

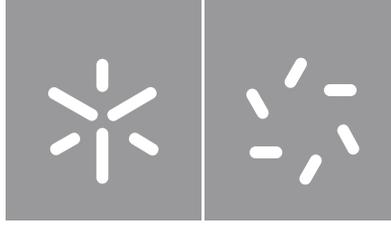


Bárbara Rafaela Rocha Silva Gomes

**Desenvolvimento de membranas híbridas
pelo método sol-gel para deteção de iões
Na⁺, K⁺ e Cl⁻**

Universidade do Minho
Escola de Ciências





Universidade do Minho
Escola de Ciências

Bárbara Rafaela Rocha Silva Gomes

Desenvolvimento de membranas híbridas
pelo método sol-gel para deteção de iões
 Na^+ , K^+ e Cl^-

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho efetuado sob a orientação do
**Doutor Rui Francisco Gonçalves Pinto Fernandes
Pereira**
e da
**Doutora Rita Maria Burguete Bacelar Marreiros
Figueira**

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

Dedicação, empenho, trabalho e resiliência são palavras que enfatizam o ciclo académico. O ciclo académico que termina. Há pessoas que se destacam. De formas diferentes e especiais. E que sem o seu apoio e incentivo não tinha sido possível a concretização do projeto.

Em especial, agradeço à Doutora Rita Bacelar Figueira e ao Doutor Rui Francisco Pereira a orientação exemplar, pautada por um elevado e rigoroso nível científico, um interesse e apoio permanente. À Doutora Rita, agradeço a oportunidade, a confiança e o acompanhamento permanente desde o início deste projeto. Ao Doutor Rui, agradeço as opiniões construtivas, a disponibilidade e a colaboração.

À Professora Doutora Isabel Correira Neves, agradeço, de forma especial, o apoio permanente pautado por um elevado conhecimento científico e a disponibilidade singular. Ao Professor Doutor Pier Parpot, agradeço a disponibilidade e a oportunidade de desenvolver novas técnicas de caracterização de materiais.

Ao meu Pedro, agradeço a partilha deste ciclo. E de vida. A compreensão, o suporte, o acompanhamento e o todo o incentivo.

Ao meu colega Rui Sousa, agradeço o acompanhamento, a disponibilidade e o excelente ambiente de trabalho. À Marta Oliveira, a minha Martinha, agradeço o apoio, o acompanhamento e o contributo fundamental a nível laboratorial.

À minha família e aos meus amigos, agradeço o apoio, o carinho e a compreensão.

Agradeço a oportunidade de participação e o suporte dado no âmbito do Projeto SolSensors: Desenvolvimento de sensores de fibra ótica avançados para monitorização da durabilidade de estruturas de betão, com referência POCI-01-0145-FEDER031220 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).

"Aqueles que passam por nós, não vão sós. Deixam um bocado de si, levam um pouco de nós"

Antoine de Saint-Exupéry

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.

Desenvolvimento de membranas híbridas pelo método sol-gel para detecção de íões Na⁺, K⁺ e Cl⁻

Resumo

A corrosão das armaduras é uma das principais causas de deterioração das estruturas de betão, resultando em elevados custos de reparação, manutenção e reabilitação. A carbonatação e a presença de agentes agressivos, como os íões cloreto, estão na origem desse processo. Nas últimas décadas, o uso de sensores de fibra ótica (SFO) para monitorar os parâmetros físicos de estruturas na área da engenharia civil tem sido amplamente utilizado. A monitorização de estruturas de betão com recurso aos SFO funcionalizados com materiais sol-gel revelou-se uma abordagem interessante para aumentar a sua vida útil. O método sol-gel é versátil, ecológico e um processo simples que permite sintetizar novos materiais híbridos orgânico-inorgânico (HOI) com propriedades únicas, incluindo a estabilidade química, propriedades dielétricas adequadas como resistência térmica e fotoquímica. Além disso, este método permite controlar diversos parâmetros experimentais como o tipo de precursores, a porosidade da matriz, o tempo e a temperatura de cura dos materiais HOI.

O presente trabalho relata a síntese de matrizes de materiais HOI, obtidos a partir de um siloxano funcionalizado, 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, por reação com um oligopolímero denominado Jeffamine THF-170® para potencial aplicação em SFO para monitorizar parâmetros cruciais nas estruturas de betão. As matrizes HOI foram dopadas com diferentes teores de zeólitos AgY e NaY de modo a permitirem a detecção das espécies agressivas no betão. A caracterização dos materiais sintetizados permitiu evidenciar características morfológicas, químicas, térmicas e elétricas adequadas à sua incorporação em SFO.

Palavras-chave: betão, sol-gel, sensores de fibra ótica, zeólitos

Development of sol–gel hybrid membranes for the detection of Na⁺, K⁺ and Cl⁻ ions

Abstract

Corrosion of reinforcement is one of the major causes of deterioration of concrete structures resulting in high repair, maintenance, and rehabilitation costs. Carbonation and the presence of aggressive agents, such as chloride ions, are at the main source of this process. In the last few decades, the use of optical fiber sensors (OFS) to monitor the physical parameters of structures in the civil engineering field has been widely employed. The monitoring of concrete structures using functionalized OFS with sol-gel films revealed to be an interesting approach to increase its service life. The sol-gel method is versatile, environmentally friendly and a simple process that allows to synthesize new organic-inorganic hybrid (OIH) materials with unique properties including chemical stability, suitable dielectric properties as thermal and photochemical resistance. Moreover, this method can control several experimental parameters such as precursors, matrix porosity, curing time and temperature of the OIHs to be produced.

This work reports the synthesis of OIH matrices, which were obtained using a functionalized siloxane, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, by reaction with an oligopolymer named Jeffamine® THF-170 for potential application on an OFS for health monitoring of concrete structures. The OIH matrices were doped with different contents of AgY or NaY zeolites to detect the aggressive species in the concrete. The characterization of the synthesized HOI materials revealed morphological, chemical, thermal, and electrical properties suitable for their incorporation into SFO.

Keywords: concrete, sol–gel, optical fiber sensors, zeolites

Índice

Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos	ix
Índice de Figuras.....	1
Índice de Tabelas	3
Capítulo 1: Fundamentos Teóricos.....	4
1.1. Introdução	4
1.2. Fundamentos e Aplicações.....	8
1.2.1. Método Sol–Gel	8
1.2.2. Dopantes.....	12
1.2.3. Zeólitos	12
1.2.4. Sensores de Fibra Ótica	14
2. Processos de Degradação do Betão e Sensores de Fibra Ótica.....	18
3. Importância da monitorização dos iões Na ⁺ e K ⁺	20
Capítulo 2: Técnicas de Caracterização	22
2.1. Espectroscopia UV/Vis	22
2.2. Espectroscopia de Fluorescência	23
2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	25
2.4. Análise Termogravimétrica	27
2.5. Microscopia Eletrónica de Varrimento.....	28
2.6. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	29
2.7. Isotérmicas de Adsorção de Azoto	30
2.8. Cromatografia Iónica	30
Capítulo 3: Parte Experimental	32

3.1. Reagentes.....	32
3.2. Síntese da matriz HOI	34
3.3. Síntese de materiais HOI dopados.....	35
Capítulo 4: Apresentação e Discussão dos Resultados.....	37
4.1. Síntese dos materiais HOI	37
4.2. Análise da Espectroscopia UV/Vis	38
4.3. Análise por Espectroscopia de Fotoluminescência.....	40
4.4. Análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	44
4.5. Análise por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	48
4.6. Análise Termogravimétrica	52
4.7. Análise da Microscopia Eletrónica de Varrimento	53
4.7. Isotérmicas de Adsorção de Azoto	55
4.8. Cromatografia Iónica.....	57
4.9. Avaliação preliminar dos HOI em Contacto com a Pasta de Cimento.....	58
Capítulo 5: Considerações Finais	60
Capítulo 6: Referências Bibliográficas.....	62

Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrônimos

AM	Análise Multimolecular
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CI	Cromatografia Iônica
E	Espessura
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EITF	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HOI	Híbridos Orgânicos Inorgânicos
HR	Humidade Relativa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varrimento
PCA	Potencial de Circuito Aberto
RAS	Reações Álcalis-Sílica
SFO	Sensores de Fibra Ótica
T	Transmitância
TGA	Análise Termogravimétrica

Índice de Figuras

Figura 1. Processo eletroquímico da corrosão na superfície do betão.	6
Figura 2. Esquemática do método sol-gel.....	9
Figura 3. Interações estabelecidas entre os componentes orgânicos e inorgânicos dos materiais HOI..	11
Figura 4. Estrutura do zeólito do tipo faujasite.....	14
Figura 5. Componentes de um SFO.	15
Figura 6. Esquemática dos tipos de SFO.....	16
Figura 7. Representação esquemática da estrutura de uma fibra ótica (a) e da propagação da luz no interior da fibra ótica (b)	16
Figura 8. Corrosão das armaduras em ambientes marinhos.....	19
Figura 9. Mecanismo da reação álcali-silica.	21
Figura 10. Esquemática genérica da estrutura de um espectrofotômetro de UV/Vis.	23
Figura 11. Esquemática genérica de um espectrofluorímetro.	24
Figura 12. Esquemática de sistema experimental de EIE.....	26
Figura 13. Esquemática dos constituintes de um equipamento de TGA.	28
Figura 14. Esquemática das etapas para a síntese da matriz HOI pelo método sol-gel.....	34
Figura 15. Filme da matriz HOI sintetizada e identificada como A(170).....	34
Figura 16. Esquemática das etapas para a síntese de materiais HOI pelo método sol-gel.....	35
Figura 17. Filmes HOI dopados com os zeólitos AgY e NaY utilizados no presente estudo.	37
Figura 18. Espectros de transmitância de UV/Vis obtidos para a matriz híbrida e para os HOI dopados com diferentes teores de (a) NaY e (b) após a introdução de CTAB.....	39
Figura 19. Espectros de transmitância de UV/Vis obtidos para a matriz híbrida e para os HOI dopados com diferentes teores de (a) AgY e (b) após a introdução de CTAB.	39
Figura 20. Espectro de emissão de fluorescência da matriz HOI A(170).	41
Figura 21. Espectros de emissão de fluorescência para os filmes dopados com diferentes teores de NaY.	42
Figura 22. Espectros de emissão de fluorescência para os filmes dopados com diferentes teores de AgY.	42
Figura 23. Espectro de FTIR-ATR dos zeólitos AgY e NaY.....	44
Figura 24. Espectro de FTIR-ATR da matriz A(170) e da matriz dopada com CTAB.....	45
Figura 25. Espectro FTIR-ATR dos materiais dopados com AgY.	45

Figura 26. Espectro FTIR–ATR dos materiais dopados com CTAB e AgY.....	46
Figura 27. Espectros de FTIR–ATR dos materiais dopados com NaY.	46
Figura 28. Espectros de FTIR–ATR dos materiais dopados com CTAB e AgY.	47
Figura 29. Diagrama de Nyquist do material HOI puro.	49
Figura 30. Diagramas de Nyquist obtidos para os materiais HOI dopados com NaY.....	50
Figura 31. Diagramas de Nyquist obtidos para os materiais HOI dopados com AgY.....	50
Figura 32. Termogramas obtidos para os materiais HOI sintetizados.	52
Figura 33. Análise MEV/EDX do filme A(170)CTAB@AgY ₅	54
Figura 34. Análise MEV/EDX do filme A(170)CTAB@AgY ₅ após o processo de pré-tratamento.	54
Figura 35. Variação da concentração relativa de Cl ⁻ na solução com os filmes híbridos ao longo das semanas.	57
Figura 36. Variação da espessura dos filmes A(170)@AgY ₃ e A(170)@NaY ₃ em contacto com as argamassas.....	58

Índice de Tabelas

Tabela 1. Características das amostras zeolíticas presentes nos materiais HOI sintetizados.	32
Tabela 2. Designação, abreviatura, estrutura química e propriedades físico-químicas dos precursores orgânico e inorgânico utilizados na síntese de materiais HOI pelo método sol-gel.....	33
Tabela 3. Designação, abreviatura, estrutura química e propriedades físico-químicas dos reagentes utilizados.....	33
Tabela 4. Designação e identificação dos materiais HOI sintetizados.	36
Tabela 5. Características dos materiais HOI utilizados.....	38
Tabela 6. Designação, comprimento de onda de excitação e de emissão e intensidade máxima de fluorescência dos materiais HOI sintetizados.....	43
Tabela 7. Resultado do ajuste dos dados de EIE das amostras de filmes HOI, com uma resistência...	51
Tabela 8. Resultado do ajuste dos dados de EIE do filme A(170)@AgY ₁ , com duas constantes de tempo.	51
Tabela 9. Propriedades elétricas dos materiais HOI dopados.....	51
Tabela 10. Valores de T ₅ , T _{máxima} e massa residual para os materiais HOI.....	53
Tabela 11. Propriedades texturais dos zeólitos NaY e AgY e das amostras dopadas.	56

1.1. Introdução

O desenvolvimento de materiais híbridos orgânicos–inorgânicos (HOI) para diversas aplicações tem alcançado um elevado interesse científico. Diversos materiais HOI têm sido relatados para diversas aplicações como revestimentos para a mitigação da corrosão [1,2], sensores [3–6], materiais otocrômicos [7,8], janelas inteligentes [9] e dispositivos biomédicos [10]. Neste contexto, o método sol-gel é amplamente utilizado no desenvolvimento de materiais multifuncionais, uma vez que se revela bastante promissor devido à simplicidade e flexibilidade do processo de síntese, ao elevado número de reagentes comerciais disponíveis e ao baixo impacto ambiental [11,12]. Além disso, é de salientar que nas matrizes híbridas podem ser incorporados dopantes que permitem a introdução de funções complementares aos materiais HOI tais como resistência à humidade [13], inibição da corrosão [14] e proteção ultravioleta [15]. Os reagentes precursores e as condições de síntese podem ser ajustados de modo a permitir a síntese de materiais com propriedades físico-químicas adequadas para a aplicação pretendida. Considerando as suas propriedades, os materiais HOI sol-gel apresentam propriedades óticas, térmicas e dielétricas singulares, com elevado potencial para aplicação em sistemas de sensores de fibra ótica (SFO) [11,16,17,6].

Nas últimas décadas, o desenvolvimento e a implementação de SFO nas diversas áreas da engenharia tais como ambiente [18], civil [19–21] e biomédica [22,23] evidenciam a necessidade de aprimorar novos métodos que permitam a monitorização das condições de um determinado meio em tempo real. No caso da engenharia civil é de destacar que a implementação de SFO em estruturas de betão tem sido amplamente divulgada por diversos autores [24–29], uma vez que se tem vindo a verificar o envelhecimento e a degradação prematura das estruturas existentes.

A corrosão das estruturas de betão tem um impacto significativo na sociedade moderna, uma vez que as consequências resultam em elevados custos de reparação, manutenção e reabilitação. E em casos extremos na perda de vidas humanas. A degradação das propriedades do betão é um processo complexo pois resulta da combinação de diferentes fatores, evidenciando-se a reação entre as propriedades físico-químicas do betão e o meio envolvente [4,26,30].

As armaduras nas estruturas de betão estão naturalmente protegidas devido à elevada alcalinidade do meio ($\text{pH} > 12.5$) que resulta da presença de hidróxidos de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e de potássio (KOH) [30,31].

Os elevados valores de pH permitem mitigar o desenvolvimento da corrosão das armaduras de aço, uma vez que promovem a formação de uma camada de passivação na sua superfície durante o processo de cura [26,30]. Contudo, a exposição prolongada das estruturas de betão a agentes e/ou fatores agressivos desencadeiam o aparecimento de danos estruturais. Deste modo, a carbonatação (reação entre o betão e o dióxido de carbono atmosférico), a incorporação de iões Cl⁻ e as reações álcalis-sílica (RAS) são os principais fatores que induzem a corrosão prematura das armaduras [26,30,32,33]. Nestas situações, a camada de passivação é danificada ou destruída parcialmente, e como consequência, toda a integridade do betão fica comprometida, induzindo as condições eletroquímicas ideais para se desencadear o processo de corrosão [25,26,30].

A carbonatação corresponde ao processo no qual o dióxido de carbono (CO₂) atmosférico se difunde nos poros do betão e reage com os componentes alcalinos (Ca(OH)₂), formando o carbonato de cálcio (CaCO₃). Este processo origina a diminuição dos valores de pH para valores compreendidos entre 6 a 9 [6,26]. A alteração significativa dos valores de pH induz a destruição da camada de passivação e, consequentemente, as armaduras de aço ficam desprotegidas e suscetíveis ao desenvolvimento do processo de corrosão.

Por outro lado, a incorporação de iões Cl⁻ também provoca danos estruturais no betão. Os processos corrosivos desencadeiam-se uma vez que o teor de iões Cl⁻ nas estruturas de betão excede a quantidade máxima estabelecida, designada como o teor crítico de iões Cl⁻ [4,26,34,35]. Neste contexto, os iões Cl⁻ penetram no betão por processos de difusão e/ou migração, provocando o decréscimo significativo dos valores de pH devido à formação de ácido clorídrico (HCl) [4].

O processo de corrosão das estruturas de betão encontra-se esquematizado na **Figura 1**. De forma geral, a corrosão das armaduras inicia-se em locais nos quais o filme de passivação foi danificado devido a agentes e/ou fatores agressivos. A corrosão das armaduras corresponde a um processo eletroquímico na superfície do aço, baseado em duas reações (anódica e catódica) separadas, mas acopladas, em locais distintos [4,26,26].

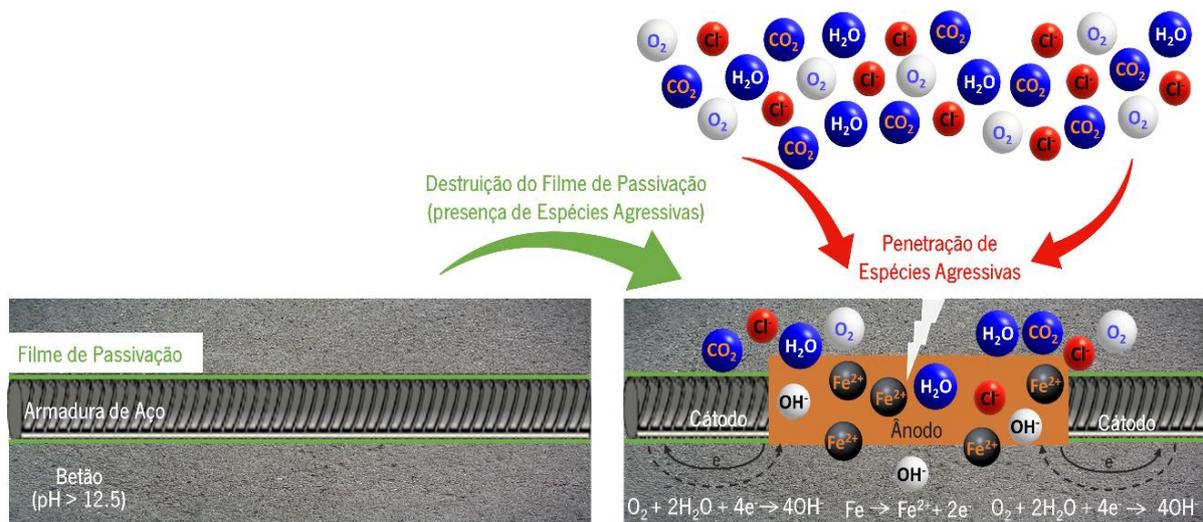
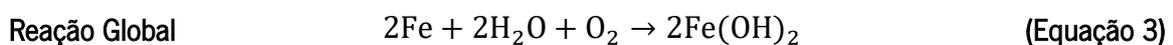
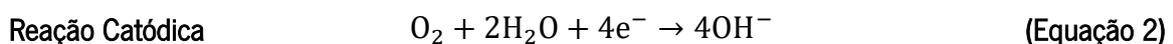
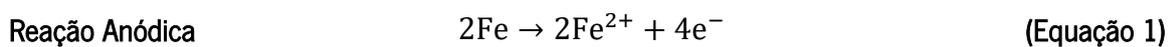


Figura 1. Processo eletroquímico da corrosão na superfície do betão. Adaptado das referências [28,37].

O processo anódico (local da armadura despassivada) consiste na libertação de eletrões e formação de iões Fe²⁺ que migram através do condutor elétrico (armadura) até ao cátodo (**Equação 1**). Por outro lado, no processo catódico (local da armadura inalterada) ocorre a formação de iões OH⁻ (**Equação 2**). É de salientar que os produtos resultantes da corrosão, designados óxidos expansivos, resultam da combinação dos iões Fe²⁺ com os iões OH⁻ (**Equação 3**) [36–38]. Os óxidos expansivos ocupam um volume bastante superior em comparação com os locais não corroídos [30]. Deste modo, promovem a formação de forças expansivas no betão que induzem a sua fissuração [26,39]. A evolução do processo de corrosão está associado à diminuição da resistência e ductilidade das armaduras, cujas consequências a médio–longo prazo consistem no destacamento do betão e no colapso das estruturas.



De modo a mitigar a corrosão das armaduras e a otimizar o tempo de vida útil das estruturas de betão, têm sido desenvolvidos diversos métodos que visam a monitorização dos processos corrosivos em estruturas novas, existentes e/ou reparadas. Os métodos destrutivos fornecem informações da progressão e da cinética dos fenómenos da corrosão [6,30,40]. Contudo, apesar de serem amplamente utilizados na avaliação da integridade estrutural, idealmente, não são adequados devido à heterogeneidade existente nas estruturas de betão. Além disso, são limitados à amostragem uma vez que esta não é representativa da estrutura na íntegra, induzindo a recolha de informações não fidedignas

[30,40]. No entanto, é de salientar que os métodos não destrutivos permitem a recolha de informações em tempo real de parâmetros fundamentais tais como os principais fatores desencadeantes da corrosão, o estado do aço no interior do betão e a evolução dos fenómenos corrosivos ao longo do tempo [30,41]. Deste modo, a aplicação de sistemas de SFO na área da engenharia civil tem sido amplamente divulgada [4,19,42–45], uma vez que permitem avaliar e monitorizar diversos parâmetros em tempo real.

O desenvolvimento de sistemas de monitorização robustos e precisos é fundamental, uma vez que permitem prolongar o tempo de vida útil das estruturas de betão assim como evitar e/ou minimizar os danos e os custos associados aos danos estruturais. Neste sentido, é de sublinhar que o desenvolvimento de sistemas de SFO tem aumentado de forma significativa, dado que apresentam vantagens ímpares como imunidade à interferência eletromagnética, elevada sensibilidade, robustez, tamanho diminuto e capacidade de deteção de vários parâmetros em simultâneo (multiplexado) [4,30,26,46]. Nas últimas décadas, os SFO têm sido amplamente relatados para aplicações em estruturas de betão, visando a monitorização de parâmetros físicos (*i.e.*, fissuras [47], temperatura [48] e curvatura de pontes [49,50]) e de parâmetros cruciais como os teores de pH [31,33,51], de humidade relativa [52,53] e de iões Cl⁻ [54,55].

O presente trabalho visa a síntese de novos materiais HOI para funcionalização de SFO para deteção de iões Na⁺, K⁺ e Cl⁻ em estruturas de betão. O desenvolvimento de SFO baseados em materiais HOI já foi reportado para aplicações em diversas áreas científicas nomeadamente biologia [56], medicina [57,58] e construção civil [2,20,25,28,30,31]. Contudo, o desenvolvimento de SFO funcionalizados com matrizes híbridas para aplicação em ambientes extremamente alcalinos ainda se encontra numa fase prematura. Deste modo, com o objetivo de avançar o atual estado de arte, sintetizaram-se novos materiais HOI sol-gel dopados com diferentes zeólitos tipo *faujasite*, uma vez que visam a captura das espécies de interesse através do processo de troca iónica. Os materiais HOI sintetizados puros e dopados foram caracterizados por Espectroscopia UV/Vis, Espectroscopia de Fluorescência, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (EITF) e Isotérmicas de Adsorção de azoto (Área específica, S_{BET}). A dopagem dos materiais HOI parece não provocar alterações significativas na estrutura das matrizes híbridas. A caracterização dos materiais sintetizados evidenciou propriedades adequadas à sua incorporação em sistemas de SFO. Além disso, foram realizados estudos preliminares para avaliar a estabilidade química dos materiais HOI em contacto com as pastas de cimento durante 7, 14 e 28 dias.

1.2. Fundamentos e Aplicações

1.2.1. Método Sol–Gel

Nas últimas décadas, o desenvolvimento tecnológico focou-se na produção de materiais inteligentes dado que apresentam uma elevada capacidade de resposta ao ambiente envolvente e/ou a um estímulo externo (*i.e.*, forças mecânicas, de tensão e temperatura). O desenvolvimento de materiais inteligentes visa a necessidade de obtenção de materiais e de processos ecologicamente sustentáveis. Deste modo, o método sol–gel tem suscitado o interesse da comunidade científica devido à versatilidade do processo de síntese, aos baixos custos e baixo impacto ambiental [2,6,12,59,60]. É de salientar que a versatilidade do processo de síntese está associada aos fatores que podem influenciar as propriedades finais do material HOI tais como os reagentes precursores e os solventes utilizados, a temperatura, o pH, o tempo de reação e o processo de cura. Além disso, a possibilidade de ajustar a porosidade da matriz híbrida permite que as espécies aprisionadas fiquem acessíveis e interajam com os analitos [6,61,62].

O método sol-gel apresenta uma diversidade de definições que se modificaram ao longo do tempo [63–65]. Contudo, considera-se que a definição mais ampla foi descrita por Pierre [66], uma vez que descreve este método como um processo que se inicia a partir de soluções precursoras com etapas individuais e bem definidas, nas quais ocorre a formação de um *sol*/e/ou um *gel*. O conhecimento do método sol-gel tem sido extremamente aprofundado dado que é possível obter informações detalhadas das etapas individuais e da reação global. Deste modo, o controlo rigoroso dos precursores e das condições de síntese como a estequiometria, a porosidade das matrizes híbridas, as fases metaestáveis e a adição individual de analitos de interesse permitem a obtenção de materiais homogêneos, estáveis e avançados para a aplicação pretendida [4,12,67–69].

Sucintamente, o método sol-gel inicia-se com a seleção e a dissolução dos reagentes precursores num determinado solvente [67,70]. Assim, forma-se o *sol* que corresponde a partículas coloidais ou a uma solução de oligómeros constituída por colóides de diferentes tamanhos dispersos num solvente [12,63,71]. Devido à movimentação e colisão entre os colóides, e através de ligações covalentes e interações físicas, ocorre a condensação de unidades estruturais químicas com componentes orgânicas e inorgânicas [12,63,69]. Deste modo, ocorre a formação de uma rede sólida tridimensional híbrida com compostos orgânicos e inorgânicos denominada *gel*, conforme apresentado na **Figura 2**.

