

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

JOSIANE ALEXANDRINO DOS SANTOS

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

Ilha Solteira
2023

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

JOSIANE ALEXANDRINO DOS SANTOS

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

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

José Antonio Malmonge
Orientador

Alex Otávio Sanches
Coorientador

Ilha Solteira
2023

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

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

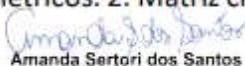
Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia
de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2023

Orientador: José Antonio Malmonge

Co-orientador: Alex Otávio Sanches

Inclui bibliografia

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


Amanda Sertori dos Santos

Stenotécnica - CIBD-5-0001
Serviço Técnico de Referência, Atendimento ao
Usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

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

AUTORA: JOSIANE ALEXANDRINO DOS SANTOS

ORIENTADOR: JOSE ANTONIO MALMONGE

COORIENTADOR: ALEX OTÁVIO SANCHES

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

Prof. Dr. ALEX OTÁVIO SANCHES (Participação Virtual)

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

Profa. Dra. GUILHERMINA FERREIRA TEIXEIRA (Participação Virtual)

Instituto de Química / Universidade Federal de Goiás - UFG

Dr. VINÍCIUS DANILO NONATO BEZZON (Participação Virtual)

Departamento de Física / Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP

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

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

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

Divisão de Engenharia Civil / Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA

Ilha Solteira, 19 de dezembro de 2023

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Maria Marina e Valdomiro, às minhas irmãs Isabelle, Juliane e Adriane e ao meu namorado Gillian, pelo cuidado, carinho e incentivo que foram fundamentais para meu desenvolvimento pessoal e profissional. Aos meus avós maternos Antonio Tagliacolo e Iracema Belini e também a minha avó paterna Matilde que hoje estão no céu me abençoando.

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

RESUMO

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

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

ABSTRACT

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

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

LISTA DE FIGURAS

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

Figura 41 - Termograma para as amostras de cimento com adições de PEG na região VI.....	83
Figura 42 - Difratoograma para as amostras de cimento com adições de PEG na idade de 1 dia.	85
Figura 43 – Termograma para as amostras de cimento com adições de PEG na idade de 1 dia.	86
Figura 44 - Difratoogramas para as pastas de cimento com adições de PEG na idade de 3 dias.	88
Figura 45 - Difratoogramas para as pastas de cimento com adições de PEG na idade de 7 dias.	89
Figura 46 - Difratoogramas para as pastas de cimento com adições de PEG na idade de 28 dias.	90
Figura 47 - Termogramas para as amostras de cimento com adições de PEG na idade de 3 dias.	91
Figura 48 - Termogramas para as amostras de cimento com adições de PEG na idade de 7 dias.	92
Figura 49 - Termogramas para as amostras de cimento com adições de PEG na idade de 28 dias.	93
Figura 50 - Microscopias para as amostras de pasta de cimento com adições de PEG na idade de 28 dias, (a) controle, (b) CI/PEG 95/05, (c) CI/PEG 90/10 e (d) CI/PEG 80/20.....	94
Figura 51 - Resistência a compressão para as amostras de pastas de cimento com adições de PEG.....	95
Figura 52 – Regressão linear para os dados de resistência a compressão	96
Figura 53 - Micrografia do PZT em pó.	97
Figura 54 - Padrão EDS para o grão de PZT.....	98
Figura 55 - Colunas cerâmicas produzidas pelo método de deposição com uma solução de PZT e água, (a) sem sinterização e (b) sinterizada; e com uma solução de PZT e álcool isopropílico (c) sem sinterização e (d) sinterizada.	99
Figura 56 - Colunas cerâmicas produzidas pelo método de prensagem uniaxial aplicando 80N com uma solução de PZT e água, (a) sem sinterização e (b) sinterizada; e com uma solução de PZT e álcool isopropílico (c) sem sinterização e (d) sinterizada.	100
Figura 57 - Colunas cerâmicas produzidas pelo método de prensagem uniaxial aplicando $9,8 \times 10^3$ N (4 toneladas) com uma solução de PZT e água, (a) sem sinterização e (b) sinterizada; e com uma solução de PZT e álcool isopropílico (c) sem sinterização e (d) sinterizada.	101
Figura 58 - Densidade aparente em comparação ao método de preparação das amostras.	102
Figura 59 - Porosidade em comparação ao método de preparação das amostras	102
Figura 60 – Microscopia das pastilhas de PZT sinterizadas nas temperaturas de 1000 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C e 1250 °C.....	104
Figura 61 – Densidade para as amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.	105
Figura 62 - Porosidade das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas	105
Figura 63 - Padrão DRX para as amostras que foram variadas a temperatura de sinterização.....	106
Figura 64 – (a) Constante dielétrica relativa em função da frequência e (b) Constante dielétrica em função da temperatura de sinterização.	107
Figura 65 - Coeficiente Piezoelétrico para as amostras sinterizadas a diferentes temperaturas a) d33 por tempo, b) valores médios de d33 aos 30 dias.	108
Figura 66 - Microscopia das colunas de PZT sinterizadas a 1250°C na presença de PbO nas proporções em massa de (a) 10, (b) 15, (c) 20, (d) 30, (e) 40 e (f) 50% de PbO em relação ao PZT.....	109
Figura 67 – Densidade para amostras sinterizadas a 1250°C na presença de diferentes proporções de PbO.	110
Figura 68 - Porosidade para as amostras sinterizadas a 1250°C na presença de diferentes proporções de PbO	111
Figura 69 - Padrão DRX para as amostras sinterizadas variando a proporção de PbO.....	112
Figura 70 - Constante dielétrica para as amostras sinterizadas a 1250°C na presença de diferentes %PbO	113
Figura 71 - Coeficiente Piezoelétrico para as amostras sinterizadas a 1250°C na presença de diferentes % PbO.	114

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

LISTA DE TABELAS

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

SUMÁRIO

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

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

1. Introdução

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

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

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

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

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

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

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

1.1 Objetivo Geral

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

1.2 Objetivos Específicos

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

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Materiais Inteligentes

Os materiais que possuem como característica a capacidade de adaptação e resposta em função a um meio no qual estão inseridos, são considerados materiais inteligentes [8]. Além do termo materiais inteligentes, esses materiais podem ser chamados de materiais adaptativos ou materiais funcionais [9].

Com o desenvolvimento da tecnologia, é de extrema importância que materiais se adequem as condições nas quais estão inseridos e possuam capacidade de responder a essas condições. Assim, os materiais inteligentes, geralmente são desenvolvidos para responder a tais condições e serem de alto desempenho [10]. Além disso, os materiais inteligentes superam os materiais convencionais devido as suas propriedades superiores, como tenacidade, dureza, durabilidade, entre outros [10].

Um material inteligente tem a capacidade de responder a fatores externos como temperatura, umidade, pressão, campos elétricos e magnéticos. Dessa forma, vem atraindo muita atenção devido as suas inúmeras aplicações em diversas áreas, tais como construção civil, aeroespacial, biomedicina, entre outras. Na construção civil, por exemplo, destaca-se o edifício *Dowa Kasai Phoenix Tower*, com 145 metros de altura, construído em 1995 na cidade de Osaka, Japão, onde se utiliza de sensores para detecção de vibrações causadas por terremotos e ventos e então suas propriedades mecânicas são alteradas para absorver tais vibrações [10].

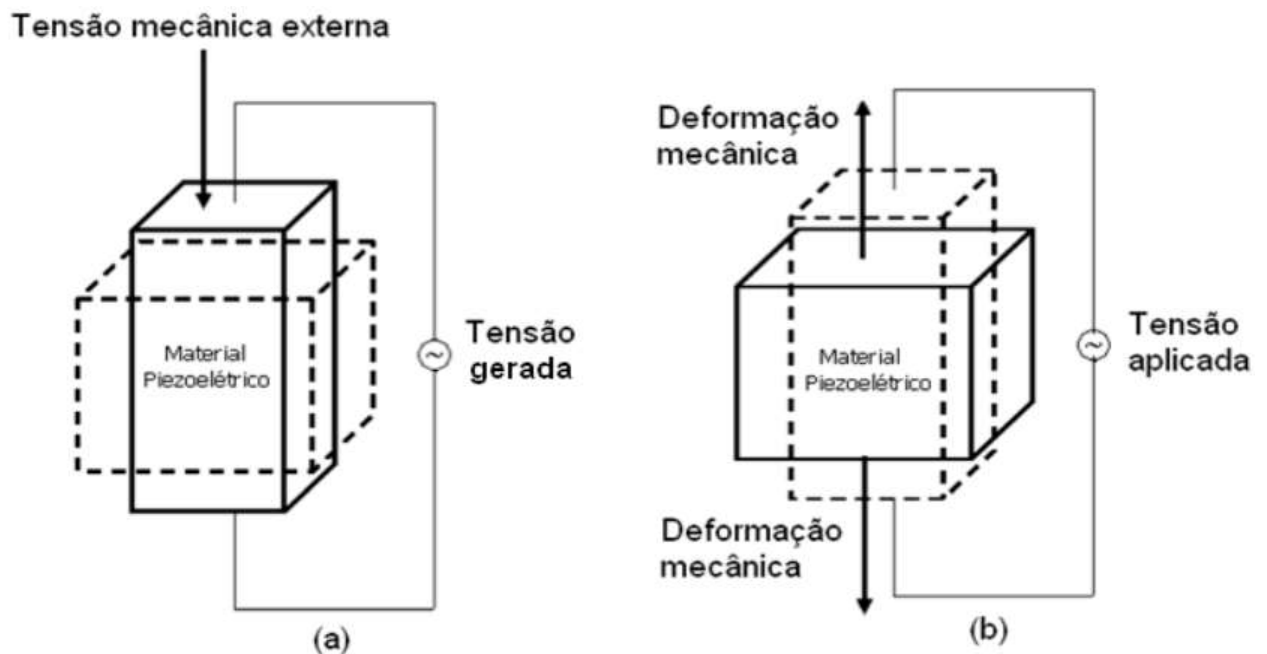
O presente trabalho tem como foco a confecção e caracterização de materiais compósitos que serão utilizados como materiais inteligentes para monitoramento de estruturas, sendo utilizados como sensores piezoelétricos. Dessa forma, é destacado a seguir uma breve introdução sobre o efeito piezoelétrico e materiais piezoelétrico, como também sobre sensores piezoelétricos.

2.2. Efeito Piezoelétrico

Em 1880 os irmãos Jacques e Pierre Curie, observaram que a pressão mecânica gerava cargas positivas e negativas em certos cristais (como quartzo, turmalina, sal de Rochelle, entre outros). A esse efeito foi dado o nome efeito piezoelétrico ou piezoeletricidade, sendo proposto por Hankel, em 1881.

É denominado efeito piezoelétrico o efeito que alguns materiais possuem de adquirir ou alterar sua polarização elétrica quando submetidos as tensões ou trações mecânicas (efeito direto), ou ainda, quando submetidos a um campo elétrico externo, se deformarem (efeito indireto) [11].

Figura 1 - Representação Efeito Piezoelétrico (a) direto e (b) inverso.



Fonte: Adaptado de [12]

A principal condição para a existência do efeito piezoelétrico está na ausência de simetria no retículo cristalino, ou seja, todos os materiais piezoelétricos são anisotrópicos. O sistema piezoelétrico é constituído de dois sistemas acoplados, mecânico e elétrico, e eles se relacionam, de forma simplificada, pelas equações abaixo [13,14]:

$$D = d_{ij}T + \epsilon_{ij}E \quad (\text{Efeito direto}) \quad (1)$$

$$S = s_{ij}T + d_{ij}E \quad (\text{Efeito inverso}) \quad (2)$$

Em que:

D – Deslocamento elétrico (C/m^2)

T – tensão mecânica aplicada ao material (N/m^2)

E – campo elétrico aplicado (V/m)

ε – permissividade elétrica do material (F/m)

S – deformação resultante por unidade de comprimento.

s – módulo elástico (N/m^2)

Os índices podem assumir os valores $i = 1, 2, 3$ e $j = 1, 2, 3 \dots 6$. Sendo que os algarismos de 1 a 3 representam as direções x, y, z respectivamente, e os algarismos de 4 a 6 representam o cisalhamento em torno das direções x, y, z, respectivamente. Além disso, temos a grandeza d_{ij} , denominada coeficiente piezoelétrico, este mede o deslocamento elétrico que é gerado no material por unidade de tensão aplicada ou ainda a deformação sofrida pelo material quando um campo é aplicado, como mostrado pela equação (3):

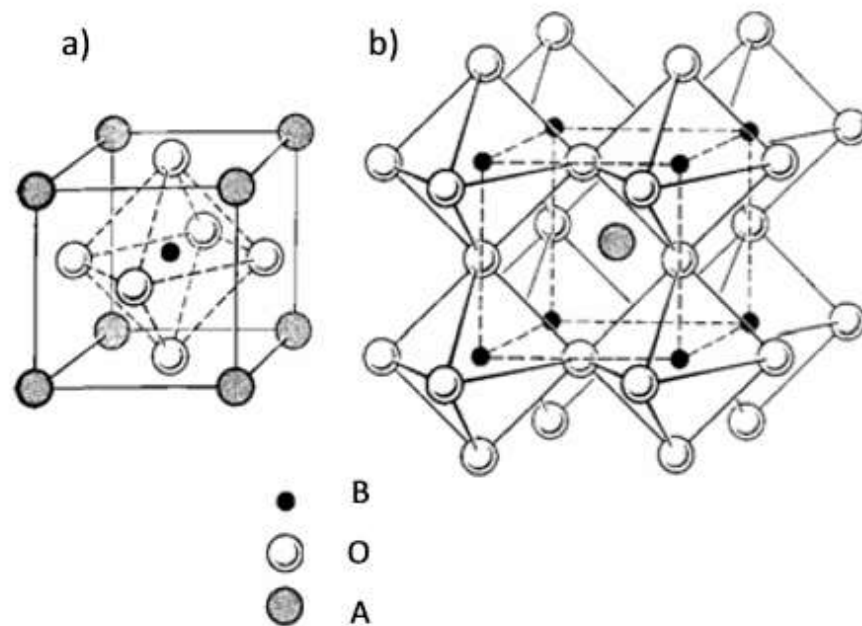
$$d_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T_j} \right)_E = \left(\frac{\partial T_j}{\partial E_i} \right)_T \quad (3)$$

Os subíndices apresentados na derivada indicam a grandeza que é nula ou mantida constante.

2.3. Titanato Zirconato de Chumbo - PZT

O Titanato Zirconato de Chumbo – PZT apresenta uma estrutura cristalina denominada perovskita, como apresentado na Figura 2. Quando no sítio B está localizado o íon Zr^{4+} sua composição $PbZrO_3$ e possui uma estrutura ortorrômbica. Quando no sítio B está localizado o íon Ti^{4+} sua composição é $PbTiO_3$ e possui uma estrutura tetragonal. Dessa forma, a cerâmica PZT é dita como sendo uma solução de dois compostos [15]

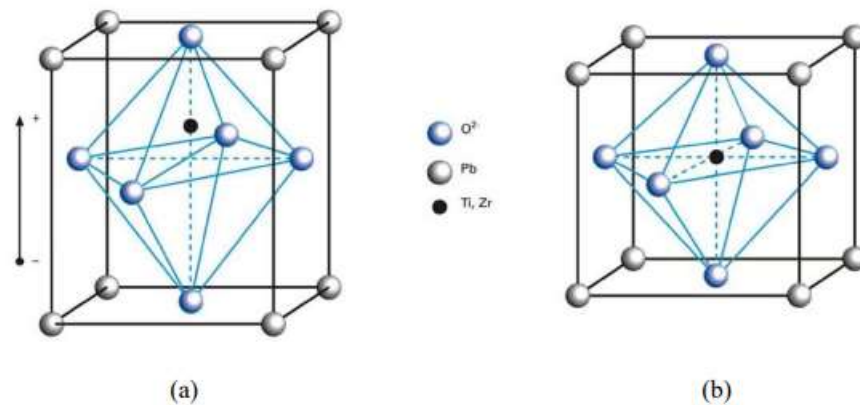
Figura 2 - (A) Estrutura cúbica do tipo ABO_3 , (B) Considerada sob o ponto de vista dos octaedros de oxigênio BO_6 .



Fonte: [16]

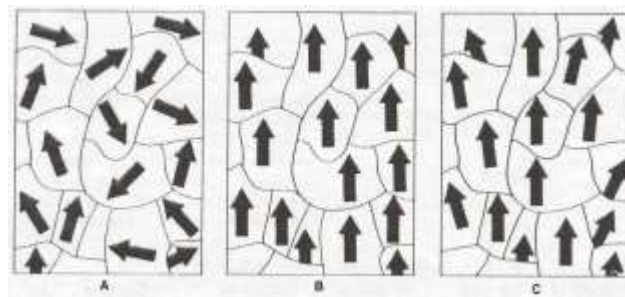
O PZT, quando abaixo da temperatura de Curie, é formado por células unitárias tetragonais distorcidas (Figura 3a), nesta condição, é formado um dipolo elétrico devido aos íons titânio ou zircônio se encontrarem deslocados. Para que o PZT apresente piezoeletricidade é preciso que adquira uma polarização 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 4b), uma vez alinhados os domínios permanecem alinhados mesmo após a retirada do campo elétrico externo (Figura 4c), a esse efeito é dado o nome de polarização remanescente (P_r).

Figura 3 - Estrutura atômica do PZT (a) Estado tetragonal distorcido e (b) Estado cúbico.



Fonte: Adaptado de [17].

Figura 4 -Domínios a) antes da polarização, b) durante a polarização e c) após a polarização.



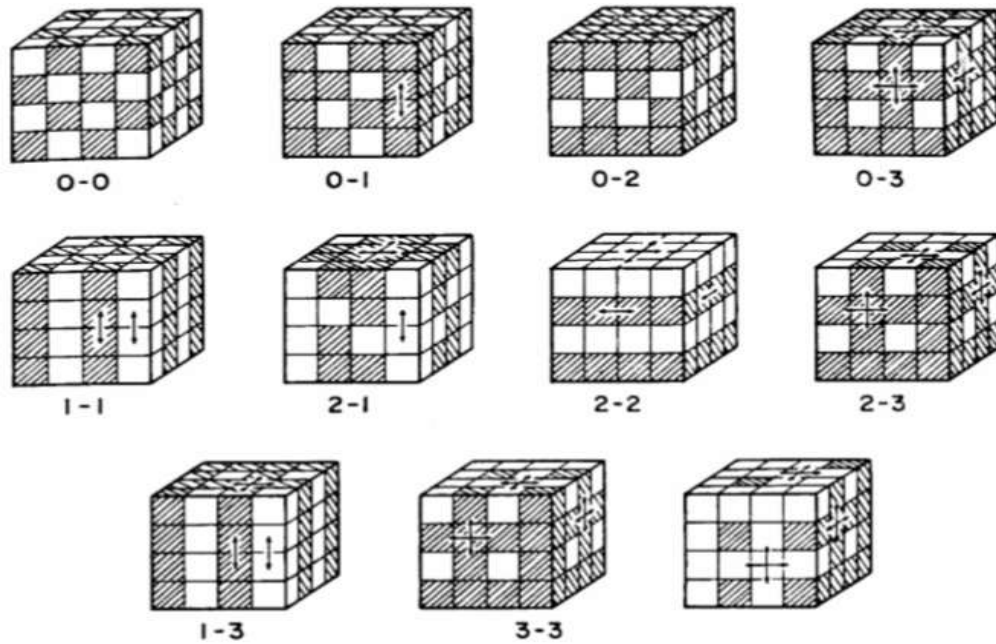
Fonte :[18]

2.3.1. Compósitos

Os materiais compósitos são aqueles multifásicos formados de uma combinação de diferentes materiais distintos e que não são solúveis um no outro. A fase predominante é denominada matriz, enquanto a fase em menor quantidade é denominada como fase dispersa ou de preenchimento. As propriedades apresentadas pelos compósitos podem ser determinadas de acordo com o número de fases envolvidas, com a fração volumétrica de cada fase, a partir das propriedades individuais de cada fase, como também pela forma como as fases estão conectadas. A conexão das fases em um compósito é denominada de conectividade, e é expressa como uma combinação de números, sendo o primeiro número relacionado com a fase dispersa e o segundo número com a matriz (Figura 5). Para um compósito de duas fases, há 10 tipos padrões de conectividade, e a representação dessas 10 conectividades estão representadas na

Figura 5. Já para um compósito com 3 fases, há 20 padrões possíveis de conectividade e 35 padrões possíveis para um sistema com 4 fases, sendo que para um compósito com n fases o padrão de conectividade será $(n+3)!/3!n!$ [19].

