

RESSALVA

Atendendo solicitação da autora, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 22/03/2020.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA
CURSO DE PÓS – GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

JOSIANE ALEXANDRINO DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
PIEZOELÉTRICOS DE PZT COM MATRIZ CIMENTÍCIA E
BORRACHA NATURAL**

Orientador: Prof Dr. José Antonio Malmonge

Co-orientador: Prof Dr. Alex Otávio Sanches

Março de 2018

JOSIANE ALEXANDRINO DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
PIEZOELÉTRICOS DE PZT COM MATRIZ CIMENTÍCIA E
BORRACHA NATURAL**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciências dos Materiais

Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada.

José Antonio Malmonge

Orientador

Alex Otávio Sanches

Co-orientador

Ilha Solteira – SP

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S237D Santos, Josiane Alexandrino dos.
Desenvolvimento e caracterização de compósitos Piezoelétricos de PZT com matriz cimentícia e borracha natural / Josiane Alexandrino dos Santos. – Ilha Solteira: [s.n.], 2018
122 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia . Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2018

Orientador: José Antonio Malmonge

Co-orientador: Alex Otávio Sanches

Inclui bibliografia

1. Piezoelectricidade. 2. Pasta de cimento. 3. Borracha natural.
4. Coeficiente Piezoelétrico



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

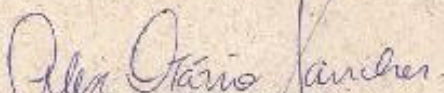
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Desenvolvimento e caracterização de compósitos piezoelétricos de PZT com matriz cimentícia e borracha natural

AUTORA: JOSIANE ALEXANDRINO DOS SANTOS

ORIENTADOR: JOSE ANTONIO MALMONGE

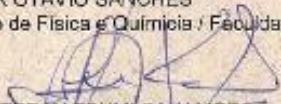
COORIENTADOR: ALEX OTÁVIO SANCHES

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. ALEX OTÁVIO SANCHES

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Profa. Dra. GUILHERMINA FERREIRA TEIXEIRA

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Ilha Solteira, 22 de março de 2018

Dedico este trabalho aos meus pais Maria Marina e Valdomiro, às minhas irmãs Isabelle, Juliane e Adriane e ao meu namorado Gillian, pelo cuidado, carinho e incentivo que foram fundamentais para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço

A Deus, por todas as conquistas que Ele me concedeu e por me ajudar nessa caminhada acadêmica, me fortalecendo quando a saudade da família batia;

Aos meus pais que sempre me apoiaram e sempre entenderam a minha ausência em datas importantes;

Ao meu namorado Gillian da Silva Crespo pela compreensão e apoio;

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. José Antônio Malmonge, pela orientação, carinho, paciência e sempre acreditar no meu potencial;

Ao meu co-orientador e amigo Prof. Dr. Alex Otávio Sanches, pela paciência, dedicação dispensada e pelos inúmeros puxões de orelha que só acrescentaram no meu crescimento acadêmico;

Ao Prof. Dr. Walter Katsumi Sakamoto e ao Prof. Dr. João Victor Fazzan, pelo carinho, discussões científicas como também pelas inúmeras contribuições dadas em suas participações na banca de qualificação deste trabalho;

Aos meus amigos Eliraldrin, Danilo, Elisa, José, Tiago, Maykon, Guilherme, Karla, Mayk, Gisele pelas discussões e pelos momentos de descontração;

Ao grupo de Polímeros da Faculdade de engenharia de Ilha Solteira - UNESP;

E à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes – pela concessão de bolsa de estudos;

Resumo

O uso de materiais inteligentes tem sido cada vez mais utilizado pelo ramo de engenharia civil, devido à crescente demanda por construções que têm como função não só atenderem ao crescente aumento populacional, como agirem também como facilitadores da vida humana. Dentro dos estudos em desenvolvimento nesta área, o que vem ganhando destaque é o desenvolvimento de sensores compósitos de materiais piezoelétricos à base de cimento, que sejam capazes de atuar no monitoramento e detecção de possíveis falhas nas estruturas civis em tempo real e contínuo. Alguns dos grandes problemas encontrados no desenvolvimento de sensores piezoelétricos baseados em matrizes cimentícias, encontram-se na degradação das propriedades dos sensores frente às condições ambientais em tempo contínuo a que estes são submetidos, bem como, a possibilidade de as fases de preenchimento interferirem diretamente no processo de cura da matriz, reduzindo suas propriedades mecânicas desejáveis. Buscando resolver tais problemas, o presente trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de compósitos piezoelétricos utilizando como matriz o cimento modificado com borracha natural (BN) e titanato zirconato de chumbo (PZT) como fase piezoelétrica. O PZT foi escolhido como fase piezoelétrica devido ao seu alto valor do coeficiente piezoelétrico enquanto a inserção da BN buscou garantir aos compósitos, resistência à passagem de água, umidade e a resistência a soluções nocivas ao cimento, atuando no aumento da durabilidade bem como das propriedades piezoelétricas do sensor. Os compósitos foram caracterizados por meio de microscopia eletrônica de Varredura (MEV), medidas de condutividade elétrica em regime DC, espectroscopia de impedância e por meio do coeficiente piezoelétrico (d_{33}). Foi verificada não apenas as propriedades piezoelétricas dos compósitos, mas também, a influência do PZT e BN no processo de cura da pasta de cimento. Os resultados mostraram uma influência direta do PZT e da BN no processo de cura da pasta de cimento aumentando o tempo de cura do material. Medidas de espectroscopia de impedância indicaram a existência de reações tardias de cura da pasta de cimento interferindo diretamente nos valores da constante dielétrica dos compósitos e matriz. Por fim, os resultados do coeficiente piezoelétrico apresentaram grande instabilidade nos valores de d_{33} nos períodos iniciais pós-polarização para todas as composições, atribuído à existência de dipolos instáveis nas amostras decorrentes do processo de cura do cimento. Polarizações em função do período de cura da matriz evidenciaram aumento dos valores do d_{33} quando as amostras foram polarizadas mais tardiamente apresentando um máximo para o período de polarização de 130 h para os compósitos bifásicos de cimento/PZT para períodos de