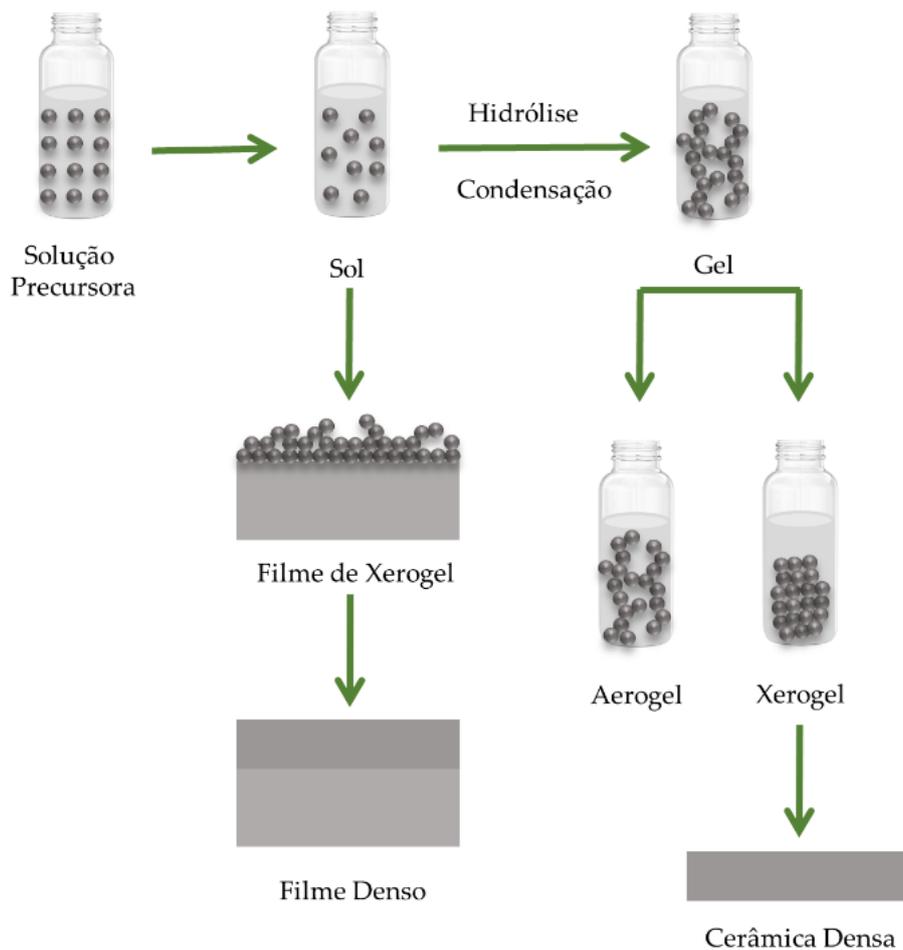
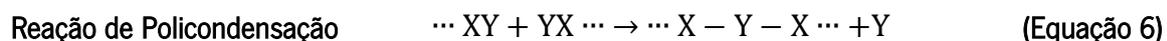
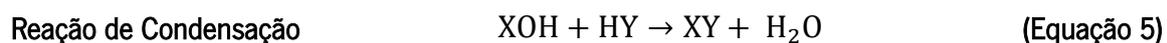
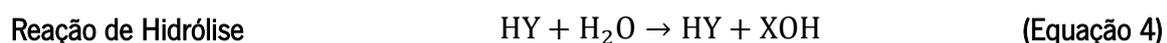


Figura 2. Esquemática do método sol-gel. Adaptado das referências [75,78].

O método sol-gel tem alcançado um interesse científico relevante dado que corresponde a um processo simples, ecologicamente sustentável e com baixos custos associados. Além disso, este método permite a minimização dos custos de energia, a redução de problemas de volatilidade e a eliminação de equipamentos especializados, uma vez que é realizado à temperatura ambiente [26,67]. Sendo um método com um conjunto de etapas bem definidas, a saber. A primeira etapa consiste na hidrólise de um precursor alcóxido de um metal e/ou semi-metal de modo a ocorrer a formação do produto hidroxilado e de respetivo álcool (**Equação 4**). Deste modo, obtêm-se matrizes inorgânicas ou híbridas dispersas num solvente (precursor orgânico-inorgânico) [2,12,12]. De seguida, o solvente é eliminado através da condensação entre um grupo alcóxido não hidroxilado e um grupo hidróxilo (**Equação 5**) onde ocorre a formação do *sol*. Por fim, a policondensação entre o *sol* e a rede adicional permite a formação de uma rede porosa reticulada (**Equação 6**) [2,12,12]. Durante o método sol-gel, a viscosidade da solução tem tendência a aumentar, de forma gradual, uma vez que o *sol* interconecta-se de modo a estruturar uma rede porosa rígida, denominada *gel* [4,67,69].



No processo de obtenção de materiais HOI, é de destacar o processo de cura, uma vez que este permite a obtenção de diferentes materiais híbridos de acordo com as condições escolhidas. Os materiais HOI podem ser obtidos sob diferentes formas tais como aerogéis, xerogéis, monólitos e filmes [12,67,69]. O processo de cura corresponde a uma etapa crítica, dado que consiste na evaporação dos solventes e dos subprodutos voláteis das reações de hidrólise e de condensação. Como consequência, ocorre a formação de uma rede rígida tridimensional, limitada pelas fronteiras do molde utilizado. Durante este processo, verifica-se a contração da rede gelificada devido à evaporação prolongada do solvente e, como consequência, obtém-se um *gel*/seco denominado xerogel. Contudo, no caso de a evaporação do solvente ocorrer sob condições supercríticas, não ocorre a contração da rede, obtendo-se como produto final um aerogel (*vide* **Figura 2**) [12,67].

As propriedades dos materiais HOI resultam da contribuição individual de cada componente assim como da natureza química, do tamanho e das sinergias estabelecidas entre os precursores [67]. Sanchez e Ribot [72], propuseram um sistema de classificação dos materiais HOI baseado no tipo de interações estabelecidas a nível molecular entre as componentes orgânica e inorgânica, a saber. Os materiais HOI que se inserem na **Classe I** estabelecem interações através de ligações van der Waals, pontes de hidrogénio ou ligações iónicas. Os materiais que estabelecem interações através de ligações covalentes inserem-se na **Classe II**. A **Classe III** engloba os materiais que estabelecem interações das Classes I e II em simultâneo [2,12,72]. A **Figura 3** apresenta o tipo de interações estabelecidas nas classes mencionadas.

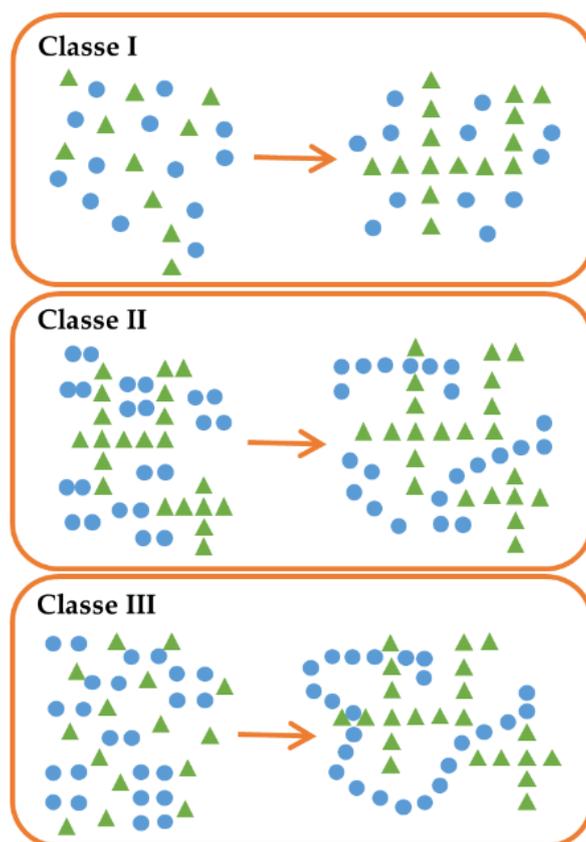


Figura 3. Interações estabelecidas entre os componentes orgânicos (▲) e inorgânicos (●) dos materiais HOI. Adaptado da referência [73].

Nas últimas décadas, os materiais HOI têm sido amplamente aplicados em diversas áreas devido às suas diversas vantagens, dado que são quimicamente inertes, resistentes à degradação e apresentam elevada área superficial, transparência ótica e rigidez mecânica, permitindo uma resposta adequada ao ambiente exposto [12,26,67]. O teor de sílica presente na matriz híbrida permite que o material seja transparente numa ampla gama do espectro UV/Vis. Além disso, possibilita a interação dos analitos, uma vez que os reagentes precursores ficam imobilizados no interior da matriz sendo um material extremamente promissor como suporte no desenvolvimento de sensores [6]. A simplicidade do processo de síntese associada à possibilidade de ajustar as propriedades físico-químicas dos materiais HOI para determinados requisitos, permitem a aplicação dos respetivos materiais em diversas áreas específicas tais como química [73–75], medicina [76–78], nanotecnologia [79], ótica [80], eletrónica [81], e desenvolvimento de sensores [3,4,6,25,26,30,31].

A aplicação destes materiais em SFO é promissora devido à facilidade de manipulação das propriedades físico-químicas dos materiais, à elevada estabilidade da matriz híbrida, à ampla flexibilidade na

configuração na especificidade do sensor e ao controlo da porosidade e propriedades de superfície (*i.e.*, balanço hidrofílico/hidrofóbico) [2,12,26,67]. Por outro lado, os SFO baseados em materiais HOI apresentam vantagens ímpares para posterior comercialização em comparação com os sensores comerciais disponíveis, uma vez que apresentam uma elevada sensibilidade, reprodutibilidade, reversibilidade e seletividade ao analito a detetar [82–84].

1.2.2. Dopantes

Os materiais inteligentes são projetados para responderem reversivelmente ao ambiente envolvente e/ou a um estímulo externo, através da modificação de alguma das suas propriedades morfológicas, óticas, térmicas ou elétricas. O desenvolvimento de materiais HOI visa a obtenção de materiais multifuncionais, inteligentes e “amigos do ambiente” [2,4,12,85,86]. Deste modo, é de sublinhar a diversidade de aplicações baseadas nestes materiais nas áreas das engenharias civil [12,25,26,31,32,61,67], biomédica [10,87,88] e têxtil [89]. De modo a avançar o atual estado de arte, o presente estudo visa o desenvolvimento de novos materiais multifuncionais que permitam a deteção de iões Na^+ , K^+ e Cl^- em estruturas de betão. Deste modo, as matrizes híbridas foram dopadas com diferentes zeólitos do tipo *faujasite* (AgY, NaY, HY e USY).

Os zeólitos correspondem a aluminossilicatos com um sistema microporoso e estrutura cristalina bem definidos. É de salientar que apresentam uma elevada capacidade de permuta catiónica, permitindo a absorção de moléculas de água e de metais pesados. Deste modo, os zeólitos têm sido amplamente utilizados em processos industriais, uma vez que apresentam propriedades singulares como adsorventes e catalisadores [90–93]. No presente estudo, a deteção dos iões Na^+ , K^+ e Cl^- ocorre através da permuta catiónica com o zeólito NaY.

1.2.3. Zeólitos

Nas últimas décadas, os zeólitos têm alcançado um elevado interesse científico, uma vez que têm múltiplas funções como, catalisadores heterogéneos, adsorventes e na troca iónica de diversos compostos [94–97]. Os zeólitos apresentam propriedades singulares, tais como baixa densidade e elevado volume de espaços livres, dimensões estritamente definidas (seletividade de forma), elevado grau de cristalinidade, capacidade de adsorção de moléculas e iões, capacidade de troca iónica e propriedades

catalíticas adequadas, evidenciando-se o elevado interesse para as diversas aplicações [98,99]. Os zeólitos são maioritariamente utilizados na indústria [100,101] (*i.e.*, refinação do petróleo), na agricultura [102] (*i.e.*, aumento da eficiência da utilização de nutrientes), no tratamento de águas [103–105] (*i.e.*, remoção de metais pesados), na remediação do solo [106] (*i.e.*, eliminação de resíduos radioativos) e no desenvolvimento de materiais funcionais [107,108] (*i.e.*, desenvolvimento de sensores)[109].

Os zeólitos são sólidos inorgânicos cristalinos constituídos por silício (Si), alumínio (Al) e oxigénio (O). As estruturas tridimensionais dos zeólitos são formadas através de ligações de átomos de O tetraédricas (TO_4), cujos tetraedros são SiO_4 e/ou AlO_4 , com um padrão periódico bem definido [99,110]. É de salientar que as diferentes formas de ligação das estruturas dos zeólitos permitem a formação de uma variedade de estruturas microporosas cristalinas. Nos zeólitos, cada átomo de Si (número de oxidação igual a +4) liga-se a quatro átomos de O, ficando o sistema eletricamente neutro. Por outro lado, cada átomo de Al (número de oxidação é igual a +3) liga-se também a quatro átomos de O. Contudo, não é possível balancear a carga total do tetraedro, uma vez que se origina uma carga negativa. Deste modo, é necessário a incorporação de um catião cujo volume seja compatível com as cavidades do zeólito. Os catiões maioritariamente aplicados são os metais alcalinos e alcalino-terrosos, nomeadamente, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e/ou iões H^+ [111,112]. É de salientar que os respetivos catiões não estão ligados covalentemente à estrutura, permitindo a sua circulação nos canais de rede e, conseqüentemente, a sua substituição por diferentes catiões em solução através da permuta catiónica [109].

De acordo com a *International Zeolite Association*, a classificação dos zeólitos baseia-se no diâmetro dos poros [113]. Deste modo, as estruturas dos zeólitos podem ser classificadas em estruturas com poros de diâmetro pequenos (4 Å - LTA, estrutura do tipo *A Linde*), em estruturas de poros médios (5.5 Å - MFI, estrutura do tipo *pentasil*) e em estruturas de poros grandes (7.5 Å - FAU, estrutura do tipo *faujasite*) [99,114,115].

A **Figura 4** apresenta a estrutura típica dos zeólitos do tipo *faujasite*. Os zeólitos do tipo *faujasite* permitem a introdução de metais através da permuta iónica, dado que apresentam uma razão Si/Al baixa e elevada estabilidade térmica e química [112,116]. Deste modo, os zeólitos AgY, NaY, HY e USY evidenciam propriedades adequadas que permitem a deteção dos iões mencionados no presente estudo.

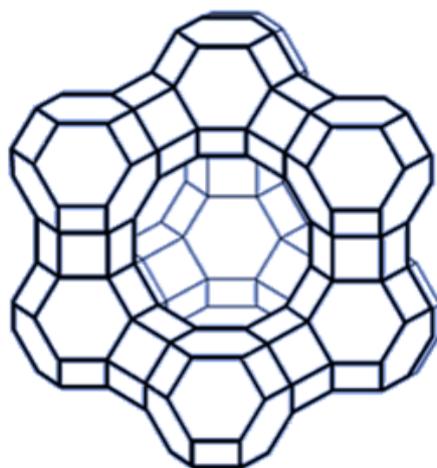


Figura 4. Estrutura do zeólito do tipo *faujasite*. Adaptado da referência [123].

1.2.4. Sensores de Fibra Ótica

Os sensores consistem em dispositivos com capacidade de responder a estímulos externos, uma vez que transformam um sinal físico e/ou químico num sinal elétrico. Nas últimas décadas, o desenvolvimento e a comercialização de sistemas de SFO encontra-se em fase de expansão, uma vez são amplamente utilizados numa diversidade de aplicações nas áreas das telecomunicações [117–119], da medicina [22,23,120], da química e da construção e engenharia civil [4,19,20,30,43,44]. A elevada aplicabilidade dos SFO nas diversas áreas científicas está associada às suas características ímpares dado que são imunes à interferência eletromagnética, minimamente invasivos e permitem uma instalação em espaços limitados e de difícil acesso. Além disso, apresentam pequenas dimensões e elevada seletividade, reprodutibilidade, sensibilidade, intervalo de aplicabilidade, tempo de resposta assim como tempo de vida útil [4,26,31,121].

Os SFO são projetados para monitorizarem individualmente parâmetros específicos tais como a temperatura [122], a tensão [123,124], o pH [24,31,125], a humidade [126] e o teor de iões Cl⁻ [12,127], cujas variações são transmitidas através de alterações na intensidade, na frequência, na polarização, na fase da luz e/ou no comprimento de onda [128]. O desenvolvimento de SFO multifuncionais tem sido amplamente divulgado, uma vez que visa a obtenção de informações sobre um conjunto de parâmetros de interesse de forma simultânea e em tempo real. Neste contexto, os SFO multifuncionais correspondem a uma alternativa promissora para a avaliação e a monitorização da integridade das estruturas de betão (*i.e.* pontes, edifícios e barragens), uma vez que permitem adquirir

informações *in situ* de diversos parâmetros que induzem o processo corrosivo tais como o pH, a humidade e o teor de iões Cl⁻ [129,130].

O pH e o teor de iões Cl⁻ correspondem aos fatores cruciais associados à corrosão das armaduras, uma vez que na interface aço/betão determinam a estabilidade e/ou a degradação do filme de passivação [26,30,67]. Deste modo, a utilização de SFO é particularmente vantajosa na monitorização de estruturas de betão, dado o elevado conjunto de parâmetros necessários a monitorizar devido à heterogeneidade do betão [26,131].

Genéricamente, os SFO são constituídos por uma fonte ótica (*i.e.*, laser, laser diodo e/ou LED), um modelador (traduz o analito num sinal ótico), um detetor e um componente de processamento eletrónico, cuja função consiste na conversão de um sinal ótico num sinal elétrico [3,4]. A **Figura 5** apresenta os componentes principais de um SFO.

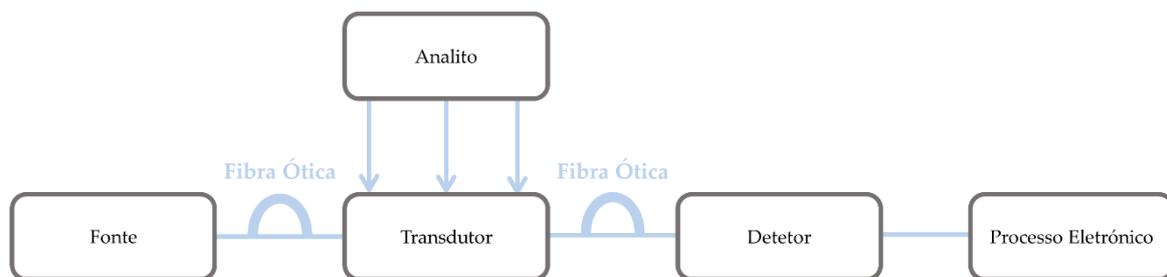


Figura 5. Componentes de um SFO. Adaptado da referência [37].

De acordo com o tipo de modulação do sinal, os SFO podem ser classificados como intrínsecos ou extrínsecos, conforme observado na **Figura 6**. Deste modo, nos SFO intrínsecos as propriedades da fibra ótica sofrem uma alteração e, como consequência, algumas características da luz no interior da fibra (*i.e.*, refração e/ou reflexão) são modificadas [26,132]. Por outro lado, quando os SFO são extrínsecos a fibra ótica apenas transporta a luz da fonte para o detetor, dado que a modulação ocorre no exterior da fibra [26,132].

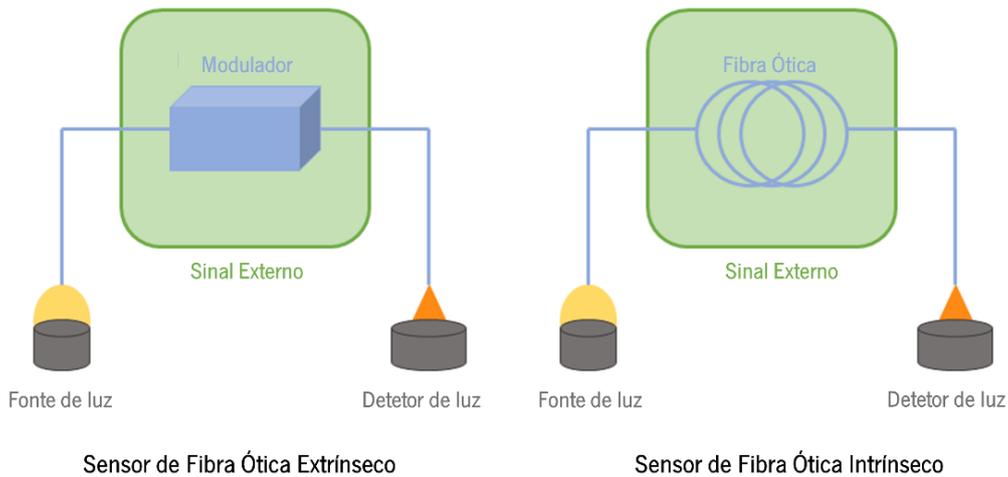


Figura 6. Esquematização dos tipos de SFO. Adaptado da referência [28].

A **Figura 7** apresenta a constituição e a propagação da luz no interior da fibra ótica. A fibra ótica é constituída por um núcleo cilíndrico inserido num revestimento concêntrico. O revestimento é constituído por um material dielétrico (*i.e.*, polímero) cujo índice de refração é inferior comparativamente ao índice de refração do núcleo, permitindo que ocorram fenómenos de reflexão interna total da luz (a luz é totalmente transmitida quando o ângulo de incidência excede o ângulo crítico). Além disso, o revestimento visa a proteção da fibra ótica de diversos fatores tais como processos abrasivos, presença de humidade e de ambientes extremamente alcalinos ($\text{pH} > 12.5$), o que permite minimizar o enfraquecimento da fibra e o aparecimento de fissuras [3].

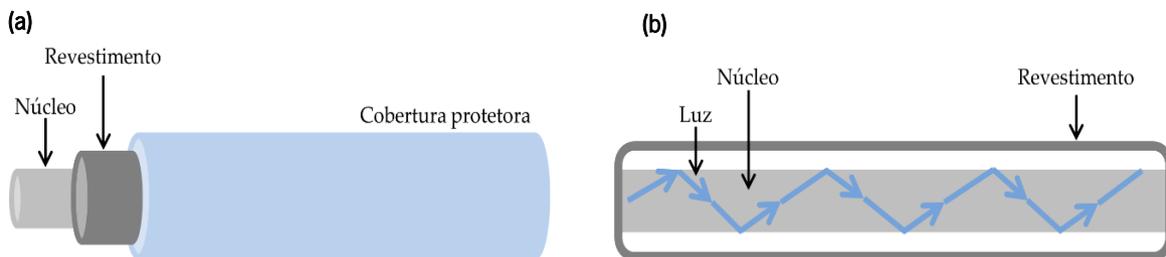


Figura 7. Representação esquemática da estrutura de uma fibra ótica (a) e da propagação da luz no interior da fibra ótica (b). Adaptado da referência [17].

Os SFO podem ser funcionalizados com membranas sensíveis com capacidade para identificar e detectar um analito específico [25]. É de salientar que as matrizes híbridas obtidas pelo método sol-gel correspondem ao suporte que permite a imobilização das espécies sensíveis a um determinado analito [3,25,26]. Deste modo, as matrizes híbridas devem apresentar propriedades tais como permeabilidade ao analito, estabilidade química e mecânica [3,25].

Nas últimas décadas, foram reportados diversos estudos que visam a incorporação de materiais HOI em SFO com particular relevância nas áreas da química [24,126], da biomedicina [10,58,133], da engenharia civil [2,4,26,30,67] e do meio ambiente [3,6,31].

2. Processos de Degradação do Betão e Sensores de Fibra Ótica

As estruturas de betão são projetadas como forma de responder aos requisitos de utilização, de resistência e de estabilidade ao longo do tempo. Contudo, a integridade estrutural está condicionada por uma diversidade de parâmetros (*i.e.*, físicos, químicos e mecânicos) que induzem o processo de degradação a médio–longo prazo. A avaliação e a monitorização contínua das condições estruturais e ambientais do betão permitem identificar de forma prematura os parâmetros que desencadeiam o processo de corrosão.

A incorporação de sistemas de SFO em estruturas de betão permite a deteção e a identificação de possíveis falhas e patologias. Contudo, a inserção de SFO em estruturas de betão pode suscitar o aparecimento de pequenas fissuras ($< 1 \mu\text{m}$) e, conseqüentemente, a entrada de humidade e/ou de iões Cl^- [26,28]. É de salientar que a identificação dos fatores cruciais da corrosão corresponde a processos altamente complexos, uma vez que as estruturas estão expostas a diversos fatores que impulsionam o processo de corrosão tais como temperatura (degradação física), pH e teor de iões Cl^- (degradação química) e fissuras e deformações (degradação mecânica) [26]. Contudo, a carbonatação e a incorporação de iões Cl^- correspondem são os fatores que geralmente são mais relevantes no processo de corrosão das armaduras.

A carbonatação corresponde à reação entre os componentes alcalinos presentes no betão (hidróxidos de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e de potássio (KOH)) com o CO_2 atmosférico [4,6,25,26,31]. Deste modo, através de um processo de difusão, ocorre a penetração do CO_2 nos poros do betão e a posterior reação com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que resulta na formação de carbonatos de cálcio (CaCO_3), conforme apresentado na **Equação 7**. Deste modo, ocorre a diminuição significativa dos valores de pH da solução intersticial para valores compreendidos entre 6 a 9 [4,6,12,25,26,30,31]. É de salientar, no entanto, que o valor de pH depende do teor de substâncias alcalinas, do teor de humidade e da temperatura.



As estruturas de betão estão expostas a condições que podem despoletar o desenvolvimento do processo de corrosão, a médio–longo prazo. Em ambientes marinhos e nas zonas costeiras, as estruturas de betão estão em contacto permanente com elevadas concentrações de iões Cl^- [4]. Por outro lado, os iões Cl^-

também podem surgir devido à utilização excessiva de sal (*i.e.*, NaCl) em regiões com temperaturas negativas dado que é necessário para derreter o gelo e neve em estradas e pontes [4,134]. Além de que a penetração de iões Cl⁻ na estrutura porosa do betão depende da presença de humidade, uma vez que permite a dispersão e o transporte das espécies.

O teor de iões Cl⁻ aumenta de forma progressiva até alcançar a quantidade máxima estabelecida, designada como teor crítico de Cl⁻, uma vez que não é consumido durante o processo [4,54]. Os autores Song *et al.* [26,135], determinaram que o teor crítico de Cl⁻ é 1.2 kg m⁻³. Além disso, verificaram que o filme de passivação é destruído totalmente quando o teor de Cl⁻ é superior a 2.4 kg m⁻³, comprometendo a integridade das estruturas de betão [26].

A **Figura 8** apresenta o processo de corrosão das estruturas de betão em ambiente marinho. A interface ar/água induz o início do processo de corrosão, provocando a degradação local da camada de passivação. Neste local, surge uma pequena área que é suscetível à penetração de diversas espécies (O₂, H⁺ ou Cl⁻) [26]. Durante o processo de corrosão, são formados os óxidos de ferro que promovem a formação de forças expansivas, que induzem a fissuração do betão garantido a entrada contínua de agentes agressivos.

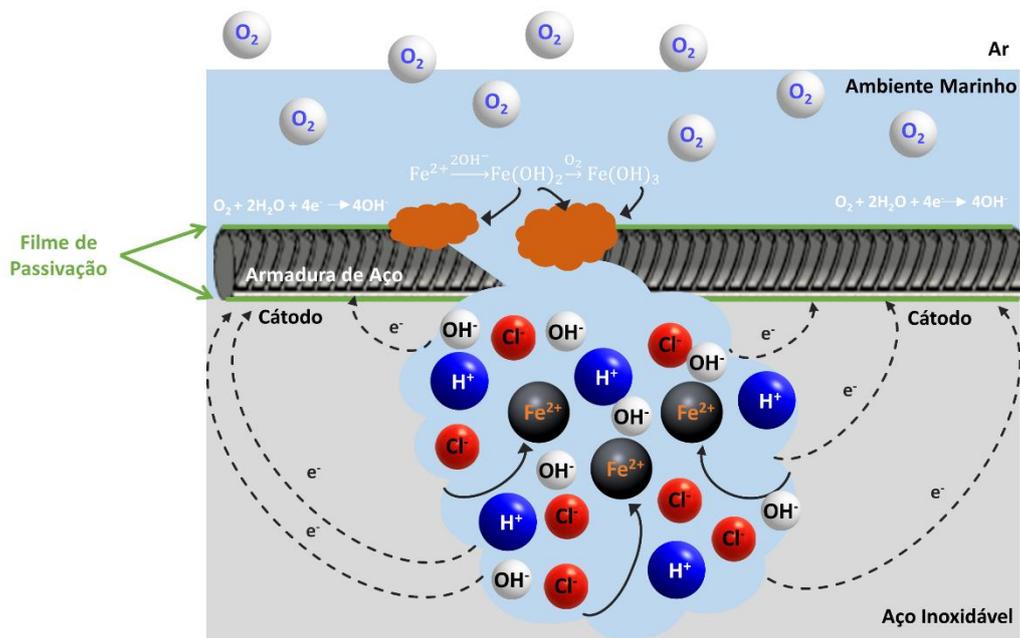


Figura 8. Corrosão das armaduras em ambientes marinhos. Adaptado das referências [28,149].

