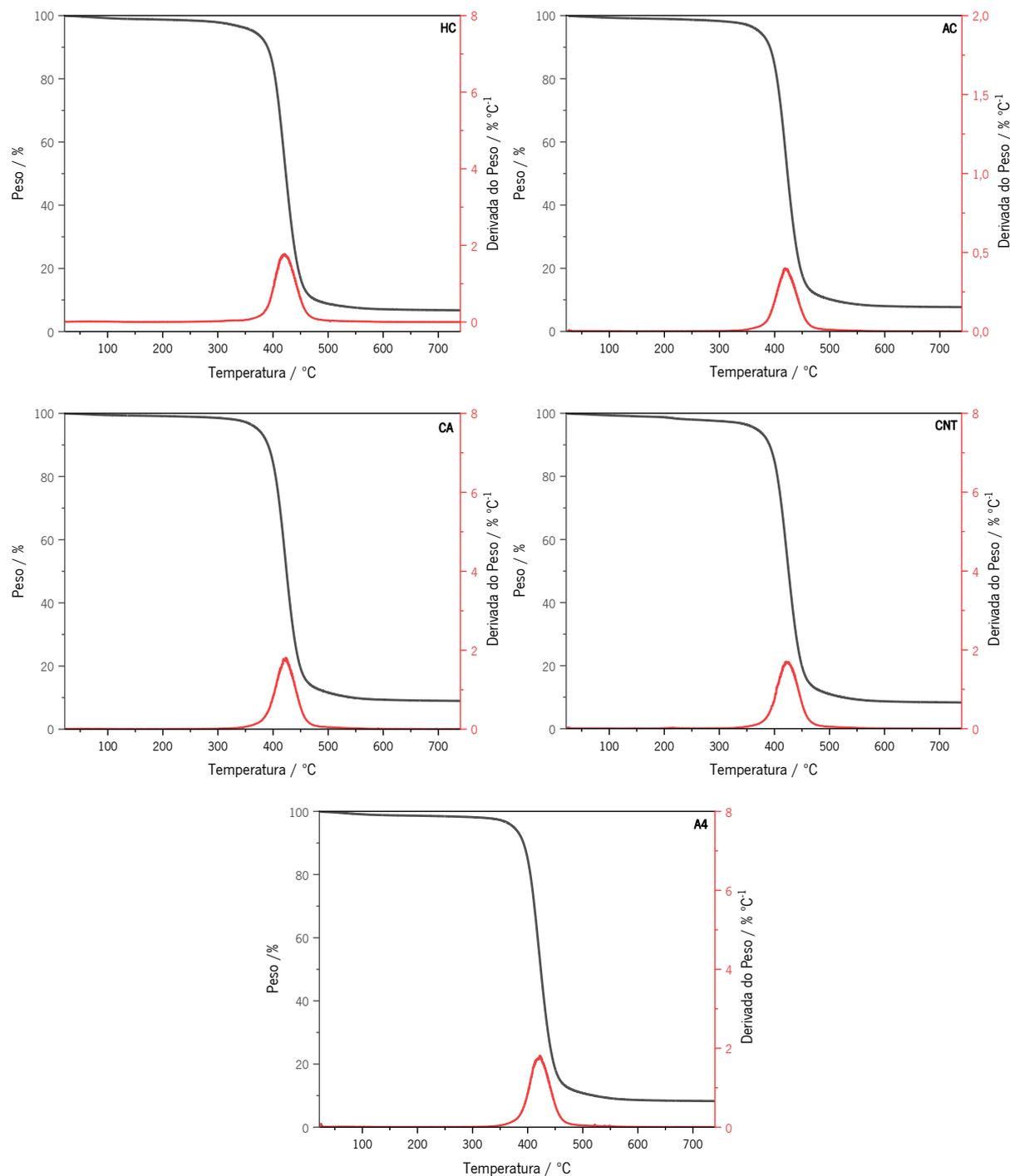


Figura 42. Termogramas obtidos para os materiais HOI A170, A170@HC, A170@AC, A170@CA, A170@CNT e A170@A4.

De acordo com a literatura, para materiais HOI, o maior processo de degradação ocorre entre 350 e 500 °C, devido à despolimerização de parte da *Jeffamine* e da condensação residual dos grupos Si-OH. Observando os termogramas apresentados, verifica-se que os três HOI apenas exibem um processo de degradação, compreendido entre 375 e 450 °C, o que está de acordo com o que referido anteriormente.

A **Tabela 16** inclui os valores de temperatura de perda de 5% do peso (T_5), a temperatura de perda máxima de peso ($T_{m\acute{a}x}$) e a percentagem de peso no fim (*Char Yield*), para estes materiais HOI.

Tabela 16. Valores obtidos de T_5 , $T_{m\acute{a}x}$ e Char Yield para os materiais HOI A170, A170@HC, A170@AC, A170@CA, A170@CNT e A170@A4.

Material HOI	T_5 (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	Char Yield (%)
A170	375	423	8,4
A170@HC	365	419	6,6
A170@AC	372	418	7,6
A170@CA	372	423	8,8
A170@CNT	367	422	8,3
A170@A4	375	419	8,2

Analisando a tabela os valores de T_5 e $T_{m\acute{a}x}$ não variam significativamente entre cada material e, desta forma, não é possível retirar quaisquer conclusões a partir destes dados. Quanto aos valores de *Char Yield*, o material HOI A170@CA é o que apresenta maior percentagem de peso residual a 750 °C. Em geral, os resultados obtidos não aparentam grandes alterações no perfil térmico dos materiais. Assim sendo, estes podem ser aplicados em betão fresco, uma vez que os processos de cura do betão não atingem temperaturas superiores a 70 °C.¹²²

4.5. Caraterização eletroquímica

Na **Figura 43** estão ilustrados os diagramas de Nyquist obtidos para os materiais HOI sintetizados.

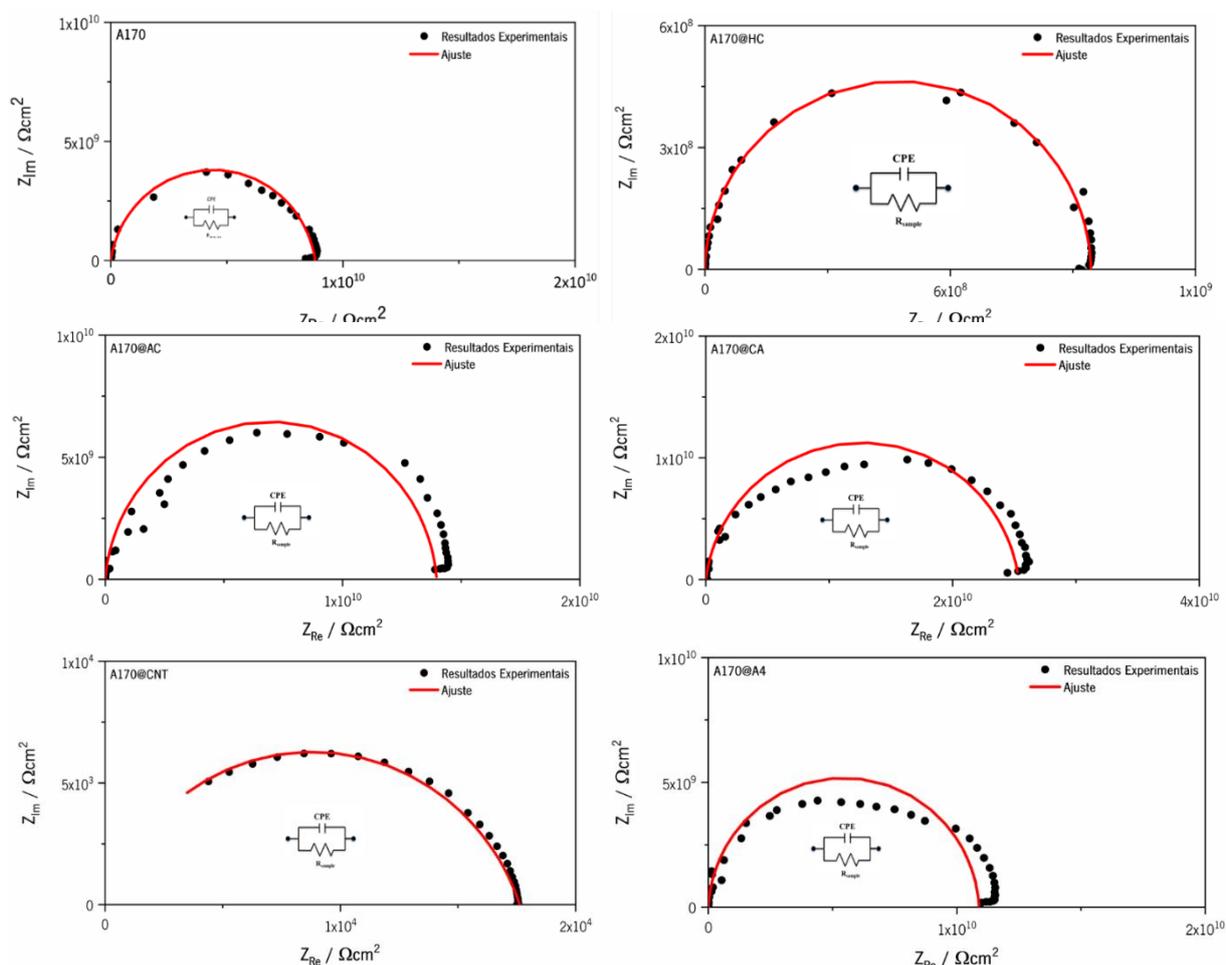


Figura 43. Diagramas de Nyquist obtidos para os HOI A170, A170@HC, A170@AC, A170@CA, A170@CNT e A170@A4.

Os resultados do ajuste dos dados, nomeadamente a $R_{amostra}$, a CPE, o α e o χ^2 , para os materiais HOI A170, A170@HC, A170@AC, A170@CA, A170@CNT e A170@A4 são apresentados na **Tabela 17**.

Tabela 17. Resultados do ajuste dos dados de EIS das amostras dos HOI, com apenas uma resistência.

Material HOI	$R_{amostra} / \Omega \text{ cm}^2$	CPE (Q) / $S \Omega^{-1} \text{ cm}^2$	α	χ^2
A170	$8,80 \times 10^9 (\pm 62,8 \%)$	$6,91 \times 10^{-12} (\pm 36,4 \%)$	0,91	$3,03 \times 10^{-3}$
A170@HC	$9,44 \times 10^8 (\pm 23,6 \%)$	$5,29 \times 10^{-12} (\pm 5,9 \%)$	0,98	$2,75 \times 10^{-3}$
A170@AC	$1,40 \times 10^{10} (\pm 29,6 \%)$	$7,66 \times 10^{-12} (\pm 11,1 \%)$	0,95	$2,93 \times 10^{-2}$
A170@CA	$2,54 \times 10^{10} (\pm 12,8 \%)$	$1,30 \times 10^{-11} (\pm 10,7 \%)$	0,92	$1,86 \times 10^{-1}$
A170@CNT	$1,76 \times 10^4 (\pm 2,4 \%)$	$6,43 \times 10^{-10} (\pm 9,2 \%)$	0,80	$8,79 \times 10^{-5}$
A170@A4	$7,42 \times 10^9 (\pm 42,8 \%)$	$6,51 \times 10^{-12} (\pm 10,9 \%)$	0,98	$2,69 \times 10^{-2}$

Na **Tabela 18** estão apresentados o $\log R$, a C , o $-\log \sigma$, e a ϵ_r para os materiais HOI.

Tabela 18. Propriedades elétricas dos materiais HOI sintetizados.

Material HOI	$\log R$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	C (pF cm^2)	$-\log \sigma$ (S cm^{-1})	ϵ_r
A170	$10,19 \pm 0,28$	$5,53 \pm 0,89$	$10,91 \pm 0,28$	$11,77 \pm 1,89$
A170@HC	$8,87 \pm 0,10$	$0,65 \pm 0,04$	$9,84 \pm 0,10$	$7,36 \pm 0,46$
A170@@AC	$10,04 \pm 0,13$	$0,38 \pm 0,05$	$11,39 \pm 0,13$	$4,34 \pm 0,51$
A170@CA	$8,29 \pm 1,90$	$1,17 \pm 0,10$	$11,41 \pm 0,06$	$13,18 \pm 1,14$
A170@CNT	$2,26 \pm 0,01$	$4,30 \pm 0,44$	$5,19 \pm 0,01$	$48,53 \pm 4,96$
A170@A4	$7,41 \pm 0,18$	$0,38 \pm 0,04$	$11,05 \pm 0,18$	$4,27 \pm 0,45$

Os valores de logaritmo da resistência dos materiais HOI sintetizados encontram-se entre 10,19 e 2,26 $\Omega \text{ cm}^2$, sendo que a matriz apresenta maior resistência quando comparada com os restantes materiais HOI. Observando os valores obtidos para a capacidade, estes situam-se entre 0,38 e 5,53 pF cm^2 , onde A170@AC e A170@A4 apresentam o valor mais baixo e o A170 o valor mais alto. Relativamente à constante dielétrica, esta varia entre 4,27 e 48,53, sendo que o valor mais baixo pertence ao A170@AC e o mais elevado ao A170@CNT.

