

# RESSALVA

Atendendo a solicitação do autor, o texto completo desta Tese será disponibilizado somente a partir de 19/12/2025.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

**JOSIANE ALEXANDRINO DOS SANTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE GERADORES DE ENERGIA E SENSORES  
PIEZELÉTRICOS.**

Ilha Solteira  
2023

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**JOSIANE ALEXANDRINO DOS SANTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE GERADORES DE ENERGIA E SENSORES  
PIEZELÉTRICOS.**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia –  
UNESP – Campus de Ilha Solteira, como parte  
dos requisitos para obtenção do título de  
doutora em Ciências dos Materiais  
Área de conhecimento: Física do Estado Sólido.

José Antonio Malmonge  
Orientador

Alex Otávio Sanches  
Coorientador

Ilha Solteira  
2023

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S237d Santos, Josiane Alexandrino dos.  
Desenvolvimento de geradores de energia e sensores piezelétricos. /  
Josiane Alexandrino dos Santos. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023  
164 f. : il.

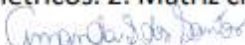
Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia  
de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2023

Orientador: José Antonio Malmonge

Co-orientador: Alex Otávio Sanches

Inclui bibliografia

1. Compósitos piezoelétricos. 2. Matriz cimentícia. 3. Polietileno glicol.

  
Amanda Sertori dos Santos

Stanoelciana - C115-5-0011  
Serviço Técnico de Referência, Atendimento ao  
Usuário e Documentação  
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**Câmpus de Ilha Solteira**

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO DA TESE: DESENVOLVIMENTO DE GERADORES DE ENERGIA E SENSORES  
PIEZELÉTRICOS**

**AUTORA: JOSIANE ALEXANDRINO DOS SANTOS**

**ORIENTADOR: JOSE ANTONIO MALMONGE**

**COORIENTADOR: ALEX OTÁVIO SANCHES**

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. ALEX OTÁVIO SANCHES (Participação Virtual)

Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Profa. Dra. GUILHERMINA FERREIRA TEIXEIRA (Participação Virtual)

Instituto de Química / Universidade Federal de Goiás - UFG

Dr. VINÍCIUS DANILO NONATO BEZZON (Participação Virtual)

Departamento de Física / Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP

Prof. Dr. ALEXSANDRO DOS SANTOS FELIPE (Participação Virtual)

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental / Faculdade de Engenharia - UNESP

Prof. Dr. JOÃO CLAUDIO BASSAN DE MORAES (Participação Virtual)

Divisão de Engenharia Civil / Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA

Ilha Solteira, 19 de dezembro de 2023

## DEDICATÓRIA

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. Aos meus avós maternos Antonio Tagliacolo e Iracema Belini e também a minha avó paterna Matilde que hoje estão no céu me abençoando.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, que me dá forças em todos os momentos, que tem me ajudado a suportar as dificuldades encontradas no caminho e por me ajudar a trilhar esse caminho até aqui.

Agradeço aos meus pais, Maria Marina e Valdomiro, por todo apoio, carinho e compreensão. Obrigada por me ensinarem a ser perseverante, a seguir meus sonhos e por não me deixarem desistir quando tudo parecia impossível.

Agradeço as minhas irmãs Isabelle, Adriane e Juliane, por todo apoio e carinho.

Agradeço ao meu namorado Gillian, que sempre esteve ao meu lado nessa jornada, meu apoio nos momentos mais difíceis, minha fortaleza e refúgio. Obrigada por sempre estar ao meu lado, pelo carinho e por toda alegria. Por me abraçar, e sem falar nada conseguir me acalmar e me dar forças para continuar.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. José Antonio Malmonge por todo carinho, paciência e todos os ensinamentos que me proporcionou durante toda essa jornada. Obrigada por acreditar no meu potencial.

Agradeço ao meu co-orientador, Prof Dr. Alex Otávio Sanches, por toda dedicação dispensada e por todos os ensinamentos que acrescentaram no meu desenvolvimento acadêmico.

Agradeço aos meus amigos Guilherme, Marcelo, Felipe, José e Denise, por toda parceria em laboratório, conversas, discussões científicas e desabafos, vocês são muito especiais nessa minha caminhada. Agradeço aos meus amigos do grupo de polímeros Danilo, Elisa, Maykon e Eli que já passaram e estão trilhando novos caminhos e que foram muito importantes para minha jornada.

Um agradecimento especial também aos meus professores que sempre contribuíram com muito conhecimento e parceria: Prof. Dr. Luiz F. Malmonge, Prof. Dr. Fernando de Paula, Prof. Dr. Sakamoto, Prof. Eudes Borges de Araújo, Prof. Dr. Fauze e Profa. Dra. Márcia. Assim como a todos os demais professores do DFQ.

Agradeço aos técnicos Mário, Gilberto, Levi e Élton, como também ao assessor administrativo Thiago.

Agradeço aos membros da banca por aceitarem participar desse momento tão importante para mim, prestando seu tempo e conhecimento.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira.