3. Importância da monitorização dos iões Na^+ e K^+

A avaliação e a monitorização em sistemas de SFO de parâmetros que desencadeiam os processos corrosivos tais como o pH, a humidade, o teor de iões Cl^- e as reações álcalis-silica (RAS) permitem a elaboração de um conjunto de estratégias de manutenção que visam a minimização das consequências e de custos associados. Deste modo, a elaboração de estratégias de manutenção permite uma rápida intervenção, e de forma prematura, nas estruturas.

Os constituintes reativos dos agregados do betão reagem com os iões álcalis Na^+ , K^+ e o hidroxilo (OH^-) que se encontram na solução intersticial do betão [4,32]. Deste modo, ocorre formação de um gel silicioso higroscópico que aumenta o seu volume de forma significativa quando absorve água, provocando a formação de fissuras nas estruturas de betão, conforme observado na **Figura 9** [32]. As estruturas de betão afetadas pelas RAS apresentam elevadas quantidades de água, designadas como humidade relativa (HR). De acordo com a literatura, o desenvolvimento das RAS é induzido quando os valores de HR estão compreendidos entre 80 – 90% [136].

As RAS correspondem a um processo altamente complexo que ainda se encontra em fase de estudo. Contudo, sabe-se que promovem a diminuição da durabilidade das estruturas de betão, devido às elevadas concentrações de iões Na^+ e K^+ como resultado da exposição das estruturas de betão a ambientes críticos nomeadamente ambientes marinhos e zonas costeiras [4,32,137].

O desenvolvimento das RAS pode ser minimizado e/ou evitado através da obtenção de agregados do betão com menor reatividade. Deste modo, a seleção de determinados tipos de betão, de cimento e de agregados correspondem a fatores que podem influenciar o início do processo de corrosão [4,32,137]. A evolução das RAS é um processo bastante lento, contudo é de extrema importância monitorizar de forma contínua e sistemática os parâmetros que provocam o seu aparecimento e/ou desenvolvimento. Neste contexto, os SFO são uma alternativa promissora devido às suas vantagens intrínsecas, como mencionado anteriormente. Contudo, ainda não foi reportada nenhuma referência da incorporação de sistemas de SFO funcionalizados com membranas sol-gel para a monitorização dos iões Na^+ e K^+ .

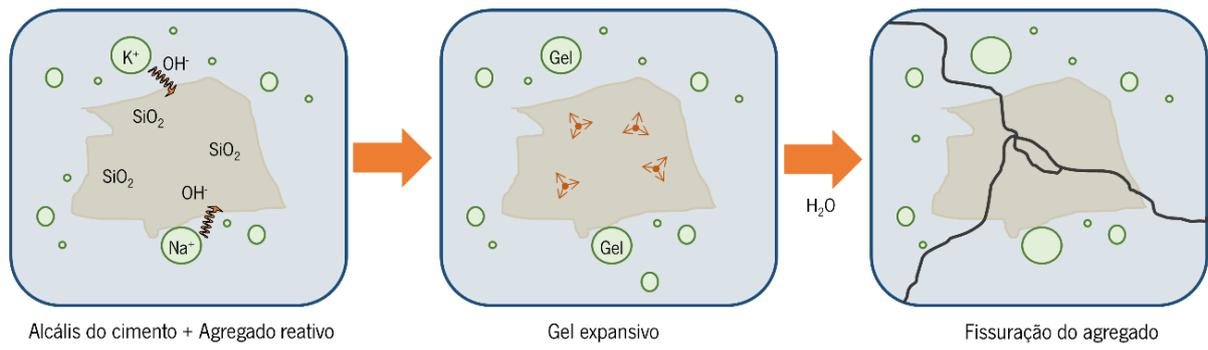


Figura 9. Mecanismo da reação alcális-silica. Adaptado da referência [150].

Capítulo 2: Técnicas de Caracterização

Os materiais HOI sintetizados foram caracterizados por diversas técnicas, de modo a determinar as suas propriedades físico-químicas, morfológicas, espectroscópicas, térmicas e elétricas. Deste modo, o presente capítulo evidencia os fundamentos teóricos de cada técnica utilizada.

2.1. Espectroscopia UV/Vis

A espectroscopia UV/Vis permite quantificar a radiação eletromagnética absorvida nas regiões UV/Visível (200–700 nm) através da interação com a amostra. A radiação eletromagnética corresponde a um feixe de radiação que transporta pequenos pacotes de energia (fotões). Deste modo, os fotões podem ser absorvidos pelas moléculas através de três transições tais como rotacional, vibracional e eletrónica [138]. Todos os processos resultam no aumento do nível de energia interna da molécula, cujo aumento é igual à energia da radiação absorvida. Deste modo, a espectroscopia UV/Vis permite a identificação e a determinação quantitativa de uma ampla diversidade de analitos nos diferentes materiais.

O teor de analito na amostra tem influência na quantidade de radiação transmitida. Além disso, a quantidade de radiação transmitida é medida em comparação com uma amostra de referência (*i.e.*, material puro) [139].

A espectroscopia UV/Vis é amplamente utilizada na caracterização de materiais em diversas áreas científicas. A espectroscopia UV/Vis baseia-se na lei de Lambert–Beer na qual é estabelecida uma relação entre a absorvância e a concentração de uma determinada amostra, quando atravessada por um feixe contínuo de radiação [138,140]. A absorvância é diretamente proporcional à concentração do analito. Para um determinado comprimento de onda, verifica-se um pico significativo cuja absorção é maior comparativamente aos outros picos. O pico máximo é característico do comprimento de onda de cada molécula. A absorvância (A) relaciona-se com a intensidade da radiação que atravessa a célula de referência (I_0) e com a intensidade da radiação que atravessa a célula da amostra (I), conforme apresentado na **Equação 8**.

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad \text{(Equação 8)}$$

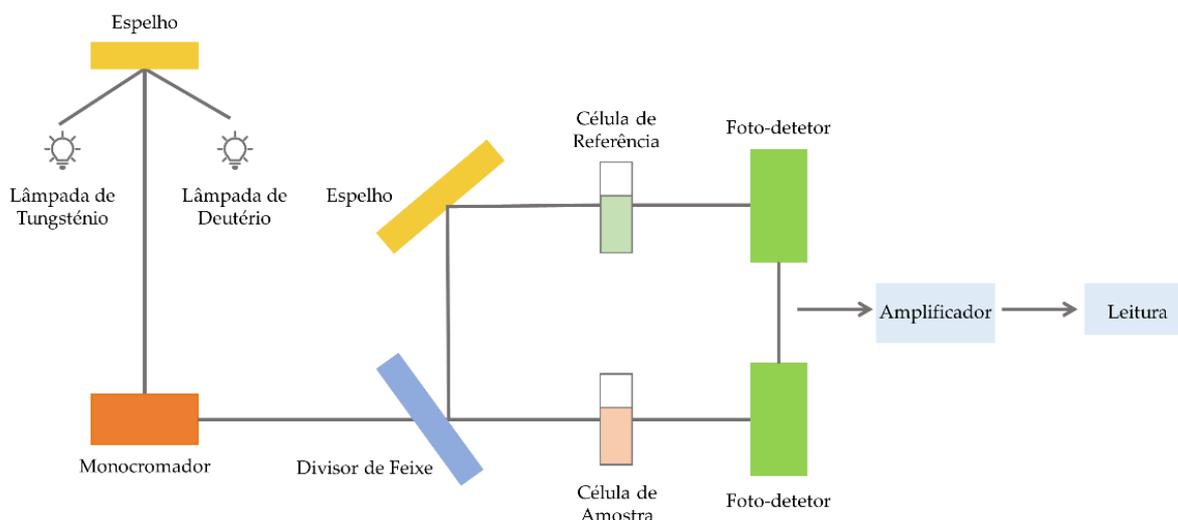


Figura 10. Esquemática genérica da estrutura de um espectrofotômetro de UV/Vis. Adaptado da referência [152].

A espectroscopia UV/Vis permite a análise de soluções e de amostras sólidas (*i.e.*, materiais HOI) que apresentem características que permitam a passagem de radiação. A radiação eletromagnética é emitida através de dois tipos de lâmpadas distintas, uma lâmpada de deutério para a medição na região do UV e uma de tungstênio para medição na região do Visível [138,140]. A **Figura 10** apresenta a estrutura genérica de um espectrofotômetro de UV/Vis.

As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade do Minho. Os dados de transmitância dos materiais HOI foram determinados no espectrofotômetro Shimadzu (UV-2501PC), na região dos 200–700 nm com uma resolução de 0.1 nm.

2.2. Espectroscopia de Fluorescência

A espectroscopia de fluorescência consiste na emissão da radiação de átomos, moléculas ou agregados moleculares excitados devido à absorção de radiação UV/Vis. A absorção de energia pelas moléculas é perdida, através de processos de colisão entre moléculas, induzindo a evolução de calor [141]. É de salientar que quando a radiação eletromagnética absorvida é de elevada energia, apenas uma pequena parte é perdida. Posteriormente, ocorre a emissão de um fóton de energia mais baixa em comparação à energia que foi absorvida.

A **Figura 11** ilustra a constituição de um fluorímetro (fonte de luz, filtro de excitação, filtro de emissão e detetor). De forma sucinta, uma fonte de luz gera uma ampla faixa de radiação eletromagnética, na gama

dos 400–700 nm. Posteriormente, verifica-se uma limitação da radiação, com base no comprimento de onda de emissão fluorescente, através do filtro de excitação [141]. 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. Além disso, a espectroscopia de fluorescência é uma técnica vantajosa na utilização de amostras com baixas concentrações permitindo obter uma resposta linear, evitando a evaporação, a adsorção, a instabilidade da amostra e reações com determinadas impurezas que podem interferir com a medição [142].

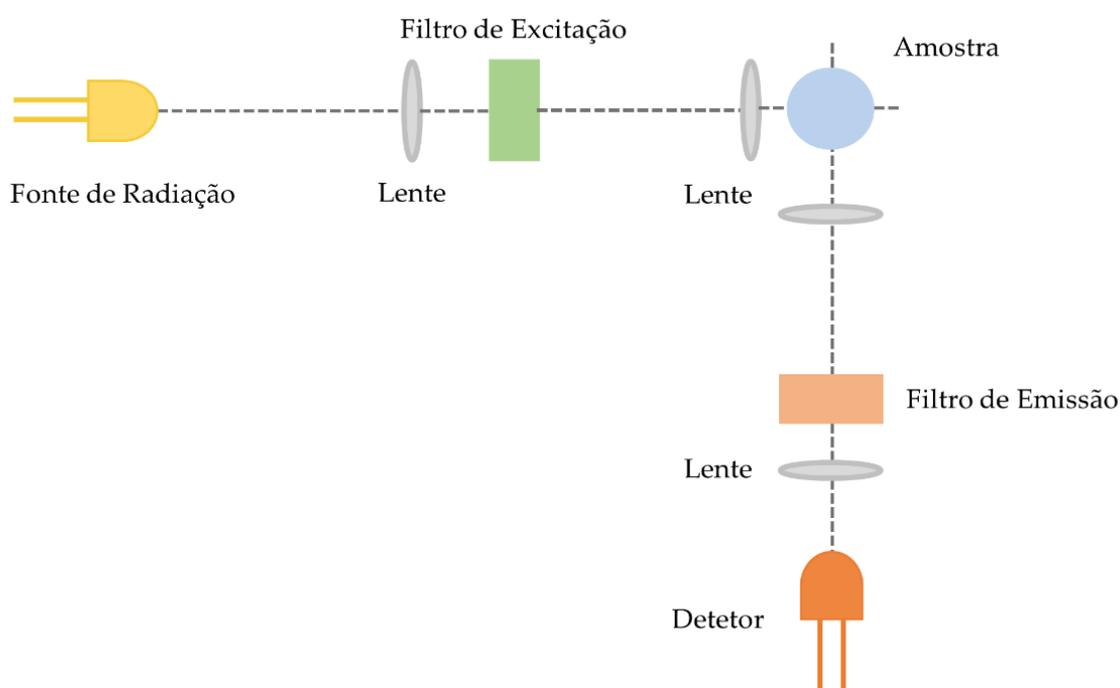


Figura 11. Esquematização genérica de um espectrofluorímetro. Adaptado da referência [155].

Os fluoróforos correspondem a espécies químicas caracterizadas por espectros de fluorescência de absorção e de emissão específicos. O espectro de absorção é obtido através da medição da intensidade da emissão num determinado comprimento de onda, com variações no comprimento de onda de absorção. Os espectro de emissão, a intensidade da luz é emitida em função do seu comprimento de onda característico. Os espectros de absorção e de emissão apresentam características semelhantes. De forma sucinta, uma fonte de luz gera uma ampla faixa de radiação eletromagnética (400–700 nm). Posteriormente, verifica-se uma limitação da radiação, de acordo com o comprimento de onda de emissão fluorescente, através do filtro de absorção. Após radiação eletromagnética atravessar a totalidade da amostra, 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 e é convertido num espectro de absorção e/ou de emissão [138,143].

As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade do Minho. Os espectros de emissão foram obtidos utilizando um espectrofluorímetro (Fluoromax – 4, Horriba Jovin Yvon) na região dos 300–700 nm, com diferentes comprimentos de onda de excitação.

2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) permite caracterizar detalhadamente as propriedades elétricas de um material assim como da interface eletrodo/solução [144]. Deste modo, permite o estudo do comportamento de um sistema quando existe uma correlação de um elevado número de processos simultâneos com diferentes velocidades [144,145]. O princípio básico de funcionalização consiste na aplicação de um sinal alternado de pequena amplitude (5–20 mV) a um eletrodo, permitindo a diferenciação dos processos com diferentes tempos característicos [145]. Após a aplicação de um sinal, obtém-se uma resposta específica para uma ampla gama de frequências. Contudo, as respostas são não-lineares para amplitudes elevadas. Deste modo, a escolha de técnica de EIE é influenciada pelo estabelecimento de um mecanismo de reação ou pela determinação de parâmetros cinéticos de um mecanismo pré-estabelecido [144].

A EIE permite a avaliação da permeabilidade de revestimentos que visam determinar o estado das armaduras no interior das estruturas de betão [146–148]. Além disso, é uma técnica amplamente aplicada em diversos processos tais como em baterias de iões de lítio [149,150], em células fotovoltaicas [151] e em sistemas de corrosão [144,145,150], fornecendo informações relativas das características elétricas da interface entre uma solução e um eletrodo. A **Figura 12** apresenta a esquematização genérica de um sistema experimental de EIE.

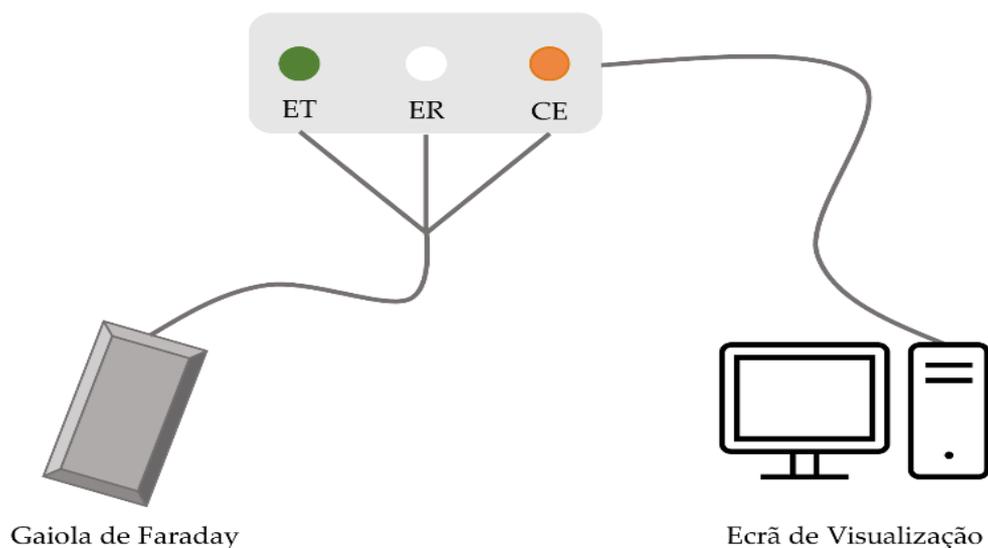


Figura 12. Esquematização de sistema experimental de EIE (ET: elétrodo de trabalho, ER: elétrodo de referência e CE: contra-elétrodo). Adaptado da referência [166].

Diversos autores reportaram a caracterização de materiais HOI através técnica de EIE, uma vez que esta técnica permite a obtenção de informações relativas às propriedades dielétricas dos materiais [11,25,30,31,152–154]. Assim, é possível avaliar a condutividade, a capacitância, a resistividade e a permitividade elétrica dos materiais [6,31]. É de salientar que a avaliação das propriedades eletroquímicas dos materiais HOI é extremamente vantajosa, uma vez que permite acompanhar a sua degradação através da quantificação das mudanças nas propriedades dielétricas [6].

No presente estudo, a caracterização dos materiais HOI permite avaliar diversas propriedades dielétricas tais como a resistência, a condutividade, a capacitância, a permitividade, a constante dielétrica e o desvio relativamente ao comportamento ideal. A aquisição de informações relativas às propriedades dielétricas permite averiguar o tipo de resposta dos materiais HOI em ambientes extremamente alcalinos assim como o seu possível estado de degradação.

As análises de EIE foram realizadas no Departamento de Química da Universidade do Minho, num sistema de células com dois elétrodos. Os materiais HOI foram colocados entre dois elétrodos de disco de Au paralelos (10 mm de diâmetro e 250 μm de espessura) utilizando uma célula de suporte. As medições foram efetuadas utilizando um potenciostato/galvanostático/ZRA (Referência 600+, Gamry Instruments, Warminster, PA, EUA) aplicando um potencial elétrico senoidal de 10 mV (pico a pico) numa gama de frequência de 1×10^6 a 0.01 Hz num potencial de circuito aberto (PCA), em sentido

decrecente da frequência. Os dados de resposta em frequência das células eletroquímicas estudadas assim como o ajuste de dados foram apresentados na forma de um gráfico de *Nyquist*, através do *software* de aquisição de dados Gmary ESA 1410.

2.4. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) permite a medição de um conjunto de propriedades físico-químicas de uma amostra, em função de uma temperatura controlada e de uma atmosfera bem definida. Deste modo, visa a determinação do efeito térmico, uma vez que está associado à fusão, à decomposição e a diversas reações químicas [155,156]. Os resultados que evidenciam a alteração das propriedades físico-químicas da amostra são característicos do material em análise. As variações de massa que ocorrem durante a análise dos materiais resultam da rotura de ligações químicas, da libertação de produtos voláteis e da formação de ligações químicas que promovem a fixação de produtos [155,156]. Deste modo, as variações de massa podem ser influenciadas pelo peso, volume e forma física da amostra. Além disso, a forma e a natureza do suporte, a pressão e a atmosfera do interior da câmara durante a análise e as taxas de aquecimento/arrefecimento também correspondem a fatores que podem influenciar as variações de massa em função da temperatura [156,157].

A análise termogravimétrica é amplamente aplicada em diversos materiais que visam estudos de decomposição térmica em diferentes atmosferas. Deste modo, a amostra é inserida num local específico e a variação de temperatura é definida de acordo com um programa de temperatura personalizado. A temperatura é medida com termopares que estão em contacto permanente com a amostra. A **Figura 13** apresenta a constituição de um equipamento de análise termogravimétrica.

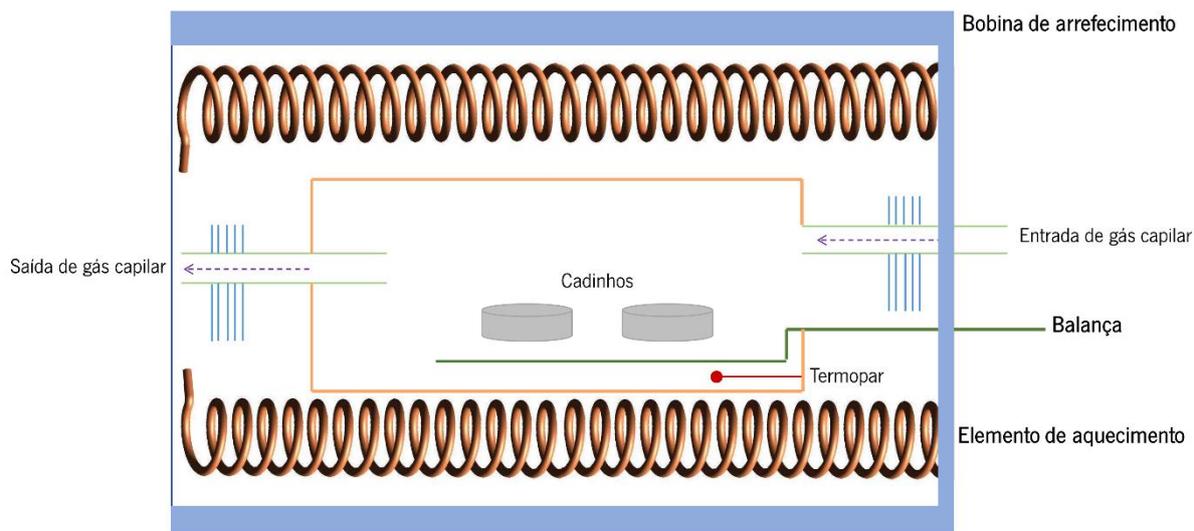


Figura 13. Esquematização dos constituintes de um equipamento de TGA. Adaptado da referência [172].

As análises térmicas dos materiais HOI foram realizadas no Instituto de Investigação em Biomateriais, Biodegradáveis e Biomiméticos (3B's) da Universidade do Minho. As análises foram realizadas num equipamento da TA Instruments, modelo SDT Q600. As amostras foram submetidas a uma temperatura entre 15–750 °C min⁻¹ com um fluxo constante de hidrogénio de 100 mL min⁻¹. Para a análise, foram utilizados 20–30 mg de cada amostra dos materiais HOI.

2.5. Microscopia Eletrónica de Varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (MEV) visa a obtenção de informações morfológicas da superfície da amostra. Na técnica de caracterização de MEV é aplicado um feixe de eletrões com determinada energia para a superfície do material em análise. Deste modo, a interação eletrão/superfície da amostra promove a formação de sinais devido à energia dissipada [158].

Os sinais englobam eletrões secundários e retrodifundidos, fótons, luz visível, e temperatura. Os eletrões secundários são fundamentais para a caracterização da morfologia e da topografia das amostras [158]. Por outro lado, os eletrões retrofundidos permitem a identificação de contrastes na composição em amostras multifásicas. À medida que os eletrões excitados voltam ao estado fundamental, promovem a formação de raios-X com um comprimento de onda constante. É de salientar que os raios-X não danificam o material em análise, correspondendo assim a uma técnica não destrutiva [158]. Deste modo, a caracterização por MEV permite analisar repetidamente os materiais e adquirir informações

relativamente à morfologia externa, composição química e estrutura cristalina [158]. Diversos autores reportaram a caracterização materiais HOI pela respetiva técnica, dado que permite a obtenção de informações cruciais tais como morfologia da superfície, composição química, distribuição espacial e tamanho médio das partículas [10,159–162]. No presente estudo, a análise por MEV permite avaliar a morfologia da superfície e quantificar os elementos presentes nos materiais HOI sintetizados, destacando-se a viabilidade da incorporação dos dopantes na matriz híbrida.

As análises foram realizadas no Instituto de Investigação em Biomateriais, Biodegradáveis e Biomiméticos (3B's) da Universidade do Minho, utilizando um microscópio Leica Cambridge (S360) com uma energia de feixe de 15 kV e uma distância de trabalho de 19 mm.

2.6. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia de infravermelho (IV) baseia-se na medição das frequências de vibração da radiação absorvida na região do infravermelho quando um feixe monocromático de luz infravermelha atravessa a amostra, na gama média de absorção, normalmente entre 400-4000 cm^{-1} . Os espectrómetros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) não necessitam de um monocromador, pois utilizam um interferómetro de Michelson. O espectro de absorção é obtido por meio de cálculos matemáticos pela transformada de Fourier. Os picos resultantes do espectro de absorção ocorrem em frequências características que correspondem a diferentes níveis de energia da molécula, sendo que a frequência ou comprimento de onda dependem da constante de força de ligação, da geometria dos átomos e das massas relativas dos respetivos átomos [163].

A análise FTIR no modo ATR, refletância total atenuada, é um método de análise bastante utilizado, devido à sua simplicidade de análise, para a investigação de fenómenos estruturais e de composição. Na espectroscopia em modo ATR, o feixe IR é totalmente refletido através de um prisma de diamante colocado em contato com a amostra [30-31].

Os espetros de FTIR para os sólidos preparados, catalisadores heterogéneos monos e bimetálicos, foram registados à temperatura ambiente na região 4000-500 cm^{-1} , com 16 varrimentos e com uma resolução máxima de 4 cm^{-1} usando um espectrofotómetro de FTIR-ATR da PerkinElmer, modelo Spectrum Two, com cristal de diamante.

2.7. Isotérmicas de Adsorção de Azoto

Para a determinação das propriedades texturais de materiais porosos, a análise através das isotérmicas de adsorção é a mais utilizada. Esta técnica recorre à quantificação de adsorção/dessorção de moléculas de gás numa superfície sólida em multicamadas, de acordo com o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET). É um método convencional usado para determinar a área específica, volume e distribuição dos poros de um material sólido. A técnica é baseada no fenómeno de adsorção física de gases no exterior e nas superfícies internas de um material poroso, em equilíbrio com o gás, a uma temperatura constante e à pressão de vapor relativa P/P_0 . O método consiste em obter a capacidade da monocamada, a partir das isotérmicas de azoto a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ das amostras. As isotérmicas do tipo I são características para sólidos microporosos, e as do tipo II e III, que correspondem ao mecanismo de adsorção em multicamadas, podem ocorrer em sólidos macroporosos ou não porosos. As isotérmicas do tipo IV e V indicam a ocorrência de condensação capilar e são características de materiais mesoporosos. As isotérmicas do tipo VI ocorrem em superfícies uniformes não porosas e representam a adsorção em multicamada. As isotermas são representadas por equações para a interpretação dos dados experimentais [164].

As análises dos materiais HOI sintetizados foram realizadas no Laboratório Associado LSRE-LCM, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto. A área superficial, volume e tamanho médio dos poros foram determinadas a partir do método de adsorção/dessorção das isotérmicas de nitrogénio à temperatura de $-196\text{ }^\circ\text{C}$, usando um equipamento Carlo Erba (Sorptomatic Instruments CE Serie). Antes da análise, as amostras foram desgasificadas sob vácuo a $7,5 \times 10^{-3}$ torr, à temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$, durante 12 h. As isotérmicas foram obtidas de acordo com o método BET, aplicando o procedimento indicado na literatura. A área específica (S_{BET}) e o volume microporoso (V_{micro}) foram calculados pelo método-t. O volume de mesoporos (V_{meso}) foi calculado pela diferença entre o volume total (V_{total}) e o volume de microporos (V_{micro}) a $P/P_0 = 0,99$ [165].

