



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

Santos, Josiane Alexandrino dos.
S237D 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


SANTOS, JOSIANE ALEXANDRINO DOS
2018-07-20
M. VICARI
2018-07-20



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

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 Mestra 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. Piezoeletricidade	- 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 Confecção das amostras de cimento	- 37 -
7.3 Confecção dos compósitos de cimento e PZT	- 37 -
7.4 Confecção dos compósitos de cimento e BN.....	- 37 -
7.5 Confecção 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;

2. Piezoeletricidade

A piezoeletricidade foi descoberta pelos irmãos Jacques e Pierre Curie em 1880, quando estudavam o efeito da pressão na geração de cargas em cristais de quartzo e cristais de sal de Rochelle [17-19]. O termo piezoeletricidade é derivado do prefixo grego “*piezin*” e significa pressão, esse termo foi proposto em 1881 por Hankel para designar o fenômeno descoberto pelos irmãos Curie [17-18]. Também em 1881, através de análises termodinâmicas, Lippmann conseguiu prever a existência do “efeito piezoelétrico inverso”, que seria o aparecimento de uma deformação do material quando submetido a um campo elétrico.

Apesar da piezoeletricidade ter sido descoberta em 1880, apenas por necessidades militares é que surgiram as primeiras aplicações para os materiais piezoelétricos, sendo que entre 1914 e 1918, Paul Langevin desenvolveu o primeiro sonar utilizando transdutores piezoelétricos de quartzo para detectar submarinos submersos [19] e nos anos seguintes foram desenvolvidas outras aplicações piezoelétricas, tais como microfones e acelerômetros [19]. A primeira cerâmica piezoelétrica foi desenvolvida em 1940, conhecida hoje como titanato de bário (BaTiO_3), possuía a vantagem de poder ser feita em diversos tamanhos e formatos e podendo ser dopada para modificar seu comportamento, ao contrário do que ocorria até então com os cristais de quartzo [17-19]. Já em 1954, por meio dos estudos de Jaffe [20] em soluções sólidas de PbZrO_3 - PbTiO_3 , foi desenvolvido o material cerâmico Titanato Zirconato de Chumbo, conhecido como PZT e substituindo o titanato de bário (BaTiO_3) devido suas excelentes propriedades tais como, maiores coeficientes piezoelétricos e temperatura de Curie alta.

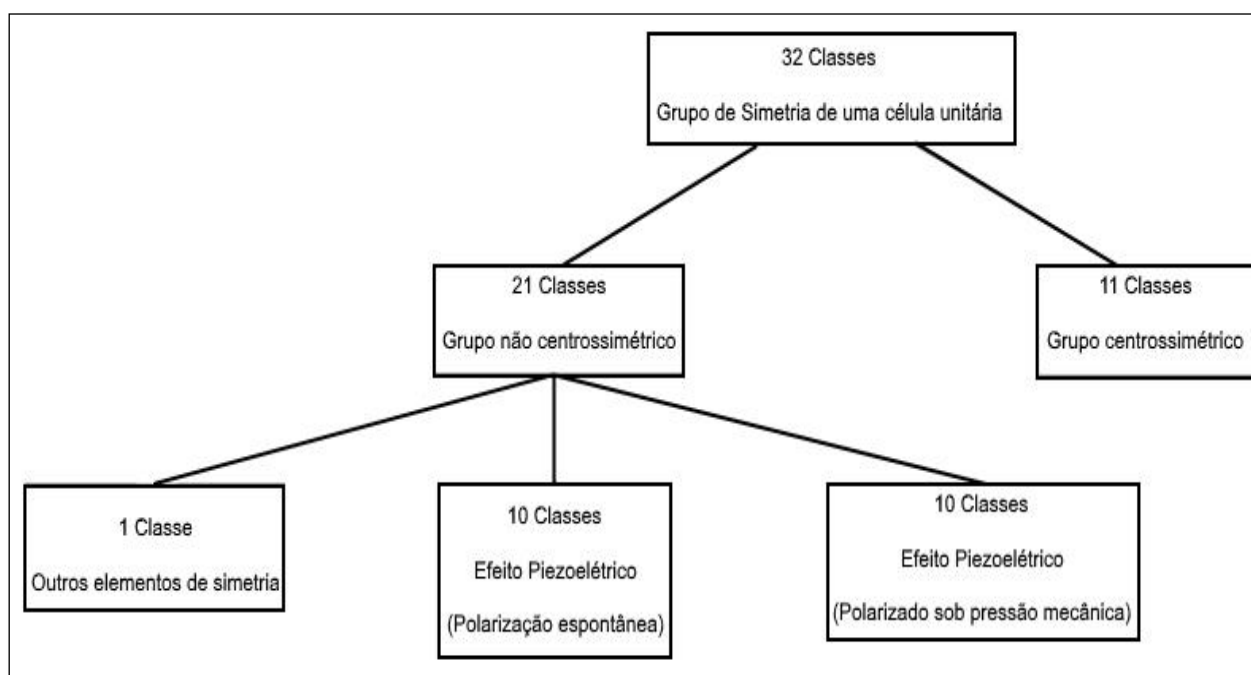
2.1 Efeito Piezoeletrico

O efeito piezoelétrico pode ser definido como o fenômeno que alguns materiais possuem de adquirir ou de alterar sua polarização elétrica quando submetidos à tensões ou trações mecânicas (efeito direto), ou ainda, quando submetidos a um campo elétrico externo, se deformarem (efeito indireto) [21-23].

O fenômeno da piezoeletricidade apresenta-se no material de acordo com a estrutura de sua célula unitária. Para isso uma das condições necessárias é a ausência de simetria do retículo cristalino, ou seja, que a estrutura de sua célula unitária pertença ao grupo das classes não centrossimétricas [21-23]. Na base dos elementos simétricos de posição e orientação translacional, existem 230 grupos pontuais cristalográficos. Ignorando repetições

translacionais, estes 230 grupos se reduzem a 32 classes conhecidas como os 32 grupos pontuais. Desses 32 grupos de pontos, 21 não são centrossimétricos, ou seja, possíveis de apresentarem o fenômeno da piezoelectricidade. 20 apresentam, e o grupo restante não apresenta devido a uma combinação de outros elementos de simetria [25]. A Figura 1 esquematiza a classificação dos grupos que apresentam piezoelectricidade.

Figura 1 - Classificação dos cristais que apresentam o efeito piezoelétrico.



Fonte: adaptado de [25]

É importante destacar que o sistema piezoelétrico é constituído de dois sistemas acoplados, mecânico e elétrico. De forma simplificada, eles se relacionam pelas equações abaixo [18]:

$$D = dT + \varepsilon E \quad (\text{efeito direto}) \quad (1)$$

$$S = sT + dE \quad (\text{efeito inverso}) \quad (2)$$

em que : D - vetor deslocamento elétrico (C/m²); T- Tensão mecânica (N/m²); E - campo elétrico aplicado (V/m); S – Deformação resultante por unidade de comprimento; ε –

permissividade dielétrica do material (F/m); s – coeficiente elástico (N/m²) e d – coeficiente piezoelétrico.

Podemos descrever o efeito piezoelétrico considerando as diferentes formas da energia de Gibbs, mas desprezando os efeitos magnéticos e de variações de entropia da seguinte forma [18]:

$$S_i = s_{ij}^E T_j + d_{mi} E_m \quad (3)$$

$$S_i = s_{ij}^D T_j + g_{mi} D_m \quad (4)$$

$$D_n = d_{mi} T_i + \varepsilon_{mn}^T E_m \quad (5)$$

$$D_n = e_{mi} S_i + \varepsilon_{mn}^S E_m \quad (6)$$

$$T_i = c_{ij}^E S_j - e_{mi} E_m \quad (7)$$

$$T_i = c_{ij}^D S_j - h_{mi} D_m \quad (8)$$

$$E_m = -g_{mi} T_i + \beta_{mn}^T D_n \quad (9)$$

$$E_m = -h_{mi} S_i + \beta_{mn}^S D_n \quad (10)$$

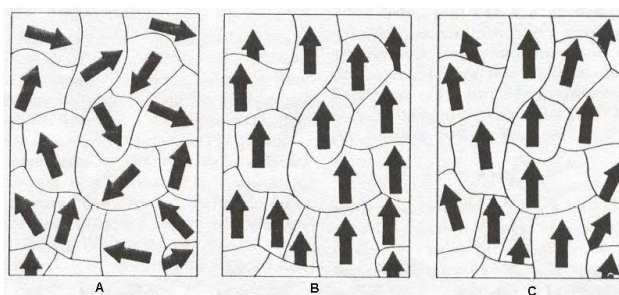
em que: $i, j = 1, 2, \dots, 6$; $n, m = 1, 2, 3$; β, ε – coeficientes dielétricos; d, g, e, h – coeficientes piezoelétricos; d_{mi} – coeficiente piezoelétrico; ε_{mn} – permissividade dielétrica; D_n - vetor deslocamento elétrico; E_m – campo elétrico; T_1, T_2, T_3 – tensões de tração ou compressão; T_4, T_5, T_6 – tensões de cisalhamento; S_1, S_2, S_3 – deformações “puras” e S_4, S_5, S_6 – deformações de cisalhamento.

3. Materiais Ferroelétricos

Um material ferroelétrico é um material que apresenta polarização espontânea em um intervalo de temperatura denominado de Temperatura de Curie (T_C), de maneira que tal polarização pode ser revertida por meio da aplicação de um campo elétrico externo. Dessa forma, o centro de cargas positivas da estrutura cristalina do material não coincide com o centro de cargas negativas, resultando em um material que possui dipolos intrínsecos. Esses dipolos em materiais ferroelétricos estão dispostos em regiões denominados de domínios ferroelétricos. Quando estão em equilíbrio, esses domínios ferroelétricos estão orientados de forma aleatória, no que resulta em uma polarização líquida nula [20, 24-25].

Para que um material ferroelétrico apresente piezoelectricidade é preciso que adquira uma polarização líquida e esta ocorre através da orientação dos domínios ferroelétricos a partir da aplicação de um campo elétrico externo, em elevadas temperaturas, processo esse chamado de polarização. A polarização promove o alinhamento dos domínios ferroelétricos na mesma direção do campo externo aplicado (Figura 2b), uma vez alinhados os domínios permanecem alinhados mesmo após a retirada do campo elétrico externo (Figura 2c), a esse efeito é dado o nome de polarização remanescente (P_r) [20, 24-26, 64].

Figura 2 - Domínios ferroelétricos a) antes da polarização, b) durante a polarização e c) após a polarização.



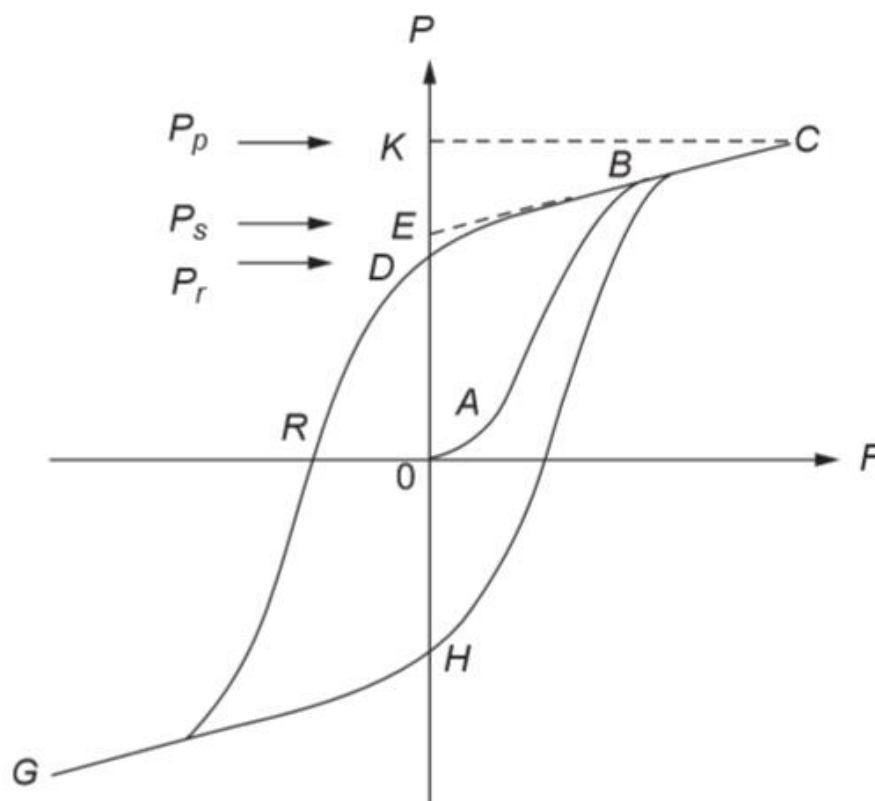
Fonte: [27]

O ciclo de histerese típico de um material ferroelétrico pode ser visualizado na Figura 3. Em campos elétricos reduzidos, o material responde a aplicação do campo como um dielétrico comum, apresentando uma resposta linear frente a presença do campo elétrico de polarização devido a polarizações induzidas (trecho 0-A). Em campos mais altos, a polarização aumenta não linearmente com o campo e se inicia a orientação dos domínios ferroelétricos na direção do campo aplicado (pontos A-B). A polarização aumenta até atingir a saturação,

correspondente ao trajeto B-C, nesse momento, a maioria dos domínios estão alinhados na mesma direção do campo elétrico aplicado. Quando o campo elétrico é gradualmente reduzido a zero, a polarização diminuirá (caminho CBD). Na representação esquemática o trajeto OE representa a polarização espontânea (P_s), que é a polarização que possui valor diferente de zero mesmo na ausência de campo elétrico. E OD representa a polarização remanescente (P_r) que é polarização que permanece nos materiais ferroelétricos depois da retirada do campo elétrico externo. O acréscimo linear de P_s para P_p é devido principalmente à polarização dielétrica induzida pelo campo normal. E por fim, temos que P_r é menor que P_s , pois quando reduzimos o campo elétrico externo, alguns domínios voltam a sua orientação original, assim reduzindo a contribuição na polarização líquida [24-26].

Em grande maioria dos materiais ferroelétricos, as componentes da polarização induzidas pelo campo normal, são muito pequenas tomadas com relação à polarização espontânea, assim na maior parte das aplicações, esse componente pode ser ignorado [26]. Na Figura 3, a magnitude entre P_p e P_s foi ampliada para fim de ilustração [25].

Figura 3 - Representação do ciclo de histerese ferroelétrica.

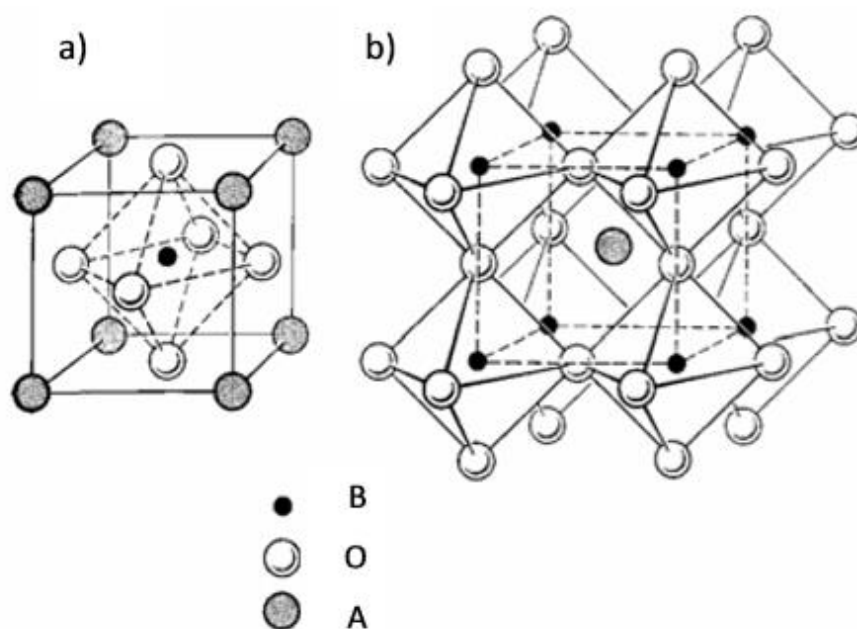


Fonte: [25]

3.1 PZT

O PZT (Titanato Zirconato de Chumbo) é um material cerâmico ferroelétrico que apresenta estrutura perovskita (Figura 4), apresenta o íon Zr^{4+} localizado no sítio B quando sua composição é PbZrO_3 e o íon Ti^{4+} localizado no sítio B quando sua composição é PbTiO_3 , sendo que a primeira possui estrutura cristalina ortorrômbica e a segunda estrutura tetragonal. Assim a cerâmica PZT é dita como sendo uma solução sólida de dois compostos [26].

Figura 4 - (A) Estrutura cúbica do tipo ABO_3 , (B) Considerada sob o ponto de vista dos octaedros de oxigênio BO_6 .



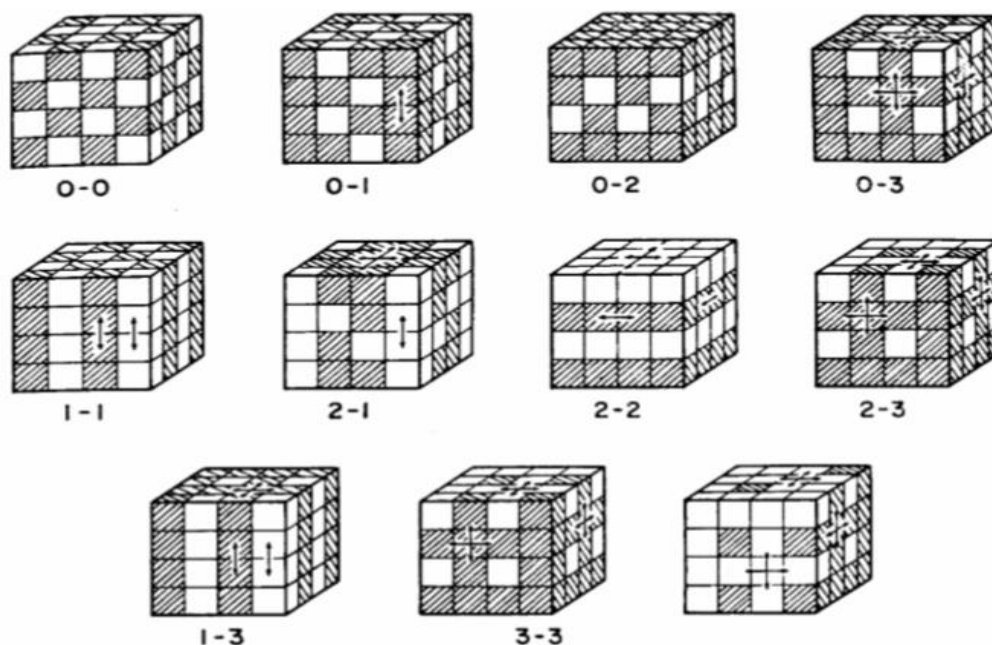
Fonte: [26]

Outra característica importante da cerâmica PZT é que ela apresenta comportamento ferroelétrico, permitindo que este material seja utilizado em aplicações como transdutores, amplificadores e sensores. Apresenta valor para a constante dielétrica relativa em torno de 1050, alta densidade em torno de $7,6 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$ e temperatura de Curie em torno de 310°C [28].

3.2 Materiais Compósitos

Um material compósito é aquele que apresenta mais de uma fase. Devido a mistura de fases, este pode apresentar propriedades de ambos os materiais que o constituem, ou até mesmo apresentar novas propriedades que não foram encontradas nas fases individuais [18, 29]. As fases dos compósitos são distintas quimicamente e separadas por interfaces. Em um compósito a fase predominante denomina-se matriz, enquanto a fase de menor quantidade é conhecida como fase dispersa [29]. O conceito de conectividade em um compósito está ligado à maneira com a qual as fases que formam o material estão interligadas em relação aos eixos ortogonais (Figura 5). A conectividade de um material compósito é expressa como uma combinação de números, sendo que o primeiro número apresentado está relacionado a conectividade da fase dispersa e quanto o segundo com a conectividade da matriz (Figura 5). Um compósito de dois componentes pode apresentar uma das dez conectividades possíveis [29]. A representação das 10 conectividades está mostrada na Figura 5.

Figura 5 - Representação esquemática das conectividades possíveis para um material com duas fases. As setas indicam as direções conectadas.



Fonte: [30]

4. Cimento

A definição de cimento pode ser dada como sendo um aglomerante hidráulico para argamassa e concreto, este deve ser finamente moído. O cimento é constituído essencialmente por compostos de óxidos de cálcio e de silício, alumínio e ferro, que são obtidos por sinterização e fusão [31-32].

O cimento Portland é definido pela American Society for Testing and Materials (ASTM) C 150 como sendo o cimento hidráulico que é produzido a partir da moagem de clínquer e adições. O clínquer é constituído de calcário e argila produzido pelo aquecimento em altas temperaturas. As adições variam dependendo da aplicação do cimento. [33]. Ao adicionar água no cimento Portland forma-se uma pasta que endurece tanto no ar quanto embaixo d'água, mantendo sua resistência e sua estabilidade volumétrica [31]. O gesso, sempre presente no cimento, é o responsável por controlar o início do endurecimento do cimento, quando o mesmo é misturado em água. As outras adições basicamente são as escórias de alto-forno, materiais pozolânicos e materiais carbonáticos [32]. Para fabricação do cimento Portland são necessárias algumas etapas sendo elas, a moagem, dosagem da mistura crua, homogeneização da mistura crua, formação do clínquer, resfriamento e adições finais e moagem do clínquer [31-32, 34].

A moagem é processo de granulação através de britadores e moinhos de bola no tratamento da matéria prima (calcário e argila) que dará origem a mistura crua, de forma que a matéria prima fique com uma granulação média de 50 μm . Na dosagem da mistura crua ocorre o controle químico dos elementos que estão presentes na mistura, pensando na composição desejada de um cimento Portland [32]. O processo seguinte é o de homogeneização da mistura crua, esse processo é importante para se obter uma perfeita combinação dos elementos formadores do clínquer.

A formação do clínquer é um processo que consiste no aquecimento a temperaturas de aproximadamente 1450°C a 1500°C de forma controlada, da mistura após sua devida dosagem e homogeneização, nesse processo ocorre uma série de reações de natureza endotérmica e exotérmica [32]. No processo de resfriamento, o clínquer sai do forno a uma temperatura aproximada de 1200°C, em que passará por um tratamento no resfriador industrial, de forma a reduzir rapidamente a sua temperatura de 1200°C para valores entre 50°C e 70°C [32]. No processo final ocorre a moagem final do clínquer de forma que este atinja uma finura conveniente, e é nesse momento que ocorre as adições finais, tais como escórias minerais,

pozolanas, sílica ativa, filler de calcário que irá dar origem aos cimentos Portland que existem no mercado [32].

No Brasil são fabricados vários tipos de cimento Portland para serem utilizados na construção civil. Estes são denominados de cimento Portland comum (CPI), composto (CPII, E, F, Z), de alto-forno (CPIII) e pozolânico (CPIV). Existem também os cimentos Portland de alta resistência inicial (CP V –ARI), resistente a sulfatos (CP RS), de baixo calor de hidratação (CP BC), branco (CP B) e cimento para poços de petróleo (CPP), que são usados em menor escala. Diferentes adições dão características diferentes ao cimento.

É durante a produção do clínquer que são formadas as principais fases do cimento a partir de combinações químicas. Essas fases são subdivididas em silicatos cálcicos (C_3S e C_2S), aluminatos tricálcicos (C_3A) e ferro-aluminatos tetracálcicos (C_4AF) e outros compostos que são menos frequentes como o periclásio (MgO), a cal livre (CaO), entre outros [31, 35]. As principais fases do cimento são apresentadas na Tabela 1 e descritas no próximo item.

Tabela 1 - Compostos principais do cimento Portland.

Nome do Composto	Composição	Abreviação	(%)
Silicato tricálcico (alita)	$3CaO.SiO_2$	C_3S	50-70
Silicato dicálcico (belita)	$2CaO.SiO_2$	C_2S	15-30
Aluminato tricálcico	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	5-10
Ferroaluminato tetracálcico	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF	5-15

Fonte: [adaptada de 34]

4.1 Principais fases do Cimento anidro

Silicatos Cálcicos (C_3S e C_2S): Conhecidos como Alita (C_3S) e Belita (C_2S) estes compostos são os principais silicatos encontrados no cimento. O C_3S representa cerca de 50 a 70% do cimento, sendo o seu principal constituinte. Apresenta alta resistência inicial e libera grande quantidade de calor no início da reação. De acordo com Mehta, Gartner [33, 36] as formas cristalinas apresentadas pela fase alita (triclínica, monoclínica e trigonal) são uma distorção da pseudo-estrutura ideal, constituída de tetraedros de SiO_4 , sendo que os íons de oxigênio se concentram ao lado de cada íon de cálcio, existindo um empacotamento irregular

na estrutura do C_3S , e esse arranjo é responsável pelos grandes vazios estruturais encontrados nessa fase, o que contribui para a alta energia e reatividade da estrutura [31, 33-36].

O C_2S representa cerca de 15 a 30% do cimento, apresenta pega lenta até os 28 dias e tem calor de hidratação baixo. Essa fase diferentemente da fase alita apresenta vazios intersticiais menores, apesar de a belita também apresentar estrutura irregular, tornando a fase belita muito menos reativa do que a alita [31, 33-36].

Aluminato tricálcico (C_3A): Presente em pequenos teores, cerca de 5-10%, quando hidratado é responsável pela formação das fases aluminato de cálcio hidratado ($Ca(AlO_2)_2$) e do sulfoaluminato de cálcio hidratado (ou etringita ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$)). Essa fase também é responsável pelo endurecimento e desenvolvimento do calor de hidratação. Além disso, quando apresenta forma cristalina, é responsável pela pega rápida, sendo controlado com adições de sulfato de cálcio [31, 33-37].

Ferroaluminato tetracálcico (C_4AF): Também conhecida como brownmillerita, essa fase é encontrada em cerca de 5-15% no cimento, sua hidratação, diferentemente da fase C_3A , é mais lenta, contribuindo pouco para a resistência mecânica nas primeiras idades [31, 33-37].

Carbonato de cálcio (Calcita - $CaCO_3$): Uma das formas do carbonato de cálcio é a calcita e, ela se encontra na forma cristalizada possuindo estrutura cristalina trigonal. É uma das fases minerais mais comuns e é encontrada principalmente em vastas formações sedimentares de calcário. É resultado da queima de argila e calcário na formação do clínquer [31-38].

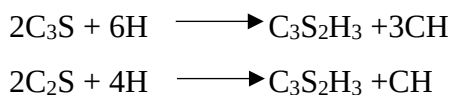
Grossular ou garnet ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$): Esta é uma fase que aparece em menor quantidade no cimento, ela possui estrutura cristalina cúbica, sendo que os átomos de silício estão dispostos na estrutura de forma tetraedral, os de alumínio de forma octaedral e os átomos de cálcio de forma cúbica distorcida [31, 39].

4.2 Microestrutura da pasta de cimento hidratada

Pasta de cimento hidratada é um termo que se refere às pastas de cimento Portland, que são resultados do processo de hidratação, ou seja, o processo de mudanças que ocorrem quando o cimento anidro, ou alguma de suas fases, entra em contato com a água. Essas mudanças são químicas e físico-mecânicas no sistema, como por exemplo, fenômenos de pega e endurecimento. No processo de hidratação, a partir das fases do cimento anidro, são formados,

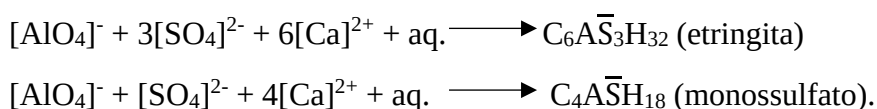
principalmente, silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio (CH), sulfoaluminato de cálcio [33]. Esses produtos do processo de hidratação são detalhados a seguir.

Silicato de cálcio hidratado (C-S-H): Essa fase compõe de 50 a 60% do volume de sólidos presentes na pasta de cimento hidratada, sendo a fase mais importante e a que acaba determinando as propriedades da pasta de cimento. Sua morfologia pode ser variada desde fibras pouco cristalinas até redes reticuladas, podendo possuir dimensões coloidais e tendências à aglomeração. O termo C-S-H aparece hifenizado pelo fato deste composto não ser bem definido, em casos em que a hidratação do material ocorre de forma completa, a composição aproximada de C-S-H é aproximadamente igual a $C_3S_2H_3$ [33-36]. As reações estequiométricas para pastas de cimento completamente hidratadas de C_3S e C_2S são dadas por [33]:



Hidróxido de cálcio (CH): Também chamada de portlandita, essa fase constitui de 20 a 25% do volume de sólidos da pasta de cimento hidratada. Possui morfologia variável que depende da disponibilidade de espaço, temperatura de hidratação e impurezas presentes no sistema, podendo ser desde indefinível até pilhas de grandes placas. Diferente do C-S-H, o hidróxido de cálcio é um composto que tem estequiometria definida, $Ca(OH)_2$, causando a formação de grandes cristais prismáticos hexagonais [33, 36].

Sulfoaluminato de cálcio (C-A-S-H): Também conhecida por etringita ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$), o sulfoaluminato de cálcio possui um papel secundário nas relações microestrutura-propriedade, constitui cerca de 15 a 20% do volume de sólidos da pasta de cimento hidratada. Essa fase possui formato de cristal prismático na forma acicular. Eventualmente, a etringita, em cimento puro, pode ser transformada em monossulfato hidratado ($C_4A\bar{S}H_{18}$), que possui forma de cristais de placas hexagonais. O monossulfato hidratado faz com que o concreto de cimento Portland seja vulnerável ao ataque por sulfato [33, 36]. As reações estequiométricas podem ser expressas como:



Em períodos posteriores quando a concentração de aluminatos se eleva novamente, por causa da renovação da hidratação do C_3A e do C_4AF , a etringita pode se tornar instável e ser convertida em monossulfato, sendo a reação estequiométrica da etringita convertida em monossulfato dada por:



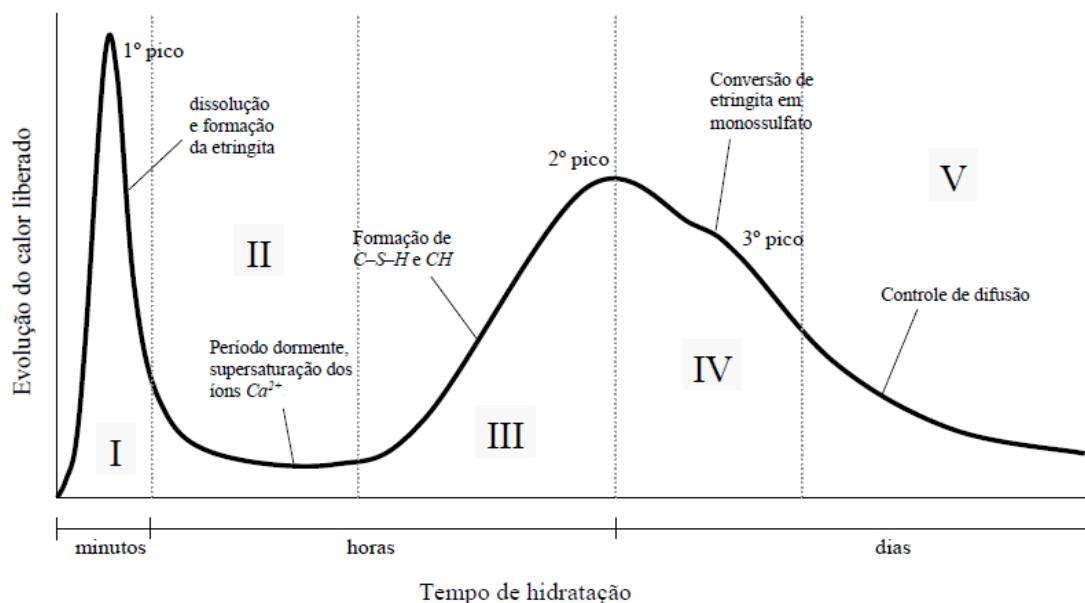
Grãos de cimento não hidratado: São grãos do clínquer, que mesmo depois de muito tempo de hidratação, podem ser encontrados sem hidratação na pasta de cimento hidratada, dependendo da distribuição das partículas do cimento anidro e do grau de hidratação [33].

O processo de hidratação em um grão de cimento ocorre de fora para dentro, ocorrendo a formação de uma camada com produtos hidratados, seu progresso depende da taxa de dissolução das fases anidras, da nucleação e crescimento das fases hidratadas e da taxa de difusão da água e dos íons dissolvidos com relação ao material já hidratado [37]. No próximo item trazemos com maior riqueza de detalhes os estágios de hidratação.

4.3 Estágios de hidratação

As reações ocorridas durante o processo de hidratação são exotérmicas, assim seu progresso pode ser monitorado através da quantidade de calor que as reações liberam em função do tempo. Dessa forma, a cinética da reação de hidratação do cimento é dividida em cinco estágios: (I) Período de pré-indução, que ocorre dos primeiros instantes depois do contato com a água até cerca de 20 minutos; (II) Período de indução, que ocorre dos 20 minutos até próximo de 3 horas; (III) Período de aceleração, que acontece entre 3 horas e 12 horas; (IV) Período de desaceleração, que ocorre entre 12h e 24h; (V) Período de reação lenta e acontece após as primeiras 24 horas. Na Figura 6 é mostrado os cinco estágios de hidratação.

Figura 6 - Estágios do processo de hidratação do cimento Portland.