Observando os valores de R_{amostra} destaca-se o A170@CNT com o valor mais baixo de resistência na ordem dos $10^4 \Omega \text{ cm}^2$. Verifica-se que as resistências dos restantes HOI são superiores a $10^7 \Omega \text{ cm}^2$, o que permite concluir que os materiais apresentam propriedades dielétricas adequadas a ambientes alcalinos.¹¹²

Capítulo 5 – Comportamento sensorial dos materiais HOI sintetizados

5.1. HOI como sensores de pH

A presença de phph nos HOI sintetizados permite obter um sensor colorimétrico relativamente a alterações de pH. Como tal, foram realizados alguns testes relativamente a alteração da cor do HOI, de modo a revelar a capacidade sensorial dos materiais HOI A170, 170@phph e A170@CTAB@phph relativamente ao pH. Para tal, foi adicionada uma gota da solução simulativa do betão, na parte superior de discos dos HOI de aproximadamente 1 cm de diâmetro, recortados dos filmes iniciais, como ilustrado na **Figura 44**.

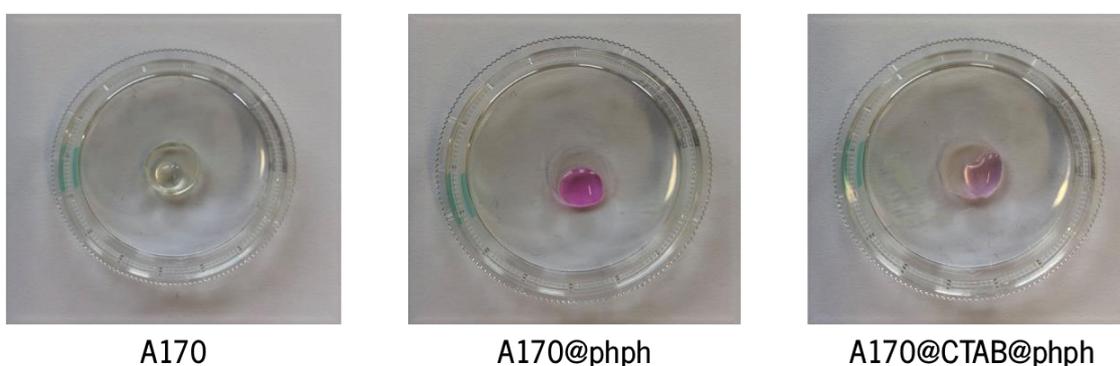


Figura 44. Observação da alteração da cor do HOI após a adição de uma gota de solução simulativa de betão na sua superfície.

Analisando a figura, é visível que tanto o A170@phph como o A170@CTAB@phph respondem à presença de um meio alcalino, uma vez que há uma alteração visível da cor da solução simulativa de betão (incolor) para carmim. É expectável que a presença de CTAB otimize o efeito pretendido, uma vez que a formação de micelas deste surfactante aquando da sua incorporação no HOI permite o aumento da porosidade do material, bem como a incorporação mais eficaz da fenolftaleína na matriz.³

O facto de a cor do híbrido responder à alteração do pH do meio permite concluir que o HOI sintetizado demonstra potencial para ser utilizado como sensor de pH colorimétrico. sintetizado demonstra potencial para ser utilizado como sensor de pH colorimétrico. A aplicação deste material em SFO para monitorização do pH em estruturas de betão armado poderá ser efetuada através alterações induzidas pelo pH na absorbância ou intensidade de fluorescência.³⁰

5.2. HOI como sensores de humidade

Os dopantes e os materiais HOI sintetizados foram submetidos a diferentes HR e temperaturas. A avaliação da capacidade dos HOI responderem a alterações de humidade, foi realizada recorrendo à variação de massa, originada pela absorção ou libertação de água. Na **Figura 45**, encontram-se os resultados relativos à variação de massa dos dopantes e materiais HOI sintetizados, quando submetidos a diferentes HR e a uma temperatura de 30 °C.

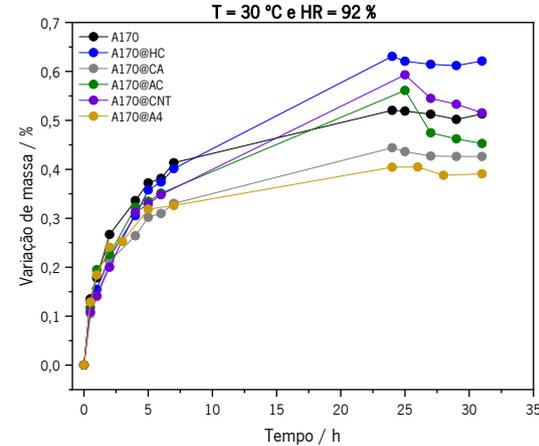
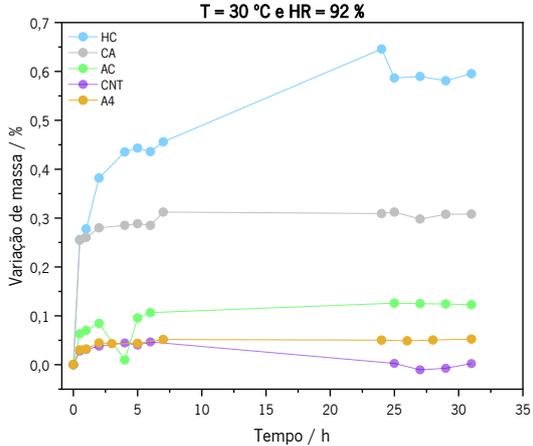
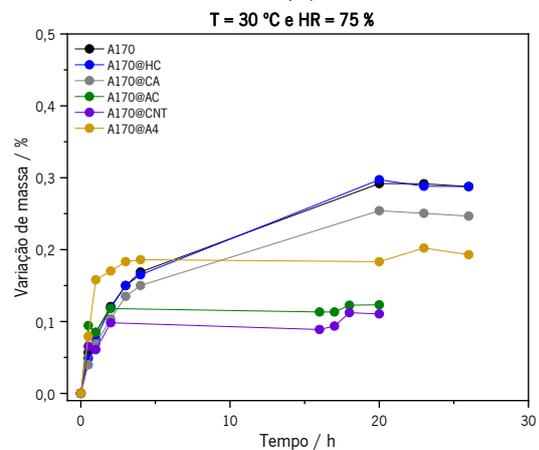
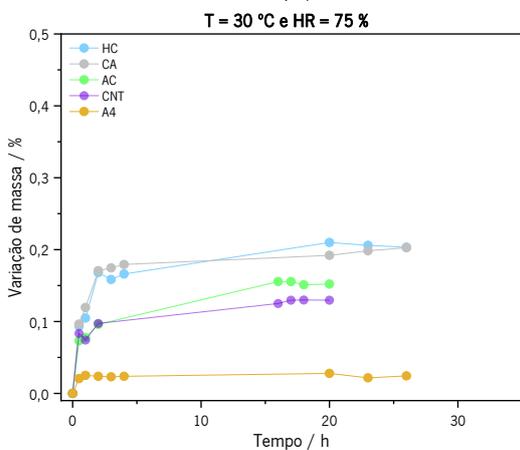
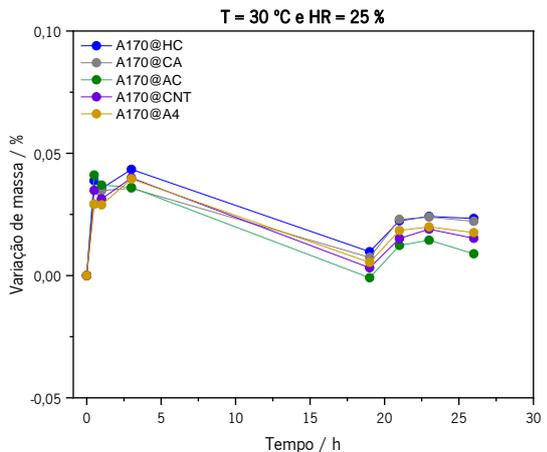
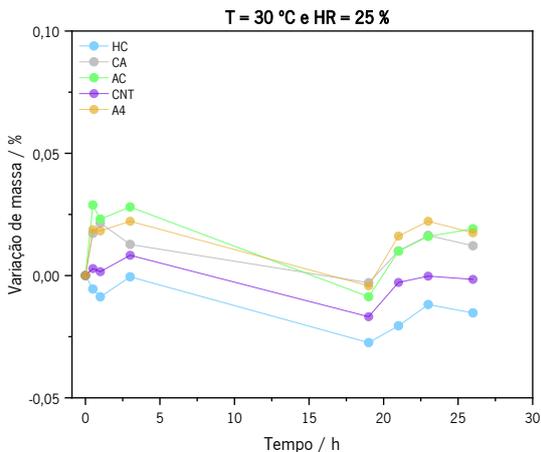
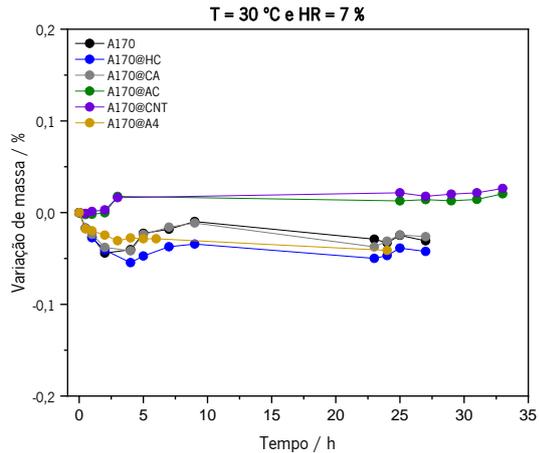
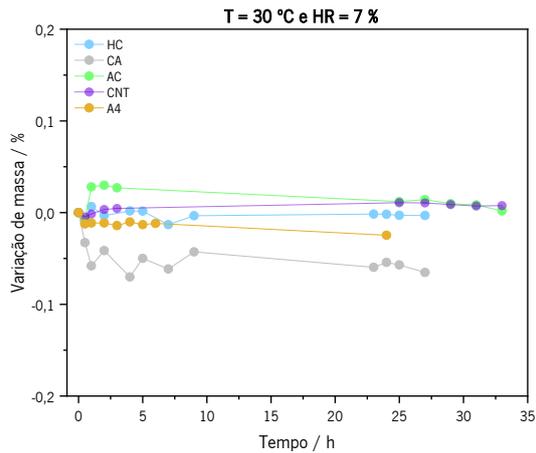


Figura 45. Variação da massa dos dopantes e dos materiais HOI sintetizados em função do tempo quando expostos a diferentes HR e a uma temperatura de 30 °C.

Através da observação dos gráficos apresentados, a uma temperatura de 30 °C, percebe-se que a resposta da variação de massa das amostras aumenta com o aumento da HR à qual são submetidas.

A uma HR de 7 %, os dopantes testados não exibem uma variação de massa significativa. Dado a baixa humidade a que foram submetidos, esse resultado era o esperado. Salienta-se ainda que, este comportamento também ocorre com os materiais HOI sintetizados à mesma HR. Relativamente à HR de 25 %, observa-se uma ligeira variação de massa dos dopantes, com uma estabilização ao fim de 21 horas. No entanto, no que toca aos materiais HOI, é visível a resposta destes materiais nas duas primeiras horas, sendo que depois disso apresentam um comportamento oscilante estabilizando também ao fim de 21 horas. Mesmo assim, a diferença entre o efeito singular do dopante e o efeito sinérgico do HOI dopado, não apresentam diferenças significativas. No que concerne à HR de 75 %, tanto os dopantes como os materiais HOI apresentam uma resposta significativa a esta HR, exceto o dopante A4, para o qual a massa praticamente não varia e estabiliza ao fim da primeira hora. Destaca-se o comportamento dos dopantes HC e CA e dos materiais HOI A170@HC e A170@CA, uma vez que são os que apresentam maior sensibilidade. Quanto colocados a uma HR de 92 %, e uma vez mais, o dopante HC evidencia-se por apresentar uma maior variação de massa quando comparado com os restantes dopantes. Para além disso, este comportamento sensível à HR é também demonstrado pelo material HOI dopado com o HC: A170@HC. O material HOI A170@A4 é o que se apresenta menos sensível a esta HR.

Ao analisar os gráficos dos materiais HOI às diferentes HR, é importante referir que a matriz A170 também apresenta uma variação de massa, isto é, também ela responde à humidade. O comportamento desta, é acompanhado pelo material HOI A170@HC.

Na **Figura 46**, encontram-se os gráficos relativos ao comportamento dos dopantes e materiais HOI sintetizados direcionados para a monitorização da humidade, quando submetidos a diferentes HR e a uma temperatura de 50 °C. É necessário salientar que, por falta de tempo, não foi possível realizar os testes para os materiais HOI A170@AC e A170@CNT assim como para as HR extremas, obtidas através da utilização das soluções aquosas saturadas de KOH e KNO₃.