2.8. Cromatografia Iónica

A cromatografia iónica (CI) corresponde a uma técnica de caracterização que permite a separação, a identificação e a quantificação de componentes iónicos. Deste modo, consiste numa alternativa da cromatografia líquida dado que utiliza resinas de troca iónica para a separação de iões.

É de salientar que a CI se baseia na distribuição dos componentes de uma mistura entre um fluido (fase móvel) e um adsorvente (fase estacionária). Assim, a separação dos componentes iónicos ocorre através da permuta com os iões presentes na fase estacionária deslocando-se para a fase móvel.

A CI tem sido amplamente aplicada em diversas áreas tais como análises de águas [166–168], análises de pesticidas [169,170] e na análise de materiais [171–173]. É de salientar que a técnica de CI apresenta diversas vantagens tais como reduzido tempo de análise, elevada sensibilidade e seletividade e determinação simultânea de aniões e catiões [168]. Além disso, permite um pré-tratamento simples da amostra (*i.e.*, filtração), a análise de diversas espécies (*i.e.*, Cr³⁺ /Cr⁶⁺) e a utilização de diversos modos de deteção acoplados (*i.e.*, UV/Vis, fluorimetria e amperometria) [168].

É de notar que a obtenção de resultados precisos e fiáveis depende de diversos fatores tais como o tipo de eluente, o tipo de fase estacionária, os modos de deteção e os métodos de preparação das amostras.

De cada filme A(170), A(170)@AgY₁, A(170)@AgY₅, A(170)CTAB@AgY₁, A(170)CTAB@AgY₅ e A(170)CTAB@NaY₅ retiraram-se discos com 1 cm de diâmetro e colocaram-se em soluções de NaCl durante 10 semanas. A cada semana retiraram-se aliquotas de 1 mL e, posteriormente, analisaram-se com um fator de diluição de 10⁻¹. A diluição das amostras corresponde a uma etapa fundamental uma vez que permite a obtenção picos com elevada resolução. As análises aniónicas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade do Minho, utilizando um equipamento Dionex (DX-100) com a coluna IonPac AS11- HC e o supressor Dionex ASRS 400 4mm.

3.1. Reagentes

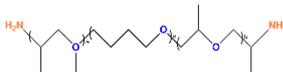
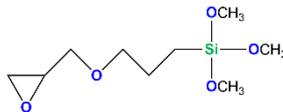
Os reagentes Jeffamine THF-170® (Huntsman Corporation, Pamplona, Espanha), 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) (98%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) (> 99%, Acros Organics, Geel, Bélgica), nitrato de prata (AgNO_3 , Fischer Scientific) e o solvente tetrahidrofurano (THF) (99.5% estabilizado com ~ 300 ppm de BHT, Panreac, Darmstadt, Alemanha) foram utilizados como recebidos. Os zeólitos NaY, HY e USY foram adquiridos à Zeolyst International. A **Tabela 1** apresenta, de forma sucinta, as características das amostras zeolíticas que foram incorporados na matriz híbrida dos materiais sintetizados.

Além disso, foi utilizada água ultrapura com elevada resistividade (18.2 M Ω) obtida de um sistema de purificação de água Millipore (Milli-Q® EQ 7000, Merck KgaA, Darmstadt, Alemanha). As estruturas e as especificações dos reagentes precursores apresentam-se na **Tabela 2**.

Tabela 1. Características das amostras zeolíticas presentes nos materiais HOI sintetizados.

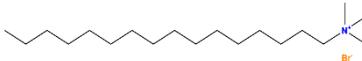
Designação	Tipo	Razão Si/Al	Catão	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Porosidade
CBV 100	NaY	2.40	Na^+	900	Microporoso
CBV 400	HY	2.80	H^+	730	Microporoso
CBV 500	USY	3.00	NH_4^+	750	Meso/microporoso

Tabela 2. Designação, abreviatura, estrutura química e propriedades físico-químicas dos precursores orgânico e inorgânico utilizados na síntese de materiais HOI pelo método sol-gel.

Designação	Abreviatura	Estrutura Química	M (g mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)
Jeffamine THF-170® Poly(oxy-1,4-butanediyl, alfa-hidro-omega-hidroxi-, polímero com amónia	THF-170		1700	0.9500
(3-glicidoxipropil)trimetoxisilano	GPTMS		236.3	1.070

A **Tabela 3** apresenta as especificações dos reagentes utilizados na dopagem dos materiais HOI e na preparação de soluções para as análises de cromatografia iónica.

Tabela 3. Designação, abreviatura, estrutura química e propriedades físico-químicas dos reagentes utilizados.

Designação	Abreviatura	Estrutura Química	M (g mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)
Brometo de cetiltrimetilamónio	CTAB		364.46	0.500
Hidróxido de Sódio	NaOH	NaOH	39.99	2.13
Cloreto de Sólido	NaCl	NaCl	58.44	2.16

3.2. Síntese da matriz HOI

Os materiais HOI produzidos neste trabalho foram sintetizados à temperatura ambiente, utilizando os precursores orgânicos e inorgânicos Jeffamine THF-170® e GPTMS, respectivamente. Os reagentes precursores foram utilizados conforme recebidos e num rácio molar 1:2 (Jeffamine:GPTMS). A reação que envolve o terminal amina (-NH₂) do Jeffamine THF-170® e o grupo epóxi do GPTMS permitiu a formação dos precursores HOI das matrizes HOI, sendo denominadas como silicatos convencionais amino-álcool e identificadas como A(170), conforme reportado em [11].

A **Figura 14** evidencia o processo de síntese da matriz HOI. No processo de síntese da matriz HOI, o precursor orgânico Jeffamine THF-170® foi solubilizado em THF até se obter uma mistura homogênea e, posteriormente, o GPTMS foi adicionado lentamente. A mistura foi mantida em agitação durante 20 min, aos quais se seguiu a adição de água ultrapura. De seguida, o *gel* formado foi transferido para um molde de Teflon® (DuPont, Wilmington, DE, EUA), isolado com Parafilm®, perfurado e colocado na estufa (UNB 200, Memmert, Buechenbach, Alemanha) a 40°C durante 15 dias, de modo a garantir o processo de cura e a eliminação de todos os solventes. Na **Figura 15** apresenta-se uma fotografia de um filme da matriz HOI sintetizada, identificada como A(170).

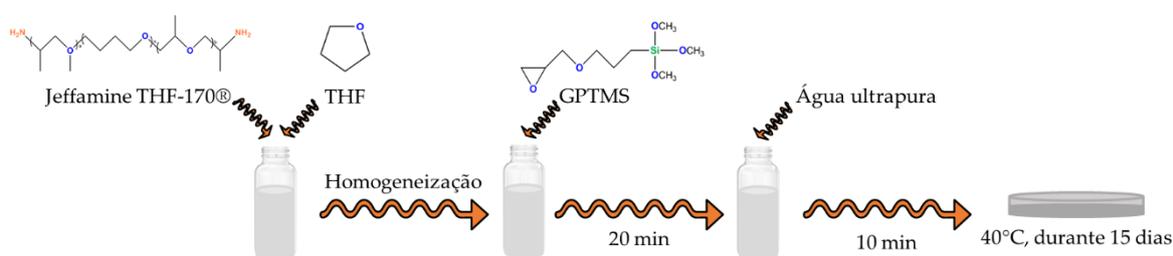


Figura 14. Esquemática das etapas para a síntese da matriz HOI pelo método sol-gel.



Figura 15. Filme da matriz HOI sintetizada e identificada como A(170).

3.3. Síntese de materiais HOI dopados

Os materiais HOI dopados, aos quais foram adicionados diferentes zeólitos (AgY, NaY, HY e USY), seguiram as mesmas etapas de síntese da matriz, descritas anteriormente. O zeólito AgY com 7,4 % em peso de prata, foi obtido pelo método de troca iônica. O procedimento encontra-se descrito em [110]. O zeólito NaY foi utilizado como material de referência e foi imerso numa solução de AgNO_3 (0,01 M) com razão metal/solução de 20. A suspensão formada foi coberta com papel de alumínio, sendo colocada em agitação (300 rpm) durante 24 h à temperatura ambiente. A mistura foi posteriormente filtrada e lavada com água desionizada. O pó branco resultante foi calcinado a 350 °C durante 4 h [110].

Diferentes teores (1, 3 e 5% em peso) dos diferentes zeólitos mencionados foram utilizados na dopagem da matriz HOI, sendo introduzidos no processo de síntese através da sua adição à solução contendo já os precursores. Após 10 min foi conseguida uma suspensão homogênea. Na etapa final, a suspensão foi transferida para um molde de Teflon® (DuPont, Wilmington, DE, EUA) e isolada com Parafilm® que foi perfurado e colocado na estufa (UNB 200, Memmert, Buechenbach, Alemanha) a 40 °C durante 15 dias, de modo a garantir a cura dos filmes e a evaporação dos solventes residuais.

Adicionalmente, algumas matrizes HOI também foram dopadas com o agente poroso denominado brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), cuja função consiste no aumento da porosidade assim como da orientação estrutural da matriz híbrida [174,175]. Neste contexto, o surfactante CTAB visa o aumento da porosidade da matriz híbrida de modo a reter as espécies de interesse. A **Figura 16** evidencia as principais etapas de síntese dos filmes de xerogel.

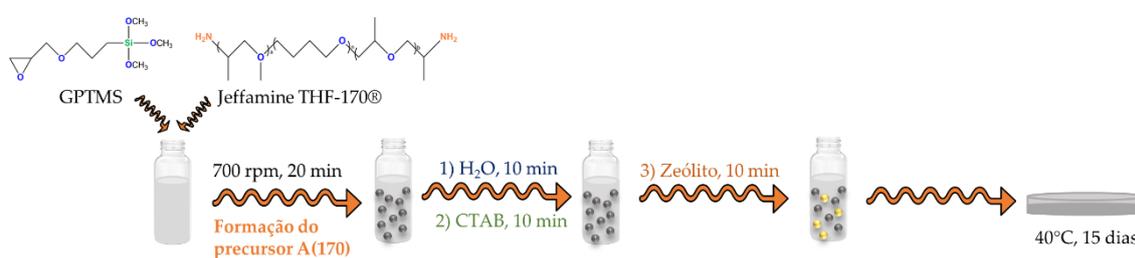


Figura 16. Esquemática das etapas para a síntese de materiais HOI pelo método sol-gel.

A **Tabela 4** apresenta a designação e a identificação dos materiais HOI utilizados para o presente estudo. É de destacar que os materiais HOI dopados com 3% de AgY e NaY apenas foram utilizados no estudo da estabilidade dos materiais HOI em contacto com as pastas de cimento. Além disso, é necessário salientar que embora tenham sido sintetizados com sucesso, por limitações temporais, não foi possível realizar a caracterização dos materiais dopados com 1, 3 e 5% do peso dos zeólitos HY e USY

Tabela 4. Designação e identificação dos materiais HOI sintetizados.

Designação	Material HOI
a ₁	A(170)CTAB@AgY ₁
a ₂	A(170)CTAB@AgY ₅
b ₁	A(170)CTAB@NaY ₁
b ₂	A(170)CTAB@NaY ₅
c ₁	A(170)@AgY ₁
c ₂	A(170)@AgY ₅
c ₃	A(170)@AgY ₃
d ₁	A(170)@NaY ₁
d ₂	A(170)@NaY ₅
d ₃	A(170)@NaY ₃

A estabilidade dos materiais HOI sintetizados foi testada em pastas de cimento com um rácio água/cimento de 0.5. De cada material, retiraram-se três discos com 1 cm de diâmetro e efetuaram-se as medições relativamente à espessura. Os materiais HOI foram colocados nas pastas de cimento durante 7, 14 e 28 dias, uma vez que corresponde aos períodos utilizados na cura do betão na área da engenharia civil.

Capítulo 4: Apresentação e Discussão dos Resultados

Os materiais HOI sintetizados visam o estudo da sua utilização no desenvolvimento de sensores com capacidade para identificar e detetar os iões Cl^- . Neste contexto, os materiais HOI sintetizados foram caracterizados por diversas técnicas. Deste modo, no respetivo capítulo apresenta-se a caracterização físico-química, morfológica, térmica e eletroquímica dos materiais HOI assim como o seu potencial para o desenvolvimento de sensores.

4.1. Síntese dos materiais HOI

A **Figura 17** apresenta os filmes HOI utilizados no presente estudo. Os materiais HOI apresentados foram dopados com 1, 3 e 5% em peso de AgY e NaY.

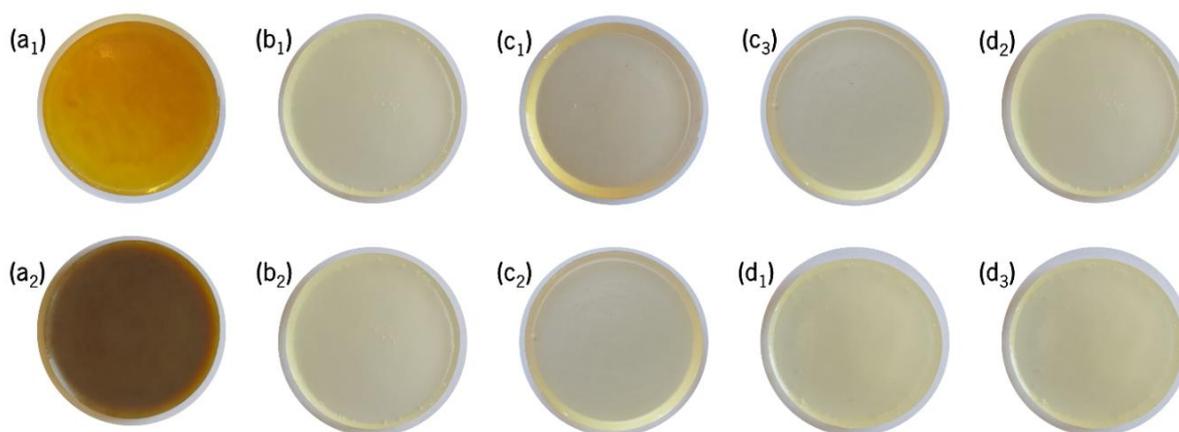


Figura 17. Filmes HOI dopados com os zeólitos AgY e NaY utilizados no presente estudo.

A **Tabela 5** apresenta características relevantes dos materiais HOI mencionados anteriormente. De forma geral, os materiais apresentam uma aparência transparente / semi-transparente, com exceção do A(170)CTAB@AgY₁ e A(170)CTAB@AgY₅ uma vez que apresentam uma cor amarelo/acastanhado e castanho, respetivamente. Além disso, os materiais dopados com NaY apresentam uma elevada opacidade. Os materiais sintetizados apresentam uma espessura compreendida entre 0.692–2.167 nm.

Tabela 5. Características dos materiais HOI utilizados.

Designação	Dopante	% peso do zeólito	Cor	Aparência	Espessura (nm)
a ₁	CTAB; AgY	1	Amarelo/Acastanhado	Semi-transparente	1.180
a ₂	CTAB; AgY	5	Castanho	Opaco	1.222
b ₁	CTAB; NaY	1	Branco	Opaco	2.167
b ₂	CTAB; NaY	5	Branco	Opaco	0.876
c ₁	AgY	1	Transparente	Transparente	1.031
c ₂	AgY	5	Transparente	Transparente	0.903
c ₃	AgY	3	Transparente	Transparente	0.692
d ₁	NaY	1	Branco	Opaco	0.947
d ₂	NaY	5	Branco	Opaco	1.768
d ₃	NaY	3	Branco	Opaco	0.927

4.2. Análise da Espectroscopia UV/Vis

As matrizes HOI apresentam uma elevada capacidade para acomodar espécies sensíveis a um determinado analito, conforme reportado em literatura diversa [3,11,25,31,61]. Deste modo, as matrizes HOI foram dopadas com diferentes teores dos zeólitos AgY e NaY (1 e 5% em peso) e atribuída a designação A(170)@AgY₁, A(170)@AgY₅, A(170)@NaY₁ e A(170)@NaY₅. Além disso, algumas matrizes também foram dopadas com CTAB, de modo a avaliar a sua interferência na estrutura das matrizes HOI. A nomenclatura das matrizes A(170) dopadas com CTAB seguem o padrão referido anteriormente.

As **Figuras 18** e **19** apresentam os espectros de transmitância, em função do comprimento de onda, obtidos para os filmes HOI sintetizados. Os dados de transmitância foram normalizados para a espessura de cada filme HOI, de acordo com a **Equação 9**. Através dos valores de transmitância, é possível averiguar a transparência dos materiais sintetizados.

$$T_{\text{normalizada}} = \frac{T_{\text{obtido}}}{(E_{\text{filme dopado}} / E_{\text{matriz A(170)}})} \quad (\text{Equação 9})$$

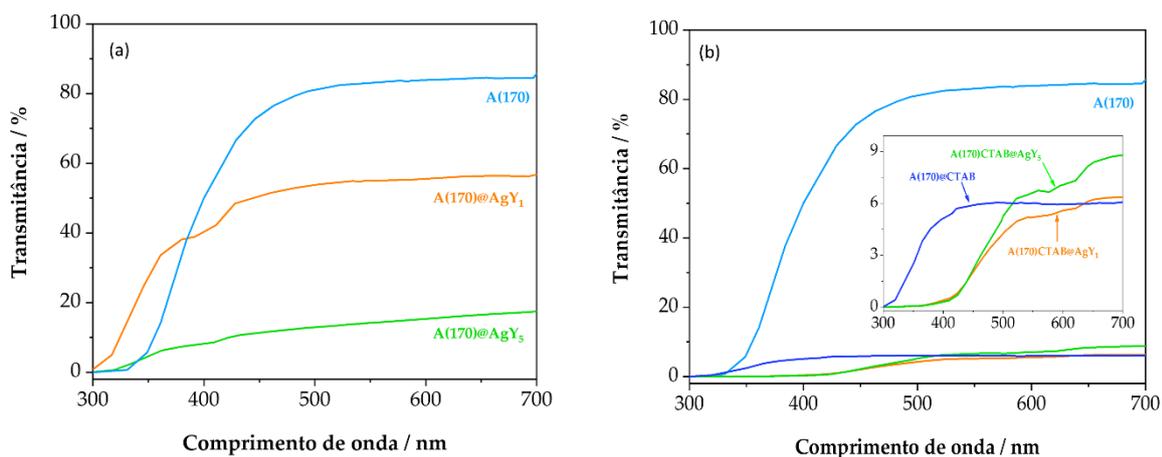


Figura 18. Espectros de transmitância de UV/Vis obtidos para a matriz híbrida e para os HOI dopados com diferentes teores de (a) AgY e (b) após a introdução de CTAB.

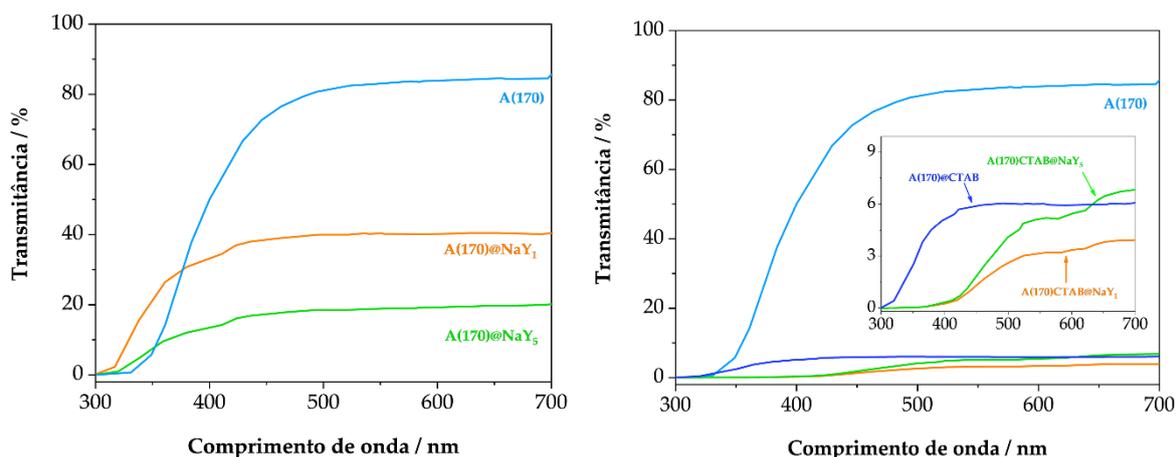


Figura 19. Espectros de transmitância de UV/Vis obtidos para a matriz híbrida e para os HOI dopados com diferentes teores de (a) NaY e (b) após a introdução de CTAB.

De acordo com a análise dos espectros obtidos, a primeira observação mais evidente é relativa ao efeito da dopagem da matriz, uma vez que a introdução de dopantes originou um decréscimo dos valores de transmitância. A matriz HOI apresenta valores de transmitância elevados (superior a 70%), comparativamente às matrizes dopadas. Os filmes dopados com AgY e NaY apresentam um comportamento semelhante relativamente ao efeito da concentração de dopante, uma vez que os materiais A(170)@AgY₁ e A(170)@NaY₁ apresentam valores de transmitância superiores em comparação com os materiais A(170)@AgY₅ e A(170)@NaY₅. Contudo, a adição de CTAB induz o efeito contrário relativamente à transparência dos materiais mencionados. Deste modo, os materiais A(170)CTAB@AgY₅

e A(170)CTAB@NaY₅ apresentam valores de transmitância mais elevados em relação aos materiais A(170)CTAB@AgY₁ e A(170)CTAB@NaY₁, conforme observado a partir dos 550 nm.

Os materiais A(170)@AgY₁ e A(170)@AgY₅ apresentam valores de transmitância inferiores a 60 e 20 %, respectivamente. Por outro lado, os materiais A(170)@NaY₁ e A(170)@NaY₅ apresentam valores de transmitância inferiores a 40 e 20 %, respectivamente. Deste modo, é possível verificar que os materiais HOI dopados com AgY evidenciam maior transparência comparativamente aos materiais dopados com NaY.

É de salientar que os valores de transmitância são influenciados pelo tamanho das partículas, uma vez que afetam significativamente a transmissão de luz. A introdução de CTAB nos materiais HOI sintetizados provocou o decréscimo mais significativo nos valores da transmitância, uma vez que a presença de surfactantes, nomeadamente o CTAB, em matrizes HOI promove a formação de poros na rede híbrida. Neste sentido, devido ao comportamento observado nos espectros de UV/Vis suspeita-se que a dopagem das matrizes híbridas com o CTAB suscitou a formação de poros na estrutura das matrizes HOI. Deste modo, a porosidade das matrizes híbridas provocou uma dispersão da luz e, conseqüentemente, originou um aumento da opacidade dos filmes HOI, dado que os materiais dopados com CTAB apresentam valores de transmitância inferiores a 10%. Além disso, é de salientar que os valores de transmitância da matriz (T ≈ 70%) diminuíram de forma significativa após a introdução do CTAB, conforme indicado através do filme A(170)@CTAB (T ≈ 5%).

Contudo, o teor de zeólitos no interior das matrizes híbridas também influencia negativamente os valores de transmitância dos materiais HOI. Deste modo, entre os filmes dopados, os filmes dopados com o menor teor de dopante (1% em peso) apresentam os maiores valores de transmitância, conforme observado nas **Figuras 18 (a) e 19 (a)**. Nas matrizes HOI com os dois dopantes (*vide Figuras 18 (a) e 19 (b)*) os valores de transmitância são superiores quando a quantidade de zeólito também é superior. Assim, os filmes A(170)CTAB@AgY₅, A(170)CTAB@NaY₅ e A(170)CTAB@AgY₁, A(170)CTAB@NaY₁ apresentam valores de transmitância superiores a 5 e 3 %, respectivamente.

4.3. Análise por Espectroscopia de Fotoluminescência

Os materiais HOI apresentam fluorescência intrínseca, conforme reportado na literatura [11]. Na **Figura 20** são apresentados os espectros de emissão de fluorescência da matriz HOI A(170) para diferentes comprimentos de onda de excitação. Estudos fluorimétricos na matriz A(170) evidenciam que o comprimento de onda máximo de emissão desloca-se para comprimentos de onda superiores à medida

que aumenta o comprimento de onda de excitação (**Figura 20**). Além disso, verifica-se de uma maneira geral que os valores de intensidade de fluorescência aumentam com o aumento do comprimento de onda de excitação.

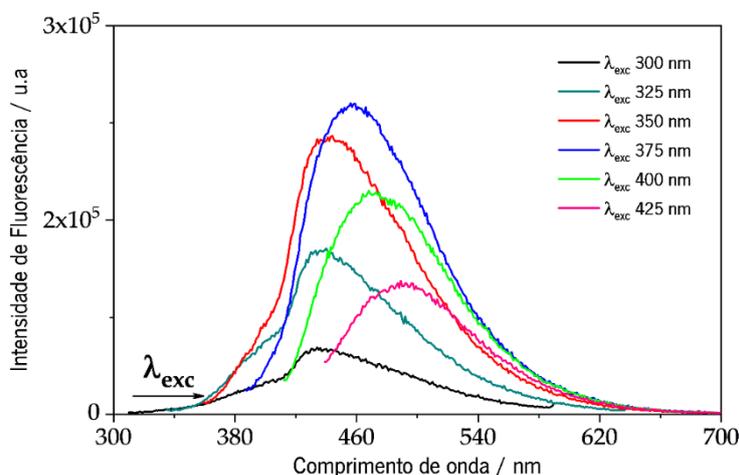


Figura 20. Espetro de emissão de fluorescência da matriz HOI A(170).

As **Figuras 21** e **22** apresentam os espectros de emissão de fluorescência dos filmes HOI sintetizados. Através da observação dos espectros obtidos, de forma geral, verifica-se que associado a um aumento do comprimento de onda de excitação ocorre a deslocação do pico máximo de emissão para comprimentos de onda maiores. O aumento do teor AgY e NaY no interior das matrizes híbridas suscita a diminuição da intensidade de fluorescência, conforme observado. Deste modo, a intensidade de fluorescência decresce nas matrizes dopadas com 1 % e 5 % em peso dos zeólitos, respectivamente. Além disso, a incorporação de CTAB nos materiais HOI também provoca a diminuição da intensidade de fluorescência. Neste sentido, os materiais A(170)CTAB@AgY₅ e A(170)CTAB@NaY₅ apresentam os menores valores de intensidade de fluorescência.