Fonte: [37]

Estágio I – Período de pré-indução

Ocorre nesse período a dissolução dos íons e formação das fases hidratadas, sendo que o calor é liberado rapidamente. Em poucos segundos, há a dissolução de todos os alcalinos presentes no cimento, ocorrendo a liberação dos íons K^+ , Na^+ e SO_4^{2-} , e o sulfato de cálcio se dissolve até a saturação liberando íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} . É nessa etapa que ocorre o início da hidratação do C_3S e formação de precipitação de uma camada de C-S-H na superfície da partícula de cimento, ao mesmo tempo que íons silicato entram em fase líquida em uma concentração muito baixa. Cerca de 2 a 10% de C_3S são consumidos nesse estágio. Uma fração pouco significativa de C_2S reage nessa etapa, contribuindo com íons Ca^{2+} e OH^- para a fase líquida. O C_3A entra em dissolução e reage com os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} para a formação da etringita, cerca de 5 a 25% do C_3A é consumido nessa etapa. O C_4AF reage da mesma maneira que o C_3A , porém sua reação é mais lenta [35, 37].

Estágio II – Período de indução

Ao final do estágio de pré-indução, temos o início do período dormente ou de indução. Nesse momento, as reações se tornam mais lentas devido à camada de produtos de hidratação na superfície dos grãos de cimento. Ocorre também o aumento da concentração de íons em solução, sendo eles Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} e OH^- . Esse estágio tem duração entre 20 minutos e 3

horas aproximadamente e seu fim acontece quando a camada de produtos de hidratação depositada sobre os grãos de cimento é destruída ou permite a difusão de íons [35, 37].

Estágio III – Período de aceleração

Esse estágio é caracterizado pela aceleração das reações de hidratação, rápida formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e portlandita (CH) e posterior a esses, a redução dos íons de Ca^{2+} na solução aquosa. A concentração de SO_4^{2-} em fase líquida também diminui, devido ao sulfato de cálcio dissolver-se totalmente. É nesse estágio também que ocorre o fim da pega, desenvolvendo as primeiras resistências mecânicas e diminuição da porosidade [35, 37].

Estágio IV – Período de desaceleração

Já nessa etapa temos uma redução na taxa de hidratação, o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e a portlandita (CH) continuam se formando em velocidade menor. Para cimento com teor de C_3A maior que 12%, a curva nesse período pode evidenciar um pico pouco expressivo devido a uma nova formação de etringita. Os mecanismos de reação passam a ser controlados por difusão iônica ou por reações topoquímicas [35, 37].

Estágio V – Período de reação lenta

Nesse último estágio, ocorre uma densificação da microestrutura de forma gradual, preenchendo todos os poros existentes entre as partículas de cimento Portland. Ocorre a formação de monossulfoaluminato de cálcio, através da reação entre a etringita com C_3A e C_4AF , devido ao consumo em sua totalidade do sulfato de cálcio do sistema. Por fim a hidratação acontece até todos os grãos se hidratarem ou quando a não existir mais água no sistema [35, 37].

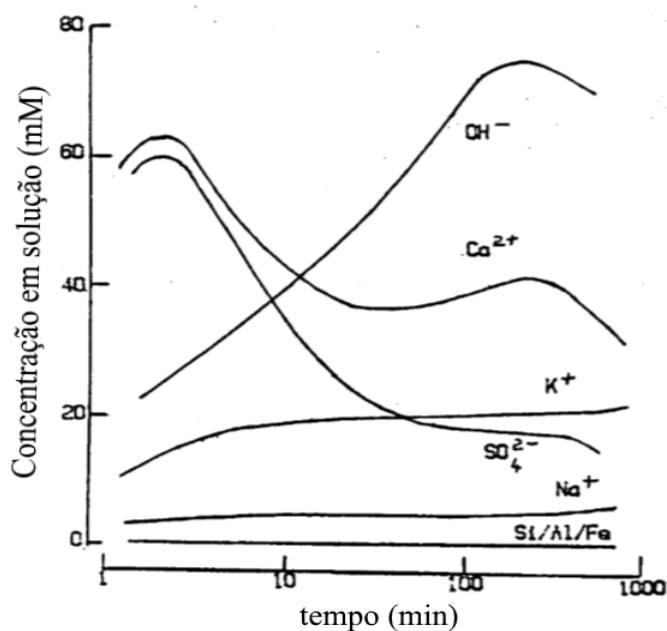
Concentração iônica durante o período de hidratação

Com relação as concentrações iônicas em água livre na pasta de cimento, Wilson [40] explica que nos instantes iniciais as espécies de íons mais numerosos são os íons de Ca^{2+} e SO_4^{2-} , sendo que suas concentrações atingem um pico em cerca de alguns minutos após a mistura do cimento com água. Os íons de SO_4^{2-} tem sua concentração diminuída rapidamente e cerca de duas horas depois atinge um valor relativamente baixo, devido às relações de aluminato e ferroaluminato com o gesso. Já as concentrações de íons de Ca^{2+} também ocorre um decréscimo, porém aumenta novamente atingindo um segundo pico mais amplo, porém

inferior, ocorrendo em algum momento após 2 horas. Os íons OH^- possuem concentrações relativamente baixas, aumento de forma progressiva até atingir um máximo após cerca de 2 horas, nesse momento os íons OH^- são os mais numerosos.

Em 16 dias as concentrações iônicas ainda são altas, isso se remete a presença de cimento que ainda não foi hidratado. Na Figura 7 apresenta-se uma representação esquemática das concentrações iônicas em água livre na pasta de cimento com relação ao tempo de hidratação.

Figura 7 - Concentrações iônicas em água livre na pasta de cimento.

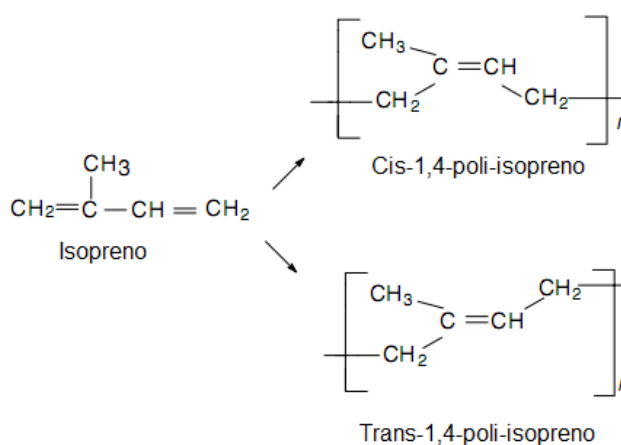


[adaptado de 40]

5. Borracha Natural

A borracha natural (BN) é um polímero que possui elevada massa molar, sendo de aproximadamente 200.000 g/mol [41]. Esta é constituída de cadeias lineares longas em configuração poli (cis-1,4-isopreno). Na Figura 8 ilustra-se a estrutura química do poli-isopreno na forma trans e cis. A BN extraída da seringueira é encontrada somente na forma cis 1,4-poli-isopreno.

Figura 8 - Estruturas químicas dos poli-isopreno na forma trans e cis.



Fonte: [41]

Além da seringueira (*Hevea brasiliensis*), apenas outras duas espécies produzem grandes quantidades de látex de borracha natural com alta massa molar, sendo elas um arbusto de nome guaiule (*Parthenium argentatum*) e o dente-de-leão russo (*Taraxacum koksghyz*) [42]. No entanto, 99% da produção mundial de borracha natural é proveniente do látex da *Hevea brasiliensis*. O látex é encontrado em vasos minúsculos localizados abaixo do córtex externo, no córtex interno da árvore [42].

O processo de coleta do látex de borracha natural é chamado ‘tapping’. Para a coleta é utilizada uma faca que foi desenhada para esse fim, de forma que ela é usada para remover camadas da casca da superfície da árvore com profundidade de cerca de 1mm da camada de tecido do vegetal (câmbio). O corte para a coleta deve ser feito em dias alternados e com incisões feitas abaixo do corte anterior, deve ser feito da esquerda para a direita em um ângulo de 30°, em forma de uma meia circunferência ao redor do tronco. Logo no final da meia

circunferência no ponto mais abaixo é colocado uma cânula de metal por onde irá escorrer o látex para dentro de potes pequenos [43].

Caso o látex de Borracha Natural não seja imediatamente utilizado, é necessário que seja colocada uma quantidade de conservantes, de forma a evitar a coagulação antes dele ser levado para processamentos. O conservante mais utilizado é a amônia na concentração de 0,7% em massa em relação ao látex. A adição de amônia promove um aumento do pH do material, de em torno de 6 ou 7 para 10, que acarreta amplificação da estabilidade coloidal do látex [29, 42-43].

O látex de borracha natural depois de extraído apresenta uma concentração de cerca de 30-40% de borracha em massa e essa concentração depende de vários fatores como: estação do ano, clone, solo, frequência de extração, entre outros. Sendo que o restante do látex é constituído principalmente de água, devido a isso alguns métodos de concentração são empregados, tais como: a evaporação, *creaming* e, a mais popular, a centrifugação. Esses processos podem fornecer um látex com concentrações de cerca de 60% em massa, também promovendo pureza ao mesmo, pois reduz algumas substâncias não borracha [29, 42-43].

5.1 Composição do látex de borracha natural

A composição do látex extraído da seringueira é basicamente constituída por três tipos partículas negativamente carregadas, suspensas em um soro, constituindo um sistema polidisperso que mantém suas propriedades coloidais [29, 42-43]. Esses três tipos de partículas são: partículas de borracha que formam cerca de 30 a 45% em massa do látex, os lutóides que são constituídos de proteínas, fosfolipídios e sais minerais formando 10 a 20% do látex e os chamados de complexos de Frey-Wyssling, que são responsáveis pela cor amarelada da borracha por ser constituído de carotenóides e lipídeos [29, 42-43]. No látex, as partículas de borrachas estão envolvidas em uma casca mais interna constituída de fosfolipídios e mais externamente por proteínas, dando a característica de carga negativa a partícula, o que promove estabilidade coloidal das partículas. O diâmetro da partícula de borracha pode variar de aproximadamente 5 nm até 3000 nm, havendo casos de até 6000 nm [29, 43].

Os lutóides são formados por proteínas, tanto as solúveis quanto as insolúveis, fosfolipídios e sais minerais, possuindo o tamanho de 2000 a 5000 nm de diâmetro, envolvidos por uma membrana também de carga negativa [29, 43].

Os complexos de Frey-Wyssling, por sua vez, são constituídos por carotenoides e lipídios, possuem forma esférica e possuem um tamanho de 3000 a 6000 nm de diâmetro [29, 42-43].

5.2 Concreto modificado com borracha natural

O concreto modificado com borracha natural, nada mais é do que o concreto de cimento Portland, tendo a borracha natural como aditivo através de uma suspensão coloidal do polímero em água [33]. Atualmente os tipos de látex utilizados juntamente com cimento Portland são os baseados em estireno-butadieno e copolímeros poliacrilatos, devido ao fato de que os mesmos não causam corrosão no aço como ocorria quando se utiliza o cloreto de polivinilideno ou por causa da baixa resistência à umidade como ocorre no caso do uso de acetato de polivilina [33].

Pesquisadores como Rossignolo [44] afirmam que o látex de estireno-butadieno atua no material melhorando propriedades relacionadas à durabilidade do concreto. De acordo com Rossignolo [44], essa melhoria é devida ao preenchimento dos vazios capilares pelo polímero, como também pela interação química que ocorre entre algumas partículas do polímero com os íons que são liberados durante o processo de hidratação do cimento [44]. Sakai e Sugita [45] afirmam que as partículas esféricas do polímero se encontram localizadas na interface entre os grãos de cimento anidro e os produtos de hidratação. Já Ohama [46] e Fu e Chung [16] relataram que o cimento modificado com polímero possui poros bem menores (menor que 0,2 μm) do que o cimento sem a adição de polímeros (maior que 75 nm), dessa forma aumentando a coesão na força de união entre o reforço e o cimento. Além disso, Fu e Chung [16] afirmam que a adição de polímeros como o látex no cimento pode reduzir a permeabilidade, melhoram a capacidade de amortecimento de vibrações e a resistência à flexão [16].

Assim temos que, as principais características do concreto modificado com borracha natural são habilidade em aderir ao concreto antigo, resistência à passagem de água e de soluções que possam ser agressivas e melhores dados de resistência à flexão e à compressão.

6. Materiais

6.1 Cimento Portland

O cimento escolhido foi o CPV-ARI-Plus - Cimento Portland de Alta Resistência Inicial da marca Votoran. Apresentando em sua composição cerca de 95% de clínquer e sem adição pozolana. Apresenta valores de massa específica absoluta e massa específica aparente iguais à 3,14 e 1,02 g/cm³, respectivamente, de acordo com as especificações da NBR 5733 (ABNT, 1991).

6.2 Titanato Zirconato de Chumbo - PZT

O PZT utilizado foi adquirido da APC International Ltd. sob referência PZT 880. Suas características principais são:

- Coeficiente piezoelétrico $d_{33} \approx 215$ pC/N
- Constante de voltagem piezoelétrica $g_{33} \approx 25 \times 10^{-3}$ Vm/N
- Constante dielétrica a 1 kHz ≈ 1950
- Temperatura de Curie $\approx 310^\circ$ C
- Densidade ≈ 7.6 g/cm³

6.3 Látex de Borracha Natural

O látex de borracha natural foi obtido do plantio de seringueira (*Hevea brasiliensis*) da fazenda experimental da Faculdade de Engenharia, UNESP em Ilha Solteira, clone RRIM – 600, pelo processo de sangria. O látex coletado passou por um processo de filtragem para retirar impurezas, em seguida foi tratado com amônia a uma concentração de 1.0 M até o látex atingir um pH de aproximadamente 10. Por fim, este foi mantido em local refrigerado a temperatura de 5°C.

7. Métodos

7.1 Determinação da quantidade de sólidos no látex (DRC)

A quantidade de sólidos foi determinada por meio da pesagem inicial de 2 mL de látex em balança de precisão. Posteriormente, este foi mantido em estufa aquecida a 60°C durante 24h. A massa foi novamente aferida, e a quantidade de sólidos foi determinada pela seguinte relação [47]:

$$\%sólidos = \frac{100mf}{2} \quad (11)$$

No qual mf é a massa após a secagem em estufa.

Os testes foram realizados em quadruplicata, de maneira que o valor médio é apresentado no trabalho.

7.2 Confeção das amostras de cimento

Foram confeccionadas pastas de cimento na proporção água cimento (a/c) = 0,33. Estas foram produzidas pela mistura do cimento/água durante 2 min e moldadas em moldes circulares com 17 mm de diâmetro e 2 mm de altura.

7.3 Confeção dos compósitos de cimento e PZT

Foram confeccionadas amostras de cimento e PZT nas proporções de 10, 30, 50 e 70% em volume de PZT, mantendo a relação água cimento a/c = 0,33. As amostras foram fabricadas misturando-se as proporções em pó de PZT e cimento em um pequeno moinho de bolas (Vibrador DDR-GM 9458) por aproximadamente dois minutos. A combinação em pó foi colocada em um recipiente o qual foi adicionado a devida proporção de água e em seguida misturada com uma baqueta de vidro por aproximadamente 2 minutos. Posteriormente a pasta obtida foi depositada em molde circular com 17 mm de diâmetro e 2 mm de altura e deixada secar em temperatura ambiente por 2h para desmoldagem.

7.4 Confeção dos compósitos de cimento e BN

Foram confeccionadas amostras de cimento e borracha natural nas proporções de 5 e 10% em volume de borracha natural, mantendo a relação água cimento a/c = 0,33 (considerou-se a quantidade de água presente no látex para isso). Primeiramente, foi determinado a porcentagem de sólidos da BN, depois foi feita a mistura do látex, em suas devidas proporções,

a quantidade de água de forma que a relação a/c não se alterasse, em seguida a mistura água/BN foi adicionada ao cimento anidro. Posteriormente, a pasta obtida foi depositada em molde circular com 17 mm de diâmetro e 2 mm de altura e deixada secar em temperatura ambiente por 2h para desmoldagem.

7.5 Confeção dos compósitos de cimento/BN/PZT

Foram confeccionadas amostras de cimento/borracha natural/PZT, na proporção de 5% em volume de borracha natural e adicionados 50% em volume de PZT em relação ao volume de cimento e borracha natural, mantendo a relação a/c = 0,33. Para isso, determinada quantidade de látex foi misturada a em água de forma que a relação a/c não se alterasse. Em seguida foram misturadas a proporção de PZT e de cimento em um pequeno moinho de bolas (Vibrador DDR-GM 9458) por aproximadamente dois minutos. Em seguida a mistura água/BN foi adicionada a mistura cimento/PZT, e misturados por aproximadamente 2 minutos. Posteriormente foram moldados em moldes circulares com 17 mm de diâmetro e 2 mm de altura e deixados para secagem em temperatura ambiente. Com aproximadamente 2 horas as amostras foram desmoldadas.

7.6 Interrupção dos processos de hidratação.

Para realização dos processos de caracterização em períodos específicos de cura, as amostras sofreram processo de moagem e submersão em acetona. Posteriormente estas foram secas em estufa a 60°C por aproximadamente meia hora. O pó obtido passou por processo de peneiramento em uma peneira de 0,075 mm (nomenclatura ABNT #200).

8. Caracterização

8.1 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das superfícies e fraturas dos compósitos foram avaliadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura EVO LS15 – Zeiss. As amostras foram dispostas em suportes de alumínio devidamente recobertos com uma fita condutiva de carbono e metalizados com ouro.

8.2 Difração de raios X (DRX)

Neste trabalho a técnica de difração de raios X foi empregada para determinação das fases presentes no cimento anidro, bem como das fases presentes no cimento hidratado em função do período de hidratação. O difratômetro utilizado foi o da empresa Shimadzu, modelo XRD-6000, com comprimento de onda $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$. Empregou-se uma taxa de varredura de $1^\circ/\text{min}$ na faixa de 5° a 85° , a 30 kV e 40mA.

8.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Medidas por meio de espectroscopia de absorção no infravermelho foram realizadas para a pasta de cimento hidratada e para todos os compósitos de cimento/BN, cimento/PZT e cimento/BN/PZT utilizando um espectrômetro NEXUS 670, Nicolet Instrument Corporation. As análises foram realizadas por meio de pastilhas constituídas das amostras maceradas com KBr em proporção em massa de 1:200, respectivamente. Os espectros foram obtidos em uma faixa de 4000 a 400 cm^{-1} a 4 cm^{-1} de resolução a 128 scans por medida.

8.4 Análise Termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG)

As análises foram conduzidas em equipamento da empresa TA Instruments, modelo SDTQ600 em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 100 ml/min . As análises foram realizadas com rampa de aquecimento de 10°C/min na faixa de temperatura de 25°C até 1000°C . A massa empregada de cada amostra foi de 10 mg o qual foi disposta em cadinhos de alumina para as medidas.

8.5 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica em regime DC foi obtida pelo método de duas pontas. Este método consiste na aplicação de uma diferença de potencial aplicada na amostra colocada entre dois eletrodos e medida a resposta elétrica por meio da corrente elétrica. A condutividade é obtida através da equação (12):

$$\sigma = \frac{I.L}{V.A} \quad (12)$$

em que: I = corrente elétrica; A = área da amostra metalizada; L = espessura da amostra e V = diferença de potencial.

As medidas foram feitas a cada 8 horas durante 7 dias. Após 7 dias, novas medidas foram efetuadas a cada 10 dias até completarem 90 dias. As amostras foram metalizadas após 2 horas de confecção, com tinta prata MH CONDUX - MY203.

8.6 Espectroscopia de Impedância

A análise de espectroscopia de impedância vem sendo muito utilizada na avaliação de microestrutura de pastas, argamassas e concretos pelo fato de ser uma técnica não destrutiva. Ela é utilizada principalmente para avaliar o processo de hidratação do cimento ao decorrer do tempo. A caracterização foi conduzida por meio do analisador de impedância SI 1260 Solartron Impedance Analyzer com interface dielétrica 1296 Dielectric Interface. A caracterização dielétrica foi realizada na faixa de frequência de 10^0 a 10^6 Hz à temperatura ambiente. A amplitude da voltagem aplicada foi de 1V. Todas as amostras foram metalizadas com tinta prata em ambas as faces após duas horas de sua confecção e deixadas secar até 8h após fabricação, quando então se iniciaram as medidas. O espectro dielétrico foi aferido para as amostras em função do tempo de cura a cada período de 1h durante 7 dias.

8.7 Polarização e coeficiente Piezoelétrico

As amostras foram polarizadas aplicando um campo elétrico de 4MV/m com uma fonte de tensão Trek Model 610C. As polarizações foram conduzidas em uma temperatura de 90°C por 1 hora. Para isso, estas foram metalizadas com tinta prata em ambas as faces. O coeficiente piezoelétrico (d_{33}) foi medido usando um d_{33} Piezo Tester modelo 8000 da American Piezo

ceramics (APC). As medidas foram realizadas em 10 pontos diferentes para cada amostra, sendo um total de 2 amostras para cada composição, sendo os valores médios apresentados neste trabalho.

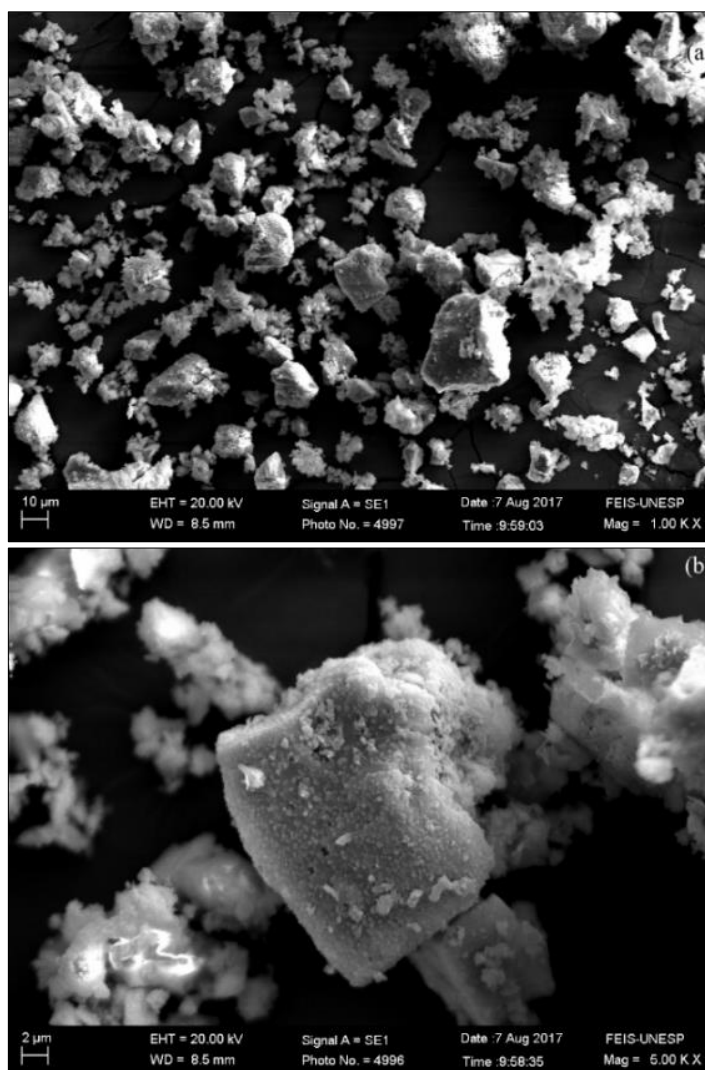
9. Resultados e Discussões

9.1 Cimento

9.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A estrutura morfológica do cimento anidro e da pasta de cimento em seu processo de hidratação foram estudadas por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 9 mostram-se as micrografias do cimento anidro em diversas ampliações. Pode-se notar o formato irregular dos grãos de formato angular com uma grande distribuição de tamanhos.

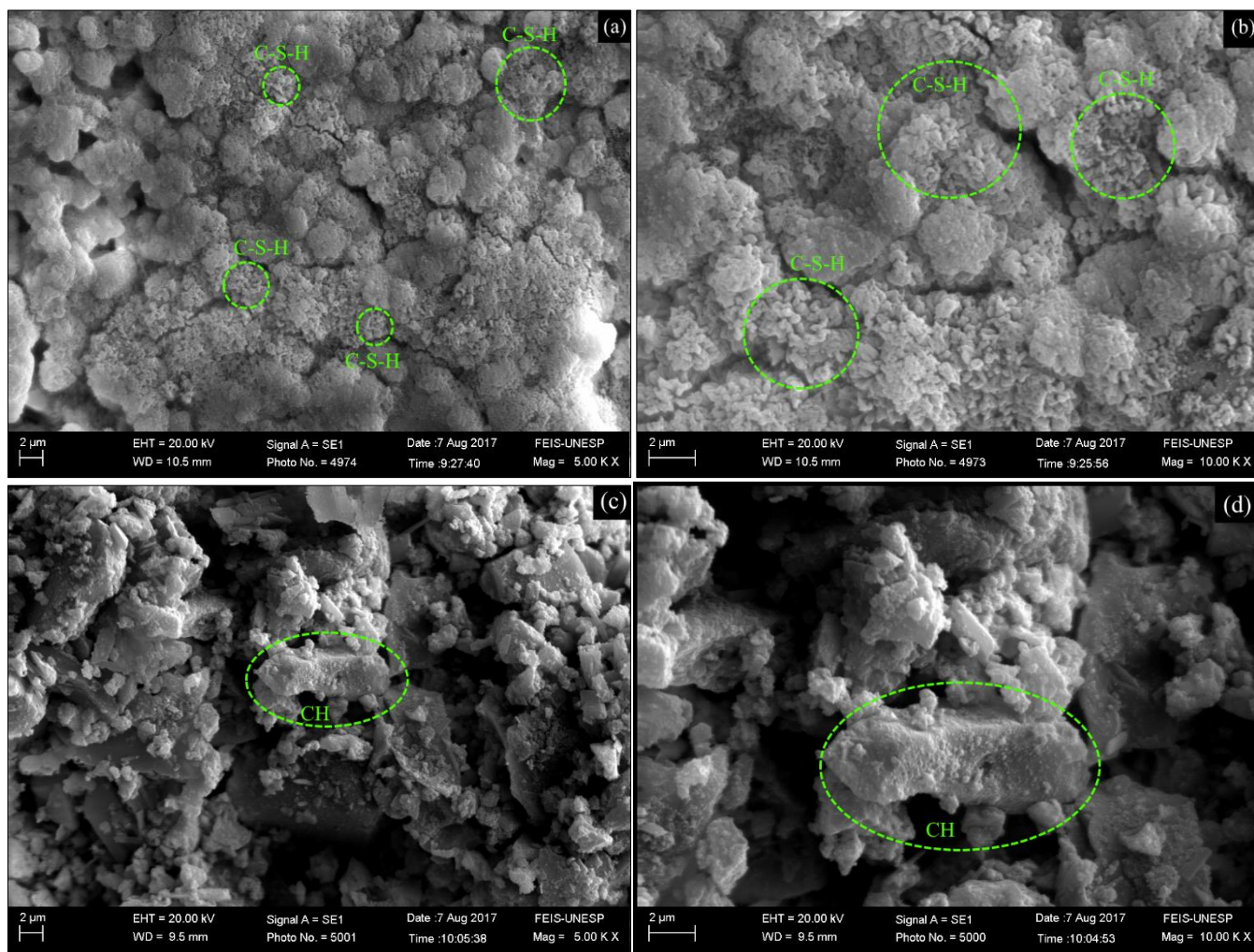
Figura 9 – Micrografia do cimento anidro



Fonte: Próprio Autor

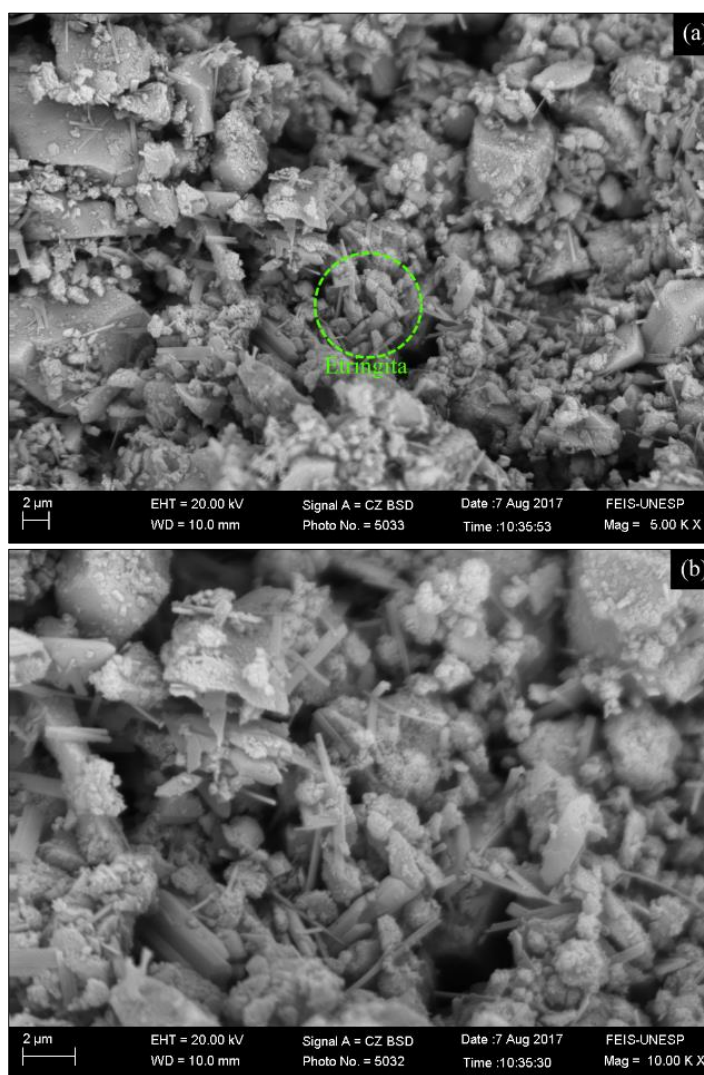
Na Figura 10 apresentam-se as micrografias da superfície (a-b) e da fratura (c-d) da pasta de cimento hidratada após 1 dia de hidratação. Pode-se verificar a presença de pequenos cristais fibrosos característicos da formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e de cristais prismáticos característicos da portlandita (CH). Imagens obtidas por retroespalhamento (Figura 11) da fratura da pasta de cimento após 1 dia de hidratação apresentam claramente a presença de cristais aciculares correspondentes a presença do trissulfoaluminato de cálcio hidratado, conhecido como etringita ($C-A-\bar{S}-H$) que se forma logo nos períodos iniciais de hidratação do cimento [32].

Figura 10 – Micrografias da superfície (a-b) e da fratura (c-d) da pasta de cimento com 1 dia de hidratação.



Fonte: Próprio Autor

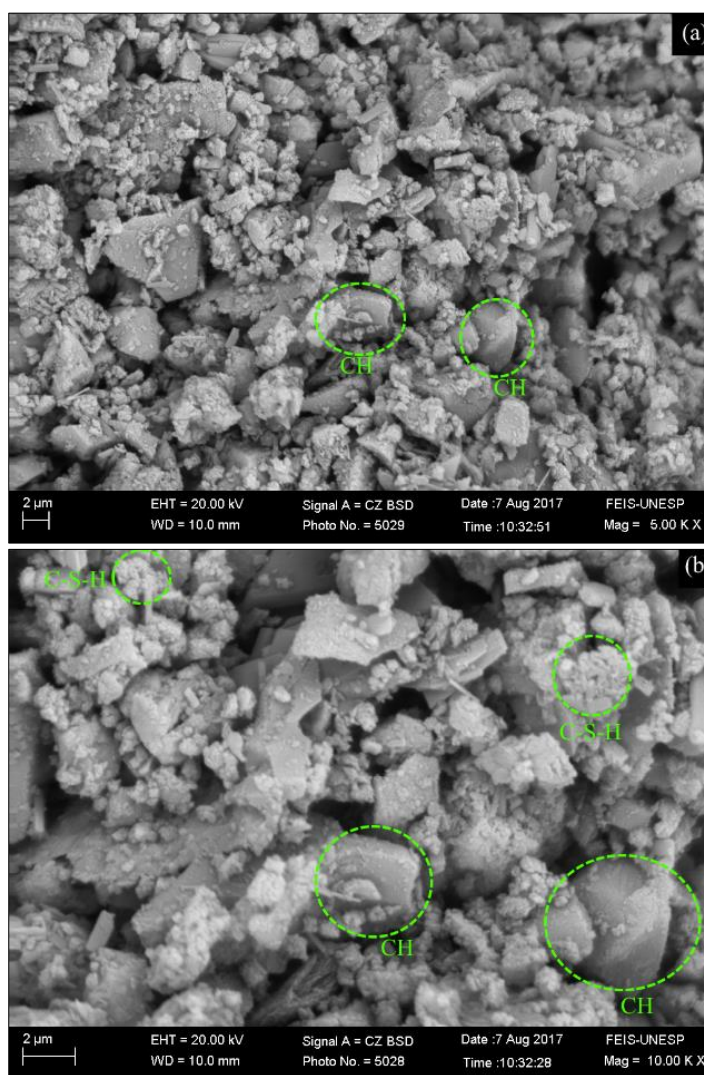
Figura 11 – Micrografia da fratura pelo modo de retroespalhamento (BSE) para pasta de cimento com 1 dia de hidratação.



Fonte: Próprio Autor

Na Figura 13 são apresentadas as micrografias da pasta de cimento com 3 dias de hidratação tanto da superfície (a-b) quanto da fratura das amostras (c-d). Pode-se observar por meio das micrografias (a-b) a presença de estruturas fibrosas esponjosas características da hidratação do C-S-H. Grandes cristais em formato de placas hexagonais foram observados nesse estágio de hidratação, e correspondem basicamente a cristais de hidróxido de cálcio (portlandita). As imagens apresentam também de maneira clara a presença de etringita ($C-A-\bar{S}-H$) por meio da sua estrutura acicular formados pela mistura de aluminato de cálcio e sulfato de cálcio [33]. As imagens obtidas por retroespalhamento da fratura das amostras (Figura 12) neste período, exibem de maneira mais clara, a presença de cristais hexagonais anteriormente descritos constituídos de $Ca(OH)_2$.