medidas iguais a 105 dias e sofrendo redução para polarizações realizadas em 30 dias de cura. Tal comportamento foi atribuído ao processo de cura do cimento e aos valores de ϵ_r em tais períodos. Por sua vez, as amostras de cimento/BN/PZT apresentaram comportamento inverso das amostras de cimento/PZT decorrente da presença de borracha natural e sua capacidade de reduzir tensões mecânicas aplicadas ao sistema.

Palavras chaves: Piezoeletricidade, pasta de cimento, borracha natural, coeficiente piezoelétrico

Abstract

The use of intelligent materials has been increasingly used by the civil engineering industry, in response to the increasing demand for constructions that serve, not only to attend to the increasing population, but also to act as facilitators of human life. Within the studies under development in this area, the one that has been gaining prominence is the development of composite sensors of cement-based piezoelectric materials, that can act in the monitoring and detection of possible failures in civil structures in real and continuous time. Some of the major problems encountered in the development of piezoelectric sensors based on cementitious matrices lie in the degradation of the properties of the sensors, both as against the environmental conditions in continuous time to which they are subjected, as well as the possibility that filling phases interfere directly in the process of curing the matrix, reducing its desirable mechanical properties. In order to solve such problems, the present study aimed to obtain and characterize of a composite piezoelectric array of modified cement with natural rubber (NR) and lead zirconate titanate (PZT) as the piezoelectric layer. The PZT was chosen as the piezoelectric phase because of its high piezoelectric coefficient, while the BN insertion sought to guarantee the resistance of the composites to the passage of water, moisture and noxious solutions to the cement, in order to increase not only the durability, as well the piezoelectric properties of the sensors. The composites were characterized by scanning electron microscopy (SEM), electrical conductivity measurements in DC, impedance spectroscopy and by means of the piezoelectric coefficient (d_{33}). It was verified not only the piezoelectric properties of the composites, but also the influence of PZT and BN on the cement paste curing process. The results demonstrated a direct influence of PZT and BN on the cement paste curing process by shifting it for longer curing times. Impedance spectroscopy measurements indicated late cure reactions of the cement paste directly interfered in the values of the dielectric constant of the composites and matrix. Finally, the results of the piezoelectric coefficient showed great instability in the values of d_{33} in the initial post-polarization periods for all the compositions, being this fact attributed the existence of unstable dipoles in the samples resulting from the cement cure process. Polarizations as a function of the curing period of the matrix showed an increase in d_{33} values when the samples were later polarized, presenting a maximum for the polarization period of 130h for biphasic cement/PZT composites for periods of measurements equal to 105 days and reducing to polarizations carried out in 30 days of curing. Such behavior was attributed to the cement cure process and the ϵ_r values at such moments. In turn, cement/BN/PZT samples

showed an inverse behavior of cement/PZT samples due to the presence of natural rubber and its ability to reduce mechanical stresses applied to the system.

Keywords: Piezoelectricity, cement paste, natural rubber, piezoelectric coefficient.