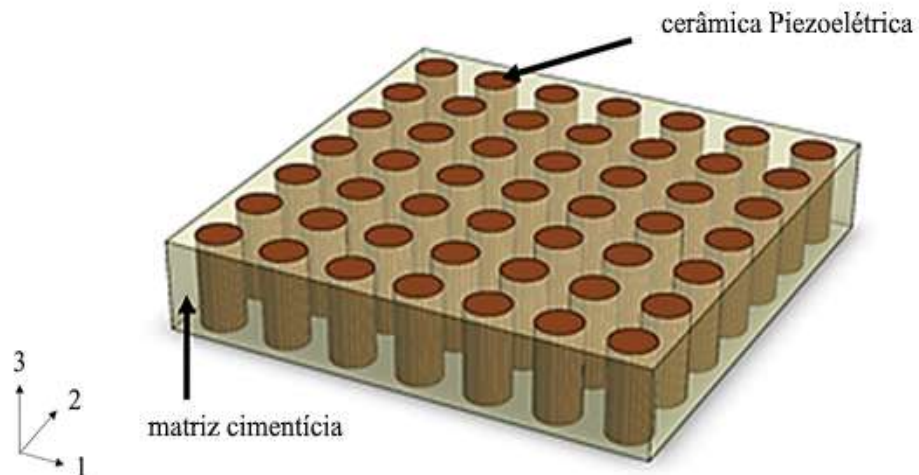
Figura 5 -Representação esquemática das conectividades possíveis para um material com duas fases. As setas indicam as direções conectadas.



Fonte:[19]

No caso do presente trabalho, a conectividade utilizada foi a 1-3, em que temos as colunas cerâmicas envolvida por matriz cimentícia, como ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Conectividade utilizada nos compósitos



Fonte: [20]

2.4. Sensores

Os dispositivos capazes de responder a um estímulo físico/químico de maneira específica, produzindo um sinal que pode ser transformado em outra grandeza física para monitoramento, são dispositivos definidos como sensores.

Os sensores podem ser classificados de acordo com o tipo de estímulo o qual respondem, dentre alguns deles, podemos citar:

Sensores mecânicos: são denominados sensores mecânicos os que detectam movimento, posição ou presença.

Sensores fotoelétricos: são sensores que se utilizam da luz, ou seja, compõem um feixe de luz, que será emitido em direção a uma área em específico e retorna para o sensor.

Sensores de Imagem: outro tipo de sensor que atua com luz, ou seja, utiliza-se da luz refletida por uma ilustração, para formar uma imagem digital.

Sensores Piezoelétricos: são dispositivos que utilizam do efeito piezoelétrico, ou seja, podem efetivamente converter diferentes formas de energia mecânica em energia elétrica [21]. Muitos trabalhos têm sido focados nesse tipo de sensores para monitoramento de estrutura devido à alta sensibilidade, boa confiabilidade e baixo custo, quando comparados a outros tipos de sensores [22] .

Os sensores piezoelétricos para monitoramento de estruturas podem atuar no modo ativo ou passivo, ou seja, os sensores de monitoramento ativo são baseados nos métodos de impedância eletromecânica, monitoramento de propagação ultrassônico, e os sensores de monitoramento passivos são baseados em emissão acústica [22].

Os sensores piezoelétricos baseados em impedância eletromecânica empregam a propriedade eletromecânica dos materiais piezoelétricos e o acoplamento desses com a estrutura alvo, podendo ser fixados na superfície ou incorporados na estrutura. São utilizados para monitoramento contínuo e detecção de defeitos estruturais precocemente. Por esse método de monitoramento ativo, os sensores irão funcionar como atuadores, ou seja, quando excitados eletricamente produzirão deformações mecânicas, além de atuarem como sensores, ou seja, produzem campo elétrico quando sofrem alguma deformação mecânica [22].

Os sensores baseados em propagação ultrassônica são mais comumente utilizados para detecção de danos em estruturas metálicas e compostas, como em aeronaves, dutos e pontes de aço. Por esse método, as ondas ultrassônicas são induzidas pelo atuador piezoelétrico, as perturbações ultrassônicas se propagam radialmente ao redor da estrutura, e o sensor piezoelétrico recebe o sinal e converte em um sinal elétrico, produzido devido as deformações mecânicas induzidas [22].

Os sensores baseados em emissão acústica são utilizados para detecção do início e propagação de danos, como início de uma trinca, quebra de uma fibra, descolamento. Ou seja, quando ocorre uma fissura na estrutura, os sensores piezoelétricos podem captar o sinal de emissão acústica dessa fissura. Para esse método os sensores piezoelétricos devem ser colocados próximos aos locais propensos a danos [22].

2.5. Compósitos piezoelétricos utilizando matriz cimentícia – Estado da Arte

Como apresentado anteriormente, é de grande interesse o desenvolvimento de materiais compósitos piezoelétricos de forma que possa fazer o monitoramento contínuo, preciso e instantâneo das condições de uma estrutura. Na literatura é possível encontrar alguns trabalhos que envolvem pesquisas em tais materiais, e aqui focaremos nos trabalhos que se concentram em desenvolver compósitos piezoelétricos de matriz cimentícia.

Em 2016, Pan et al [23], desenvolveram compósitos piezoelétrico à base de cimento do tipo 0-3, utilizando o cimento Portland como matriz e partículas de PZT orientadas aleatoriamente como fase piezoelétrica, em uma razão v/v de 50/50, com o objetivo de estudar as propriedades dielétricas e piezoelétricas. As amostras foram preparadas e curadas por 1 dia, pré - tratadas nas temperaturas de 23, 50, 80, 100, 120, 140 e 150 °C durante 40 minutos, e em seguida levadas a polarização. Os autores obtiveram como resultados que as altas temperaturas utilizadas no pré-tratamento antes das polarizações produziram altos fatores piezoelétricos e exibiram menores perdas dielétricas. Apresentaram que à medida que a temperatura de pré-tratamento aumentava, os valores de d_{33} e ϵ_r dos compósitos cimento/PZT aumentaram significativamente. O valor do coeficiente piezoelétrico (d_{33}) dos compósitos pré-tratados a 150 °C atingiu 106,3 pC/N no 70º dia de envelhecimento, enquanto a amostra pré-tratada a 23 °C apresenta valor de 57 pC/N. O valor de ϵ_r do compósito submetido ao pré-tratamento a 150 °C, foi 177% maior que o da amostra pré-tratada a 23 °C [23].

Em 2018, Jaitanong et al [24], se propõe a fabricar e investigar novos compósitos para aplicações em controle de vibração estrutural, possuindo como objetivo principal avaliar o efeito das nanoplacas de grafeno nas propriedades morfológicas e elétricas dos compósitos. O compósito foi preparado utilizando PNZT (niobato zirconato titanato de chumbo), cimento Portland e 15% em massa de sílica ativa (SF) em substituição ao cimento Portland, como também as diversas proporções de nanoplacas de grafeno (GNPs). Foi examinada uma nova abordagem para melhorar efetivamente as propriedades do cimento usando materiais pozolânicos, além de melhorar a polarização da cerâmica piezoelétrica pela adição de um semiconductor. Os autores concluíram que não foram encontradas qualquer fração volumétrica de GNPs para um comportamento dielétrico aprimorado e que mais investigações sobre a contribuição da condução iônica deveriam ser realizadas pensando na melhora das propriedades dos compósitos [24].

Em 2019, a fim de estudar as características de resposta mecânico-elétrica de compósitos piezoelétricos do tipo 1-3 à base de cimento, Zhang et al [25] prepararam através do método de corte e vazamento compósitos utilizando cimento Portland como matriz, PZT como a fase piezoelétrica e resina epóxi como material auxiliar de reforço. A cerâmica piezoelétrica polarizada foi cortada pela máquina de fatiar CNC SYJ-400 e a dimensão da seção transversal de uma coluna cerâmica de corte único foi de $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$, uma pequena quantidade de resina epóxi foi embebida na coluna cerâmica. Após foi preparada a pasta de cimento utilizando água da torneira e mantendo uma relação água cimento (a/c) de 0,3, e assim a pasta de cimento ainda fresca foi então misturada com a cerâmica piezoelétrica para formar um compósito no padrão $9\text{ mm} \times 9\text{ mm} \times 9\text{ mm}$. Após a cura em umidade de 98% a uma temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 28 dias as superfícies superior e inferior das amostras foram polidas e apresentaram dimensões finais de $9\text{ mm} \times 9\text{ mm} \times 7\text{ mm}$. Eles obtiveram como resultados que o compósito piezoelétrico estudado é um material sensível a taxa de deformação, que quando uma tensão de compressão induzida por impacto único não foi superior a 70 MPa, a amostra apresentou boa linearidade. No teste de compressão por impacto repetitivo e a uma tensão de compressão inferior a 70 Mpa, o deslocamento elétrico não apresentou mudanças significativas e a amostra apresenta boa repetibilidade. No entanto, quando a tensão foi superior a 70MPa, o deslocamento elétrico de saída diminui gradualmente com o aumento do número de impactos. E assim concluíram que, o compósito apresenta boas características de resposta mecânica e elétrica a carga de impacto, desde que não ultrapasse a tensão limite, que no caso era de 70 MPa, sendo este muito maior que a resistência à compressão do concreto. Indicando que este compósito pode ser usado como um sensor de estruturas de engenharia civil [25].

No mesmo ano de 2019, em nosso grupo de pesquisa, foi desenvolvido compósitos piezoelétricos de conectividade 1-0-3, utilizando uma matriz de cimento/poliuretano e o PZT como fase piezoelétrica, sendo este compósito produzido através da técnica de colocação de hastes. Sanches et al [7], apresentam a ideia de que a presença do polímero na amostra pode melhorar as propriedades dielétricas e acústicas do compósito, como também reduzindo a condutividade elétrica, permitindo que em idades precoces a polarização direta do compósito. Os autores obtiveram como resultados que a introdução do poliuretano na matriz cimentícia permitiu a polarização dos compósitos em idades iniciais de cura e os compósitos apresentaram um valor para o coeficiente piezoelétrico de 253 pC/N . A matriz apresentou porosidade reduzida, o que proporcionou uma melhor aderência da matriz à coluna cerâmica, tornou a matriz mais deformável e aumentou o fator de acoplamento eletromecânico (k_t), além de

aproximarem as propriedades dielétricas do material compósito com a estrutura hospedeira (bloco de cimento). E assim concluíram que, as características do compósito, como fatores de qualidade mecânica, impedância acústica e constante dielétrica, tornam-se melhores que as da cerâmica PZT para detecção de emissões acústicas [7].

Mais recentemente, no ano de 2022, Hu et al [26] estudaram compósitos piezoelétricos à base de cimento modificado com resina epóxi na conectividade de 1-3, com o intuito de melhorar a resolução do sensor ultrassônico. Os compósitos foram preparados usando o método de corte e preenchimento, utilizando o PZT como fase piezoelétrica e como matriz uma mistura de cimento e resina epóxi. Os resultados, obtidos pelos autores, demonstram que a permissividade relativa dos compósitos é um pouco maior que da cerâmica PZT, a constante piezoelétrica é proporcional à fração volumétrica de PZT. Quando a fração de PZT foi de 27,7%, o valor do fator de tensão piezoelétrico (g_{33}) foi de 75 (mV)mN^{-1} . Com relação aos valores do fator de acoplamento eletromecânico (k_t), os autores apresentaram que o maior valor foi para os compósitos com 66,73% de cerâmica PZT. Já para os valores de impedância acústica (Z), o melhor resultado foi para o compósito com 44,44% de cerâmica PZT, possuindo uma boa compatibilidade com a estrutura de concreto. Assim concluíram que o compósito é útil para adaptar um sensor ultrassônico piezoelétrico de alta sensibilidade [26].

Diante dos trabalhos acima apresentados, elaborou-se a proposta de obtenção e caracterização de compósitos piezoelétricos com conectividade 1-3. A conectividade 1-3 foi escolhida devido ao campo elétrico ser aplicado diretamente na coluna cerâmica, resultando em maiores valores para o coeficiente piezoelétrico. A matriz utilizada foi modificada com polietileno glicol e as colunas cerâmicas utilizadas foram preparadas com o pó de PZT, sendo moldadas sem a utilização de materiais orgânicos como ligante. A proposta se destaca das demais apresentadas, devido ao uso do polietileno glicol na matriz, em que se pretende melhorar as propriedades dielétricas e acústicas do compósito, visando uma melhor aderência da matriz as colunas cerâmicas. Além disso, outro ponto de inovação está no preparo das colunas cerâmicas, que não utilizou de materiais orgânicos como ligante. A utilização de materiais orgânicos como ligante, pode proporcionar ao material alguns poros, devido degradação do material orgânico quando submetido as altas temperaturas de sinterização, assim a não utilização pode proporcionar uma coluna cerâmica com menor quantidade de poros. Como possível aplicação foram avaliadas as propriedades dielétricas e acústicas dos compósitos, com o intuito de utilização em estruturas de engenharia civil.

3. Materiais

3.1. Cimento Portland

O cimento escolhido foi o CPV-ARI-Plus - Cimento Portland de alta resistência inicial da marca Nacional. Apresentando em sua composição cerca de 90% 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 16697 (ABNT, 1991) [27].

3.2. Titanato Zirconato de Chumbo - PZT

O PZT utilizado foi adquirido da APC International Ltd. sob referência PZT 855. Suas características principais são apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1 - Características do PZT referência 855.

Características	Valores
Aspecto	pó
Coeficiente piezoelétrico d_{33}	630 pC/N
Constante de voltagem piezoelétrica g_{33}	$21 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$
Constante dielétrica relativa a 1 kHz	3300
Temperatura de Curie	220 °C
Densidade	7,6 g/cm ³

Fonte: Próprio Autor

3.3. Polietileno Glicol

O polietileno Glicol utilizado foi adquirido da empresa Dinâmica Química sob referência Polietileno Glicol 4000. Suas características principais são:

Tabela 2 - Características do Polietileno Glicol

Características	
Aspecto Forma	pó
Cor	Branco
Massa molar	4000 g/mol
Ponto de fusão	58 - 61 °C
Ponto de ebulição inicial e intervalo de ebulição	> 200 °C
Ponto de inflamação 229 °C	câmara fechada
Pressão de vapor	0.01 mmHg a 20 °C

Fonte: Próprio Autor

3.4. – Óxido de Chumbo

O Óxido de Chumbo utilizado foi adquirido da empresa Dinâmica Química sob referência Óxido de Chumbo II - Amarelo. Suas características principais são:

Tabela 3 – Características do Óxido de Chumbo

Características	
Aspecto Forma	pó
Cor	Amarelo claro
pH	8-9 a 100 g/l a 20 °C
Ponto de fusão	886 °C -
Ponto de ebulição inicial e intervalo de ebulição	>600 °C a cerca de 1,013 hPa
Densidade Relativa	9.530 g/cm ³

Fonte: Próprio Autor

4. Métodos

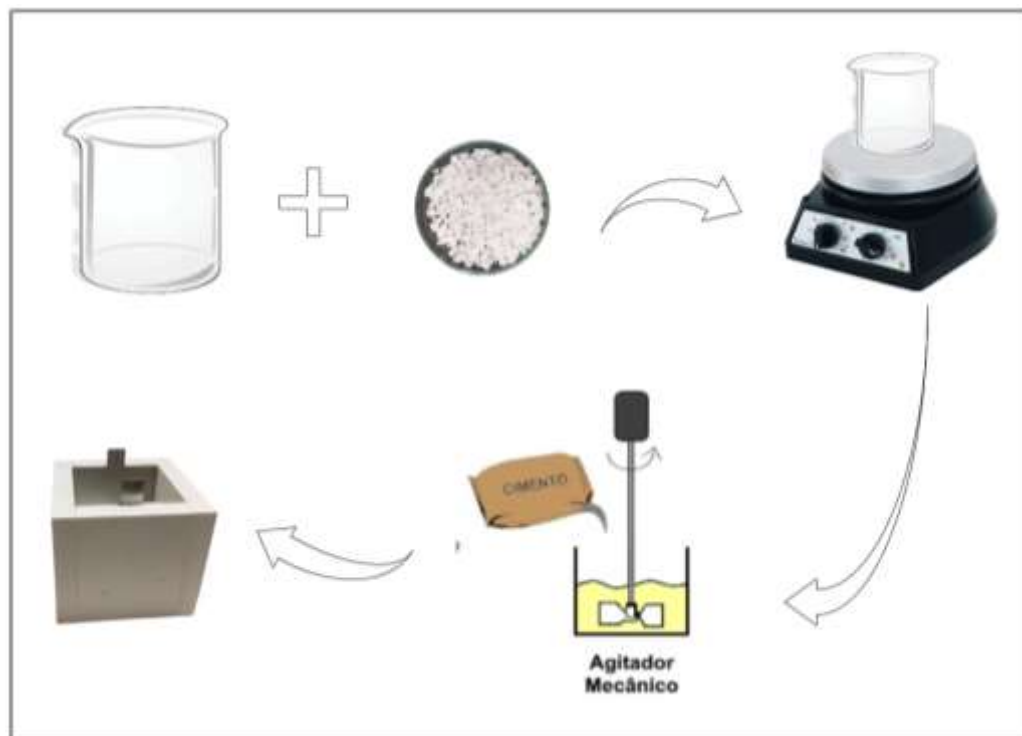
4.1. Produção das amostras de cimento

Foram produzidas pastas de cimento na proporção água cimento (a/c) = 0,4. Estas foram confeccionadas pela mistura do cimento/água durante 2 min em agitador mecânico, sendo posteriormente moldadas em moldes cúbicos com arestas de dimensão igual 50 mm.

4.2. Produção dos compósitos de cimento e polietileno glicol (PEG)

Foram preparadas amostras de cimento e PEG em diferentes proporções de 5, 10 e 20% em massa de PEG, mantendo a relação água cimento a/c = 0,4. Inicialmente, o polietileno glicol foi dissolvido nas proporções adequadas em água deionizada por 15 minutos. Em seguida, à essa mistura foi adicionado o cimento, sob agitação mecânica, e deixada por mais 2 minutos sob agitação (Figura 7). A pasta obtida foi então moldada em moldes cúbicos com arestas de dimensão igual 50 mm para ensaios posteriores ou finalização do processo de cura.

Figura 7 - Esquema da preparação das amostras de cimento com adição de PEG.



Fonte: Próprio Autor

4.3. Interrupção dos processos de hidratação.

Para as caracterizações em diferentes períodos de cura, as amostras de pasta de cimento e pasta de cimento contendo frações de PEG foram submetidas a um procedimento de interrupção da hidratação. Inicialmente, foram preparadas pastilhas de 9 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, que foram imersas em álcool isopropílico por 30 minutos. Em seguida, foram secas em uma estufa a 60 °C por aproximadamente 1 hora e 30 minutos. Após a secagem, as amostras foram maceradas e armazenadas em recipientes vedados.

4.4. Confeção das colunas cerâmicas de PZT

Diferentes métodos de produção das colunas cerâmicas foram testados a fim de se obter estruturas resistentes com a menor porosidade possível. Foram empregados para isso o método de deposição e o método de prensagem uniaxial a partir do pó cerâmico.