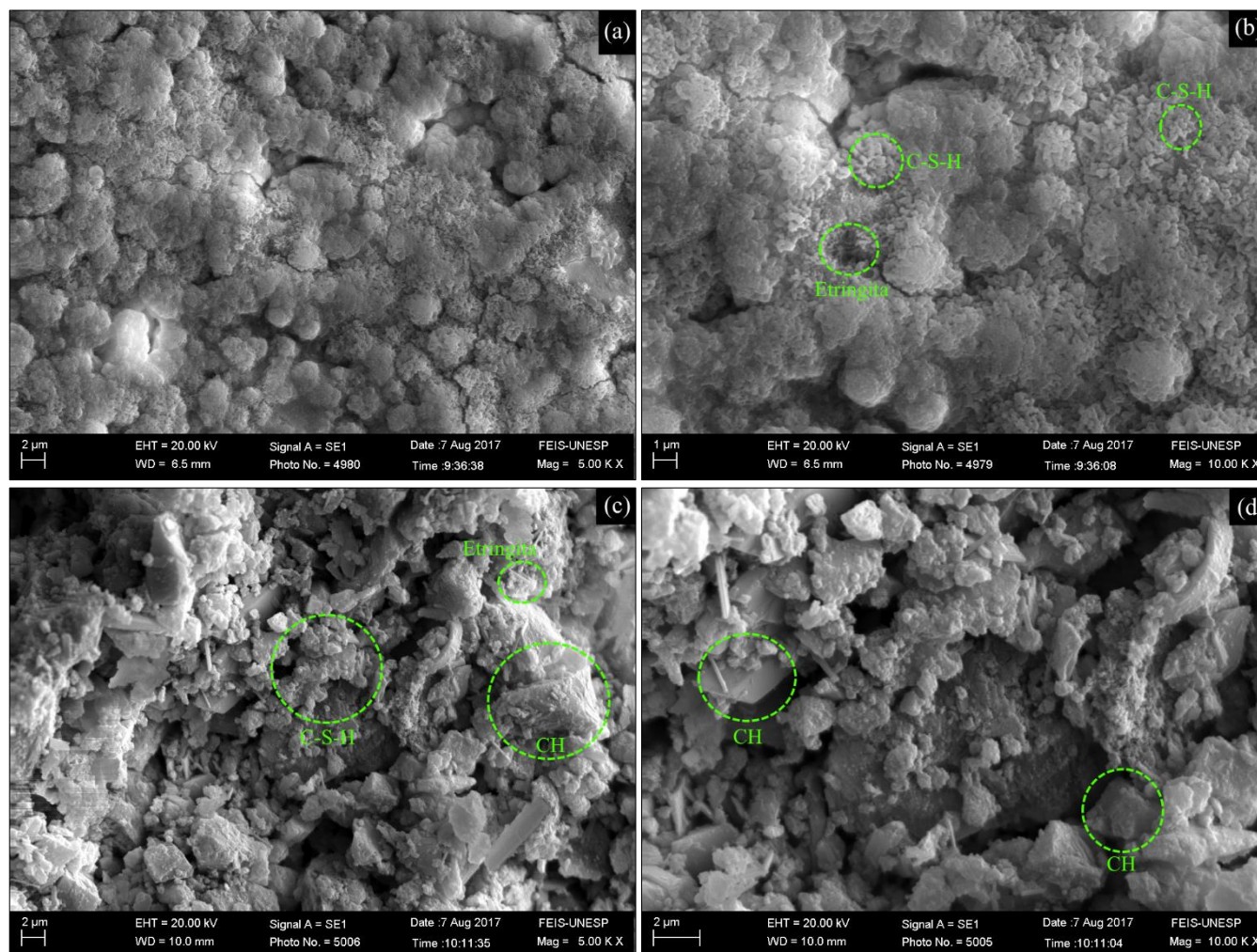
Figura 12 - Micrografia da fratura pelo modo de retroespalhamento (BSE) para pasta de cimento com 3 dias de hidratação.



Fonte: Próprio Autor

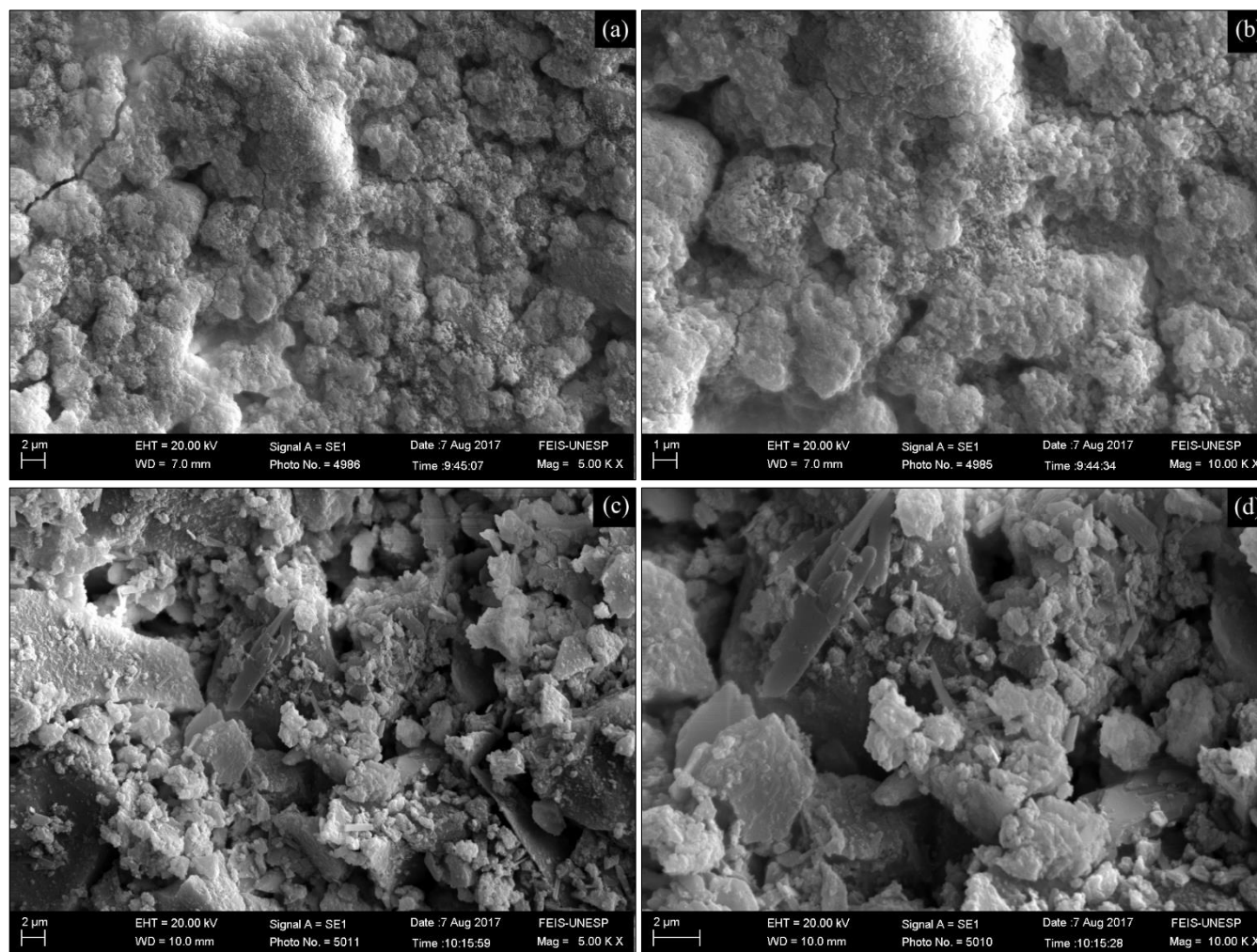
Por sua vez, as micrografias obtidas para as amostras após 7 e 28 dias de hidratação apresentaram poucas mudanças perceptíveis entre si quanto a presença de fase. Basicamente estas apresentam de maneira perceptível as fases: silicato de cálcio hidratado (C-S-H), portlandita (CH) e etringita (C-A- $\bar{S}$ -H), bem como, estruturas lamelares de monossulfato hidratado (Figura 14c) [33], sendo a maior ocorrência do silicato de cálcio hidratado (C-S-H). A presença de grãos de cimento não hidratado foi observada de mesma maneira nas micrografias de 1 a 28 dias e se devem basicamente a razão de água empregada.

Figura 13 - Micrografias da superfície (a-b) e da fratura (c-d) da pasta de cimento com 3 dias de hidratação.



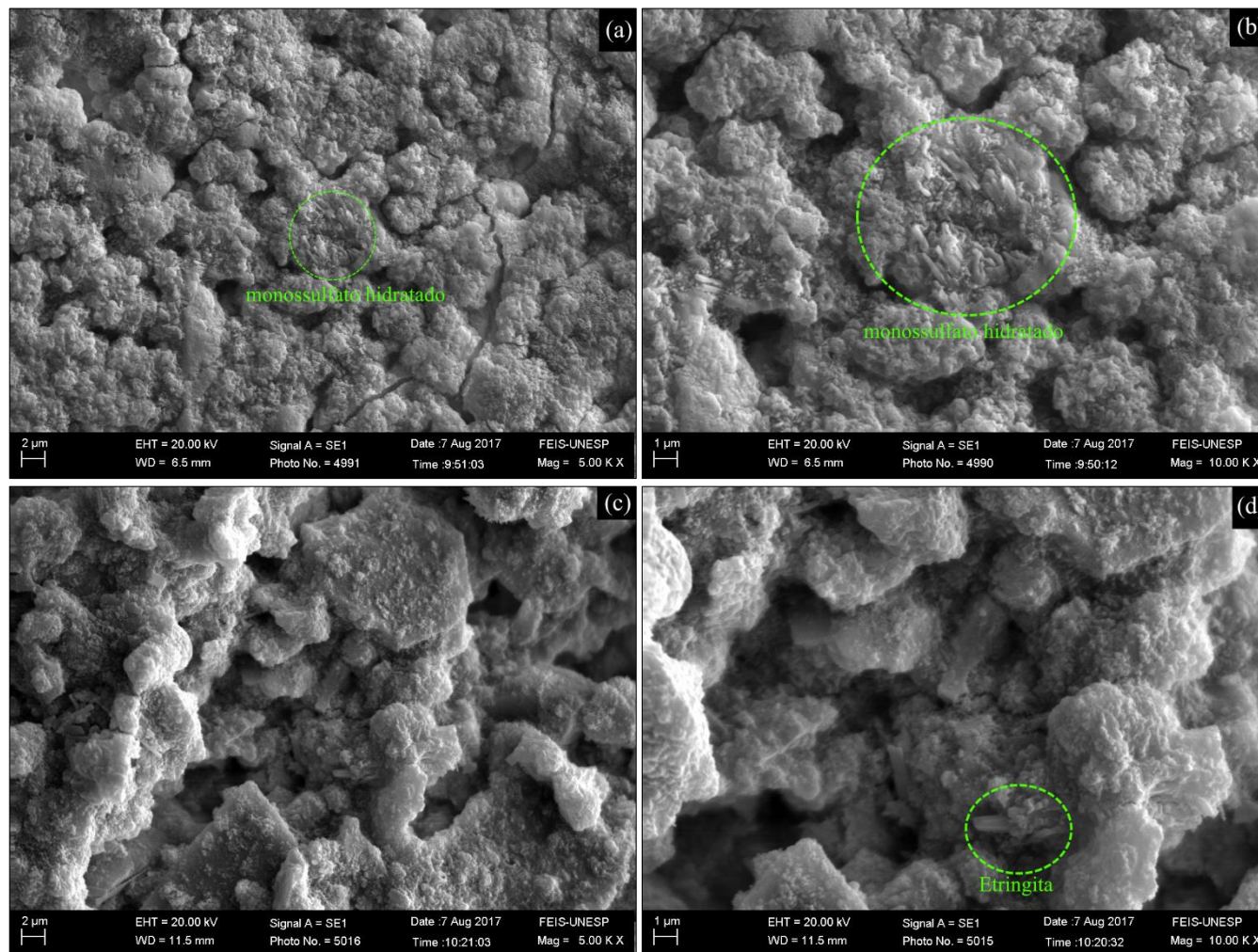
Fonte: Próprio Autor

Figura 14 - Micrografias da superfície (a-b) e da fratura (c-d) da pasta de cimento com 7 dias de hidratação.



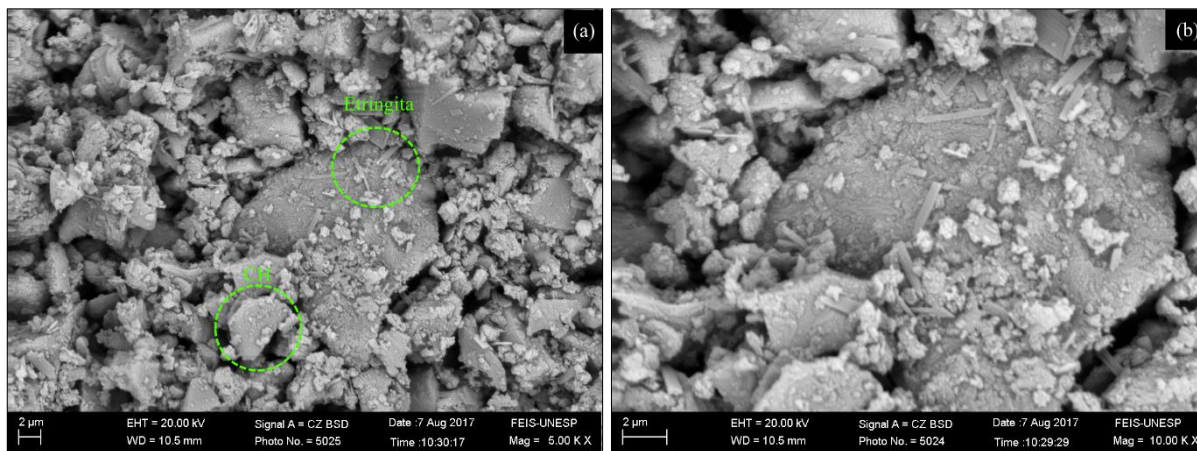
Fonte: Próprio Autor

Figura 15 - Micrografias da superfície (a-c) e da fratura (d-f) da pasta de cimento com 28 dias de hidratação.



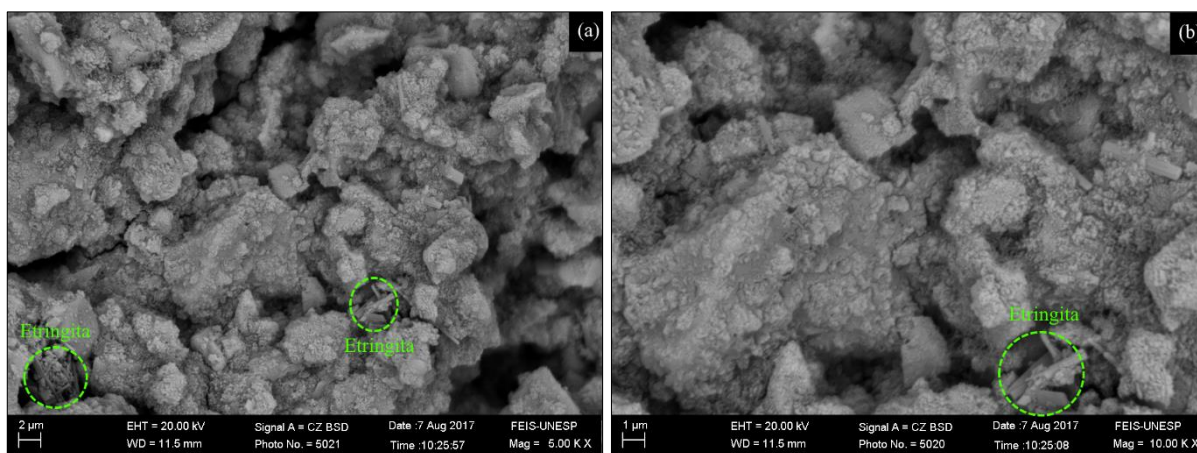
Fonte: Próprio Autor

Figura 16 - Micrografia da fratura pelo modo de retroespalhamento (BSE) para pasta de cimento com 7 dias de hidratação.



Fonte: Próprio Autor

Figura 17 - Micrografia da fratura pelo modo de retroespalhamento (BSE) para pasta de cimento com 28 dias de hidratação.



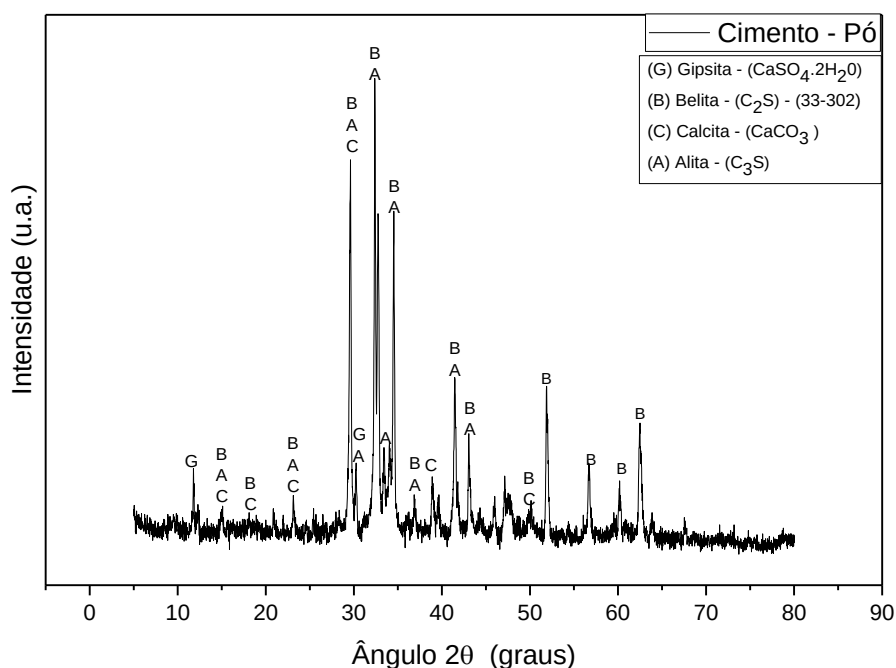
Fonte: Próprio Autor

9.1.2 Difração de Raios – X (DRX)

A análise de difração de raios-x foi utilizada para estudar o processo de hidratação e para a identificação das fases presentes no cimento anidro (cimento em pó) e no cimento hidratado nos períodos iniciais de hidratação.

Na Figura 18 é apresentado o difratograma para a amostra cimento Portland CP V Ari em pó (cimento anidro), em que podemos identificar a presença das principais fases dos silicatos cálcicos, como também da gipsita. Este é composto em sua maioria pelas estruturas mineralógicas (Alita, Belita e Calcita) e também da gipsita, responsável pelo controle do tempo de pega. Sem a presença da gipsita, o clínquer endureceria quase que imediatamente, inviabilizando o seu manuseio [48-51].

Figura 18 -Difratograma do Cimento Portland CP V anidro.



Fonte: Próprio Autor

Dessa maneira, na Figura 19 apresentam-se os difratogramas do cimento hidratado para os períodos de 8 horas, 1, 7 e 28 dias. Comparativamente ao cimento anidro, pode-se observar a não existência do padrão de difração da fase gipsita, indicando que nestes períodos de hidratação esta foi totalmente consumida.

Tabela 2 – Posições angulares das principais fases do cimento picos 2 θ (°).

Fases	8 h	1 dia	7 dias	28 dias
Alita (C ₃ S)	22,92; 29,41; 32,24;32,62; 34,36; 36; 41,32; 42,92	29,5; 32,26; 32,64; 34,44; 36,72; 41,32; 42,96	29,58; 32,4; 32,8; 34,52; 36,24; 41,48; 43,06	29,5; 32,36; 32,76; 34,48; 36,12; 41,44; 43,28
Belita (C ₂ S)	22,92; 29,41; 32,24; 32,62; 36; 41,32; 42,92; 51,76; 56,56; 60; 62,4	29,05; 32,26; 32,64; 36,72; 41,32; 42,96; 51,76; 56,56; 60; 62,4	29,58; 32,4; 32,8; 36,24; 41,48; 43,06; 51,86; 56,74; 60; 62,46	29,5; 32,36; 32,76; 36,12; 41,44; 43,28; 51,56; 56,7; 60; 62,38
Calcita (CaCO ₃)	22,92; 36; 38,82	36,72; 38,84;	36,24; 38,92	36,12; 39,54
Silicato de Cálcio hidratado (C-S-H)	30,06; 33,26; 50	30,14; 33,32; 49,76	30,24; 33,44; 50	30,18; 33,34; 50
Portlandita (Ca(OH) ₂)	18,06; 33,26; 47,24; 54,4	14,96; 18,06 26,68; 33,32; 47,06; 54,14	15,01; 18,06; 26,44; 33,44; 47,14	15; 18,06; 26,44; 33,34; 47,46
Etringita (C-A- $\bar{S}$ -H)	9,16; 14,9	9,14; 11,68; 22,98	9,14, 12,36; 23,12	9,14; 12,2; 23,12

Fonte: Próprio Autor

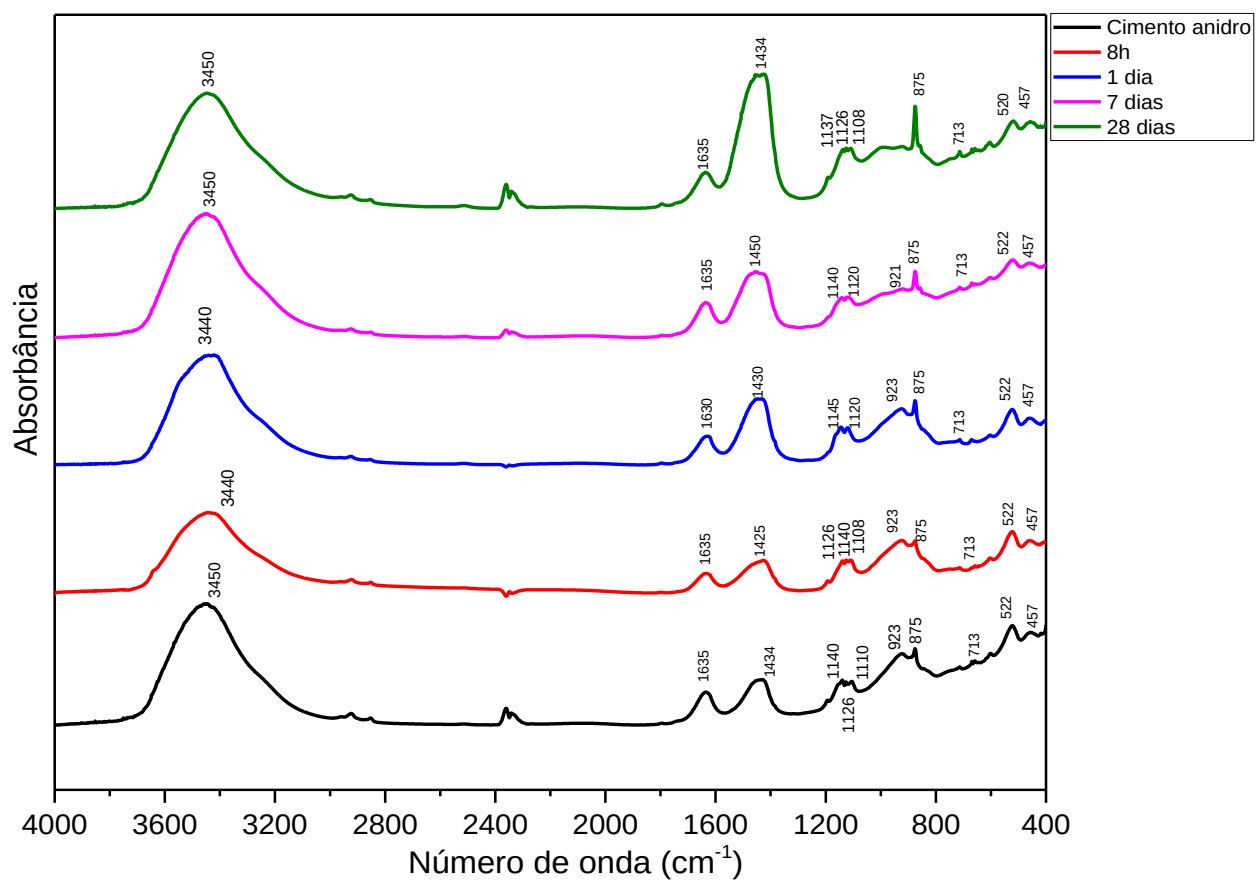
9.1.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 20 apresentam-se os espectros infravermelho do cimento anidro bem como da pasta de cimento hidratada nos períodos de 8 horas, 1, 7 e 28 dias. Assinaturas claras do processo de hidratação do cimento podem ser vistas com maior contraste na faixa entre 900 e 1200 cm^{-1} . Na Tabela 3 resumem-se as principais absorções encontradas para o cimento anidro bem como para as pastas hidratadas. O cimento anidro apresentou bandas de absorção entre 1100 e 1200 cm^{-1} correspondentes aos compostos sulfatos presente no cimento devido ao estiramento assimétrico (ν_3) de SO_4^{2-} [48, 52-55]. Tal faixa de absorção é de difícil análise considerando que muitas formas dos grupos sulfatos no cimento originam uma série de picos em tal posição causando suas sobreposições [56]. Por sua vez, as bandas localizadas em 1434, 875 e 713 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico (ν_3), deformação no plano (ν_2) e deformação fora do plano (ν_4) respectivamente do íon CO_3^{2-} da CaCO_3 (Calcita).

As fases Alita (C_3S) e Belita (C_2S) no cimento anidro são identificadas pelas bandas 457, 522 e 925 cm^{-1} , que são atribuídas às vibrações de deformação do plano (ν_2), deformação para fora do plano (ν_4) e estiramento assimétrico (ν_3) do íon SiO_4^{4-} . Para o cimento hidratado as bandas em aproximadamente 520 e 920 e 991 cm^{-1} também correspondentes às vibrações do íon SiO_4^{4-} e confirmam a presença dos produtos de hidratação das fases Alita (C_3S) e Belita (C_2S), correspondente ao silicato de cálcio hidratado (C-S-H). O deslocamento gradual da banda centrada em 925 cm^{-1} do cimento anidro para 991 cm^{-1} encontrado na amostra de 28 dias de hidratação confirma o alto grau de polimerização do cimento hidratado, através das vibrações de Si-O em géis C-S-H [48, 52-56]. A identificação da fase etringita no cimento Portland é uma das mais difíceis na análise por FTIR devido a sobreposição das suas principais bandas. A banda centrada em 1126 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico (ν_3) do íon SO_4^{2-} pode ser referida a presença da fase etringita, como também a banda em aproximadamente 3450 cm^{-1} atribuída as vibrações ν_1 e ν_3 OH^- é característico da água presente na fase etringita [48, 52-56].

Para o cimento hidratado, as bandas de 1635 a 750 cm^{-1} demonstraram sofrer uma diminuição em sua intensidade, indicativo da formação de fases menos cristalinas tais como carboxialuminatos.

Figura 20 - Espectro FTIR para o cimento seco e cimento hidratado.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 3 - Caracterização das bandas de FTIR para o cimento seco e hidratado.

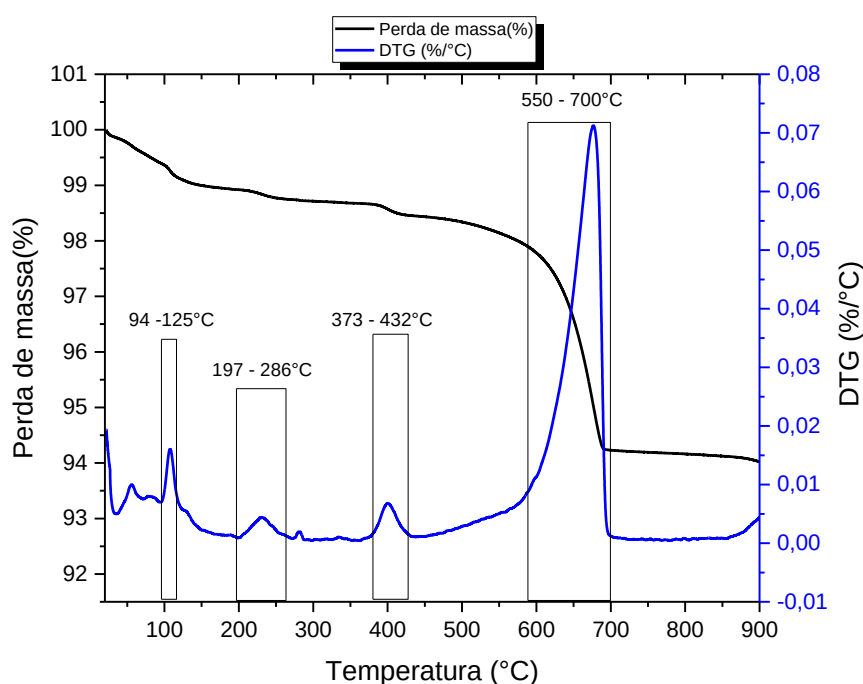
Fonte: Próprio Autor

Cimento anidro (cm ⁻¹)	Cimento hidratado 8h (cm ⁻¹)	Cimento hidratado 24h (cm ⁻¹)	Cimento hidratado 7 dias (cm ⁻¹)	Cimento hidratado 28 dias (cm ⁻¹)	Caracterização da banda	Referência
457	457	457	457	457	Deformação no plano (ν_2) de SiO_4^{4-}	[48, 52-56]
522	522	522	522	520	Deformação para fora do plano (ν_4) de SiO_4^{4-}	[48, 52-56]
713	713	713	713	713	Deformação para fora do plano (ν_4) de CO_3^{2-}	[48, 52-56]
875	875	875	875	875	Deformação no plano (ν_2) de CO_3^{2-}	[48, 52-56]
923	923 1070-964	923 1070-964	921 1070-964	920 991	Estiramento Assimétrico (ν_3) de SiO_4^{4-}	[48, 52-56]
1110	1108	-	-	1108	Estiramento Assimétrico (ν_3) de SO_4^{2-}	[48, 52-56]
1126	1126	1120	1120	1126	Estiramento Assimétrico (ν_3) de SO_4^{2-}	[48, 52-56]
1140	1140	1145	1140	1137	Estiramento Assimétrico (ν_3) de SO_4^{2-}	[48, 52-56]
1434	1425	1430	1450	1434	Estiramento Assimétrico (ν_3) de CO_3^{2-}	[48, 52-56]
1635	1635	1630	1635	1635	Deformação no plano (ν_2) de OH^-	[48, 52-56]
1795	1795	1795	1795	1795	CaCO ₃	[56]
3450	3440	3440	3450	3450	Estiramento simétrico e assimétrico (ν_1) e (ν_3) de OH^-	[48, 52-56]

9.1.4 Análises térmicas

Na Figura 21 mostram-se os termogramas de TG e DTG do cimento anidro. A faixa entre 94 e 125°C corresponde à decomposição da gipsita. Por sua vez, a faixa de temperatura entre 197 e 286°C corresponde à decomposição da fase grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) presente no cimento anidro. Enquanto na faixa entre 550-700°C se encontra a decomposição da calcita e possíveis fases carbonatadas [57-60] que conjuntamente com a portlandita cujo processo de desidratação surge na faixa de temperatura 373 e 432°C advém de processos de reação do cimento com o ar atmosférico durante seu processo de armazenagem [58].

Figura 21 – TG e DTG do cimento anidro.