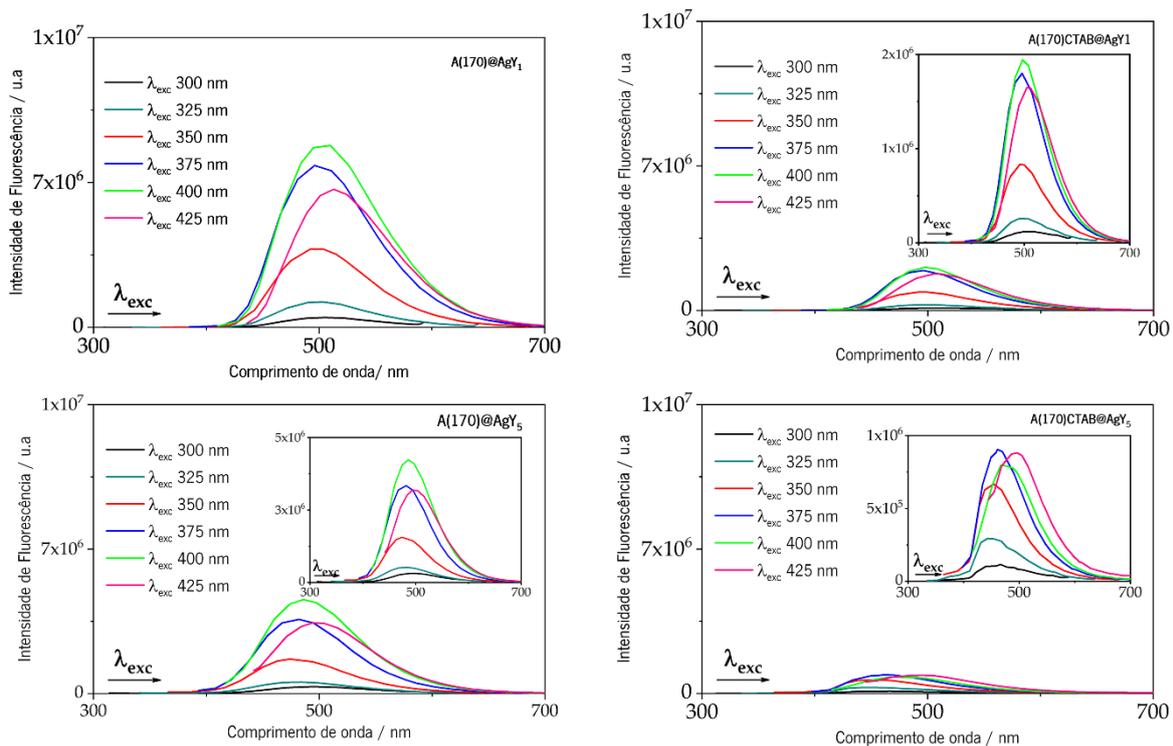


Figura 21. Espectros de emissão de fluorescência para os filmes dopados com diferentes teores de AgY

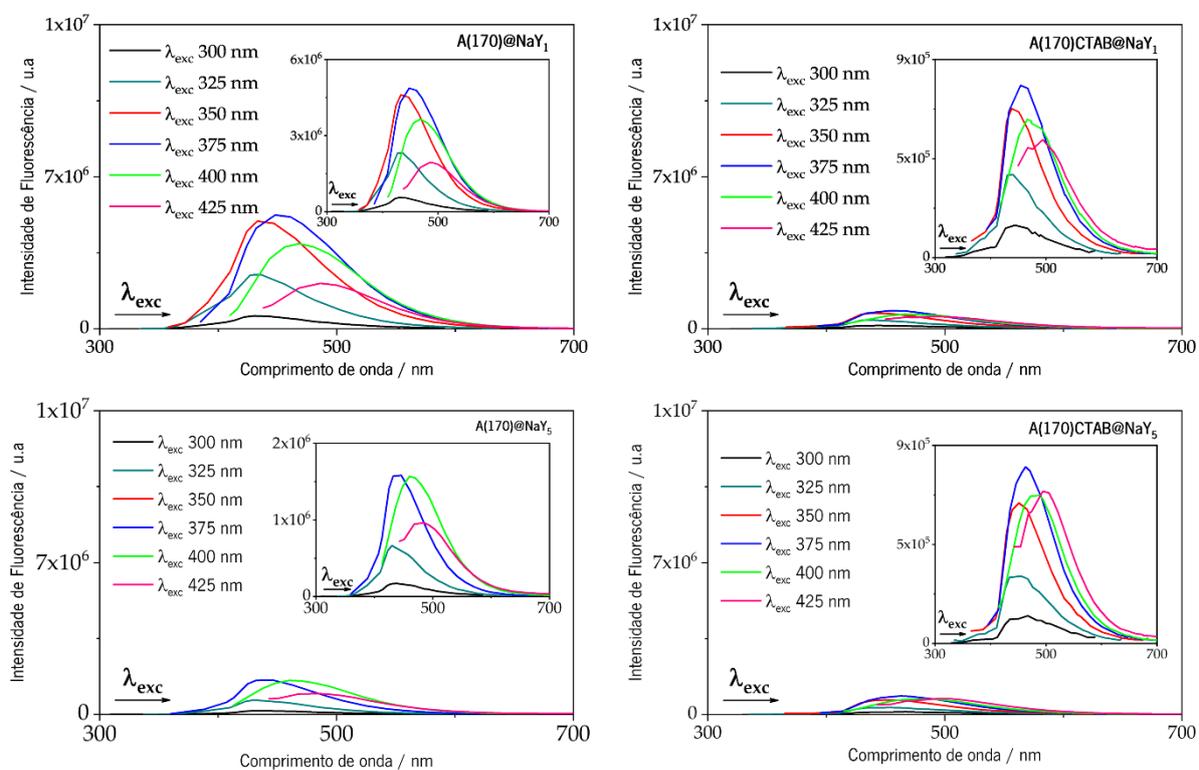


Figura 22. Espectros de emissão de fluorescência para os filmes dopados com diferentes teores de NaY.

É de salientar que a introdução dos zeólitos e do CTAB nas matrizes HOI, nas quantidades utilizadas no presente trabalho, não produziu efeitos que alterem as propriedades fluorimétricas da matriz A(170) (*vide Figura 20*), uma vez que a fluorescência intrínseca da matriz não sofreu alterações. Os materiais HOI apresentam componentes orgânicos e inorgânicos em escala nanométrica, podendo contribuir para uma maior dispersão de luz e, conseqüentemente, suscitar alterações no interior da matriz assim como o alargamento geral dos picos [11,61] em comparação com a matriz A(170).

O deslocamento do pico máximo de emissão não varia de forma significativa com o comprimento de onda de excitação. Além disso, as matrizes híbridas apresentam o seu pico máximo de emissão a comprimentos de onda de excitação diferentes, conforme apresentado na **Tabela 6**.

Tabela 6. Designação, comprimento de onda de excitação e de emissão e intensidade máxima de fluorescência dos materiais HOI sintetizados.

Material HOI	$\lambda_{\text{excitação}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emissão}}$ (nm)	$I_{\text{máxima}}$
A(170)	375	456	2.40×10^6
A(170)@AgY ₁	400	504	8.21×10^6
A(170)@AgY ₅	400	486	4.23×10^6
A(170)@NaY ₁	375	448	4.87×10^6
A(170)@NaY ₅	350	438	2.35×10^6
A(170)CTAB@AgY ₁	400	497	1.94×10^6
A(170)CTAB@AgY ₅	375	466	9.06×10^6
A(170)CTAB@NaY ₁	375	455	7.87×10^6
A(170)CTAB@NaY ₅	375	463	8.02×10^6

Conforme observado na **Tabela 6**, verificam-se ligeiras alterações no pico máximo de emissão dos materiais HOI. Deste modo, os materiais A(170)@NaY₁, A(170)@NaY₅ e A(170)CTAB@NaY₁ apresentam picos de emissão inferiores relativamente à matriz A(170), evidenciando-se um desvio hipsocrômico. Por outro lado, os restantes materiais HOI apresentam picos de emissão superiores em comparação com a matriz A(170), considerando-se um desvio batocrômico [31].

Por outro lado, a discrepância dos valores de intensidade máxima é considerável. De forma geral, verifica-se a existência de um desvio hiperocrômico, uma vez que se observa o aumento da intensidade de fluorescência em relação à matriz A(170). Os materiais A(170)@NaY₅, A(170)CTAB@NaY₁ e A(170)CTAB@NaY₅ apresentam valores de intensidade de fluorescência inferiores à matriz híbrida, evidenciando-se um desvio hipocrômico [31].

4.4. Análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os materiais HOI sintetizados foram caracterizados por FTIR de modo a verificar a incorporação dos dopantes e o seu efeito nas propriedades estruturais dos materiais HOI. As Figuras 23, 24, 25, 26, 27 e 28 apresentam os espectros de FTIR-ATR para os materiais HOI.

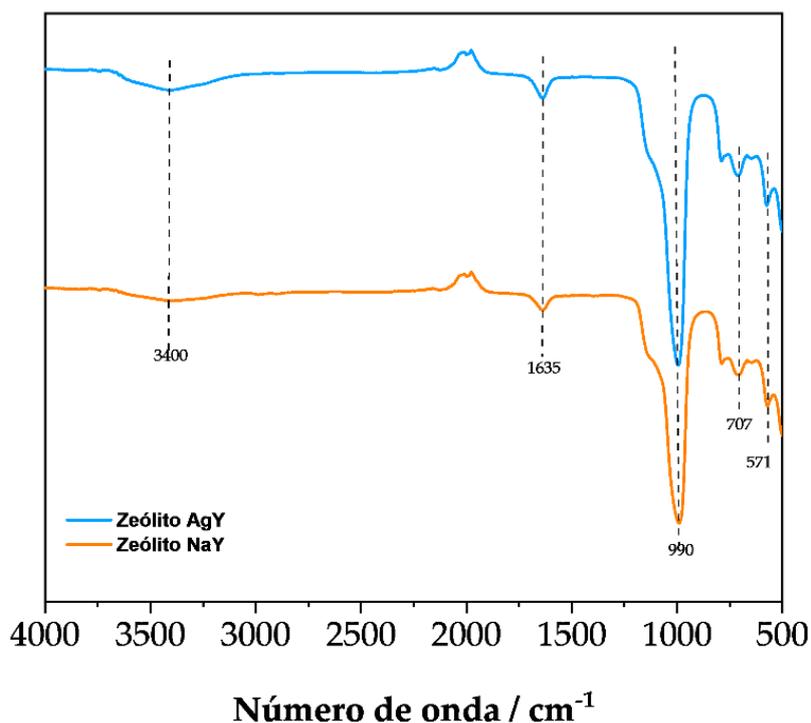


Figura 23. Espectro de FTIR-ATR dos zeólitos AgY e NaY.

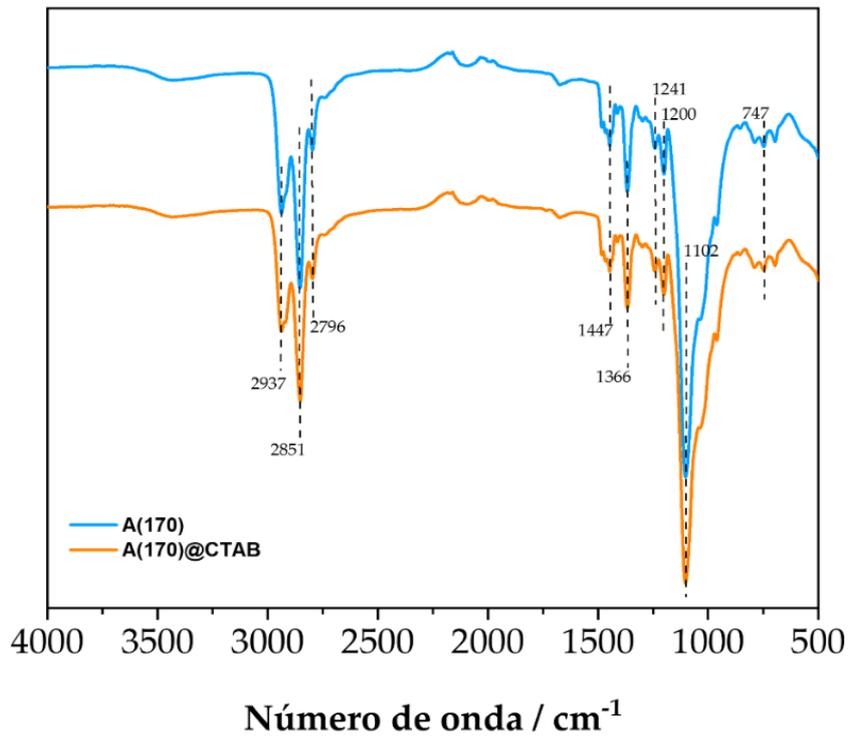


Figura 24. Espectro de FTIR–ATR da matriz A(170) e da matriz dopada com CTAB.

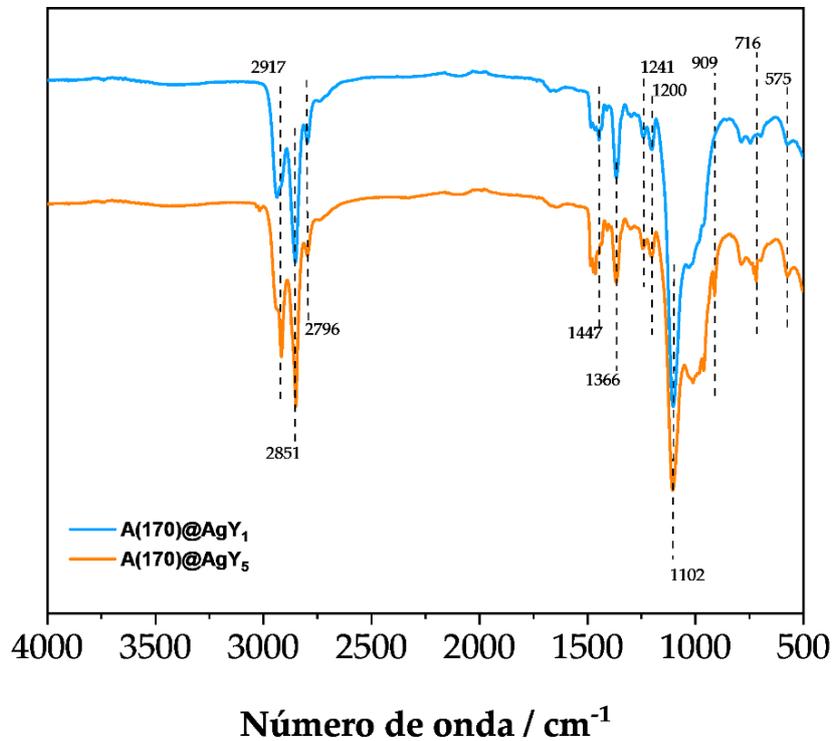


Figura 25. Espectro FTIR–ATR dos materiais dopados com AgY.

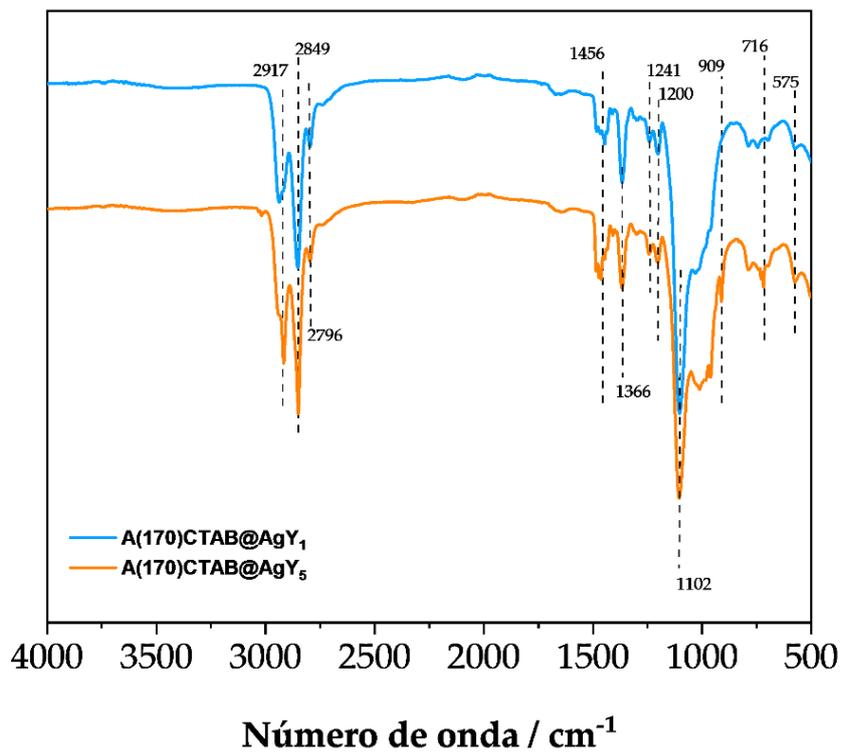


Figura 26. Espectro FTIR-ATR dos materiais dopados com CTAB e AgY.

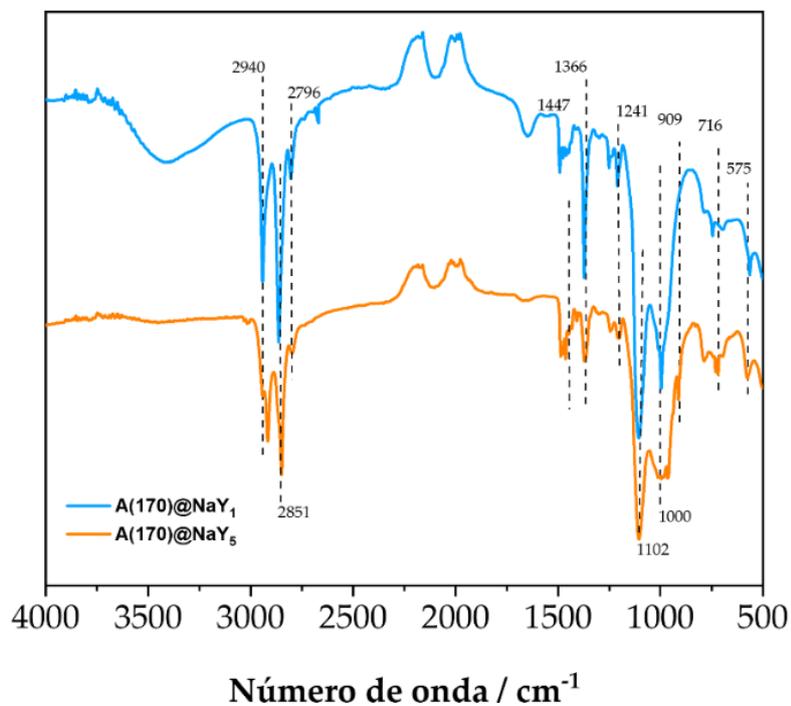


Figura 27. Espectros de FTIR-ATR dos materiais dopados com NaY.

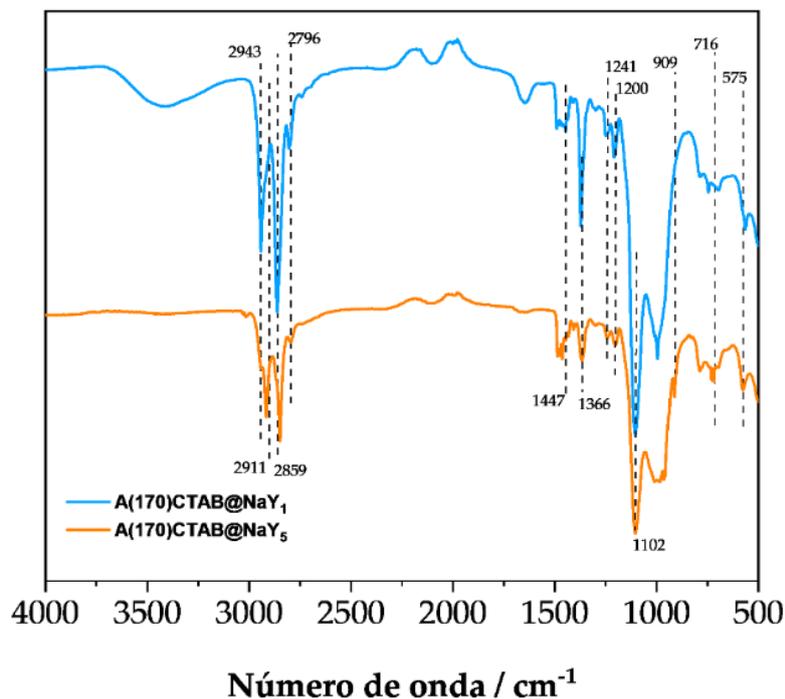


Figura 28. Espectros de FTIR-ATR dos materiais dopados com CTAB e AgY.

Conforme observado nas **Figuras 23 a 28**, a matriz não sofreu nenhuma alteração, uma vez que é possível identificar a cadeia carbonada do precursor orgânico (1447–1366 cm⁻¹) [176]. Contudo, o pico do grupo epóxi presente nos espectros (3050 cm⁻¹) desapareceu, devido à reação que ocorreu entre o grupo epóxi e o grupo amina do silano [25]. O que está de acordo com o reportado na literatura [6,31,177]. A 1647 cm⁻¹ encontra-se a vibração característica da ligação C-NH-C que corresponde à ligação aminoálcool que é estabelecida entre os precursores orgânico e inorgânico [25].

As bandas entre 699-900 cm⁻¹ correspondem à presença dos zeólitos AgY e NaY, conforme observado na **Figura 23** [178–180]. Além disso, a banda em 3400 cm⁻¹ é característica do grupo -OH, podendo estar evidenciada pelas moléculas de água que possam estar aprisionadas na matriz híbrida [25,31,176].

As análises de FTIR-ATR evidenciam que a dopagem dos materiais HOI com AgY e NaY induziu pequenos desvios nos picos dos materiais HOI. Deste modo, os resultados demonstram que a incorporação dos dopantes não provocou alterações na estrutura dos materiais HOI.

4.5. Análise por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A caracterização dos materiais por EIE tem sido amplamente reportada, uma vez que permite avaliar as propriedades dielétricas dos materiais HOI. Os diagramas de *Nyquist* apresentam a resposta capacitiva numa ampla faixa de frequências, destacando-se a das altas frequências dado que permitem avaliar as propriedades dielétricas do material e averiguar o seu potencial para aplicação em estruturas de betão [181].

Os valores de impedância eletroquímica foram determinados através da **Equação 10**, nos quais Q (capacidade da interface) e α não dependem da frequência [182,183].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{[Q(j\omega)^\alpha]} \quad \text{(Equação 10)}$$

Quando $\alpha=1$, o sistema assume as condições ideais. Contudo, quando $\alpha \neq 1$, o sistema apresenta um comportamento que está associado à heterogeneidade da superfície.

Os valores de impedância para um CEE são determinados através da **Equação 11**, dado que é aplicado um circuito paralelo resistivo-capacitivo e um CPE, em substituição de um condensador ideal ($\alpha=1$). É de destacar que o parâmetro $R_{amostra}$ corresponde à resistência em paralelo com o CPE [183].

$$Z_{CPE} = \frac{R_{amostra}}{[1+(j\omega)^\alpha QR_{amostra}]} \quad \text{(Equação 11)}$$

Em condições ideais, a capacidade da interface (Q) é igual à capacitância interfacial (C_{eff}). Contudo, em sistemas com desvios, o valor da capacitância interfacial é estimado através da **Equação 12** [183,184].

$$C_{eff} = [QR_{amostra}^{(1-\alpha)}]^\frac{1}{\alpha} \quad \text{(Equação 12)}$$

Para cada material HOI sol-gel foram efetuadas três medições. Os valores de resistência da amostra ($R_{amostra}$), capacitância interfacial (C_{eff}), desvio à idealidade (α) foram obtidos através da resposta da EIE e do ajuste dos dados correspondentes dos CEE. Por outro lado, os valores da resistência (R), capacitância (C), condutividade (σ) e permitividade (ϵ_r) foram determinados através das **Equações 13, 14, 15 e 16** respetivamente [11,181,185].

$$R = R_{amostra} \times A_{disco\ Au} \quad \text{(Equação 13)}$$

$$C = \frac{C_{eff}}{A_{disco\ Au}} \quad \text{(Equação 14)}$$

$$\sigma = \frac{I_{amostra}}{A_{disco\ Au} R_{amostra}} \quad \text{(Equação 15)}$$

$$\epsilon_r = \frac{C_{eff} \times I_{amostra}}{\epsilon_0 \times A_{disco\ Au}} \quad \text{(Equação 16)}$$

Sendo $A_{disco\ Au}$ a área dos elétrodos de ouro (cm^2), $I_{amostra}$ a espessura dos filmes de HOI (cm) e ϵ_0 a permitividade no vácuo ($nF\ cm^{-1}$).

As **Figuras 29 a 31** apresentam os diagramas de *Nyquist* obtidos para os materiais HOI sintetizados. Os resultados experimentais e os de ajuste são representados por quadrados vermelhos e uma linha contínua verde, respetivamente. Os diagramas de *Nyquist* não apresentam um semicírculo perfeito, portanto a análise de todas as respostas de impedância foi analisada com base num circuito elétrico equivalente (CEE), no qual os elementos de fase constante (CPE) foram utilizados no lugar de capacitância pura. Os CEE aplicados aos diagramas de *Nyquist* obtidos para cada material HOI encontram-se representados nos respetivos gráficos.

De acordo com a observação dos diagramas de *Nyquist*, a amplitude e o diâmetro dos semicírculos alteram-se para cada material HOI. Nas frequências mais altas, todos os diagramas de *Nyquist* intercetam o eixo dos x. As respetivas alterações são induzidas pela incorporação de dopantes no interior da matriz híbrida, uma vez que provocam alterações nas propriedades dielétricas da matriz HOI (*i.e.*, resistividade e capacitância). Os dados obtidos nas frequências mais baixas sugerem outro processo eletroquímico associado à interface Au|filme HOI, conforme reportado na literatura [6,11,186] e por essa razão o respetivo processo não será abordado no âmbito do presente estudo.

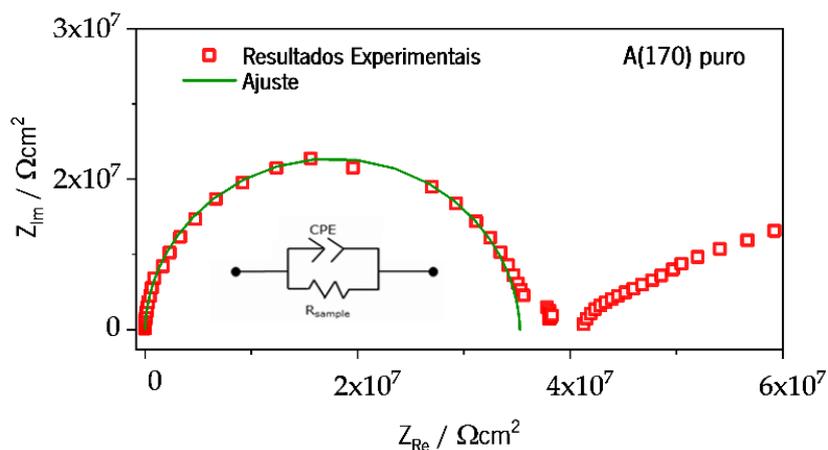


Figura 29. Diagrama de Nyquist do material HOI puro.