Lista de Figuras

Figura 1 - Classificação dos cristais que apresentam o efeito piezoelétrico.	19 -
Figura 2 - Domínios ferroelétricos a) antes da polarização, b) durante a polarização e c) após a polarização.....	21 -
Figura 3 - Representação do ciclo de histerese ferroelétrica.	22 -
Figura 4 - (A) Estrutura cúbica do tipo ABO_3 , (B) Considerada sob o ponto de vista dos octaedros de oxigênio BO_6	23 -
Figura 5 - Representação esquemática das conectividades possíveis para um material com dois compostos. As setas indicam as direções conectadas.	24 -
Figura 6 - Estágios do processo de hidratação do cimento Portland.....	30 -
Figura 7 - Concentrações iônicas em água livre na pasta de cimento.	32 -
Figura 8 - Estruturas químicas dos poli-isopreno na forma trans e cis.....	33 -
Figura 9 – Micrografia do cimento anidro	42 -
Figura 10 – Micrografias da superfície (a-b) e da fratura (c-d) da pasta de cimento com 1 dia de hidratação.....	44 -
Figura 11 – Micrografia da fratura pelo modo de retroespalhamento (BSE) para pasta de cimento com 1 dia de hidratação.	45 -
Figura 12 - Micrografia da fratura pelo modo de retroespalhamento (BSE) para pasta de cimento com 3 dias de hidratação.	46 -
Figura 13 - Micrografias da superfície (a-b) e da fratura (c-d) da pasta de cimento com 3 dias de hidratação.....	47 -
Figura 14 - Micrografias da superfície (a-b) e da fratura (c-d) da pasta de cimento com 7 dias de hidratação.....	48 -
Figura 15 - Micrografias da superfície (a-c) e da fratura (d-f) da pasta de cimento com 28 dias de hidratação.....	49 -
Figura 16 - Micrografia da fratura pelo modo de retroespalhamento (BSE) para pasta de cimento com 7 dias de hidratação.	50 -
Figura 17 - Micrografia da fratura pelo modo de retroespalhamento (BSE) para pasta de cimento com 28 dias de hidratação.....	50 -
Figura 18 -Difratograma do Cimento Portland CP V anidro.	51 -
Figura 19 – Difratograma dos cimentos hidratados em diferentes períodos.	52 -
Figura 20 - Espectro FTIR para o cimento seco e cimento hidratado.	55 -
Figura 21 – TG e DTG do cimento anidro.	57 -
Figura 22 - TG e DTG do cimento hidratado	59 -
Figura 23 - TG e DTG do cimento hidratado	60 -
Figura 24 - Condutividade da pasta de cimento em função do tempo de hidratação.	62 -
Figura 25 - Constante Dielétrica relativa do cimento em alguns períodos de hidratação ...	64 -
Figura 26 – Gráficos Nyquist para a pasta de cimento hidratado em função do tempo de hidratação.....	65 -
Figura 27 - Esquematização dos arcos capacitivos.	65 -
Figura 28 - Constante dielétrica relativa pelo tempo de hidratação.	68 -
Figura 29 - Períodos em que foram realizadas as medidas complementares.	69 -
Figura 30 - DRX para cimento com 49 e 55 horas de hidratação.	69 -
Figura 31 - TG e DTG para cimento com 49 e 55 horas de hidratação.....	70 -
Figura 32 - DRX para o cimento com 80 e 87 horas de hidratação.	71 -
Figura 33 - TG e DTG para cimento com 80 e 87 horas de hidratação.....	72 -

Figura 34 - DRX para o cimento com 96 e 104 horas de hidratação.	- 73 -
Figura 35 - TG e DTG para cimento com 96 e 104 horas de hidratação.....	- 73 -
Figura 36 - Micrografias do pó de PZT.....	- 75 -
Figura 37 - Micrografias para amostra cimento/PZT 90/10, superfície (a-b) e fratura (c-d) para 30 dias após a hidratação.	- 77 -
Figura 38 - Micrografias para a amostra cimento/PZT 70/30, superfície (a-b) e fratura (c-d) para 30 dias após a hidratação.	- 78 -
Figura 39 - Micrografias para a amostra cimento/PZT 50/50, superfície (a-b) e fratura (c-d) para 30 dias após a hidratação.	- 79 -
Figura 40 - Micrografias para a amostra cimento/PZT 30/70, superfície (a-b) e fratura (c-d) para 30 dias após a hidratação.	- 80 -
Figura 41 - Condutividade elétrica para pastas de cimento com diversas composições de PZT em volume.	- 82 -
Figura 42 - Constante dielétrica Relativa para compósitos de cimento/PZT com frações volumétricas de PZT 10, 30, 50 e 70%.	- 84 -
Figura 43 - Constante dielétrica versus fração volumétrica de PZT	- 85 -
Figura 44 - Diagramas de Nyquist em função do tempo de cura para as diferentes frações de PZT	- 86 -
Figura 45 - Valores de ϵ_r para os compósitos em função da frequência para diferentes períodos de hidratação.....	- 88 -
Figura 46 - Valores de ϵ_r para os compósitos em função da frequência para diferentes períodos de hidratação.....	- 89 -
Figura 47 - Micrografia da amostra cimento/borracha natural 95/05, superfície (a-b) e fratura (c-d) para 30 dias após a hidratação.	- 91 -
Figura 48- Micrografia da amostra cimento/borracha natural 90/10, superfície (a-b) e fratura (c-d) para 30 dias após a hidratação.	- 92 -
Figura 49 - Condutividade cimento e borracha natural.	- 94 -
Figura 50 - Constante dielétrica relativa para amostras de cimento e borracha natural.....	- 96 -
Figura 51 - Constante dielétrica versus fração volumétrica de BN.....	- 97 -
Figura 52 - Diagramas de Nyquist em função do tempo de cura para as diferentes frações de BN.....	- 98 -
Figura 53 - Valores de ϵ_r para os compósitos em função da frequência para diferentes períodos de hidratação.....	- 100 -
Figura 54 - Micrografias da amostra cimento/BN/PZT 95/05/50 (superfície) para 30 dias após a hidratação.....	- 101 -
Figura 55 - Micrografias da amostra cimento/BN/PZT 95/05/50 (Fratura).	- 102 -
Figura 56 - Condutividade da pasta de cimento e do compósito.....	- 104 -
Figura 57 - Constante dielétrica relativa para o compósito cimento, borracha natural e PZT. ...	- 105 -
Figura 58 - Diagrama de Nyquist em função do tempo de cura para o compósito de cimento/PZT/BN.	- 106 -
Figura 59 - Valores de ϵ_r para os compósitos em função da frequência para o compósito Cimento/BN/PZT.	- 107 -
Figura 60 - Coeficiente Piezoelétrico para amostras polarizadas em diversos períodos de hidratação.....	- 110 -
Figura 61 - Coeficiente piezoelétrico por tempo de cura.	- 112 -
Figura 62 - Coeficiente piezoelétrico por tempo de cura.	- 113 -
Figura 63 - Coeficiente piezoelétrico por tempo de cura.	- 114 -