Fonte: Próprio Autor

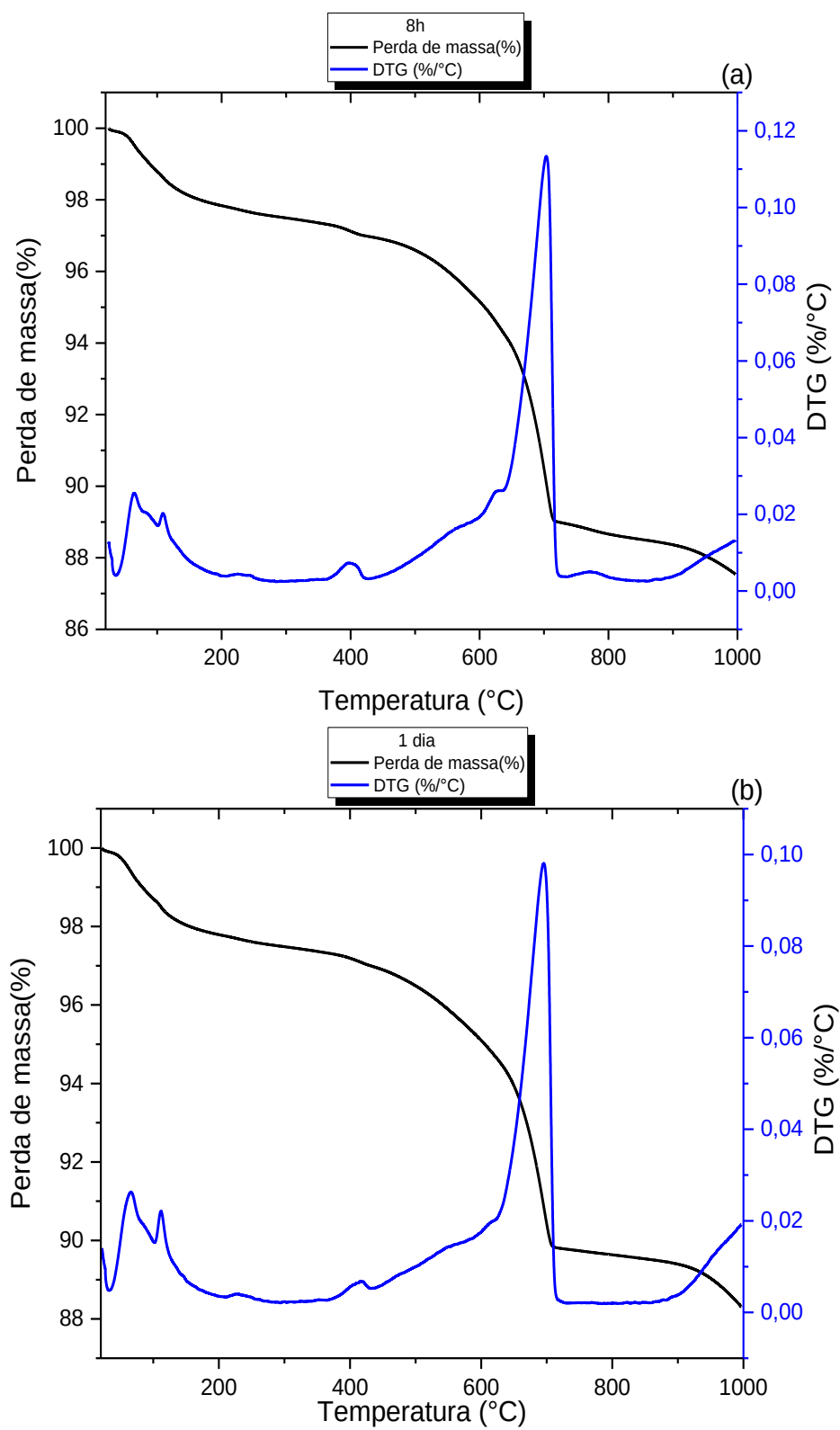
Para o cimento hidratado mostrado nas Figura 22 e Figura 23, o primeiro estágio de perda de massa correspondente à banda que se estende até 200°C é referente à perda de massa dos produtos da hidratação, como os silicatos e aluminatos, como também da água evaporável e água combinada, nesta faixa de temperatura também ocorrem as perdas de água das camadas de gel de C-S-H, bem como a desidratação da fase etringita [57-60]. O segundo estágio de perda de massa presente na faixa de 197 - 286°C pode se dar devido a dois fatores principais: ou à

presença de monossulfatos, observados nas imagens de MEV, ou à presença da fase grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) ainda não totalmente hidratada. Considerando a ausência da banda de degradação em 7 e 28 dias de hidratação das amostras, podemos afirmar que tal banda se refere à presença da fase grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) não hidratada totalmente.

O terceiro estágio de perda de massa entre 370°C - 418°C está relacionada com a desidratação da fase portlandita. Enquanto a faixa de degradação entre 638°C-718°C indica a decomposição das fases carbonatadas e da calcita [57-60].

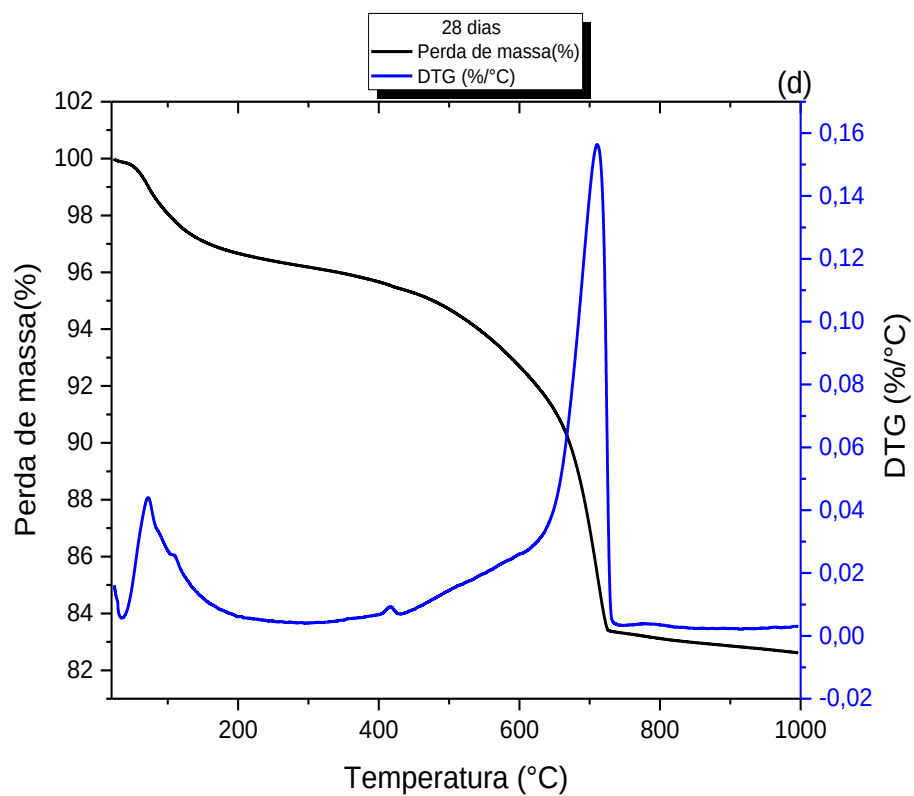
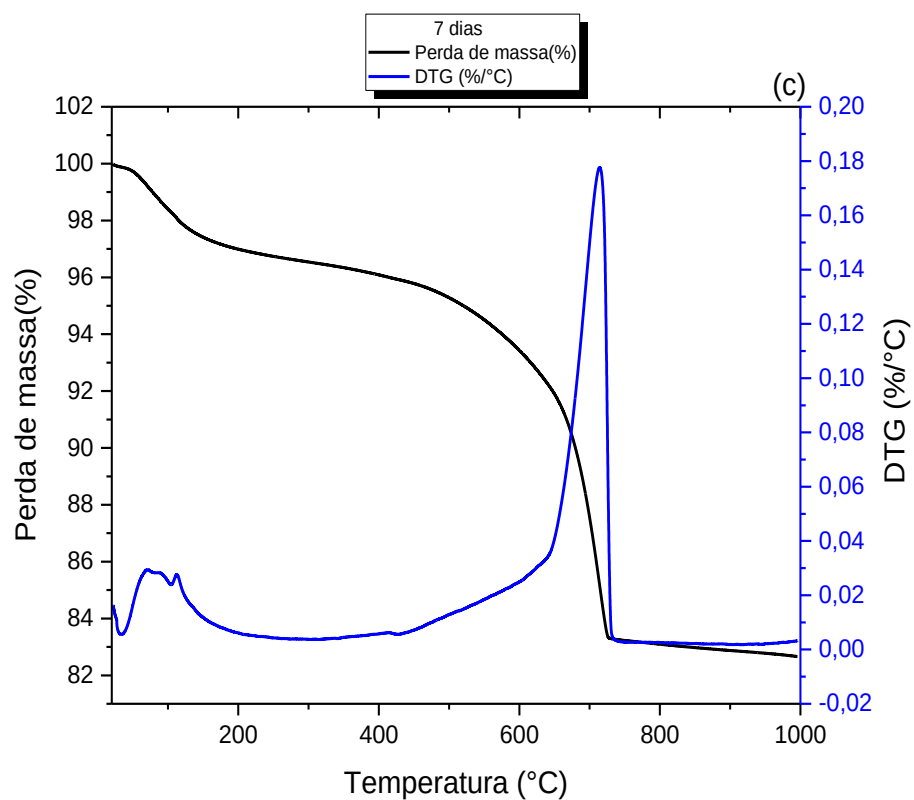
Os perfis de degradação mostram claramente uma redução do pico de degradação em torno de 109°C com o tempo de hidratação para o cimento hidratado. Fatores como a redução da presença de água ao longo do tempo de hidratação, bem como a transformação da fase etringita em monossulfatos podem explicar tal evento. A ausência de uma banda de degradação de monossulfatos indica que tais reduções se referem basicamente em sua maioria à diminuição da quantidade de água na fase hidratada. Por sua vez, o estreitamento da banda de degradação da portlandita com o tempo de hidratação está ligado à conversão da portlandita em formas mais cristalinas no decorrer do tempo [57].

Figura 22 - TG e DTG do cimento hidratado



Fonte: Próprio Autor

Figura 23 - TG e DTG do cimento hidratado



Fonte: Próprio Autor

9.1.5 Condutividade

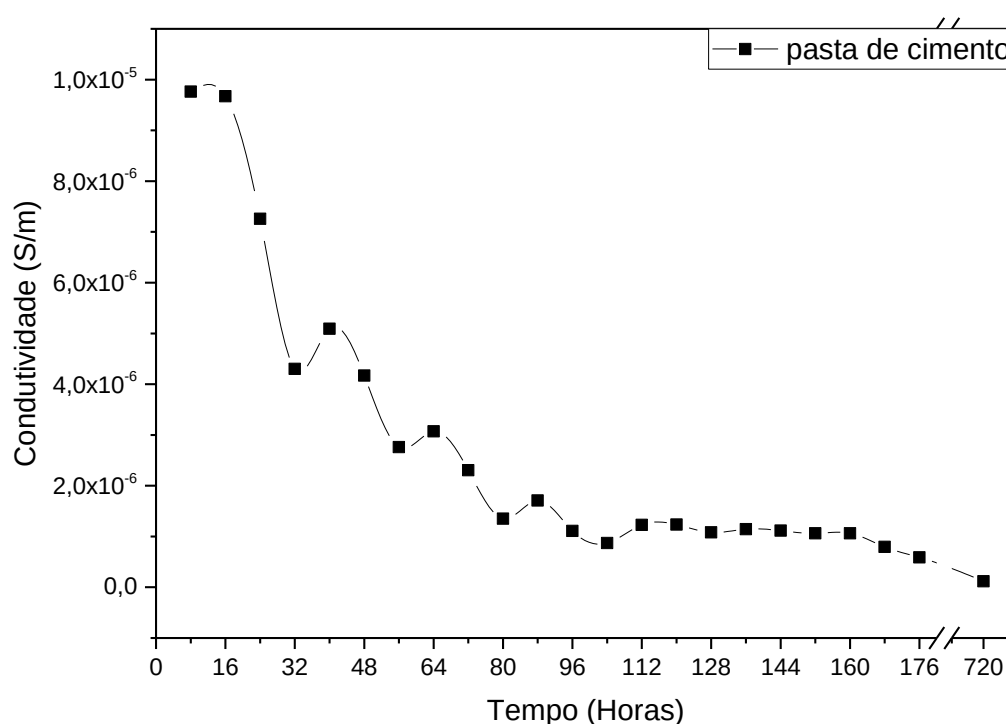
Quando água é adicionada ao cimento, se inicia um processo de dissolução de íons a partir dos constituintes do cimento. Íons de grande mobilidade como os de potássio (K^+), cálcio (Ca^{+}), sódio (Na^{+}), hidroxilas (OH^{-}), sulfatos (SO_4^{2-}), silicatos e aluminatos tornam-se presentes na mistura controlando a condutividade da pasta de cimento hidratada [61-62]. À medida que o processo de cura do cimento transcorre, há a formação de uma solução supersaturada de etringita, CH e C-S-H que recobrem as partículas de cimento, retardando o processo de hidratação [62]. Avançando no processo de cura, ocorre um aumento na formação dos produtos hidratados na superfície das partículas de cimento e essa camada de revestimento se rompe devido a pressão osmótica [36], acelerando a hidratação e a diminuição dos poros dentro do material, período caracterizado como período de indução, no qual a pasta de cimento inicia seu processo de ganho de resistência [36].

A condutividade elétrica em regime DC da pasta de cimento em função do tempo de hidratação é apresentada na Figura 24. Como observado, as medidas foram iniciadas a partir de 8 h decorrido o início do processo de hidratação, caracterizando basicamente o final do período de indução. O comportamento apresentado pela curva de condutividade mostra, como perfil geral, uma redução contínua nos valores da condutividade com o aumento do tempo de hidratação, de $1,0 \times 10^{-5}$ S/m em 8h de hidratação para aproximadamente $1,2 \times 10^{-7}$ S/m referente a 30 dias de decorrido o processo de cura. Tal período é caracterizado basicamente pela formação da microestrutura do cimento, na qual o sistema transiciona de uma estrutura de poros altamente interconectados para um sistema segmentado, a partir da formação dos produtos de hidratação com a reação de cura que ocupam os espaços anteriormente utilizados pela água livre então consumida no processo [63]. Como os íons podem migrar apenas por meio de poros capilares, a sua mobilidade diminui, e consequentemente, a condutividade das amostras hidratadas. Soma-se ao fato, que o próprio consumo dos íons na formação dos produtos hidratados e em parte, possíveis processos de evaporação da água presente nas amostras, auxiliam também na redução observada da condutividade com o tempo de hidratação como observado na Figura 24.

Observou-se também, que embora exista uma tendência geral de redução dos valores da condutividade elétrica com o tempo de cura da pasta de cimento, o perfil de condutividade da amostra hidratada apresenta picos em intervalos distintos de cura. Tais incrementos nos valores da condutividade indicam um aumento na concentração de íons na solução iônica, que

acarretam no aumento da condutividade durante processos de reações específicas na formação de novas fases, ou mesmo na transformação das fases então existentes como de etringita em monossulfatos em que há grande liberação de Ca^{2+} e SO_4^{2-} [64]. Tais picos tenderam a diminuir de intensidade à medida que o processo de cura transcorreu ao longo do tempo, indicando a diminuição dos processos de cura da pasta de cimento. Estes podem estar também relacionados à presença de processos de hidratação retardados ligados à presença de grãos de cimento não hidratados ou parcialmente hidratados como observado nas imagens de MEV.

Figura 24 - Condutividade da pasta de cimento em função do tempo de hidratação.



Fonte: Próprio Autor

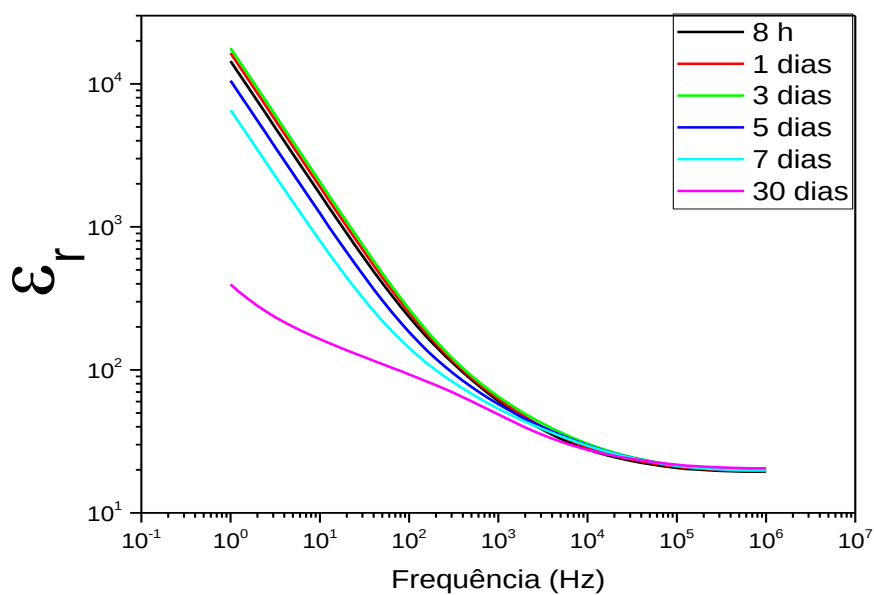
9.1.6 Espectroscopia de Impedância

Na Figura 25 ilustra-se a constante dielétrica relativa (ϵ_r) para a pasta de cimento em função da frequência em diferentes tempos de hidratação. Pôde-se observar um comportamento típico de redução dos valores de ϵ_r com o aumento da frequência, consequência da incapacidade de alguns mecanismos de polarização existentes no material em seguir a alternância do campo elétrico aplicado. Os valores de ϵ_r acima de 10^3 para a pasta de cimento nos primeiros dias de hidratação em frequências abaixo de 100 Hz podem estar relacionados, principalmente, a fenômenos de polarização iônica que diminuem sua intensidade conforme a frequência de oscilação [65]. No entanto, fenômenos ligados à polarização do eletrodo, a quantidade de água quimicamente combinada e a efeitos coloidais dos grãos de cimento exercem influência direta nos mecanismos de polarização em faixas entre kHz a Hz como a estudada [40]. Como os efeitos coloidais dos grãos de cimento ocorrem em maior intensidade nos estágios iniciais de hidratação [33], sua influência em períodos avançados de hidratação (acima de 8h) não promovem grandes distorções sobre os valores de ϵ_r , pois a estrutura formada já ganhou resistência e consistência.

Na Figura 26 apresentam-se os gráficos Nyquist para a pasta de cimento hidratado em função do tempo de hidratação, pôde-se verificar a presença de dois laços ou arcos capacitivos para os períodos de hidratação de 8 horas a 7 dias. O primeiro arco refere-se à resposta dielétrica do sistema, enquanto o segundo, a mais baixas frequências, refere-se à contribuição da interface cimento/eletrodo [66-68]. Verificou-se assim, que a contribuição cimento/eletrodo nos processos dielétricos das medidas é mínima, comparativamente a outros trabalhos apresentados na literatura utilizando o método do eletrodo de contato [67]. A contribuição do eletrodo nos processos de polarização tendeu a se reduzir ou a desaparecer (30 dias) à medida que o tempo de cura transcorreu. Tal fato se deve a própria interrupção dos caminhos condutivos formados pela interconexão dos poros e capilares, decorrente da formação dos produtos de hidratação, como também ao consumo da água livre no sistema durante o processo de cura, que reduzem a possível formação de oxigênio no sistema, impedindo a formação da camada isolante entre o eletrodo e pasta de cimento. O comportamento geral de aumento do raio do arco capacitivo referente as contribuições do sistema (bulk) com o aumento do tempo de cura, baseia-se na formação da microestrutura do cimento com a constituição dos produtos de hidratação e obstrução dos poros e capilares resultando em um aumento da resistividade do sistema. No entanto, como ilustrado na Figura 26, retrações do arco para os períodos de 1 e 3 dias foram

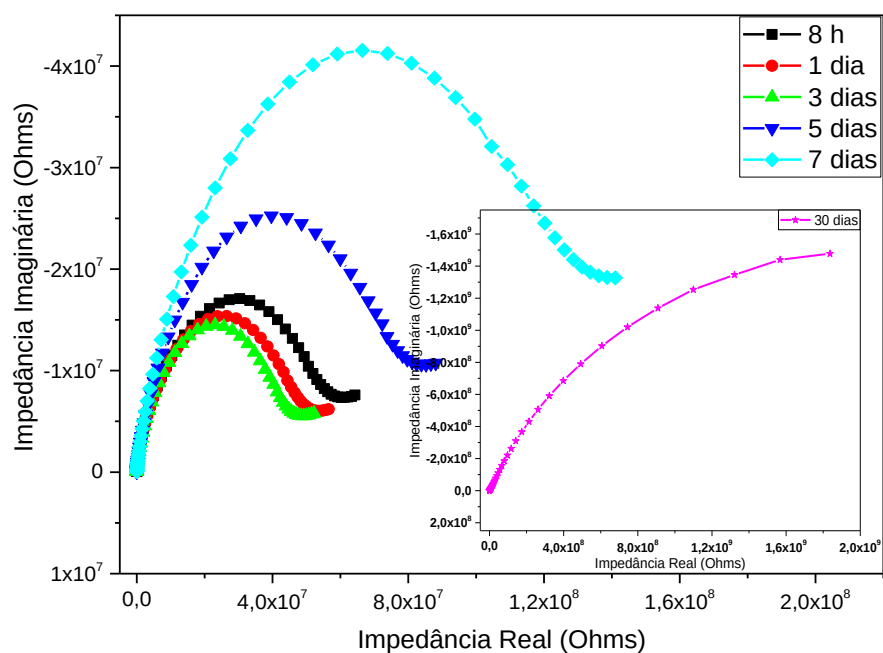
constatadas e podem estar ligadas, a aumentos esporádicos da condutividade do sistema por uma maior presença iônica como observado nas medidas de condutividade DC. Na Figura 27 um esquema é utilizado para demonstrar os arcos capacitivos.

Figura 25 - Constante Dielétrica relativa do cimento em alguns períodos de hidratação



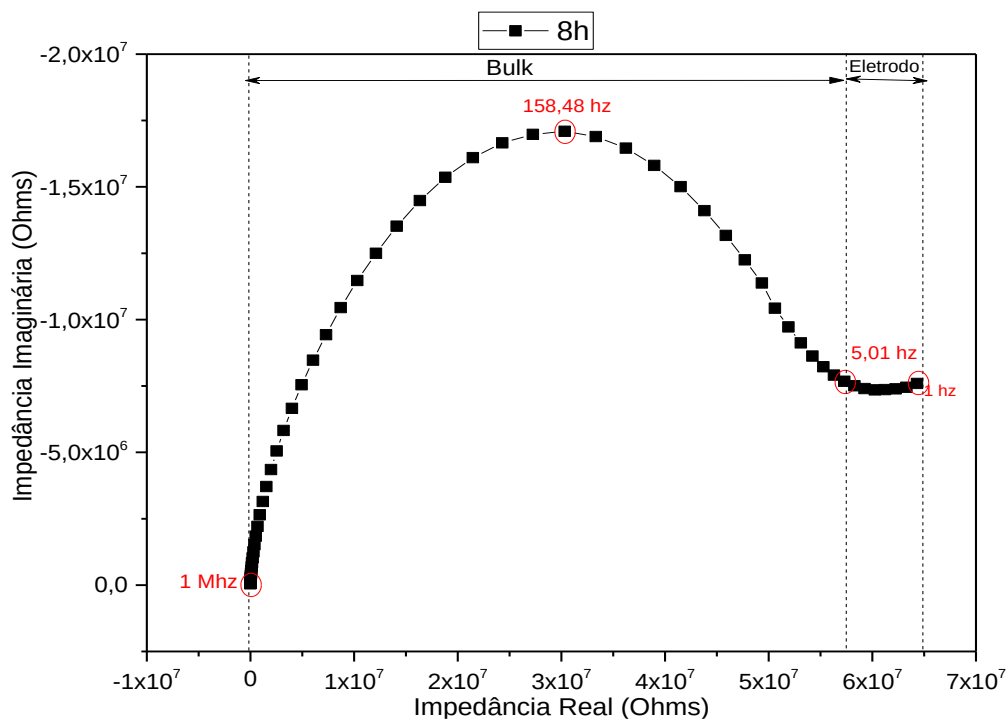
Fonte: Próprio autor

Figura 26 – Gráficos Nyquist para a pasta de cimento hidratado em função do tempo de hidratação.



Fonte: Próprio autor

Figura 27 - Esquematização dos arcos capacitivos.



Fonte: Próprio autor

Na Figura 28 apresentam-se os valores da constante dielétrica relativa em função do tempo de hidratação para frequências entre 1 e 10^6 Hz. Basicamente, podemos dividir seu comportamento em 3 períodos distintos: o primeiro caracterizado pelo intervalo entre 8 a 13 h no qual os valores da constante dielétrica tenderam a se reduzir continuamente. O segundo, situado entre 13 h e 62 h quando ϵ_r teve como comportamento geral uma tendência de aumento comparativamente a seus valores iniciais. E o terceiro período, situado após 62 h, quando a mesma tendeu a se reduzir continuamente. O comportamento de redução dos valores de ϵ_r até 13 h de hidratação estão pautados na redução contínua da contribuição dos efeitos de amplificação do eletrodo que são mais intensos nos períodos iniciais de cura e tendem a diminuir à medida que os caminhos de condução são reduzidos com a formação dos produtos de hidratação do cimento, como já discutido. Fato confirmado na ausência de tais reduções em frequências acima de 7,9 kHz. Após 13 h de decorrido o processo de cura, uma quantidade significativa de produtos de hidratação são formados e a microestrutura do cimento, passa a interferir de maneira significativa nos valores da constante dielétrica do material. A interrupção da conexão de poros capilares, a formação de poros desconexos e o próprio efeito de formação da dupla camada elétrica entre o fluido dos poros e os produtos de hidratação geram processos de polarização interfacial, resultando em aumento dos valores da constante dielétrica [69-70]. No entanto, como observado na Figura 28, a constante dielétrica assume altos valores comparativamente aos das suas principais fases constituintes (Tabela 4). Coverdale et al [70] observou processo semelhante, o atribuindo à existência de mecanismos de amplificação, originados pela existência de canais condutores (poros capilares) que se estendem por toda geometria da amostra, obstruídos apenas por finas barreiras isolantes (modelo supercapacitores). Assim, cada canal contribui com uma capacitância extremamente alta em termos da resposta da amostra. Dessa maneira, podemos atribuir a tendência geral de redução de ϵ_r após 62 h, pela mudança da microestrutura com a formação dos produtos de hidratação dado pelo consequente fechamento e/ou estreitamento dos poros capilares e pelo aumento gradativo da espessura das barreiras isolantes. Contribuem, de maneira menos expressiva, para comportamento, o consumo de água livre, bem como a redução da quantidade iônica da solução.

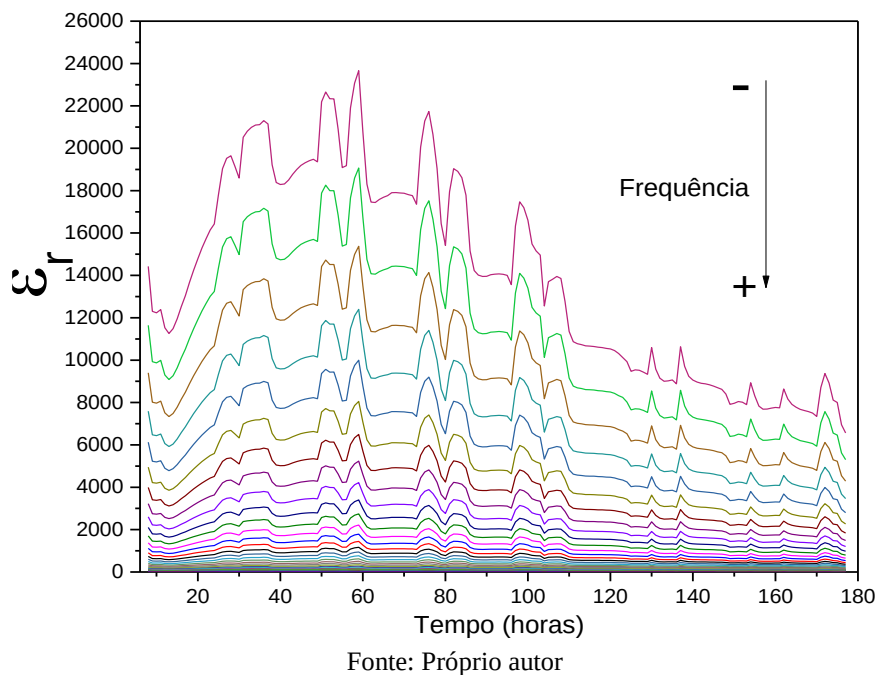
Tabela 4 - Valores comparativos das fases constituintes.

Fase	σ (S/m)	ϵ_r	Referência
Fluido dos poros	~ 1	80	[70-71]
Dupla camada elétrica		17,4	[72]
C-S-H	0,01	1000	[70, 73]
C ₃ S	$\sim 10^{-8}$	1	[70]
CH	$\sim 10^{-8}$	1	[70]

Fonte: Próprio autor

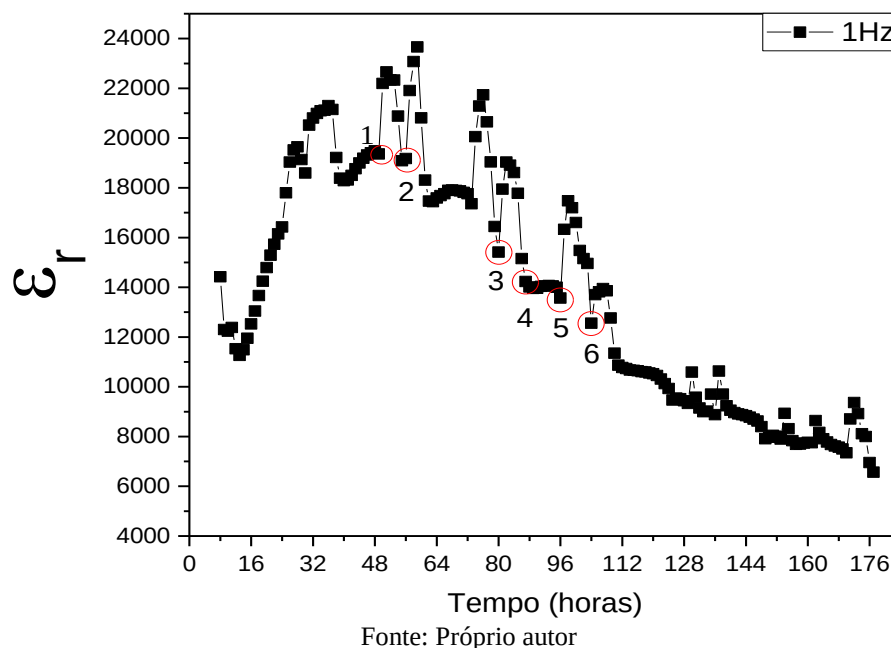
Pode-se observar ao longo do espectro de impedância em função do tempo de hidratação (Figura 28), excluindo o comportamento geral acima discutido, a presença de picos caracterizando o aumento da constante dielétrica em períodos específicos de hidratação. Tais picos possuem uma largura de banda de 5 a 12h e tenderam a perder intensidade com o aumento da frequência de oscilação e do tempo de cura. Acredita-se que estes estejam associados a processos de reações químicas constituídos por grande liberação iônica, característico da formação de novas fases ou transformação das fases já existentes como observado nas medidas de condutividade dc. Sabe-se que os valores de ϵ_r tendem a diminuir com o aumento da concentração iônica na solução dos poros, acompanhando por um aumento da condutividade da solução [69-70]. No entanto, com o desenvolvimento da microestrutura do cimento, a formação de fases como o C-S-H tendem a criar novas barreiras isolantes, inicialmente de espessura fina, tendendo a bloquear ou redirecionar o fluxo de corrente durante a medida. Aliado a tal fato, o próprio aumento da condutividade da solução de poros permite uma amplificação da distribuição de corrente ao longo da amostra durante as medidas originando/ampliando os mecanismos de amplificação dielétrica como o apresentado por Coverdale et al [70], justificando o aumento da constante dielétrica. À medida que a reação perdura e cada vez mais fases hidratadas são formadas e íons são “consumidos” as finas barreiras isolantes tornam-se espessas, poros são descontinuados, a condutividade é reduzida, acarretando na redução da constante dielétrica caracterizando dessa maneira o pico no espectro dielétrico.

Figura 28 - Constante dielétrica relativa pelo tempo de hidratação.



Na Figura 29 apresenta-se o espectro de ϵ_r em função do tempo de hidratação para frequência de 1Hz. Este foi dividido em regiões amostrais referentes a largura de um pico no espectro de impedância. Cada região indicada (por números) na Figura 29 corresponde a um início e fim de evento caracterizado pelo aumento da constante dielétrica. Tal procedimento teve o intuito de caracterizar as possíveis fases formadas durante tal período e sua eventual resposta em termos do espectro de impedância.

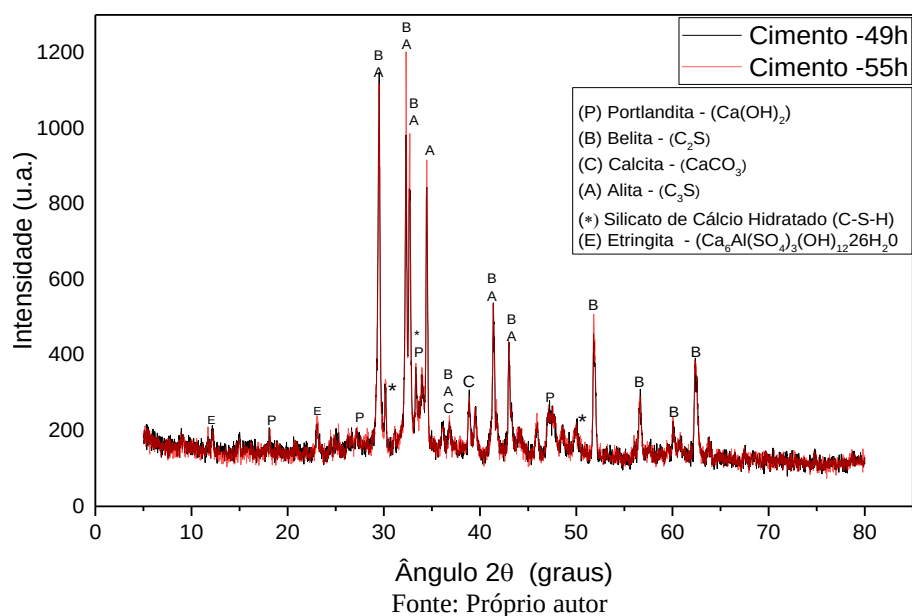
Figura 29 - Períodos em que foram realizadas as medidas complementares.