4.4.1. Deposição

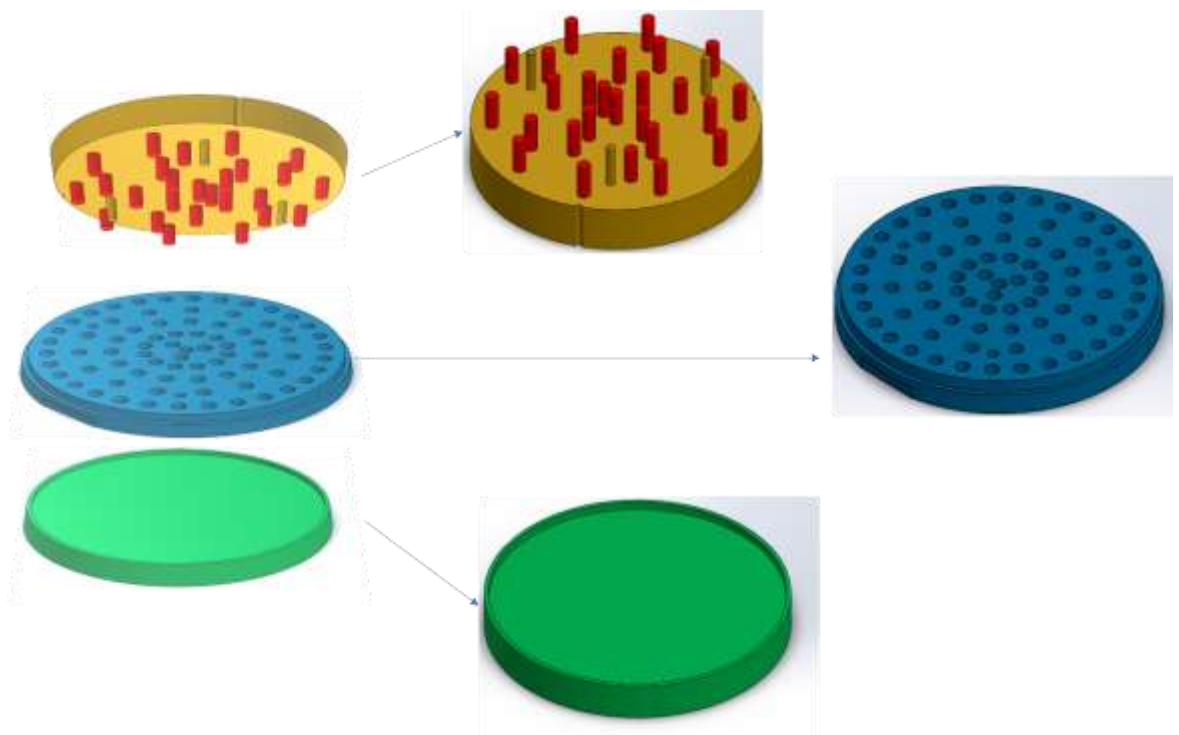
O método de deposição envolve a preparação de uma mistura aquosa (ou outro dispersante) contendo pó cerâmico. Essa mistura é vertida em formas com o formato desejado e deixada para secar. A ação da gravidade, combinada com uma distribuição ampla de tamanhos de grãos do pó cerâmico, promove a deposição dos grãos e sua organização adequada. Em seguida, o líquido é evaporado e a cerâmica verde resultante é desmoldada.

Neste experimento, foram produzidas colunas cerâmicas utilizando o método de deposição. Para isso, preparou-se uma mistura contendo 10g do pó cerâmico PZT e um dispersante. Foram testados dois dispersantes: água deionizada e álcool isopropílico. O pó cerâmico foi misturado com o dispersante utilizando um agitador magnético por 2 minutos. A mistura resultante foi colocada em uma dessecadora e submetida a vácuo por cerca de 10 minutos. Em seguida, a pasta foi derramada em uma forma de latão pré-aquecida a 50 °C e deixada secar por aproximadamente 15 minutos para água e 10 minutos para o caso do álcool isopropílico, em temperatura constante de 50 °C. A cerâmica verde obtida foi então desmoldada e armazenada para a sinterização posterior.

4.4.2. Prensagem uniaxial.

Neste estudo, utilizamos prensagem uniaxial para produzir as colunas cerâmicas. Inicialmente, foram preparadas dispersões de 10g de PZT em 1ml de água deionizada ou álcool isopropílico por meio de agitação mecânica durante 2 minutos. Em seguida, a mistura foi submetida a vácuo por 10 minutos para remoção de possíveis bolhas de ar. A pasta resultante foi derramada em um molde de latão pré-aquecido a 50 °C, com as dimensões: 7,62 cm de diâmetro (3 polegadas) e contendo 76 orifícios com diâmetro 3,5 mm e comprimento 1 cm (Figura 8). O líquido foi deixado evaporar (15 minutos para água e 10 minutos para o álcool isopropílico) a uma temperatura constante a 50 °C em agitador magnético com aquecimento. Após esse tempo, as amostras foram prensadas por 2 minutos. Foram testadas duas cargas para a prensagem: 80N e $9,8 \times 10^3$ N (4 toneladas). Após cada prensagem, repetiu-se o processo de deposição e secagem, seguido por uma nova prensagem nas mesmas condições. Esse ciclo foi repetido até se preencher completamente o volume dos orifícios do molde (4 vezes), levando em torno de 2 horas para finalizar o processo. Em seguida, as colunas cerâmicas foram extrudadas e armazenadas para posterior sinterização.

Figura 8 - Formas de latão para modelagens das colunas cerâmicas



Fonte: Próprio Autor

4.4.3. Sinterização das colunas cerâmicas.

Para o processo de sinterização, aproximadamente 50 g das colunas cerâmicas e as devidas proporções de óxido de chumbo (PbO) foram distribuídos em um cadinho de alumina. O cadinho foi lacrado utilizando uma mistura de 10 g álcool polivinílico (PVA), 20 g alumina e 20 ml água e armazenados para secagem da mistura. Após a secagem, o cadinho foi levado ao forno para realização do processo de sinterização. No estudo, foram consideradas variáveis como a temperatura de sinterização (1000 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C e 1250 °C), assim como a quantidade de óxido de chumbo nas proporções 10%, 15%, 20%, 30%, 40% e 50% de PbO. A taxa de aquecimento utilizada em todos os ensaios foi de 1,8 °C/min, com permanência de 2 horas nas temperaturas testadas.

4.5. Produção dos compósitos piezoelétricos com conectividade 1-3

Os compósitos 1-3 foram fabricados empregando o método de disposição de colunas. Neste, as colunas cerâmicas foram organizadamente dispostas em uma forma impressa (conforme ilustrado na Figura 9) projetada para manter um espaçamento de 1 mm entre as estruturas. Em seguida, a pasta cimentícia, preparada de acordo com as instruções apresentadas nos itens 4.1 e 4.2, foi derramada na forma contendo as colunas de PZT. Após essa etapa, as formas foram colocadas em uma câmara úmida RH 95 ± 2% por um período de 24 horas. Os compósitos foram então desenformados e mantidos em cura úmida nas mesmas condições por um período total de 28 dias. Decorrida a cura, foram retirados os excessos de PZT das amostras, e essas foram lixadas e retificadas para obtenção de superfícies lisas e devidamente planas (Figura 10). As dimensões finais dos compósitos foram projetadas em 2,5 cm² e uma espessura de 2 mm.

Figura 9 - Forma de produção dos compósitos



Fonte: Próprio Autor

Figura 10 - Imagem do Compósito com as superfícies lixadas.



Fonte: Próprio Autor

5. Caracterização

5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – elétrons secundários

A estrutura morfológica das superfícies e fraturas das amostras foram avaliadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura EVO LS15 – Zeiss. As amostras foram dispostas em suportes de alumínio com o auxílio de uma fita condutiva de carbono e metalizados com ouro.

5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – elétrons retroespalhados

A superfície das amostras de pasta de cimento, pasta de cimento com polietileno glicol, dos compósitos foram analisados por meio de ensaios de microscopia eletrônica de varredura no modo retroespalhado.

As amostras foram impregnadas com resina epóxi de baixa viscosidade e alta resistência térmica (Avipol resinas). A impregnação ocorreu após o processo de interrupção da hidratação para as pastas de cimento e para as pastas com adição de polietileno glicol, e para os compósitos foi realizada após 28 dias de cura. Para a impregnação as amostras estavam com as superfícies planas.

A proporção de resina Epóxi e endurecedor na proporção de 100:18, foi preparada, colocando as devidas proporções em um béquer e misturando-as com um bastão de vidro durante 2 minutos. Logo em seguida, o béquer é levado para um dessecador e foi mantido em vácuo por 15 minutos. Com a amostra já colocada em formas de silicone verteu-se a mistura da resina na amostra e em então retornada ao dessecador para novamente ser submetido à vácuo por 40 minutos. Em seguida a amostra foi mantida em dessecador por 7 dias para a polimerização.

Posteriormente, as amostras foram submetidas a um processo de nivelamento da superfície com lixa d'água (grão 1220 da marca 3M) e polidas com o auxílio de pasta diamantada em diversas granulometrias. As granulometrias utilizadas foram de 3 a 6 μm , 1 a 2 μm e de 0 a 0,5 μm . Após o polimento a amostra foi levada para banho ultrassônico em isopropanol por 5 minutos, secas com flanela e armazenadas em dessecador por 2 dias para evaporação dos produtos químicos. Por fim as amostras foram então recobertas com carbono para a realização das medidas.

5.2. Difração de Raios X

Para as análises de difração de raios X (DRX) utilizou-se um difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com comprimento de onda $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ a uma taxa de $1^\circ/\text{min}$ na faixa angular de 5 a $80^\circ (2\theta)$, a 30 kV e 40 mA .

5.3. Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram conduzidas utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo SDTQ600 em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 100 ml/min na faixa de temperatura de $25 - 1000^\circ\text{C}$ e em uma taxa de aquecimento de 10°C/min . Foram utilizadas cerca de $10 \pm 1 \text{ mg}$ de amostras dispostas em cadinhos de alumina para a realização das medidas.

Foi realizado o cálculo da quantidade de portlandita ($\% \text{Ca(OH)}_2$) nas pastas de cimento a partir das curvas de TG na faixa de temperatura de aproximadamente $350\text{-}450^\circ\text{C}$, de acordo com a equação (4) [28].

$$\% \text{Ca(OH)}_2 = W_{\text{Ca(OH)}_2} \times \frac{MM_{\text{Ca(OH)}_2}}{MM_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4)$$

em que: $\% \text{Ca(OH)}_2$ é quantidade de portlandita, $W_{\text{Ca(OH)}_2}$ é a porcentagem de perda de massa relacionada à desidratação de Ca(OH)_2 , $MM_{\text{Ca(OH)}_2}$ e $MM_{\text{H}_2\text{O}}$ representam respectivamente a massa molecular de Ca(OH)_2 (74 g/mol) e da água (18 g/mol).

Também foi calculado o teor de carbonato de cálcio ($\% \text{CaCO}_3$) através da equação (5):

$$\% \text{CaCO}_3 = W_{\text{CaCO}_3} \times \frac{MM_{\text{CaCO}_3}}{MM_{\text{CO}_2}} \quad (5)$$

em que: $\% \text{CaCO}_3$ é a porcentagem de carbonato de cálcio, W_{CaCO_3} é a porcentagem de CO_2 liberado na decomposição do CaCO_3 , e MM_{CaCO_3} e MM_{CO_2} representam, respectivamente, a massa molecular de CaCO_3 (100 g/mol) e CO_2 (44 g/mol).

E por fim, foi calculado o teor de água combinada, ou seja, a porcentagem de água relativa aos produtos hidratados e que também é usado para avaliar o grau de reação de sistemas cimentícios [29]. O teor de água foi calculado através da equação (6):

$$\% \text{ água combinada} = W_T - W_{Ca(OH)_2} - W_{CaCO_3} \quad (6)$$

em que: W_T é a porcentagem de perda de massa total da amostra, $W_{Ca(OH)_2}$ é a porcentagem de água liberada na decomposição da portlandita e W_{CaCO_3} é a porcentagem de CO_2 que é liberada na decomposição do $CaCO_3$.

5.4. Espectroscopia de Impedância

A caracterização dielétrica das amostras foi realizada por meio de um analisador de impedância SI 1260 Solartron Impedance Analyzer com interface dielétrica 1296 Dielectric Interface.

5.4.1. Para as amostras de pasta de cimento e pasta de cimento com adições de polietileno glicol (PEG)

Para a realização das medidas, as amostras foram preparadas como descritos nos itens 4.1 e 4.2. Foi monitorado a impedância elétrica das amostras a partir dos 10 minutos de hidratação, sendo realizado: a cada 3 minutos durante as primeiras duas horas, a cada 10 minutos até completar 24 horas do início do processo de hidratação e a partir disso a cada 1 hora até se completarem 7 dias do início do processo de hidratação do cimento. Após tais períodos foram realizadas medidas aos 14 e aos 28 dias de cura. E nesses intervalos as amostras foram mantidas nas condições de umidade e temperaturas de $95 \pm 2\%$ e $26 \pm 0,2^\circ C$, respectivamente. As medidas de impedância foram realizadas em temperatura ambiente, na faixa de frequência de 10^0 a 10^6 Hz e tensão elétrica de 1V. Um gráfico de impedância real por impedância imaginária (gráfico de Nyquist) foi obtido e do gráfico foi retirado o ponto de resistência global (R_b), que consiste no valor da impedância real correspondente ao ponto onde a componente imaginária da impedância é mínima [30,31]. A condutividade efetiva (σ_{ef}) é calculada a partir da resistência global pela equação (7).

$$\sigma_{ef} = \frac{l}{R_b A} \quad (7)$$

em que: l é o espaçamento entre os eletrodos e A é a área da seção transversal.

Para essas amostras, o contato elétrico foi realizado através de placas de aço inoxidável, no tamanho de 50 mm x 50 mm x 1 mm, colocadas no molde antes da inserção das pastas de cimento como mostradas na Figura 11.

Figura 11 – Molde e eletrodos para a realização das medidas de Impedância Elétrica



Fonte: Próprio Autor

5.4.2. Para as amostras de colunas cerâmicas

Para as amostras de colunas cerâmicas, estas foram preparadas conforme descritos no item 4.4 e foram medidas a constante dielétrica (ϵ_r) utilizando um analisador de impedância SI 1260 Solartron Impedance Analyzer com interface dielétrica 1296 Dielectric Interface, sendo realizada na faixa de frequência de 10^0 a 10^6 Hz à temperatura ambiente e a tensão aplicada foi de 1V. Para a realização da medida, as amostras foram metalizadas utilizando tinta prata MH CONDUX - MY203.

5.4.3. Para os compósitos de cimento e colunas cerâmicas

Para os compósitos piezoelétricos, estes foram preparadas conforme descritos no item 4.5 e foram medidas a constante dielétrica (ϵ_r) utilizando um analisador de impedância SI 1260 Solartron Impedance Analyzer com interface dielétrica 1296 Dielectric Interface, sendo realizada na faixa de frequência de 10^0 a 10^6 Hz à temperatura ambiente e a tensão aplicada foi de 1V. Para a realização da medida, as amostras foram metalizadas utilizando tinta prata MH CONDUX - MY203.

5.5. Ensaaios Mecânicos

Os ensaios de resistência à compressão axial foram realizados para as amostras de pasta de cimento e pastas de cimento com PEG. O ensaio foi realizado utilizando uma prensa universal da Emic, modelo PC 200 com o limite de carregamento 2000 kN, seguindo a norma NBR 13279. Os corpos de prova foram moldados em dimensões de 40 mm x 40 mm x 160 mm e os ensaios foram realizados quando nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.

5.6. Análise Estatística

Para a análise estatística foi utilizado o software Sisvar versão 5.8. Esse programa pode realizar análises de variância, planos experimentais, estatísticas descritivas, teste de normalidade, regressão linear simples e múltipla, além de outras análises [32].

Os dados apresentados neste estudo foram expressos em termos da média $\pm$ desvio padrão (DP). Aplicou-se quando adequado a análise de variância (ANOVA) seguida de teste de Tukey com nível de significância de 95%.

5.7. Determinação do Campo elétrico de ruptura.

Para os compósitos foi determinado o campo elétrico máximo suportado por eles. Assim, as amostras foram colocadas em banho de silicone a uma temperatura de 120 °C, aplicou-se o campo elétrico aos poucos e foi elevando o campo elétrico até a ruptura da amostra. Foi anotado o campo elétrico em que cada amostra sofreu ruptura. Depois de realizado esse procedimento em todas as amostras, verificou-se qual o valor máximo para o campo elétrico em comum para todos os compósitos, de forma que todos os compósitos poderiam suportar tal campo sem sofrer a ruptura, sendo utilizado esse campo elétrico para a polarização dos compósitos.

5.8. Polarização e coeficiente Piezoelétrico

Para a obtenção do coeficiente piezoelétrico, as amostras contendo colunas cerâmicas foram polarizadas com um campo elétrico de 2MV/m. A polarização dos compósitos foi realizada em um campo elétrico de 1MV/m. Para tal, empregou-se uma fonte de alta tensão Trek Model 610C. As polarizações foram conduzidas em uma temperatura de 120 °C por 1h em óleo de silicone para as amostras com 28 dias de cura. O coeficiente piezoelétrico (d_{33}) foi medido empregando um equipamento Piezo Tester modelo 8000 da American Piezo ceramics

(APC). As medidas foram realizadas em 15 pontos diferentes para cada face da amostra em um total de 3 amostras para cada composição.

5.8.1. Tratamento térmico

O processo de polarização e as propriedades elétricas das amostras foram avaliados em relação ao teor de água no sistema. Após o término do processo de cura em 28 dias, as amostras foram submetidas a processos de tratamento térmico em estufa a uma temperatura de 60 °C por períodos de 12, 24, 36 e 48 horas. A condutividade elétrica foi avaliada em cada período. Para os compósitos cimento/PZT também foram avaliados o coeficiente piezoelétrico (d_{33}). Três amostras de cada composição foram utilizadas para cada tratamento térmico realizado.

5.8.2. Estudo de envelhecimento

O coeficiente piezoelétrico das amostras polarizadas foi acompanhado por um período de 1 ano. As medições ocorreram semanalmente até se completar 63 dias (7 semanas) e após 1 ano. O procedimento de medida seguiu o padrão adotado no item 5.8. Nos intervalos entre as aferições, as amostras foram armazenadas em câmara úmida na temperatura de 25 °C, em duas condições distintas de umidade, simulando condições de ambiente: sendo uma em umidade alta $95\pm 2\%$ e uma em umidade baixa $45\pm 2\%$. Três amostras de cada composição foram utilizadas para cada uma das condições de armazenamento descritas.

5.9. Densidade e Porosidade

O ensaio de densidade aparente foi determinado pelo método de Arquimedes. Nas medidas, foi utilizada uma balança analítica modelo AUY220 da Shimadzu com o auxílio do kit densidade. A porosidade das amostras foi calculada através da razão entre a densidade aparente e a densidade teórica [33].

5.10. Ressonância

As propriedades dielétricas dos compósitos foram medidas usando um analisador de impedância SI 1260 Solartron Impedance Analyzer com interface dielétrica 1296 Dielectric Interface, sendo realizada na faixa de frequência de 10^0 a 10^6 Hz à temperatura ambiente e a tensão aplicada foi de 100 μ V.

As medidas de ressonância foram realizadas no *thickness mode*, assim as amostras foram preparadas de acordo com o item 4.5, possuindo a seguinte geometria 25 mm x 25mm x 2 mm. A constante dielétrica (ϵ_r) e a capacitância (C) foram medidas em 1Khz, que foram utilizadas nos cálculos a seguir.