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

## RESUMO

Os materiais inteligentes vêm ganhando a atenção da comunidade científica, pois têm sido cada vez mais utilizados em diversas aplicações tais como geradores de energia e sensores. No ramo da engenharia civil, devido à crescente demanda por construções, muito se tem estudado para o desenvolvimento e aplicação de materiais inteligentes pensando na segurança de estruturas de engenharia que possam fazer o monitoramento contínuo, preciso e instantâneo das condições de uma estrutura, sendo neste caso, os sensores componentes essenciais quando se pensa em detecção e controle. No entanto, os materiais comumente empregados na construção civil, como exemplo, o cimento e/ou concreto, possuem propriedades como impedância acústica, porosidade, condutividade, impedância elétrica etc, muito diferentes dos materiais utilizados em sistemas de monitoramento inteligente, gerando processos de espalhamento de ondas, dificuldades de polarização ou mesmo atenuação de sinais elétricos, dificultando seu emprego em estruturas de engenharia civil. No intuito de reduzir essa incompatibilidade, o presente estudo objetivou-se a fabricação e caracterização de compósitos piezoelétricos de conectividade 1-3, de matriz cimentícia com polietilenoglicol (PEG), visando a atuação desses materiais como sensores de estruturas de concreto. Foram estudadas a matriz cimentícia desses compósitos e a influência da inserção do Polietileno Glicol (PEG) no processo de hidratação da matriz; além disso foi estudado um novo método de confecção de colunas cerâmicas sem a utilização de materiais orgânicos como ligante, como também o estudo dos processos de sinterização destas. Como principal resultado, vislumbrou-se que a presença do PEG na matriz cimentícia incorreu na redução da condutividade da matriz. Além disso, a presença de PEG na matriz melhorou a adesão da matriz nas colunas cerâmicas e esse resultado se refletiu em uma melhor polarização dos compósitos, como também em um coeficiente piezoelétrico ( $d_{33}$ ) maior. Os compósitos apresentaram valores da impedância acústica próximos ao do cimento indicando uma boa compatibilidade e sensibilidade do compósito com a estrutura hospedeira, além de apresentarem valores para o coeficiente de acoplamento eletromecânico ( $K_t$ ) entre 40 e 55%, indicando uma boa capacidade de conversão entre energia mecânica e elétrica. Assim, podemos concluir que os compósitos piezoelétricos apresentaram boas características de resposta mecânica e elétrica, sendo adequado para uma aplicação em engenharia civil.

**Palavras-chave:** Compósitos Piezoelétricos, Matriz cimentícia, Polietileno glicol (PEG), Sensores.

## ABSTRACT

Smart materials have been gaining attention from the scientific community, as they have been increasingly used in various applications such as energy generators and sensors. In the field of civil engineering, due to the growing demand for construction, much has been studied for the development and application of intelligent materials thinking about the safety of engineering structures that can continuously, precisely and instantaneously monitor the conditions of a structure, in this sense. In this case, sensors are essential components when thinking about detection and control. However, materials commonly used in civil construction, such as cement and/or concrete, have different characteristics from those used in intelligent monitoring systems and may not be applicable in civil engineering structures. Intending to reduce this incompatibility, the present study aimed to manufacture and characterize piezoelectric composites with 1-3 connectivity, made from a cementitious matrix with polyethylene glycol (PEG), with the aim of using these materials as sensors for concrete structures. The cement matrix of these composites and the influence of the insertion of Polyethylene Glycol (PEG) in the matrix hydration process were studied. In addition, a new method of manufacturing ceramic columns without the use of organic materials as a binder was studied, as well as the study of these sintering processes. As a main result, it was seen that the presence of PEG in the cement matrix resulted in a reduction in the conductivity of the matrix. Furthermore, the presence of PEG in the matrix improved the adhesion of the matrix to the ceramic columns and this result is reflected in better polarization of the composites, as well as in a higher piezoelectric coefficient ( $d_{33}$ ). The composites presented acoustic impedance values close to those of cement, indicating good compatibility and sensitivity of the composite with the host structure, in addition to presenting values for the electromechanical coupling coefficient ( $K_t$ ) between 40 and 55%, indicating a good conversion capacity between mechanical and electrical energy. Thus, we can conclude that piezoelectric composites have good mechanical and electrical response characteristics, being suitable for application in civil engineering.

**Keywords:** Piezoelectric composites, Cementitious matrix, Polyethylene glycol (PEG), Sensors.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação Efeito Piezoelétrico (a) direto e (b) inverso. ....	20
Figura 2 - (A) Estrutura cúbica do tipo ABO <sub>3</sub> , (B) Considerada sob o ponto de vista dos octaedros de oxigênio BO <sub>6</sub> .....	22
Figura 3 - Estrutura atômica do PZT (a) Estado tetragonal distorcido e (b) Estado cúbico. ....	23
Figura 4 - Domínios a) antes da polarização, b) durante a polarização e c) após a polarização.....	23
Figura 5 - Representação esquemática das conectividades possíveis para um material com duas fases. As setas indicam as direções conectadas.....	24
Figura 6 - Conectividade utilizada nos compósitos .....	25
Figura 7 - Esquema da preparação das amostras de cimento com adição de PEG. ....	32
Figura 8 - Formas de latão para modelagens das colunas cerâmicas .....	34
Figura 9 - Forma de produção dos compósitos.....	36
Figura 10 - Imagem do Compósito com as superfícies lixadas. ....	36
Figura 11 - Molde e eletrodos para a realização das medidas de Impedância Elétrica .....	40
Figura 12 - Fluxograma contendo as amostras e análises realizadas .....	45
Figura 13 - (a) Distribuição granulométrica do cimento anidro, (b) e (c) Micrografias do Cimento Portland CP V anidro. ....	46
Figura 14 - Difratoograma do Cimento Portland CP V anidro.....	47
Figura 15 - TG e DTG do Cimento Portland CP V anidro.....	48
Figura 16 - Condutividade e derivada da condutividade para a pasta de cimento até 28 dias de cura...51	
Figura 17 - DRX e DTG da pasta de cimento aos 10 minutos de hidratação. ....	52
Figura 18 -DRX e DTG para amostra de pasta de cimento aos 52 minutos de hidratação .....	53
Figura 19 - DRX e DTG para a pasta de cimento com 73 minutos de hidratação.....	54
Figura 20 - DRX e DTG para a pasta de cimento com 120 minutos de hidratação.....	56
Figura 21 - DRX e DTG para a pasta de cimento com 220 minutos de hidratação.....	57
Figura 22 - DRX e DTG para a pasta de cimento com 360 minutos de hidratação.....	58
Figura 23 - DRX e DTG para a pasta de cimento com 1 dia de hidratação .....	59
Figura 24 - (a) DRX e (b) DTG para a pasta de cimento com 3, 7 e 28 dias de hidratação. ....	61
Figura 25 - Fórmula estrutural do Polietilenoglicol (PEG).....	62
Figura 26 - Condutividade elétrica e sua derivada em função do tempo de hidratação para as pastas de cimento contendo PEG.....	64
Figura 27 - Difratoograma para amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região I. ....	66
Figura 28 - Termograma para o Polietileno glicol (PEG).....	67
Figura 29 - Termograma para amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região I. ....	68
Figura 30 - Duração da região II para as amostras com inserção de PEG.....	69
Figura 31 - Difratoograma para amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região II. ....	70
Figura 32 - Termograma para amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região II. ....	71
Figura 33 - Difratoograma para amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região III.....	73
Figura 34 - Termograma para amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região III.....	74
Figura 35 - Duração (em minutos) para cada uma das amostras para essa região IV. ....	75
Figura 36 - Difratoograma para amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região IV.....	76
Figura 37 - Termograma para amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região IV. ....	77
Figura 38 - Difratoograma para as amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região V.....	79
Figura 39 - Termogramas para as amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região V. ....	80
Figura 40 - Difratoograma para as amostras de cimento com adições de PEG na região VI. ....	82