Região 1 - Ponto 1 e 2:

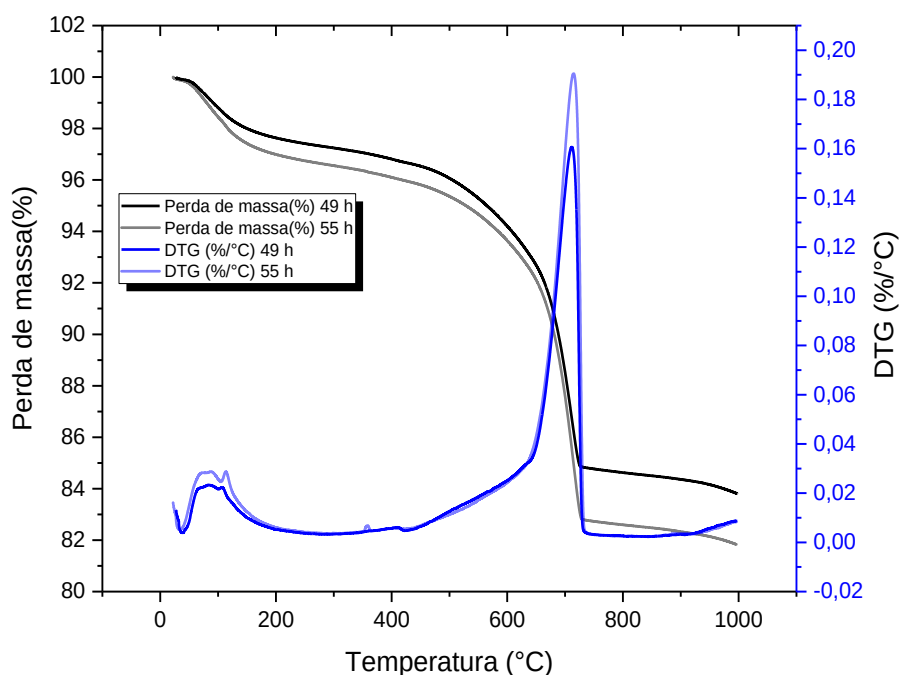
Os pontos 1 e 2 no espectro referente ao gráfico da constante dielétrica por tempo correspondem ao início de evento em 49 h e término em 55 h. Na Figura 30 apresenta-se os difratogramas de DRX para tais períodos de cura. Pode-se verificar uma tendência de aumento das fases C-S-H, portlandita (CH) e etringita.

Figura 30 - DRX para cimento com 49 e 55 horas de hidratação.



Medidas de TG/DTG para os períodos em questão, apresentam basicamente 3 estágios de degradação para ambos os períodos estudados (Figura 31). O primeiro estágio correspondente a banda que se estende até 200°C referente a perda de massa dos produtos da hidratação. O segundo estágio de perda de massa entre 370°C - 418°C relacionado com a desidratação da fase portlandita. E o terceiro estágio de degradação entre 638°C-718°C referente a decomposição das fases carbonatadas e da calcita [57-60]. Constatou-se um aumento dos valores das perdas de massa referente as fases apresentadas para o intervalo final de 55 h comparativamente ao intervalo inicial, indicando o aumento das fases com o período de hidratação do cimento. Na Tabela 5 resumem-se os valores de perda de massa encontrados em ambos os pontos.

Figura 31 - TG e DTG para cimento com 49 e 55 horas de hidratação.



Fonte: Próprio autor

Tabela 5 - Valores de perda de massa encontrados para os pontos 1 e 2.

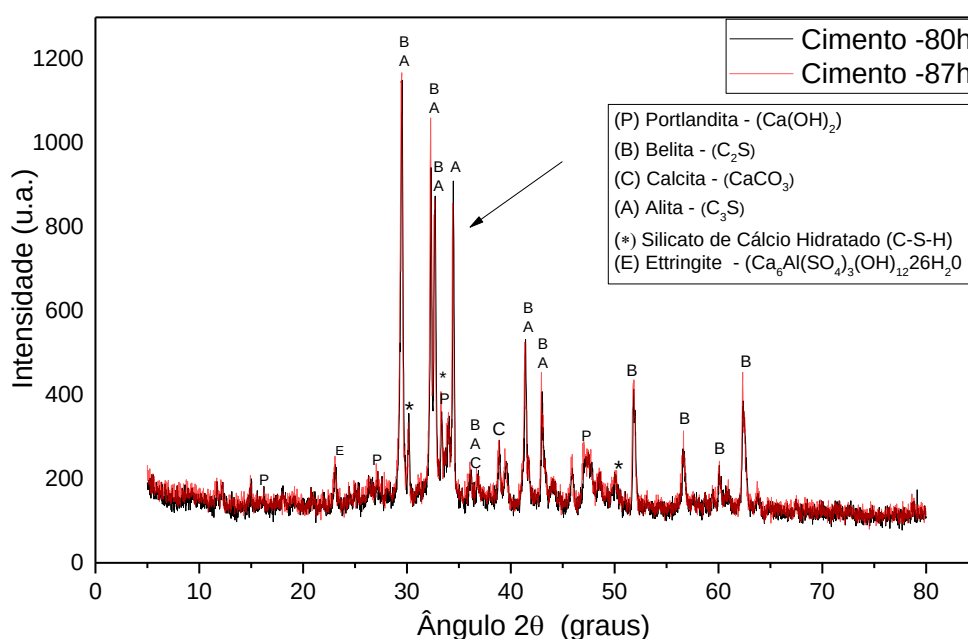
Amostra	Silicatos (% m)	Portlandita (% m)	Calcita (% m)
49 horas	2,37	0,36	11,81
55 horas	3,01	0,41	13,16

Fonte: Próprio autor

Região 2 - Ponto 3 e 4:

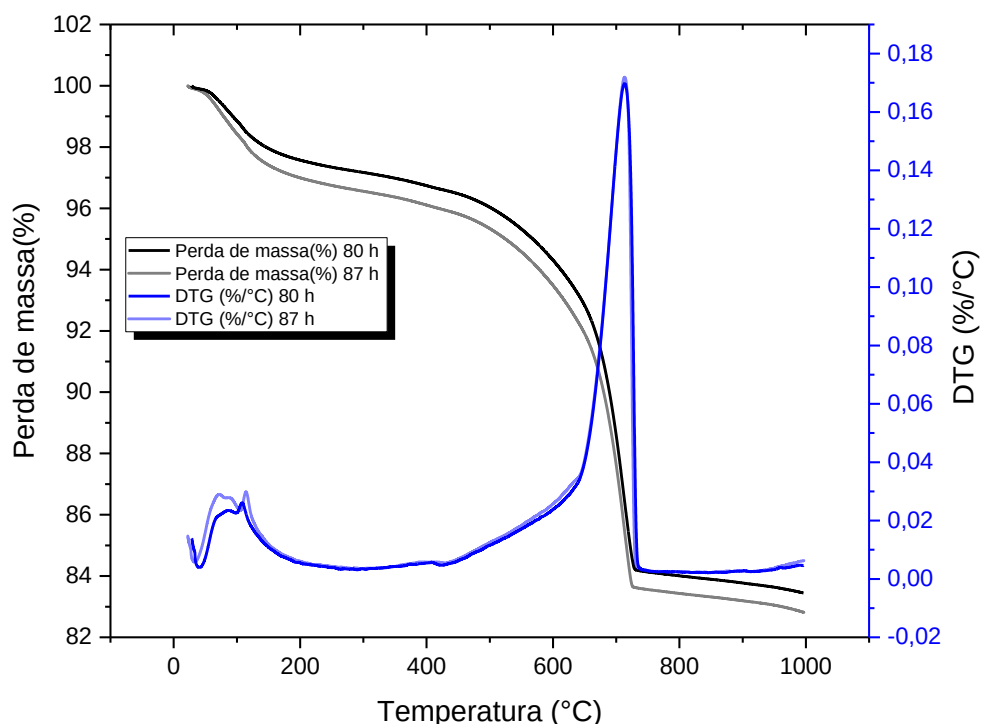
A região correspondente aos pontos 3 e 4, por sua vez, correspondem a um evento que se iniciou em 80h e se concluiu em 87h de hidratação. Na Figura 32 apresentam-se os difratogramas de DRX para tais períodos de cura. Pôde-se constatar, comparativamente, a diminuição dos picos de difração da fase alita, indicando sua redução durante tal intervalo de medida e uma possível conversão em C-S-H e portlandita como apresentado pelo aumento da intensidade dos picos de difração de tais fases. Constatou-se também um aumento da fase etringita. Em concordância, análises de perda de massa TG/DTG (Figura 33) indicaram um aumento das fases C-S-H, portlandita e etringita. Na Tabela 6 estão resumidas as principais fases encontradas nos padrões de degradação térmica e sua porcentagem em perda de massa.

Figura 32 - DRX para o cimento com 80 e 87 horas de hidratação.



Fonte: Próprio autor

Figura 33 - TG e DTG para cimento com 80 e 87 horas de hidratação.



Fonte: Próprio autor

Tabela 6 - Valores de perda de massa encontrados para os pontos 3 e 4.

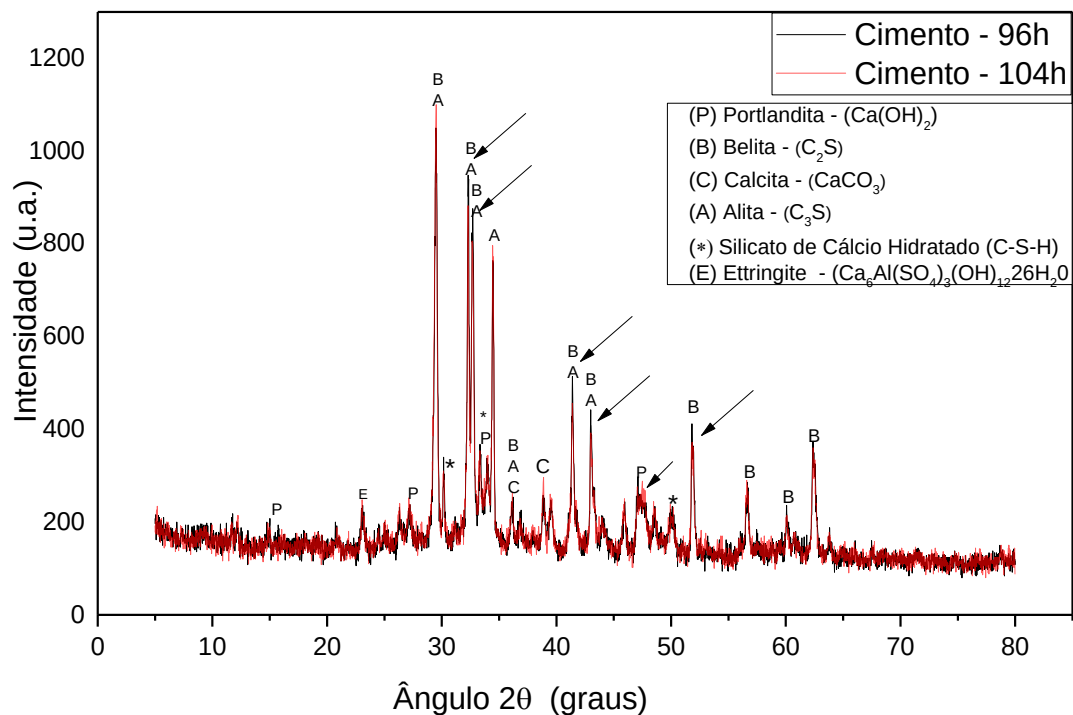
Amostra	Silicatos (% m)	Portlandita (% m)	Calcita (% m)
80 horas	2,43	0,34	12,42
87 horas	3,01	0,37	12,35

Fonte: Próprio autor

Região 3 - Ponto 5 e 6:

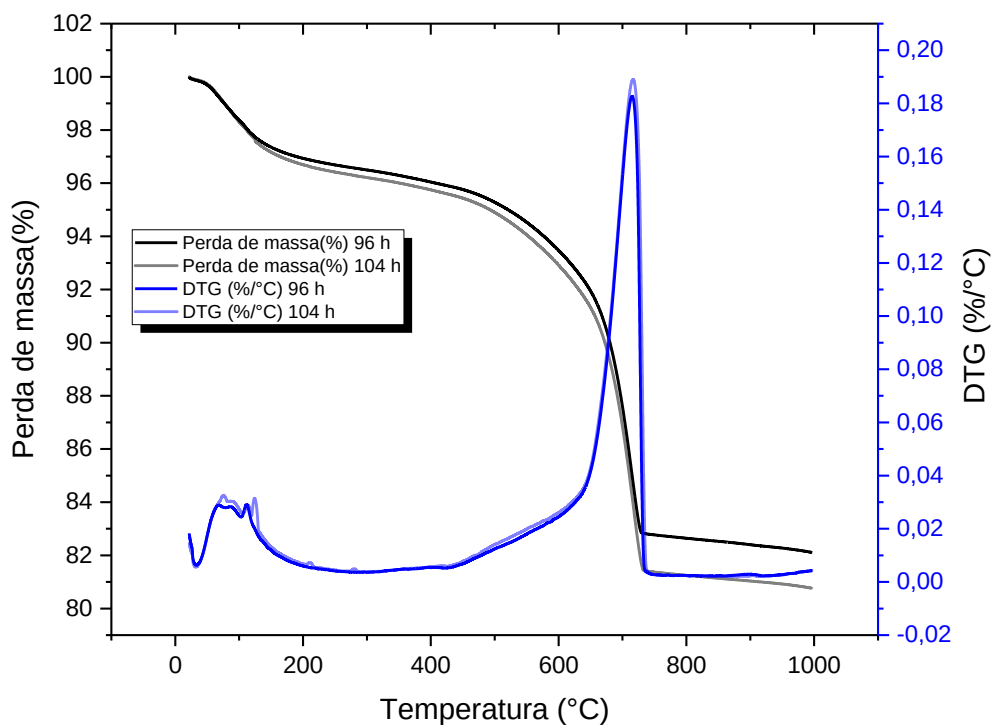
Os pontos 5 e 6 correspondem aos períodos de 96 e 104 h de hidratação, respectivamente. Nesse intervalo não foram observadas variações significativas nas intensidades dos padrões de DRX. Constatou-se a diminuição de intensidade dos padrões das fases alita e belita e um pequeno aumento na fase portlandita, como indicado na Figura 34. As análises termogravimétricas indicaram o aumento das fases dos silicatos, portlandita e fases carbonatadas em geral, como indicado na Figura 34 e na Tabela 7. A presença de monossulfatos em pequena quantidade foi observada em tal estágio de degradação.

Figura 34 - DRX para o cimento com 96 e 104 horas de hidratação.



Fonte: Próprio autor

Figura 35 - TG e DTG para cimento com 96 e 104 horas de hidratação.



Fonte: Próprio autor

Tabela 7 - Valores de perda de massa encontrados para os pontos 5 e 6.

Amostra	Silicatos (% m)	Portlandita (% m)	Fases carbonatadas (% m)
96 horas	3,07	0,35	13,08
104 horas	3,31	0,37	14,18

Fonte: Próprio autor

Em suma, pode-se extrair de tais análises dos intervalos amostrais, que o início e o fim de um evento no espectro da constante dielétrica é acompanhado de um processo de mudança nas composições das fases, corroborando o modelo apresentado.

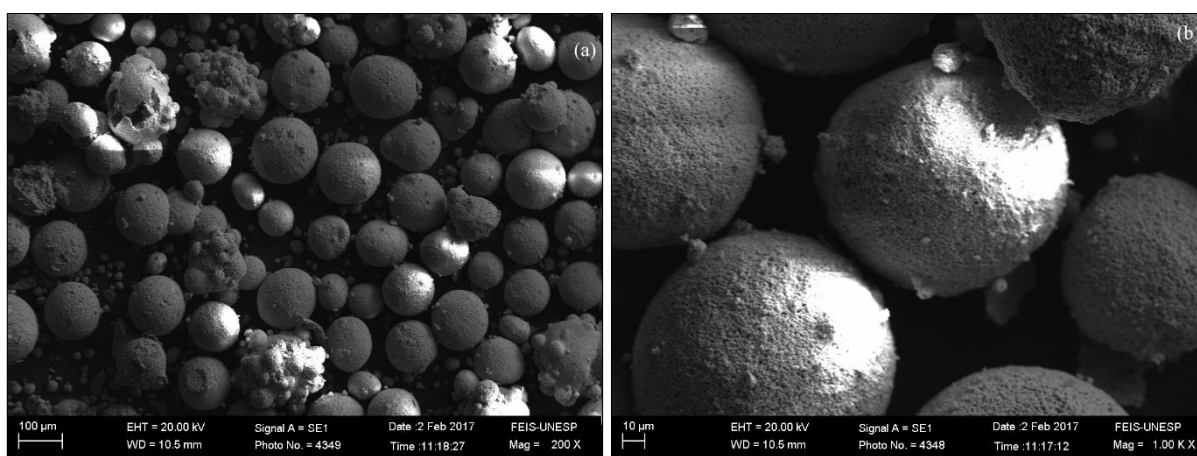
9.2 Compósitos Cimento/PZT

9.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

9.2.1.1 – PZT

Na Figura 36 a e b estão apresentadas as micrografias dos grãos de PZT em diferentes escalas. Os grãos de PZT apresentaram estrutura morfológica esférica com uma distribuição ampla de tamanhos.

Figura 36 - Micrografias do pó de PZT.



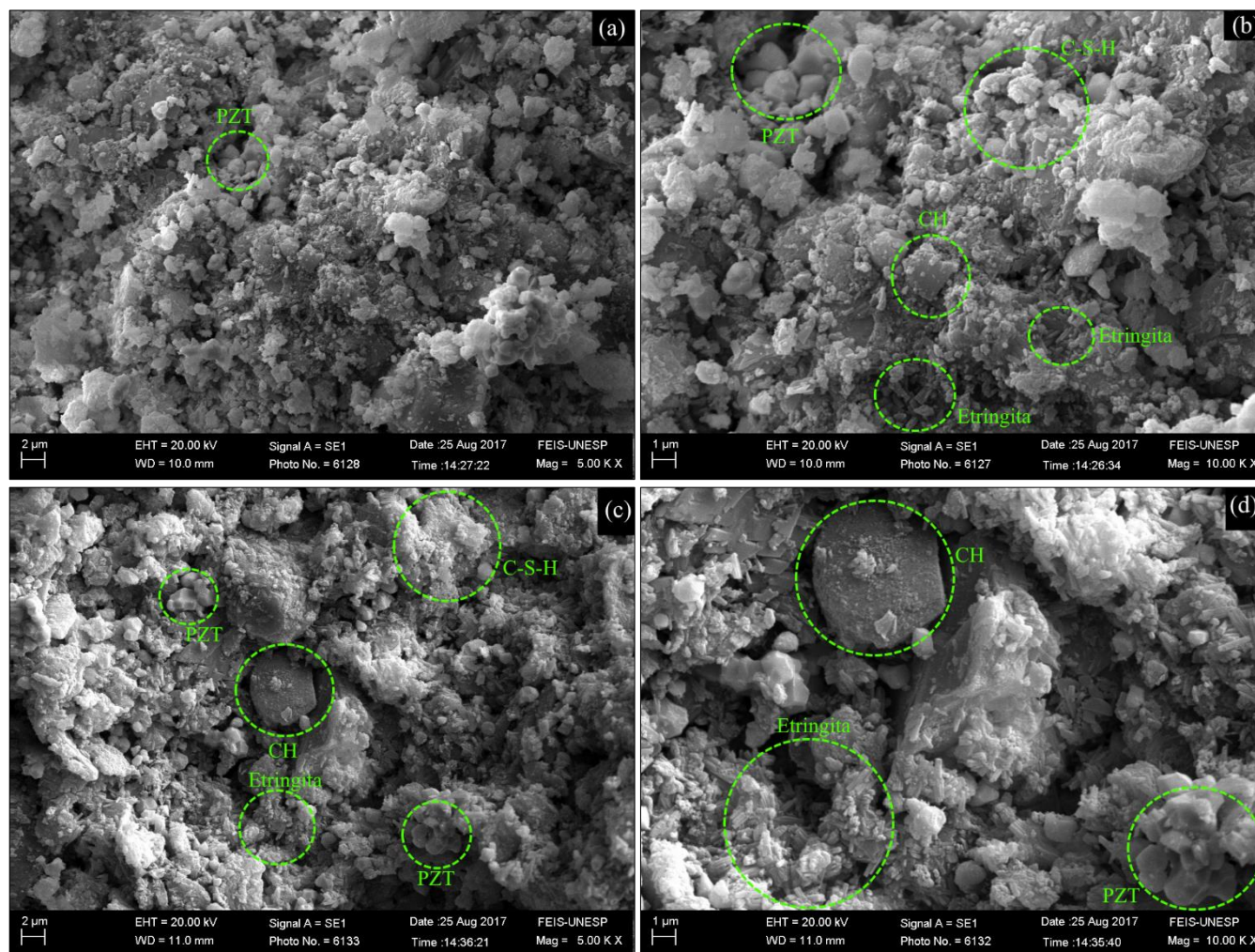
Fonte: Próprio Autor

9.2.1.2 - Compósitos Cimento/PZT

Na Figura 37 apresentam-se as micrografias da superfície (a-b) e da fratura (c-d) dos compósitos de cimento/PZT para concentração de PZT de 10% em volume para o período de 30 dias de hidratação. Por meio das imagens de superfície (a-b) pode-se observar as principais fases do compósito constituído dos grãos de PZT, das fases de hidratação C-S-H, CH e etringita. As imagens da fratura dos compósitos indicam a presença de alguns aglomerados de PZT e que este se encontra no compósito como uma fase não reativa, dada a baixa adesão de produtos de hidratação do cimento ao seu redor. Com o aumento da fração volumétrica de PZT nos compósitos, a identificação das fases advindas da reação de hidratação do cimento se tornou de difícil acesso. No entanto, para concentrações até 30% de PZT em volume ainda foi possível a observação da formação de fases como o C-S-H, CH e etringita, como indicado nas figuras. De

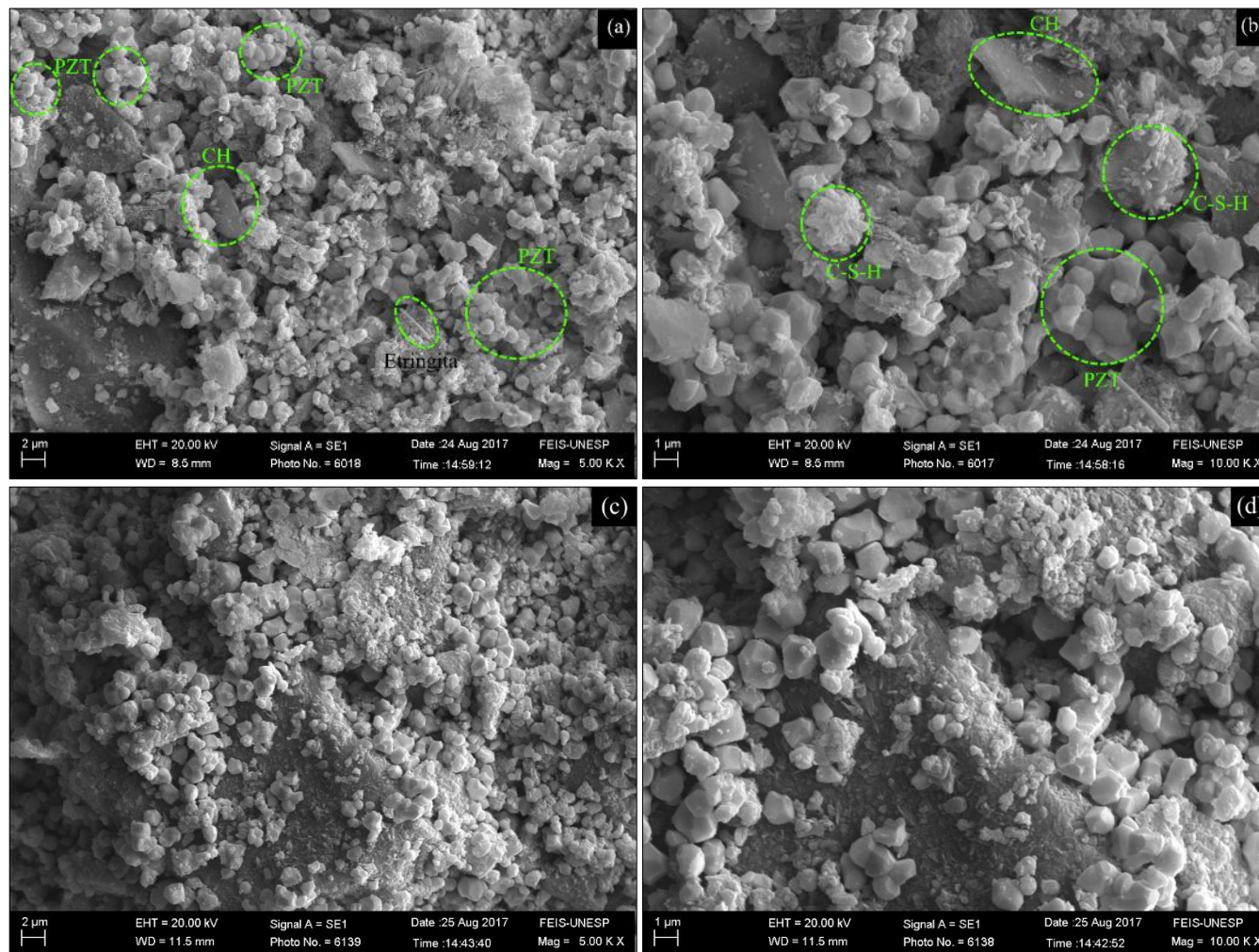
mesma maneira, o aumento do particulado cerâmico nos compósitos promoveu uma maior presença de poros e uma menor densificação das amostras como pode ser observado nas Figura 37 à Figura 40.

Figura 37 - Micrografias para amostra cimento/PZT 90/10, superfície (a-b) e fratura (c-d) para 30 dias após a hidratação.



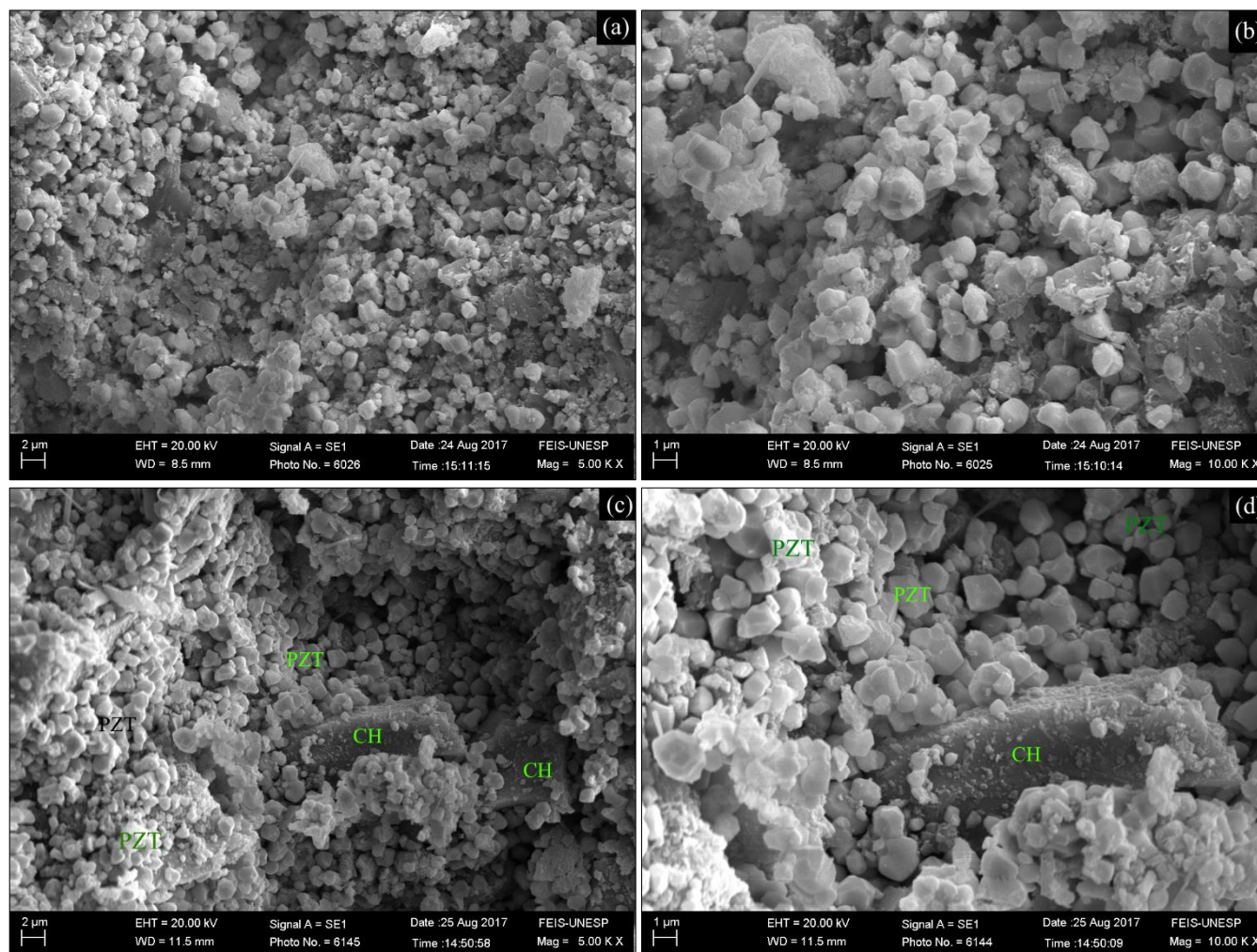
Fonte: Próprio Autor

Figura 38 - Micrografias para a amostra cimento/PZT 70/30, superfície (a-b) e fratura (c-d) para 30 dias após a hidratação.



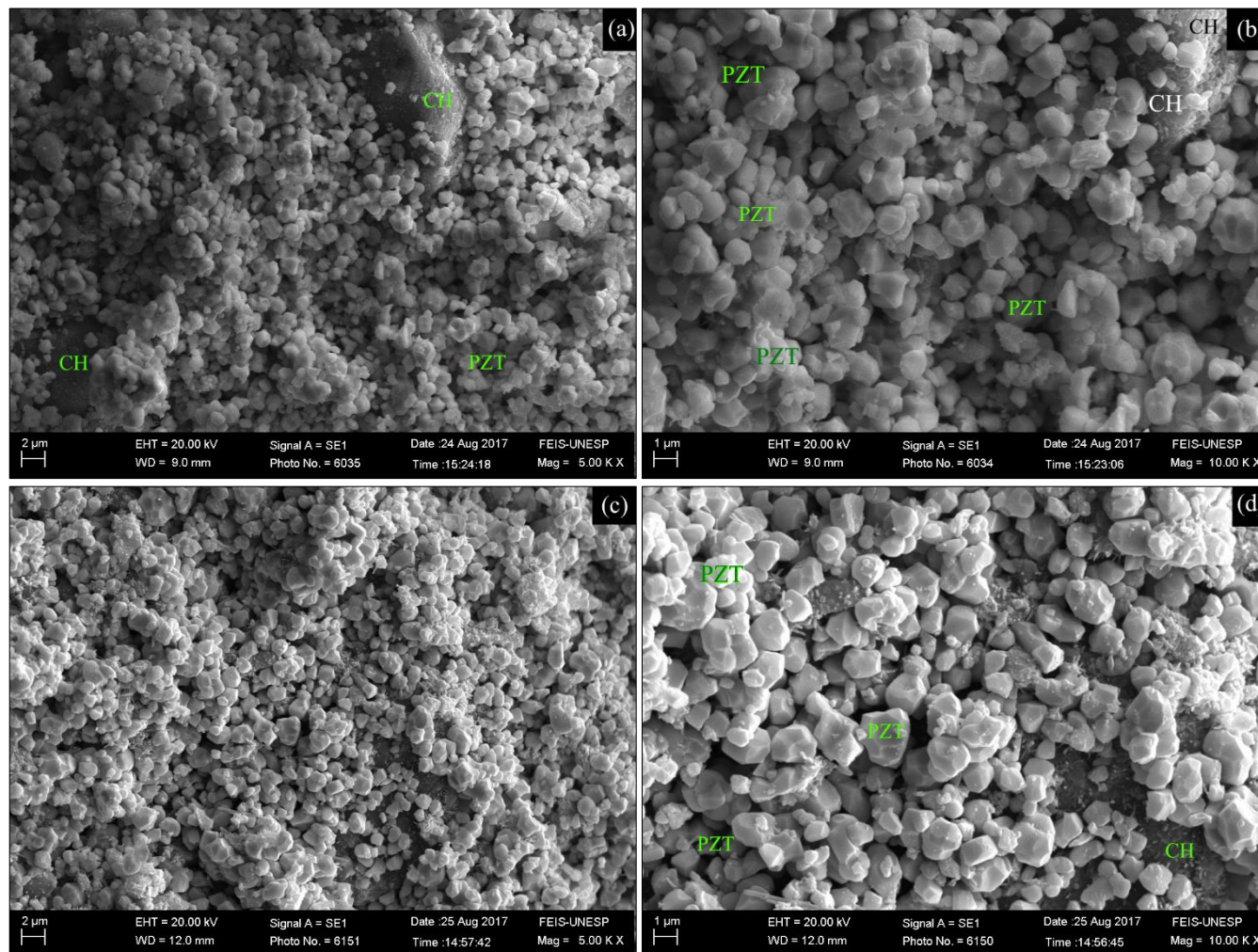
Fonte: Próprio Autor

Figura 39 - Micrografias para a amostra cimento/PZT 50/50, superfície (a-b) e fratura (c-d) para 30 dias após a hidratação.



Fonte: Próprio Autor

Figura 40 - Micrografias para a amostra cimento/PZT 30/70, superfície (a-b) e fratura (c-d) para 30 dias após a hidratação.