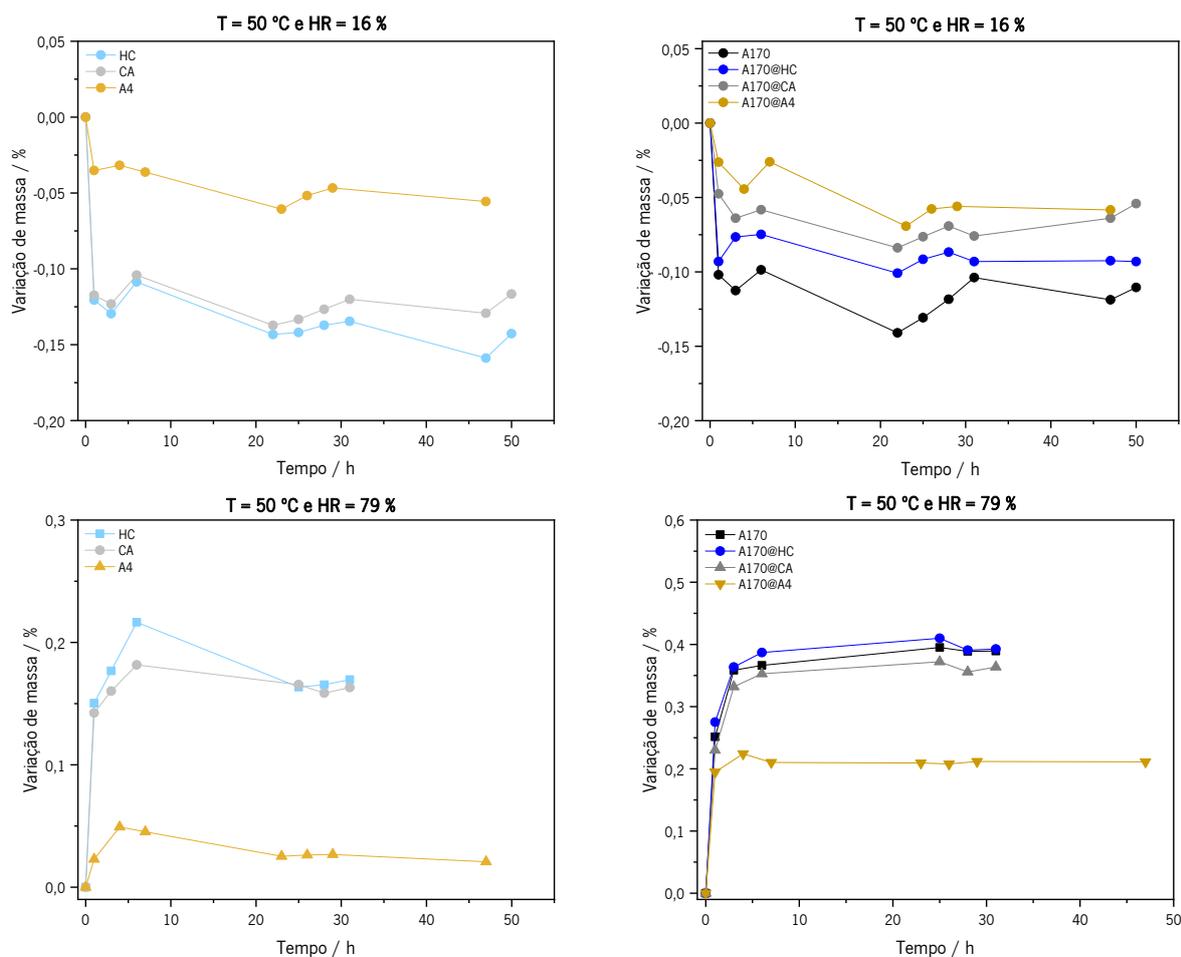


Figura 46. Gráficos da variação de humidade mediante as diferentes HR dos dopantes e dos materiais HOI sintetizados, à temperatura de 50 °C.

Relativamente à HR de 16 %, observa-se uma variação de massa dos dopantes e dos materiais HOI consistente com um efeito de secagem. É visível a resposta imediata do HC e do CA, a esta humidade, ao contrário do A4 que apresenta uma variação de massa inicial menor. Consta-se que este comportamento é semelhante ao dos materiais HOI, no entanto a matriz A170 é a que mostra uma maior variação de massa inicial seguida do material HOI A170@HC. A uma HR de 75 %, tanto os dopantes como os materiais HOI exibem um comportamento análogo ao referido anteriormente, ou seja, realça-se o dopante A4 e o material HOI são os que apresentam uma menor resposta à humidade e, por outro lado, o dopante HC e os materiais HOI A170 e A170@HC, uma vez que são os que expressa uma maior sensibilidade.

Como os agentes dopantes HC e CA promovem a formação de poros de maior tamanho pelo facto de serem macromoléculas, a solidificação do material não interfere de uma forma significativa e permite assim uma maior porosidade ao híbrido. Ao contrário destes, o CNT e o A4, apenas promovem a

formação de microporos que ficam facilmente bloqueados aquando da solidificação do material HOI. Relativamente ao AC, como este apresenta na sua constituição cadeias mais próximas, quando o material solidifica, dá-se um impedimento estereoquímico, diminuindo a capacidade deste material absorver. De forma, a perceber na totalidade este comportamento, seria adequado submeter estes materiais à técnica de BET.

Atendendo às figuras anteriormente apresentadas, observa-se que a própria matriz A170 se mostra sensível às diferentes HR e diferentes temperaturas, apresentando então esta uma capacidade sensorial relativamente à humidade. Assim sendo, testaram-se também os materiais HOI A170@phph e A170@CTAB@phph (inicialmente propostos para sensores de pH), de forma a perceber se estes materiais também mostram sensíveis às variações de humidade. Na **Figura 47**, são apresentados os gráficos relativos aos materiais HOI A170, A170@HC, A170@phph e A170@CTAB@phph quando submetidos às diferentes HR à temperatura de 30 e 50 °C.

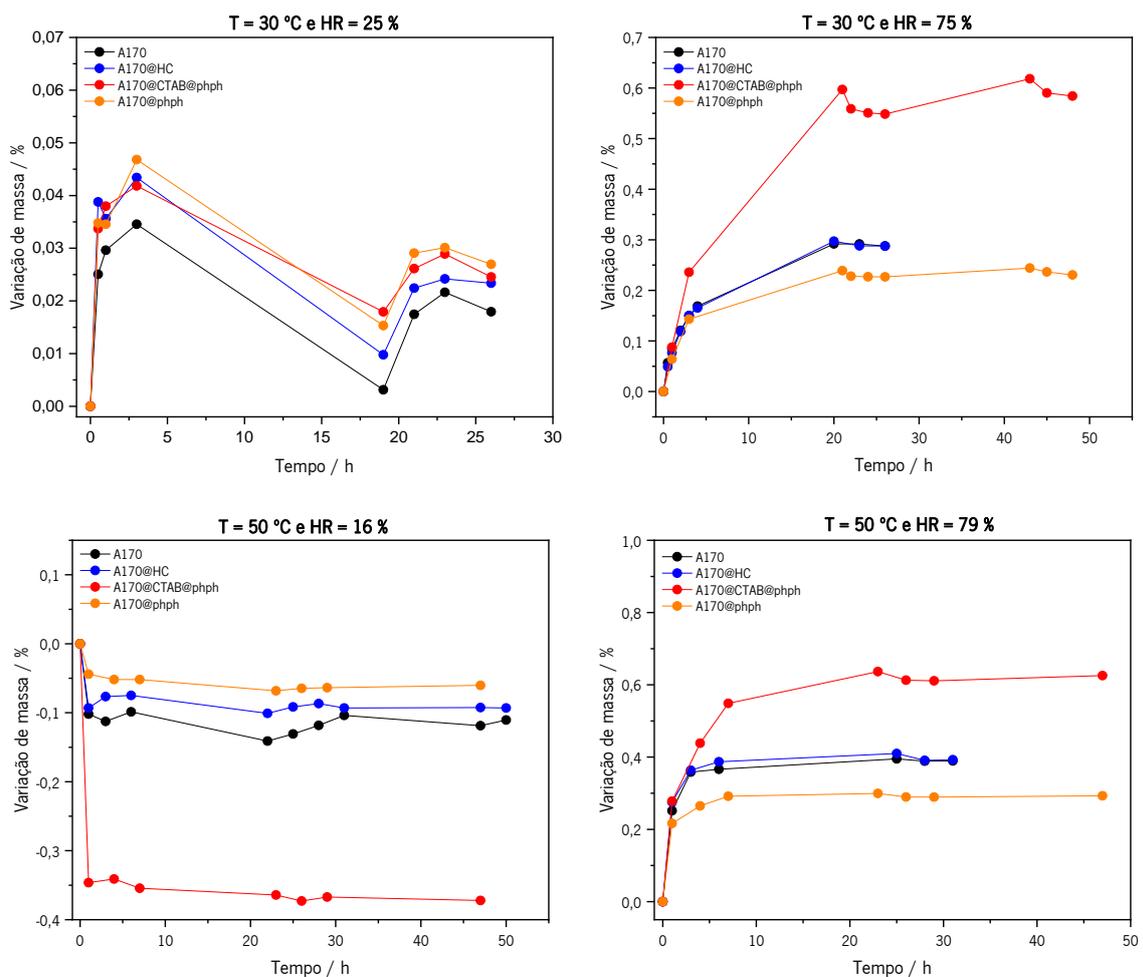


Figura 47. Gráficos da variação de humidade mediante as diferentes HR dos materiais HOI sintetizados A170, A170@HC, A170@phph e A170@CTAB@phph, à temperatura de 30 e 50 °C.

Através da observação da figura, é perceptível que em todas as HR e temperaturas às quais os materiais foram submetidos, o HOI A170@CTAB@phph apresenta uma resposta imediata à humidade assim como exibe uma maior variação de massa. Desta forma, quando comparado com os restantes materiais HOI, demonstra uma capacidade sensorial superior a todos os outros materiais.

5.3. Estudos de estabilidade em pastas de cimento

Na **Figura 48** são apresentadas fotografias dos discos dos materiais HOI antes de serem colocados dentro das pastas de cimento.

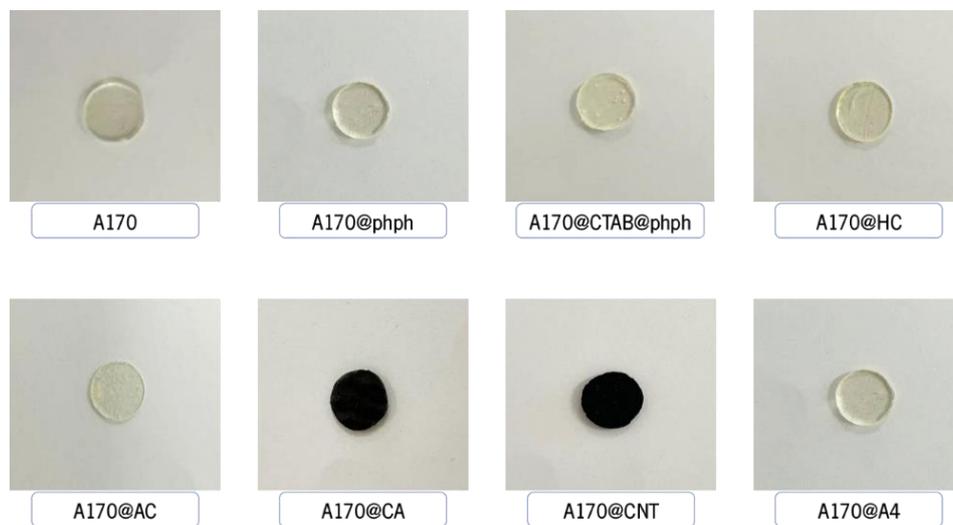


Figura 48. Fotografias dos discos dos materiais HOI antes de serem colocados nas pastas de cimento.

Os discos dos materiais HOI foram colocados em pastas de cimento durante 7, 14 e 28 dias de forma a avaliar a estabilidade dos mesmos. Na **Figura 49**, são apresentadas as fotografias das pastas de cimento e dos discos de material HOI ao fim da imersão nas referidas pastas.

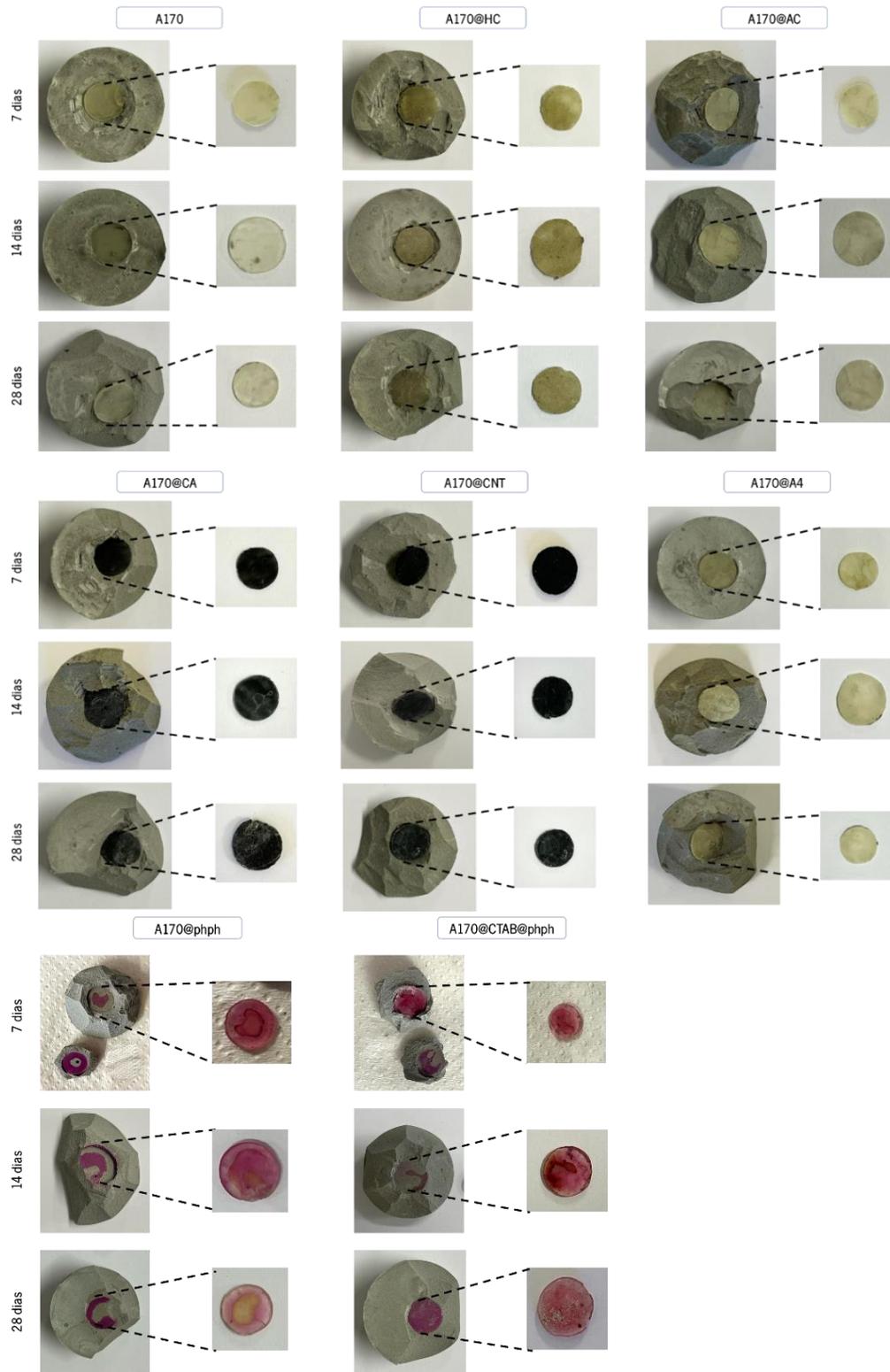


Figura 49. Discos dos materiais HOI sintetizados após a colocação ao fim de 7, 14 e 28 dias.