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Compostos principais do cimento Portland.....	- 26 -
Tabela 2 – Posições angulares das principais fases do cimento picos 2θ (°).	- 53 -
Tabela 3 - Caracterização das bandas de FTIR para o cimento seco e hidratado.....	- 56 -
Tabela 4 - Valores comparativos das fases constituintes.	- 67 -
Tabela 5 - Valores de perda de massa encontrados para os pontos 1 e 2.	- 70 -
Tabela 6 - Valores de perda de massa encontrados para os pontos 3 e 4.	- 72 -
Tabela 7 - Valores de perda de massa encontrados para os pontos 5 e 6.	- 74 -

Sumário

1. Introdução.....	- 15 -
1.1 Objetivo Geral.....	- 17 -
1.2 Objetivos Específicos	- 17 -
2. Piezoelectricidade	- 18 -
2.1 Efeito Piezoeletrico.....	- 18 -
3. Materiais Ferroelétricos.....	- 21 -
3.1 PZT	- 23 -
3.2 Materiais Compósitos	- 24 -
4. Cimento	- 25 -
4.1 Principais fases do Cimento anidro	- 26 -
4.2 Microestrutura da pasta de cimento hidratada	- 27 -
4.3 Estágios de hidratação	- 29 -
5. Borracha Natural	- 33 -
5.1 Composição do látex de borracha natural.....	- 34 -
5.2 Concreto modificado com borracha natural.....	- 35 -
6. Materiais.....	- 36 -
6.1 Cimento Portland	- 36 -
6.2 Titanato Zirconato de Chumbo - PZT.....	- 36 -
6.3 Látex de Borracha Natural	- 36 -
7. Métodos.....	- 37 -
7.1 Determinação da quantidade de sólidos no latex (DRC).....	- 37 -
7.2 Confeção das amostras de cimento	- 37 -
7.3 Confeção dos compósitos de cimento e PZT	- 37 -
7.4 Confeção dos compósitos de cimento e BN.....	- 37 -
7.5 Confeção dos compósitos de cimento/BN/PZT	- 38 -
7.6 Interrupção dos processos de hidratação.	- 38 -
8. Caracterização	- 39 -
8.1 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	- 39 -
8.2 Difração de raios X (DRX).....	- 39 -
8.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	- 39 -
8.4 Análise Termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG).-	39 -
-	-
8.5 Condutividade elétrica	- 40 -
8.6 Espectroscopia de Impedância.....	- 40 -

8.7	Polarização e coeficiente Piezoelétrico.....	- 40 -
9.	Resultados e Discussões.....	- 42 -
9.1	Cimento.....	- 42 -
9.1.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	- 42 -
9.1.2	<i>Difração de Raios – X (DRX)</i>	- 51 -
9.1.3	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	- 54 -
9.1.4	<i>Análises térmicas</i>	- 57 -
9.1.5	<i>Condutividade</i>	- 61 -
9.1.6	<i>Espectroscopia de Impedância</i>	- 63 -
9.2	Compósitos Cimento/PZT	- 75 -
9.2.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	- 75 -
9.2.2	<i>Condutividade</i>	- 81 -
9.2.3	<i>Espectroscopia de Impedância)</i>	- 83 -
9.3	Compósitos de Cimento/ Borracha Natural	- 90 -
9.3.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	- 90 -
9.3.2	<i>Condutividade</i>	- 93 -
9.3.3	<i>Espectroscopia de Impedância Dielétrica</i>	- 95 -
9.4	Compósito cimento, borracha natural e PZT	- 101 -
9.4.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	- 101 -
9.4.2	<i>Condutividade Elétrica</i>	- 103 -
9.4.3	<i>Espectroscopia de Impedância</i>	- 105 -
9.5	Coeficiente Piezoelétrico	- 108 -
10.	Conclusões.....	- 115 -
	Bibliografia.....	- 116 -

1. Introdução

Dentre todas as classes de materiais existentes, existe uma classe de materiais capazes de, sob a ação de algum estímulo externo, alterarem uma ou mais de suas propriedades [1]. Os materiais pertencentes à esta classe são denominados “materiais inteligentes” e têm sido cada vez mais utilizados pelo ramo de Engenharia Civil, frente à crescente demanda por inúmeras construções, tais como casas, prédios, túneis, pontes, que têm como função não só atenderem ao crescente aumento populacional, como agirem também como facilitadores da vida humana.

Um dos principais papéis dos materiais inteligentes nessas estruturas, é atuar no auxílio do monitoramento e detecção de possíveis falhas, o que pode permitir além de leituras em tempo real acerca das condições das estruturas, possibilita uma economia de gastos de manutenção e um aumento significativo da segurança humana [2]. Dito isso, nota-se nos últimos anos um aumento significativo nas pesquisas direcionadas ao desenvolvimento de sensores baseados na utilização de materiais inteligentes [3-4]. Dentro desses estudos em desenvolvimento, uma área que vem ganhando destaque é a de desenvolvimento de sensores compósitos, baseados em matrizes cimentícias aliadas à utilização de materiais piezoelétricos [5-13]. Esses sensores apresentam, dentre várias qualidades, uma grande durabilidade e um baixo custo, além do fato de que o emprego da matriz cimentícia, segundo Li, Zhang e Wu [4] gera uma compatibilidade acústica com as estruturas baseadas em cimento (concreto) à serem analisadas [4]. Outra qualidade que deve ser mencionada é a de que esses sensores podem ser dispostos em qualquer lugar desejado nas estruturas, permitindo até mesmo o monitoramento em tempo real de localidades, muitas vezes, de difícil acesso [14-15]. Um dos grandes problemas apresentados no desenvolvimento de sensores piezoelétricos de base cimentícia, para monitoramento de estruturas em tempo real e contínuo se encontra no fato de que tais sensores, muitas vezes, estão submetidos a condições ambientais adversas, como altas temperaturas e umidade elevada, contribuindo assim para a degradação tanto da propriedade piezoelétrica quanto as propriedades estruturais da matriz. Outro fator a se levar em consideração é de que a presença de fases de preenchimento na pasta de cimento pode alterar, ou retardar processos de cura ou hidratação da matriz, de maneira a dificultar a previsão das propriedades finais, tanto piezoelétricas, quanto mecânicas desses sensores, fato ainda pouco discutido e estudado na literatura especializada [8-13].