5.10.1. Cálculos do coeficiente de acoplamento mecânico (K_t) e do Fator de qualidade mecânico (Q_m)

O coeficiente de acoplamento mecânico de espessura (K_t) foi calculado a partir da equação 8:

$$K_t^2 = \frac{\pi f_m}{2 f_n} \operatorname{tg} \left(\frac{\pi f_n - f_m}{f_n} \right) \quad (8)$$

Em que:

f_m é a frequência de ressonância na qual a magnitude da impedância atinge a impedância elétrica mínima;

f_n é a frequência de ressonância na qual magnitude da impedância atinge a impedância elétrica máxima.

O fator de qualidade mecânica (Q_m) foi calculado a partir da equação:

$$Q_m = \frac{\pi f_m R C}{2} \left(\frac{f_n^2 - f_m^2}{f_n^2} \right) \quad (9)$$

Em que:

R é a magnitude da impedância elétrica em f_m ;

C é a capacitância medida em 1 Khz

5.10.2. Impedância Acústica (Z)

A impedância acústica foi obtida por meio da equação (10)

$$Z = \rho C_c = 2\rho N_t \quad (10)$$

$$N_t = f_n t$$

Em que:

C_c é a velocidade da onda longitudinal no compósito;

P é a densidade do compósito;

N_t é a constante de frequência;

f_n é a frequência de ressonância em que a magnitude da impedância atinge a impedância elétrica máxima e;

t é a espessura do compósito.

5.10.3. Fator de tensão piezoelétrico (g_{33})

O fator de tensão piezoelétrico foi obtido por meio da equação 11:

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (11)$$

Em que:

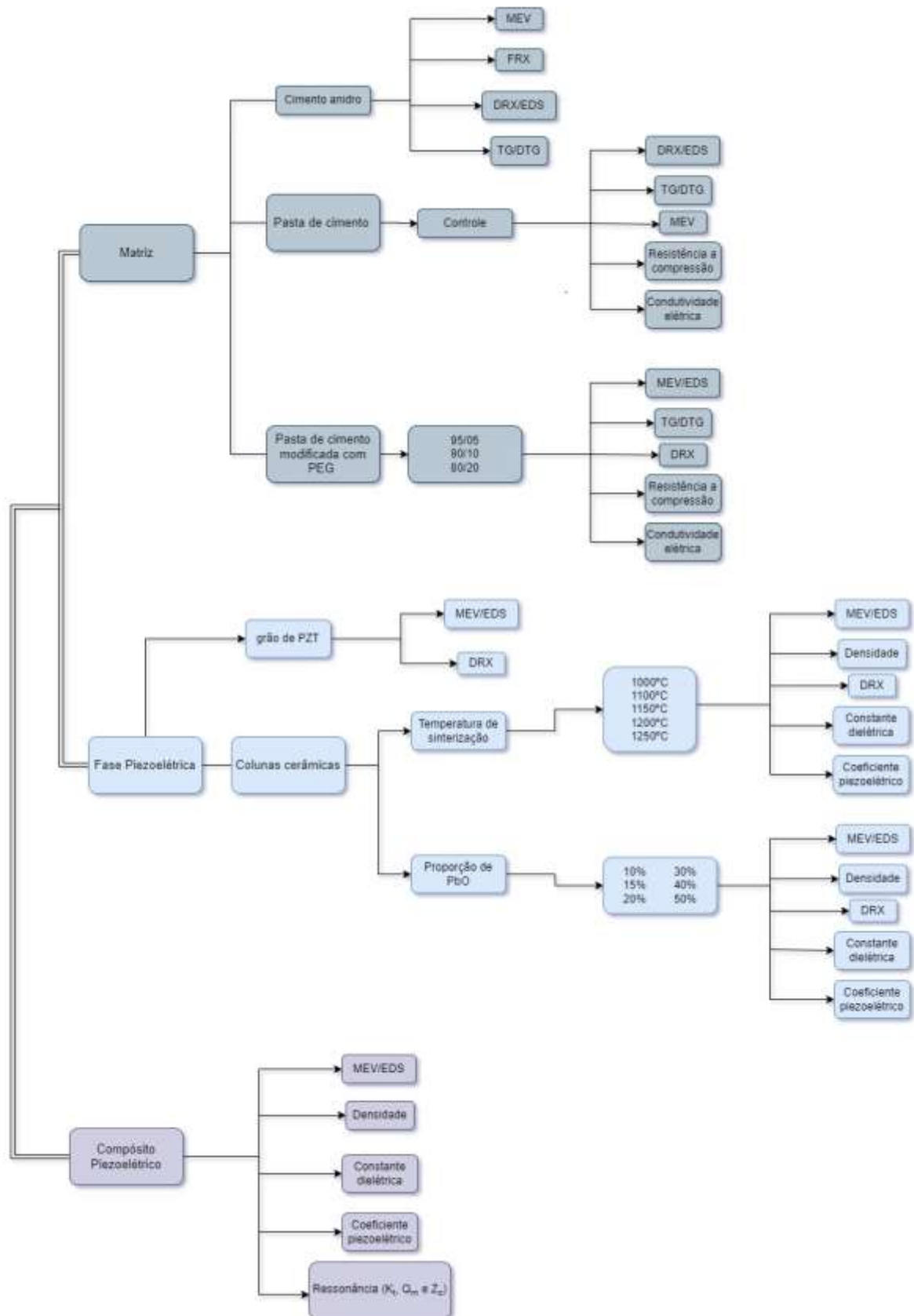
d_{33} é o coeficiente piezoelétrico

ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m)

ϵ_r é a constante dielétrica relativa.

A Figura 12 é ilustra um fluxograma geral contendo as etapas de produção e caracterização das amostras.

Figura 12 - Fluxograma contendo as amostras e análises realizadas



Fonte: Próprio Autor

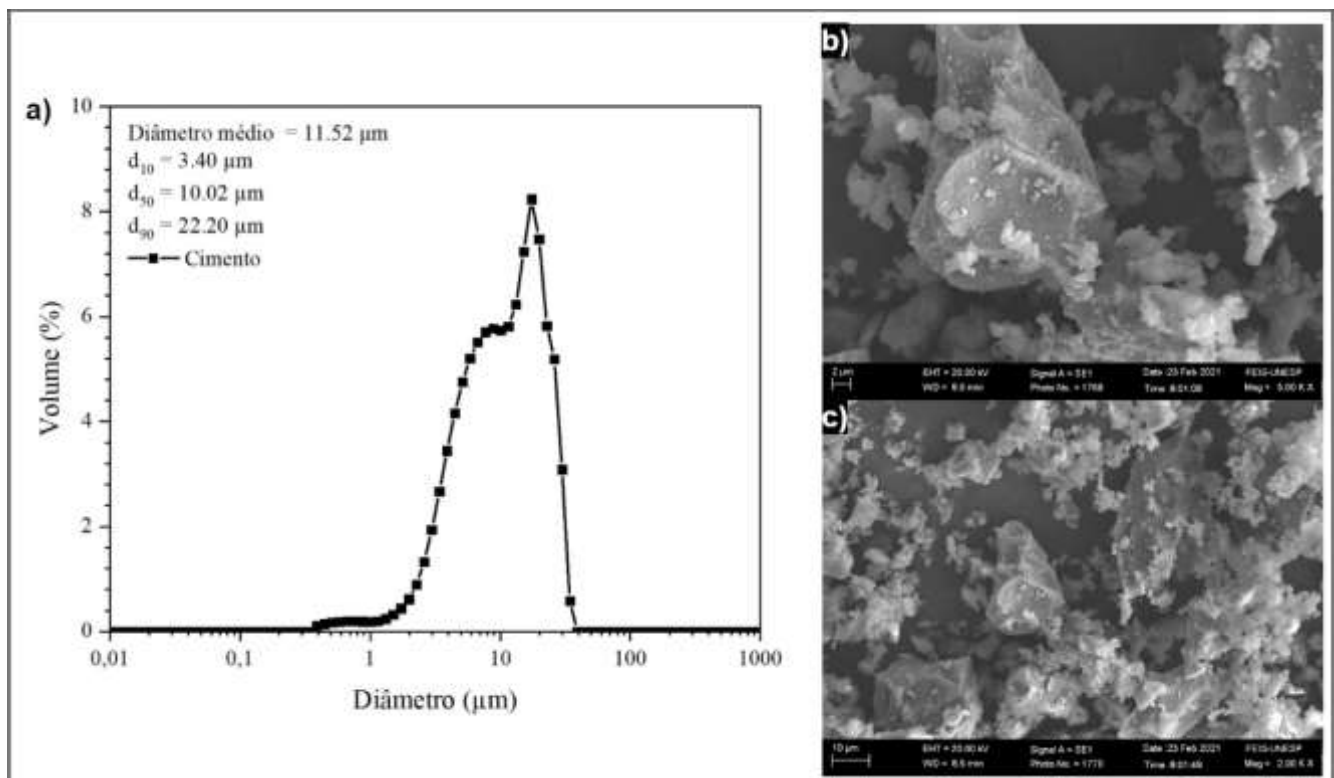
6. Resultados

6.1. Matriz cimentícia

6.1.1. Cimento anidro

O cimento utilizado para produção das pastas foi o cimento Portland brasileiro tipo CPV-ARI (cimento tipo III na Norma ASTM C 150 [34]). A utilização deste tipo de cimento se deveu, principalmente, a sua alta resistência, bem como ao fato de não conter adições pozolânicas ou outras adições que poderiam influenciar nos resultados de hidratação do material. Altas resistências da matriz permitem uma maior transferência mecânica ou melhor propagação de ondas, resultando em um melhor sinal piezoelétrico dos compósitos. A Figura 13 ilustra as micrografias obtidas do pó anidro. Pôde-se notar o formato irregular e angular dos grãos, com ampla distribuição dos tamanhos. Medidas de granulometria a laser (Figura 13 - a) indicam uma distribuição média de tamanho de 11,52 μm .

Figura 13 - (a) Distribuição granulométrica do cimento anidro, (b) e (c) Micrografias do Cimento Portland CP V anidro.

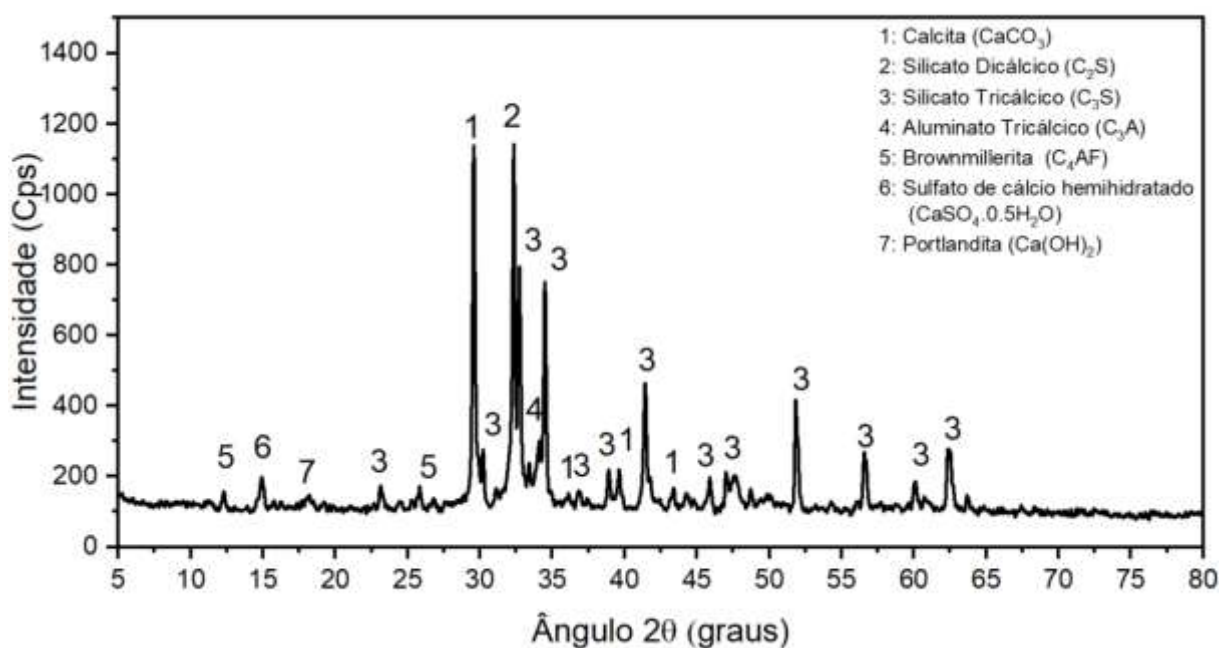


Fonte: Próprio Autor

Nas Figura 15 é ilustrado o difratograma de raios X e a curva de perda de massa para o cimento Portland CPV Ari anidro. No difratograma é possível verificar os padrões de difração característicos das fases silicato dicálcico - C_2S (PDF #6-476) em $2\theta = 32,30^\circ$, silicato tricálcico - C_3S (PDF Card #42-551) em $2\theta = 32,60^\circ$; $34,38^\circ$; $41,3^\circ$; $51,76^\circ$ e $62,44^\circ$. Além disso, foram detectados a presença da fase calcita - $CaCO_3$ (PDF #24-27) em $2\theta = 29,46^\circ$; $36,08^\circ$; $39,44^\circ$; $43,28^\circ$, assim como a presença da fase brownmillerita - C_4AF (PDF #71-667). O sulfato de cálcio hemihidratado - $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ (PDF # 33-310) foi detectado pelos padrões de difração em $2\theta = 14,46^\circ$ e $25,70^\circ$, bem como a presença de portlandita $Ca(OH)_2$ (PDF #1-1079) em $18,12^\circ$. A presença da portlandita pode ser atribuída à absorção de umidade do ar [35].

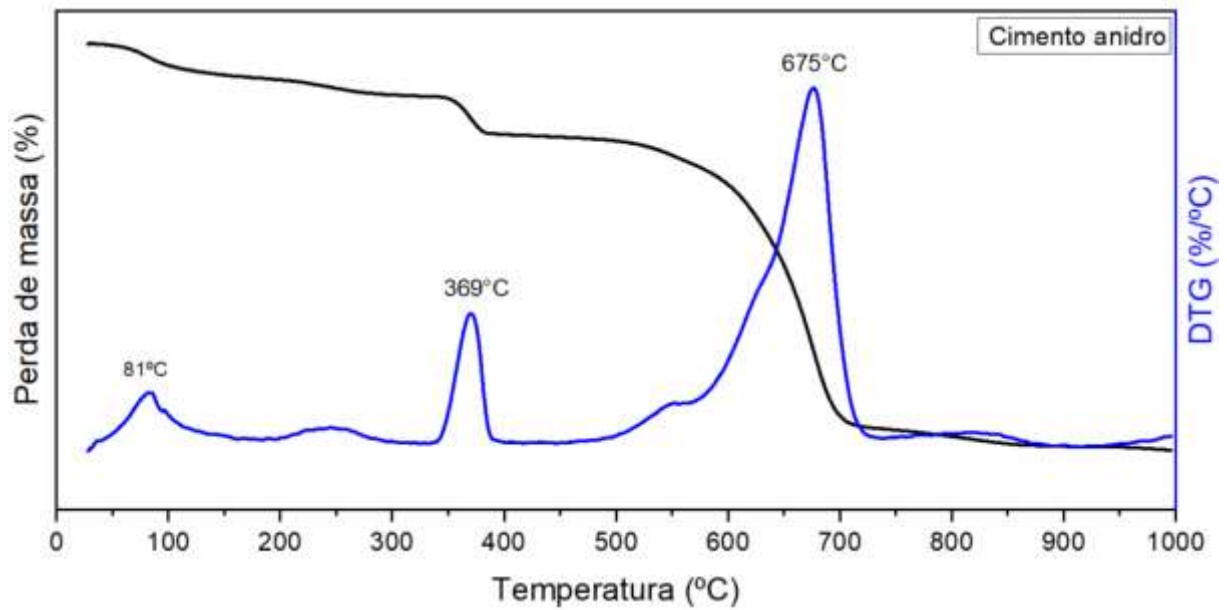
As medidas de TG (Figura 15) ilustram um termograma típico de degradação do cimento Portland anidro CPV, com uma perda total de massa de 6,04%, apresentando 3 estágios de degradação. O primeiro estágio, situado entre 50 e 307 °C, com uma perda de massa de 0,75% foi relacionado a decomposição do sulfato de cálcio, que é adicionado ao cimento Portland para controlar a pega. O segundo estágio, situado entre 351 e 392 °C, com uma perda de massa de 0,54% correspondeu à desidratação do $Ca(OH)_2$, corroborando com o padrão encontrado no difratograma [28]. E por fim, o terceiro estágio de degradação, situado entre 500 e 709 °C, foi atribuído a decomposição dos carbonatos, apresentando uma perda de massa de 4,2% [28].

Figura 14 - Difratograma do Cimento Portland CP V anidro.



Fonte: Próprio Autor

Figura 15 - TG e DTG do Cimento Portland CP V anidro.



Fonte: Próprio Autor

A Tabela 4 apresenta a composição química dos óxidos presentes no cimento obtidos a partir de medidas de fluorescência de raios X. Por meio da equação de Bogue, considerando as medidas de FRX e TG foram realizadas as respectivas estimativas das principais fases do clínquer [34]:

- Silicato tricálcico (C_3S) = $(4.071 \times \% \text{ CaO}) - (7.600 \times \% \text{ SiO}_2) - (6.718 \times \% \text{ Al}_2\text{O}_3) - (1.430 \times \% \text{ Fe}_2\text{O}_3) - (2.852 \times \% \text{ SO}_3)$ (12)
- Silicato dicálcico (C_2S) = $(2.867 \times \% \text{ SiO}_2) - (0.7544 \times \% \text{ C}_3\text{S})$ (13)
- Aluminato tricálcico (C_3A) = $(2.650 \times \% \text{ Al}_2\text{O}_3) - (1.692 \times \% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$ (14)
- Ferroaluminato Tetracálcico (C_4AF) = $3.043 \times \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (15)

Além disso, o conteúdo de cada uma dessas fases do clínquer deve ser ajustado para levar em conta o uso de calcário ou adições de processamento inorgânico na forma como apresentado na equação 16:

$$X_f = X_b \left(\frac{100-L}{100} \right) \quad (16)$$

Em que:

X_b = percentual de massa de C_3S , C_2S , C_3A , ou C_4AF no cimento

L = percentual de massa de calcário.

Tabela 4 - Composição Química do Cimento Portland (CPV) (% , em massa)

Óxidos	Massa (%)
CaO	62.77
SiO ₂	19.9
Al ₂ O ₃	4.40
Fe ₂ O ₃	4.59
MgO	1.15
Na ₂ O	0.10
K ₂ O	0.96
SO ₃	1.63
Outros	0.19
LOI	4.31
C ₃ S	57.47
C ₂ S	8.26
C ₃ A	3.52
C ₄ AF	12.63
Carbonato de Cálcio (%)	9.54

Fonte: Próprio Autor

6.1.2. Análise dos processos de hidratação em escala temporal e das principais fases constituídas - Pasta de cimento

A pasta de cimento Portland é um material compósito, constituído por inúmeras fases que se originam a partir do processo de hidratação, assim como grãos não totalmente hidratados. Além disso, a partir da precipitação das fases e constituição da microestrutura, um complexo sistema de poros, com uma ampla distribuição de tamanhos é constituído [36]. Os poros são preenchidos por um fluido rico em íons e as fases constituídas ilustram propriedades elétricas e dielétricas contrastantes, assim como ilustrado na Tabela 5. Fases como a portlandita e monossulfatos, apresentarem períodos distintos de nucleação ou transformação, bem como uma reduzida condutividade elétrica. Por sua vez, estrutura lamelar do C-S-H com a presença de água intersticial resulta em constantes dielétricas relativas em torno de 1250% maiores que a dos fluidos de poros (**Tabela 5**), enquanto a estrutura capilar de poros pode contribuir com constantes dielétricas em torno de 10 vezes as observadas para o C-S-H [36,37]. A análise do comportamento de hidratação dessas pastas, bem como a identificação e quantificação das fases e o entendimento da microestrutura porosa, são de extrema importância para o desenvolvimento e aplicação de sensores e sistemas de geração de energia baseados em cerâmicas embebidas. Esses fatores exercem uma influência direta nos períodos de polarização, no campo elétrico de polarização e na própria resposta dos sensores em relação à sua impedância acústica.