Com base na **Figura 49**, é possível afirmar que nenhum disco do respectivo material HOI apresenta qualquer deformação ou fissuração a olho nu, após a colocação nas pastas cimentícias. Por outro lado, tanto os discos de A170@piph e A170@CTAB@piph como a própria pasta exibem uma alteração de coloração, tal como esperado, uma vez que a piph apresenta uma cor rosa para valores de pH superiores a 9,5 indicando, desta forma, que a pasta de cimento se encontra saudável e sem sinais de carbonatação.

O efeito da imersão dos HOI em pastas de cimento foi também avaliado recorrendo a medidas de impedância eletroquímica. Na **Figura 50**, a título de exemplo, estão ilustrados os diagramas de Nyquist obtidos para a matriz A170 após a colocação nas pastas de cimento. Os restantes diagramas encontram-se apresentados em material suplementar (da **Figura S1** à **S7**).

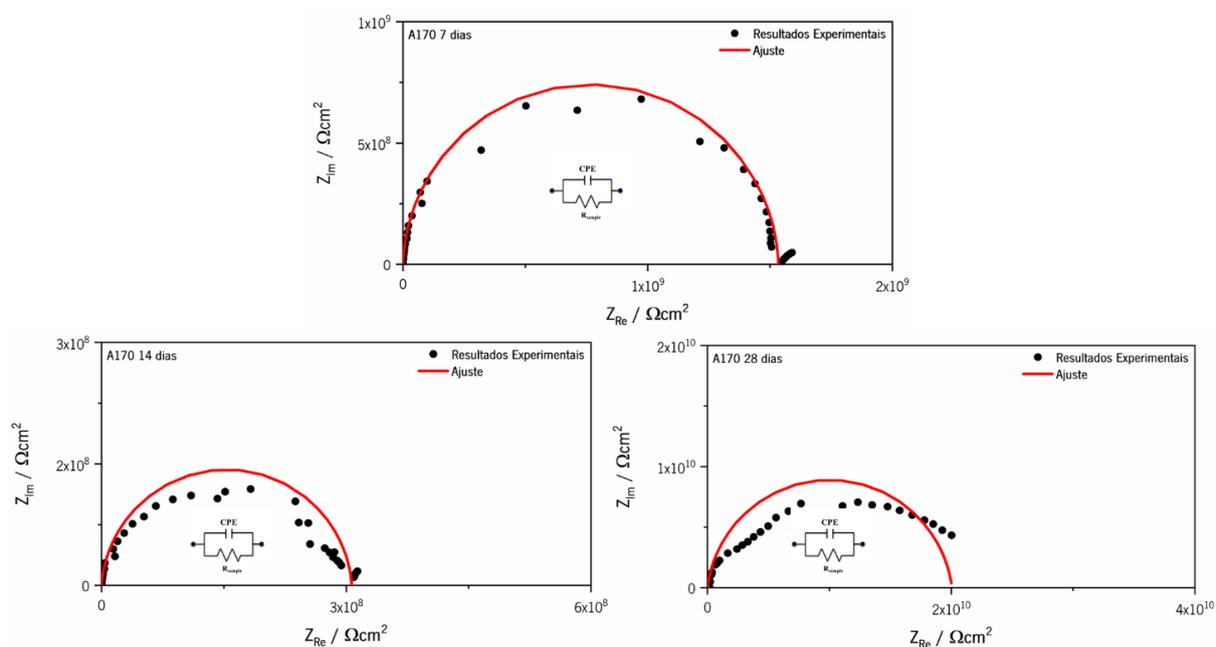


Figura 50. Diagramas de Nyquist obtidos para a matriz A170 após a colocação nas pastas de cimento.

Os resultados do ajuste dos dados, nomeadamente a $R_{amostra}$, CPE, α e o χ^2 , antes e depois da colocação nas pastas de cimento para todos os materiais HOI são apresentados na **Tabela 19**.

Tabela 19. Resultados do ajuste dos dados de EIS das amostras dos HOI, com apenas uma resistência, após a colocação nas pastas de cimento.

Dias	Material HOI	$R_{amostra} / \Omega \text{ cm}^2$	$CPE (Q) / S \Omega^{-1} \text{ cm}^2$	α	χ^2
Antes	A170	$8,80 \times 10^9 (\pm 62,8 \%)$	$6,91 \times 10^{-12} (\pm 36,4 \%)$	0,91	$3,03 \times 10^{-3}$
	A170@HC	$9,44 \times 10^8 (\pm 23,6 \%)$	$5,29 \times 10^{-12} (\pm 5,9 \%)$	0,98	$2,75 \times 10^{-3}$
	A170@@AC	$1,40 \times 10^{10} (\pm 29,6 \%)$	$7,66 \times 10^{-12} (\pm 11,1 \%)$	0,95	$2,93 \times 10^{-2}$
	A170@CA	$2,54 \times 10^{10} (\pm 12,8 \%)$	$1,30 \times 10^{-11} (\pm 10,7 \%)$	0,92	$1,86 \times 10^{-1}$
	A170@CNT	$1,76 \times 10^4 (\pm 2,4 \%)$	$6,43 \times 10^{-10} (\pm 9,2 \%)$	0,80	$8,79 \times 10^{-5}$
	A170@A4	$7,42 \times 10^9 (\pm 42,8 \%)$	$6,51 \times 10^{-12} (\pm 10,9 \%)$	0,98	$2,69 \times 10^{-2}$
	A170@phph	$4,01 \times 10^9 (\pm 52,6 \%)$	$6,69 \times 10^{-12} (\pm 22,3 \%)$	0,97	$2,76 \times 10^{-3}$
	A170@CTAB@phph	$6,24 \times 10^8 (\pm 4,6 \%)$	$6,57 \times 10^{-12} (\pm 4,4 \%)$	0,98	$2,64 \times 10^{-3}$
7	A170	$1,55 \times 10^9 (\pm 0,8 \%)$	$6,79 \times 10^{-12} (\pm 9,9 \%)$	0,98	$4,78 \times 10^{-3}$
	A170@HC	$1,04 \times 10^9 (\pm 0,9 \%)$	$7,76 \times 10^{-12} (\pm 30,8 \%)$	0,97	$8,20 \times 10^{-3}$
	A170@@AC	$1,50 \times 10^{11} (\pm 11,4 \%)$	$9,89 \times 10^{-12} (\pm 37,5 \%)$	0,75	$2,47 \times 10^{-1}$
	A170@CA	$8,65 \times 10^9 (\pm 14,2 \%)$	$7,53 \times 10^{-12} (\pm 11,0 \%)$	0,86	$1,49 \times 10^{-2}$
	A170@CNT	$3,50 \times 10^8 (\pm 19,6 \%)$	$3,97 \times 10^{-11} (\pm 2,4 \%)$	0,75	$1,52 \times 10^{-2}$
	A170@A4	$4,05 \times 10^{10} (\pm 90,2 \%)$	$1,30 \times 10^{-11} (\pm 71,2 \%)$	0,86	$2,09 \times 10^{-1}$
	A170@phph	$2,69 \times 10^8 (\pm 2,9 \%)$	$7,67 \times 10^{-12} (\pm 0,7 \%)$	0,97	$1,93 \times 10^{-3}$
	A170@CTAB@phph	$1,34 \times 10^8 (\pm 5,6 \%)$	$7,78 \times 10^{-12} (\pm 0,9 \%)$	0,97	$2,74 \times 10^{-3}$
14	A170	$3,10 \times 10^8 (\pm 0,9 \%)$	$7,53 \times 10^{-12} (\pm 6,6 \%)$	0,96	$1,31 \times 10^{-2}$
	A170@HC	$1,30 \times 10^9 (\pm 5,6 \%)$	$8,89 \times 10^{-12} (\pm 1,5 \%)$	0,96	$7,72 \times 10^{-3}$
	A170@@AC	$1,70 \times 10^{10} (\pm 2,7 \%)$	$9,70 \times 10^{-12} (\pm 0,5 \%)$	0,86	$3,20 \times 10^{-2}$
	A170@CA	$1,52 \times 10^9 (\pm 4,6 \%)$	$8,16 \times 10^{-12} (\pm 8,1 \%)$	0,85	$6,00 \times 10^{-3}$
	A170@CNT	$1,25 \times 10^8 (\pm 16,4 \%)$	$6,39 \times 10^{-11} (\pm 55,8 \%)$	0,80	$1,50 \times 10^{-2}$
	A170@A4	$3,60 \times 10^9 (\pm 8,6 \%)$	$9,64 \times 10^{-12} (\pm 6,9 \%)$	0,88	$2,16 \times 10^{-2}$
	A170@phph	$2,83 \times 10^8 (\pm 4,8 \%)$	$8,09 \times 10^{-12} (\pm 3,9 \%)$	0,96	$5,33 \times 10^{-3}$
	A170@CTAB@phph	$5,02 \times 10^8 (\pm 4,5 \%)$	$6,56 \times 10^{-12} (\pm 6,8 \%)$	0,97	$3,09 \times 10^{-3}$
28	A170	$4,23 \times 10^{10} (\pm 76,2 \%)$	$9,51 \times 10^{-12} (\pm 27,6 \%)$	0,93	$5,31 \times 10^{-2}$
	A170@HC	$2,27 \times 10^9 (\pm 2,4 \%)$	$1,27 \times 10^{-11} (\pm 56,1 \%)$	0,93	$6,87 \times 10^{-2}$
	A170@@AC	$2,85 \times 10^{11} (\pm 8,7 \%)$	$5,28 \times 10^{-12} (\pm 85,9 \%)$	0,85	$3,73 \times 10^{-2}$
	A170@CA	$5,52 \times 10^9 (\pm 3,8 \%)$	$6,29 \times 10^{-12} (\pm 3,6 \%)$	0,98	$3,31 \times 10^{-3}$
	A170@CNT	$1,60 \times 10^8 (\pm 35,2 \%)$	$1,18 \times 10^{-10} (\pm 8,4 \%)$	0,79	$1,03 \times 10^{-2}$
	A170@A4	$1,20 \times 10^{10} (\pm 4,0 \%)$	$6,89 \times 10^{-12} (\pm 9,1 \%)$	0,88	$1,22 \times 10^{-2}$
	A170@phph	$4,70 \times 10^9 (\pm 3,3 \%)$	$5,89 \times 10^{-12} (\pm 8,2 \%)$	0,98	$1,84 \times 10^{-2}$
	A170@CTAB@phph	$8,97 \times 10^8 (\pm 3,4 \%)$	$5,65 \times 10^{-12} (\pm 37,0 \%)$	0,98	$3,97 \times 10^{-3}$

Na **Tabela 20** estão apresentados o $\log R$, a C , $-\log \sigma$, e ϵ , antes e depois da colocação nas pastas de cimento para todos os materiais HOI são apresentados na para os materiais HOI.

Tabela 20. Propriedades elétricas dos materiais HOI sintetizados após a colocação nas pastas de cimento.