Dessa maneira, o presente trabalho teve como proposta a obtenção e caracterização de compósitos piezoelétricos, utilizando uma matriz de cimento modificado com borracha natural

(BN). A fase piezoelétrica empregada foi o titanato zirconato de chumbo (PZT). A escolha do PZT foi realizada devido ao alto valor do coeficiente piezoelétrico apresentado pelo mesmo [3]. Quanto ao uso de BN na matriz, seu emprego foi realizado decorrente das melhorias que poderiam ser agregadas à matriz, tais como resistência à passagem de água, umidade e a resistência a soluções nocivas ao cimento, de maneira a atuar no aumento da durabilidade bem como das propriedades piezoelétricas do sensor [16]. Neste trabalho, as propriedades dos compósitos trifásicos foram estudadas e comparadas àquelas apresentadas pelos compósitos bifásicos de cimento/PZT e cimento/BN no intuito de se determinar a influência das fases individuais não apenas nas propriedades piezoelétricas do compósito, como também, no processo de cura da matriz. O trabalho visou inicialmente o estudo das propriedades básicas do material compósito fundamentando bases para o estudo e aplicação futura de tais compósitos no monitoramento de estruturas de concreto.

Este trabalho foi dividido em 10 capítulos, sendo o primeiro capítulo a introdução, como também definição dos objetivos geral e específico do trabalho. O segundo e terceiro capítulos abordam o conceito de piezoeletricidade e materiais ferroelétricos, respectivamente. O quarto capítulo apresenta as características do cimento, tais como as principais fases do cimento anidro e microestrutura do cimento hidratado. O quinto capítulo aborda uma revisão sobre a borracha natural e composição do látex de borracha natural. O sexto e sétimo capítulo apresentam os materiais e métodos. O oitavo capítulo apresenta as caracterizações realizadas durante o estudo. Os resultados são apresentados no capítulo 9, que foi dividido em resultados para a pasta de cimento, para amostras de cimento e PZT, para amostras de cimento e borracha natural e resultados para o compósito cimento/PZT/BN. Por fim o capítulo 10 apresenta as conclusões do estudo.

1.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de compósitos piezoelétricos utilizando como matriz o cimento modificado com borracha natural e tendo o PZT como fase piezoelétrica.

1.2 Objetivos Específicos

- Estudar e caracterizar a matriz cimentícia;
- Caracterizar a matriz de cimento modificado com borracha natural;
- Caracterização elétrica dos compósitos de cimento/PZT;
- Estudar o efeito da polarização do material em períodos de cura diferentes;
- Estudar o compósito cimento/PZT quanto às características piezoelétricas e possíveis aplicações;

10. Conclusões

Compósitos de cimento/PZT, cimento/BN e cimento/BN/PZT foram confeccionados considerando a proporção água/cimento de 0,33. Os compósitos foram caracterizados quanto às suas propriedades piezoelétricas e também quanto à influência do PZT e da BN no processo de cura da pasta de cimento. Medidas de DRX, infravermelho e TG indicaram a formação das principais fases de hidratação do cimento e sua transformação ao longo do processo de cura. Medida de condutividade elétrica em regime DC da pasta de cimento puro em função do tempo de hidratação demonstrou um comportamento geral de redução contínua com o decorrer do processo de cura. Tal resultado foi relacionado à formação da microestrutura do cimento e ao bloqueio dos poros que anteriormente estavam interconectados. Além do perfil geral redutivo, a condutividade da pasta de cimento apresentou picos em intervalos distintos de cura no perfil de condutividade, indicando um aumento na concentração de íons na solução iônica. Tal comportamento foi confirmado pelas medidas de espectroscopia de impedância por meio de um perfil de aumento esporádico da constante dielétrica em tempos de cura específicos, decorrentes da formação dos produtos de hidratação do cimento e conseqüentemente amplificação dos mecanismos dielétricos. Por sua vez, as amostras de cimento/PZT e cimento/BN apresentaram perfil de condutividade semelhante aos apresentados pela pasta de cimento puro. No entanto, a introdução do particulado cerâmico e do polímero demonstrou deslocar os picos de condutividade para maiores períodos de hidratação. Dessa maneira, ambas as fases de preenchimento atuaram como uma barreira física na migração de íons na solução, retardando o processo de cura. Tal comportamento foi corroborado via medidas de espectroscopia de impedância em ambos os casos e foram repetitivos nos compósitos trifásicos de cimento/BN/PZT. Medidas do coeficiente piezoelétrico evidenciaram grande instabilidade nos valores de d_{33} principalmente nos períodos iniciais pós-polarização em todas as composições preparadas. Essas instabilidades foram atribuídas à presença iônica no sistema e a conseqüente formação de dipolos instáveis, que tendem a retornar para suas posições iniciais resultando em flutuações dos valores do coeficiente piezoelétrico. A presença da borracha natural nos compósitos, promoveu uma maior redução dos valores do coeficiente piezoelétrico com o tempo de pós-polarização comparativamente às amostras apenas com 50% de PZT, o que foi atribuído a menor transferência do stress mecânico aos grãos cerâmicos presentes na matriz.