Tabela 5 -Propriedades elétricas de algumas fases individualizadas do cimento.

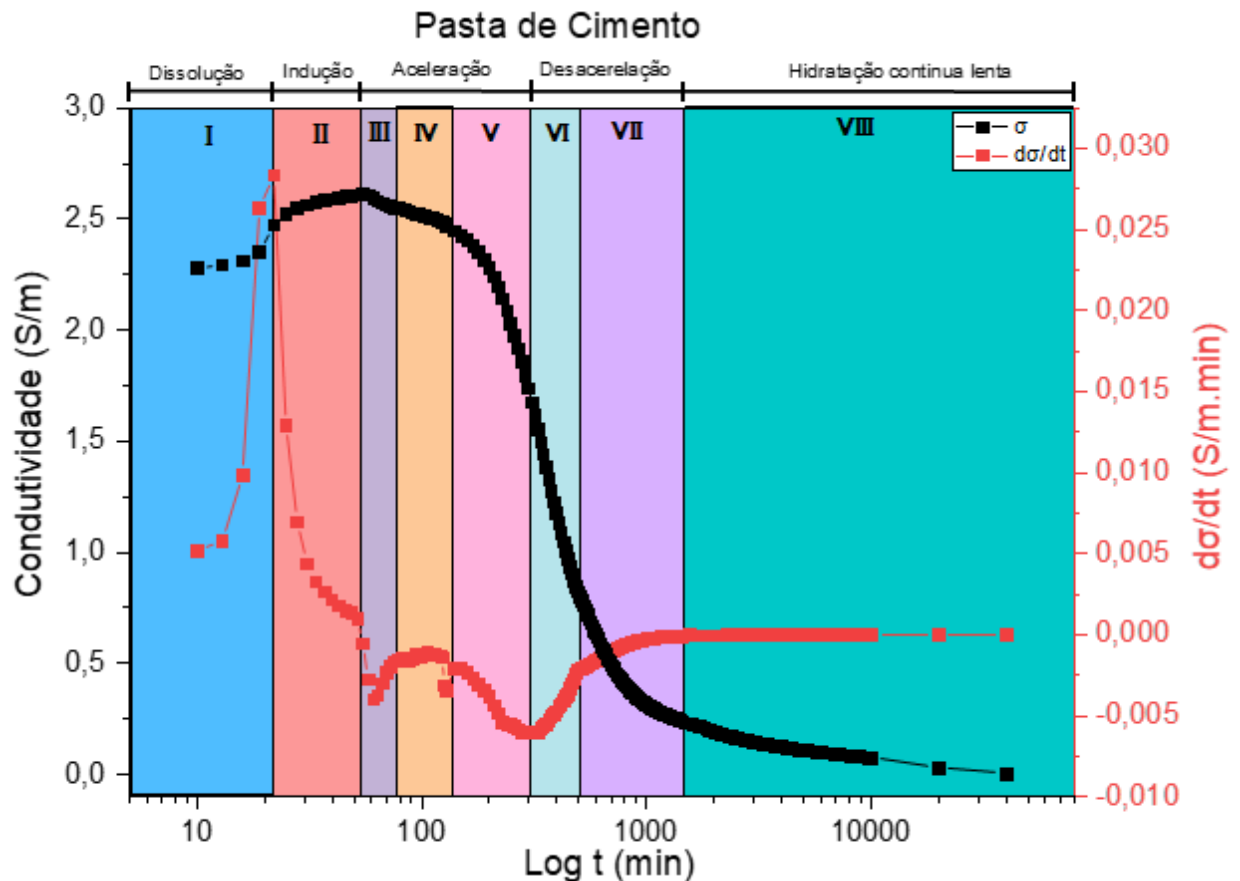
Fase	σ (S/m)	ϵ_r	Referência
Fluido de poros	~ 1	80	[36]
Dupla camada elétrica	0,01	17,4	[38]
C-S-H		1000	[36,37]
C ₃ S	$\sim 10^{-8}$	1	[36]
CH	$\sim 10^{-8}$	1	[36]

Fonte: Próprio Autor

O comportamento de hidratação das pastas de cimento Portland foi acompanhado por meio de medidas elétricas de impedância e analisadas por meio do formalismo da condutividade elétrica efetiva (σ). A Figura 16 apresenta a curva de condutividade elétrica para a pasta de cimento acompanhada ao longo de 7 dias de cura e para 28 dias, assim como também a sua

derivada ($d\sigma/dt$). A partir das inflexões da curva $d\sigma/dt$ a curva elétrica de hidratação foi subdividida em oito regiões que compõem o processo geral de hidratação do cimento.

Figura 16 - Condutividade e derivada da condutividade para a pasta de cimento até 28 dias de cura



Fonte: Próprio Autor

Região I – 0 a 22 minutos

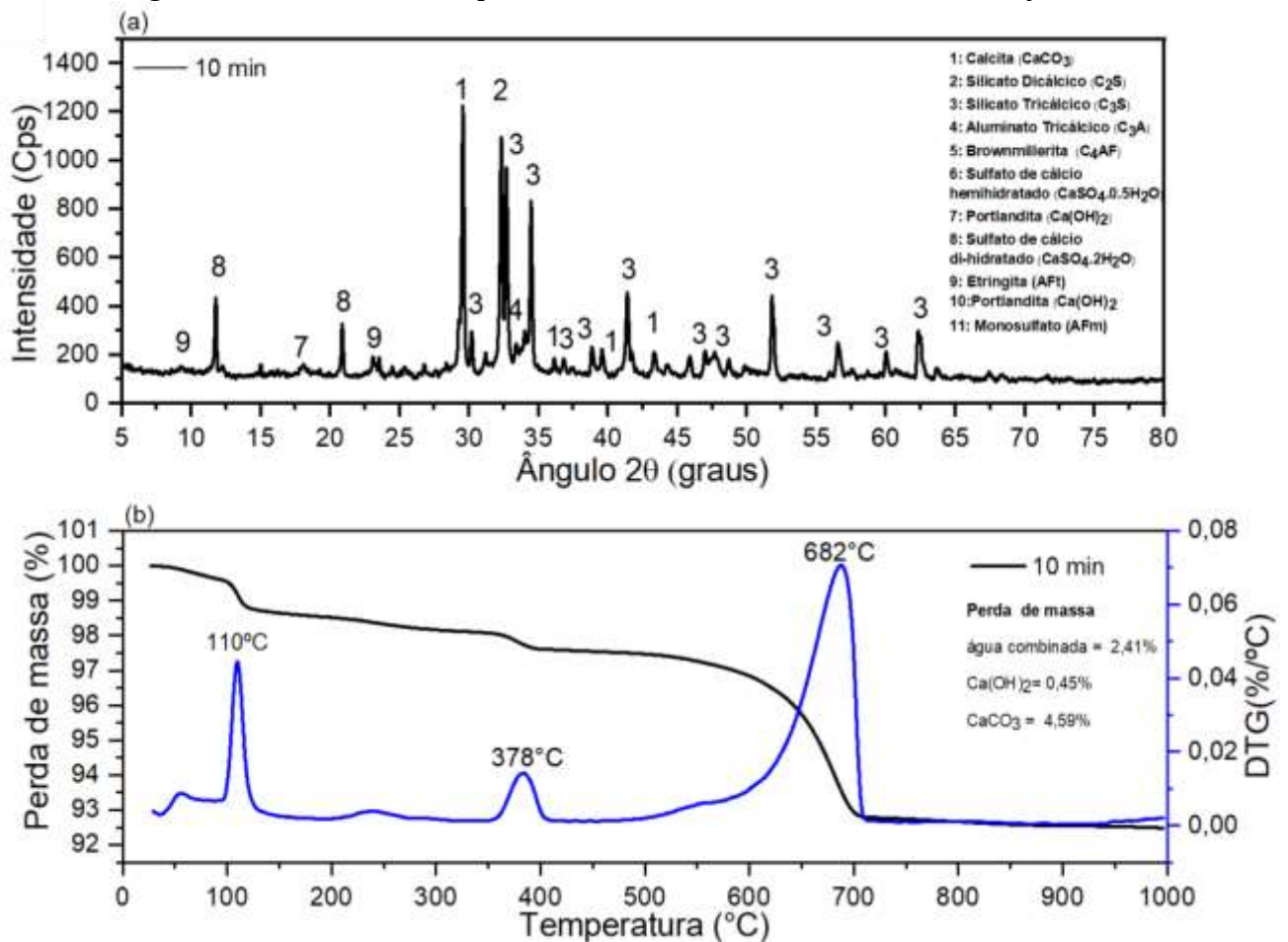
A região I é demarcada pelo início do processo de hidratação do cimento. A partir da mistura dos grãos de cimento com a água, inicia-se o processo de dissolução dos compostos do clínquer (C_2S , C_3S , C_3A e C_4AF) e sulfato de cálcio [39]. Nesse processo, uma grande quantidade de íons (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , OH^- e SO_4^{2-}) são liberados rapidamente da superfície dos grãos de cimento para a solução [40]. Devido a isso, nessa região é constatado um aumento acentuado de σ [35,41,42] no qual a concentração e a mobilidade destes íons ditam a taxa de aumento da grandeza [30,41,42].

Por meio de medidas de difração de raios X (Figura 17 (a)) aos 10 minutos de hidratação pôde-se identificar a formação de fases hidratadas como a etringita em $2\theta = 9,12^\circ$ e $22,98^\circ$,

assim como a presença das fases anidras, como o silicato dicálcico (C_2S) em $32,2^\circ$, o silicato tricálcio (C_3S) em $32,6^\circ$ e $34,3^\circ$ e o aluminato tricálcico (C_3A) em $33,2^\circ$. Por meio das medidas de termogravimetria - Figura 17 (b), foi possível verificar a evaporação de água ligada, constatada por meio do estágio de perda de massa situado entre $60 - 110^\circ C$, podendo ser relacionado com a presença de fases AFt, assim como do silicato de cálcio hidratado C-S-H [29]. Pôde-se verificar em concomitante, a presença de um segundo estágio de degradação entre $500 - 713^\circ C$, com uma perda de massa de 1,44%, atribuído ao hidróxido de cálcio que possivelmente se formou devido à hidratação do CaO ou C_3S .

Os valores de $\frac{d\sigma}{dt}$, ilustraram valores positivos para região, de maneira que a curva $\frac{d\sigma}{dt}$ demonstrou um comportamento crescente. Tais fatores conjuntos, indicam que a taxa de dissolução em tal estágio é maior que a taxa de formação das fases hidratadas do cimento, constatadas por DRX e TG. No entanto, a diferença entre essas taxas tende a diminuir com o tempo, resultando numa redução de inclinação da curva $(\frac{d\sigma}{dt})$ (região II).

Figura 17 - DRX e DTG da pasta de cimento aos 10 minutos de hidratação.

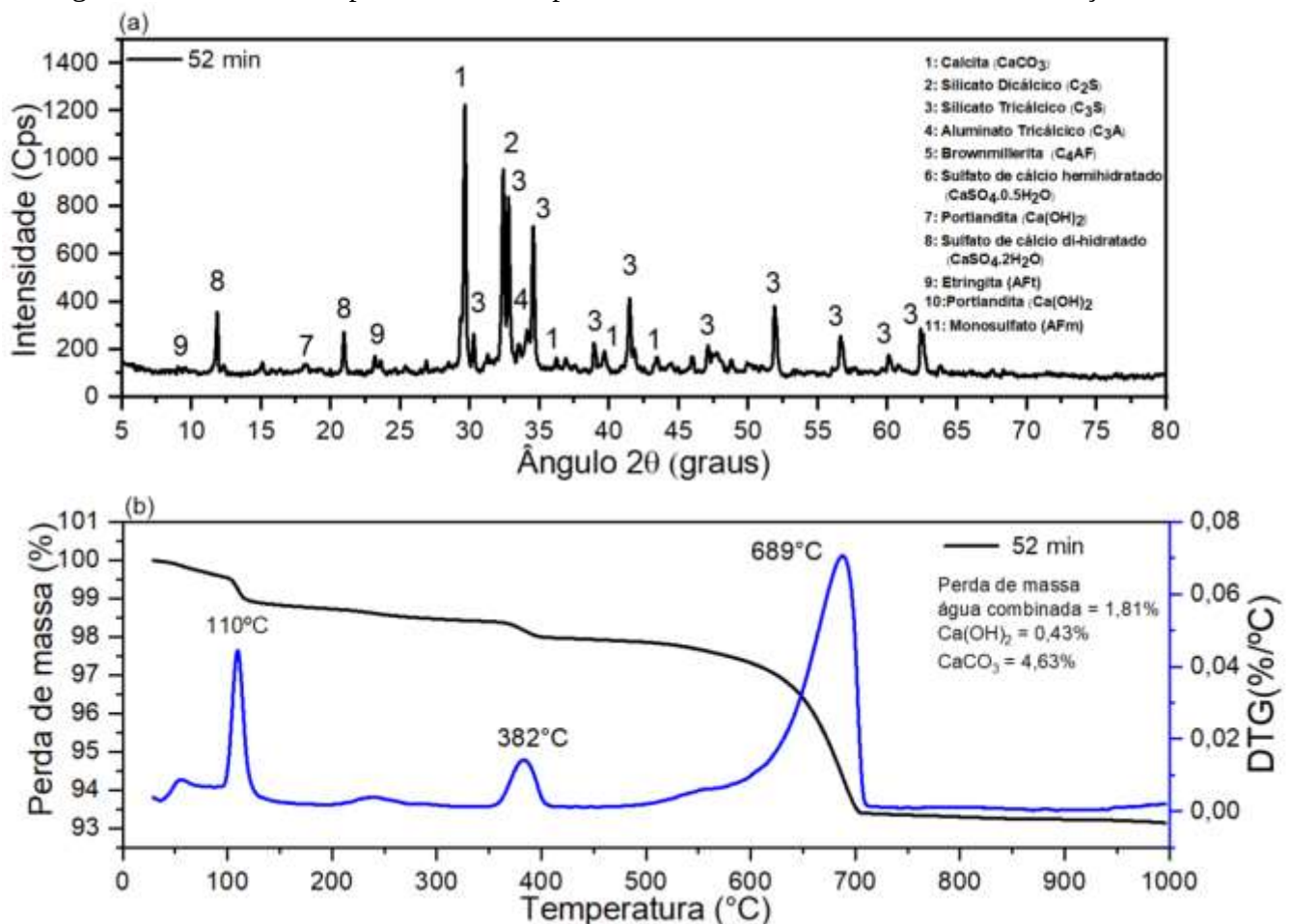


Fonte: Próprio Autor

Região II – 22 a 52 minutos

A região II foi caracterizada pelo aumento da condutividade da pasta de cimento com o tempo de hidratação. No entanto, observou-se que $d\sigma/dt$, embora positivo, ilustrou valores “menos positivos” com o tempo, resultando em uma curva $d\sigma/dt$ decrescente. A redução da taxa de aumento da condutividade está relacionada a redução da taxa de dissolução no período analisado [43]. Ao término da região II, em 52 min, a condutividade atingiu seu valor máximo (2,61 S/m). Medidas de difração de raios X e termogravimetria realizadas representativamente em 52 minutos para a região não demonstraram alteração significativa das fases presentes, assim como de suas quantidades (Figura 18). Comportamento semelhante foi observado por Bortolletto et al (2023) que discute a atribuição da região II ao período de indução do cimento. Embora seja estabelecido por meio de curvas calorimétricas que o período indução seja caracterizado pela interrupção ou redução ao mínimo dos processos de hidratação, sabe-se que a concentração de íons de cálcio tende a aumentar continuamente no sistema para o período [35]. Tal comportamento resulta no máximo global da curva de condutividade, caracterizado pela saturação dos íons de cálcio [44].

Figura 18 -DRX e DTG para amostra de pasta de cimento aos 52 minutos de hidratação



Fonte: Próprio Autor

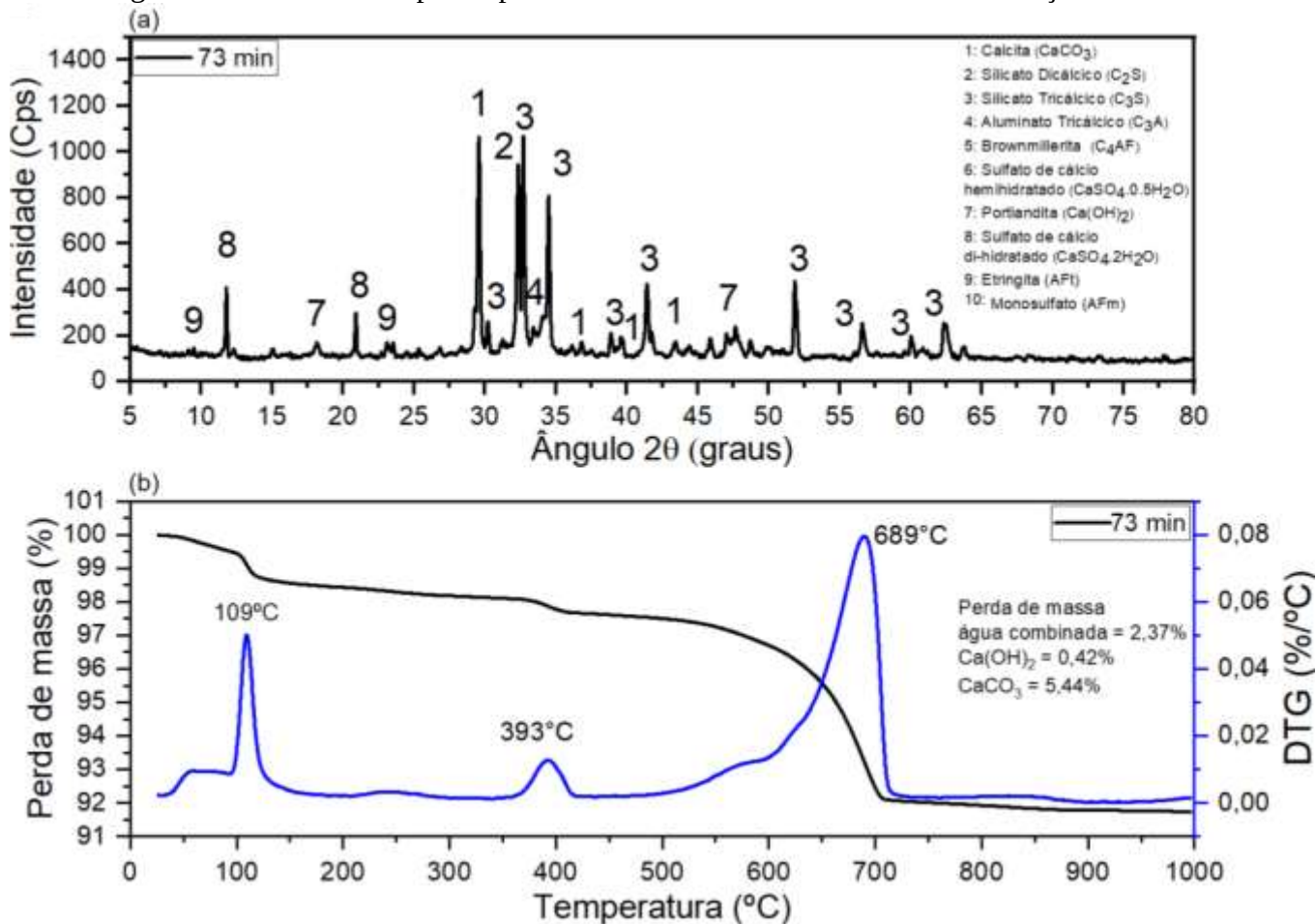
Região III – 52 a 79 minutos

A região III é uma região de curta duração, possuindo a característica de uma pequena redução dos valores da condutividade (início: 2,60 para término 2,54 S/m). Nesse período, temos a prevalência de formação dos produtos hidratados em comparação ao processo de dissolução. No entanto, o processo de dissolução continua ocorrendo, sendo corroborado pela redução da intensidade dos picos no difratograma, apresentado na Figura 19 (a) em 32,2° correspondente a fase C_2S , em 32,6° e 34,4° pela fase C_3S e em 33,3° pela fase C_3A .