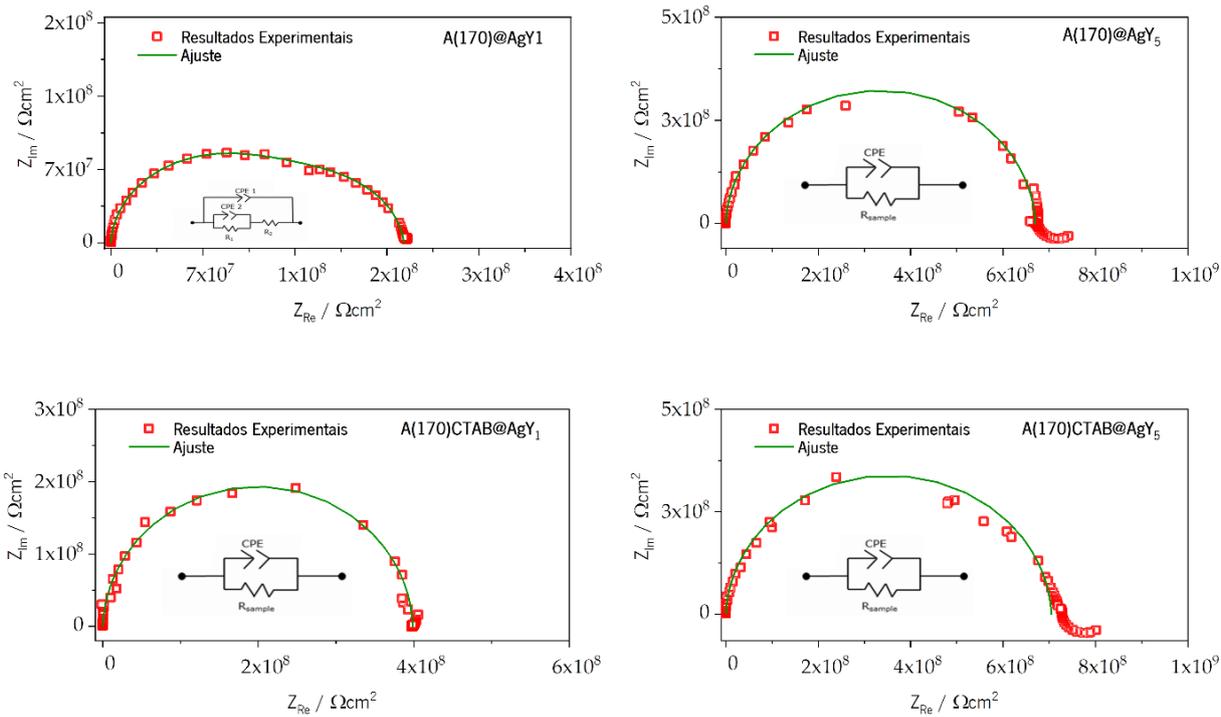


Figura 30. Diagramas de Nyquist obtidos para os materiais HOI dopados com AgY.

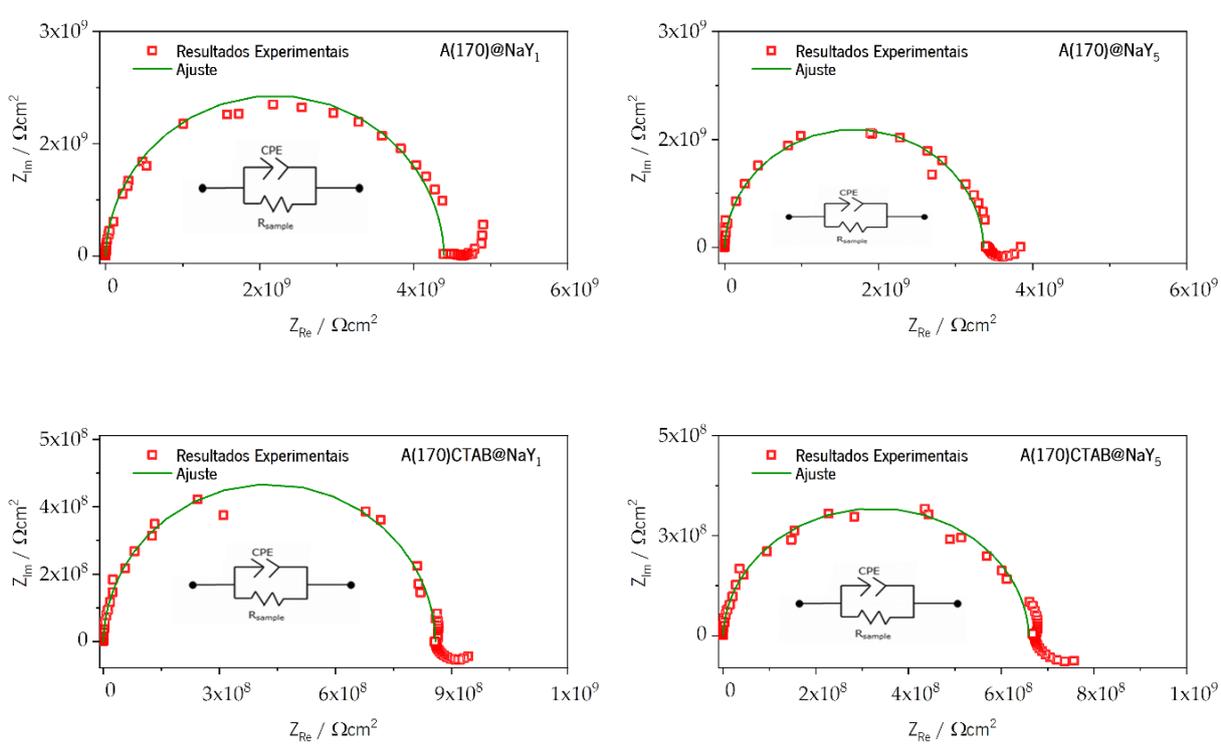


Figura 31. Diagramas de Nyquist obtidos para os materiais HOI dopados com NaY.

Tabela 7. Resultado do ajuste dos dados de EIE das amostras de filmes HOI, com uma resistência.

Material HOI sol-gel	$R_{amostra} / \Omega \text{ cm}^2$	CPE (Q)/ $S \Omega^{-1} \text{ cm}^2$	α
A(170)[11]	3.37×10^7	4.76×10^{-12}	9.8×10^{-1}
A(170)@AgY ₅	5.26×10^8	1.02×10^{-12}	9.76×10^{-1}
A(170)@NaY ₁	3.45×10^9	1.10×10^{-11}	9.83×10^{-1}
A(170)@NaY ₅	2.64×10^9	1.00×10^{-12}	9.84×10^{-1}
A(170)CTAB@AgY ₁	3.13×10^8	2.01×10^{-11}	9.80×10^{-1}
A(170)CTAB@AgY ₅	5.53×10^8	8.57×10^{-12}	9.74×10^{-1}
A(170)CTAB@NaY ₁	6.74×10^8	2.84×10^{-11}	9.87×10^{-1}
A(170)CTAB@NaY ₅	2.64×10^9	1.55×10^{-11}	9.78×10^{-1}

Tabela 8. Resultado do ajuste dos dados de EIE do filme A(170)@AgY₁, com duas constantes de tempo.

Material HOI sol-gel	CPE ₁ (Q) / $S^\alpha \Omega^{-1} \text{ cm}^2$	α_1	$R_1 / \Omega \text{ cm}^2$	CPE ₂ (Q) / $S^\alpha \Omega^{-1} \text{ cm}^2$	$R_2 / \Omega \text{ cm}^2$	α_2
A(170)@AgY ₁	7.03×10^{-12}	9.72×10^{-1}	1.59×10^8	1.30×10^{-10}	6.44×10^7	9.06×10^{-1}

Tabela 9. Propriedades elétricas dos materiais HOI dopados.

Material HOI sol-gel	$\log R / \Omega \text{ cm}^2$	C/nF cm^2	ϵ_r
A(170)@AgY ₅	9.59	0.007	11.49
A(170)@NaY ₁	10.56	0.009	9.310
A(170)@NaY ₅	10.38	0.009	11.31
A(170)CTAB@AgY ₁	9.40	0.005	7.760
A(170)CTAB@AgY ₅	9.18	0.008	17.81
A(170)CTAB@NaY ₁	9.49	0.005	13.14
A(170)CTAB@NaY ₅	10.26	0.008	12.91

As amostras dos filmes HOI sintetizados apresentam valores de resistência compreendidos entre 10^8 e $10^9 \Omega \text{ cm}^2$ (Tabelas 7 e 8). A Tabela 9 apresenta as propriedades elétricas ($\log R$, ϵ e ϵ_r) dos materiais HOI sintetizados. De acordo com os resultados obtidos, os materiais HOI sintetizados apresentam propriedades dielétricas adequadas a ambientes alcalinos, uma vez que as resistências correspondem a valores superiores ao reportado como limite para esse ambiente ($10^7 \Omega \text{ cm}^2$ [59,185]). O filme HOI A(170)@NaY₁ é aquele que apresenta maior valor de resistência, seguido do A(170)CTAB@AgY₅. A dopagem da matriz A(170) parece não alterar, de forma significativa, os valores da resistência dos materiais HOI. A resistência das amostras dopadas com o surfactante CTAB apresenta valores na ordem de grandeza dos $10^8 \Omega \text{ cm}^2$. Além disso, verifica-se que o aumento do teor de zeólito no interior da matriz promove a diminuição dos valores de resistência.

4.6. Análise Termogravimétrica

No processo de degradação dos materiais HOI ocorre a despolimerização do precursor orgânico (Jeffamine THF-170®) e a condensação residual dos grupos Si-OH [6,25,187].

A Figura 32 apresenta os termogramas de TGA/DTGA obtidos para os materiais HOI sintetizados, sendo evidente que os processos de degradação ocorreram na região entre os 375–480 °C. Os dados obtidos estão de acordo com a literatura, uma vez que os maiores processos de degradação dos materiais HOI ocorrem na região dos 350–500 °C [25,187,188]

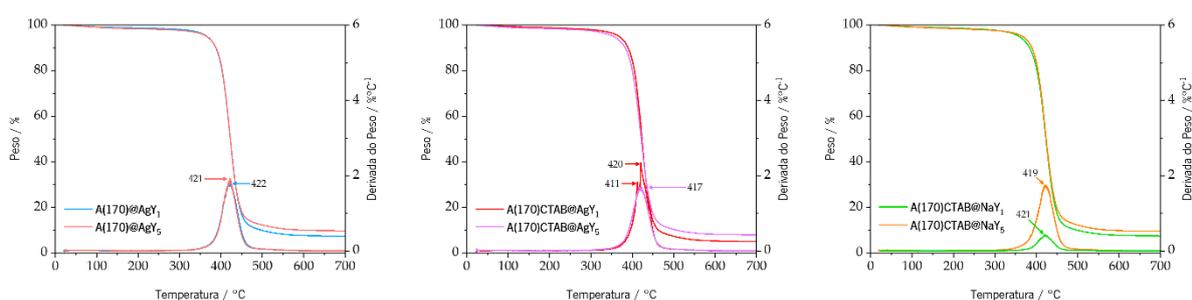


Figura 32. Termogramas obtidos para os materiais HOI sintetizados.

A Tabela 10 apresenta a temperatura de perda de 5% do peso (T_5), a temperatura de perda máxima de massa ($T_{\text{máxima}}$) e o rendimento. De acordo com a análise dos dados obtidos, os valores de T_5 e $T_{\text{máxima}}$ não variam de forma significativa. Além disso, é de salientar que os materiais A(170)@AgY₅ e A(170)CTAB@NaY₅ apresentam a maior percentagem de massa residual.

Os materiais HOI sintetizados apresentam uma elevada estabilidade térmica, a qual não é afetada pela presença de dopantes, demonstrando assim que estes materiais híbridos são adequados para aplicações em estruturas de betão [187,189] uma vez que os valores máximos alcançados durante o processo de cura do betão atingem tipicamente temperaturas na ordem dos 70 °C [190].

Tabela 10. Valores de T_5 , $T_{máxima}$ e massa residual para os materiais HOI.

Material HOI	T_5 (°C)	$T_{máxima}$ (°C)	massa residual (%)
A(170)@AgY ₁	366	422	7.22
A(170)@AgY ₅	369	421	9.65
A(170)CTAB@AgY ₁	368	420	4.94
A(170)CTAB@AgY ₅	366	417	7.86
A(170)CTAB@NaY ₁	358	421	7.34
A(170)CTAB@NaY ₅	365	419	9.46

4.7. Análise da Microscopia Eletrónica de Varrimento

As análises de MEV/EDX permitem avaliar a morfologia da superfície dos materiais HOI sintetizados e quantificar os elementos presentes na superfície. É de salientar que a porosidade dos materiais HOI pode ser relevante no seu desempenho como sensor, uma vez que o aumento da porosidade promove o aumento da área de contacto entre o sensor e o meio em análise. Desde modo, torna-se importante perceber se os materiais sintetizados são porosos e encontrar alternativas para promover essa porosidade. Deste modo, o material A(170)CTAB@AgY₅ foi submetido a dois tipos de pré-tratamentos. Um disco do material A(170)CTAB@AgY₅ foi colocado numa solução de etanol com agitação a 300 rpm, durante 24 h (temperatura ambiente). De seguida, foi colocado na estufa a 80 °C durante 4 h. Além disso, outro disco do material A(170)CTAB@AgY₅ apenas foi submetido à última etapa mencionada. O pré-tratamento a que os filmes de xerogel foram submetidos visa a remoção do CTAB, de modo a aumentar a porosidade das matrizes híbridas [174,191,192].

As **Figuras 33** e **34** apresentam imagens de MEV relativas à superfície e em secção das matrizes após todo o processo.

EDS	Wt %	σ
C	59.1	1.0
O	29.7	1.0
Si	5.6	0.3
Al	3.0	0.2
Na	1.6	0.2
Ag	0.8	0.5

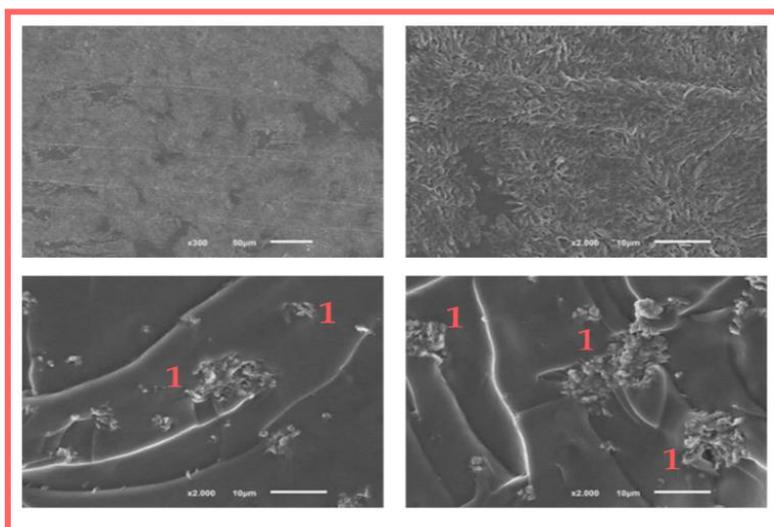
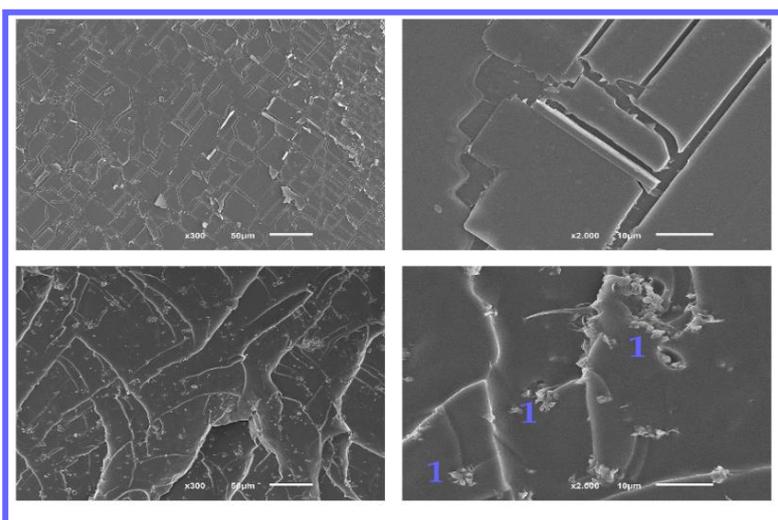


Figura 33. Análise MEV/EDX do filme A(170)CTAB@AgY₅.



EDS	Wt %	σ
C	71.5	0.9
O	25.8	0.9
Si	2.3	0.2
Al	0.5	0.1
Ag	0.0	0.0

Figura 34. Análise MEV/EDX do filme A(170)CTAB@AgY₅ após o processo de pré-tratamento.

A Figura 33 apresenta os resultados obtidos para o material A(170)CTAB@AgY₅, sendo submetido apenas à última etapa do pré-tratamento. Deste modo, o material HOI foi colocado na estufa a 80 °C durante 4 h. De acordo com a análise dos resultados, é possível observar que a superfície do material HOI está completamente fissurada. Além disso, o zeólito AgY (Figura 33 (1)) é visível na superfície e nas imagens de seção transversal, confirmando a sua imobilização nas matrizes HOI. Contudo, a presença da prata não foi detetada na análise de EDX, o que sugere que esta esteja dispersa na rede híbrida ou em locais inacessíveis à superfície.

A **Figura 34** apresenta os resultados obtidos para o A(170)CTAB@AgY₅ após todo o processo de pré-tratamento realizado (colocação do material HOI numa solução de etanol e posterior colocação na estufa). É possível observar que a superfície do híbrido é homogênea. O zeólito AgY (**Figura 34 (1)**) é visível na superfície do híbrido assim como na seção transversal, o que permite indicar que a imobilização nas matrizes HOI foi bem-sucedida. Além disso, a colocação do filme numa solução em etanol parece ter contribuído para a formação de aglomerados de zeólitos, uma vez que é detetada a presença da prata. A análise por microscopia foi inconclusiva relativamente ao efeito poroso que a presença ou ausência de CTAB provoca na matriz HOI.

Rassouli *et al.*, reportaram um estudo que visa a função das nanopartículas do zeólito NaX (dopadas com Zn²⁺ e inibidores de mercaptobenzimidazole) na proteção contra a corrosão de um revestimento híbrido sol-gel no betão [193]. De acordo com a análise morfológica, o efeito de NaX na morfologia e na espessura dos revestimentos híbridos não foi significativo [193]. Num outro estudo reportado Dias *et al.*, os filmes sol-gel foram dopados com micropartículas do zeólito NaX, de modo a funcionar como um reservatório que permite o armazenamento de inibidores de corrosão [194]. Deste modo, verificou-se que os revestimentos sol-gel não sofreram modificações, o que sugere que as micropartículas do zeólitos NaX não interferem na estrutura dos revestimentos. Os estudos mencionados anteriormente corroboram que a imobilização dos dopantes na matriz híbrida foi bem-sucedida.

4.7. Isotérmicas de Adsorção de Azoto

De modo a complementar a informação obtida por microscopia relativamente à porosidade das amostras, os HOIs foram analisados recorrendo a isotérmica de adsorção. De acordo com a **Tabela 11**, verifica-se que a área específica (S_{BET}) das matrizes HOI sol-gel é extremamente pequena, estando no limite do erro do equipamento da análise. Isto sugere que o material híbrido bloqueia as partículas de zeólito presentes, uma vez que estes apresentam teoricamente áreas superficiais importantes.

Tabela 11. Propriedades texturais dos zeólitos NaY e AgY e das amostras dopadas.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g) $P/P_0=0,99$
A(170)@AgY1	< 5	0,0886.
A(170)@AgY5	< 5	0,0864
A(170)CTAB@AgY1	< 5	0,0007
A(170)CTAB@AgY5	< 5	0,0027
A(170)CTAB@NaY1	< 5	0,0237
A(170)CTAB@NaY5	< 5	0,0025
AgY	787	0,2200
NaY	907	0,3300

Área de superfície específica calculada a partir da equação BET [195].

Os resultados sugerem que nas matrizes híbridas A(170)CTAB@NaY₁ e A(170)CTAB@NaY₅ o aumento do teor do zeólito NaY afeta o V_{Total} , uma vez que se verifica uma diminuição significativa. Por outro lado, nas matrizes A(170)CTAB@AgY₁ e A(170)CTAB@AgY₅ o aumento do teor do zeólito AgY favorece o aumento do V_{Total} . Nas matrizes A(170)@AgY₁ e A(170)@AgY₅ o aumento do teor de zeólito não afeta o V_{Total} , uma vez que apresenta um valor constante. De acordo com os valores reportados na literatura, os materiais obtidos pelo método sol-gel, apresentam A_{BET} compreendida entre 2.2 a 677.6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [196]. Contudo, os dados não são concordantes com os resultados obtidos para os materiais sintetizado, uma vez que são bastante inferiores. De modo a avaliar o potencial dos materiais HOI sintetizados para o desenvolvimento de sensores com capacidade para detetar iões Cl^- , procedeu-se a estudos através da cromatografia iónica.

4.8. Cromatografia Iônica

Os filmes HOI foram colocados em soluções de NaCl [25 ppb] durante 10 semanas, com agitação constante (300 rpm) e à temperatura ambiente.

A cada semana foram retiradas alíquotas (1 mL) e foram analisadas através da cromatografia iônica. As análises focam o potencial dos zeólitos AgY e NaY capturarem os íons Cl⁻ presentes na solução de NaCl.

A **Figura 35** evidencia a variação da concentração relativa de Cl⁻ nas soluções com os filmes A(170), A(170)@AgY₁ e A(170)@AgY₅.

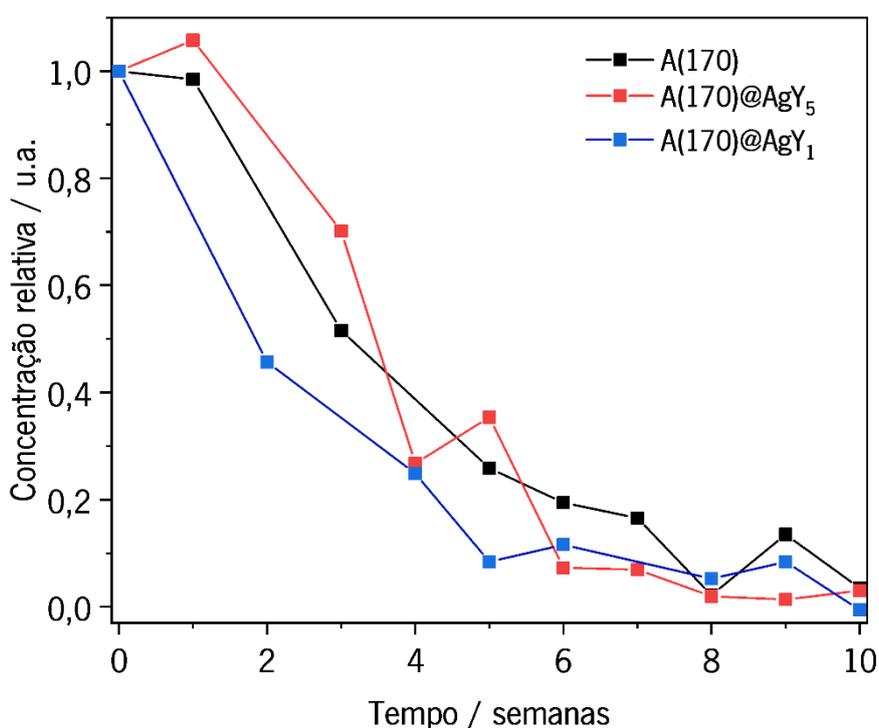


Figura 35. Variação da concentração relativa de Cl⁻ na solução com os filmes híbridos ao longo das semanas.

Conforme observado na **Figura 35**, verifica-se que ocorre uma variação decrescente da concentração de Cl⁻ ao longo de tempo. É de salientar que a matriz também apresenta uma capacidade para capturar os íons Cl⁻, uma vez que também se verifica uma diminuição de Cl⁻ da solução de NaCl. A análise de alíquotas da solução de NaCl com o filme A(170)@NaY₅ não deu resultados coerentes, uma vez que a variação da concentração relativa de Cl⁻ não seguiu um comportamento sistemático.

Os filmes A(170)CTAB@AgY₁, A(170)CTAB@AgY₅ e A(170)CTAB@NaY₅ foram submetidos a um pré-tratamento com foco na remoção do CTAB e consequente aumento e/ou formação da porosidade. Contudo, as análises não serão apresentadas, uma vez que os resultados não foram conclusivos. Os problemas observados nas análises por cromatografia iónica poderão ter ocorrido devido a possíveis contaminações e deterioração das soluções, a possíveis erros na preparação das amostras assim como a problemas do equipamento (*i.e.*, não-linearidade).

4.9. Avaliação preliminar dos HOI em Contacto com a Pasta de Cimento

O objetivo do presente trabalho consiste no desenvolvimento e no estudo de materiais com características que possibilitassem a sua utilização no interior de estruturas de betão. De modo a avaliar a estabilidade no respetivo meio, os materiais HOI sintetizados foram colocados em contacto com as pastas de cimento durante 7, 14 e 28 dias.

A **Figura 36** apresenta a variação da espessura dos materiais HOI com o decorrer dos dias.

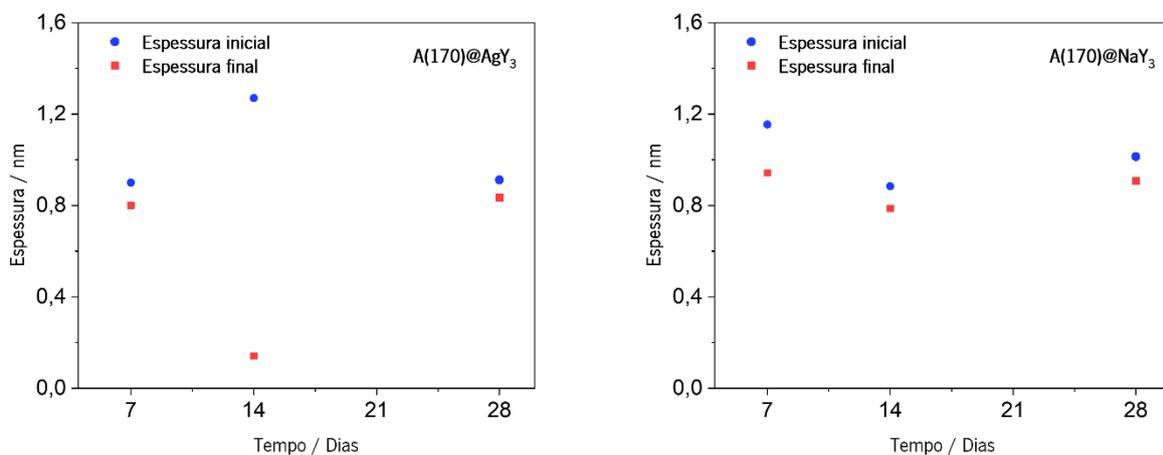


Figura 36. Variação da espessura dos filmes A(170)@AgY₃ e A(170)@NaY₃ em contacto com as argamassas.

A avaliação preliminar dos materiais HOI em contacto com as pastas de cimento realizou-se com os materiais dopados com 3% do peso de AgY e NaY. É de salientar que não foram observadas deformações ou fissurações nos materiais HOI após a imersão nas pastas de cimento. Conforme observado na **Figura 36**, verifica-se a diminuição da espessura dos filmes HOI ao longo dos dias. A espessura dos materiais HOI corresponde a um indicador fundamental uma vez que permite identificar se o processo de

degradação em ambiente alcalino ocorreu. É de salientar que após 14 dias, o filme A(170)@AgY₃ evidencia um decréscimo significativo da espessura. Os resultados preliminares sugerem a realização de mais estudos (*i.e.*, EIE) de modo a avaliar a resistência e a capacitância dos materiais HOI antes e após o contacto com as pastas de cimento. Deste modo, é possível quantificar o impacto da degradação em ambiente alcalino.

Capítulo 5: Considerações Finais

A pesquisa bibliográfica efetuada para a elaboração do presente estudo evidencia que o desenvolvimento de sensores baseados em sistemas de fibra ótica para a detecção de espécies agressivas (*i.e.*, íões Na^+ , K^+ e Cl^-) ainda se encontra numa fase muito embrionária. Os SFO baseados em materiais HOI que permitam monitorizar os íões Cl^- em estruturas de betão foram reportados por alguns autores [197,198]. Contudo, os SFO que visam a monitorização de íões de Na^+ e K^+ em ambientes alcalinos não foram reportados até ao momento.