Dias	Material HOI	log R ($\Omega \text{ cm}^2$)	C (pF cm^2)	$-\log \sigma$ (S cm^{-1})	ϵ_r
Antes	A170	10,19 \pm 0,28	5,53 \pm 0,89	10,91 \pm 0,28	11,77 \pm 1,89
	A170@HC	8,87 \pm 0,10	0,65 \pm 0,04	9,84 \pm 0,10	7,36 \pm 0,46
	A170@@AC	10,04 \pm 0,13	0,38 \pm 0,05	11,39 \pm 0,13	4,34 \pm 0,51
	A170@CA	8,29 \pm 1,90	1,17 \pm 0,10	11,41 \pm 0,06	13,18 \pm 1,14
	A170@CNT	2,26 \pm 0,01	4,30 \pm 0,44	5,19 \pm 0,01	48,53 \pm 4,96
	A170@A4	7,41 \pm 0,18	0,38 \pm 0,04	11,05 \pm 0,18	4,27 \pm 0,45
	A170@phph	9,50 \pm 0,21	7,55 \pm 1,64	10,40 \pm 0,21	10,64 \pm 2,32
	A170@CTAB@phph	7,06 \pm 1,53	7,61 \pm 0,16	9,61 \pm 0,02	10,33 \pm 0,21
7	A170	9,08 \pm 0,00	7,88 \pm 0,51	10,12 \pm 0,00	8,15 \pm 0,53
	A170@HC	7,17 \pm 0,00	8,25 \pm 0,17	9,89 \pm 0,00	9,89 \pm 0,21
	A170@@AC	8,50 \pm 0,05	14,36 \pm 7,98	12,46 \pm 0,05	6,62 \pm 3,68
	A170@CA	7,76 \pm 0,06	6,15 \pm 1,74	10,97 \pm 0,06	5,00 \pm 1,41
	A170@CNT	6,54 \pm 0,08	12,15 \pm 0,94	9,49 \pm 0,08	12,17 \pm 0,94
	A170@A4	8,11 \pm 0,53	14,91 \pm 6,34	11,81 \pm 0,53	8,37 \pm 3,56
	A170@phph	6,74 \pm 0,01	8,01 \pm 0,07	8,96 \pm 0,02	11,57 \pm 0,09
	A170@CTAB@phph	6,35 \pm 0,02	8,06 \pm 0,06	9,22 \pm 0,01	10,36 \pm 0,10
14	A170	8,39 \pm 0,00	7,69 \pm 1,06	9,50 \pm 0,00	6,72 \pm 0,93
	A170@HC	7,20 \pm 0,02	9,40 \pm 0,16	10,02 \pm 0,02	10,36 \pm 0,18
	A170@@AC	7,49 \pm 0,01	9,21 \pm 1,16	11,55 \pm 0,01	3,95 \pm 0,50
	A170@CA	7,22 \pm 0,02	4,79 \pm 1,61	10,11 \pm 0,02	4,98 \pm 1,68
	A170@CNT	6,16 \pm 0,07	24,35 \pm 13,91	9,01 \pm 0,07	26,07 \pm 14,91
	A170@A4	7,42 \pm 0,04	7,76 \pm 1,91	10,57 \pm 0,04	6,65 \pm 1,63
	A170@phph	6,84 \pm 0,02	7,95 \pm 0,32	9,20 \pm 0,02	12,43 \pm 0,50
	A170@CTAB@phph	7,00 \pm 0,02	6,99 \pm 0,50	9,50 \pm 0,02	9,86 \pm 0,70
28	A170	8,48 \pm 1,76	11,30 \pm 3,21	11,65 \pm 0,30	9,59 \pm 2,72
	A170@HC	7,46 \pm 0,01	12,41 \pm 4,15	10,25 \pm 0,01	14,06 \pm 4,70
	A170@@AC	9,11 \pm 0,90	7,23 \pm 5,10	12,57 \pm 0,90	4,87 \pm 3,44
	A170@CA	7,40 \pm 0,02	7,40 \pm 0,26	10,86 \pm 0,02	5,04 \pm 0,18
	A170@CNT	6,35 \pm 0,00	52,30 \pm 33,94	9,08 \pm 0,00	61,79 \pm 32,79
	A170@A4	8,10 \pm 0,02	6,24 \pm 0,83	11,03 \pm 0,02	6,22 \pm 0,83
	A170@phph	7,98 \pm 0,01	6,72 \pm 0,34	10,46 \pm 0,01	9,63 \pm 0,48
	A170@CTAB@phph	7,24 \pm 0,01	6,46 \pm 9,59	9,76 \pm 0,01	8,95 \pm 13,30

Através da análise da **Tabela 19**, percebe-se que a ordem de grandeza do $R_{amostra}$ não apresenta variações significativas entre os diferentes materiais HOI para os diferentes tempos dentro das pastas e encontram-se entre 10^8 e 10^{11} , comprovando-se que estes materiais são adequados a ambientes alcalinos. Salienta-se que, inicialmente, o material HOI A170@CNT apresentou uma $R_{amostra}$ de 10^4 , no entanto após a colocação nas pastas cimentícias, o valor de resistência aumentou para 10^8 . Observando a **Tabela 20**, o logaritmo da resistência dos materiais HOI sintetizados também não apresentam alterações significativas quando se comparam os valores após 7, 14 e 28 dias. Relativamente aos valores obtidos para a capacidade, os materiais HOI A170@HC e A170@AC apresentam um aumento da capacidade à medida que aumenta o tempo dos discos dentro das pastas. O contrário acontece com o A170@phph e A170@CTAB@phph dado que os valores diminuem. Destaca-se ainda o material HOI

A170@CNT, pelo facto de apresentar valores elevados comparativamente aos restantes materiais, para 7, 14 e 28 dias após a colocação nas pastas. Relativamente à constante dielétrica, sobressai-se o material HOI A170@CNT porque apresenta valores muito elevados quando comparado com os restantes materiais HOI. De forma a entender o comportamento do A170@CNT na totalidade, o mais acertado seria a repetição dos ensaios para validar os resultados obtidos e a realização de estudos mais aprofundados.

Capítulo 7 – Conclusão

De acordo com a pesquisa bibliográfica efetuada para a elaboração desta dissertação, conclui-se que o desenvolvimento de sensores óticos para monitorização das propriedades do betão ainda se encontra numa fase prematura uma vez que grande parte da informação publicada e reportada na literatura é referente à monitorização de parâmetros físicos.

O trabalho experimental desenvolvido possibilitou constatar que o método sol-gel é um método simples e versátil, que permite obter materiais HOI com diferentes propriedades. Foram sintetizados diferentes materiais HOI com capacidade de deteção da variação de pH e monitorização da humidade usando GPTMS e *Jeffamine*® THF-170 como precursores e diferentes agentes dopantes.

A reação entre os precursores da matriz é do tipo aminoálcool e o encapsulamento dos agentes dopantes na mesma foi bem sucedido quer para os materiais HOI direcionados para a monitorização da variação de pH quer para a monitorização da humidade. Além disso, a incorporação destes agentes parece não afetar a estrutura química da matriz.

Quando comparada com os restantes materiais HOI sintetizados, a matriz A170 apresenta uma superfície uniforme. Os HOI que apresentam alterações mais significativas são o A170@CTAB@phph devido à visível superfície não uniforme originada pela adição do surfactante CTAB, e o A170@CA e A170@CNT por apresentarem na sua superfície a formação de estruturas de maior tamanho, possivelmente devido à dificuldade em incorporar uniformemente os dopantes na matriz.

Foi possível observar que a matriz apresenta valores de transmitância elevados para comprimentos de onda superiores a 400 nm. Contudo, a transmitância da matriz HOI diminuiu após a dopagem. De todos os materiais HOI sintetizados, os que apresentam menores valores de transmitância são o A170@CA e A170@CNT.

Os resultados permitem ainda concluir que a matriz HOI apresenta fluorescência intrínseca e a dopagem da matriz, no caso dos materiais HOI A170@phph e A170@CTAB@phph, apenas causou pequenos desvios no comprimento de onda do pico da emissão máxima.

Não existem grandes alterações no perfil térmico dos diferentes HOI e estes podem ser aplicados em betão fresco, uma vez que os processos de cura do betão não atingem temperaturas superiores a 70 °C.

Os valores de resistência dos híbridos são superiores a $10^7 \Omega \text{ cm}^2$, exceto o HOI A170@CNT. Estes resultados indicam que os materiais apresentam propriedades dielétricas adequadas a ambientes alcalinos e que os dopantes não interferem significativamente com a matriz.

Relativamente ao teste utilizando a solução simulativa de betão, o facto do A170@CTAB@pH responder à alteração do pH do meio permite concluir que este demonstra potencial para ser utilizado como sensor de pH colorimétrico.

No que toca aos testes de humidade realizados, é perceptível que a própria matriz apresenta variação de massa quando submetida a diferentes HR a diferentes temperaturas. O comportamento do material HOI A170@HC mostrou-se semelhante ao da matriz sem agente dopante. Quando comparado com os restantes materiais HOI, o A170@CTAB@pH demonstra uma capacidade sensorial à variação da humidade superior a todos os outros materiais.

Através do teste de estabilidade dos materiais HOI, quando incorporados em pastas cimentícias, é possível afirmar que a ordem de grandeza do $R_{amostra}$ não apresenta variações significativas para os diferentes tempos dentro das pastas entre os diferentes materiais HOI. Destaca-se o material A170@CNT, que após a colocação nas pastas, apresentou valores de resistência na ordem de grandeza de $10^8 \Omega \text{ cm}^2$ e para uma melhor compreensão desta alteração, será necessária a repetição de estudos mais aprofundados de forma a validar o resultado obtido.

Posto isto, conclui-se que a síntese dos materiais HOI foi devidamente alcançada, que o A170@CTAB@pH apresenta propriedades adequadas à monitorização do pH e que o A170@HC, dos materiais direccionados para a monitorização da humidade, foi o que se mostrou mais apropriado. No entanto, o A170@CTAB@pH é um material HOI que exhibe, simultaneamente, propriedades satisfatórias à monitorização do pH e da humidade no betão.

Futuramente, seria oportuno para uma compreensão mais aprofundada dos materiais HOI recorrer a uma caracterização estrutural suplementar, como por exemplo, microscopia de força atómica, ressonância magnética nuclear de estado sólido e microscopia de raios-x. Para além disso, testar os materiais em fibras óticas é um passo crucial, para entender qual o comportamento destes materiais nas condições reais para as quais foram desenvolvidos.

Anexos

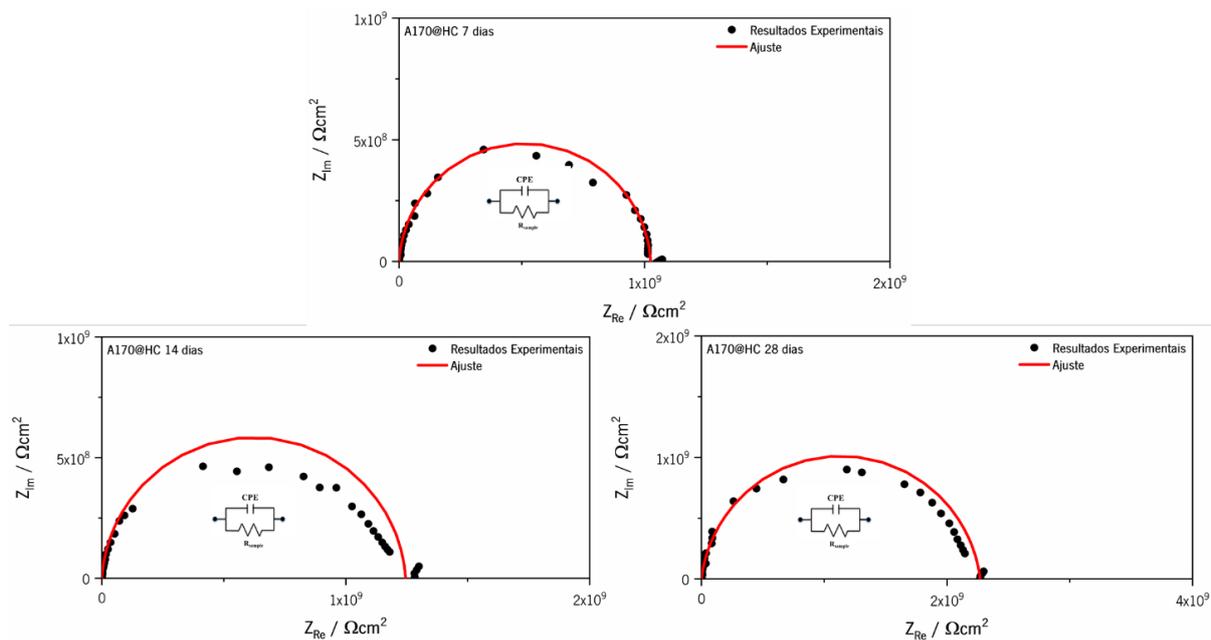


Figura S1. Diagramas de Nyquist obtidos para o material HOI A170@HC após a colocação nas pastas de cimento.