Bibliografia

- [1] REECE, P. L. **Smart materials and structures: new research**. Nova Publishers, 2007.
- [2] LI, Z.; DONG, B.; ZHANG, D. Influence of polarization on properties of 0–3 cement-based PZT composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 1, p. 27-32, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.001>
- [3] LI, Z.; DONG, B.; ZHANG, D. Influence of polarization on properties of 0–3 cement-based PZT composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 1, p. 27-32, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.001>
- [4] LI, Z.; ZHANG, D.; WU, K. Cement-Based 0-3 Piezoelectric Composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 2, p. 305-313, 2002. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00089>
- [5] DONG, B. et al. Study on the microstructure of cement-based piezoelectric ceramic composites. **Construction and Building Materials**, v. 72, p. 133-138, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.058>
- [6] WANG, F. et al. High piezoelectricity 0–3 cement-based piezoelectric composites. **Materials letters**, v. 76, p. 208-210, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.02.094>
- [7] CHAIPANICH, A. et al. Aging of 0–3 piezoelectric PZT ceramic–Portland cement composites. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 13579-13584, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.073>
- [8] CHOMYEN, P. et al. Microstructure, dielectric and piezoelectric properties of 0–3 lead free barium zirconate titanate ceramic-Portland fly ash cement composites. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 76-82, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.112>
- [9] PAN, H. H; WANG, C-K; CHENG, Y-C. Curing time and heating conditions for piezoelectric properties of cement-based composites containing PZT. **Construction and Building Materials**, v. 129, p. 140-147, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.107>
- [10] POTONG, R. et al. Fabrication and performance investigation of 2-2 connectivity lead-free barium zirconate titanate–Portland cement composites. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 8723-8728, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.091>
- [11] POTONG, R. et al. Microstructure and performance of 1–3 connectivity environmental friendly lead-free BNBK-Portland cement composites. **Materials Research Bulletin**, v. 90, p. 59-65, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.02.008>
- [12] ZHAO, P. et al. Properties of cement–sand-based piezoelectric composites with carbon nanotubes modification. **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p. 15030-15034, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.153>

- [13] MONTEIRO, A. O.; CACHIM, P. B.; COSTA, P. MFJ. Self-sensing piezoresistive cement composite loaded with carbon black particles. **Cement and Concrete Composites**, v. 81, p. 59-65, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.04.009>
- [14] SHIN, S. W et al. Piezoelectric sensor based nondestructive active monitoring of strength gain in concrete. **Smart Materials and Structures**, v. 17, n. 5, p. 055002, 2008. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/17/5/055002>
- [15] FLATAU, A. B.; CHONG, K. P. Dynamic smart material and structural systems. **Engineering Structures**, v. 24, n. 3, p. 261-270, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0141-0296\(01\)00093-1](https://doi.org/10.1016/S0141-0296(01)00093-1)
- [16] FU, X.; CHUNG, D. D. L. Degree of dispersion of latex particles in cement paste, as assessed by electrical resistivity measurement. **MRS Online Proceedings Library Archive**, v. 435, 1996. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)00091-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00091-9)
- [17] SILVA, R. H. **Síntese de fibras cerâmicas de PZT através da técnica de electrospinning e avaliação da correlação entre fluxo e tensão aplicada com as características das fibras produzidas**. 2013. 71 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- [18] EIRAS, J. A. Materiais Piezoelétricos. In: **PIEZOELÉTRICOS, Materiais. Materiais Piezoelétricos**. São Paulo/SP. Cap. 2. p. 3-33. CD-ROM.
- [19] TRAINER, M. Kelvin and piezoelectricity. **European journal of physics**, v. 24, n. 5, p. 535, 2003.
- [20] JAFFE, B. **Piezoelectric ceramics**. Elsevier, 2012.
- [21] HEYWANG, W.; LUBITZ, K.; WERSING, W. (Ed.). **Piezoelectricity: evolution and future of a technology**. Springer Science & Business Media, 2008.
- [22] VIJAYA, M. S. **Piezoelectric materials and devices: applications in engineering and medical sciences**. CRC Press, 2012.
- [23] YANG, J. **An introduction to the theory of piezoelectricity**. Springer Science & Business Media, 2004.
- [24] JORDAN, T. L.; OUNAIES, Z. **Piezoelectric ceramics characterization**. INSTITUTE FOR COMPUTER APPLICATIONS IN SCIENCE AND ENGINEERING HAMPTON VA, 2001.
- [25] KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids**. Academic press, 2004.
- [26] HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>