O trabalho experimental desenvolvido permitiu distinguir o método sol-gel dado que é simples, versátil e de fácil execução pois permite a obtenção de materiais HOI com propriedades de interesse em diversas áreas de aplicação. Deste modo, a síntese dos materiais HOI com os precursores orgânicos e inorgânicos (Jeffamine THF-170® e GPTMS, respetivamente) e a incorporação de AgY e NaY parece não ter afetado a estrutura química da matriz híbrida.

A matriz híbrida A(170) apresenta elevados valores de transmitância (80%). Contudo, a incorporação de AgY, NaY e CTAB provocou efeitos significativos nos valores de transmitâncias dos materiais HOI, uma vez que apresentam valores inferiores comparativamente à matriz. Por outro lado, o aumento do teor de zeólito induz a diminuição dos valores de transmitância.

A matriz híbrida A(170) apresenta fluorescência intrínseca, conforme reportado na literatura [11]. Deste modo, a incorporação de agentes dopantes apenas suscitou pequenos desvios no comprimento de onda de pico máximo de emissão.

De acordo com as análises térmicas, os materiais HOI sintetizados podem ser aplicados em estruturas de betão, uma vez que apresentam elevadas temperaturas de degradação. Além disso, os materiais HOI também apresentam propriedades dielétricas adequadas a ambientes alcalinos. A dopagem com os zeólitos parece não alterar de forma significativa os valores de resistências dos materiais.

Os materiais dopados com AgY apresentam capacidade de capturar os íões Cl^- de soluções, conforme observado através dos resultados de cromatografia iónica. Contudo, o estudo aprofundado de todo o processo de permuta catiónica assim como a possibilidade de quantificar o teor de íões Cl^- é necessário de forma a permitir uma análise rigorosa do comportamento dos materiais.

Os materiais HOI sintetizados apresentam propriedades promissoras para o desenvolvimento de sensores que visam a detecção de íons Cl⁻. É de salientar que, por falta de tempo e limitações laboratoriais, o estudo com dopantes HY e USY não prosseguiu. Além disso, é de salientar a necessidade de estudos e a realização de testes mais aprofundados sobre as características dos materiais HOI (*i.e.*, microscopia de força atômica e difração de raios-X). Por outro lado, seria crucial testar os materiais sintetizados em fibra ótica de modo a compreender o tipo de comportamento dos materiais nas condições reais. Todavia, os resultados obtidos permitem concluir que os materiais HOI sintetizados apresentam propriedades promissoras para o desenvolvimento de sensores com capacidade para a detecção de íons Cl⁻ em ambientes alcalinos.

Capítulo 6: Referências Bibliográficas

1. Suzana, A.F.; Ferreira, E.A.; Benedetti, A.V.; Carvalho, H.W.P.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H. Corrosion Protection of Chromium-Coated Steel by Hybrid Sol-Gel Coatings. *Surf. Coat. Technol.* **2016**, *299*, 71–80, doi:10.1016/j.surfcoat.2016.04.075.
2. Figueira, R.B.; Fontinha, I.R.; Silva, C.J.R.; Pereira, E.V. Hybrid Sol-Gel Coatings: Smart and Green Materials for Corrosion Mitigation. *Coatings* **2016**, *6*, 12, doi:10.3390/coatings6010012.
3. Sousa, R.P.C.L.; Figueira, R.B.; Costa, S.P.G.; M Raposo, M.M. Optical Fiber Sensors for Biocide Monitoring: Examples, Transduction Materials, and Prospects. *ACS Sens.* **2020**, *5*, 3678–3709, doi: 10.1021/acssensors.0c01615.
4. B. Figueira, R.; Almeida, J.M. de; Ferreira, B.; Coelho, L.; R. Silva, C.J. Optical Fiber Sensors Based on Sol–Gel Materials: Design, Fabrication and Application in Concrete Structures. *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 7237–7276, doi:10.1039/D1MA00456E.
5. Mujahid, A.; Lieberzeit, P.A.; Dickert, F.L. Chemical Sensors Based on Molecularly Imprinted Sol-Gel Materials. *Materials* **2010**, *3*, 2196–2217, doi:10.3390/ma3042196.
6. 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* **2020**, *12*, 371, doi:10.3390/polym12020371.
7. J. Coelho, P.; R. Silva, C.J.; Sousa, C.; C. Moreira, S.D.F. Fast and Fully Reversible Photochromic Performance of Hybrid Sol–Gel Films Doped with a Fused-Naphthopyran. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5387–5394, doi:10.1039/C3TC31223B.
8. Sousa, C.M.; Polónia, A.; Coelho, P.J. Photochromic Hybrid Materials Doped with Vinylidene-Naphthofurans. *Prog. Org. Coat.* **2018**, *125*, 146–152, doi:10.1016/j.porgcoat.2018.08.033.
9. Wu, L.Y.L.; Zhao, Q.; Huang, H.; Lim, R.J. Sol-Gel Based Photochromic Coating for Solar Responsive Smart Window. *Surf. Coat. Technol.* **2017**, *320*, 601–607, doi:10.1016/j.surfcoat.2016.10.074.
10. Catauro, M.; Ciprioti, S.V. Characterization of Hybrid Materials Prepared by Sol-Gel Method for Biomedical Implementations. A Critical Review. *Materials* **2021**, *14*, 1788, doi:10.3390/ma14071788.
11. 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. *Polymers* **2020**, *12*, 2671, doi:10.3390/polym12112671.

12. Figueira, R.B. Hybrid Sol–Gel Coatings for Corrosion Mitigation: A Critical Review. *Polymers* **2020**, *12*, 689, doi:10.3390/polym12030689.
13. Afify, A.S.; Dadkhah, M.; Tulliani, J.-M. Sol–Gel Synthesis of Iron-Doped Sepiolite as a Novel Humidity-Sensing Material. *Ceramics* **2022**, *5*, 575–592, doi:10.3390/ceramics5030043.
14. Su, H.-Y.; Chen, P.-L.; Lin, C.-S. Sol–Gel Coatings Doped with Organosilane and Cerium to Improve the Properties of Hot-Dip Galvanized Steel. *Corros. Sci.* **2016**, *102*, 63–71, doi:10.1016/j.corsci.2015.09.019.
15. Mahltig, B.; Leisegang, T.; Jakubik, M.; Haufe, H. Hybrid Sol-Gel Materials for Realization of Radiation Protective Coatings—a Review with Emphasis on UV Protective Materials. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2021**, doi:10.1007/s10971-021-05558-2.
16. Pathak, A.K.; Singh, V.K. Fabrication and Characterization of Down-Tapered Optical Fiber PH Sensor Using Sol-Gel Method. *Optik* **2017**, *149*, 288–294, doi:10.1016/j.ijleo.2017.09.051.
17. Hamzaoui, H.E.; Bouzaoui, M.; Capoen, B. Chapter 14 - Sol–Gel Materials for Optical Fibers. In *Sol-Gel Derived Optical and Photonic Materials*; Martucci, A., Santos, L., Estefanía Rojas Hernández, R., Almeida, R., Eds.; Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; Woodhead Publishing, 2020; pp. 315–346 ISBN 978-0-12-818019-8.
18. Joe, H.-E.; Yun, H.; Jo, S.-H.; Jun, M.B.G.; Min, B.-K. A Review on Optical Fiber Sensors for Environmental Monitoring. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.-Green Technol.* **2018**, *5*, 173–191, doi:10.1007/s40684-018-0017-6.
19. Leung, C.K.Y.; Wan, K.T.; Inaudi, D.; Bao, X.; Habel, W.; Zhou, Z.; Ou, J.; Ghandehari, M.; Wu, H.C.; Imai, M. Review: Optical Fiber Sensors for Civil Engineering Applications. *Mater. Struct.* **2015**, *48*, 871–906, doi:10.1617/s11527-013-0201-7.
20. Barrias, A.; Casas, J.R.; Villalba, S. A Review of Distributed Optical Fiber Sensors for Civil Engineering Applications. *Sensors* **2016**, *16*, 748, doi:10.3390/s16050748.
21. Alwis, L.S.M.; Bremer, K.; Roth, B. Fiber Optic Sensors Embedded in Textile-Reinforced Concrete for Smart Structural Health Monitoring: A Review. *Sensors* **2021**, *21*, 4948, doi:10.3390/s21154948.
22. Roriz, P.; Silva, S.; Frazão, O.; Novais, S. Optical Fiber Temperature Sensors and Their Biomedical Applications. *Sensors* **2020**, *20*, 2113, doi:10.3390/s20072113.
23. Mishra, V.; Singh, N.; Tiwari, U.; Kapur, P. Fiber Grating Sensors in Medicine: Current and Emerging Applications. *Sens. Actuators Phys.* **2011**, *167*, 279–290, doi:10.1016/j.sna.2011.02.045.

24. Tariq, A.; Baydoun, J.; Remy, C.; Ghasemi, R.; Lefevre, J.P.; Mongin, C.; Dauzères, A.; Leray, I. Fluorescent Molecular Probe Based Optical Fiber Sensor Dedicated to PH Measurement of Concrete. *Sens. Actuators B Chem.* **2021**, *327*, 128906, doi:10.1016/j.snb.2020.128906.
25. Sousa, R.P.C.L.; Figueira, R.B.; Gomes, B.R.; Costa, S.P.G.; Azenha, M.; Pereira, R.F.P.; Raposo, M.M. Organic–Inorganic Hybrid Sol–Gel Materials Doped with a Fluorescent Triarylimidazole Derivative. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 24613–24623, doi:10.1039/D1RA03997K.
26. Gomes, B.R.; Araújo, R.; Sousa, T.; Figueira, R.B. Sol-Gel Coating Membranes for Optical Fiber Sensors for Concrete Structures Monitoring. *Coatings* **2021**, *11*, 1245, doi:10.3390/coatings11101245.
27. Bado, M.F.; Casas, J.R. A Review of Recent Distributed Optical Fiber Sensors Applications for Civil Engineering Structural Health Monitoring. *Sensors* **2021**, *21*, 1818, doi:10.3390/s21051818.
28. Taheri, S. A Review on Five Key Sensors for Monitoring of Concrete Structures. *Constr. Build. Mater.* **2019**, *204*, 492–509, doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.01.172.
29. Ye, X.W.; Su, Y.H.; Han, J.P. Structural Health Monitoring of Civil Infrastructure Using Optical Fiber Sensing Technology: A Comprehensive Review. *Sci. World J.* **2014**, *2014*, e652329, doi:10.1155/2014/652329.
30. Figueira, R.B. Electrochemical Sensors for Monitoring the Corrosion Conditions of Reinforced Concrete Structures: A Review. *Appl. Sci.* **2017**, *7*, 1157, doi:10.3390/app7111157.
31. Ferreira, B.; Sousa, S.; Sousa, R.P.C.L.; Costa, S.P.G.; Raposo, M.M.M.; Parpot, P.; Valente, A.J.M.; Pereira, R.F.P.; Figueira, R.B. Organic-Inorganic Hybrid Sol–Gel Membranes for PH Sensing in Highly Alkaline Environment. *Constr. Build. Mater.* **2022**, *360*, 129493, doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.129493.
32. Figueira, R.B.; Sousa, R.; Coelho, L.; Azenha, M.; de Almeida, J.M.; Jorge, P.A.S.; Silva, C.J.R. Alkali-Silica Reaction in Concrete: Mechanisms, Mitigation and Test Methods. *Constr. Build. Mater.* **2019**, *222*, 903–931, doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.07.230.
33. Behnood, A.; Van Tittelboom, K.; De Belie, N. Methods for Measuring PH in Concrete: A Review. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *105*, 176–188, doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.12.032.
34. Izquierdo, D.; Alonso, C.; Andrade, C.; Castellote, M. Potentiostatic Determination of Chloride Threshold Values for Rebar Depassivation: Experimental and Statistical Study. *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 2731–2739, doi:10.1016/j.electacta.2004.01.034.

35. Cheewaket, T.; Jaturapitakkul, C.; Chalee, W. Initial Corrosion Presented by Chloride Threshold Penetration of Concrete up to 10year-Results under Marine Site. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *37*, 693–698, doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.07.061.
36. 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, doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.121240.
37. Volpi, E.; Olietti, A.; Stefanoni, M.; Trasatti, S.P. Electrochemical Characterization of Mild Steel in Alkaline Solutions Simulating Concrete Environment. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *736*, 38–46, doi:10.1016/j.jelechem.2014.10.023.
38. Elsener, B.; Rossi, A. Passivation of Steel and Stainless Steel in Alkaline Media Simulating Concrete. In *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Wandelt, K., Ed.; Elsevier: Oxford, 2018; pp. 365–375 ISBN 978-0-12-809894-3.
39. Jiao, L.; Zhong, N.; Zhao, X.; Ma, S.; Fu, X.; Dong, D. Recent Advances in Fiber-Optic Evanescent Wave Sensors for Monitoring Organic and Inorganic Pollutants in Water. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2020**, *127*, 115892, doi:10.1016/j.trac.2020.115892.
40. Price, S.J.; Figueira, R.B. Corrosion Protection Systems and Fatigue Corrosion in Offshore Wind Structures: Current Status and Future Perspectives. *Coatings* **2017**, *7*, 25, doi:10.3390/coatings7020025.
41. Kashif Ur Rehman, S.; Ibrahim, Z.; Memon, S.A.; Jameel, M. Nondestructive Test Methods for Concrete Bridges: A Review. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *107*, 58–86, doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.12.011.
42. Li, H.-N.; Li, D.-S.; Song, G.-B. Recent Applications of Fiber Optic Sensors to Health Monitoring in Civil Engineering. *Eng. Struct.* **2004**, *26*, 1647–1657, doi:10.1016/j.engstruct.2004.05.018.
43. 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, doi:10.1016/j.protcy.2016.08.065.
44. Wu, T.; Liu, G.; Fu, S.; Xing, F. Recent Progress of Fiber-Optic Sensors for the Structural Health Monitoring of Civil Infrastructure. *Sensors* **2020**, *20*, 4517, doi:10.3390/s20164517.
45. Berrocal, C.G.; Fernandez, I.; Rempling, R. Crack Monitoring in Reinforced Concrete Beams by Distributed Optical Fiber Sensors. *Struct. Infrastruct. Eng.* **2021**, *17*, 124–139, doi:10.1080/15732479.2020.1731558.

46. Jackson, R.G. *Novel Sensors and Sensing*; CRC Press: Boca Raton, 2019; ISBN 978-0-429-13834-8.
47. Luo, D.; Yue, Y.; Li, P.; Ma, J.; Zhang, L. ling; Ibrahim, Z.; Ismail, Z. Concrete Beam Crack Detection Using Tapered Polymer Optical Fiber Sensors. *Measurement* **2016**, *88*, 96–103, doi:10.1016/j.measurement.2016.03.028.
48. Blanc, Ph.; Bourbon, X.; Lassin, A.; Gaucher, E.C. Chemical Model for Cement-Based Materials: Temperature Dependence of Thermodynamic Functions for Nanocrystalline and Crystalline C–S–H Phases. *Cem. Concr. Res.* **2010**, *40*, 851–866, doi:10.1016/j.cemconres.2009.12.004.
49. Marković, M.Z.; Bajić, J.S.; Batilović, M.; Sušić, Z.; Joža, A.; Stojanović, G.M. Comparative Analysis of Deformation Determination by Applying Fiber-Optic 2D Deflection Sensors and Geodetic Measurements. *Sensors* **2019**, *19*, 844, doi:10.3390/s19040844.
50. Yehia, S.; Landolsi, T.; Hassan, M.; Hallal, M. Monitoring of Strain Induced by Heat of Hydration, Cyclic and Dynamic Loads in Concrete Structures Using Fiber-Optics Sensors. *Measurement* **2014**, *52*, 33–46, doi:10.1016/j.measurement.2014.02.030.
51. Plusquellec, G.; Geiker, M.R.; Lindgård, J.; Duchesne, J.; Fournier, B.; De Weerd, K. Determination of the PH and the Free Alkali Metal Content in the Pore Solution of Concrete: Review and Experimental Comparison. *Cem. Concr. Res.* **2017**, *96*, 13–26, doi:10.1016/j.cemconres.2017.03.002.
52. Zhang, W.; Min, H.; Gu, X. Temperature Response and Moisture Transport in Damaged Concrete under an Atmospheric Environment. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *123*, 290–299, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.07.004.
53. Yeo, T.L.; Sun, T.; Grattan, K.T.V. Fibre-Optic Sensor Technologies for Humidity and Moisture Measurement. *Sens. Actuators Phys.* **2008**, *144*, 280–295, doi:10.1016/j.sna.2008.01.017.
54. Figueira, R.B.; Sadovski, A.; Melo, A.P.; Pereira, E.V. Chloride Threshold Value to Initiate Reinforcement Corrosion in Simulated Concrete Pore Solutions: The Influence of Surface Finishing and PH. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *141*, 183–200, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.03.004.
55. Alonso, C.; Andrade, C.; Castellote, M.; Castro, P. Chloride Threshold Values to Depassivate Reinforcing Bars Embedded in a Standardized OPC Mortar. *Cem. Concr. Res.* **2000**, *30*, 1047–1055, doi:10.1016/S0008-8846(00)00265-9.
56. Singh, K.; Lou, B.-S.; Her, J.-L.; Pang, S.-T.; Pan, T.-M. Super Nernstian PH Response and Enzyme-Free Detection of Glucose Using Sol-Gel Derived RuO_x on PET Flexible-Based Extended-Gate Field-Effect Transistor. *Sens. Actuators B Chem.* **2019**, *298*, 126837, doi:10.1016/j.snb.2019.126837.

57. Podbielska, H.; Ulatowska-Jarza, A.; Müller, G.; Holowacz, I.; Bauer, J.; Bindig, U. Silica Sol–Gel Matrix Doped with Photolon Molecules for Sensing and Medical Therapy Purposes. *Biomol. Eng.* **2007**, *24*, 425–433, doi:10.1016/j.bioeng.2007.07.005.
58. Grant, S.A.; Glass, R.S. A Sol–Gel Based Fiber Optic Sensor for Local Blood PH Measurements. *Sens. Actuators B Chem.* **1997**, *45*, 35–42, doi:10.1016/S0925-4005(97)00263-3.
59. Figueira, R.B.; Silva, C.J.R.; Pereira, E.V. Ureasilicate Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Galvanized Steel in Chloride-Contaminated Simulated Concrete Pore Solution. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, C666, doi:10.1149/2.0661512jes.
60. Figueira, R.B. Chapter 14 - Greener Synthesis and Applications of Hybrid Sol–Gel-Processed Materials. In *Handbook of Greener Synthesis of Nanomaterials and Compounds*; Kharisov, B., Kharissova, O., Eds.; Elsevier, 2021; pp. 459–490 ISBN 978-0-12-821938-6.
61. Sousa, R.P.C.L.; Figueira, R.B.; Gomes, B.R.; Sousa, S.; Ferreira, R.C.M.; Costa, S.P.G.; Raposo, M.M.M. Hybrid Sol–Gel Matrices Doped with Colorimetric/Fluorimetric Imidazole Derivatives. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 3401, doi:10.3390/nano11123401.
62. Chu, C.-S.; Su, C.-J. Optical Fiber Sensor for Dual Sensing of H₂O₂ and DO Based on CdSe/ZnS QDs and Ru(Dpp)₃²⁺ Embedded in EC Matrix. *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, *255*, 1079–1086, doi:10.1016/j.snb.2017.08.071.
63. Dislich, H.; Hinz, P. History and Principles of the Sol-Gel Process, and Some New Multicomponent Oxide Coatings. *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, *48*, 11–16, doi:10.1016/0022-3093(82)90242-3.
64. Dislich, H. Glassy and Crystalline Systems from Gels: Chemical Basis and Technical Application. *J. Non-Cryst. Solids* **1983**, *57*, 371–388, doi:10.1016/0022-3093(83)90425-8.
65. Cividanés, L.S.; Campos, T.M.B.; Rodrigues, L.A.; Brunelli, D.D.; Thim, G.P. Review of Mullite Synthesis Routes by Sol–Gel Method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, *55*, 111–125, doi:10.1007/s10971-010-2222-9.
66. Pierre, A.C. The Sol-Gel Encapsulation of Enzymes. *Biocatal. Biotransformation* **2004**, *22*, 145–170, doi:10.1080/10242420412331283314.
67. 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. Coat. Technol. Res.* **2015**, *12*, 1–35, doi:10.1007/s11998-014-9595-6.
68. Livage, J. Basic Principles of Sol-Gel Chemistry. In *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*; Aegerter, M.A., Mennig, M., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2004; pp. 3–14 ISBN 978-0-387-88953-5.

69. Zha, J.; Roggendorf, H. Sol–Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing, Ed. by C. J. Brinker and G. W. Scherer, Academic Press, Boston 1990, Xiv, 908 Pp., Bound—ISBN 0-12-134970-5. *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 522–522, doi:10.1002/adma.19910031025.
70. Oubaha, M. Introduction to Hybrid Sol-Gel Materials. In *World Scientific Reference of Hybrid Materials*, World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology; World Scientific, 2019; pp. 1–36 ISBN 978-981-327-055-8.
71. Hench, L.L.; West, J.K. The Sol-Gel Process Available online: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00099a003> (accessed on 9 March 2023).
72. Sanchez, C.; Ribot, F. Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized via Sol-Gel Chemistry. *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1007.
73. MacHugh, E.; Antony, G.; Mallik, A.K.; Kaworek, A.; McCormack, D.; Duffy, B.; Oubaha, M. Development and Characterisation of a Whole Hybrid Sol-Gel Optofluidic Platform for Biosensing Applications. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 4192, doi:10.3390/nano12234192.
74. Polychronopoulou, K.; Zedan, A.F.; Katsiotis, M.S.; Baker, M.A.; AlKhoori, A.A.; AlQaradawi, S.Y.; Hinder, S.J.; AlHassan, S. Rapid Microwave Assisted Sol-Gel Synthesis of CeO₂ and CexSm1-XO₂ Nanoparticle Catalysts for CO Oxidation. *Mol. Catal.* **2017**, *428*, 41–55, doi:10.1016/j.molcata.2016.11.039.
75. Chandra Sekhar, M.; Purusottam Reddy, B.; Prabhakar Vattikuti, S.V.; Shanmugam, G.; Ahn, C.-H.; Park, S.-H. Structural, Magnetic, and Catalytic Properties of Mn-Doped Titania Nanoparticles Synthesized by a Sol–Gel Process. *J. Clust. Sci.* **2018**, *29*, 1255–1267, doi:10.1007/s10876-018-1437-8.
76. Rathinamala, I.; Jeyakumar, N.; Prithivikumar, N. Sol-Gel Assisted Spin Coated CdS/PS Electrode Based Glucose Biosensor. *Vacuum* **2019**, *161*, 291–296, doi:10.1016/j.vacuum.2018.12.045.
77. Razo-Medina, D.A.; Trejo-Durán, M.; Alvarado-Méndez, E. Cholesterol Biosensor Based on a Plastic Optical Fibre with Sol–Gel: Structural Analysis and Sensing Properties. *J. Mod. Opt.* **2018**, *65*, 348–352, doi:10.1080/09500340.2017.1397223.
78. Wu, J.; Fu, Z.; Yan, F.; Ju, H. Biomedical and Clinical Applications of Immunoassays and Immunosensors for Tumor Markers. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2007**, *26*, 679–688, doi:10.1016/j.trac.2007.05.007.

79. Bokov, D.; Turki Jalil, A.; Chupradit, S.; Suksatan, W.; Javed Ansari, M.; Shewael, I.H.; Valiev, G.H.; Kianfar, E. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2021**, *2021*, e5102014, doi:10.1155/2021/5102014.
80. Nedeljko, P.; Turel, M.; Lobnik, A. Hybrid Sol-Gel Based Sensor Layers for Optical Determination of Biogenic Amines. *Sens. Actuators B Chem.* **2017**, *246*, 1066–1073, doi:10.1016/j.snb.2017.02.011.
81. Mensing, J.Ph.; Wisitsoraat, A.; Tuantranont, A.; Kerdcharoen, T. Inkjet-Printed Sol–Gel Films Containing Metal Phthalocyanines/Porphyrins for Opto-Electronic Nose Applications. *Sens. Actuators B Chem.* **2013**, *176*, 428–436, doi:10.1016/j.snb.2012.09.053.
82. Jerónimo, P.C.A.; Araújo, A.N.; Conceição B S M Montenegro, M. Optical Sensors and Biosensors Based on Sol-Gel Films. *Talanta* **2007**, *72*, 13–27, doi:10.1016/j.talanta.2006.09.029.
83. Weng, Y.; Ip, E.; Pan, Z.; Wang, T. Advanced Spatial-Division Multiplexed Measurement Systems Propositions—From Telecommunication to Sensing Applications: A Review. *Sensors* **2016**, *16*, 1387, doi:10.3390/s16091387.
84. Alwis, L.; Sun, T.; Grattan, K.T.V. [INVITED] Developments in Optical Fibre Sensors for Industrial Applications. *Opt. Laser Technol.* **2016**, *78*, 62–66, doi:10.1016/j.optlastec.2015.09.004.
85. Tedim, J.; Poznyak, S.K.; Kuznetsova, A.; Raps, D.; Hack, T.; Zheludkevich, M.L.; Ferreira, M.G.S. Enhancement of Active Corrosion Protection via Combination of Inhibitor-Loaded Nanocontainers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1528–1535, doi:10.1021/am100174t.
86. Zheludkevich, M.L.; Tedim, J.; Ferreira, M.G.S. “Smart” Coatings for Active Corrosion Protection Based on Multi-Functional Micro and Nanocontainers. *Electrochimica Acta* **2012**, *82*, 314–323, doi:10.1016/j.electacta.2012.04.095.
87. Braun, S.; Rappoport, S.; Zusman, R.; Avnir, D.; Ottolenghi, M. Biochemically Active Sol-Gel Glasses: The Trapping of Enzymes. *Mater. Lett.* **1990**, *10*, 1–5, doi:10.1016/0167-577X(90)90002-4.
88. Doraiswamy, A.; Jin, C.; Narayan, R.J.; Mageswaran, P.; Mente, P.; Modi, R.; Auyeung, R.; Chrisey, D.B.; Ovsianikov, A.; Chichkov, B. Two Photon Induced Polymerization of Organic-Inorganic Hybrid Biomaterials for Microstructured Medical Devices. *Acta Biomater.* **2006**, *2*, 267–275, doi:10.1016/j.actbio.2006.01.004.
89. Periyasamy, A.P.; Venkataraman, M.; Kremenakova, D.; Militky, J.; Zhou, Y. Progress in Sol-Gel Technology for the Coatings of Fabrics. *Materials* **2020**, *13*, 1838, doi:10.3390/ma13081838.