Na curva da derivada da condutividade ($\frac{d\sigma}{dt}$) é possível verificar um mínimo acentuado em 61 minutos indicando uma precipitação de produtos hidratados devido a uma rápida redução dos íons em solução.

Suryanto et al (2018), evidenciaram que nessa região ocorre a precipitação da fase portlandita [44]. Porém não conseguimos visualizar diferenças significativas com relação a portlandita no difratograma (Figura 19-a) e nem no termograma (Figura 19-b) com relação a região anterior.

Figura 19 - DRX e DTG para a pasta de cimento com 73 minutos de hidratação



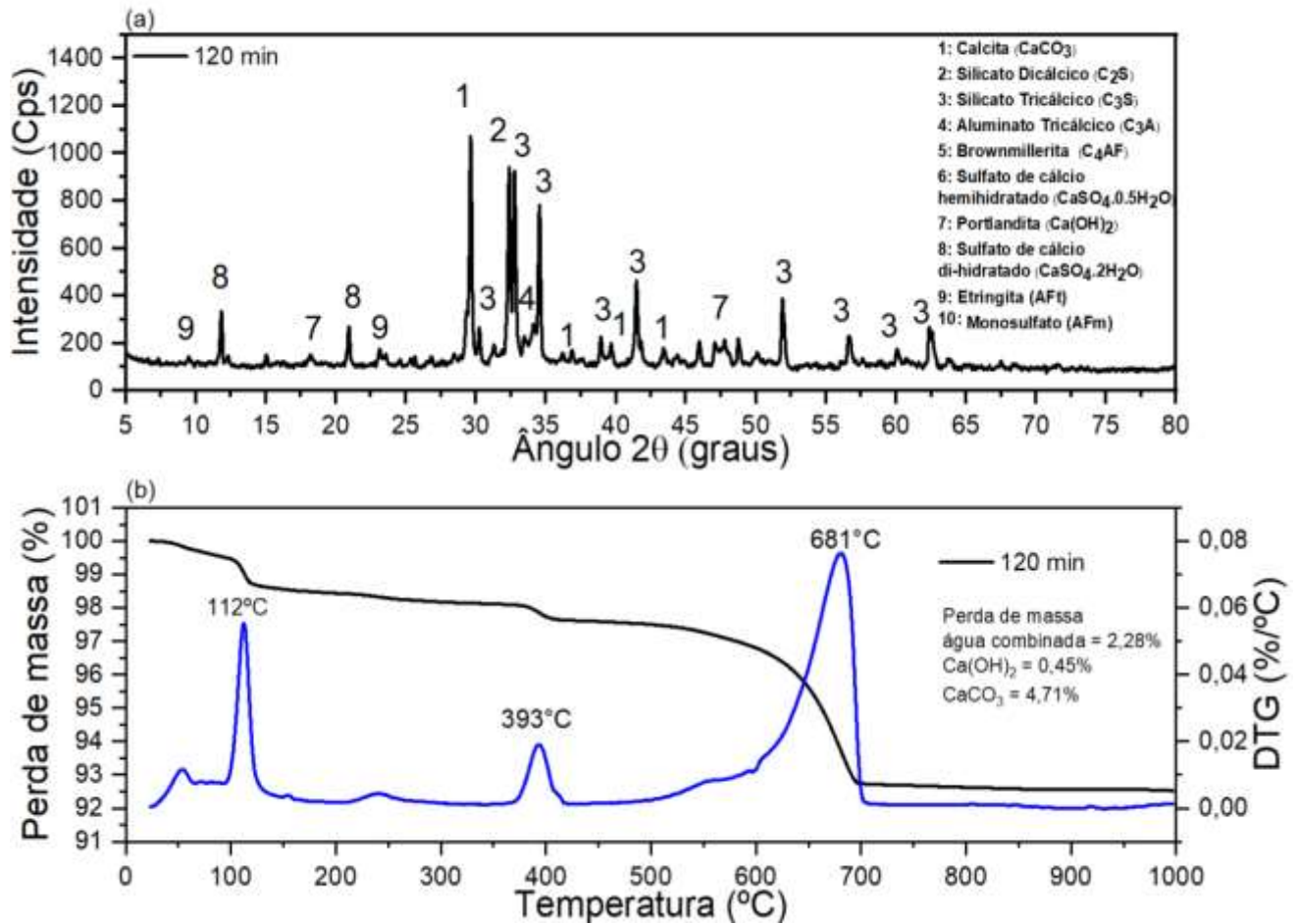
Fonte: Próprio Autor

Região IV – 79 a 140 minutos

A região IV é caracterizada pela diminuição lenta da condutividade, variando entre 2,54 para 2,44 S/m. Medidas de difratometria de raios X indicam como alteração principal no período, um leve aumento na intensidade do padrão em $47,05^\circ$ (Figura 20), referente a portlandita, apontando para uma maior organização do cristal. Tal fato, é corroborado pelas medidas de termogravimetria, que ilustraram um início de uma tendência de aumento na fração de portlandita quando comparado aos estágios anteriores, corroborando com a ideia de nucleação e início de crescimento da fase a partir do estágio III. Dessa maneira, a redução gradativa da condutividade está relacionada a formação e crescimento dos produtos hidratados tais como o C-S-H, fases AFt e portlandita, como constatados na medida de TG. A formação e o crescimento destes produtos resultam na diminuição de íons na solução, gerando caminhos descontínuos e tortuosos a partir da microestrutura em constituição, contribuindo para a redução da condutividade. Além disso, os valores $d\sigma/dt$ apresentam valor negativo, indicando uma predominância nos processos de constituição de fases e consequente consumo iônico em relação a dissolução contínua dos grãos de cimento.

A formação de produtos hidratados, indicada pelas medidas de DRX e TG (Figura 20), que claramente diferem das etapas anteriores caracterizadas pelo aumento da água ligada ou combinada e pelo desenvolvimento de fases como a portlandita, indicam que a Região IV representa o início do período de aceleração. Nesta fase, a pasta de cimento mantém-se em um estado semifluido. Durante esse período, as reações de dissolução são retomadas, resultando na formação das fases hidratadas e sua subsequente precipitação, iniciando o processo de formação da microestrutura porosa. Isso ocorre devido à desestabilização parcial do sistema coloidal e ao crescimento das fases hidratadas, explicando a distinta característica elétrica nessa região e a tendência de platô observada na curva $d\sigma/dt$ para esse período.

Figura 20 - DRX e DTG para a pasta de cimento com 120 minutos de hidratação



Fonte: Próprio Autor

Região V – 140 a 310 minutos

A região V é caracterizada por uma acentuada redução na condutividade variando entre 2,44 S/m e 1,67 S/m. Os valores de $\frac{d\sigma}{dt}$ foram negativos para o período, e a curva $\frac{d\sigma}{dt}$ apresentou um mínimo em 310 minutos.

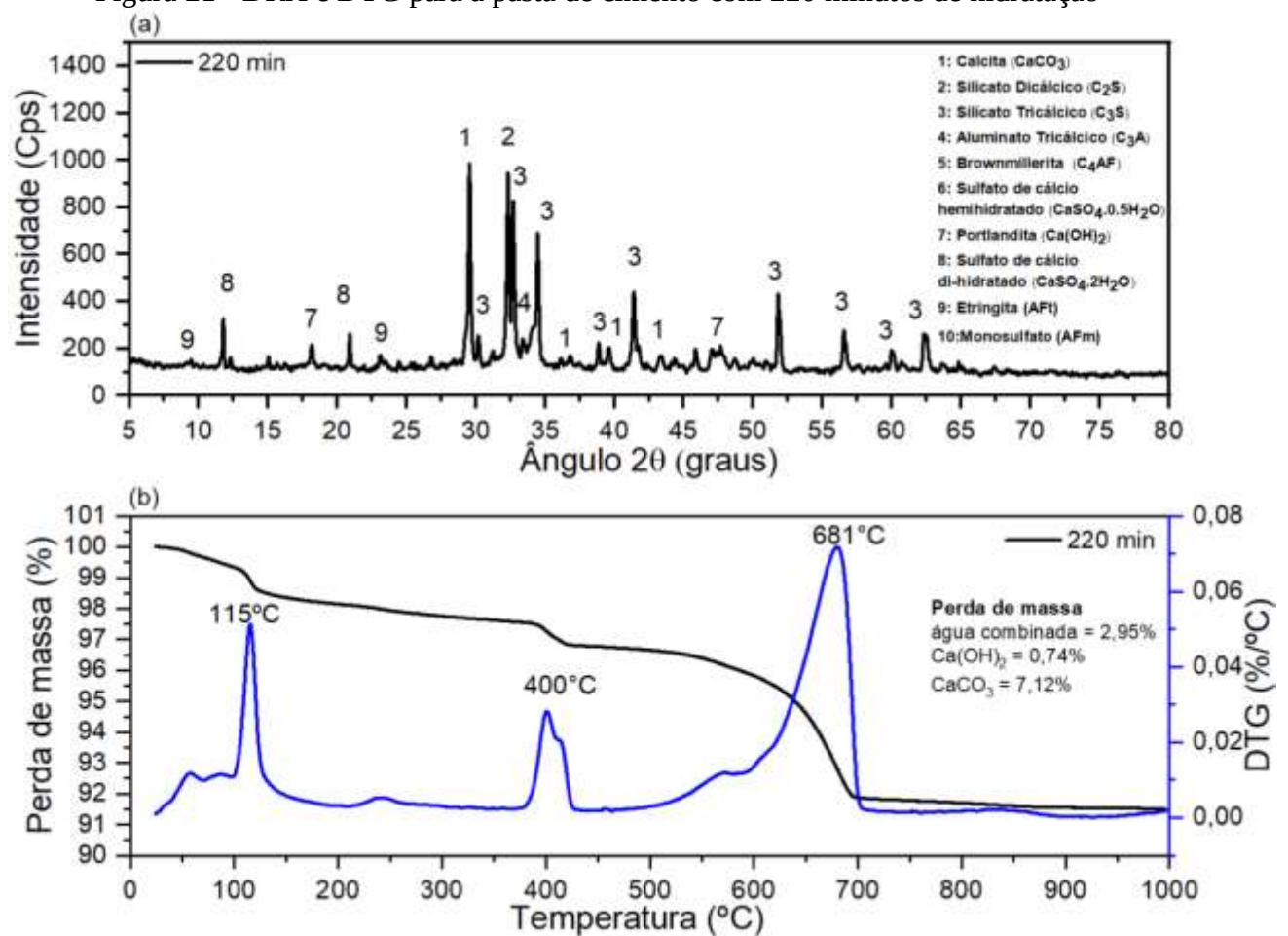
Foram evidenciados pelo difratograma de raios X (Figura 21 (a)), um aumento na intensidade do pico em 18,09°, correspondente a portlandita, indicando um crescimento e uma maior organização dessa estrutura cristalina, sendo corroborado pelo termograma (Figura 21 - b) através do aumento da fração da fase portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e da água ligada no sistema. Pode-se observar de mesma maneira no difratograma (Figura 21 - a), a diminuição da intensidade dos picos em 11,82° e 20,94°, referentes ao sulfato de cálcio. Tal constatação indica o possível início da deplexão do sulfato de cálcio presente na mistura.

Assim, a redução acentuada da condutividade na região V foi atribuída à formação e crescimento acelerado dos produtos hidratados, principalmente do C-S-H de segundo estágio

[40], originado a partir da retomada da atividade química do sistema a partir de reações de dissolução secundária do C_3S iniciadas no estágio III [35,40].

A formação, crescimento e deposição acentuada dos produtos hidratados do cimento, como C-S-H, portlandita e AFt originam a interligação dos sólidos e a consequente evolução da formação da microestrutura, resultando na diminuição da estrutura dos poros e do volume da fase líquida, resultando no consequente mínimo global da curva $d\sigma/dt$. Nesse período de hidratação, a pasta de cimento se encontra em seu estado sólido.

Figura 21 - DRX e DTG para a pasta de cimento com 220 minutos de hidratação



Fonte: Próprio Autor

Região VI - 310 a 510 minutos

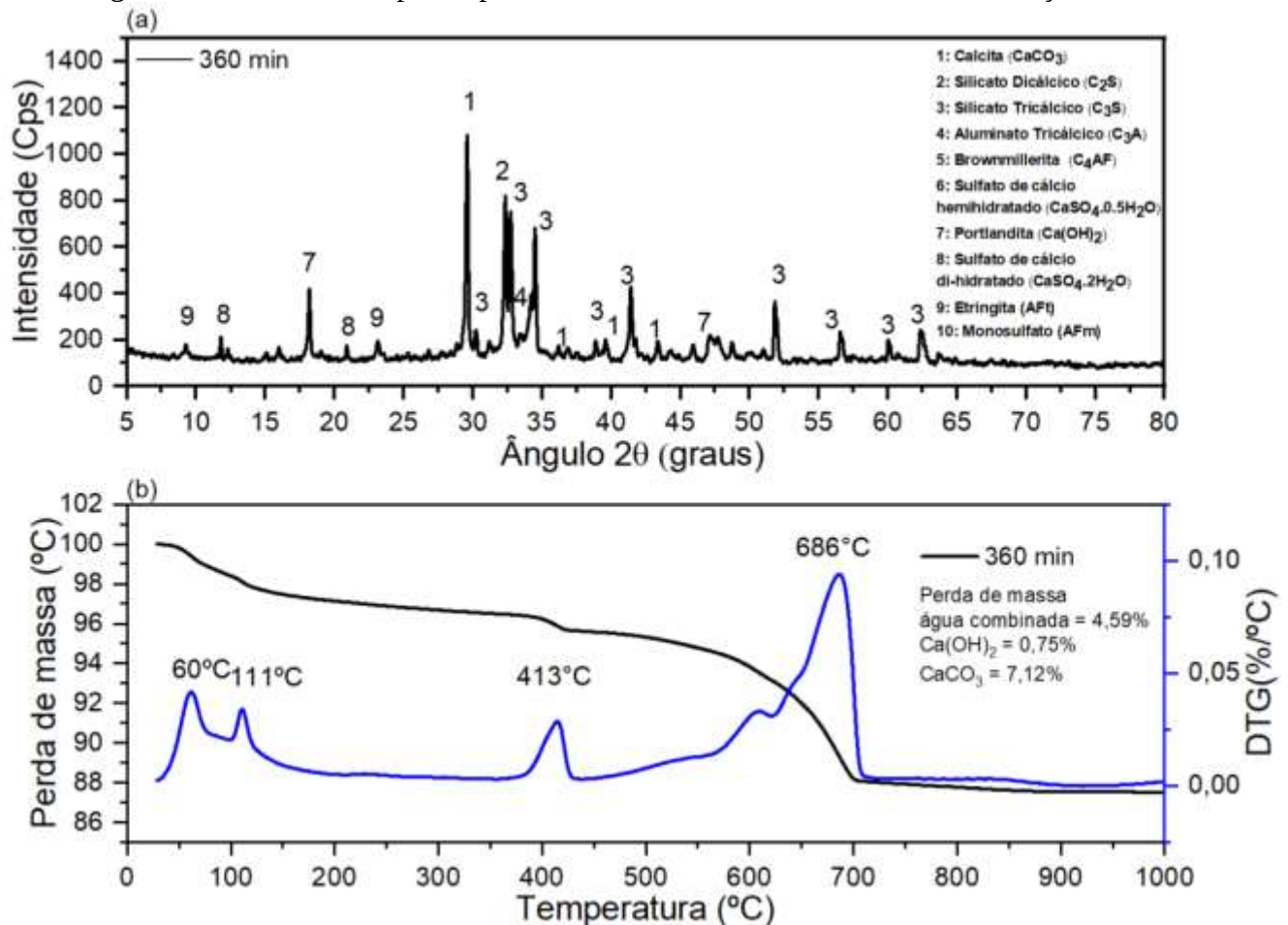
Na região VI houve uma redução mais acentuada de σ que a constatada na região V, os valores variaram de 1,67 para 0,80 S/m, uma redução de cerca de 52%.

A Figura 22a, ilustrou uma redução na intensidade dos padrões de difração em $11,82^\circ$ e $20,94^\circ$ (identificados pelo número 8), indicando o início da conversão de fase AFt para AFm

[44]. Como também, pelo termograma (Figura 22-b), ocorre um aumento a água ligada de 2,95% da região anterior para 4,59% nessa região.

Essa redução nos valores da condutividade se deve novamente ao crescimento dos produtos hidratados do cimento, como também a redução da água livre no sistema, consumida na constituição da microestrutura. Além disso, a partir da formação dos produtos hidratados ocorre o estreitamento dos poros.

Figura 22 - DRX e DTG para a pasta de cimento com 360 minutos de hidratação



Fonte: Próprio Autor

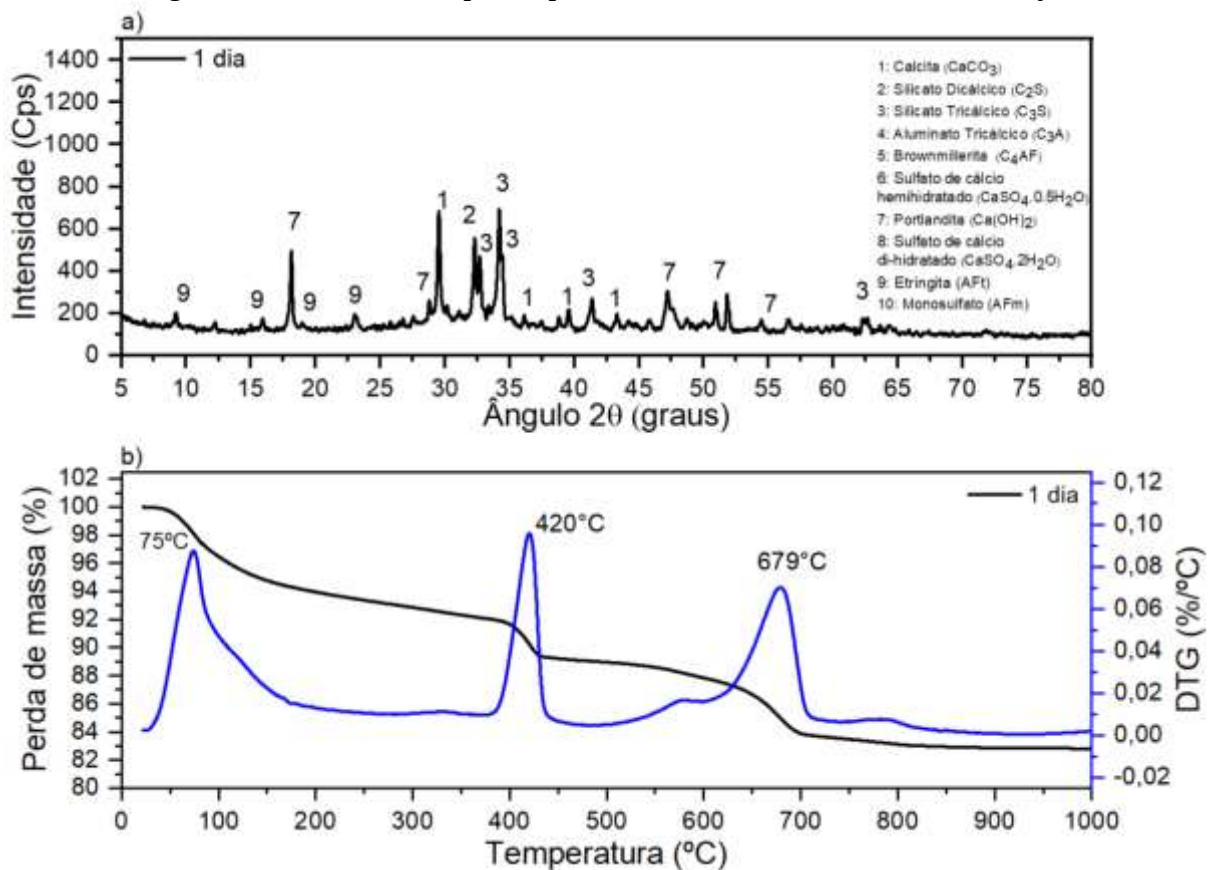
Região VII – 510 a 1440 minutos

Na região VII, ocorre uma redução gradual da condutividade elétrica, com valores que se alteram de 0,80 para 0,24 S/m. Essa redução gradual está relacionada ao crescimento das fases hidratadas do cimento, tais como gel C-S-H, portlandita, fases AFt e o início da conversão de parte da fase AFt na fase AFm.