- [27] PAES, C. **Transições de fases estruturais do sistema pzt, estudados por espectroscopia no infravermelho**. 2006. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2006.
- [28] APC INTERNATIONAL, LTD., Physical and piezoelectric properties of apc materials. United States & Canada, 2017. Disponível em <<http://https://www.americanpiezo.com/apc-materials/piezoelectric-properties.html>>. Acesso em: 16 maio. 2017.
- [29] SANCHES, A. O. **Obtenção e caracterização elétrica e morfológica de compósitos de borracha natural com PZT**. 2012. 134f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Unesp, - Ilha Solteira, 2012.
- [30] NEWNHAM, R.e.; SKINNER, D.p.; CROSS, L.e.. CONNECTIVITY AND PIEZOELECTRIC-PYROELECTRIC COMPOSITES. Materials Research Bulletin. Oxford, p. 525-536. maio 1978.
- [31] TAYLOR, H. FW. **Cement chemistry**. Thomas Telford, 1997.
- [32] MAGALHÃES, A. G. de. **Caracterização e análise macro e microestrutural de concretos fabricados com cimentos contendo escórias de alto-forno**. 2007. 268 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia de Estruturas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- [33] MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2008. 674 p.
- [34] HELENE, P.; ANDRADE, T. Concreto de cimento Portland. **GC Isaia**, v. 2, 2007.
- [35] GALVÃO, S. P. **Estudo microestrutural de pastas de cimento modificadas por emulsões de base acrílica e acrílica estirenada**. 2010. 266 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Ciências de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.
- [36] GARTNER, E. M. et al. Hydration of Portland cement. **Structure and performance of cements**, v. 13, p. 57-140, 2002.
- [37] FARIA, E. F. de. **Predição da exotermia da reação de hidratação do concreto através de modelo termo-químico e modelo de dados**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE, Rio de Janeiro, 2004. 130 p.
- [38] MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The role of calcium carbonate in cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 551-558, 2007.
- [39] MATSCHEI, T.. **Thermodynamics of cement hydration**. 2007. Tese de Doutorado. Aberdeen University.
- [40] WILSON, J. G. Electrical properties of concrete. 1986.

- [41] JOSEPH, S.; JACOB, M.; THOMAS, S. Natural Fiber–Rubber Composites and Their Applications. In: MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T. (Eds.). **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. New York, Taylor & Francis, 2005, 852 p
- [42] RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. D. C. Borracha natural e nanocompósitos com argila. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 3, p.818-826, 2 abr. 2009.
- [43] RIPPEL, M. M. **Caracterização Microestrutural de Filmes e Partículas de Látex de Borracha Natural**. 2005. 350 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Ciências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- [44] ROSSIGNOLO, J. A. Avaliação da porosidade e do teor de CH de pastas de cimento portland com sílica ativa e látex SBR. **Revista Matéria**, v. 10, n. 3, p. 437-442, 2005.
- [45] SAKAI, E.; SUGITA, J. Composite mechanism of polymer modified cement. **Cement and concrete research**, v. 25, n. 1, p. 127-135, 1995. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)00120-N](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)00120-N)
- [46] OHAMA, Y. Principle of latex modification and some typical properties of latex-modified mortars and concretes adhesion; binders (materials); bond (paste to aggregate); carbonation; chlorides; curing; diffusion. **Materials Journal**, v. 84, n. 6, p. 511-518, 1987.
- [47] GOMES, W. P. **Prevulcanização do látex natural extraído da hancornia speciosa gomes (Mangabeira) e da hevea brasiliensis (seringueira)**. 2013. 95f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-graduação em Ciências dos Materiais, Unesp, - Ilha Solteira, 2013.
- [48] ARAÚJO JÚNIOR, A. G. et al. Hydration and Dehydration of High Initial Strength Portland Cement Type CP V - ARI. **Materials Science Forum**, [s.l.], v. 869, n. 1662-9752, p.106-111, 31 ago. 2016
- [49] JUMATE, E.; LUCIA, M. D. X-Ray diffraction study of hydration processes in the Portland cement. **Jaes**, [s.l.], v. 1, n. 1, p.79-86, jul. 2011
- [50] NOBRE, T. R. S. Reidratação de pastas de cimento Portland desidratadas. In: 7 CONGRESSO BRASILEIRO DO CIMENTO, 2016, São Paulo. **Anais do 7 Congresso Brasileiro do Cimento**. São Paulo: Snic, 2016. v. 1, p. 1 - 16.
- [51] SENFF, L.; FOLGUERAS, M. V.; HOTZA, D. Hidratação do cimento CP V ARI - RS: Influência da água nas reações de hidratação. In: 49° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 49°, 2005, São Pedro - Sp. **Anais do 49° congresso Brasileiro de Cerâmica**. São Pedro - SP: Abc, 2005. v. 1, p. 1 - 12.
- [52] MILOVIĆ, T. et al. COMPRESSIVE STRENGTH AND MINERALOGICAL PROPERTIES OF CEMENT PASTE CONTAINING ZEOLITE. In: 4 TH INTERNATIONAL CONFERENCE, 2016, Serbia. **Anais do 4th International Conference**. Serbia: 4 Th International Conference, 2016. v. 1, p. 397 - 403.