Figura 41 - Termograma para as amostras de cimento com adições de PEG na região VI.....	83
Figura 42 - Difratoograma para as amostras de cimento com adições de PEG na idade de 1 dia. ....	85
Figura 43 – Termograma para as amostras de cimento com adições de PEG na idade de 1 dia. ....	86
Figura 44 - Difratoogramas para as pastas de cimento com adições de PEG na idade de 3 dias. ....	88
Figura 45 - Difratoogramas para as pastas de cimento com adições de PEG na idade de 7 dias. ....	89
Figura 46 - Difratoogramas para as pastas de cimento com adições de PEG na idade de 28 dias. ....	90
Figura 47 - Termogramas para as amostras de cimento com adições de PEG na idade de 3 dias.....	91
Figura 48 - Termogramas para as amostras de cimento com adições de PEG na idade de 7 dias.....	92
Figura 49 - Termogramas para as amostras de cimento com adições de PEG na idade de 28 dias. ....	93
Figura 50 - Microscopias para as amostras de pasta de cimento com adições de PEG na idade de 28 dias, (a) controle, (b) CI/PEG 95/05, (c) CI/PEG 90/10 e (d) CI/PEG 80/20.....	94
Figura 51 - Resistência a compressão para as amostras de pastas de cimento com adições de PEG.....	95
Figura 52 – Regressão linear para os dados de resistência a compressão .....	96
Figura 53 - Micrografia do PZT em pó. ....	97
Figura 54 - Padrão EDS para o grão de PZT.....	98
Figura 55 - Colunas cerâmicas produzidas pelo método de deposição com uma solução de PZT e água, (a) sem sinterização e (b) sinterizada; e com uma solução de PZT e álcool isopropílico (c) sem sinterização e (d) sinterizada. ....	99
Figura 56 - Colunas cerâmicas produzidas pelo método de prensagem uniaxial aplicando 80N com uma solução de PZT e água, (a) sem sinterização e (b) sinterizada; e com uma solução de PZT e álcool isopropílico (c) sem sinterização e (d) sinterizada.....	100
Figura 57 - Colunas cerâmicas produzidas pelo método de prensagem uniaxial aplicando $9,8 \times 10^3$ N (4 toneladas) com uma solução de PZT e água, (a) sem sinterização e (b) sinterizada; e com uma solução de PZT e álcool isopropílico (c) sem sinterização e (d) sinterizada. ....	101
Figura 58 - Densidade aparente em comparação ao método de preparação das amostras. ....	102
Figura 59 - Porosidade em comparação ao método de preparação das amostras .....	102
Figura 60 – Microscopia das pastilhas de PZT sinterizadas nas temperaturas de 1000 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C e 1250 °C.....	104
Figura 61 – Densidade para as amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.....	105
Figura 62 - Porosidade das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas .....	105
Figura 63 - Padrão DRX para as amostras que foram variadas a temperatura de sinterização.....	106
Figura 64 – (a) Constante dielétrica relativa em função da frequência e (b) Constante dielétrica em função da temperatura de sinterização. ....	107
Figura 65 - Coeficiente Piezoelétrico para as amostras sinterizadas a diferentes temperaturas a) $d_{33}$ por tempo, b) valores médios de $d_{33}$ aos 30 dias. ....	108
Figura 66 - Microscopia das colunas de PZT sinterizadas a 1250°C na presença de PbO nas proporções em massa de (a) 10, (b) 15, (c) 20, (d) 30, (e) 40 e (f) 50% de PbO em relação ao PZT.....	109
Figura 67 – Densidade para amostras sinterizadas a 1250°C na presença de diferentes proporções de PbO. ....	110
Figura 68 - Porosidade para as amostras sinterizadas a 1250°C na presença de diferentes proporções de PbO .....	111
Figura 69 - Padrão DRX para as amostras sinterizadas variando a proporção de PbO.....	112
Figura 70 - Constante dielétrica para as amostras sinterizadas a 1250°C na presença de diferentes %PbO .....	113
Figura 71 - Coeficiente Piezoelétrico para as amostras sinterizadas a 1250°C na presença de diferentes % PbO. ....	114