A curva $d\sigma/dt$ apresentou comportamento crescente com tendência de estabilização ao final da região ($d\sigma/dt \approx 0$), indicando a redução da atividade química do sistema, característica do período de desaceleração do cimento Portland.

No difratograma (Figura 23-a), é observado uma depleção do sulfato de cálcio, marcado pelo desaparecimento dos picos em $11,72^\circ$ e $20,84^\circ$. Também é possível visualizar o crescimento da fase AFt (em 16°) e da fase portlandita (em $18,09^\circ$). O crescimento das fases hidratadas foi corroborado como evidenciado a partir do termograma (Figura 23-b), através de uma maior desidroxilação da portlandita e aumento da porcentagem de água ligada.

Figura 23 - DRX e DTG para a pasta de cimento com 1 dia de hidratação



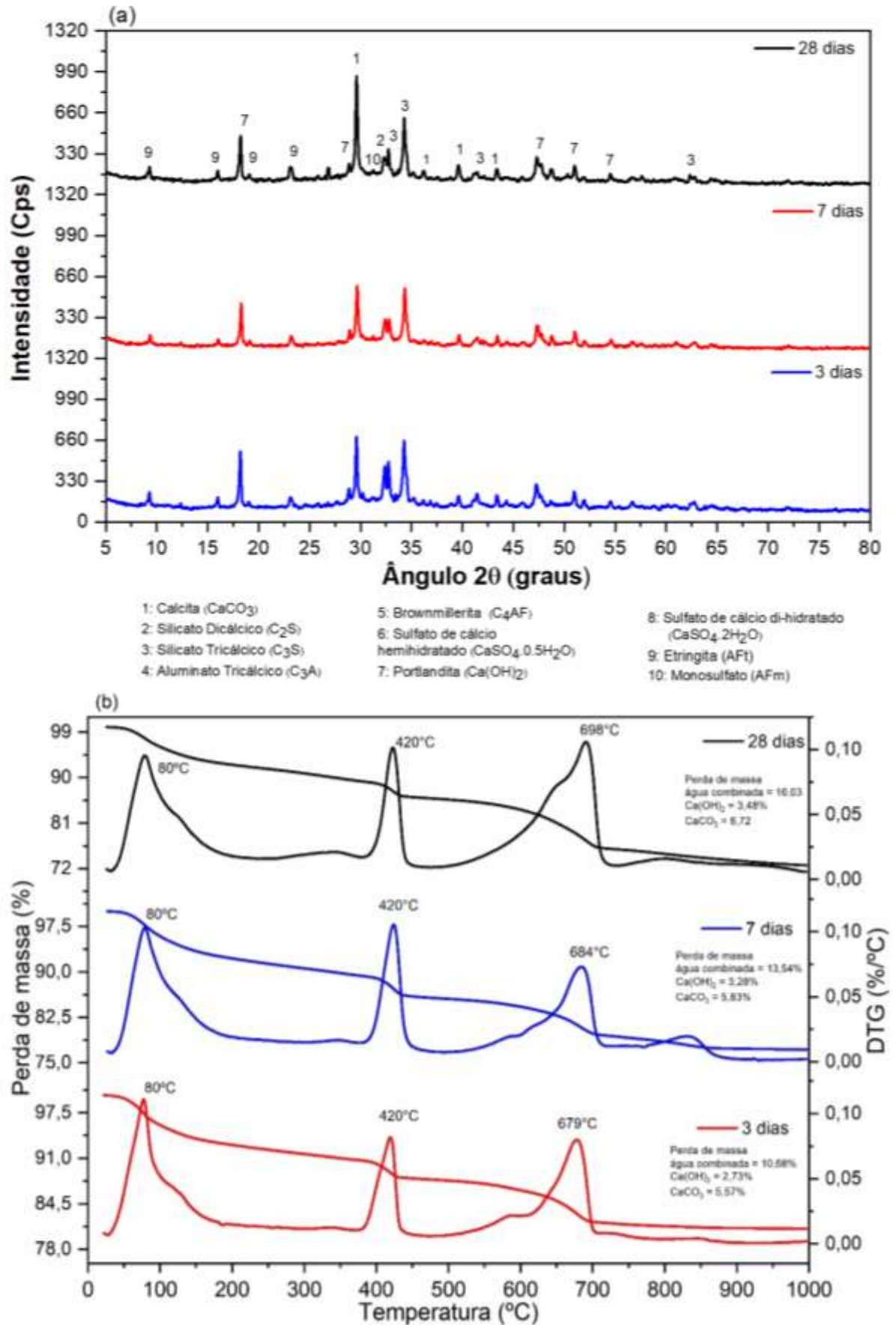
Fonte: Próprio Autor

Região VIII – 1440 minutos -

A região VIII é definida como uma região de redução lenta dos valores da condutividade com a $d\sigma/dt \approx 0$, e demarca o fim da sensibilidade das medidas de impedância. Essa redução lenta dos valores da condutividade está relacionada com as pequenas mudanças na microestrutura do sistema ainda em desenvolvimento, tais como o crescimento das fases portlandita, AFt, como também a conversão de parte da fase AFt em AFm, além da densificação das estruturas do gel C-S-H.

O crescimento dessas fases pode ser corroborado por meio do difratograma apresentado na Figura 24 - (a), visualizado por um aumento na intensidade dos picos da fase AFt em $9,1^\circ$, $16,02^\circ$ e $22,98^\circ$, da fase portlandita em $18,09^\circ$ e $47,2^\circ$, como também o pico da fase AFm, destacados em $22,22^\circ$ e $32,69^\circ$. Por meio do termograma apresentado na Figura 24 - (b), é possível verificamos uma formação mais lenta da portlandita, como também o aumento da porcentagem de água ligada.

Figura 24 – (a) DRX e (b) DTG para a pasta de cimento com 3, 7 e 28 dias de hidratação.

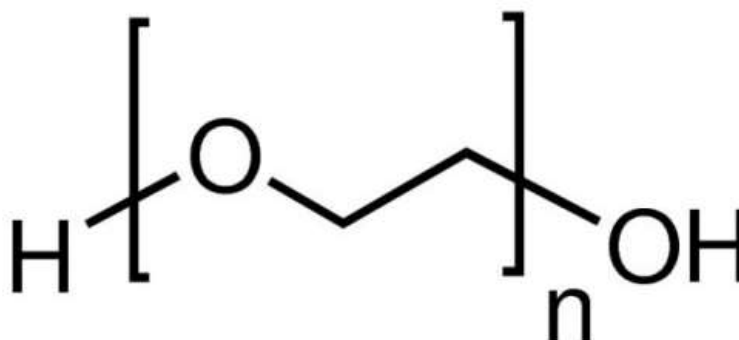


Fonte: Próprio Autor

6.1.3. Influência da presença do PEG no processo de cura do cimento Portland.

O PEG tem sido extensivamente investigado no campo dos materiais de construção civil devido à sua ampla gama de aplicações. Isso inclui seu uso como agente autopolimerizável no concreto [45,46], sua capacidade de reduzir a retração em materiais cimentícios e concretos ativados por álcalis [47], sua função como aditivo para aumentar a viscosidade da solução porosa e inibir a transmissão de íons cloreto em concretos [48], e sua contribuição para a redução da condutividade elétrica, resultante da diminuição da mobilidade iônica [48]. A Figura 25 apresenta a estrutura química do PEG. Devido a sua configuração química e das diferentes fases constituídas durante o processo de hidratação do cimento Portland, até o presente momento, não foi constatada qualquer tipo de reação química do polímero com as fases da pasta hidratada [49]. No entanto, alguns trabalhos sugerem que o PEG possa, no decorrer do tempo de hidratação ser reduzido a cadeias menores em um processo de despolimerização parcial, formando posteriormente complexos com íons de cálcio presentes na solução iônica. Embora reações químicas diretas entre as fases não tenham sido constatadas, o PEG tem a capacidade de atuar diretamente sobre a taxa de hidratação do sistema, atuando de maneira semelhante a um plastificante, e alterando sua taxa de hidratação e tempos de pega. [46]. Quan et al (2021), em seu estudo, indicam que o PEG possui uma tendência a aderir na superfície das partículas de clínquer e atuar como um retardador da formação de aglomerados, no crescimento cristalino dos produtos de hidratação e na microestrutura dos produtos hidratados do cimento [49].

Figura 25 - Fórmula estrutural do Polietilenoglicol (PEG)



Fonte: Próprio Autor

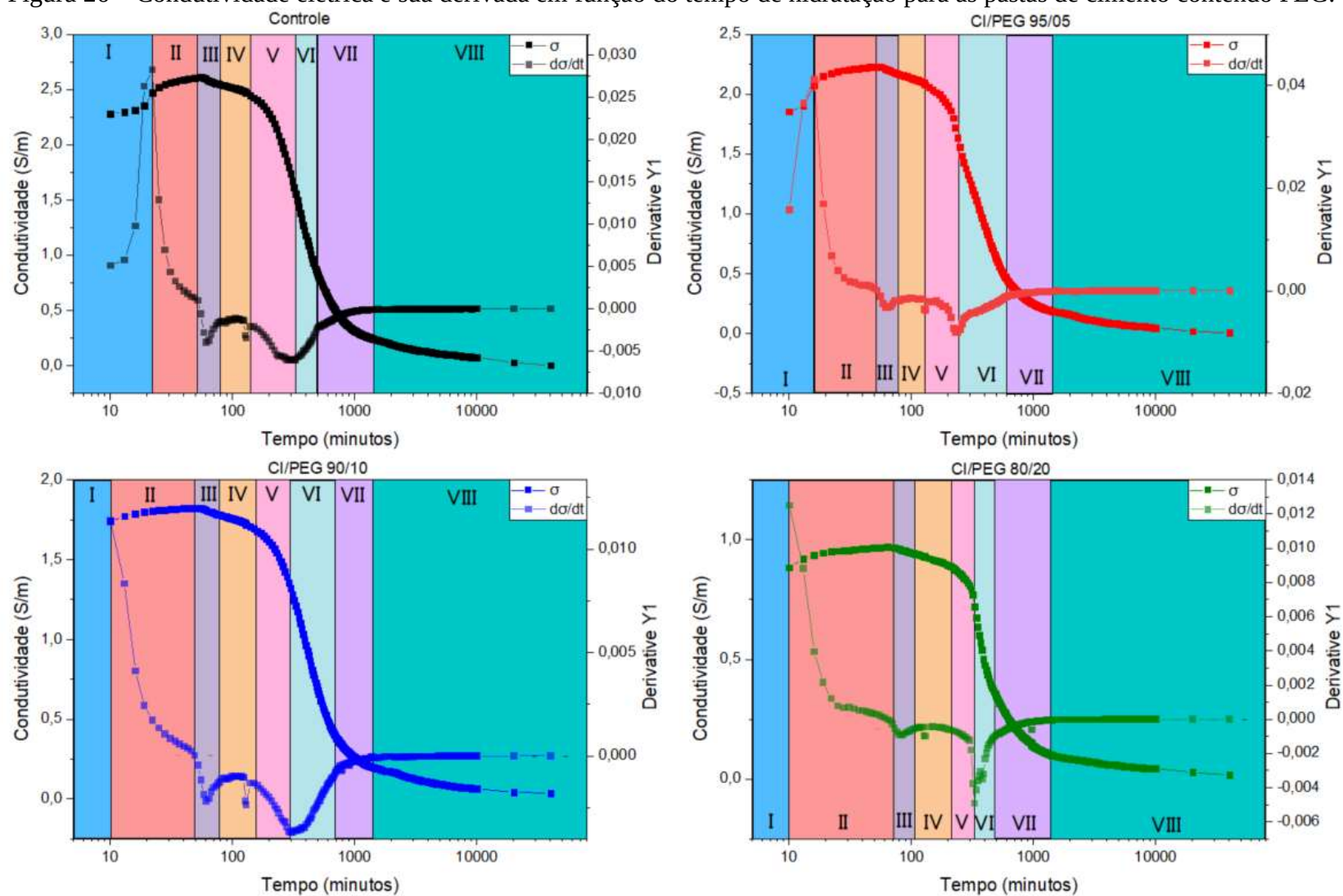
A condutividade elétrica das pastas de cimento Portland está associada principalmente a sua estrutura de poros interconectados, e a presença do fluido de poros altamente iônico que os preenche (Tabela 5). A condutividade elétrica do cimento Portland CPV em 30 dias pode

variar segundo as condições de cura, mas em geral, pode alcançar a ordem de 0,035 S/m em condições de cura úmida (RH = 95%). Nesse sentido, tais ordens de grandeza para a condutividade elétrica de matrizes empregadas na fabricação de compósitos piezoelétricos se tornam um desafio para realização de processos de polarização, a depender da conectividade do sistema. A utilização do PEG como agente redutor de condutividade pode oferecer um importante caminho para a resolução de tais problemas. No entanto, seu impacto quanto a formação das fases durante o processo de hidratação do cimento ainda é pouco conhecido, o que pode interferir nas propriedades acústicas do material, afetando o desempenho do compósito como sensor ou mesmo nas propriedades mecânicas, limitando sua aplicação como gerador de energia.

A Figura 26 apresenta as curvas elétricas de hidratação para as pastas de cimento, com variações de PEG de 5%, 10% e 20% em massa. Em geral, assim como sumarizado, a inserção do PEG promoveu uma tendência de redução dos valores de σ com o aumento da fração de PEG nas amostras (Figura 26 a-d).

A inserção do PEG na matriz impactou de maneira significativa nas propriedades elétricas das pastas, refletindo diretamente no comportamento de hidratação do sistema. Observou-se que a presença do PEG não alterou significativamente o padrão geral das curvas de hidratação. Assim, foi possível identificar com clareza o comportamento de hidratação das pastas contendo PEG, subdividindo-o em oito regiões que correspondem aos estágios previamente descritos para a amostra controle (cimento).

Figura 26 – Condutividade elétrica e sua derivada em função do tempo de hidratação para as pastas de cimento contendo PEG.



Fonte: Próprio Autor

Na Tabela 6 é especificado os períodos de duração de cada uma das regiões de hidratação para cada uma das amostras de cimento com adições de PEG, esses períodos foram determinados a partir a inflexão da curva da derivada da condutividade ($\frac{d\sigma}{dt}$).

Tabela 6 - Períodos de duração de cada região de hidratação para as amostras de cimento com adições de PEG

	Controle		CI/PEG 95/05		CI/PEG 90/10		CI/PEG 80/20	
	Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
Região I	0	22	0	16	0	13	0	13
Região II	22	52	16	52	13	52	13	70
Região III	52	79	52	79	52	79	70	109
Região IV	79	140	79	140	79	150	109	210
Região V	140	310	140	240	150	310	210	330
Região VI	310	510	240	600	310	700	330	480
Região VII	510	1440	600	1440	700	1400	480	1400
Região VIII	1440	---	1400	---	1440	---	1400	---

Fonte: Próprio Autor

Região I

A inserção do polímero promoveu alterações no processo de dissolução das pastas. Inserções crescentes do PEG promoveram uma tendência de redução do estágio I, assim como ilustrado na Figura 26 e na Tabela 6. Tal comportamento pode estar relacionado a possível adesão do polímero a superfície dos grãos de clínquer, assim como sugerido por Quan et al [49], atuando como uma barreira ao contato da água com os grãos anidros, assim como para liberação dos íons para a solução [49]. Esse processo retardador se tornou mais evidente conforme a proporção de polímero foi aumentada no sistema.

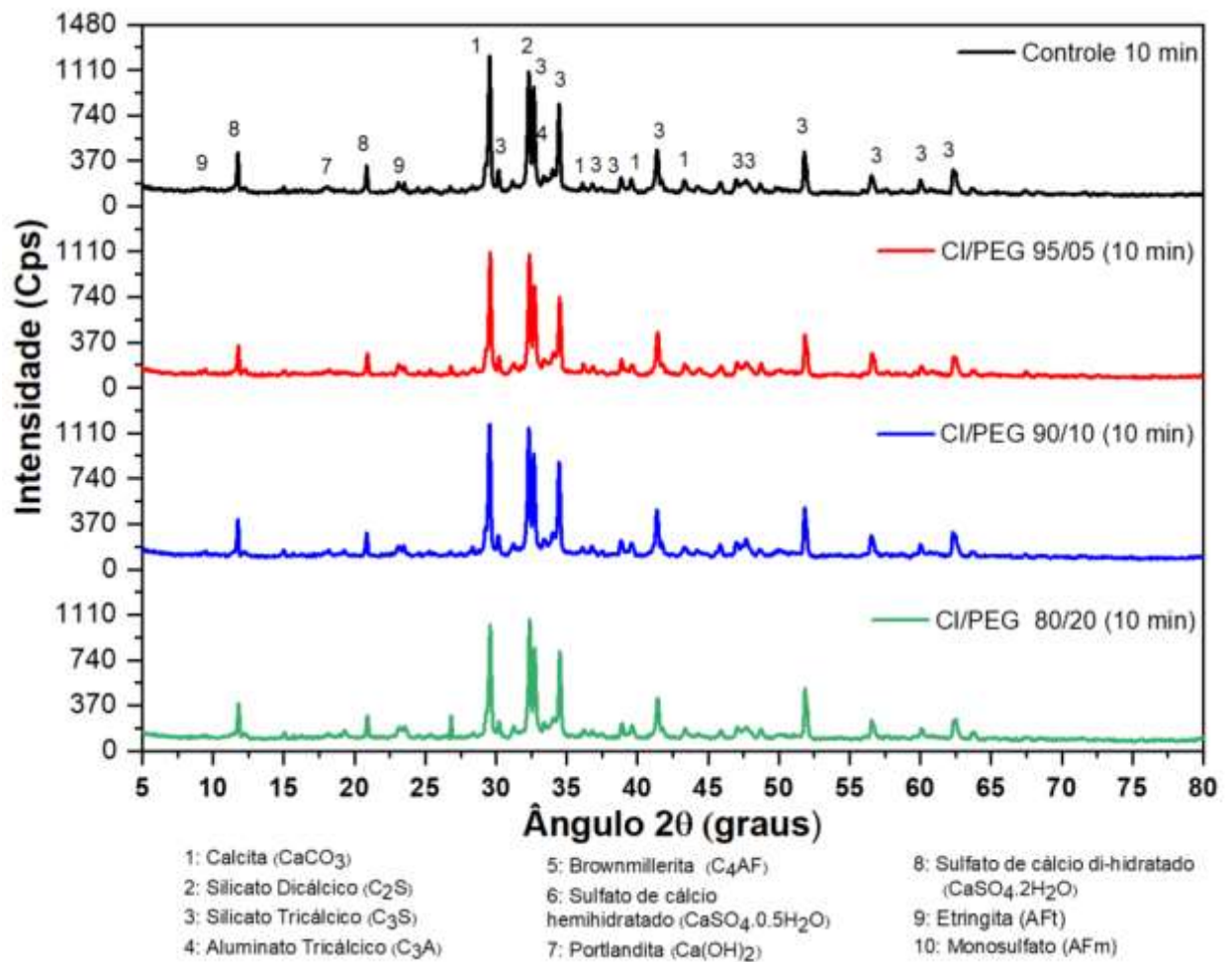
A Figura 27 ilustra o difratograma para as amostras com adições de PEG correspondentes a região I, em 10 minutos de cura. Não é possível constatar alterações significativas nos padrões de DRX das amostras com adições de PEG para a amostra controle em tais períodos iniciais.