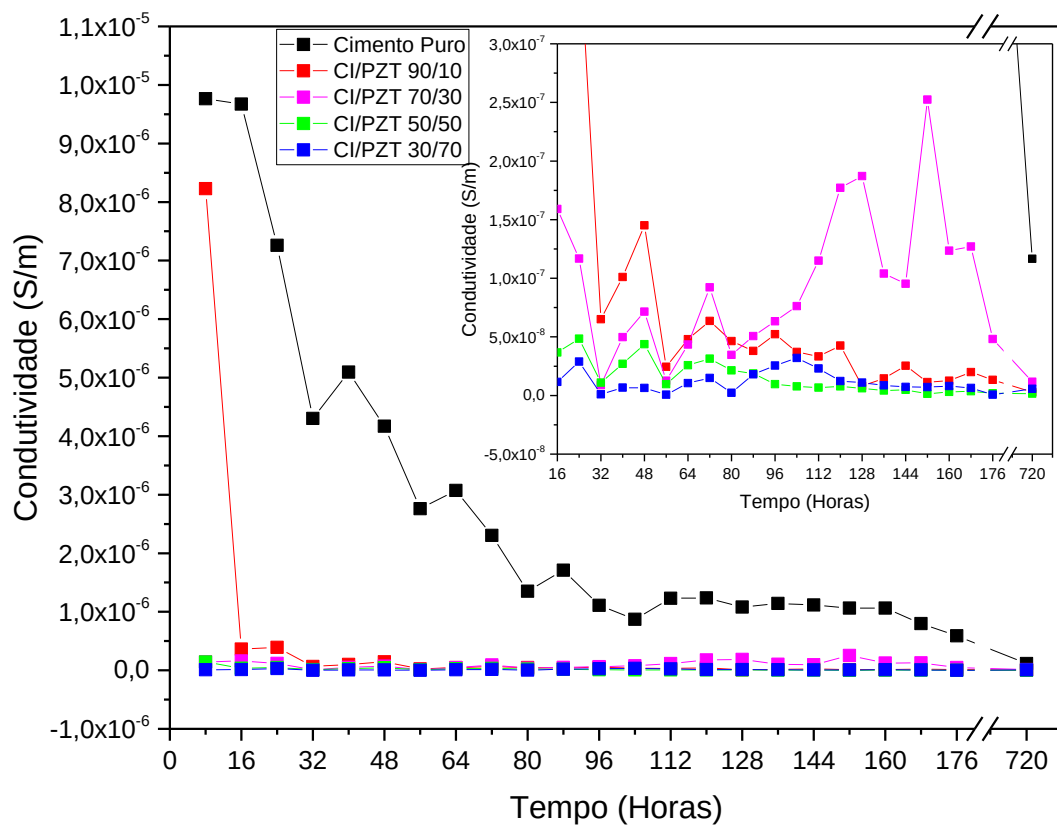


Fonte: Próprio Autor

9.2.2 Condutividade

Os resultados para condutividade elétrica das amostras das pastas de cimento com 10, 30, 50 e 70% de PZT em volume em regime DC são apresentados na Figura 41. Verificou-se a redução dos valores da condutividade elétrica com o aumento da inserção em volume de PZT, fato decorrente da alta característica isolante do PZT. Outro fator que contribuiu para tal comportamento se encontra na redução dos teores iônicos encontrados em sistemas com menor fração de cimento. O comportamento geral da condutividade elétrica dos compósitos em função do tempo foi o de redução gradativa, fato característico da formação da microestrutura do cimento e interrupção dos poros interconectados, fato já anteriormente discutido. No entanto, como observado na Figura 41, a condutividade elétrica dos compósitos, assim como constatado para pasta de cimento puro, apresentou aumentos esporádicos na forma de picos em intervalos de cura determinados, sendo estes atribuídos, como afirmado anteriormente, a um aumento na concentração de íons na solução iônica, decorrente da formação de novas fases, ou mesmo na transformação das fases então existentes como etringita em monossulfatos. Verificou-se no inset da Figura 41, que tais picos nos valores da condutividade coincidiram em período com os apresentados pela pasta de cimento puro, no entanto, tenderam a se deslocar para maiores tempos de cura com o aumento da concentração cerâmica, indicando dessa maneira, uma redução na taxa de cura do cimento com o aumento dos teores cerâmicos nos compósitos. O PZT, dessa maneira, demonstrou atuar como uma barreira física à migração dos íons na solução, e no decorrer do processo de hidratação, atuar no aumento da tortuosidade dos poros capilares resultando assim, em uma desaceleração dos processos de cura do cimento hidratado.

Figura 41 – Condutividade elétrica para pastas de cimento com diversas composições de PZT em volume.



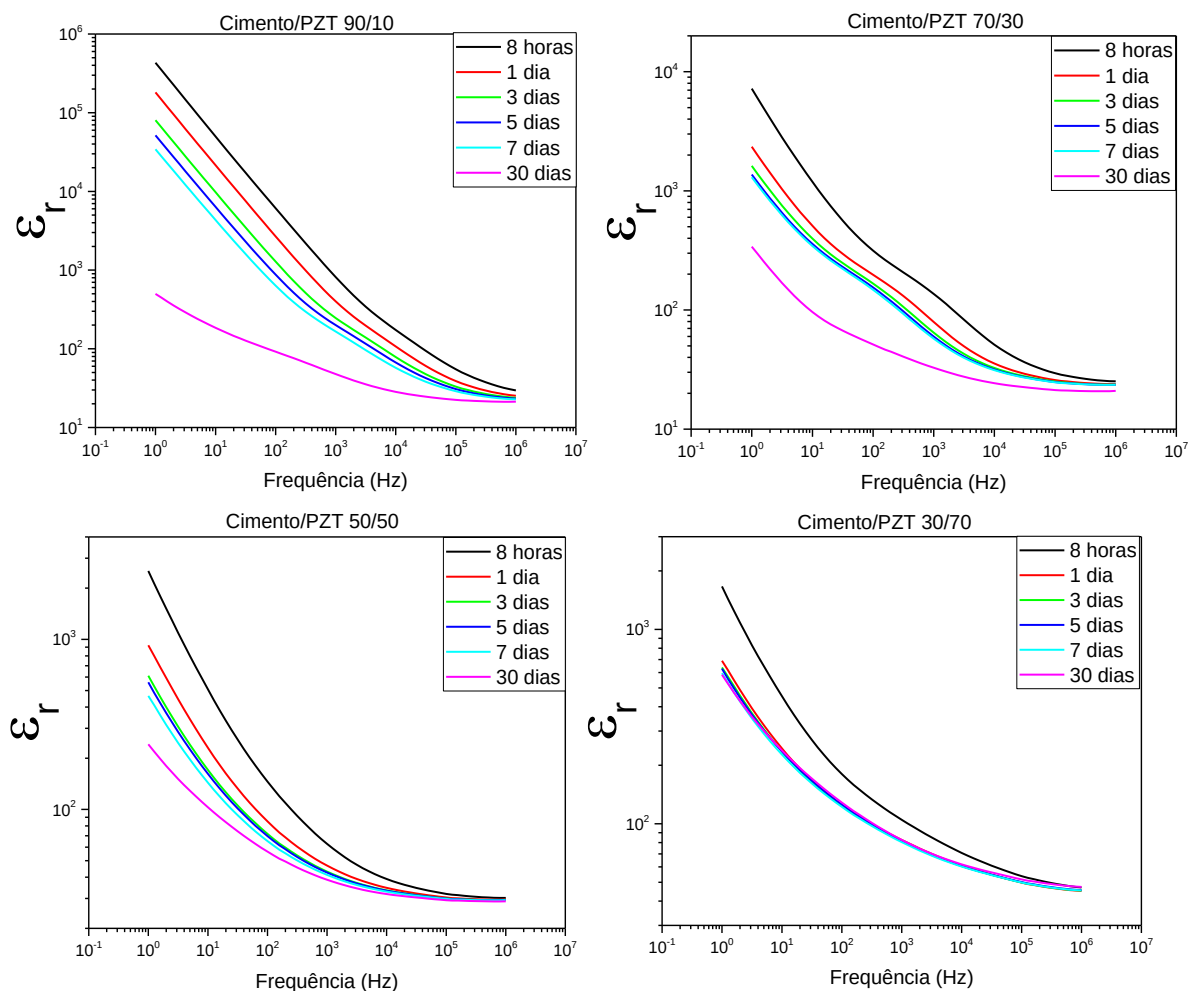
Fonte: Próprio autor

9.2.3 Espectroscopia de Impedância)

Na Figura 42 ilustra-se a constante dielétrica ϵ_r para os compósitos Cimento/PZT em função da frequência em diferentes tempos de hidratação. O comportamento típico de redução da constante dielétrica em função da frequência foi constatado, assim como observado para a pasta de cimento puro e se relaciona a fenômenos de polarização iônica e dipolar que diminuem sua intensidade, conforme a frequência de oscilação do campo elétrico.

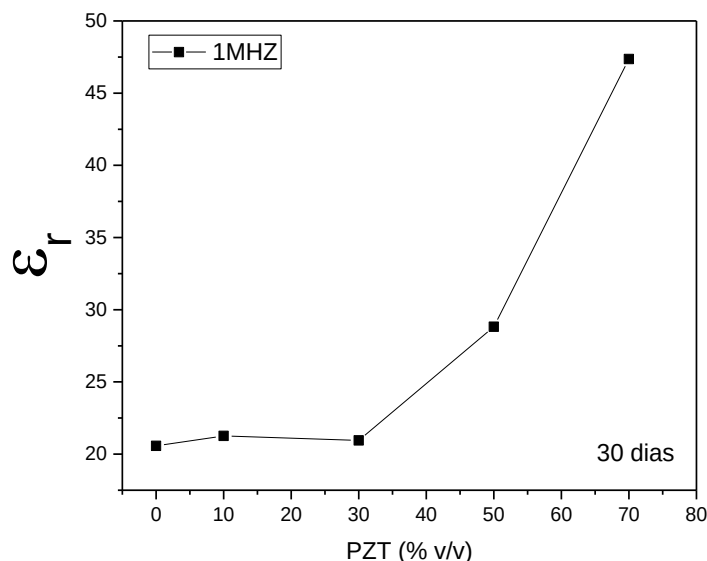
A introdução de frações crescentes de PZT nos compósitos em relação a pasta de cimento, promoveu um aumento nos valores de ϵ_r , consequência da alta constante dielétrica apresentada pela cerâmica ferroelétrica ($\epsilon_r = 1050$ a 1 MHz) – Figura 43. No entanto, os valores de ϵ_r se encontram abaixo dos valores determinados para o PZT ou mesmo para o simples modelo de associação de capacitâncias das principais fases dielétricas presentes (C-S-H; PZT). Tais valores estão pautados no aumento da porosidade dos compósitos com a introdução do PZT, baseada na redução e retardamento da formação dos produtos hidratados. Os grãos de PZT, em grandes frações na pasta de cimento, ao que demonstrou, atuou como barreira física a migração iônica bem como no aumento da tortuosidade dos poros capilares, tal fator pode gerar uma redução e retardamento da formação das fases do cimento hidratadas como o C-S-H. Este comportamento é intensificado em situações nas quais nas quais a fração volumétrica da cerâmica tende a promover processos de inversão de fases, devido ao início da percolação, quando a constante dielétrica do PZT passa a dominar o comportamento em bulk do sistema compósito. Dessa maneira, a introdução de PZT nos compósitos, promoveu o comportamento típico de aumento de ϵ_r com o aumento dos valores do particulado cerâmico, em contrapartida, os valores de ϵ_r ainda se encontraram abaixo dos valores esperados. Soma-se ao fato, a baixa adesão de superfície dos produtos hidratados na superfície do PZT, como observado nas imagens de MEV, o que garante uma interface porosa, principalmente, a altas concentrações de PZT acarretando em uma estrutura menos densificada e porosa, reduzindo dessa maneira os valores de ϵ_r .

Figura 42 - Constante dielétrica Relativa para compósitos de cimento/PZT com frações volumétricas de PZT 10, 30, 50 e 70%.



Fonte: Próprio Autor.

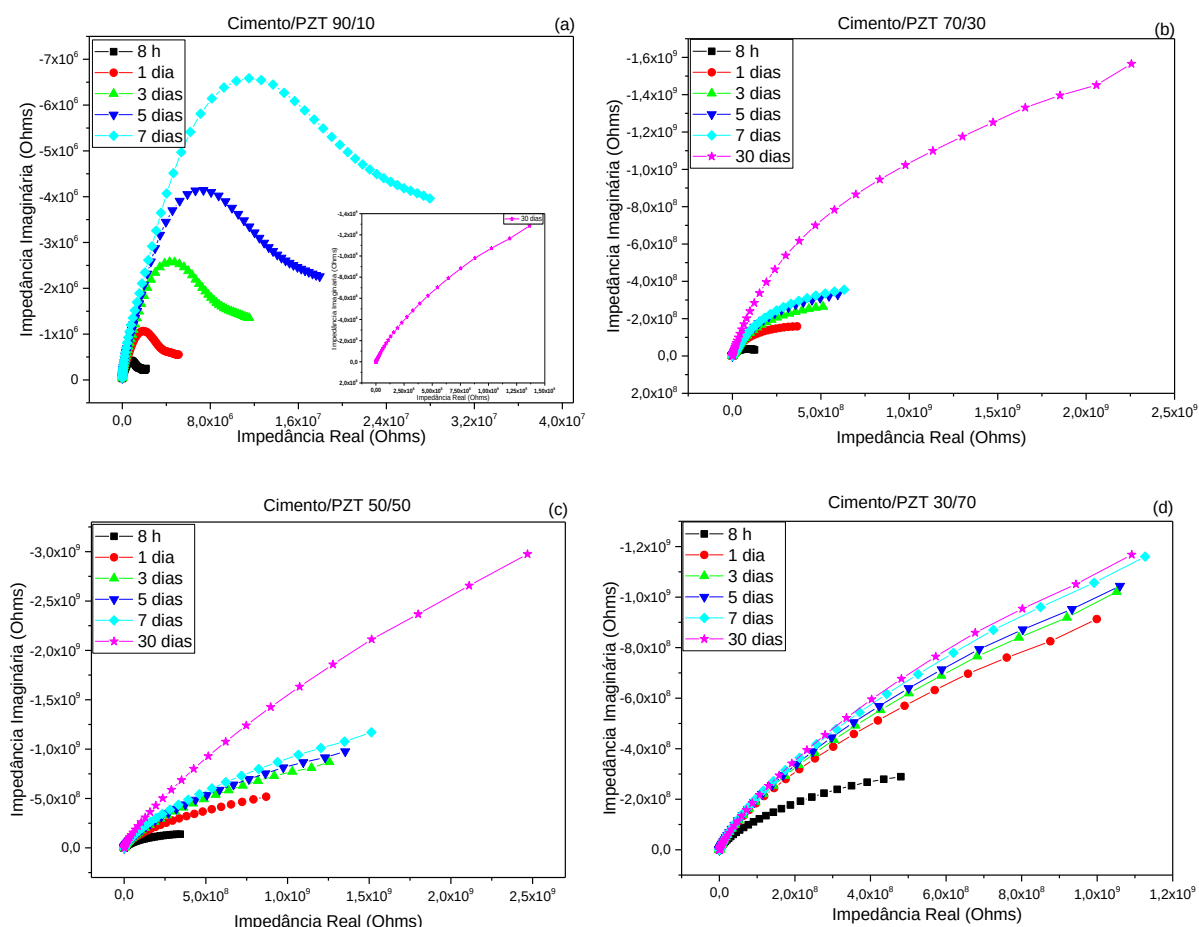
Figura 43 - Constante dielétrica versus fração volumétrica de PZT



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 44 a-d apresenta os diagramas de Nyquist em função do tempo de cura para as diferentes frações de PZT. Os diagramas exibiram a presença de círculos mais abertos à medida que o tempo de cura transcorreu bem como com o aumento da fração cerâmica dos compósitos, característica do aumento do componente resistivo, decorrente tanto da formação da microestrutura do cimento, bem como, do aumento da tortuosidade dos poros capilares devido a presença dos grãos de PZT. Nota-se, que ao contrário dos diagramas apresentados na Figura 26 para o cimento puro, a influência do eletrodo é notada apenas nas amostras com concentração cerâmica igual a 10%. Conjuntamente com o fato das curvas na Figura 44 (b-d) iniciarem na origem dos eixos coordenados fazem acreditar que os efeitos observados sejam unicamente da estrutura em bulk da amostra, mesmo a frequências menores. A inexistência de contribuições do eletrodo para frações de cerâmica acima de 10% pode-se pautar na redução ou retardo da formação de produtos hidratados devido a presença do PZT, concomitante à menor fração de cimento nos compósitos, o que reduz a formação de barreiras de oxigênio da interface compósito eletrodo. No entanto, como observado nas imagens de MEV, o aumento da porosidade de tais sistemas e o aumento da tortuosidade dos poros e poros capilares permite a existência de mecanismos de escape para os gases formados durante o processo de cura resultando em uma contribuição mínima do eletrodo para a faixa de frequência estudada.

Figura 44 - Diagramas de Nyquist em função do tempo de cura para as diferentes frações de PZT



Fonte: Próprio Autor.

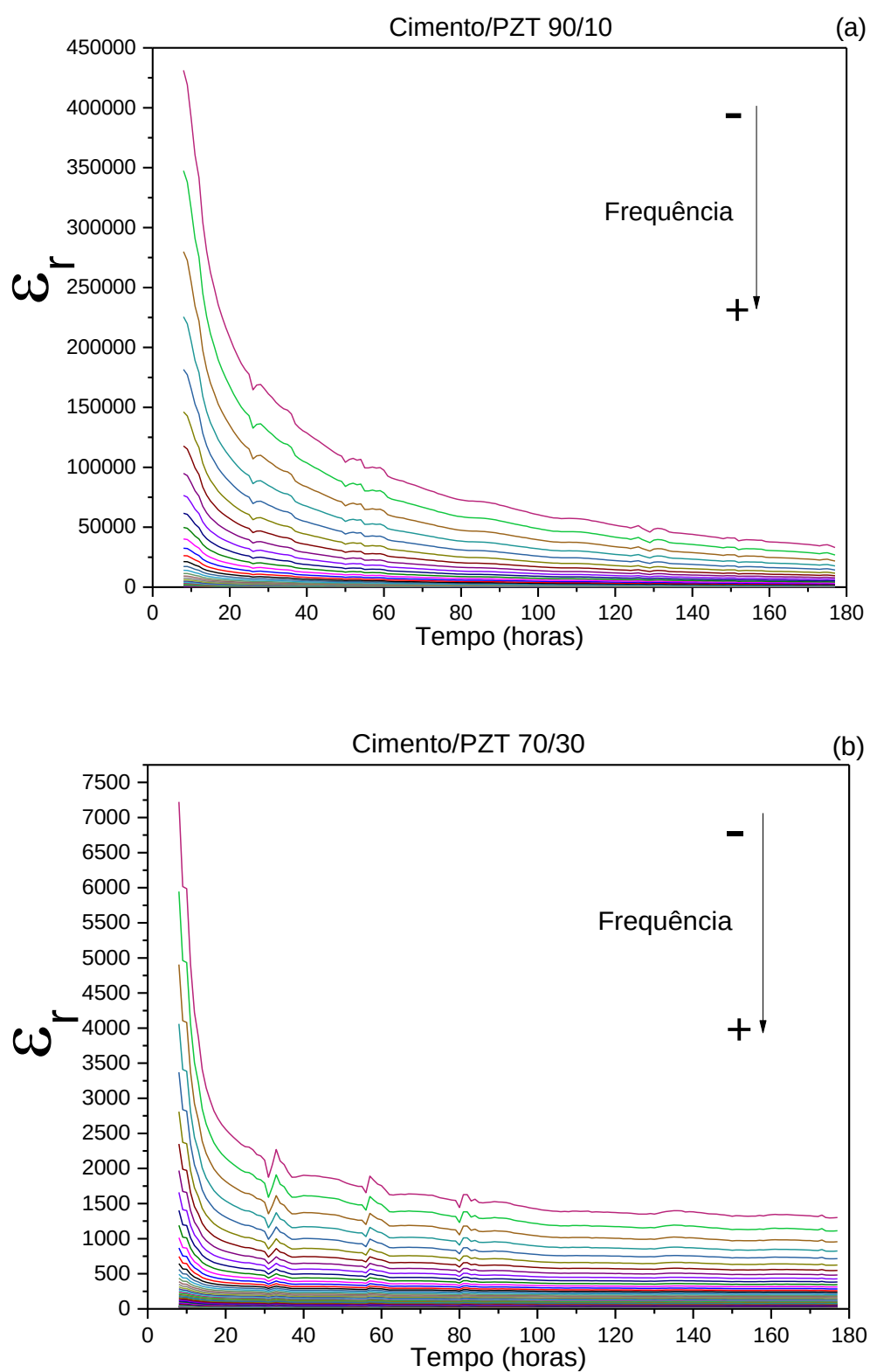
Nas Figura 45 e 46 apresentam os valores de ε_r para os compósitos em função da frequência para diferentes períodos de hidratação. Os espectros de impedância apresentaram como único comportamento, ao contrário do cimento puro, a tendência de redução dos valores de ε_r com o aumento da frequência, o que é atribuído a mudança da microestrutura com a formação dos produtos de hidratação, como discutido para a pasta de cimento hidratada. No entanto, como pode ser verificado, esse comportamento de redução se tornou mais agudo nos períodos iniciais de hidratação com o aumento da fração cerâmica, bem como, houve uma maior estabilidade dos valores de ε_r com o aumento do tempo de hidratação para frações maiores de conteúdo cerâmico. Este fator atribui-se à presença do PZT que apresenta grande estabilidade dos valores ε_r em função da frequência.

Pôde-se verificar altos valores de ε_r para concentração de 10% de PZT, comparativamente aos das suas principais fases constituintes, nos períodos iniciais de

hidratação em frequências intermediárias. Tais valores tenderam a se reduzir com o aumento da concentração de PZT atingindo valores próximos ao das principais fases predominantes no compósito (C-S-H, PZT). Dessa maneira, a baixas concentrações de PZT, como observado para o cimento puro, os mecanismos de amplificação dielétrica como descritos por Coverdale et al [70] possuem grande influência, atuando na amplificação da constante dielétrica para tal composição. No entanto, à medida que a fração cerâmica foi acrescida, o aumento da tortuosidade dos poros capilares acrescido do aumento da porosidade do sistema, ambos originados pela presença do particulado cerâmico, resultaram em uma redução de tais mecanismos de amplificação, ocasionando a redução dos valores de ϵ_r a valores próximos a associação de capacitâncias das fases individuais (associação em paralelo) em frequências intermediárias. No entanto, sua influência nos períodos iniciais de hidratação é marcante, sendo a responsável pela queda aguda de ϵ_r nas primeiras horas de hidratação, garantindo uma característica suave de queda para baixas concentrações de PZT. Dada a baixa tortuosidade dos poros capilares e a maior formação de produtos de cura ao longo do tempo, garante uma maior quantidade de estruturas de amplificação de ϵ_r por maior período, e para altas concentrações de PZT.

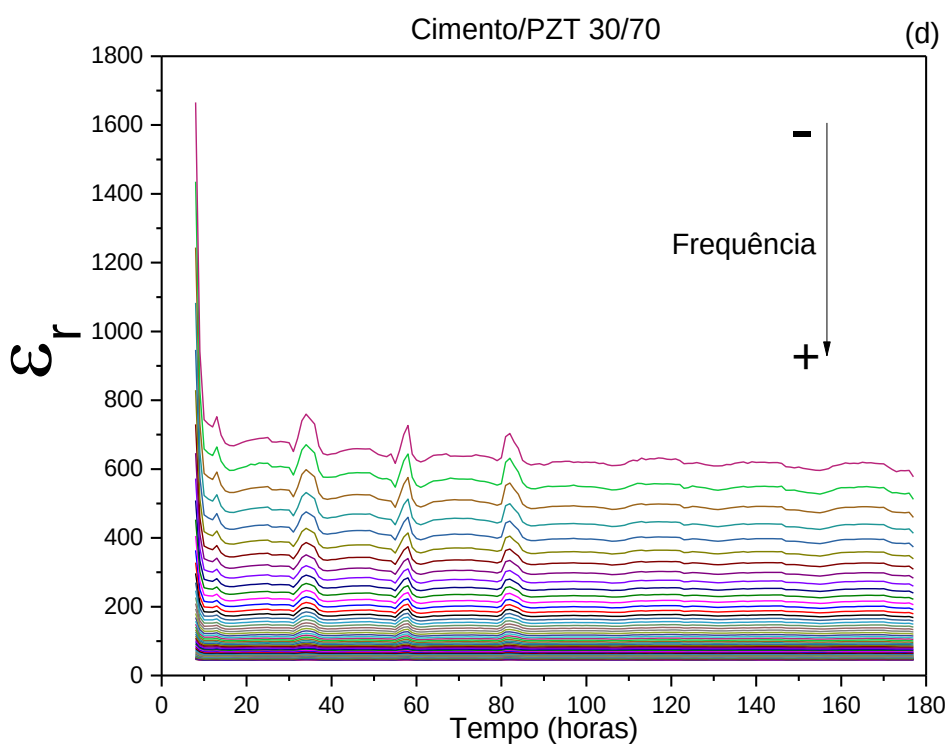
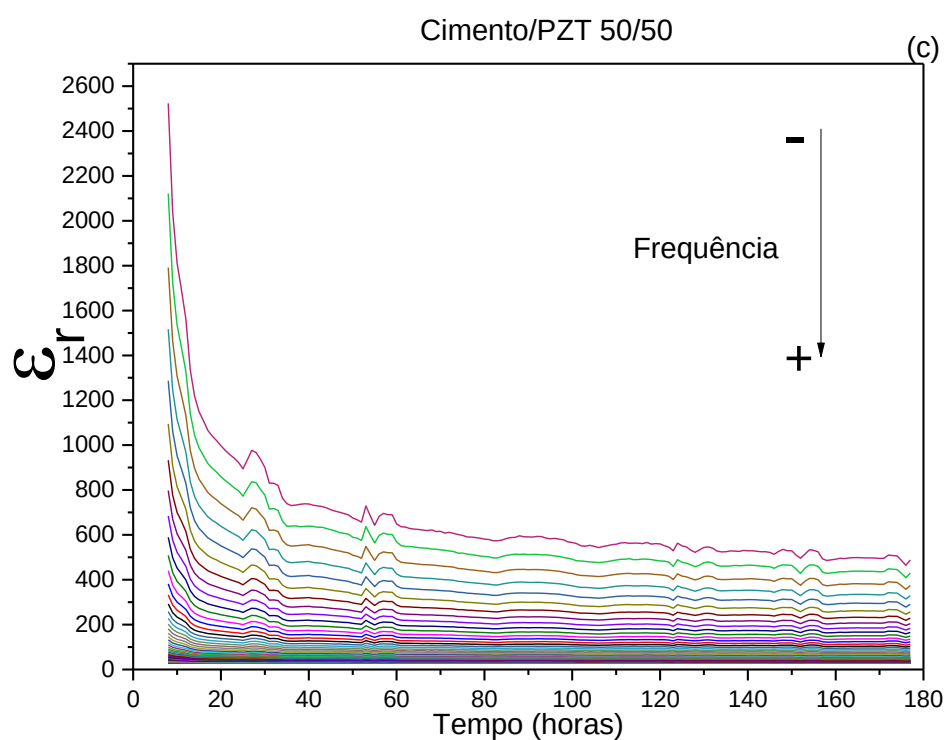
Semelhante aos espectros de impedância observados para a pasta de cimento, os espectros de impedância dos compósitos apresentaram aumento da constante dielétrica em faixas de períodos específicos de cura coincidentes ou próximas as do cimento puro. No entanto, tais aumentos apresentam-se como bandas para todas as frações volumétricas de PZT, exceto para os períodos de 13, 34, 58 e 82 horas de hidratação. Em tais períodos, ocorre grande liberação iônica, promovendo alta formação de fases de hidratação, alterando a composição influenciando nas estruturas de amplificação dielétrica, como já discutido anteriormente. Tais bandas tenderam a perder resolução e a aumentar sua largura com o aumento da quantidade de PZT. Associa-se ao fato que, os picos no espectro de ϵ_r apresentaram um pequeno deslocamento para maiores tempos de cura para períodos até 50 h de hidratação com a introdução do particulado cerâmico. Acima de tais períodos, não foi observado deslocamento considerável dos mesmos. Tais eventos estão ligados a ação do PZT como barreira a migração iônica retardando o processo de cura da pasta de cimento nos estágios iniciais de hidratação.

Figura 45 - Valores de ϵ_r para os compósitos em função da frequência para diferentes períodos de hidratação.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 46 - Valores de ϵ_r para os compósitos em função da frequência para diferentes períodos de hidratação.



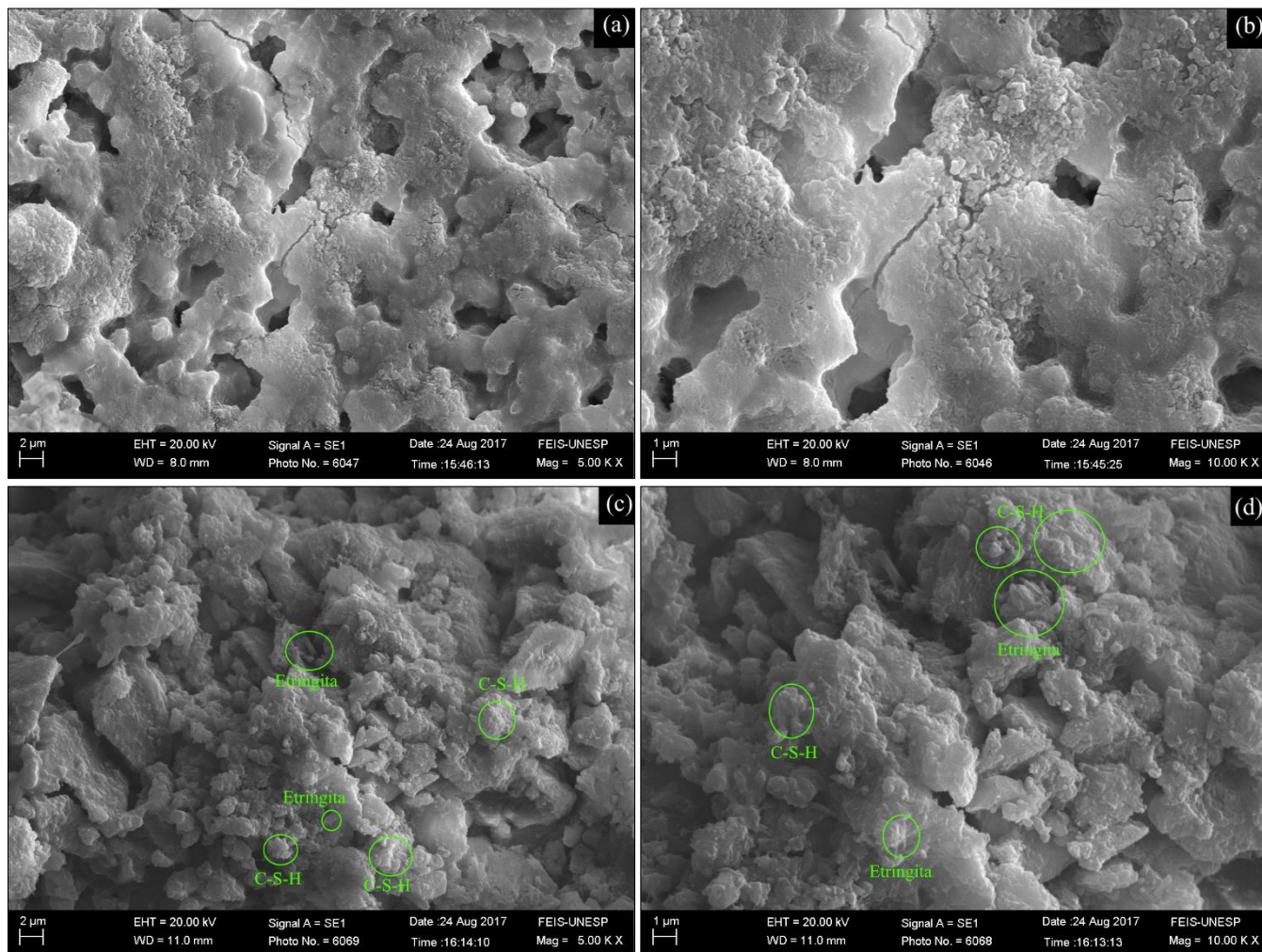
Fonte: Próprio Autor.