Figura 72 - Condutividade dos compósitos para diferentes tempos de tratamento térmico (a) todos os tratamentos térmicos, (b) tratamento térmico em 12 e 24 horas, (c) tratamento térmico em 24 horas (d) tratamento térmico em 36 e 48 horas.....	116
Figura 73 – Fluxograma dos compósitos .....	118
Figura 74 - Coeficiente Piezoelétrico para os compósitos tratados termicamente por 24 h em estufa à 60°C (a) cimento/PZT, (b) cimento/5%PEG/PZT, (c) cimento/10%PEG/PZT e (d) cimento/20%PEG/PZT.....	120
Figura 75 - Coeficiente Piezoelétrico para os compósitos tratados por 36 h em estufa à 60°C. (a) cimento/PZT, (b) cimento/5%PEG/PZT, (c) cimento/10%PEG/PZT, (d) cimento/20%PEG/PZT.....	122
Figura 76 - Coeficiente Piezoelétrico para os compósitos tratados por 48h em estufa à 60°C. (a) cimento/PZT, (b) cimento/5%PEG/PZT, (c) cimento/10%PEG/PZT, (d) cimento/20%PEG/PZT.....	123
Figura 77 - Coeficiente Piezoelétrico para os compósitos de matriz com 20% de PEG.....	125
Figura 78 - Coeficiente Piezoelétrico para os compósitos aos 60 dias pós polarização.....	126
Figura 79 - Coeficiente Piezoelétrico para os compósitos aos 365 dias pós polarização.....	126
Figura 80 - Fator de tensão piezoelétrica para as amostras aos 60 dias pós polarização .....	127
Figura 81 - Fator de tensão piezoelétrica para as amostras aos 365 dias pós polarização .....	128
Figura 82 – Impedância e ângulo de fase por frequência para os compósitos de matriz Controle .....	129
Figura 83 - Impedância e ângulo de fase por frequência para os compósitos de matriz com adição de 5% de PEG .....	130
Figura 84 - Impedância e ângulo de fase por frequência para os compósitos de matriz com adição de 10% de PEG .....	131
Figura 85 - Impedância e ângulo de fase por frequência para os compósitos de matriz com adição de 20% de PEG .....	132
Figura 86 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (a) amostra de matriz controle (b) amostra de matriz com 5% de PEG (c) Mapeamento amostra controle (d) mapeamento amostra de matriz com 5% de PEG.....	135
Figura 87 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (a) amostra matriz com 10% de PEG (b) amostra de matriz com 20% PEG (c) Mapeamento 10% de PEG (d) mapeamento amostra de matriz com 20% de PEG.....	136

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do PZT referência 855.....	30
Tabela 2 - Características do Polietileno Glicol .....	31
Tabela 3 – Características do Óxido de Chumbo.....	31
Tabela 4 - Composição Química do Cimento Portland (CPV) (% , em massa) .....	49
Tabela 5 -Propriedades elétricas de algumas fases individualizadas do cimento. ....	50
Tabela 6 - Períodos de duração de cada região de hidratação para as amostras de cimento com adições de PEG .....	65
Tabela 7 - Tabela com os valores de perda de massa, calculados através da deconvolução. ....	82
Tabela 8 - Tabela com os valores de perda de massa para as amostras com 1 dia, calculados através da deconvolução. ....	85
Tabela 9 - Perda de massa referente ao PEG e portlandita nas idades de 3, 7 e 28 dias .....	90
Tabela 10 - Posições angulares dos planos cristalinos para as pastilhas de PZT sinterizadas em diversas temperaturas. ....	106
Tabela 11 - Posições angulares dos planos cristalinos para as pastilhas de PZT sinterizadas variando a porcentagem de PbO. ....	112
Tabela 12 - Campo de ruptura para cada amostra após a secagem .....	117
Tabela 13 - Teste de Variância para os resultados de $d_{33}$ após 60 dias de polarização para os compósitos tratados termicamente por 24 horas. ....	120
Tabela 14 - Teste de Variância para os resultados de $d_{33}$ após 60 dias de polarização dos compósitos tratados termicamente por 36 horas. ....	122
Tabela 15 - Teste de Variância para os resultados de $d_{33}$ após 60 dias de polarização dos compósitos tratado termicamente por 48 horas.....	124
Tabela 16 - Teste de Variância para os resultados de $d_{33}$ após 60 dias dos compósitos de matriz com adição de 20% de PEG.....	125
Tabela 17 - Coeficiente de acoplamento eletromecânico ( $K_t$ ), Fator de Qualidade mecânica ( $Q_m$ ) e Impedância Acústica ( $Z$ ) .....	133

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução</b> .....	17
<b>1.1 Objetivo Geral</b> .....	18
<b>1.2 Objetivos Específicos</b> .....	18
<b>2. Revisão Bibliográfica</b> .....	19
<b>2.1. Materiais Inteligentes</b> .....	19
<b>2.2. Efeito Piezoelétrico</b> .....	20
<b>2.3. Materiais Piezoelétricos</b> .....	21
<b>2.3.1. Compósitos</b> .....	23
<b>2.4. Sensores</b> .....	25
<b>2.5. Compósitos piezoelétricos utilizando matriz cimentícia – Estado da Arte</b> .....	27
<b>3. Materiais</b> .....	30
<b>3.1. Cimento Portland</b> .....	30
<b>3.2. Titanato Zirconato de Chumbo - PZT</b> .....	30
<b>3.3. Polietileno Glicol</b> .....	31
<b>3.4. – Óxido de Chumbo</b> .....	31
<b>4. Métodos</b> .....	32
<b>4.1. Produção das amostras de cimento</b> .....	32
<b>4.2. Produção dos compósitos de cimento e Polietileno Glicol (PEG)</b> .....	32
<b>4.3. Interrupção dos processos de hidratação</b> .....	33
<b>4.4. Confeção das colunas cerâmicas de PZT</b> .....	33
<b>4.4.1. Deposição</b> .....	33
<b>4.4.2. Prensagem uniaxial</b> .....	34
<b>4.4.3. Sinterização das colunas cerâmicas</b> .....	35
<b>4.5. Produção dos compósitos piezoelétricos com conectividade 1-3</b> .....	35
<b>5. Caracterização</b> .....	37
<b>5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – elétrons secundários</b> .....	37
<b>5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – elétrons retroespalhados</b> .....	37
<b>5.2. Difração de Raios X</b> .....	38
<b>5.3. Análise Termogravimétrica (TG)</b> .....	38
<b>5.4. Espectroscopia de Impedância</b> .....	39
<b>5.4.1. Para as amostras de pasta de cimento e pasta de cimento com adições de polietileno glicol (PEG)</b> .....	39