- [53] MOLLAH, M. Y. A. et al. Chemical and physical effects of sodium lignosulfonate superplasticizer on the hydration of portland cement and solidification/stabilization consequences. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 25, n. 3, p.671-682, abr. 1995.
- [54] MOLLAH, M; KESMEZ, M; COCKE, D. An X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) investigation of the long-term effect on the solidification/stabilization (S/S) of arsenic (V) in Portland cement type-V. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 325, n. 1-3, p.255-262, 5 jun. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.09.012>.
- [55] MOLLAH, M. Y. A.; LU, F.; COCKE, D. L. An X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) characterization of the speciation of arsenic (V) in Portland cement type-V. **The Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 1998, n. 224, p.57-68, 8 set. 1998
- [56] YLMÉN, R. et al. Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 39, n. 5, p.433-439, maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.017>
- [57] DA SILVA, D. A. ROMAN, H. R. Caracterização microestrutural de pastas de cimento aditivadas com polímeros HEC e EVA. 2002.
- [58] GABROVŠEK, R.; VUK, T.; KAUČIČ, V. Evaluation of the hydration of Portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis. **Acta Chim. Slov**, v. 53, p. 159-165, 2006.
- [59] ROMANO, R. C. O. et al. Acompanhamento da hidratação de cimento Portland simples com resíduo de bauxita. **Cerâmica**, v. 62, n. 363, p. 215-223, 2016.
- [60] ARAUJO JR., A. G. de et al. Estudo do reaproveitamento do cimento Portland de alta resistência inicial. **Cerâmica**, São Paulo, v. 63, n. 365, p. 58-64, mar. 2017. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sciarttext&pid=S0366-69132017000100058&lng=pt&nrm=iso>. Acessado em 24 jul. 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633652052>.
- [61] CAMP, P. R.; B, S. Dielectric properties of portland cement paste as a function of time since mixing. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 12, p. 6007-6013, 1989. <https://doi.org/10.1063/1.343577>
- [62] SHENGNIAN, W. A. N. G.; XIAOSHENG, W. E. I.; ZHIHONG, F. A. N. The Early Hydration Characteristics of Portland Cements with Superplasticizer Using Electrical Measurements. **American Journal of Civil Engineering and Architecture**, v. 4, n. 5, p. 153-158, 2016. doi: 10.12691/ajcea-4-5-
- [63] TOPÇU, İ. B.; UYGUNOĞLU, T.; HOCAOĞLU, İ. Electrical conductivity of setting cement paste with different mineral admixtures. **Construction and Building Materials**, v. 28, n. 1, p. 414-420, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.068>

[64] EL WAHED, MG Abd; HEKAL, E. E. Electrical conductivity of cement pastes in different curing media. **Journal of materials science letters**, v. 8, n. 8, p. 875-878, 1989.

[65] SANCHES, A. O. **Influência de nanocristais de celulose nas propriedades térmicas, dielétricas e piezoelétricas em compósitos elastoméricos a base de poliuretano**. 2016. 134f. Tese (Doutorado) – Curso de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Unesp, - Ilha Solteira, 2016.

[66] GU, P. et al. AC impedance phenomena in hydrating cement systems: frequency dispersion angle and pore size distribution. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 1, p. 86-88, 1994. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90086-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90086-8)

[67] MCCARTER, W. J.; GARVIN, S.; BOUZID, N. Impedance measurements on cement paste. **Journal of materials science letters**, v. 7, n. 10, p. 1056-1057, 1988. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00117-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00117-8)

[68] CABEZA, M. et al. Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 6, p. 881-891, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00720-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00720-2)

[69] COVERDALE, R. T. et al. Interpretation of impedance spectroscopy of cement paste via computer modelling Part I Bulk conductivity and offset resistance. **Journal of Materials Science**, v. 30, n. 3, p. 712-719, 1995

[70] COVERDALE, R. T. et al. Interpretation of the impedance spectroscopy of cement paste via computer modelling –Part II – Dielectric response. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 19, p. 4984-4992, 1994.

[71] HASTED, J. B. **Aqueous dielectrics**. Chapman and Hall, 1973. p. 137.

[72] XIE, P. et al. A rationalized AC impedance model for microstructural characterization of hydrating cement systems. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 2, p. 359-367, 1993. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90101-E](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90101-E)

[73] COVERDALE, R. T., GARBOCZI, E. J., JENNINGS, H. M., CHRISTENSEN, B. J., & MASON, T. O. (). Computer simulation of impedance spectroscopy in two dimensions: application to cement paste. **Journal of the American Ceramic Society**, 76(6), 1513-1520. doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb03933.x

[74] JOB, A. E. et al. Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure sensors. **Synthetic metals**, p. 99-100, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00866-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00866-4)

[75] THOMAS, P. S. et al. Electrical properties of natural rubber nanocomposites: effect of 1-octadecanol functionalization of carbon nanotubes. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 7, p. 3344-3349, 2012.

[76] SALAEH, S. et al. Ceramic/natural rubber composites: influence types of rubber and ceramic materials on curing, mechanical, morphological, and dielectric properties. **Journal of materials science**, v. 46, n. 6, p. 1723-1731, 2011. DOI:10.1007/s10853-010-4990-6

- [77] RAJU, G. G. Dielectrics in electric fields. New York: Marcel Dekker, 2003. 569 p
- [78] XIAOFANG, L. et al. Characterization of PZT/PVC composites added with carbon black. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 20, n. 4, p. 60-64, 2005.
- [79] LEE, H. G; KIM, H. G. Influence of Microstructure on the Dielectric and Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Polymer Composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 6, p. 938-942, 1989. DOI:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06248.x
- [80] XIN, C et al. Piezoelectric and dielectric properties of piezoelectric ceramic–sulphoaluminate cement composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 13, p. 3223-3228, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.07.031>
- [81] GONG, H. et al. Piezoelectric and dielectric behavior of 0-3 cement-based composites mixed with carbon black. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 10, p. 2013-2019, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.014>