90. Vilaça, N.; Amorim, R.; Martinho, O.; Reis, R.M.; Baltazar, F.; Fonseca, A.M.; Neves, I.C. Encapsulation of α -Cyano-4-Hydroxycinnamic Acid into a NaY Zeolite. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 7511–7516, doi:10.1007/s10853-011-5722-2.
91. Yoldi, M.; Fuentes-Ordoñez, E.G.; Korili, S.A.; Gil, A. Zeolite Synthesis from Industrial Wastes. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *287*, 183–191, doi:10.1016/j.micromeso.2019.06.009.
92. Peng, P.; Gao, X.-H.; Yan, Z.-F.; Mintova, S. Diffusion and Catalyst Efficiency in Hierarchical Zeolite Catalysts. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, *7*, 1726–1742, doi:10.1093/nsr/nwaa184.
93. Hosseini Hashemi, M.S.; Eslami, F.; Karimzadeh, R. Organic Contaminants Removal from Industrial Wastewater by CTAB Treated Synthetic Zeolite Y. *J. Environ. Manage.* **2019**, *233*, 785–792, doi:10.1016/j.jenvman.2018.10.003.
94. Guida, S.; Potter, C.; Jefferson, B.; Soares, A. Preparation and Evaluation of Zeolites for Ammonium Removal from Municipal Wastewater through Ion Exchange Process. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 12426, doi:10.1038/s41598-020-69348-6.
95. Sharma, R.; Segato, T.; Delplancke, M.-P.; Terryn, H.; Baron, G.V.; Denayer, J.F.M.; Cousin-Saint-Remi, J. Hydrogen Chloride Removal from Hydrogen Gas by Adsorption on Hydrated Ion-Exchanged Zeolites. *Chem. Eng. J.* **2020**, *381*, 122512, doi:10.1016/j.cej.2019.122512.
96. Neves, I.C.; Fonseca, A.M.; Parpot, P. Nanocatalysts Based in Zeolites for Environmental Applications. In *Nanocatalysis*; CRC Press, 2019 ISBN 978-1-315-20299-0.
97. Santos, B.L.C.; Parpot, P.; Soares, O.S.G.P.; Pereira, M.F.R.; Rombi, E.; Fonseca, A.M.; Correia Neves, I. Fenton-Type Bimetallic Catalysts for Degradation of Dyes in Aqueous Solutions. *Catalysts* **2021**, *11*, 32, doi:10.3390/catal11010032.
98. Król, M. Natural vs. Synthetic Zeolites. *Crystals* **2020**, *10*, 622, doi:10.3390/cryst10070622.
99. Chen, L.-H.; Sun, M.-H.; Wang, Z.; Yang, W.; Xie, Z.; Su, B.-L. Hierarchically Structured Zeolites: From Design to Application. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 11194–11294, doi:10.1021/acs.chemrev.0c00016.
100. Degnan, T.F. Applications of Zeolites in Petroleum Refining. *Top. Catal.* **2000**, *13*, 349–356, doi:10.1023/A:1009054905137.
101. Rodionova, L.I.; Knyazeva, E.E.; Konnov, S.V.; Ivanova, I.I. Application of Nanosized Zeolites in Petroleum Chemistry: Synthesis and Catalytic Properties (Review). *Pet. Chem.* **2019**, *59*, 455–470, doi:10.1134/S0965544119040133.

102. Cataldo, E.; Salvi, L.; Paoli, F.; Fucile, M.; Masciandaro, G.; Manzi, D.; Masini, C.M.; Mattii, G.B. Application of Zeolites in Agriculture and Other Potential Uses: A Review. *Agronomy* **2021**, *11*, 1547, doi:10.3390/agronomy11081547.
103. Kobayashi, Y.; Ogata, F.; Nakamura, T.; Kawasaki, N. Synthesis of Novel Zeolites Produced from Fly Ash by Hydrothermal Treatment in Alkaline Solution and Its Evaluation as an Adsorbent for Heavy Metal Removal. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 103687, doi:10.1016/j.jece.2020.103687.
104. Joseph, I.V.; Tosheva, L.; Doyle, A.M. Simultaneous Removal of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) Ions from Aqueous Solutions via Adsorption on FAU-Type Zeolites Prepared from Coal Fly Ash. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 103895, doi:10.1016/j.jece.2020.103895.
105. Sulaiman, K.O.; Sajid, M.; Alhooshani, K. Application of Porous Membrane Bag Enclosed Alkaline Treated Y-Zeolite for Removal of Heavy Metal Ions from Water. *Microchem. J.* **2020**, *152*, 104289, doi:10.1016/j.microc.2019.104289.
106. Jiménez-Reyes, M.; Almazán-Sánchez, P.T.; Solache-Ríos, M. Radioactive Waste Treatments by Using Zeolites. A Short Review. *J. Environ. Radioact.* **2021**, *233*, 106610, doi:10.1016/j.jenvrad.2021.106610.
107. Anu Prathap, M.U.; Kaur, B.; Srivastava, R. Electrochemical Sensor Platforms Based on Nanostructured Metal Oxides, and Zeolite-Based Materials. *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 883–907, doi:10.1002/tcr.201800068.
108. Zhang, J.; Tan, Y.; Song, W.-J. Zeolitic Imidazolate Frameworks for Use in Electrochemical and Optical Chemical Sensing and Biosensing: A Review. *Microchim. Acta* **2020**, *187*, 234, doi:10.1007/s00604-020-4173-3.
109. Les Zéolithes - Un Nanomonde Au Service de La Catalyse - Michel Guisnet, Fernando Ramôa (EAN13 : 9782759802494) | La Boutique EDP Sciences : E-Librairie, Vente En Ligne de Livres et Ebooks Scientifiques Available online: <https://laboutique.edpsciences.fr/produit/357/9782759802494/les-zeolithes> (accessed on 12 March 2023).
110. Ferreira, L.; Guedes, J.F.; Almeida-Aguiar, C.; Fonseca, A.M.; Neves, I.C. Microbial Growth Inhibition Caused by Zn/Ag-Y Zeolite Materials with Different Amounts of Silver. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2016**, *142*, 141–147, doi:10.1016/j.colsurfb.2016.02.042.

111. Townsend, R.P.; Coker, E.N. Chapter 11 Ion Exchange in Zeolites. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs, P.A., Jansen, J.C., Eds.; Introduction to Zeolite Science and Practice; Elsevier, 2001; Vol. 137, pp. 467–524.
112. Jeffroy, M.; Boutin, A.; Fuchs, A.H. Understanding the Equilibrium Ion Exchange Properties in Faujasite Zeolite from Monte Carlo Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 15059–15066, doi:10.1021/jp209067n.
113. Index of /IZA-SC Available online: <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/> (accessed on 12 March 2023).
114. Hao, J.; Stavljenić Milašin, I.; Batu Eken, Z.; Mravak-Stipetic, M.; Pavelić, K.; Ozer, F. Effects of Zeolite as a Drug Delivery System on Cancer Therapy: A Systematic Review. *Molecules* **2021**, *26*, 6196, doi:10.3390/molecules26206196.
115. Vinaches, P.; Bernardo-Gusmão, K.; Pergher, S.B.C. An Introduction to Zeolite Synthesis Using Imidazolium-Based Cations as Organic Structure-Directing Agents. *Molecules* **2017**, *22*, 1307, doi:10.3390/molecules22081307.
116. Sherry, H.S. The Ion-Exchange Properties of Zeolites. I. Univalent Ion Exchange in Synthetic Faujasite. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 1158–1168, doi:10.1021/j100876a031.
117. Kareem, F.Q.; Zeebaree, S.R.M.; Dino, H.I.; M. Sadeeq, M.A.; Rashid, Z.N.; Hasan, D.A.; Sharif, K.H. A Survey of Optical Fiber Communications: Challenges and Processing Time Influences. *Asian J. Res. Comput. Sci.* **2021**, *7*, 48–58, doi:10.9734/ajrcos/2021/v7i430188.
118. Pal, B.P. *Fundamentals of Fibre Optics in Telecommunication and Sensor Systems*; bohem press, 1992; ISBN 978-81-224-0469-2.
119. Tang, B.; Zhou, Z. The Design of Communication Network Optical Fiber Cable Condition Monitoring System Based on Distributed Optical Fiber Sensor. In Proceedings of the 2018 International Conference on Electronics Technology (ICET); May 2018; pp. 97–101.
120. Leal-Junior, A.G.; Diaz, C.A.R.; Avellar, L.M.; Pontes, M.J.; Marques, C.; Frizzera, A. Polymer Optical Fiber Sensors in Healthcare Applications: A Comprehensive Review. *Sensors* **2019**, *19*, 3156, doi:10.3390/s19143156.
121. Korposh, S.; James, S.W.; Lee, S.-W.; Tatam, R.P. Tapered Optical Fibre Sensors: Current Trends and Future Perspectives. *Sensors* **2019**, *19*, 2294, doi:10.3390/s19102294.
122. Górriz, B.T.; Payá-Zaforteza, I.; Calderón García, P.A.; Sales Maicas, S. New Fiber Optic Sensor for Monitoring Temperatures in Concrete Structures during Fires. *Sens. Actuators Phys.* **2017**, *254*, 116–125, doi:10.1016/j.sna.2016.12.013.

123. Kruschwitz, B. Optical Fiber Sensors for the Quantitative Measurement of Strain in Concrete Structures. In Proceedings of the First European Conference on Smart Structures and Materials; SPIE, May 1 1992; Vol. 1777, pp. 245–248.
124. Lau, K.; Chan, C.; Zhou, L.; Jin, W. Strain Monitoring in Composite-Strengthened Concrete Structures Using Optical Fibre Sensors. *Compos. Part B Eng.* **2001**, *32*, 33–45, doi:10.1016/S1359-8368(00)00044-5.
125. Bhardwaj, V.; Pathak, A.K.; Singh, V.K. No-Core Fiber-Based Highly Sensitive Optical Fiber PH Sensor. *J. Biomed. Opt.* **2017**, *22*, 057001, doi:10.1117/1.JBO.22.5.057001.
126. Estella, J.; de Vicente, P.; Echeverria, J.C.; Garrido, J.J. A Fibre-Optic Humidity Sensor Based on a Porous Silica Xerogel Film as the Sensing Element. *Sens. Actuators B Chem.* **2010**, *149*, 122–128, doi:10.1016/j.snb.2010.06.012.
127. Abbas, Y.; Pargar, F.; Koleva, D.A.; van Breugel, K.; Olthuis, W.; van den Berg, A. Non-Destructive Measurement of Chloride Ions Concentration in Concrete – A Comparative Analysis of Limitations and Prospects. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *174*, 376–387, doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.04.135.
128. Merzbacher, C.I.; Kersey, A.D.; Friebele, E.J. Fiber Optic Sensors in Concrete Structures: A Review. *Smart Mater. Struct.* **1996**, *5*, 196, doi:10.1088/0964-1726/5/2/008.
129. 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. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 1881–1888, doi:10.1016/j.electacta.2010.08.089.
130. Leung, C.K.Y.; Wan, K.T.; Chen, L. A Novel Optical Fiber Sensor for Steel Corrosion in Concrete Structures. *Sensors* **2008**, *8*, 1960–1976, doi:10.3390/s8031960.
131. Sakiyama, F.I.H.; Lehmann, F.; Garrecht, H. Structural Health Monitoring of Concrete Structures Using Fibre-Optic-Based Sensors: A Review. *Mag. Concr. Res.* **2021**, *73*, 174–194, doi:10.1680/jmacr.19.00185.
132. Yin, S.; Ruffin, P.B.; Yu, F.T.S. *Fiber Optic Sensors*; CRC Press, 2017; ISBN 978-1-4200-5366-1.
133. Tang, Z.; Gomez, D.; He, C.; Korposh, S.; Morgan, S.P.; Correia, R.; Hayes-Gill, B.; Setchfield, K.; Liu, L. A U-Shape Fibre-Optic PH Sensor Based on Hydrogen Bonding of Ethyl Cellulose With a Sol-Gel Matrix. *J. Light. Technol.* **2021**, *39*, 1557–1564, doi:10.1109/JLT.2020.3034563.
134. Chen, J.; Ma, X.; Wang, H.; Xie, P.; Huang, W. Experimental Study on Anti-Icing and Deicing Performance of Polyurethane Concrete as Road Surface Layer. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *161*, 598–605, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.11.170.

135. Song, H.-W.; Kim, H.-J.; Velu, S.; Kim, T.-H. A Micro-Mechanics Based Corrosion Model for Predicting the Service Life of Reinforced Concrete Structures. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2007**, *2*, 341–354.
136. Pathirage, M.; Bousikhane, F.; D'Ambrosia, M.; Alnaggar, M.; Cusatis, G. Effect of Alkali Silica Reaction on the Mechanical Properties of Aging Mortar Bars: Experiments and Numerical Modeling. *Int. J. Damage Mech.* **2019**, *28*, 291–322, doi:10.1177/1056789517750213.
137. Fernandes, I.; Broekmans, M.A.T.M. Alkali–Silica Reactions: An Overview. Part I. *Metallogr. Microstruct. Anal.* **2013**, *2*, 257–267, doi:10.1007/s13632-013-0085-5.
138. Karge, H.G.; Weitkamp, J. *Characterization of*; Springer Science & Business Media, 2004; ISBN 978-3-540-64335-7.
139. 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*, 2512–2517, doi:10.1002/cjce.23344.
140. Măntele, W.; Deniz, E. UV–VIS Absorption Spectroscopy: Lambert-Beer Reloaded. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, *173*, 965–968, doi:10.1016/j.saa.2016.09.037.
141. Introduction to Fluorescence. In *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Lakowicz, J.R., Ed.; Springer US: Boston, MA, 2006; pp. 1–26 ISBN 978-0-387-46312-4.
142. Deshpande, S.S. Principles and Applications of Luminescence Spectroscopy. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2001**, *41*, 155–224, doi:10.1080/20014091091797.
143. Munjanja, B.; Sanganyado, E. UV-Visible Absorption, Fluorescence ,and Chemiluminescence Spectroscopy. In; 2015; pp. 572–583 ISBN 978-1-4665-5654-6.
144. 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. *Quím. Nova* **2006**, *29*, 796–804, doi:10.1590/S0100-40422006000400029.
145. 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 Estrut. E Mater.* **2015**, *8*, 529–546, doi:10.1590/S1983-41952015000400007.
146. Figueira, R.B.; Callone, E.; Silva, C.J.R.; Pereira, E.V.; Dirè, S. Hybrid Coatings Enriched with Tetraethoxysilane for Corrosion Mitigation of Hot-Dip Galvanized Steel in Chloride Contaminated Simulated Concrete Pore Solutions. *Materials* **2017**, *10*, 306, doi:10.3390/ma10030306.
147. Allahar, K.; Su, Q.; Bierwagen, G. Non-Substrate EIS Monitoring of Organic Coatings with Embedded Electrodes. *Prog. Org. Coat.* **2010**, *67*, 180–187, doi:10.1016/j.porgcoat.2009.10.001.

148. González, S.; Gil, M.A.; Hernández, J.O.; Fox, V.; Souto, R.M. Resistance to Corrosion of Galvanized Steel Covered with an Epoxy-Polyamide Primer Coating. *Prog. Org. Coat.* **2001**, *41*, 167–170, doi:10.1016/S0300-9440(01)00139-4.
149. Tröltzsch, U.; Kanoun, O.; Tränkler, H.-R. Characterizing Aging Effects of Lithium Ion Batteries by Impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 1664–1672, doi:10.1016/j.electacta.2005.02.148.
150. Zhang, M.; Liu, Y.; Li, D.; Cui, X.; Wang, L.; Li, L.; Wang, K. Electrochemical Impedance Spectroscopy: A New Chapter in the Fast and Accurate Estimation of the State of Health for Lithium-Ion Batteries. *Energies* **2023**, *16*, 1599, doi:10.3390/en16041599.
151. von Hauff, E. Impedance Spectroscopy for Emerging Photovoltaics. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 11329–11346, doi:10.1021/acs.jpcc.9b00892.
152. Sheffer, M.; Groysman, A.; Mandler, D. Electrodeposition of Sol–Gel Films on Al for Corrosion Protection. *Corros. Sci.* **2003**, *45*, 2893–2904, doi:10.1016/S0010-938X(03)00106-9.
153. Benrabah, B.; Bouaza, A.; Kadari, A.; Maaref, M.A. Impedance Studies of Sb Doped SnO₂ Thin Film Prepared by Sol Gel Process. *Superlattices Microstruct.* **2011**, *50*, 591–600, doi:10.1016/j.spmi.2011.08.009.
154. Javed, M.; Khan, A.A.; Ahmed, M.S.; Khisro, S.N.; Kazmi, J.; Bilkees, R.; Khan, M.N.; Mohamed, M.A. Temperature Dependent Impedance Spectroscopy and Electrical Transport Mechanism in Sol-Gel Derived MgCr₂O₄ Spinel Oxide. *Phys. B Condens. Matter* **2020**, *599*, 412377, doi:10.1016/j.physb.2020.412377.
155. Saadatkhah, 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*, 34–43, doi:10.1002/cjce.23673.
156. De Blasio, C. Thermogravimetric Analysis (TGA). In *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology*; De Blasio, C., Ed.; Green Energy and Technology; Springer International Publishing: Cham, 2019; pp. 91–102 ISBN 978-3-030-11599-9.
157. Joudeh, N.; Linke, D. Nanoparticle Classification, Physicochemical Properties, Characterization, and Applications: A Comprehensive Review for Biologists. *J. Nanobiotechnology* **2022**, *20*, 262, doi:10.1186/s12951-022-01477-8.
158. Inkson, B.J. 2 - Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE)*

- Methods*; Hübschen, G., Altpeter, I., Tschuncky, R., Herrmann, H.-G., Eds.; Woodhead Publishing, 2016; pp. 17–43 ISBN 978-0-08-100040-3.
159. Dutta, M.; Mridha, S.; Basak, D. Effect of Sol Concentration on the Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol–Gel Technique. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 2743–2747, doi:10.1016/j.apsusc.2007.10.009.
160. Peng, Z.S.; Wan, C.R.; Jiang, C.Y. Synthesis by Sol–Gel Process and Characterization of LiCoO₂ Cathode Materials. *J. Power Sources* **1998**, *72*, 215–220, doi:10.1016/S0378-7753(97)02689-X.
161. Klingshirn, M.A.; Spear, S.K.; Holbrey, J.D.; Rogers, R.D. Ionic Liquids as Solvent and Solvent Additives for the Synthesis of Sol–Gel Materials. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5174–5180, doi:10.1039/B508927A.
162. Howell, D.; Behrends, B. A Methodology for Evaluating Biocide Release Rate, Surface Roughness and Leach Layer Formation in a TBT-Free, Self-Polishing Antifouling Coating. *Biofouling* **2006**, *22*, 303–315, doi:10.1080/08927010600924304.
163. Petit, T.; Puskar, L. FTIR Spectroscopy of Nanodiamonds: Methods and Interpretation. *Diam. Relat. Mater.* **2018**, *89*, 52–66, doi:10.1016/j.diamond.2018.08.005.
164. Yurdakal, S.; Garlisi, C.; Özcan, L.; Bellardita, M.; Palmisano, G. Chapter 4 - (Photo)Catalyst Characterization Techniques: Adsorption Isotherms and BET, SEM, FTIR, UV–Vis, Photoluminescence, and Electrochemical Characterizations. In *Heterogeneous Photocatalysis*; Marci, G., Palmisano, L., Eds.; Elsevier, 2019; pp. 87–152 ISBN 978-0-444-64015-4.
165. Fagerlund, G. Determination of Specific Surface by the BET Method. *Matér. Constr.* **1973**, *6*, 239–245, doi:10.1007/BF02479039.
166. Gros, N.; Camões, M.F.; Oliveira, C.; Silva, M.C.R. Ionic Composition of Seawaters and Derived Saline Solutions Determined by Ion Chromatography and Its Relation to Other Water Quality Parameters. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1210*, 92–98, doi:10.1016/j.chroma.2008.09.046.
167. Neal, M.; Neal, C.; Wickham, H.; Harman, S. Determination of Bromide, Chloride, Fluoride, Nitrate and Sulphate by Ion Chromatography: Comparisons of Methodologies for Rainfall, Cloud Water and River Waters at the Plynlimon Catchments of Mid-Wales. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **2007**, *11*, 294–300, doi:10.5194/hess-11-294-2007.
168. Michalski, R. Ion Chromatography Applications in Wastewater Analysis. *Separations* **2018**, *5*, 16, doi:10.3390/separations5010016.

169. Muhammad, N.; Zia-ul-Haq, M.; Ali, A.; Naeem, S.; Intisar, A.; Han, D.; Cui, H.; Zhu, Y.; Zhong, J.-L.; Rahman, A.; et al. Ion Chromatography Coupled with Fluorescence/UV Detector: A Comprehensive Review of Its Applications in Pesticides and Pharmaceutical Drug Analysis. *Arab. J. Chem.* **2021**, *14*, 102972, doi:10.1016/j.arabjc.2020.102972.
170. Adams, S.; Guest, J.; Dickinson, M.; Fussell, R.J.; Beck, J.; Schoutsen, F. Development and Validation of Ion Chromatography–Tandem Mass Spectrometry-Based Method for the Multiresidue Determination of Polar Ionic Pesticides in Food. *J. Agric. Food Chem.* **2017**, *65*, 7294–7304, doi:10.1021/acs.jafc.7b00476.
171. Itota, T.; Carrick, T.E.; Rusby, S.; Al-Naimi, O.T.; Yoshiyama, M.; McCabe, J.F. Determination of Fluoride Ions Released from Resin-Based Dental Materials Using Ion-Selective Electrode and Ion Chromatograph. *J. Dent.* **2004**, *32*, 117–122, doi:10.1016/j.jdent.2003.09.002.
172. Okte, Z.; Bayrak, S.; Fidanci, U.R.; Sel, T. Fluoride and Aluminum Release from Restorative Materials Using Ion Chromatography. *J. Appl. Oral Sci.* **2012**, *20*, 27–31, doi:10.1590/S1678-77572012000100006.
173. Conrad, V.B.; Brownlee, W.D. Hydropyrolytic-Ion Chromatography Determination of Fluoride in Coal and Geological Materials Available online: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac00155a020> (accessed on 25 March 2023).
174. 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*, 4408–4414, doi:10.1016/j.jiec.2014.02.008.
175. Rottman, C.; Grader, G.; De Hazan, Y.; Melchior, S.; Avnir, D. Surfactant-Induced Modification of Dopants Reactivity in Sol–Gel Matrixes. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8533–8543, doi:10.1021/ja991269p.
176. 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*, 492–499, doi:10.1002/polb.23028.
177. Sakka, S.; Almeida, R.M. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology. 2. Characterization and Properties of Sol-Gel Materials and Products*, Springer Science & Business Media, 2004; ISBN 978-1-4020-7967-2.

178. Huang, F.-C.; Han, Y.-L.; Lee, C.-K.; Chao, H.-P. Removal of Cationic and Oxyanionic Heavy Metals from Water Using Hexadecyltrimethylammonium-Bromide-Modified Zeolite. *Desalination Water Treat.* **2016**, *57*, 17870–17879, doi:10.1080/19443994.2015.1088473.
179. Krisnandi, Y.K.; Parmanti, I.Y.; Yunarti, R.T.; Sihombing, R.; Saragi, I.R. Synthesis and Characterization of Zeolite NaY from Kaolin Bangka Belitung with Variation of Synthesis Composition and Crystallization Time. *J. Phys. Conf. Ser.* **2018**, *1095*, 012043, doi:10.1088/1742-6596/1095/1/012043.
180. Krisnandi, Y.K.; Saragi, I.R.; Sihombing, R.; Ekananda, R.; Sari, I.P.; Griffith, B.E.; Hanna, J.V. Synthesis and Characterization of Crystalline NaY-Zeolite from Belitung Kaolin as Catalyst for n-Hexadecane Cracking. *Crystals* **2019**, *9*, 404, doi:10.3390/cryst9080404.
181. Figueira, R.B.; Silva, C.J.R.; Pereira, E.V.; Salta, M.M. Ureasilicate Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Galvanized Steel in Cementitious Media. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, C467, doi:10.1149/2.033310jes.
182. Macdonald, J.R.; Johnson, W.B. Fundamentals of Impedance Spectroscopy. In *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005; pp. 1–26 ISBN 978-0-471-71624-2.
183. Zoltowski, P. On the Electrical Capacitance of Interfaces Exhibiting Constant Phase Element Behaviour. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *443*, 149–154, doi:10.1016/S0022-0728(97)00490-7.
184. The Electrochemical Society Series. In *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, 2017; p. I–III ISBN 978-1-119-36368-2.
185. 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*, C349, doi:10.1149/2.103406jes.
186. Morris, J.V.; Mahaney, M.A.; Huber, J.R. Fluorescence Quantum Yield Determinations. 9,10-Diphenylanthracene as a Reference Standard in Different Solvents. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 969–974, doi:10.1021/j100550a010.
187. Figueira, R.B.; Silva, C.J.R.; Pereira, E.V. Hybrid Sol–Gel Coatings for Corrosion Protection of Galvanized Steel in Simulated Concrete Pore Solution. *J. Coat. Technol. Res.* **2016**, *13*, 355–373, doi:10.1007/s11998-015-9751-7.
188. José, N.M.; de Almeida Prado, L.A.S.; Schiavon, M.A.; Redondo, S.U.A.; Yoshida, I.V.P. Partially Pyrolyzed Poly(Dimethylsiloxane)-Based Networks: Thermal Characterization and Evaluation of the Gas Permeability. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2007**, *45*, 299–309, doi:10.1002/polb.21053.

189. Nair, P.A.K.; Vasconcelos, W.L.; Paine, K.; Calabria-Holley, J. A Review on Applications of Sol-Gel Science in Cement. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *291*, 123065, doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.123065.
190. Taylor, H.F.W.; Famy, C.; Scrivener, K.L. Delayed Ettringite Formation. *Cem. Concr. Res.* **2001**, *31*, 683–693, doi:10.1016/S0008-8846(01)00466-5.
191. Islam, S.; Bidin, N.; Riaz, S.; Naseem, S. Self-Assembled Hierarchical Phenolphthalein Encapsulated Silica Nanoparticles: Structural, Optical and Sensing Response. *Sens. Actuators Phys.* **2017**, *266*, 111–121, doi:10.1016/j.sna.2017.09.020.
192. Islam, S.; Bidin, N.; Riaz, S.; Krishnan, G.; Naseem, S. Sol–Gel Based Fiber Optic PH Nanosensor: Structural and Sensing Properties. *Sens. Actuators Phys.* **2016**, *238*, 8–18, doi:10.1016/j.sna.2015.12.003.
193. Rassouli, L.; Naderi, R.; Mahdavian, M. Study of the Impact of Sequence of Corrosion Inhibitor Doping in Zeolite on the Self-Healing Properties of Silane Sol–Gel Film. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *66*, 221–230, doi:10.1016/j.jiec.2018.05.033.
194. Dias, S.A.S.; Lamaka, S.V.; Nogueira, C.A.; Diamantino, T.C.; Ferreira, M.G.S. Sol–Gel Coatings Modified with Zeolite Fillers for Active Corrosion Protection of AA2024. *Corros. Sci.* **2012**, *62*, 153–162, doi:10.1016/j.corsci.2012.05.009.
195. Ferreira, C.; Araujo, A.; Calvino-Casilda, V.; Cutrufello, M.G.; Rombi, E.; Fonseca, A.M.; Bañares, M.A.; Neves, I.C. Y Zeolite-Supported Niobium Pentoxide Catalysts for the Glycerol Acetalization Reaction. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *271*, 243–251, doi:10.1016/j.micromeso.2018.06.010.
196. Ferreira, M. Xerogéis de Sílica Funcionalizados como Adsorventes não Seletivos de Metais Pesados. Dissertação de Mestrado, Tese em Engenharia Química. Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, **2018**.
197. Ding, L.; Li, Z.; Ding, Q.; Shen, X.; Yuan, Y.; Huang, J. Microstructured Optical Fiber Based Chloride Ion Sensing Method for Concrete Health Monitoring. *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, *260*, 763–769, doi:10.1016/j.snb.2018.01.091.
198. Xiao, W.; Ding, L.; He, J.; Huang, J. Preparation of Lucigenin-Doped Silica Nanoparticles and Their Application in Fiber Optic Chloride Ion Sensor. *Opt. Mater.* **2019**, *98*, 109467, doi:10.1016/j.optmat.2019.109467.