5.4.2.	Para as amostras de colunas cerâmicas.....	40
5.4.3.	Para os compósitos de cimento e colunas cerâmicas .....	40
5.5.	Ensaio Mecânicos .....	41
5.6.	Análise Estatística.....	41
5.7.	Determinação do Campo elétrico de ruptura. ....	41
5.8.	Polarização e coeficiente Piezoelétrico .....	41
5.8.1.	Tratamento térmico .....	42
5.8.2.	Estudo de envelhecimento.....	42
5.9.	Densidade e Porosidade.....	42
5.10.	Ressonância.....	42
5.10.1.	Cálculos do coeficiente de acoplamento mecânico ( $K_t$ ) e do Fator de qualidade mecânico ( $Q_m$ ) .....	43
5.10.2.	Impedância Acústica ( $Z$ ).....	43
5.10.3.	Fator de tensão piezoelétrico ( $g_{33}$ ) .....	44
6.	Resultados.....	46
6.1.	Matriz cimentícia.....	46
6.1.1.	Cimento anidro .....	46
6.1.2.	Análise dos processos de hidratação em escala temporal e das principais fases constituídas - Pasta de cimento .....	50
6.1.3.	Influência da presença do PEG no processo de cura do cimento Portland. ....	62
	Fase Piezoelétrica .....	97
6.1.4.	PZT.....	97
6.1.5.	Colunas cerâmicas .....	98
	Sinterização das colunas cerâmicas .....	103
6.2.	Compósito .....	115
	Coeficiente Piezoelétrico ( $d_{33}$ ) .....	119
	Fator de Tensão Piezoelétrica ( $g_{33}$ ) .....	127
	Ressonância .....	129
	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	134
7.	Conclusão .....	137
8.	Impacto potencial desta pesquisa.....	139
	Referências.....	140

## 1. Introdução

Com o desenvolvimento e avanço da engenharia civil de precisão, o estudo e desenvolvimento de materiais e estruturas inteligentes vem ganhando a atenção da comunidade científica. Em uma estrutura inteligente, sensores e atuadores são componentes essenciais quando se pensa em detecção e controle. Pensando na segurança de estruturas de engenharia, muito se tem estudado para o desenvolvimento de sensores que possam fazer o monitoramento contínuo, preciso e instantâneo das condições de uma estrutura.

Os materiais usualmente utilizados na construção civil, como exemplo, o cimento e/ou concreto, possuem características diferentes dos materiais utilizados em sistemas de monitoramento inteligente, podendo não ser aplicáveis em estruturas de engenharia civil [1]. Dessa forma, compósitos piezoelétricos ao combinarem cimento e a cerâmica PZT, podem reduzir essa incompatibilidade, reduzindo a impedância acústica e proporcionando uma boa compatibilidade de interface.

Li et al (2002) apresenta que compósitos a base de cimento possuem a vantagem de ajustar a sua impedância para corresponder com o material hospedeiro, além de relatar que para compósitos cimento/PZT, com porcentagens entre 40-50% de PZT, fornece uma impedância acústica correspondente à do concreto [2].

Com relação a fase piezoelétrica, a mais comumente utilizada é o zirconato de chumbo (PZT) devido ao seu alto coeficiente piezoelétrico ( $d_{33}$ ), alto fator de acoplamento eletromecânico ( $k_t$ ) e constante dielétrica [3–5]. Sua estrutura cristalina é representada por  $ABO_3$ , sendo a perovskita a base de chumbo mais conhecida [6]. Os compósitos piezoelétricos à base de cimento com inclusões cerâmicas na forma de colunas (conectividade 1-3) possuem características piezoelétricas mais altas em relação àqueles com partículas de PZT orientadas aleatoriamente (conectividade 0-3), além de apresentar uma maior resistência mecânica quando comparado a cerâmica em seu estado monolítico [7].

Assim, o presente trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de compósitos piezoelétricos com conectividade 1-3. Foi utilizada matriz cimentícia modificada com polietileno glicol e colunas cerâmicas que foram preparadas a partir do pó de PZT. Além disso, o trabalho também teve como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia de

preparação e sinterização das colunas cerâmicas de PZT a partir do pó cerâmico, sem a utilização de materiais orgânicos como ligante. Como pontos de inovação podemos destacar:

- O estudo do processo de hidratação da matriz cimentícia;
- Estudo do comportamento do polietileno glicol com relação a hidratação das pastas de cimento.
- O método de preparação das colunas cerâmicas sem a utilização de materiais orgânicos como ligante.
- Fabricação de compósitos piezoelétricos 1-3
- O aumento da aderência da matriz nas colunas cerâmicas e conseqüentemente aumento do coeficiente piezoelétrico.

### **1.1 Objetivo Geral**

Este trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de compósitos piezoelétricos, com conectividade 1-3, utilizando como matriz o cimento modificado com polietileno glicol (PEG) e como fase piezoelétrica colunas cerâmicas produzidas a partir da cerâmica PZT em pó.

### **1.2 Objetivos Específicos**

- Caracterização da matriz cimentícia (controle) e da matriz cimentícia modificada com polietileno glicol;
- Montagem do modelo de preparo das colunas cerâmicas de PZT;
- Caracterização das colunas cerâmicas de PZT;
- Estudar o compósito cimento/PZT quanto às características piezoelétricas.

## 7. Conclusão

Compósitos piezoelétricos com conectividade 1-3 foram obtidos. Foram estudadas a matriz cimentícia desses compósitos e a influência da inserção do polietileno glicol (PEG) no processo de hidratação da matriz. Além disso foi estudado um novo método de confecção de colunas cerâmicas sem a utilização de materiais orgânicos como ligante, como também o estudo dos processos de sinterização destas. Os resultados de condutividade para a matriz cimentícia sem adições em função do tempo demonstraram um comportamento geral de redução da condutividade com o decorrer do processo de cura. Sendo esse resultado relacionado a formação da microestrutura do cimento e o bloqueio dos poros que inicialmente estavam interconectados. Por sua vez, a inserção do polímero apresentou perfil de condutividade semelhante aos apresentados para a pasta de cimento. No entanto, com aumento da proporção de polímero na matriz, houve uma tendência de redução da condutividade. Ou seja, a inserção do polímero, demonstrou atuar como uma barreira da migração de íons na solução, além de atuar como um retardador da formação dos produtos hidratados do cimento.