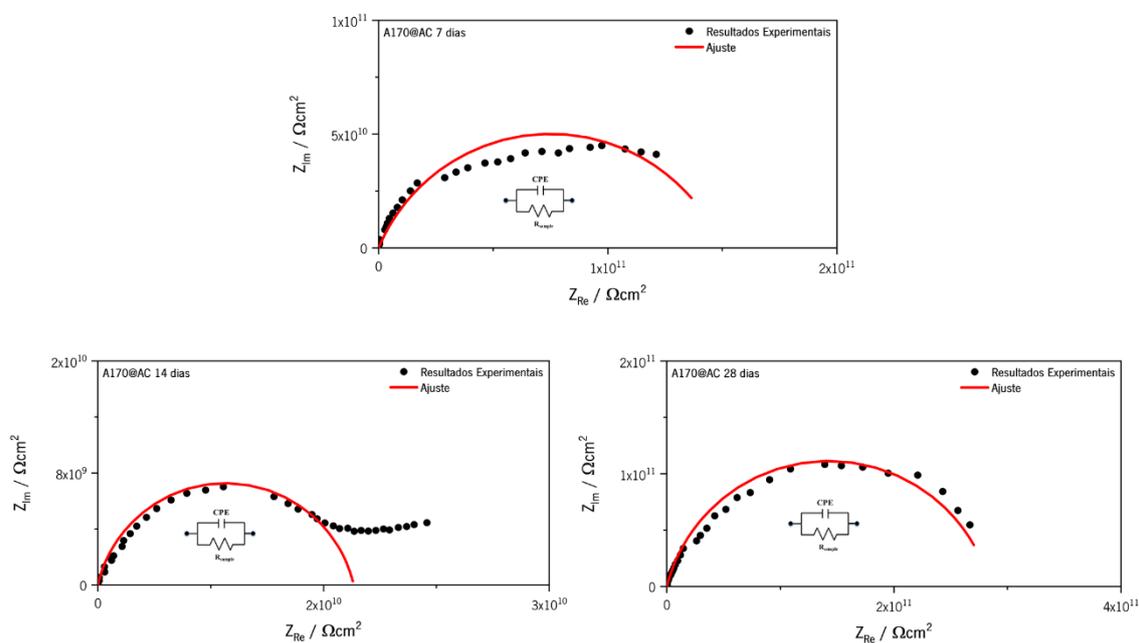


Figura S2. Diagramas de Nyquist obtidos para o material HOI A170@AC após a colocação nas pastas de cimento.

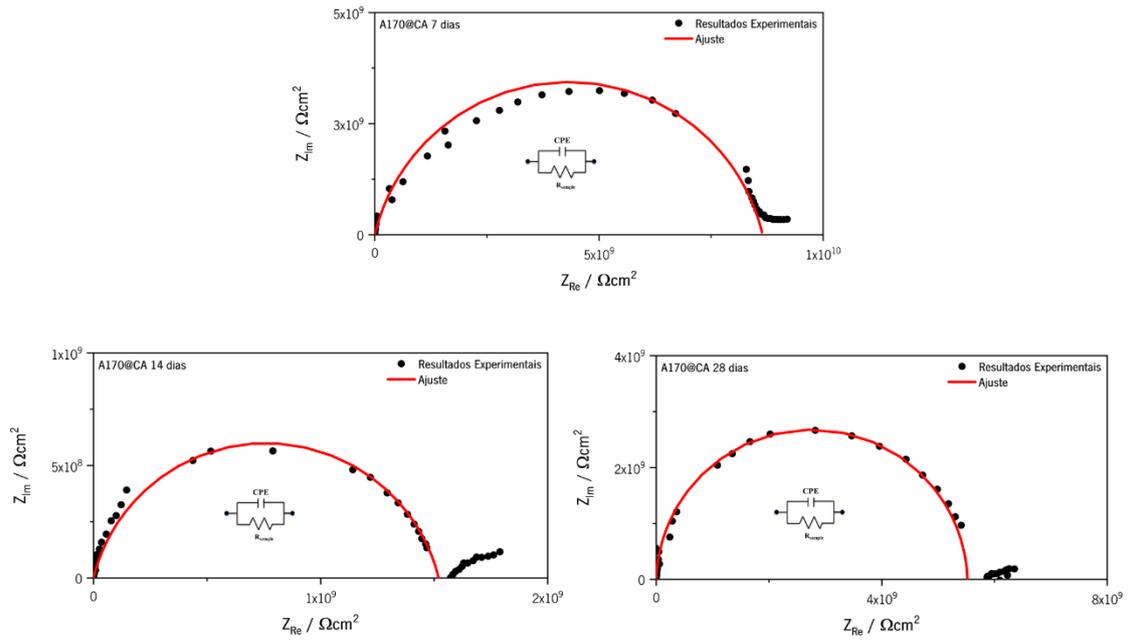


Figura S3. Diagramas de Nyquist obtidos para o material HOI A170@CA após a colocação nas pastas de cimento.

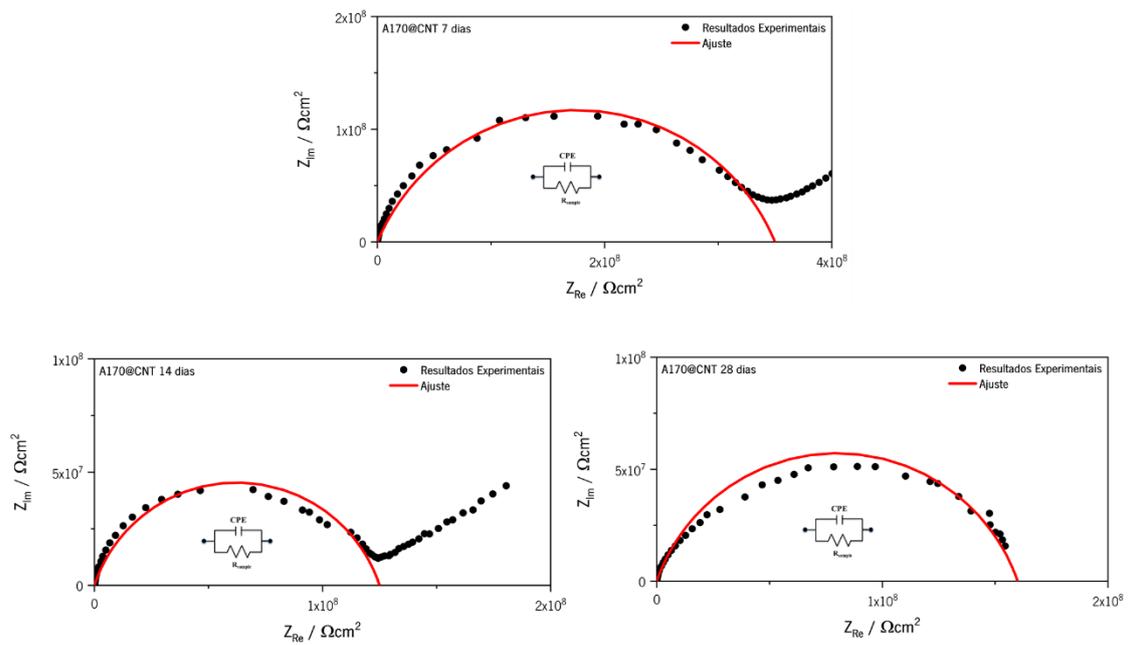


Figura S4. Diagramas de Nyquist obtidos para o material HOI A170@CNT após a colocação nas pastas de cimento.

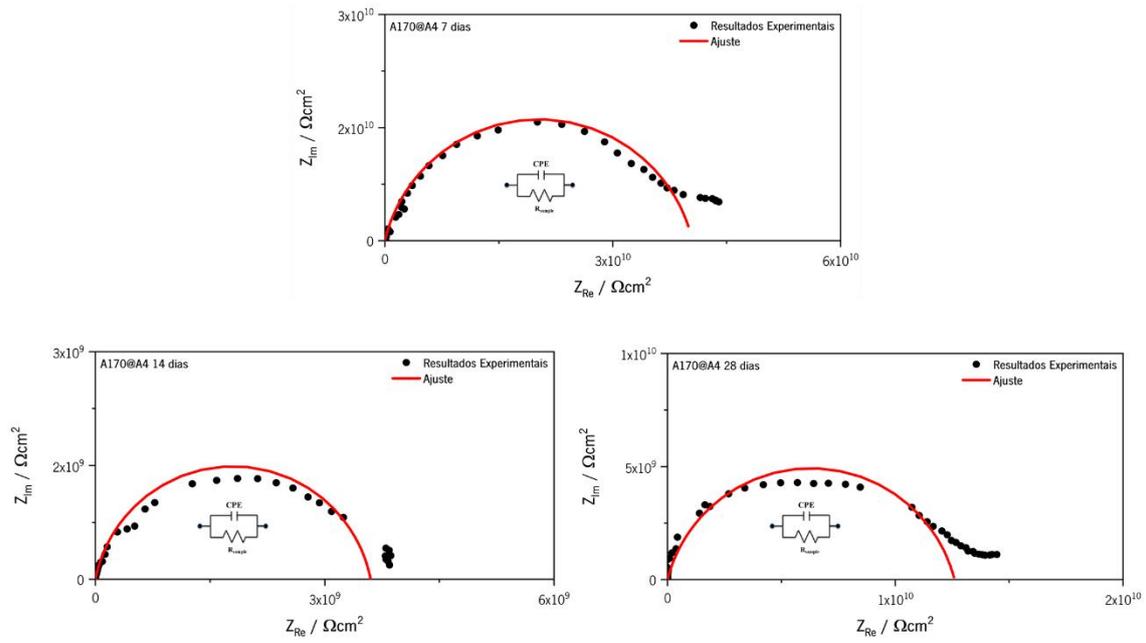


Figura S5. Diagramas de Nyquist obtidos para o material HOI A170@A4 após a colocação nas pastas de cimento.

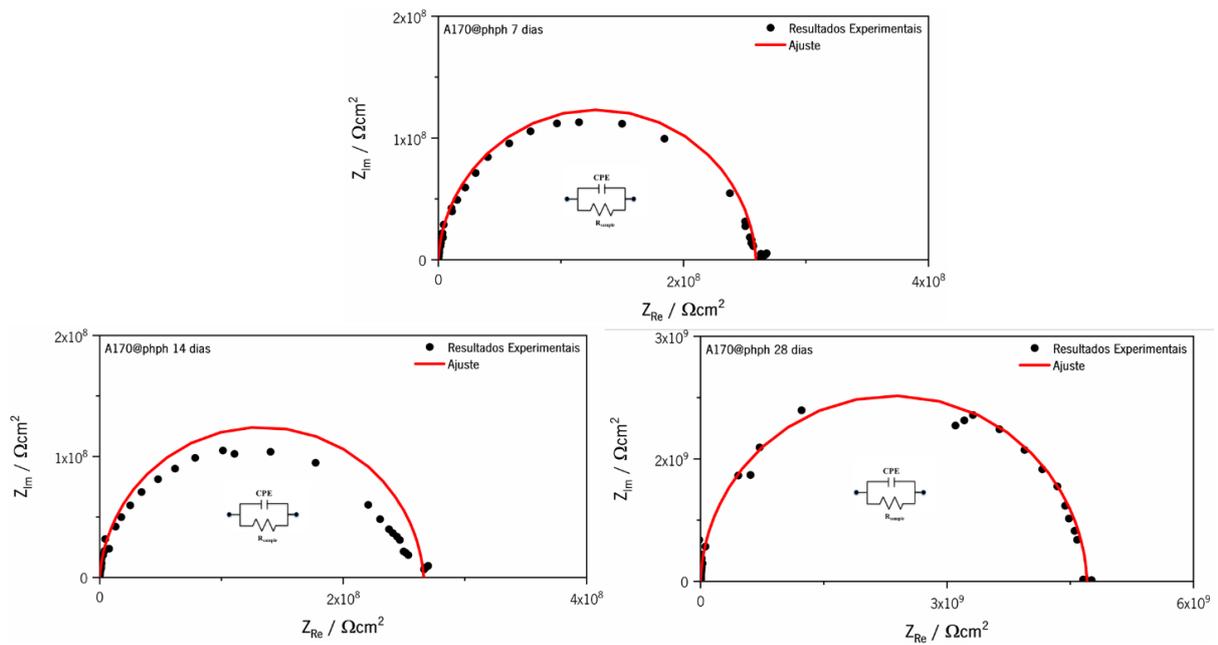


Figura S6. Diagramas de Nyquist obtidos para o material HOI A170@phph após a colocação nas pastas de cimento.

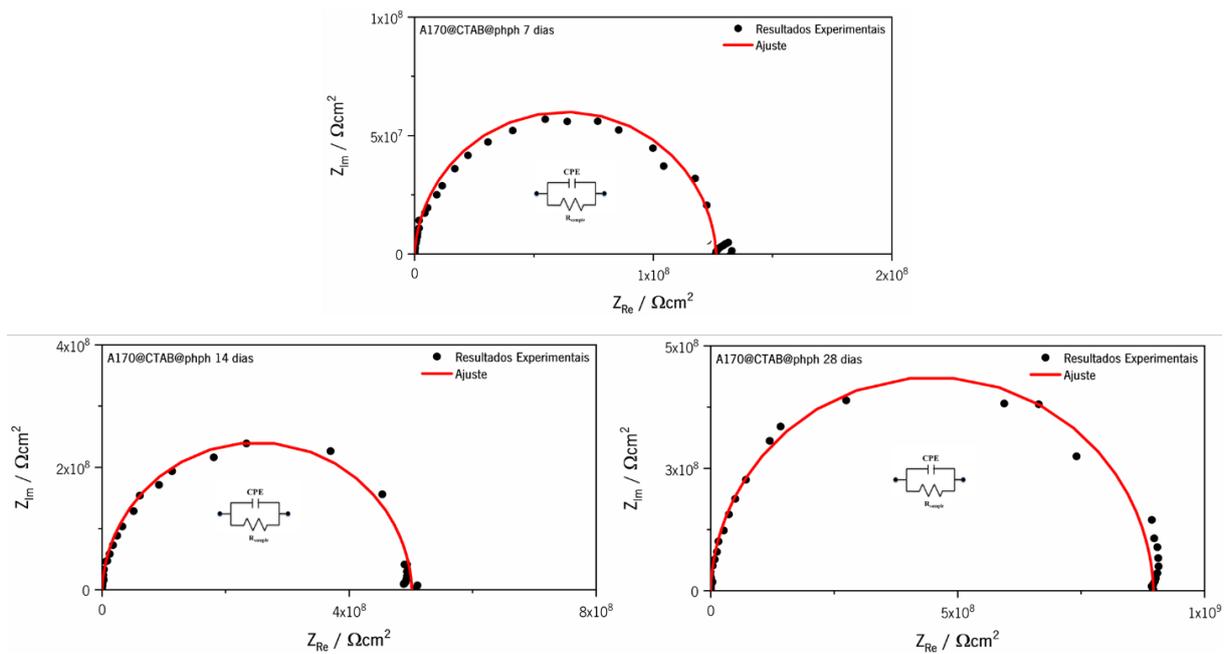


Figura S7. Diagramas de Nyquist obtidos para o material HOI A170@CTAB@piph após a colocação nas pastas de cimento.