9.3 Compósitos de Cimento/ Borracha Natural

9.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

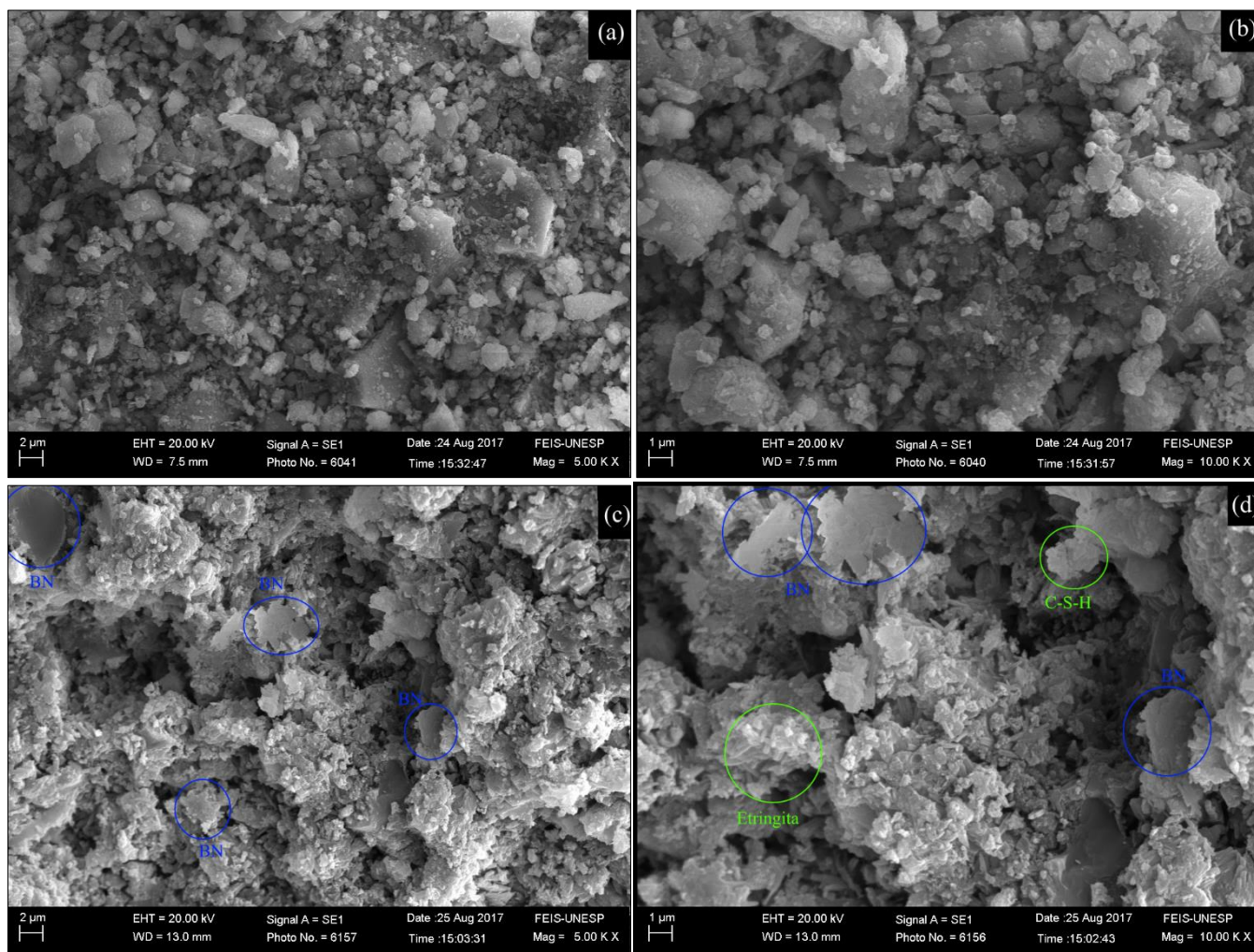
Nas Figura 47 e 48 ilustram-se as micrografias para a superfície (a-b) e fratura (c-d) da amostra de cimento/BN para composição 95/05 e 90/10, respectivamente. As imagens mostram a formação de C-S-H, no entanto, não foi possível observar claramente a formação de outras fases do cimento hidratado. No entanto, não foi possível a constatação, de maneira clara, a formação de outras fases do cimento hidratado nas micrografias de superfície. Pela Figura 48 pode ser vista que a presença de frações maiores de BN na matriz cimentícia promoveu uma maior granulosidade dos produtos hidratados. Tal fato está associado à presença do polímero natural que tende a encapsular os grãos de cimento ainda em seu estágio não totalmente hidratado, bem como, formar barreiras na forma de placas planas atuando no isolamento dos grãos cimentícias durante o processo de hidratação. Fases como o C-S-H e a etringita podem ser claramente observadas nas imagens de fratura, além das placas de BN, indicadas pelo círculo de cor azul.

Figura 47 - Micrografia da amostra cimento/borracha natural 95/05, superfície (a-b) e fratura (c-d) para 30 dias após a hidratação.



Fonte: Próprio autor

Figura 48- Micrografia da amostra cimento/borracha natural 90/10, superfície (a-b) e fratura (c-d) para 30 dias após a hidratação.

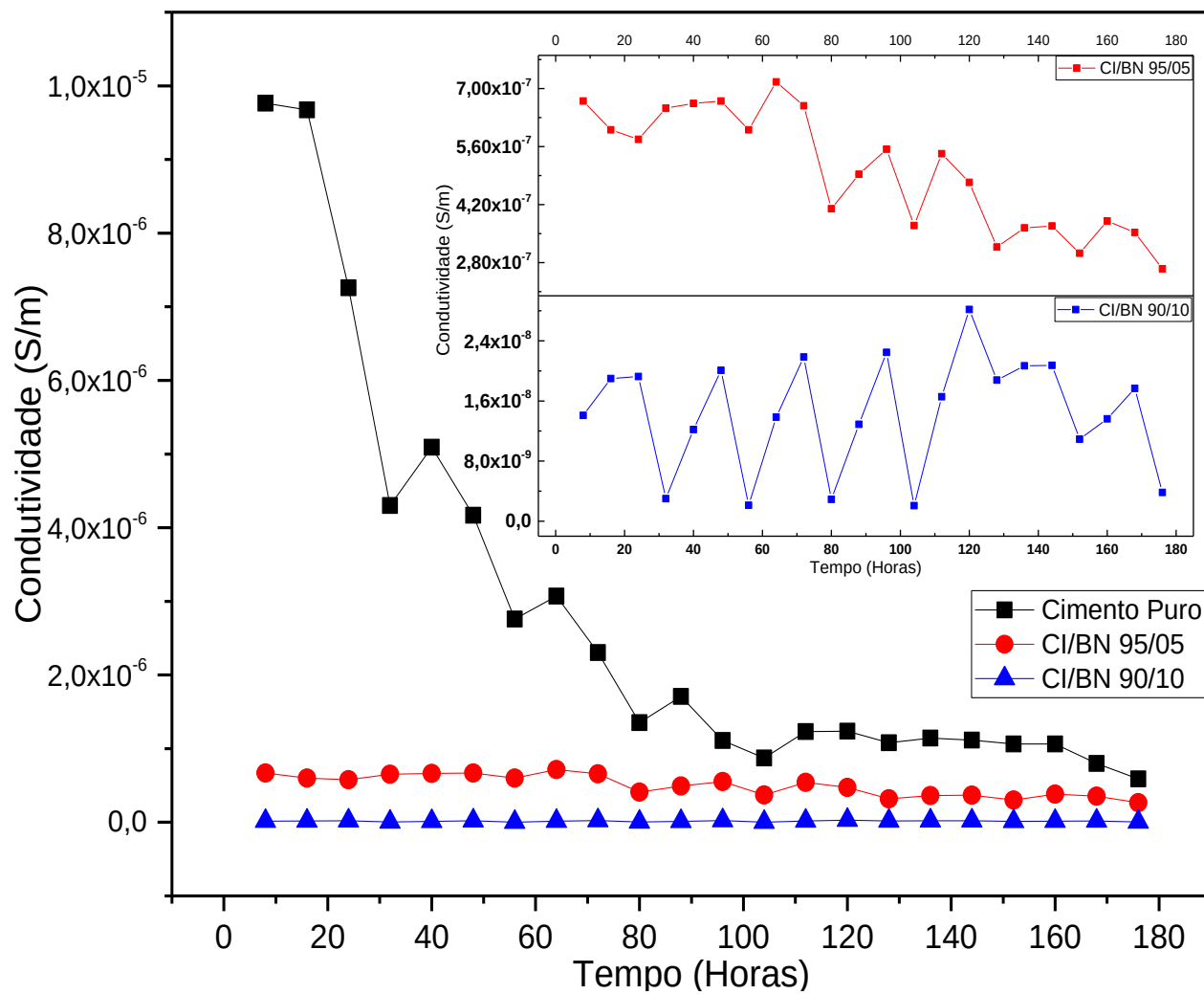


Fonte: Próprio autor

9.3.2 Condutividade

Os resultados para condutividade elétrica das amostras das pastas de cimento com borracha natural para as composições 95/05 e 90/10, respectivamente, são apresentadas na Figura 49 comparativamente aos valores encontrados para a pasta de cimento puro. Verificou-se a redução drástica dos valores da condutividade elétrica com o aumento da inserção em volume de BN, dada a elevada característica isolante da mesma. A condutividade média da BN é em torno de 10^{-11} S/cm [74-75]. Outro fator a contribuir para a redução nos valores da condutividade, assim como nos casos anteriores, encontra-se na redução da fração de cimento nas amostras durante o processo de fabricação. Assim como observado para os compósitos de pasta de cimento/PZT, observou-se um comportamento geral de redução da condutividade elétrica dos compósitos cimento/BN em função do tempo atribuído a formação da microestrutura do cimento e interrupção dos poros interconectados. Aumentos esporádicos na condutividade elétrica apresentados na forma de picos foram observados para os compósitos cimento/BN. No entanto, pequenos deslocamentos nos mesmos foram constatados para maiores tempos de cura, comparativamente a pasta de cimento puro. Tais deslocamentos tenderam a ser maiores à medida que a concentração de BN aumentou nas amostras. Estes conjuntos de fatores corroboram com a hipótese discutida anteriormente relativa a possível redução da taxa de cura do cimento com o aumento dos teores de componentes de preenchimento como a borracha natural e o PZT. Uma inversão na tendência de redução dos valores da condutividade elétrica nas primeiras 24 h de hidratação com o aumento do teor de BN foi constatado nas medidas e é justificado na retardação do processo de cura do cimento com a presença da BN.

Figura 49 - Condutividade cimento e borracha natural.

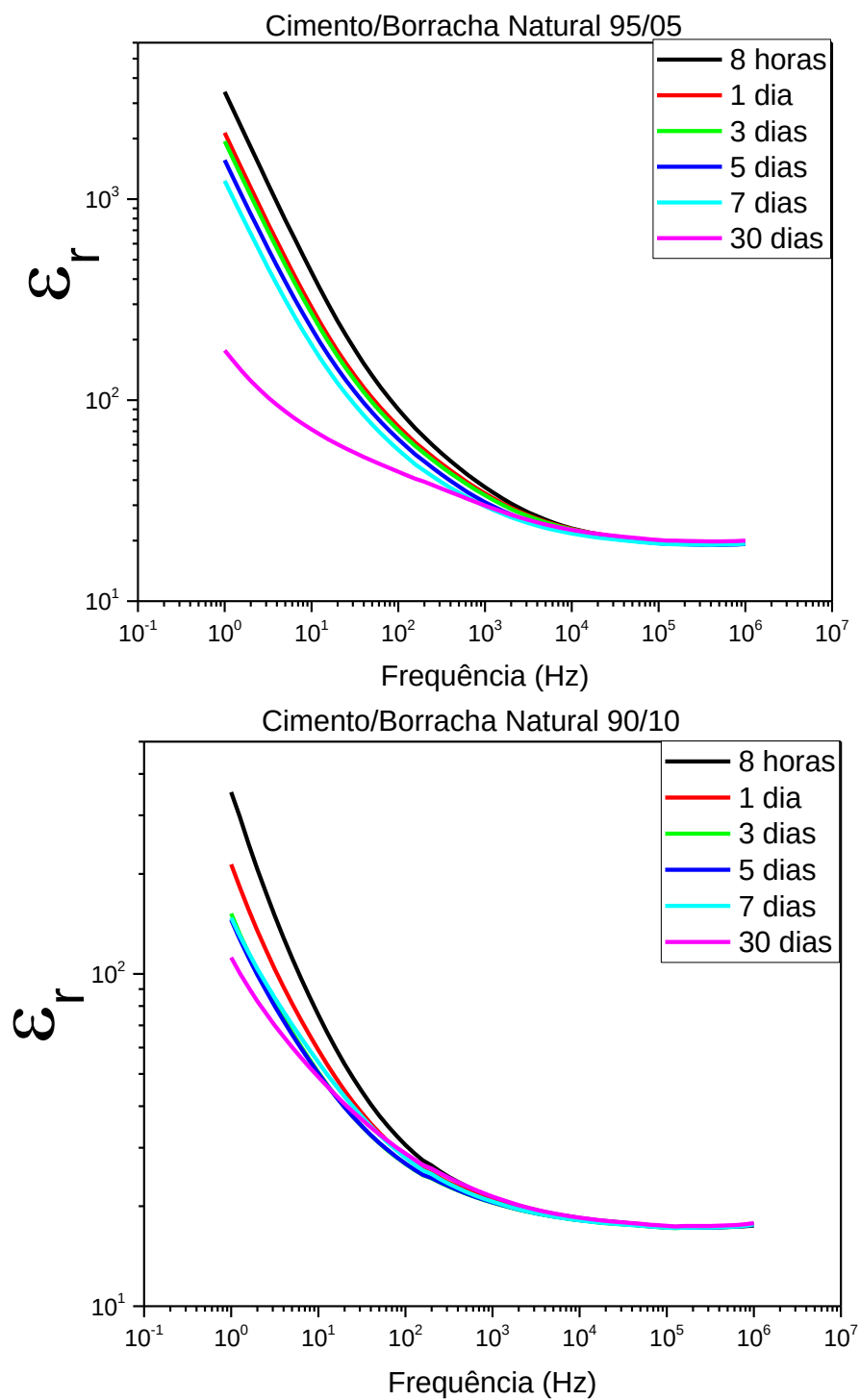


Fonte: Próprio autor

9.3.3 *Espectroscopia de Impedância Dielétrica*

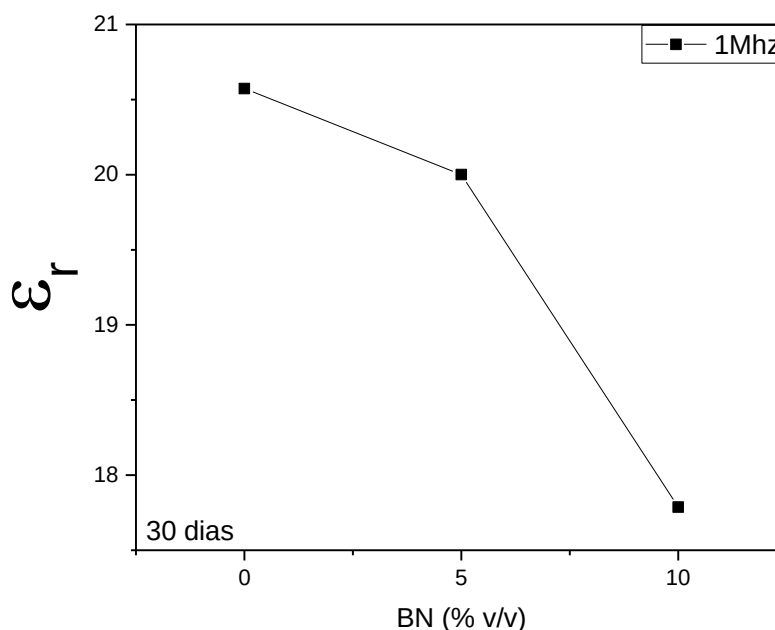
Na Figura 50 ilustra-se a dependência da constante dielétrica relativa em função da frequência e do tempo de cura para os compósitos de cimento/BN para as composições 95/05 e 90/10. Observou-se também aqui, o comportamento típico de redução dos valores da constante dielétrica em função da frequência, assim como constatado para a pasta de cimento e pasta de cimento com adições de PZT, fato relacionado a fenômenos de polarização iônica e dipolar. A introdução de frações crescentes de BN nos compósitos em relação à pasta de cimento promoveu uma diminuição nos valores de ϵ_r (Figura 51), consequência da reduzida constante dielétrica apresentada pela borracha natural ($\epsilon_r = 3$ a 1 MHz [76]) e, da redução da fração de cimento nas amostras. Contribuíram também para tal comportamento, a possível redução e retardamento da formação dos produtos hidratados com a presença da borracha natural, como indicado pelas medidas de condutividade elétrica.

Figura 50 - Constante dielétrica relativa para amostras de cimento e borracha natural.



Fonte: Próprio Autor.

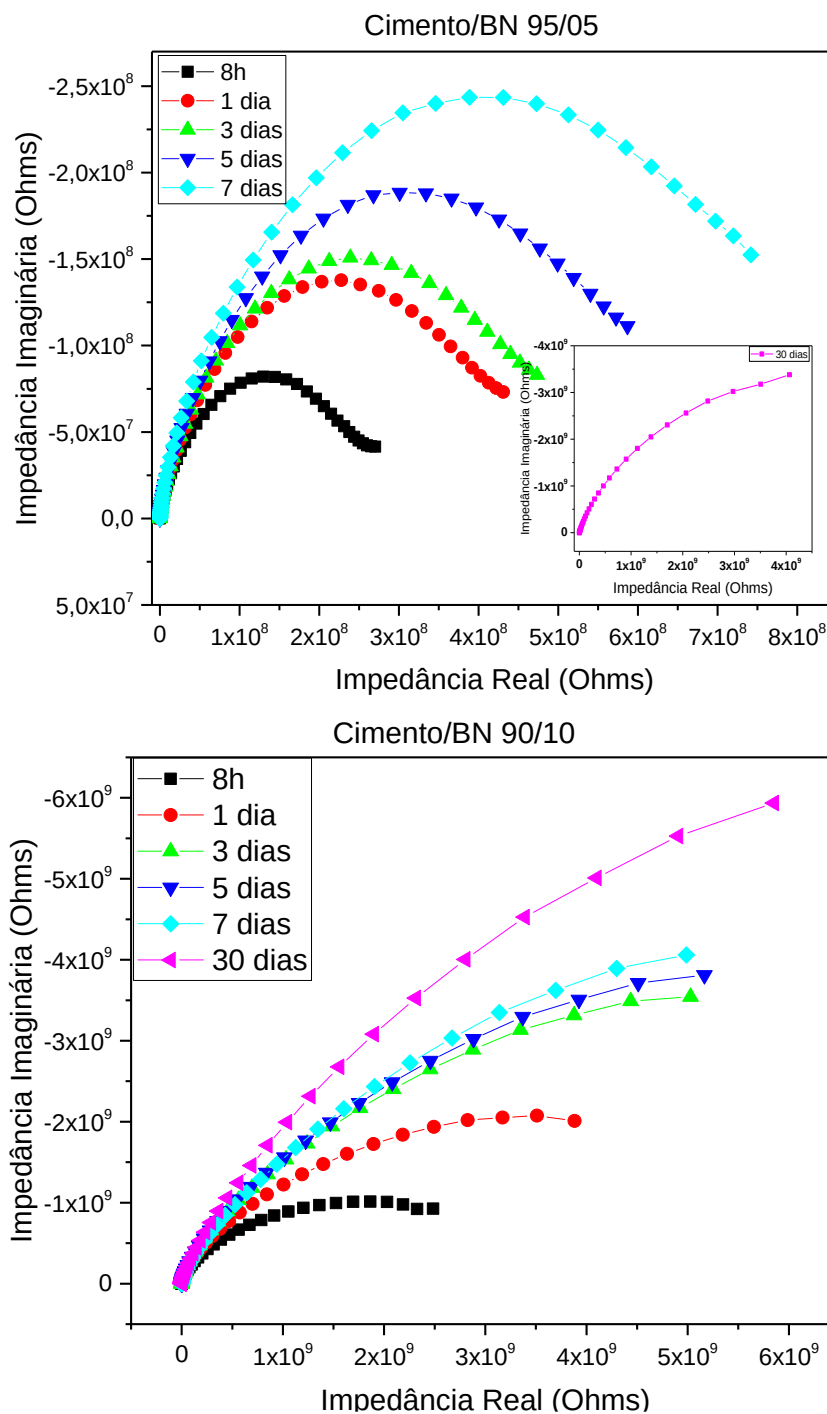
Figura 51 - Constante dielétrica versus fração volumétrica de BN.



Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 52 apresentam-se os diagramas de Nyquist em função do tempo de cura para as porcentagens de 5 e 10% de BN. Os diagramas exibiram a presença de círculos mais abertos à medida que o tempo de cura transcorreu como também com o aumento da fração de borracha natural. Tal comportamento é característico do aumento do componente resistivo, decorrente tanto da formação da microestrutura do cimento, bem como, do aumento de partículas de BN altamente isolantes. Temos também aqui, de maneira similar, ao que ocorre com as amostras de cimento e PZT, que a influência do eletrodo é notada apenas no início do período de hidratação, não sendo notado após um dia de cura. Essa inexistência da contribuição do eletrodo pode estar pautada na redução da formação dos produtos hidratados com o tempo, devido a menor fração de cimento nos compósitos, como também, a presença da borracha natural que forma uma barreira dificultando a hidratação do cimento, o que reduz a formação de barreiras de oxigênio na interface compósito/eletrodo.

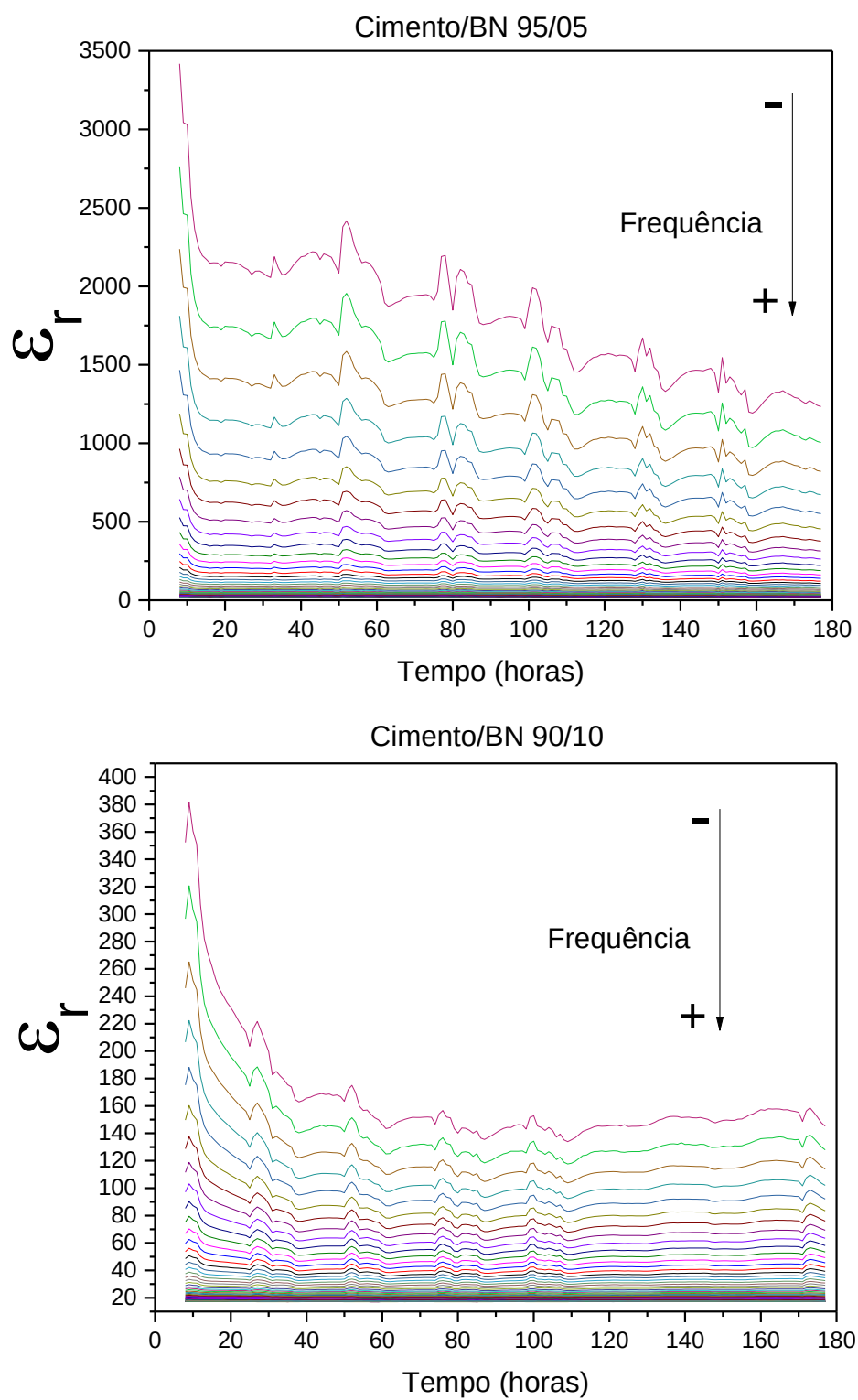
Figura 52 - Diagramas de Nyquist em função do tempo de cura para as diferentes frações de BN.



Na Figura 53 apresentam-se os valores de ϵ_r para os compósitos em função do tempo de cura para diferentes frequências. Variavelmente das amostras de pasta de cimento, os espectros de impedância apresentaram um único comportamento geral de redução da ϵ_r com o tempo de

cura. A tendência de redução dos valores de ϵ_r com o aumento da frequência baseia-se na redução da quantidade de cimento nas amostras e redução/obstrução/aumento da tortuosidade dos poros capilares pela presença do polímero não reativo, o que mascara e diminui o comportamento geral de aumento da ϵ_r com a formação da microestrutura do cimento. Processos de retardação da cura da pasta de cimento e aumento da tortuosidade dos poros capilares originado pela presença da fase polimérica não reativa, bem como, a menor presença de cimento, reduzem a formação de mecanismos de amplificação dielétrica, como os observados para a pasta de cimento pura, justificando tais reduções e originando, de mesma maneira, menores valores de ϵ_r para os compósitos Cimento/BN. Valores estes, que embora, ainda nos períodos iniciais, se mostraram acima dos observados para suas principais fases individuais – BN ($\epsilon_r = 3$); C-S-H = 1000 – estão extremamente abaixo dos encontrados para a pasta de cimento puro para os mesmos períodos. A redução aguda de ϵ_r sofrida por ambas as composições nas primeiras horas iniciais de medida, comparativamente a pasta de cimento pura, baseia-se no aumento da concentração iônica na solução e o retardo da formação das estruturas de amplificação com a delongação do processo de cura do cimento, como observado nas medidas de condutividade DC, garantindo a redução aguda dos valores de ϵ_r , que como constatado, foi menos acentuado à medida que a concentração de BN aumentou nas amostras. A presença de picos esporádicos nos espectros de impedância foi também observado para os espectros das amostras de Cimento/BN corroborando com as medidas encontradas para as amostras anteriores. No entanto, tais picos sofreram deslocamentos mais sutis aos encontrados para as amostras de cimento/PZT.

Figura 53 - Valores de ϵ_r para os compósitos em função da frequência para diferentes períodos de hidratação.



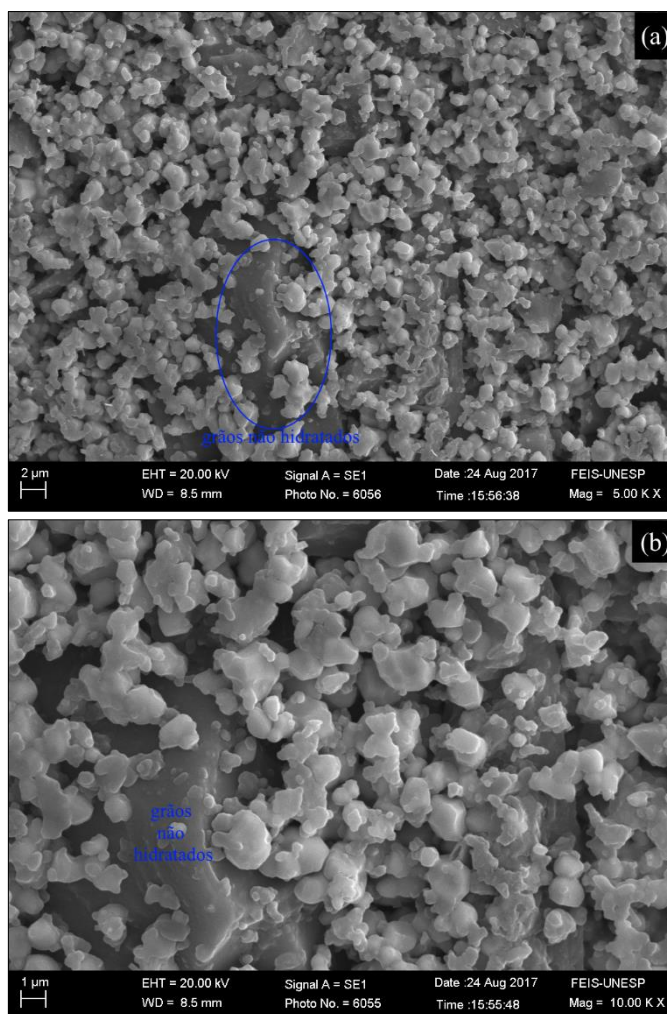
Fonte: Próprio Autor.

9.4 Compósito cimento, borracha natural e PZT

9.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

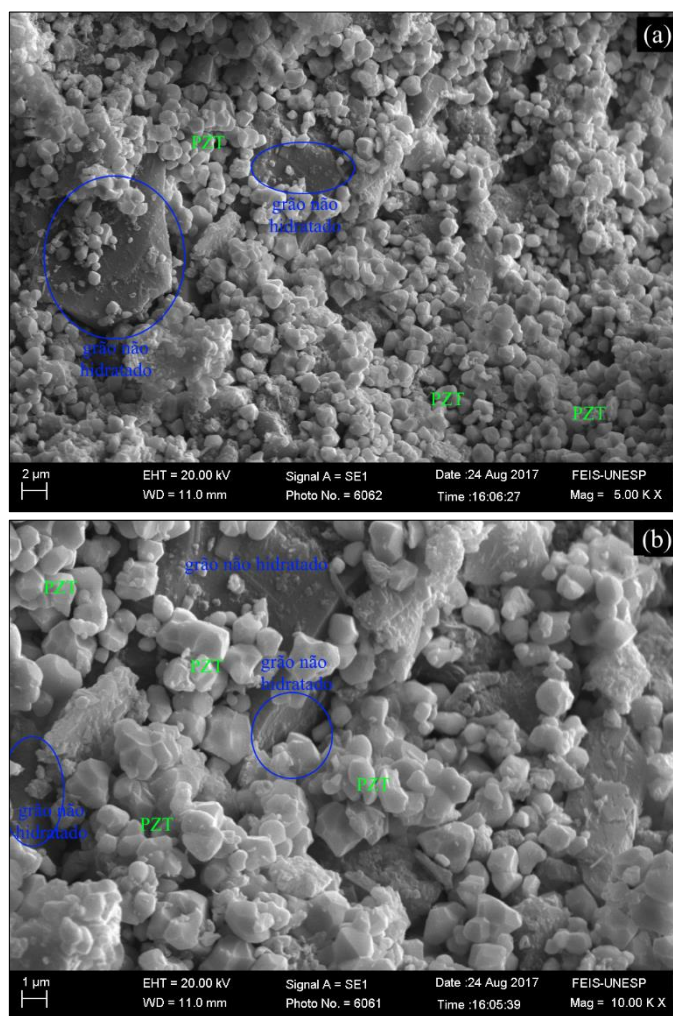
A microestrutura da superfície e da fratura para as amostras de cimento/BN/ PZT para composição 95/05/50, são apresentadas nas Figura 54 e 55, respectivamente. As imagens apresentam claramente os grãos de PZT tanto na superfície, quanto na fratura. Eventuais grãos de cimento ainda não totalmente hidratados são observados nas micrografias destacados em azul circundados pelos grãos da cerâmica piezoelétrica, indicativo claro de um início de processo de inversão de fases. As imagens mostram claramente a presença de grãos de PZT dispersos no compósito, nos quais há uma baixa adesão das fases hidratadas do cimento a superfície do dos grãos cerâmicos.

Figura 54 - Micrografias da amostra cimento/BN/PZT 95/05/50 (superfície) para 30 dias após a hidratação.



Fonte: Próprio Autor

Figura 55 - Micrografias da amostra cimento/BN/PZT 95/05/50 (Fratura).



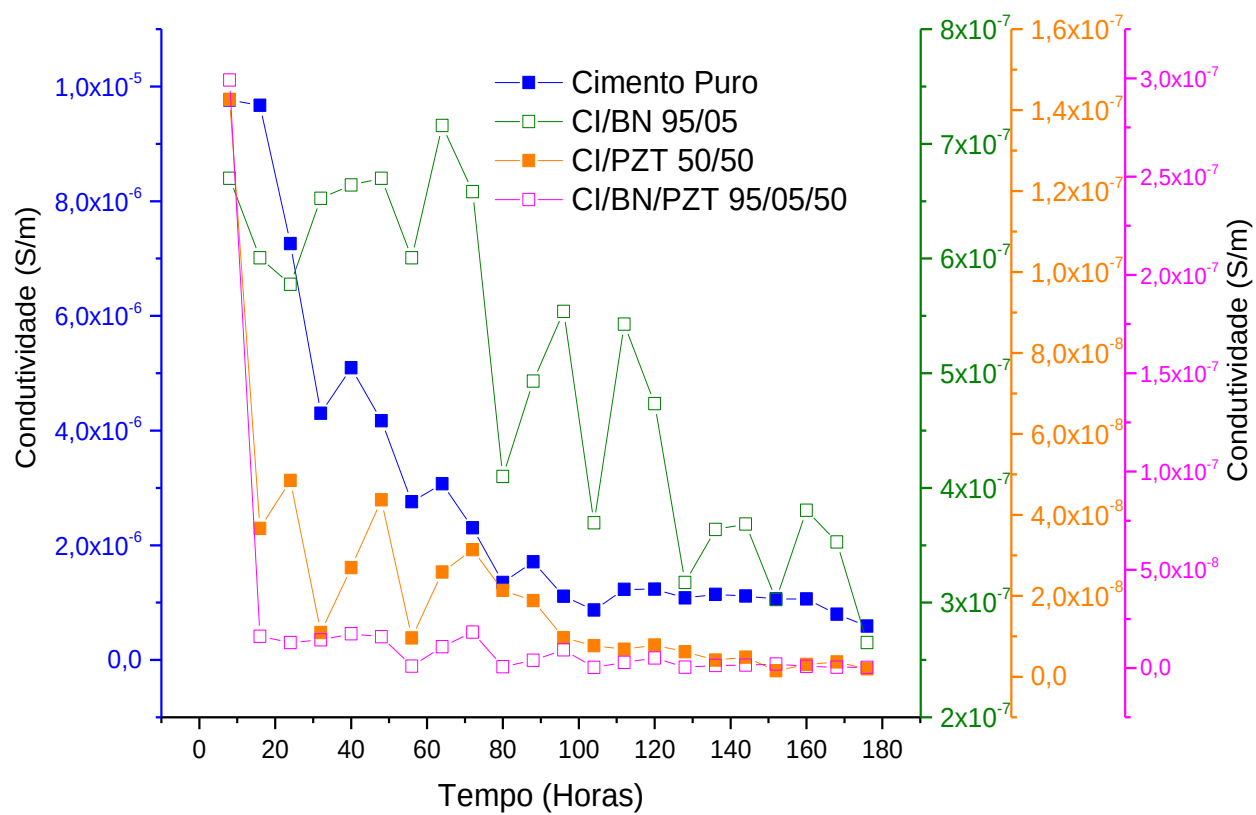
Fonte: Próprio Autor

9.4.2 Condutividade Elétrica

O compósito cimento/BN/PZT foi confeccionado com 5% em volume de borracha, e acrescentado 50% de PZT em volume com relação a matriz cimento/borracha. Para o compósito cimento/borracha natural/PZT a condutividade apresenta um valor de 3×10^{-7} S/m e de 3×10^{-10} S/m para 8 horas e 7 dias após a confecção, respectivamente. Pode ser verificado na Figura 56 que o compósito cimento/borracha natural/PZT o gráfico de condutividade por tempo de hidratação.