Os resultados para as colunas cerâmicas demonstraram que o novo método de confecção das colunas cerâmicas, sem a utilização de materiais orgânicos, foi eficaz para a produção das colunas. Através das análises foi demonstrado que a porosidade nas colunas cerâmicas depende da temperatura de sinterização, como também da porcentagem de PbO inserida no cadinho de sinterização. A proporção de PbO de 20% no processo de sinterização promoveu uma microestrutura mais densa, compacta e uniforme. Acima de 20% foi obtida uma microestrutura mais porosa, sendo estes poros de maiores dimensões. As colunas sinterizadas a uma temperatura de 1250 °C com 20% em massa de PbO e polarizadas com um campo de 2MV/m à uma temperatura de 120 °C/h, apresentaram maior intensidade e estabilidade do coeficiente piezoelétrico ( $d_{33}$ ). Assim, podemos concluir que colunas de PZT desenvolvidas neste trabalho demonstraram bom desempenho, evidenciando que o método de produção foi eficaz.

Os resultados para os compósitos demonstraram que conforme aumentamos a porcentagem de PEG inserido na matriz, melhor foi a adesão da matriz nas colunas cerâmicas e esse resultado refletiu em uma melhor polarização dos compósitos, como também em um coeficiente piezoelétrico maior ( $d_{33}$ ), atingindo valores acima de 400 pC/N para as amostras com 20% de PEG. Os compósitos apresentaram valores para o coeficiente de acoplamento eletromecânico ( $K_t$ ) entre 40 e 55%, indicando uma boa capacidade de conversão entre energia mecânica e elétrica. Além disso, apresentam valores da Impedância acústica entre 7 – 13  $\text{Kgm}^{-2}$

$^2s^{-1}$ , de modo que estes valores estão próximos aos valores de Impedância acústica para o cimento, indicando uma boa compatibilidade e sensibilidade do compósito com a estrutura hospedeira. Dessa forma, podemos concluir que os compósitos piezoelétricos apresentam boas características de resposta mecânica e elétrica, além de boa compatibilidade com estruturas de cimento, portanto os compósitos piezoelétricos apresentados são adequados para aplicação em engenharia civil.

## **8. Impacto potencial desta pesquisa**

Os materiais inteligentes vêm ganhando a atenção da comunidade científica, pois têm sido cada vez mais utilizados. No ramo da engenharia civil, devido à crescente demanda por construções, muito se tem estudado para o desenvolvimento de materiais inteligentes pensando na segurança de estruturas de engenharia que possam fazer o monitoramento contínuo, preciso e instantâneo das condições de uma estrutura, sendo os sensores componentes essenciais para detecção e captação de sinais em tais sistemas. O impacto científico desta pesquisa está no desenvolvimento de um compósito piezoelétrico cuja pretensão é o seu emprego no monitoramento de estruturas de engenharia civil. Para tal fim, foi investigado a matriz com as inserções de polietileno glicol (PEG) e quais as influências da inserção do polímero do processo de hidratação do cimento. Para a fase piezoelétrica, foi promovido uma nova rota de produção de colunas cerâmicas, de tal forma que não se utilizasse materiais orgânicos como ligante, como também o estudo dos processos de sinterização destas. E por fim, foi estudado as propriedades e compatibilidades dos compósitos. O impacto esperado pelos autores, visa a utilização do material como um sensor de estruturas de engenharia civil, propondo um monitoramento contínuo, preciso e instantâneo.

## Referências

- [1] Piezoelectric cement-based 1-3 composites, (n.d.). <https://doi.org/10.1007/s00339-005-3226-0>.
- [2] Z. Li, D. Zhang, K. Wu, Cement-Based 0-3 Piezoelectric Composites, *Journal of the American Ceramic Society* 85 (2002) 305–313. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.2002.TB00089.X>.
- [3] M. Venkata Ramana, S. Roopas Kiran, N. Ramamanohar Reddy, K. V. Siva Kumar, V.R.K. Murthy, B.S. Murty, Investigation and characterization of Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> nanocrystalline ferroelectric ceramics: By conventional and microwave sintering methods, *Mater Chem Phys* 126 (2011) 295–300. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2010.11.023>.
- [4] X. Huang, W. Li, J. Zeng, L. Zheng, Z. Man, G. Li, The grain size effect in dielectric diffusion and electrical conduction of PZnTe-PZT ceramics, *Physica B Condens Matter* 560 (2019) 16–22. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2019.02.007>.
- [5] S. Yan, C. Sun, Q. Cui, M. He, Willhandy, R. Wang, J. Hao, X. Chu, Dielectric, piezoelectric and dc bias characteristics of Bi-doped PZT multilayer ceramic actuator, *Mater Chem Phys* 255 (2020) 123605. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.123605>.
- [6] N.K. James, D. Van Den Ende, U. Lafont, S. Van Der Zwaag, W.A. Groen, Piezoelectric and mechanical properties of structured PZT–epoxy composites, *J Mater Res* 28 (2013) 635–641. <https://doi.org/10.1557/JMR.2012.428>.
- [7] A.O. Sanches, G.F. Teixeira, M.A. Zaghete, E. Longo, J.A. Malmonge, M.J. Silva, W.K. Sakamoto, Influence of polymer insertion on the dielectric, piezoelectric and acoustic properties of 1-0-3 polyurethane/cement-based piezo composite, *Mater Res Bull* 119 (2019) 110541. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110541>.
- [8] R.E. Newnham, Piezoelectric sensors and actuators: smart materials, in: *Proceedings of the 1992 IEEE Frequency Control Symposium*, IEEE, n.d.: pp. 513–524. <https://doi.org/10.1109/FREQ.1992.269973>.
- [9] Sergio de Almeida Oliveira, *Os Materiais Inteligentes e suas aplicações*, (n.d.).
- [10] M. Yildirim, Z. Candan, Smart materials: The next generation in science and engineering, *Mater Today Proc* (2023). <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2023.10.116>.
- [11] W. Heywang, K. Lubitz, W. Wersing, *Piezoelectricity: evolution and future of a technology*, Springer Science & Business Media, 2008.
- [12] A. Ukil, Memristance view of piezoelectricity, *IEEE Sens J* 11 (2011) 2514–2517. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2011.2114878>.
- [13] J.A. EIRAS, *Materiais piezoelétricos*, Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas Departamento de Física-Universidade Federal de São Carlos (2004).
- [14] J.F. Nye, *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*, Oxford university press, 1985.