Bibliografia

- (1) Gomes, B. R.; Figueira, R. B.; Costa, S. P. G.; Raposo, M. M. M.; Silva, C. J. R. Synthesis , optical and electrical characterization of amino-alcohol based sol-gel hybrid materials. **2020**.
- (2) Kooser, A. S.; Jenkins, J. L.; Welch, L. E. Acid-base indicators: A new look at an old topic. *J. Chem. Educ.* **2001**, *78* (11), 1504–1506.
- (3) Islam, S.; Bidin, N.; Riaz, S.; Naseem, S. Self-assembled hierarchical phenolphthalein encapsulated silica nanoparticles: structural, optical and sensing response. *Sensors Actuators, A Phys.* **2017**, *266*, 111–121.
- (4) Zhu, P.; Liu, Y.; Fang, Z.; Kuang, Y.; Zhang, Y.; Peng, C.; Chen, G. Flexible and highly sensitive humidity sensor based on cellulose nanofibers and carbon nanotube composite film. *Langmuir* **2019**, *35* (14), 4834–4842.
- (5) Kafy, A.; Akther, A.; Shishir, M. I. R.; Kim, H. C.; Yun, Y.; Kim, J. Cellulose nanocrystal/graphene oxide composite film as humidity sensor. *Sensors Actuators, A Phys.* **2016**, *247*, 221–226.
- (6) Tulliani, J. M.; Inserra, B.; Ziegler, D. Carbon-based materials for humidity sensing: A short review. *Micromachines*. **2019**, *10* (4), 1–30.
- (7) Mintova, S.; Mo, S.; Bein, T. Humidity sensing with ultrathin LTA-type molecular sieve films grown on piezoelectric devices. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (3), 901–905.
- (8) Dong, S. G.; Lin, C. J.; Hu, R. G.; Li, L. Q.; Du, R. G. Effective monitoring of corrosion in reinforcing steel in concrete constructions by a multifunctional sensor. *Electrochim. Acta.* **2011**, *56* (4), 1881–1888.
- (9) Bertolini, L.; Elsener, B.; Pedferri, P.; Redaelli, E.; Polder, R. B. Concrete technology for corrosion prevention. *Corros. Steel Concr.* **2013**, 203–226.
- (10) Mehta, P. K.; Monteiro, P. J. M. Microstructure , properties and materials. **2001**.
- (11) Wight, James K. ; MacGregor, J. G. *Reinforced concrete: machanics anda design* , 6th Editio.; Stark, Holly; Opaluch, W., Ed.; Pearson: Upper Saddle River. **2012**.
- (12) Figueira, R. B. Electrochemical sensors for monitoring the corrosion conditions of reinforced concrete structures: A review. *Appl. Sci.* **2017**, *7*, 11.
- (13) Ramachandran, K. S.; Feldman, R. Concrete admixtures handbook (Second Edition). *Prop. Sci. Technol.* **1996**, 1–66.
- (14) Figueira, R. B. Electrochemical sensors for monitoring the corrosion conditions of reinforced concrete structures: A review. *Appl. Sci.* **2017**, *7*, 11.

- (15) R. André, Reparação de estruturas de betão armado afetado pela carbonatação do betão e corrosão das armaduras, PhD Thesis, Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Faculdade de Engenharia. **2013**.
- (16) Rodrigues, R.; Gaboreau, S.; Gance, J.; Ignatiadis, I.; Betelu, S. Reinforced concrete structures: A review of corrosion mechanisms and advances in electrical methods for corrosion monitoring. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *269*, 121240.
- (17) Figueira, R. B. Study of use of hybrid materials obtained by sol-gel to produce efficient pre-treatments to prevent galvanized steel reinforcement corrosion, PhD Thesis, Universidade do Minho. **2014**.
- (18) Bohni, H. *Corrosion in reinforced concrete structures*; Woodhead Publishing Limited. **2005**, 262.
- (19) Ahmad, S. Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction - A review. *Cem. Concr. Compos.* **2003**, *25* (4-5 SPEC), 459–471.
- (20) Gentil, V. *Corrosão*, 5ª Edition.; LTC, Ed.; ABDR: Rio de Janeiro. **2003**.
- (21) Bastidas-Arteaga, E.; Stewart, M. G. Economic assessment of climate adaptation strategies for existing reinforced concrete structures subjected to chloride-induced corrosion. *Struct. Infrastruct. Eng.* **2016**, *12* (4), 432–449.
- (22) Bertolini, L.; Elsener, B.; Pedferri, P.; Redaelli, E.; Polder, R. B. Degradation of concrete. *Corros. Steel Concr.* **2013**, 49–69.
- (23) Bertolini, L.; Elsener, B.; Pedferri, P.; Redaelli, E.; Polder, R. B. Carbonation-induced corrosion. *Corros. Steel Concr.* **2013**, 79–92.
- (24) Possan, E.; Thomaz, W. A.; Aleandri, G. A.; Felix, E. F.; dos Santos, A. C. P. CO₂ uptake potential due to concrete carbonation: A case study. *Case Stud. Constr. Mater.* **2017**, *6*, 147–161.
- (25) Figueira, R. B.; Almeida, M. De; Ferreira, B.; Coelho, L.; Silva, C. J. R. Optical fiber sensors based on sol-gel materials: design, fabrication and application in concrete structures. *Mater. Adv.* **2021**, 40.
- (26) Zhou, Y.; Gencturk, B.; Asce, A. M.; Willam, K.; Asce, F.; Attar, A. Carbonation-induced and chloride-induced corrosion in reinforced concrete structures, American Society of Civil Engineers. **2014**, 17.
- (27) Erlin, B.; Hime, W. Chloride-induced corrosion. *Concr. Int.* **1985**, *7*, 9, 23–25.
- (28) Ding, L.; Li, Z.; Ding, Q.; Shen, X.; Yuan, Y.; Huang, J. Microstructured optical fiber based chloride ion sensing method for concrete health monitoring. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *260*, 763–769.

- (29) Bertolini, L. Steel corrosion and service life of reinforced concrete structures. *Struct. Infrastruct. Eng.* **2008**, *4* (2), 123–137.
- (30) Taheri, S. A review on five key sensors for monitoring of concrete structures. *Constr. Build. Mater.* **2019**, *204*, 492–509.
- (31) Hobbs, D. W. Concrete deterioration: causes, diagnosis, and minimising risk. *Int. Mater. Rev.* **2001**, *46*, 3, 117–144.
- (32) Sun, M.; Staszewski, W. J.; Swamy, R. N. Smart sensing technologies for structural health monitoring of civil engineering structures. *Adv. Civ. Eng.* **2010**, *2010*.
- (33) Abdel-Jaber, H.; Glisic, B. Structural health monitoring methods for the evaluation of prestressing forces and prerelease cracks. *Front. Built Environ.* **2016**, *2*, 1–9.
- (34) Brownjohn, J. M. W. Structural health monitoring of civil infrastructure. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2007**, *365*, 1851, 589–622.
- (35) López-Higuera, J. M.; Cobo, L. R.; Incera, A. Q.; Cobo, A. Fiber optic sensors in structural health monitoring. *J. Light. Technol.* **2011**, *29*, 4, 587–608.
- (36) W. Geffcken and E. Berger, Dtsch. Reichspatent Jenaer Glaswerk Schott und Gen., Jena, GDR 736 411, 1939.
- (37) Schroeder H. Oxide layers deposited from organic solutions. In *Phys. Thin Films*. **1969**; 87–141.
- (38) Dislich, H.; Hinz, P. History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings. *J. Non. Cryst. Solids* **1982**, *48*, 1, 11–16.
- (39) H. Dislicti, P. H. and R. K., FRG Patent Jenaer Glaswerk Sctiott und Gen., Mainz, FRG. 19 41 191, **1969**.
- (40) Thomas, L. L. and I. M., DAS 20 08 653 Owens-Illinois, Inc., USA. , **1969**.
- (41) Pénard, A. L.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. Functionalized sol-gel coatings for optical applications. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 9, 895–902.
- (42) Lev, O.; Wu, Z.; Bharathi, S.; Glezer, V.; Modestov, A.; Gun, J.; Rabinovich, L.; Sampath, S. Sol-gel materials in electrochemistry. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 11, 2354–2375.
- (43) Aegerter, M. A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *68* (3–4), 401–422.
- (44) Hodgson, R. J.; Chen, Y.; Zhang, Z.; Tleugabulova, D.; Long, H.; Zhao, X.; Organ, M.; Brook, M. A.; Brennan, J. D. Protein-doped monolithic silica columns for capillary liquid chromatography prepared by the sol-gel method: Applications to frontal affinity chromatography. *Anal. Chem.* **2004**,

- 76, 10, 2780–2790.
- (45) Mujahid, A.; Lieberzeit, P. A.; Dickert, F. L. Chemical sensors based on molecularly imprinted sol-gel materials. *Materials (Basel)*. **2010**, *3*, 4, 2196–2217.
- (46) Wencel, D. Sol-gel-derived optical oxygen , pH and dissolved carbon dioxide sensors. **2008**,
- (47) Sousa, R. P. C. L.; Ferreira, B.; Azenha, M.; Costa, S. P. G.; Silva, C. J. R.; Figueira, R. B. PDMS based hybrid sol-gel materials for sensing applications in alkaline environments: Synthesis and characterization. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12*, 2.
- (48) Makote, R.; M. Collinson, M. Organically modified silicate films for stable pH sensors. *Anal. Chim. Acta* **1999**, *394*, 2–3, 195–200.
- (49) Baldini, F.; Elettromagnetiche, O.; Carrara, N. Critical review of pH sensing with optical fibres HAH + A. **1998**, *3540*, 2–9.
- (50) Wojcik, A. B.; Klein, L. C. Organic - Inorganic gels based on silica and multifunctional acrylates and klein for polymerization, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **1994**, *120*, 115–120.
- (51) C. J. Brinker and G. W. Scherer. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, XIV.; Academic Press: Boston. **1990**, 980.
- (52) Figueira, R. B.; Silva, C. J. R. Application of sol-gel method to synthesize organic-inorganic hybrid coatings to minimize corrosion in metallic substrates. *Hybrid Org. Interfaces* **2017**, 355–412.
- (53) Figueira, R. B. Hybrid sol-gel coatings for corrosion mitigation: A critical review. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12*, 3, 9–12.
- (54) Figueira, R. B.; Silva, C. J. R.; Pereira, E. V. Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. *J. Coatings Technol. Res.* **2015**, *12*, 1, 1–35.
- (55) Hench, L. L.; West, J. K. The sol-gel process. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1, 33–72.
- (56) Bescher, E.; Mackenzie, J. D. Hybrid organic-inorganic sensors. *Mater. Sci. Eng. C* **1998**, *6*, 2–3, 145–154.
- (57) Sanchez, C.; Ribot, F. Molecular design of hybrid organic-inorganic materials. *J. Phys.* **1993**, *3*, 1349–1355.
- (58) A. Wojcik and L. C. Klein. Transparent organic-inorganic hybrid gels: A classification scheme. *Appl. Organomet. Chem.* **1997**, *11*, 2, 129–135..
- (59) B. Gholamzadeh, H. N. Fiber optic sensors. *Int. J. Electr. Comput. Energ. Electron. Commun. Eng.* **2008**, *2*, 6, 1107–1117.
- (60) Fidanboyulu, K. Fiber optic sensors and applications. *Fiber Opt. Sensors Appl.* **2020**, 6.
- (61) Mendez, A.; Morse, T. F.; Mendez, F. Applications ff embedded optical fiber sensors in reinforced