Na Figura 56 apresentam-se as medidas de condutividade em regime DC para as amostras de Cimento/BN/PZT comparativamente aos compósitos de cimento/BN e cimento/PZT. O comportamento típico geral de decaimento da condutividade com o tempo de cura com a presença de aumentos esporádicos na forma de picos foi também constatado para esse tipo de composição. Os picos de condutividade deslocaram-se, de mesma maneira, comparativamente a matriz pura, para maiores períodos de cura, indicando um retardamento do processo de cura do cimento. No entanto, como pode ser observado, não houve deslocamento dos picos de condutividade em relação aos compósitos de cimento/PZT para a mesma fração cerâmica. De fato, segue, os compósitos Cimento/BN/PZT mostraram comportamento semelhante as amostras de cimento/PZT para composição 50/50, indicando que o PZT, para tais composições, possuiu uma influência predominante sobre o processo de cura do cimento nas amostras.

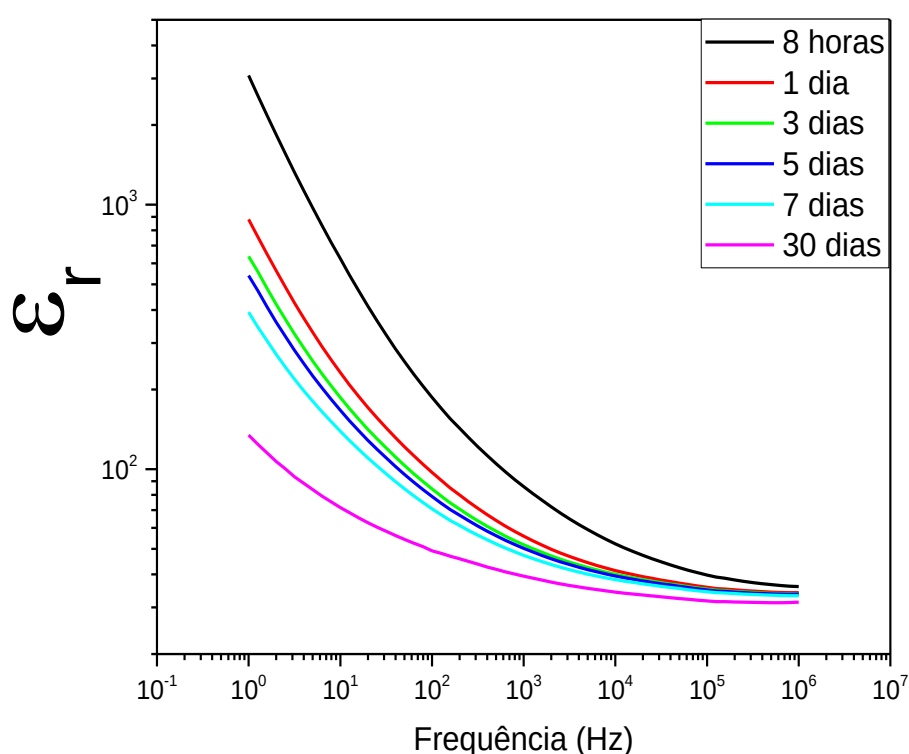
Figura 56 - Condutividade da pasta de cimento e do compósito.



9.4.3 Espectroscopia de Impedância

Na Figura 57 apresentam-se os valores da constante ϵ_r para o compósito Cimento/BN/PZT em função da frequência em diferentes tempos de hidratação. Podemos observar aqui o mesmo comportamento constatado para a pasta de cimento e compósitos de cimento/PZT e cimento/BN, que é o comportamento redutivo da constante dielétrica em função da frequência.

Figura 57 - Constante dielétrica relativa para o compósito cimento, borracha natural e PZT.

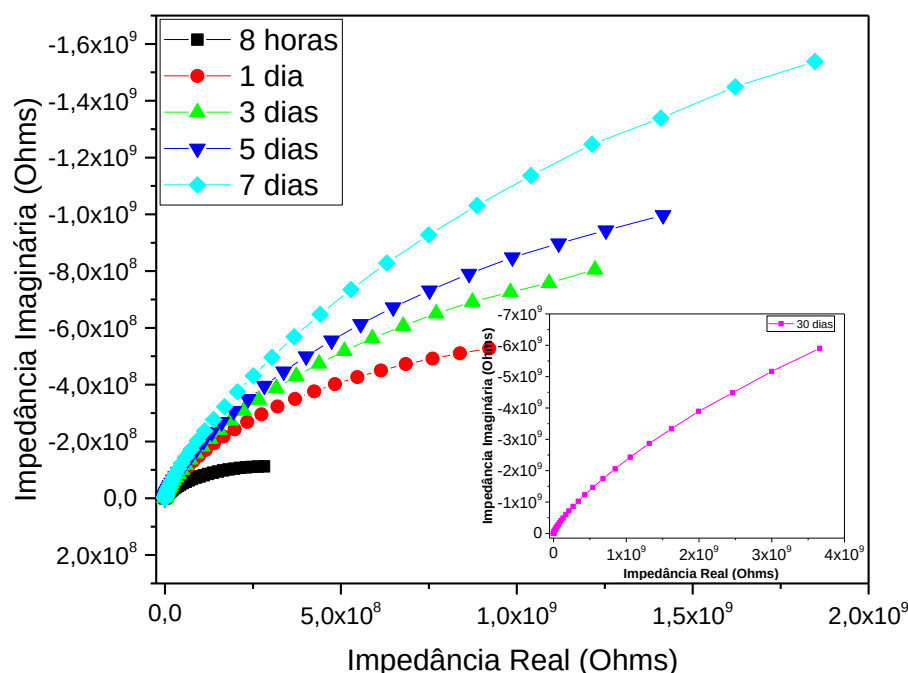


Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 58 apresentam-se os diagramas de Nyquist em função do tempo de cura para a amostra de cimento/borracha natural/PZT. Os diagramas exibiram a presença de círculos mais abertos à medida que o tempo de cura decorreu. Nota-se aqui, diferentemente do que ocorre para a pasta de cimento, que a influência do eletrodo não é notada, nem nos períodos iniciais de hidratação, assim os efeitos observados decorreram unicamente devido a estrutura de bulk da amostra. Essa inexistência da contribuição do eletrodo é pautada na redução ou retardo da formação de produtos de hidratação decorrente tanto da presença de PZT e BN, assim como

observado para as fases individuais, que delongam a formação de barreiras de oxigênio na interface compósito/eletrodo.

Figura 58 - Diagrama de Nyquist em função do tempo de cura para o compósito de cimento/PZT/BN.



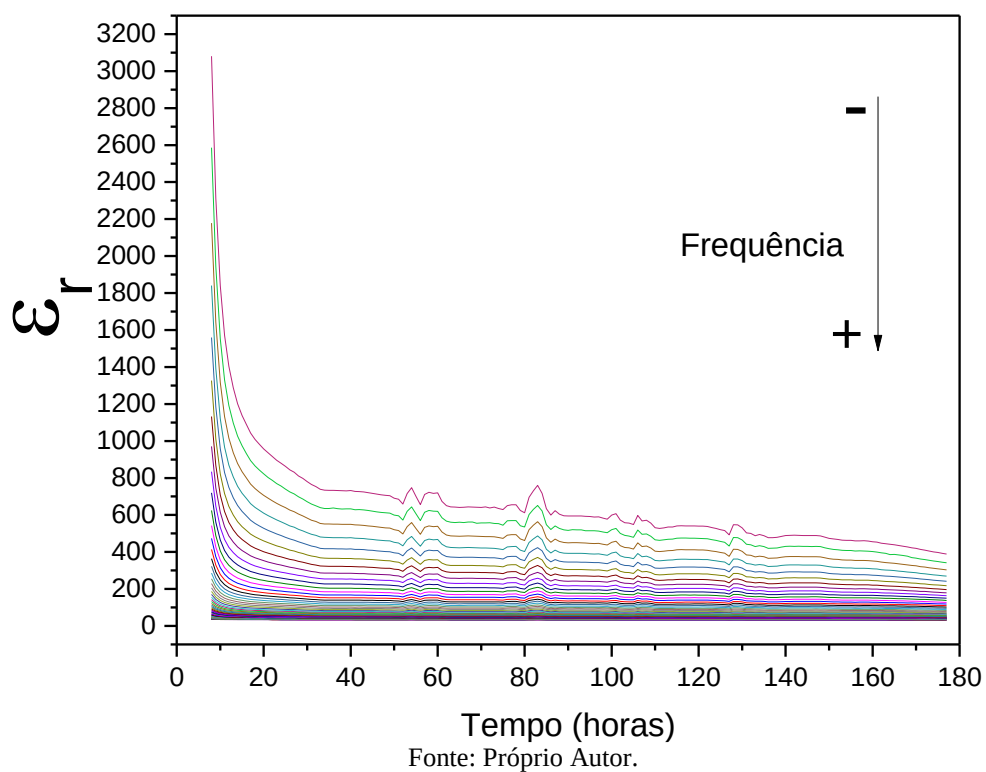
Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 59 apresentam-se o comportamento da constante dielétrica para o compósito de cimento/borracha natural/PZT em função do tempo de hidratação para diferentes frequências. O espectro de impedância evidencia um único comportamento de redução dos valores da constante ϵ_r com o aumento do tempo de cura que é atribuído a mudança da microestrutura devido a formação dos produtos de hidratação do cimento. Verificam-se também que, esse comportamento redutivo, igualmente ao que ocorre com os espectros para as amostras de cimento/PZT e cimento/BN, é mais intenso nos períodos iniciais de hidratação, ocorrendo uma maior estabilidade dos valores de ϵ_r com o aumento do tempo de hidratação. Tal comportamento é análogo as amostras de cimento com 50% de PZT, bem como às amostras de cimento com 5% de BN.

Semelhante aos espectros de impedância observados para a pasta de cimento, cimento/PZT e cimento/BN, os espectros de impedância dos compósitos de cimento/BN/PZT apresentaram aumento da constante dielétrica em faixas de períodos específicos de cura, que se apresentaram

como bandas. Essas bandas tenderam a perder resolução e a aumentar sua largura com o aumento do tempo de hidratação, tendendo a estabilidade. Esse comportamento é análogo às amostras de cimento com 50% de PZT, bem como as das amostras de cimento com 5% de BN e que se pautam no retardamento do processo de cura e redução da fração cimentícia nas amostras.

Figura 59 – Valores de ϵ_r para os compósitos em função da frequência para o compósito Cimento/BN/PZT.



9.5 Coeficiente Piezoelétrico

Para a realização das medidas de coeficiente piezoelétrico, duas amostras de cada composição foram polarizadas em períodos de cura nos quais a constante dielétrica da pasta de cimento apresentou um máximo no espectro dielétrico (Figura 28), os períodos selecionados foram de 8, 51, 76 e 130 h e para verificação final, o período de 30 dias de cura, o qual não ocorre em um máximo de ϵ_r . Tal procedimento foi realizado no intuito de amplificar os valores do d_{33} por meio da redução dos tempos de relaxação das cargas interfaciais com a aproximação dos valores da constante dielétrica da matriz e da fase piezoelétrica, como também considerando a própria dependência do campo local de polarização nos grãos cerâmicos com a permissividade dielétrica da matriz [77-78]. O d_{33} foi acompanhado para cada período de polarização até 105 dias pós polarização.

Na Figura 60 (a-d) apresentam-se os valores do d_{33} para as amostras de cimento/PZT em função do período nos quais as amostras foram polarizadas para o período máximo o qual foi aferido em 105 dias pós-polarização. Como esperado, maiores frações cerâmicas na matriz promoveram maiores valores do coeficiente piezoelétrico nos compósitos. Em detrimento dos períodos de polarização, pôde-se verificar que o coeficiente piezoelétrico tendeu a aumentar com o período de cura nos quais as amostras foram polarizadas, sofrendo uma redução para o período final de 30 dias. Os maiores valores de ϵ_r foram encontrados para os períodos iniciais de cura, como já apresentado. No entanto, o maior valor de d_{33} obtido, foi para o período de cura em que a amostra foi polarizada de 130 h. Para um compósito bifásico o coeficiente piezoelétrico médio pode ser expresso como [79-80].

$$\overline{d_{33}} = \phi L_t E_l d_1$$

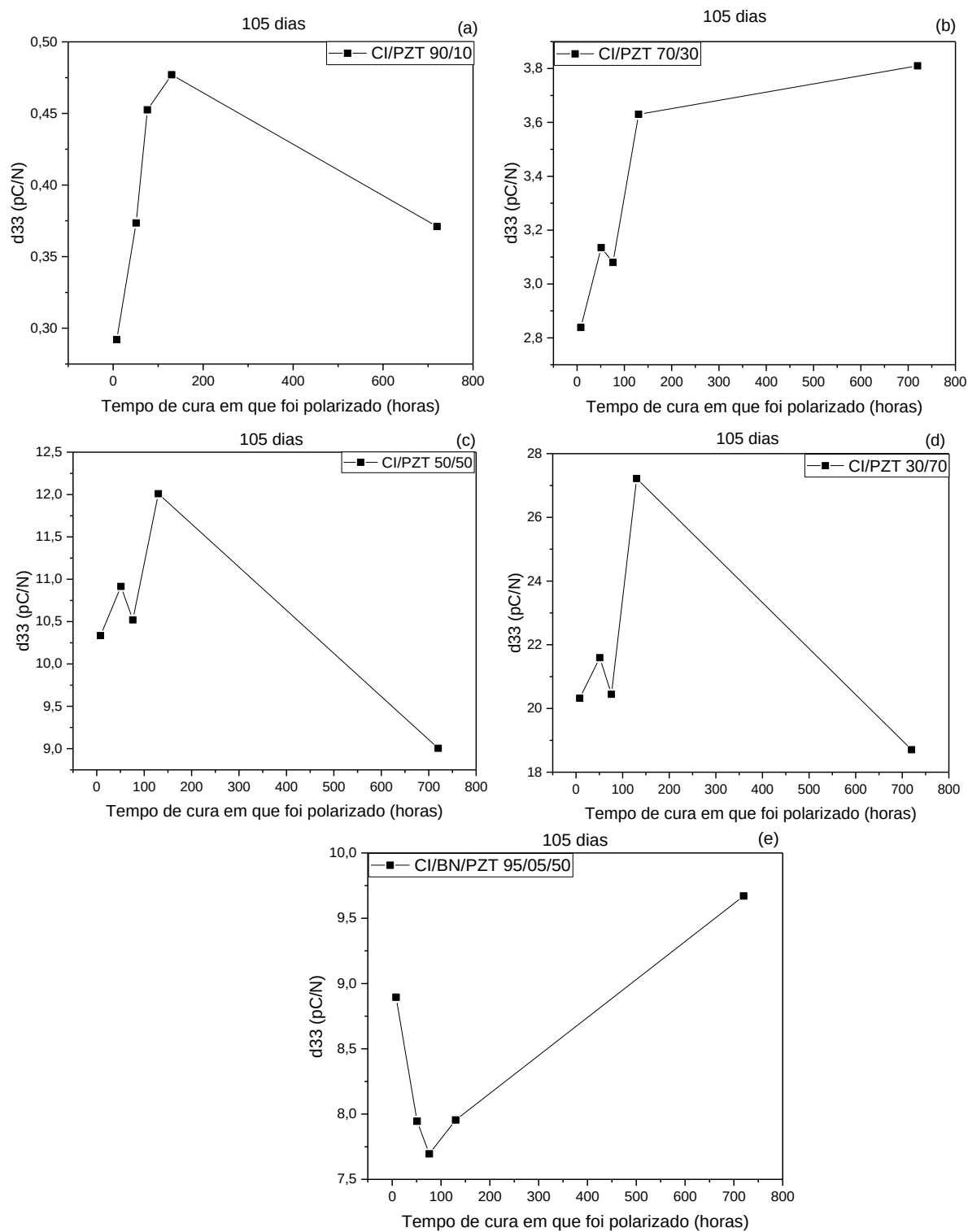
no qual: ϕ é a fração volumétrica de cerâmica; d_1 = coeficiente piezoelétrico do PZT; L_t = stress local e E_l = campo elétrico local de polarização.

Dessa maneira, os resultados observados são uma combinação de fatores ligados ao processo de cura do cimento e aos valores de ϵ_r em tais momentos. Nos períodos iniciais de cura, a quantidade iônica presente no sistema é relativamente alta, de maneira que durante a polarização há uma redução do campo local de polarização sobre os grãos cerâmicos devido à presença de correntes de perda. Tal processo é intensificado ao se polarizar as amostras em períodos nas quais os valores de ϵ_r apresentaram um máximo, categorizado pela grande presença

iônica no período. Alia-se ao fato, que a presença de grandes poros nos períodos iniciais de hidratação [80] que reduzem a transferência de stress mecânico aos grãos cerâmicos, justificando os menores valores do d_{33} para os períodos de 8, 51 e 76 h. O máximo valor do d_{33} encontrado para a maioria das amostras em 130 h se deve justamente à redução da corrente de perda pela redução do processo de cura do cimento, bem como a diminuição dos poros com o processo de cura. Evidentemente por tal raciocínio, os maiores valores do coeficiente piezoelétrico deveriam ter sido observados para o período de polarização de 30 dias de cura. No entanto, como os valores de ϵ_r em tal período são consideravelmente reduzidos, a polarização dos grãos cerâmicos na matriz cimentícia também é reduzida, originado pela baixa mobilidade das cargas livres.

Por sua vez, o comportamento apresentado pelos compósitos de cimento/BN/PZT (Figura 60 e) para o d_{33} , em função do período nos quais as amostras foram polarizadas mostrou-se o inverso do constatado para as amostras de cimento/PZT, apresentando reduções para o período de polarização até 76 h e valor máximo para o período de polarização de 30 dias de cura. Os valores do coeficiente piezoelétrico para tal amostra se encontrou suavemente abaixo dos valores apresentados pela amostra de cimento/PZT com mesma fração cerâmica. Consequência essa dos menores valores de ϵ_r nos períodos de polarização e da redução do campo local de polarização, comparativamente as amostras sem a presença da borracha natural. As reduções dos valores do d_{33} para os períodos nos quais as amostras foram polarizadas até 76h estão relacionados a uma maior redução do stress transferido aos grãos cerâmicos pela presença da borracha natural. Como ϕ e d_1 são valores constantes e E_1 não podem ser alterados após a polarização, os valores de L_t predominam para situações pós-polarização. A presença da borracha natural demonstrou atuar como um redutor na transferência de stress mecânico aos grãos cerâmicos embebidos na matriz, atuando na redução dos valores do d_{33} . Com o decorrer do processo de cura e consequente redução no diâmetro dos poros na matriz, os valores do d_{33} tenderam a sofrer um aumento para o período de polarização de 130h, no entanto, tal aumento foi relativamente menor comparado das as amostras apenas com PZT. Somando-se ao fato, do valor máximo do d_{33} ter sido obtido para o período de polarização de 30 dias de cura, pode-se argumentar que ocorreu um processo de cura mais lento para os compósitos de cimento/BN/PZT comparativamente aos compósitos de cimento/PZT.

Figura 60 – Coeficiente Piezoelétrico para amostras polarizadas em diversos períodos de hidratação.

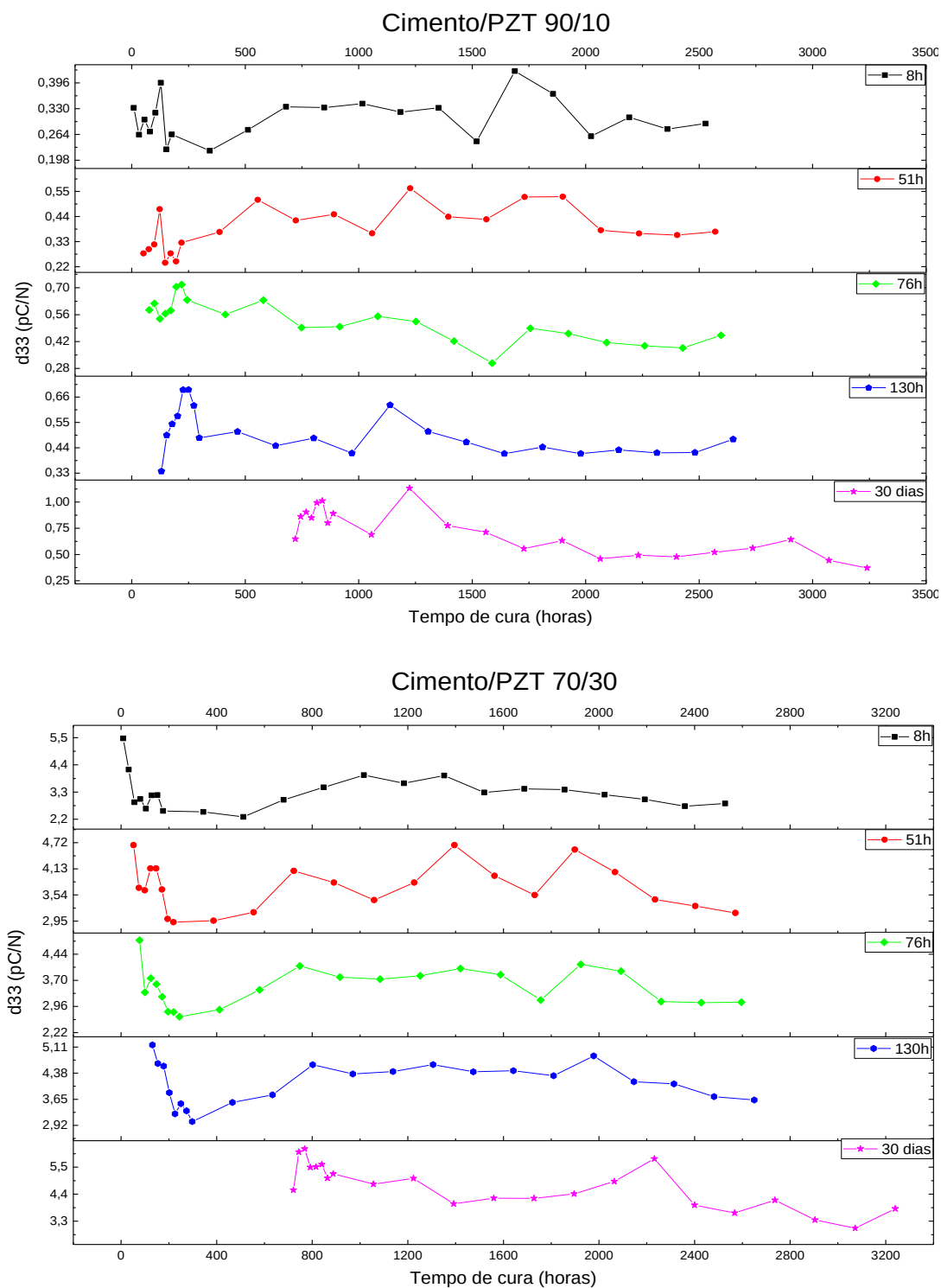


Fonte: Próprio Autor.

Nas Figuras 61, 62 e 63 apresentam-se os valores do coeficiente piezoelétrico em função do tempo de cura pós-polarização e em consequência, do tempo de medida para as amostras de cimento/PZT e cimento/BN/PZT. As cerâmicas ferroelétricas como o PZT tendem a sofrer processos de envelhecimento (*aging*) após o processo de polarização. Este é caracterizado pela redução dos valores do coeficiente piezoelétrico com o tempo, decorrente da liberação de stress internos da amostra, como também, do próprio rearranjo dos domínios ferroelétricos decorrente de processos termodinâmicos [24-26]. Dessa maneira, como apresentado na Figura 61 (a - e), as amostras com concentrações de PZT, à partir de 50%, apresentaram comportamento típico da cerâmica ferroelétrica, demonstrando uma tendência de redução gradual dos valores do d_{33} com o tempo de medida/cura. No entanto, para concentrações de PZT abaixo de 50%, notou-se grande instabilidade nos valores do coeficiente piezoelétrico ao longo do tempo. Tais instabilidades foram maiores em períodos de polarização iniciais de cura, bem como nos períodos iniciais de medida pós-polarização. Gong [81] observou comportamento semelhante em amostras de cimento branco/PZT/Negro de Fumo [81] atribuindo tal comportamento ao próprio processo de cura do cimento. Com o processo de hidratação do cimento, a presença de íons no sistema é grande, de maneira que alguns desses íons, presentes na solução iônica, podem se adsorver a superfície sólida dos poros por interação eletrostática. Dessa maneira, a formação de dipolos permite sua orientação frente à presença do campo elétrico de polarização. Como tais dipolos são menos estáveis que os apresentados pela cerâmica ferroelétrica, estes tendem a retomar suas configurações iniciais pós-polarização, resultando em flutuações nos valores do coeficiente piezoelétrico e em grande tendência, reduções nos valores do mesmo, como observado. No entanto, tais processos se somam ao próprio aumento do stress em regiões interfaciais do cimento/PZT que resultaram em consequência, no aumento dos valores do mesmo com a formação e a densificação da estrutura do cimento, gerando picos nos valores do d_{33} ao longo do tempo, contribuindo para instabilidade [2, 80]. Assim, amostras com períodos de cura mais elevados empregadas para polarização, somados a própria redução da quantidade de PZT exibiram instabilidades menores decorrentes da menor fração iônica presente, bem como, de menores alterações morfológicas devido a cura avançada. A presença da borracha natural no compósito, promoveu uma maior redução dos valores do coeficiente piezoelétrico com o tempo de pós-polarização comparativamente as amostras apenas com 50% de PZT. Tais reduções estão pautadas na menor transferência do stress mecânico aos grãos cerâmicos presentes na matriz com a presença do polímero, o que explica de mesma maneira, a ausência

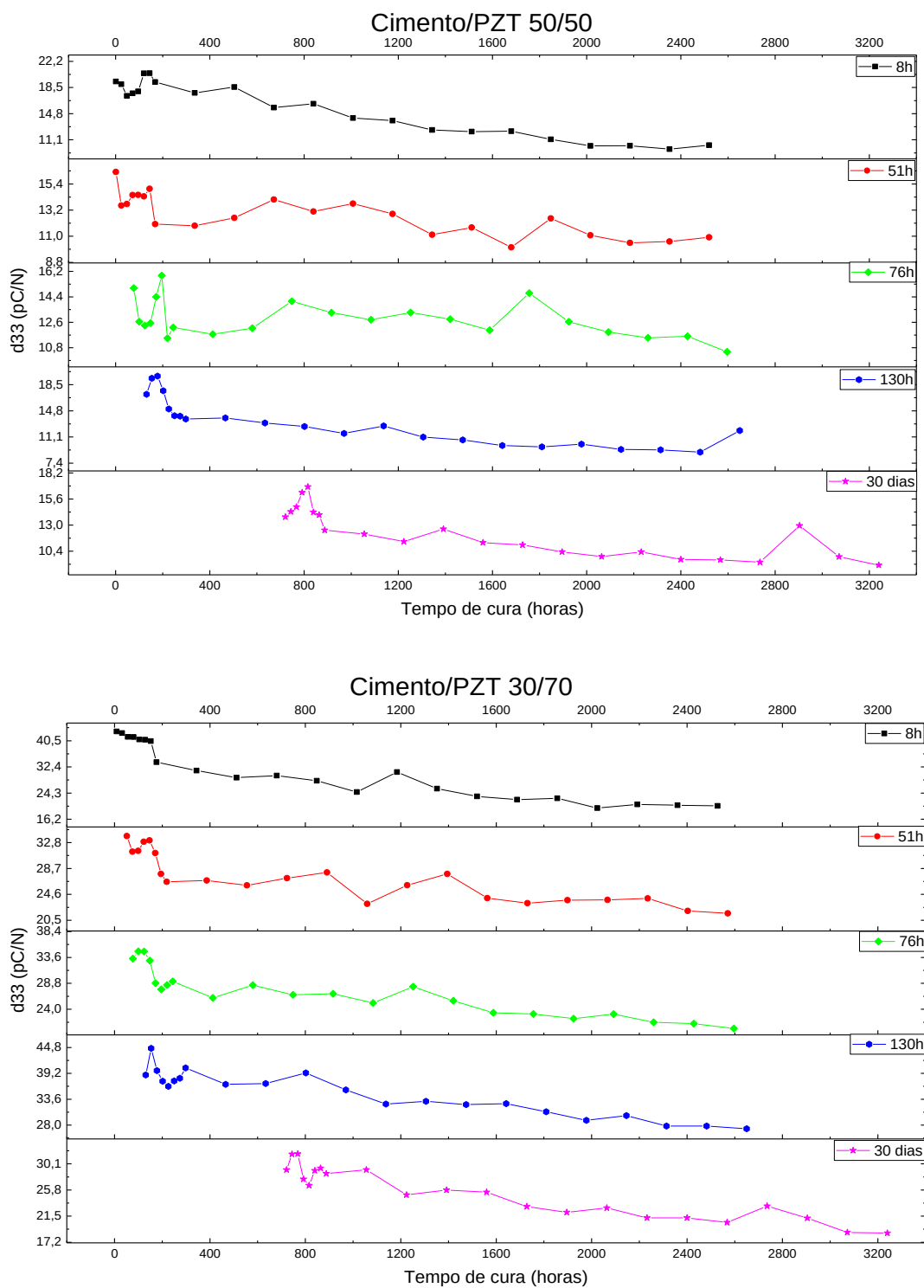
de picos esporádicos nos valores do d_{33} com o tempo de medida e consequente constrição do cimento com o processo de cura.

Figura 61 - Coeficiente piezoelétrico por tempo de cura.



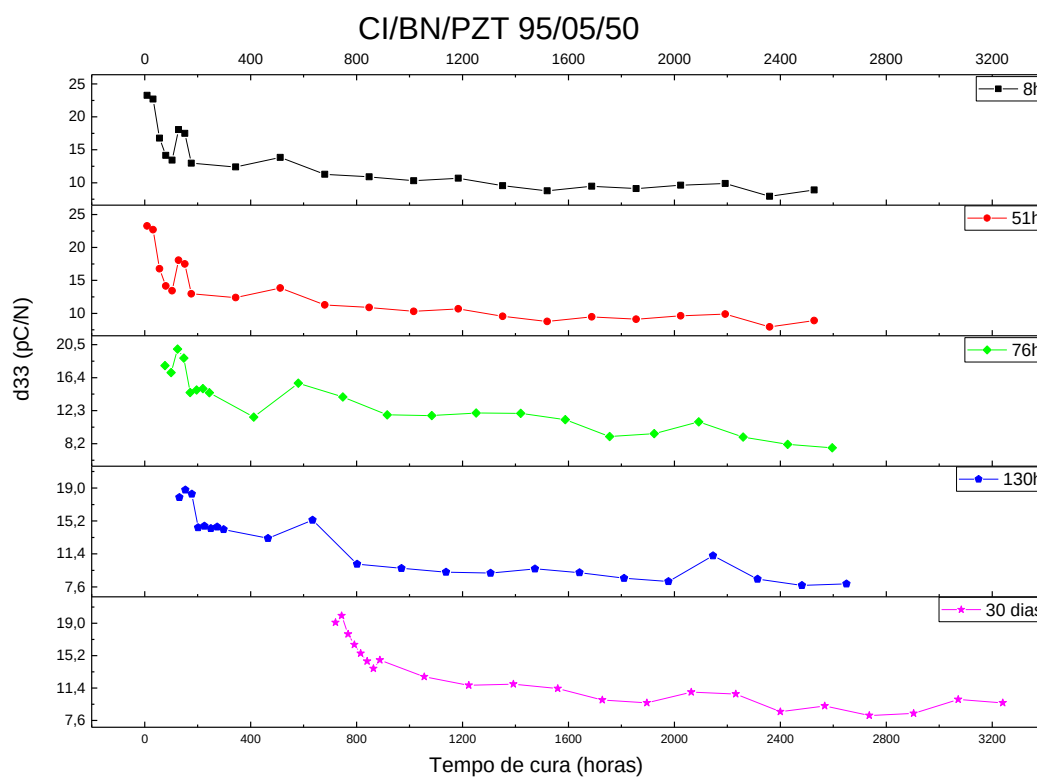
Fonte: Próprio Autor.

Figura 62 - Coeficiente piezoelétrico por tempo de cura.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 63 - Coeficiente piezoelétrico por tempo de cura.



Fonte: Próprio Autor.

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 consequentemente 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 consequente 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., Physucal 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: 49º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 49º, 2005, São Pedro - Sp. **Anais do 49º 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>