- [15] G. Gasparotto, A.Z. Simões, M.A. Zaghete, L. Perazolli, J.A. Varela, E. Longo, Síntese e caracterização da cerâmica PZT dopada com íons bário, *Cerâmica* 49 (2003) 110–115. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132003000200008>.
- [16] R.A. GOTARDO, M. Tese, Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais Multiferrícos Magnetoelétricos, Universidade Estadual de Maringá (2011).
- [17] *Fundamentals of Piezo Technology*, (n.d.). <https://www.physikinstrumente.com/en/expertise/technology/piezo-technology/fundamentals> (accessed October 30, 2023).
- [18] C. Paes, Transições de fases estruturais do sistema PZT, estudados por espectroscopia no infravermelho, (2006).
- [19] R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross, Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites, *Mater Res Bull* 13 (1978) 525–536. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90161-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90161-7).
- [20] J.H. Kim, I.G. Hong, H.Y. Shin, H.J. Ahn, J.I. Im, Hydrostatic piezoelectric properties of 1-3 type piezo-composite with a porous polymer matrix, *Journal of Asian Ceramic Societies* (2023). <https://doi.org/10.1080/21870764.2023.2282810>.
- [21] C. Yu, J. Xu, L. Yang, H. Wang, T. Li, Y. Ye, G. Rao, Paper-based piezoelectric sensors with an irregular porous structure constructed by scraping of 3D BaTiO<sub>3</sub> particles/Poly(vinylidene fluoride) for micro pressure and human motion sensing, *Sens Actuators A Phys* 357 (2023) 114395. <https://doi.org/10.1016/J.SNA.2023.114395>.
- [22] M. Ju, Z. Dou, J.W. Li, X. Qiu, B. Shen, D. Zhang, F.Z. Yao, W. Gong, K. Wang, Piezoelectric Materials and Sensors for Structural Health Monitoring: Fundamental Aspects, Current Status, and Future Perspectives, *Sensors* 2023, Vol. 23, Page 543 23 (2023) 543. <https://doi.org/10.3390/S23010543>.
- [23] H.H. Pan, D.H. Lin, R.H. Yang, High piezoelectric and dielectric properties of 0-3 PZT/cement composites by temperature treatment, *Cem Concr Compos* 72 (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.05.025>.
- [24] N. Jaitanong, S. Narksitipan, A. Ngamjarujana, A. Chaipanich, Influence of graphene nanoplatelets on morphological and electrical properties of silica fume blended cement – Piezoelectric ceramic composite, *Ceram Int* 44 (2018) S137–S140. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.08.131>.
- [25] F. Zhang, P. Feng, T. Wang, J. Chen, Mechanical-electric response characteristics of 1-3 cement based piezoelectric composite under impact loading, *Constr Build Mater* 228 (2019) 116781. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.116781>.
- [26] Y. Hu, H. Li, P. Liu, D. Xu, Fabrication and properties of 1–3 connectivity epoxy resin modified cement based piezoelectric composite, *J Electroceram* 48 (2022) 67–73. <https://doi.org/10.1007/S10832-021-00275-2/TABLES/3>.

- [27] A.B. de Normas Técnicas, Cimento Portland de alta Resistência Inicial, NBR: 5733, (1991).
- [28] M.H. Maciel, G.S. Soares, R.C. de O. Romano, M.A. Cincotto, Monitoring of Portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration technique, *J Therm Anal Calorim* 136 (2019) 1269–1284. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7734-5>.
- [29] K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, eds., *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, CRC Press, 2018. <https://doi.org/10.1201/b19074>.
- [30] N. Schwarz, M. DuBois, N. Neithalath, Electrical conductivity based characterization of plain and coarse glass powder modified cement pastes, *Cem Concr Compos* 29 (2007) 656–666. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2007.05.005>.
- [31] K.B. Sanish, N. Neithalath, M. Santhanam, Monitoring the evolution of material structure in cement pastes and concretes using electrical property measurements, *Constr Build Mater* 49 (2013) 288–297. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.08.038>.
- [32] D.F. FERREIRA, SISVAR: A COMPUTER ANALYSIS SYSTEM TO FIXED EFFECTS SPLIT PLOT TYPE DESIGNS, *Brazilian Journal of Biometrics* 37 (2019) 529–535. <https://doi.org/10.28951/RBB.V37I4.450>.
- [33] A.K. Yang, C.A. Wang, R. Guo, Y. Huang, C.W. Nan, Effects of sintering behavior on microstructure and piezoelectric properties of porous PZT ceramics, *Ceram Int* 36 (2010) 549–554. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2009.09.022>.
- [34] Designation: C 150-07 Standard Specification for Portland Cement 1, n.d. [www.astm.org](http://www.astm.org).
- [35] M. Bortoletto, A.O. Sanches, J.A. Santos, R.G. da Silva, M.M. Tashima, J. Payá, L. Soriano, M.V. Borrachero, J.A. Malmonge, J.L. Akasaki, New insights on understanding the Portland cement hydration using electrical impedance spectroscopy, *Constr Build Mater* 407 (2023) 133566. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.133566>.
- [36] R.T. Coverdale, B.J. Christensen, T.O. Mason, H.M. Jennings, E.J. Garboczi, Interpretation of the impedance spectroscopy of cement paste via computer modelling - Part II Dielectric response, *J Mater Sci* 29 (1994) 4984–4992. <https://doi.org/10.1007/BF01151088>.
- [37] R.T. Coverdale, E.J. Garboczi, H.M. Jennings, T. Mason, B.J. Christensen, Computer Simulation of Impedance Spectroscopy in Two Dimensions: Application to Cement Paste, *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993).
- [38] P. Xie, P. Gu, Z. Xu, J.J. Beaudoin, A rationalized a.c. impedance model for microstructural characterization of hydrating cement systems, *Cem Concr Res* 23 (1993) 359–367. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90101-E](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90101-E).
- [39] X. Huang, J. Zeng, X. Ruan, L. Zheng, G. Li, Structure, electrical, and thermal expansion properties of PZnTe–PZT ternary system piezoelectric ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 101 (2018) 274–282. <https://doi.org/10.1111/JACE.15179>.