- concrete buildings and structures. *Fiber Opt. Smart Struct. Ski. II* **1990**, 1170, 60.
- (62) Sabri, N.; Aljunid, S. A.; Salim, M. S.; Fouad, S. Fiber optic sensors: Short review and applications. *Springer Ser. Mater. Sci.* **2015**, 204, 299–311.
- (63) Bartelmess, J.; Zimmek, D.; Bartholmai, M.; Strangfeld, C.; Schäferling, M. Fibre optic ratiometric fluorescence pH sensor for monitoring corrosion in concrete. *Analyst* **2020**, 145, 6, 2111–2117.
- (64) Yari, A.; Dinarvand, M. Sol-gel film doped with bromopyrogallol red as a highly sensitive sensing element for a new pH optical sensor. *J. Iran. Chem. Soc.* **2011**, 8, 4, 1091–1097.
- (65) Nguyen, T. H.; Venugopala, T.; Chen, S.; Sun, T.; Grattan, K. T. V.; Taylor, S. E.; Basheer, P. A. M.; Long, A. E. Fluorescence based fibre optic pH sensor for the pH 10-13 range suitable for corrosion monitoring in concrete structures. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, 191, 498–507.
- (66) Bremer, K.; Wollweber, M.; Weigand, F.; Rahlves, M.; Kuhne, M.; Helbig, R.; Roth, B. Fibre optic sensors for the structural health monitoring of building structures. *Procedia Technol.* **2016**, 26, 524–529.
- (67) Deng, S.; McAuliffe, M. A. P.; Salaj-Kosla, U.; Wolfe, R.; Lewis, L.; Huyet, G. A pH sensing system using fluorescence-based fibre optical sensor capable of small volume sample measurement. *Photonic Instrum. Eng. IV* **2017**, 10110, 101101C.
- (68) Rosmawani Mohammad and Musa Ahmad. Sol-gel/chitosan hybrid thin film immobilised with curcumin as pH indicator for pH sensor fabrication. *Malaysian J. Anal. Sci.* **2019**, 23, 2, 204–211.
- (69) Yeo, T. L.; Sun, T.; Grattan, K. T. V. Fibre-optic sensor technologies for humidity and moisture measurement. *Sensors Actuators, A Phys.* **2008**, 144, 2, 280–295.
- (70) Grasley, Z. C., D. A. Lange, M. D. D'Ambrosia, S. C.-V. The internal relative humidity of concrete: what does it mean? *Concrete International.* **2006**, 51–57.
- (71) Alwis, L.; Sun, T.; Grattan, K. T. V. Optical fibre-based sensor technology for humidity and moisture measurement: Review of recent progress. *Meas. J. Int. Meas. Confed.* **2013**, 46, 10, 4052–4074.
- (72) Shohei, Akita; Hiroyuki, Sasaki; Kazuhiro, Watanabe; Atsushi, S. A humidity sensor based on a hetero-core optical fiber. *Sensors Actuators B Chem.* **2010**, 147, 22, 385–391.
- (73) Peng, W. Z. D. J. W. G.-D. Investigation into time response of polymer fiber bragg grating based humidity sensors. *J. Light. Technol.* **2012**, 30, 8, 1090–1096.
- (74) Gandía-Romero, J. M.; Bataller, R.; Monzón, P.; Campos, I.; García-Breijo, E.; Valcuende, M.; Soto, J. Characterization of embeddable potentiometric thick-film sensors for monitoring chloride penetration in concrete. *Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, 222, 407–418.

- (75) L. Xia; L. Li; W. Li; T. Kou; D. Liu. Novel optical fiber humidity sensor based on a no-core fiber structure. *Sensors Actuators A* **2013**, *190*, 1–5.
- (76) Tian, K.; Farrell, G.; Wang, X.; Xin, Y.; Du, Y.; Yang, W.; Liang, H.; Lewis, E.; Wang, P. High sensitivity temperature sensor based on singlemode-no-core-singlemode fibre structure and alcohol. *Sensors Actuators, A Phys.* **2018**, *284*, 28–34.
- (77) Pargar, F.; Kolev, H.; Koleva, D. A.; Van Breugel, K. Potentiometric response of Ag/AgCl chloride sensors in model alkaline medium. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2018**, *2018*.
- (78) Adnan Zain, H.; Hafiz Jali, M.; Rafis Abdul Rahim, H.; Ashadi Md Johari, M.; Helmi Mohd Yusof, H.; Thokchom, S.; Yasin, M.; Wadi Harun, S. ZnO nanorods coated microfiber loop resonator for relative humidity sensing. *Opt. Fiber Technol.* **2020**, *54* (October 2019), 102080.
- (79) Parry, G.; R. B. *Optical fiber sensor technology*, First Edit.; Grattan, K. T. V., & M., Ed.; Springer US. **1995**.
- (80) Casas, J. R.; Cruz, P. J. S. Fiber optic sensors for bridge monitoring. *J. Bridg. Eng.* **2003**, *8*, 6, 362–373.
- (81) Alavie, A. T.; Maaskant, R.; Ohn, M. M.; Karr, S. E.; Huang, S. Y.; others. Bragg grating structural sensing system for bridge monitoring. *SPIE's 1994 Int. Symp. Opt. Imaging, Instrum.* **1994**, *2294*, 53–59.
- (82) Jerónimo, P. C. A.; Araújo, A. N.; Conceição, M. Optical sensors and biosensors based on sol-gel films. *Talanta*, **2007**, *72*, 1, 13–27.
- (83) Deng, Lu; Cai, C. . Applications of fiber optica sensor in civil engineering. **2007**, *25*, 5.
- (84) Gong, H.; Kizil, M. S.; Chen, Z.; Amanzadeh, M.; Yang, B.; Aminossadati, S. M. Advances in fibre optic based geotechnical monitoring systems for underground excavations. *Int. J. Min. Sci. Technol.* **2019**, *29*, 2, 229–238.
- (85) Wee, J.; Peters, K. Laser doppler vibrometry measurements of conversion of surface guided waves to optical fiber modes. *IEEE Photonics Technol. Lett.* **2020**, *32*, 6, 349–352.
- (86) Li, F.; Murayama, H.; Kageyama, K.; Shirai, T. Optical fiber technology doppler effect-based fiber-optic sensor and its application in ultrasonic detection. *Opt. Fiber Technol.* **2009**, *15*, 3, 296–303.
- (87) Leung, C. K. Y.; Tai, K.; Daniele, W.; Xiaoyi, I. Review : optical fiber sensors for civil engineering applications. **2013**.
- (88) Gong, J.; Png, G. M.; Arkwright, J. W.; Papageorgiou, A. W.; Cook, P. R.; Lambert, M. F.; Simpson, A. R.; Zecchin, A. C. In-pipe fibre optic pressure sensor array for hydraulic transient measurement

- with application to leak detection. *Measurement* .2018.
- (89) Carvalho, L. A. de; Andrade, A. R. de; Bueno, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Quim. Nova*. **2006**, *29*, 4, 796–804.
- (90) Ribeiro, D. V.; Souza, C. A. C.; Abrantes, J. C. C. Use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. *Rev. IBRACON Estruturas e Mater.* **2015**, *8*, 4, 529–546.
- (91) Chang, B. Y.; Park, S. M. Electrochemical impedance spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2010**, *3*, 1, 207–229.
- (92) Berthomieu, C.; Hienerwadel, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynth. Res.* **2009**, *101*, 2–3, 157–170.
- (93) Jones, R. W. Infrared technology. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* **2000**, 1, 1–20.
- (94) Stoehr, J. Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology. *Choice Curr. Rev. Acad. Libr.* **2019**, *56*, 11, 1339.
- (95) Blum, M. M.; John, H. Historical perspective and modern applications of attenuated total reflectance - Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). *Drug Test. Anal.* **2012**, *4*, 3–4, 298–302.
- (96) Grdadolnik, J. ATR-FTIR spectroscopy: Its advantages and limitations. *Acta Chim. Slov.* **2002**, *49*, 631–642.
- (97) Khan, S. A.; Khan, S. B.; Khan, L. U.; Farooq, A.; Akhtar, K.; Asiri, A. M. Fourier transform infrared spectroscopy: Fundamentals and application in functional groups and nanomaterials characterization. *Handb. Mater. Charact.* **2018**, 317–344.
- (98) Schuttlefield, J. D.; Grassian, V. H. ATR – FTIR spectroscopy in the undergraduate chemistry laboratory part I : fundamentals and examples. **2010**, *85*, 2, 279–281.
- (99) Nielsen, S. S. Ultraviolet, visible, and fluorescence spectroscopy. *Instr. Man. Food Anal. Second Ed.* **1998**, 91–94.
- (100) Penner, M. H. Food analysis. In *Food Analysis*; Nielsen, S. S., Ed.; Springer International Publishing, **2017**, 89–106.
- (101) Gryczynski, Z. (Karol) & G. *Practical fluorescence spectroscopy*, First Edit.; CRC Press, **2019**.
- (102) Rocha, F. S.; Gomes, A. J.; Lunardi, C. N.; Kaliaguine, S.; Patience, G. S. Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis. *Can. J. Chem. Eng.* **2018**, *96*, 12, 2512–2517.

- (103) Olaniyan, M. F. *Laboratory: instrumentation and techniques*, Platform, C. I. P., Ed.. 2017.
- (104) Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3rd editio.; Springer US. 2006.
- (105) Málnási-Csizmadia, A. Introduction to practical biochemistry. *Introd. to Pract. Biochem.* 2013, 42–59.
- (106) Goldstein, Joseph; Newbury, Dale; Michael, Joseph; Ritchie, Nicholas; Scott, John; Joy, D. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, Fourth Edi.; Springer US. 2018.
- (107) Inkson, B. J. *2- Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy for materials characterization*; Elsevier 2016.
- (108) De Blasio, C. Fundamentals of biofuels engineering and technology, 'Thermogravimetric Analysis (TGA)'. *Green Energy Technol.* 2019, 429.
- (109) Loganathan, S.; Valapa, R. B.; Mishra, R. K.; Pugazhenthii, G.; Thomas, S. *Thermogravimetric analysis for characterization of nanomaterials*; Elsevier. 2017, Vol. 3.
- (110) Saadatkah, N.; Carillo Garcia, A.; Ackermann, S.; Leclerc, P.; Latifi, M.; Samih, S.; Patience, G. S.; Chaouki, J. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *Can. J. Chem. Eng.* 2020, 98, 1, 34–43.
- (111) Saturated salt solutions and control of air humidity https://www.engineeringtoolbox.com/salt-humidity-d_1887.html (accessed Jun 22, 2021).
- (112) Figueira, R. B.; Silva, C. J. R.; Pereira, E. V.; Salta, M. M. Alcohol-aminosilicate hybrid coatings for corrosion protection of galvanized steel in mortar. *J. Electrochem. Soc.* 2014, 161, 6, 349–362.
- (113) Cunha, D. R. Estudo de argamassas com base em cal hidráulica e suas aplicações, PhD Thesis Universidade de Aveiro, 2013.
- (114) Moreira, S. D. F. C.; Silva, C. J. R.; Prado, L. A. S. A.; Costa, M. F. M.; Boev, V. I.; Martín-Sánchez, J.; Gomes, M. J. M. Development of new high transparent hybrid organic-inorganic monoliths with surface engraved diffraction pattern. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2012, 50, 7, 492–499.
- (115) Coates, J. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd.: New York, 2000.
- (116) Arkles, B. Silicon Compounds, Silanes. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* 2000, 4.
- (117) Islam, S.; Bidin, N.; Riaz, S.; Naseem, S. Sol-gel based phenolphthalein encapsulated heterogeneous silica-titania optochemical pH nanosensor. *J. Ind. Eng. Chem.* 2016, 34, 258–268.
- (118) Islam, S.; Rahman, R.; Othaman, Z.; Riaz, S.; Naseem, S. Synthesis and characterization of hybrid matrix with encapsulated organic sensing dyes for pH sensing application. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014, 20, 6, 4408–4414.

- (119) Islam, S.; Bakhtiar, H.; Duralim, M. B.; Binti Sapingi, H. H. J.; Riaz, S.; Naseem, S.; Musa, N. B.; pik Suan, L.; bin Abdullah, M. Influence of organic pH dyes on the structural and optical characteristics of silica nanostructured matrix for fiber optic sensing. *Sensors Actuators, A Phys.* **2018**, *282*, 28–38.
- (120) Bekiari, V.; Lianos, P.; Lavrencic Stangar, U.; Orel, B.; Judeinstein, P. Optimization of the intensity of luminescence emission from silica/poly(ethylene oxide) and silica/poly(propylene oxide) nanocomposite gels. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 10, 3095–3099.
- (121) Cordoncillo, E.; Guaita, F. J.; Escibano, P.; Philippe, C.; Viana, B.; Sanchez, C. Blue emitting hybrid organic-inorganic materials. *Opt. Mater. (Amst)*. **2001**, *18*, 3, 309–320.
- (122) Taylor, H. F. W.; Famy, C.; Scrivener, K. L. Delayed ettringite formation. *Cem. Concr. Res.* **2001**, *31*, 5, 683–693.
- (123) Zia, F.; Zia, K. M.; Nazli, Z. i. H.; Tabasum, S.; Khosa, M. K.; Zuber, M. Preparation of hydroxyethyl cellulose/halloysite nanotubes graft polylactic acid-based polyurethane bionanocomposites. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *153*, 591–599.
- (124) Fei, P.; Liao, L.; Cheng, B.; Song, J. Quantitative analysis of cellulose acetate with a high degree of substitution by FTIR and its application. *Anal. Methods* **2017**, *9*, 43, 6194–6201.
- (125) Romanos, J.; Beckner, M.; Stalla, D.; Tekeei, A.; Suppes, G.; Jalisatgi, S.; Lee, M.; Hawthorne, F.; Robertson, J. D.; Firlej, L.; Kuchta, B.; Wexler, C.; Yu, P.; Pfeifer, P. Infrared study of boron-carbon chemical bonds in boron-doped activated carbon. *Carbon N. Y.* **2013**, *54*, 208–214.
- (126) Varga, M.; Izak, T.; Vretenar, V.; Kozak, H.; Holovsky, J.; Artemenko, A.; Hulman, M.; Skakalova, V.; Lee, D. S.; Kromka, A. Diamond/carbon nanotube composites: Raman, FTIR and XPS spectroscopic studies. *Carbon N. Y.* **2017**, *111*, 54–61.
- (127) Mozgawa, W.; Król, M.; Barczyk, K. FT-IR studies of zeolites from different structural groups. *Chemik* **2011**, *65*, 7, 671–674.
- (128) Maria-Hormigos, R.; Jurado-Sanchez, B.; Vazquez, L.; Escarpa, A. Carbon allotrope nanomaterials based catalytic micromotors. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 24, 8962–8970.