- [40] J. Beaudoin, I. Odler, Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement, in: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier, 2019: pp. 157–250.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00005-8>.
- [41] T.M. Salem, Electrical conductivity and rheological properties of ordinary Portland cement–silica fume and calcium hydroxide–silica fume pastes, *Cem Concr Res* 32 (2002) 1473–1481.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00809-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00809-8).
- [42] S.W. Tang, Z.J. Li, H.Y. Shao, E. Chen, Characterization of early-age hydration process of cement pastes based on impedance measurement, *Constr Build Mater* 68 (2014) 491–500.  
<https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2014.07.009>.
- [43] R.T. Coverdale, E.J. Garboczi, H.M. Jennings, B.J. Christensen, T.O. Mason, Computer Simulation of Impedance Spectroscopy in Two Dimensions: Application to Cement Paste, *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993) 1513–1520.  
<https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1993.TB03933.X>.
- [44] B. Suryanto, J.O. Buckman, W.J. McCarter, H. Taha, In-situ dynamic WetSEM imaging and electrical impedance measurements on Portland cement during early hydration, *Mater Charact* 142 (2018) 86–100. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2018.05.028>.
- [45] K. Singh, Mechanical properties of self curing concrete studied using polyethylene glycol-400: A-review, *Mater Today Proc* 37 (2021) 2864–2871.  
<https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.08.662>.
- [46] L. Zhao, P. Feng, S. Ye, X. Liu, H. Wang, Effect of polyethylene glycol on chloride binding in mortar, *Constr Build Mater* 311 (2021) 125321.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125321>.
- [47] V. Bílek, L. Kalina, R. Novotný, Polyethylene glycol molecular weight as an important parameter affecting drying shrinkage and hydration of alkali-activated slag mortars and pastes, *Constr Build Mater* 166 (2018) 564–571.  
<https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.01.176>.
- [48] D.P. Bentz, K.A. Snyder, L.C. Cass, M.A. Peltz, Doubling the service life of concrete structures. I: Reducing ion mobility using nanoscale viscosity modifiers, *Cem Concr Compos* 30 (2008) 674–678. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2008.05.001>.
- [49] X. Quan, Y. Du, C. Ma, W. Guo, P. Liu, J. Tian, X. Wu, D. Xinyi, Improving latent heat storage capacity of polyethylene glycol/cement composite prepared via solution blending method, *Solar Energy* 230 (2021) 355–364. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2021.10.042>.
- [50] P. Juilland, E. Gallucci, R. Flatt, K. Scrivener, Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration, *Cem Concr Res* 40 (2010) 831–844.  
<https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2010.01.012>.
- [51] L. Zhao, P. Feng, L. Shao, S. Ye, X. Liu, Using viscosity modifying admixture to reduce diffusion in cement-based materials: Effect of molecular mass, *Constr Build Mater* 290 (2021) 123207.  
<https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.123207>.

- [52] E.H. Kim, C.W. Moon, J.G. Lee, M.S. Lah, S.M. Koo, Synthesis and characterization of lead (IV) precursors and their conversion to PZT materials through a CVD process, *Polyhedron* 177 (2020) 114270. <https://doi.org/10.1016/J.POLY.2019.114270>.
- [53] W. Liu, J. Xu, R. Lv, Y. Wang, H. Xu, J. Yang, Effects of sintering behavior on piezoelectric properties of porous PZT ceramics, *Ceram Int* 40 (2014) 2005–2010. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.110>.
- [54] M.D. Gonçalves, F.L. Souza, E. Longo, E.R. Leite, E.R. Camargo, Dielectric characterization of microwave sintered lead zirconate titanate ceramics, *Ceram Int* 42 (2016) 14423–14430. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.06.035>.
- [55] J. Khaliq, D.B. Deutz, J.A.C. Frescas, P. Vollenberg, T. Hoeks, S. van der Zwaag, P. Groen, Effect of the piezoelectric ceramic filler dielectric constant on the piezoelectric properties of PZT-epoxy composites, *Ceram Int* 43 (2017) 2774–2779. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.11.108>.
- [56] X. Zhou, H. Huang, Z. Liu, F. Wang, Mechanical, piezoelectric, and dielectric properties of a novel 0–3  $\gamma$ -C2S-PZT composite, *Ceram Int* 48 (2022) 17682–17690. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.03.038>.
- [57] T.L. Jordan, *Piezoelectric Ceramics Characterization*, (n.d.).
- [58] K.C. Kao, DIELECTRIC PHENOMENA IN SOLIDS, *Dielectric Phenomena in Solids* (2004) 1–581. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396561-5.X5010-5>.
- [59] W. Liu, L. Zhang, Y. Cao, J. Wang, P. Bai, X. Xi, J. Yang, Fabrication and properties of 3-3 type PZT-ordinary Portland cement composites, *Constr Build Mater* 305 (2021) 124815. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.124815>.
- [60] H. Qin, H. Lu, J. Zhou, Y. Zhang, Effect of thickness on the performance parameters of modified 1–3 piezoelectric composites, *Ceram Int* 49 (2023) 10928–10935. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.11.286>.
- [61] D. Xu, L. Qin, S. Huang, X. Cheng, Fabrication and properties of piezoelectric composites designed for process monitoring of cement hydration reaction, *Mater Chem Phys* 132 (2012) 44–50. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2011.10.050>.
- [62] S. Huang, Z. Ye, Y. Hu, J. Chang, L. Lu, X. Cheng, Effect of forming pressures on electric properties of piezoelectric ceramic/sulphoaluminate cement composites, *Compos Sci Technol* 67 (2007) 135–139. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2006.03.035>.