Na Figura 28 é apresentado a medida de termogravimetria para o PEG. Foi possível identificar um padrão de degradação único para o polímero situado entre 300 e 450°C referente a decomposição do PEG.

A Figura 29 ilustra as medidas de termogravimetria para as amostras de cimento com adições de PEG para a região I. Foi possível verificar a perda de água livre e ligada, constatada

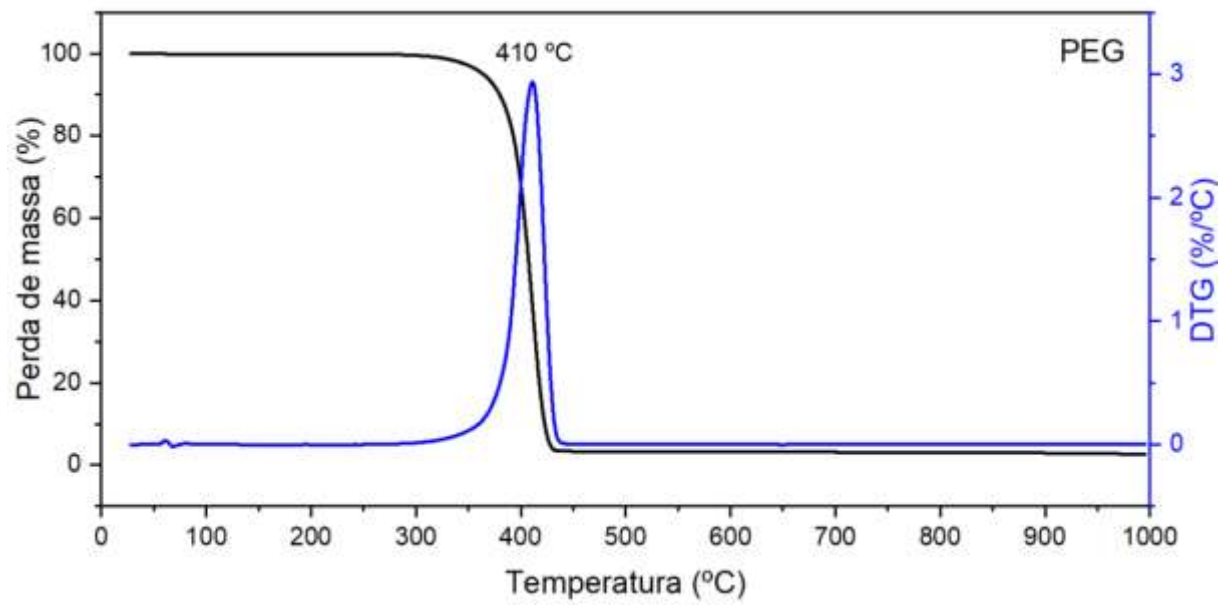
por meio do estágio de degradação situado entre 60 e 250 °C, podendo estar relacionado com a presença da fase AFt, como também do silicato de cálcio hidratado C-S-H. Um segundo estágio de degradação situado entre 280 e 450 °C, foi atribuído a sobreposição dos processos de degradação do PEG com o hidróxido de cálcio, este último formado possivelmente devido à hidratação do CaO ou C₃S. Além disso, pode-se verificar que com o aumento da proporção de PEG inserida, esse estágio de perda de massa sofreu uma tendência de deslocamento para maiores temperaturas.

Figura 27 - Difratograma para amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região I.



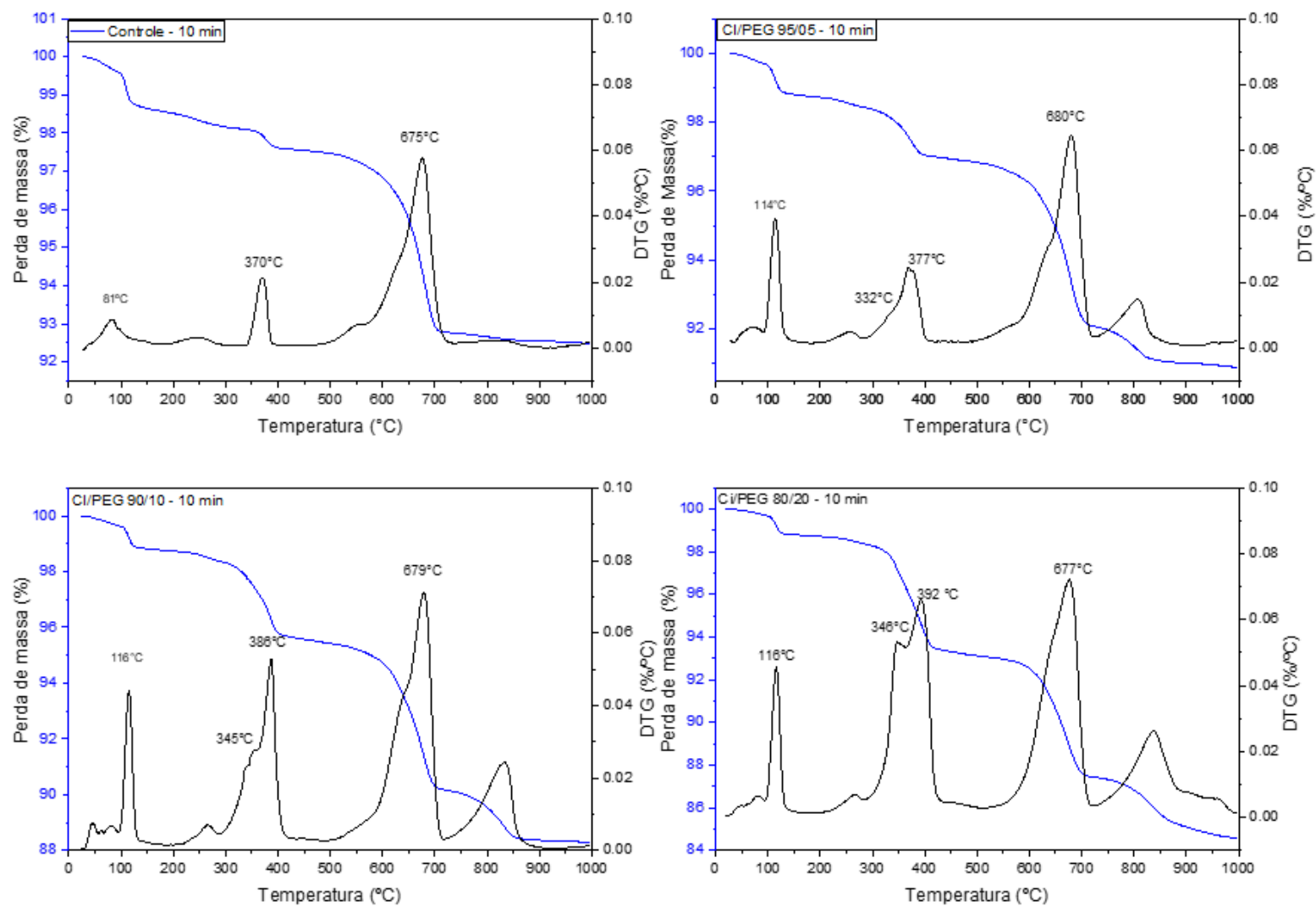
Fonte: Próprio Autor

Figura 28 - Termograma para o Polietileno glicol (PEG)



Fonte: Próprio Autor

Figura 29 - Termograma para amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região I.

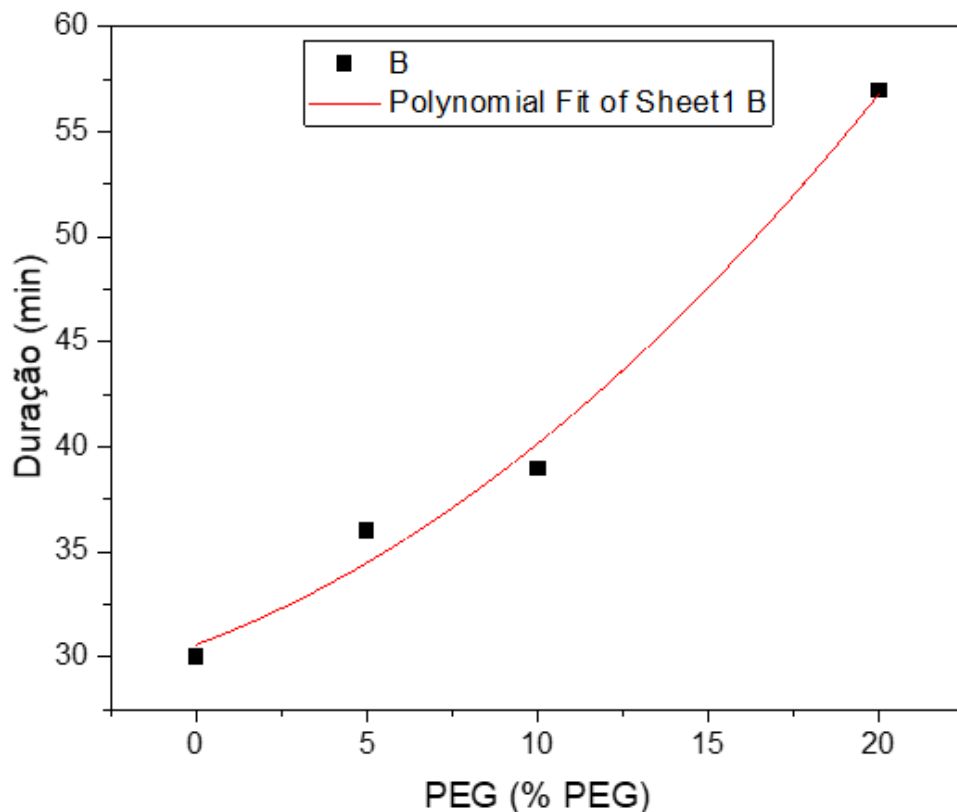


Fonte: Próprio Autor

Região II

A região II, como constatada para amostra controle, é demarcada pelo aumento da condutividade nas pastas de cimento, porém em taxa menor que a região I. Tal região corresponde ao período de indução do cimento [35]. A adição do PEG, demonstrou estender significativamente a duração do período de indução do cimento, indicando um comportamento de uma função polinomial de segundo grau (como mostrado na Figura 30). As curvas $d\sigma/dt$, indicam que embora prevaleça um processo de constituição de fases hidratadas em relação a processos de dissolução, a condutividade tende a estabelecer um patamar em tal região, evidenciado principalmente nas maiores concentrações de PEG na amostra. O período de indução é caracterizado pela redução, ou mesmo interrupção dos processos de hidratação do cimento; diversos modelos têm sido empregados para explicar tal comportamento como os modelos da Membrana protetora, Membrana semipermeável, Teoria da dupla camada [40,50]. A adesão do PEG a superfície dos grãos de cimento tende a dificultar os processos de dissolução, e atua em conjunto com a formação de hidratos na superfície das partículas anidras promovendo, portanto, não apenas um início prematuro da região II, mas também seu alongamento em até 22 min em relação a amostra controle.

Figura 30 – Duração da região II para as amostras com inserção de PEG.

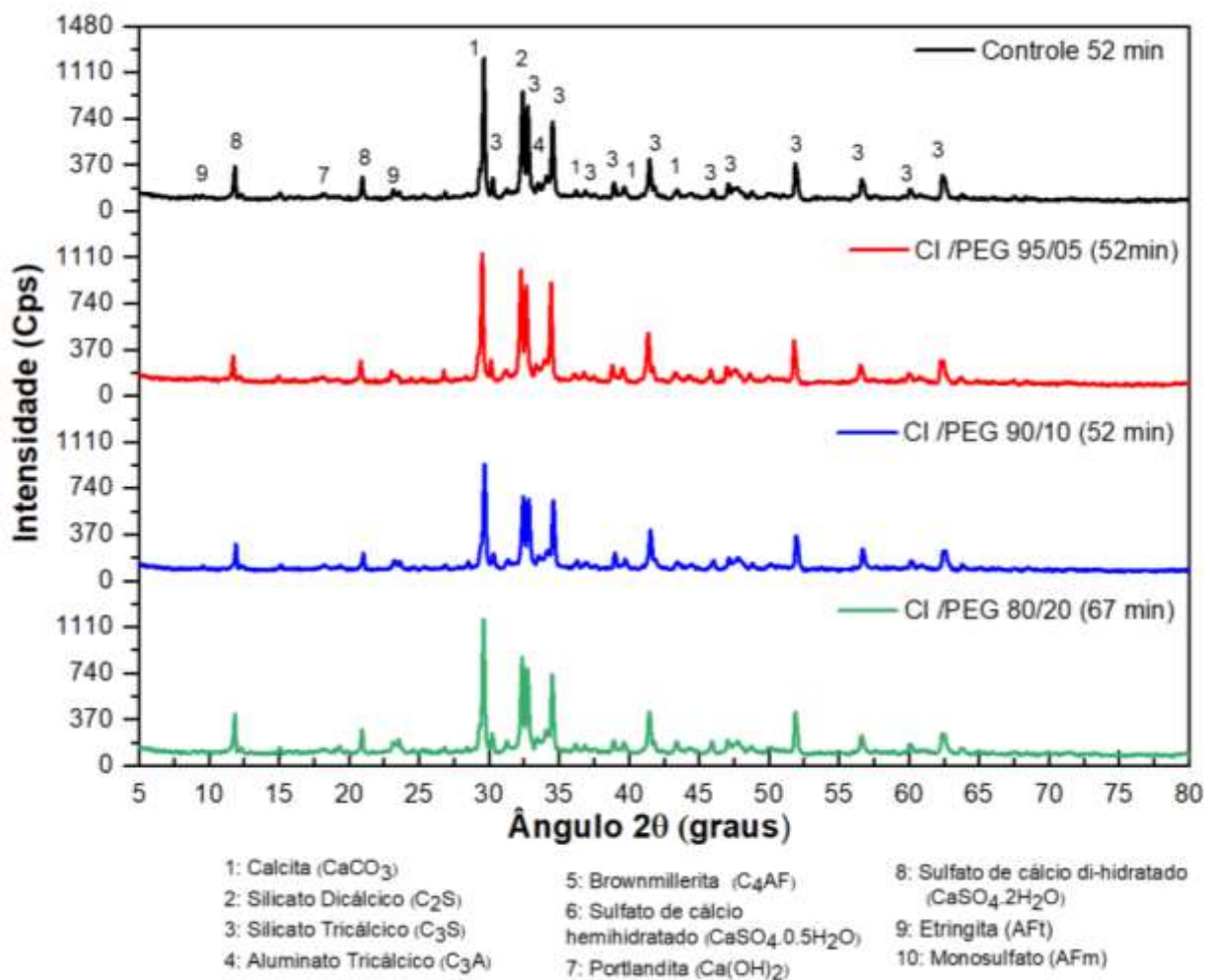


Fonte: Próprio Autor

Na Figura 31 é ilustrado o difratograma para as amostras com adições de PEG. Assim como no caso anterior, não foi possível constatar alterações significativas nos padrões de DRX das amostras com adições de PEG para a amostra controle, fato relacionado as pequenas alterações ocorridas nas amostras em tais estágios.

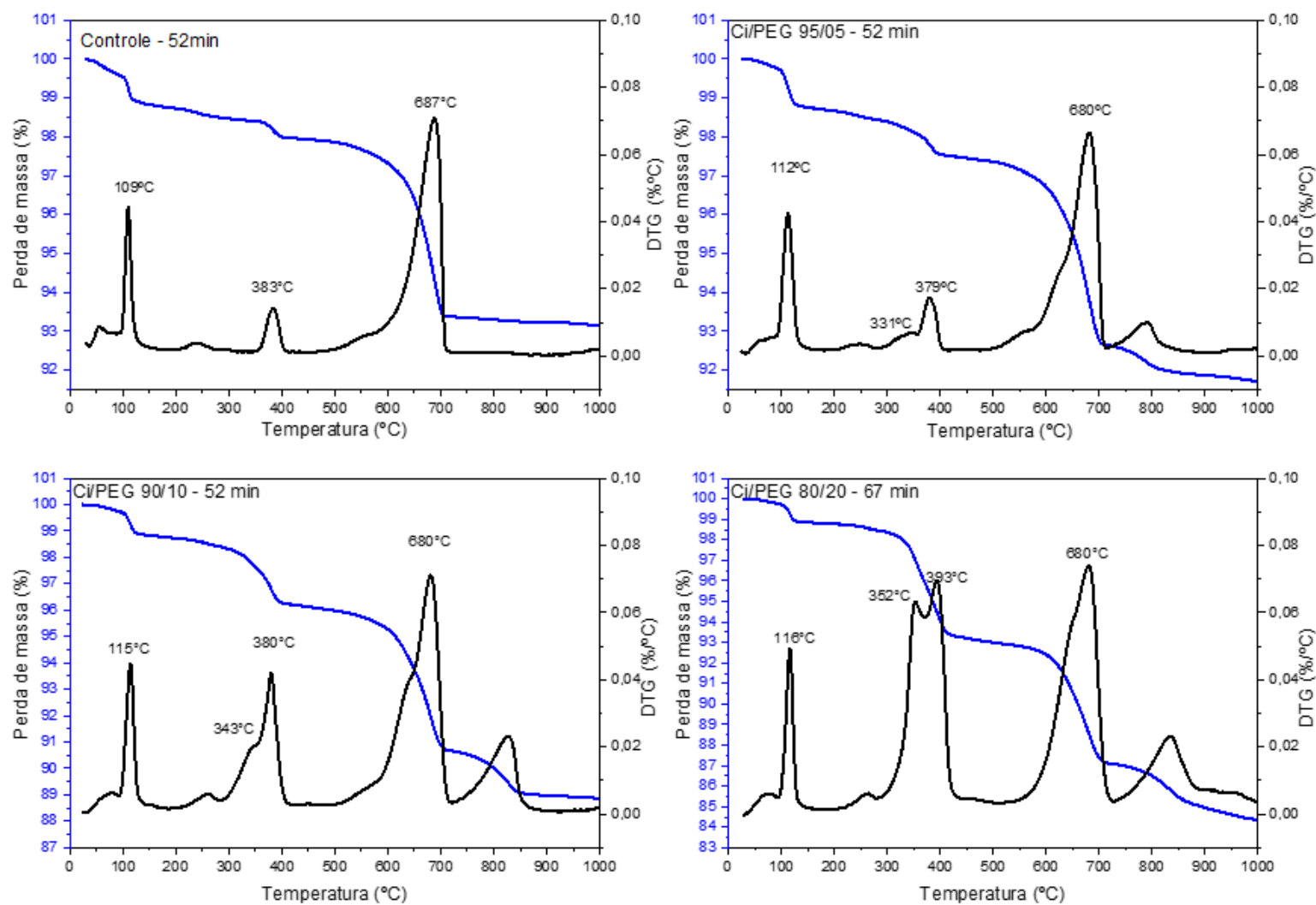
Na Figura 32 é apresentado o termograma para as amostras com adições de PEG, como visto na região anterior, foi possível verificar a decomposição da água livre e ligada, constatada por meio do estágio de degradação situado entre 60 e 250°C, relacionado com a presença da fase AFt, como também do silicato de cálcio hidratado C-S-H. Também pode-se verificar um segundo estágio de degradação situado entre 280 e 450°C, característico da sobreposição do padrão de degradação do PEG com o hidróxido de cálcio, essa sobreposição fica mais evidente conforme a proporção de PEG inserido aumenta.

Figura 31 - Difratograma para amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região II.



Fonte: Próprio Autor

Figura 32 - Termograma para amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região II.



Fonte: Próprio Autor

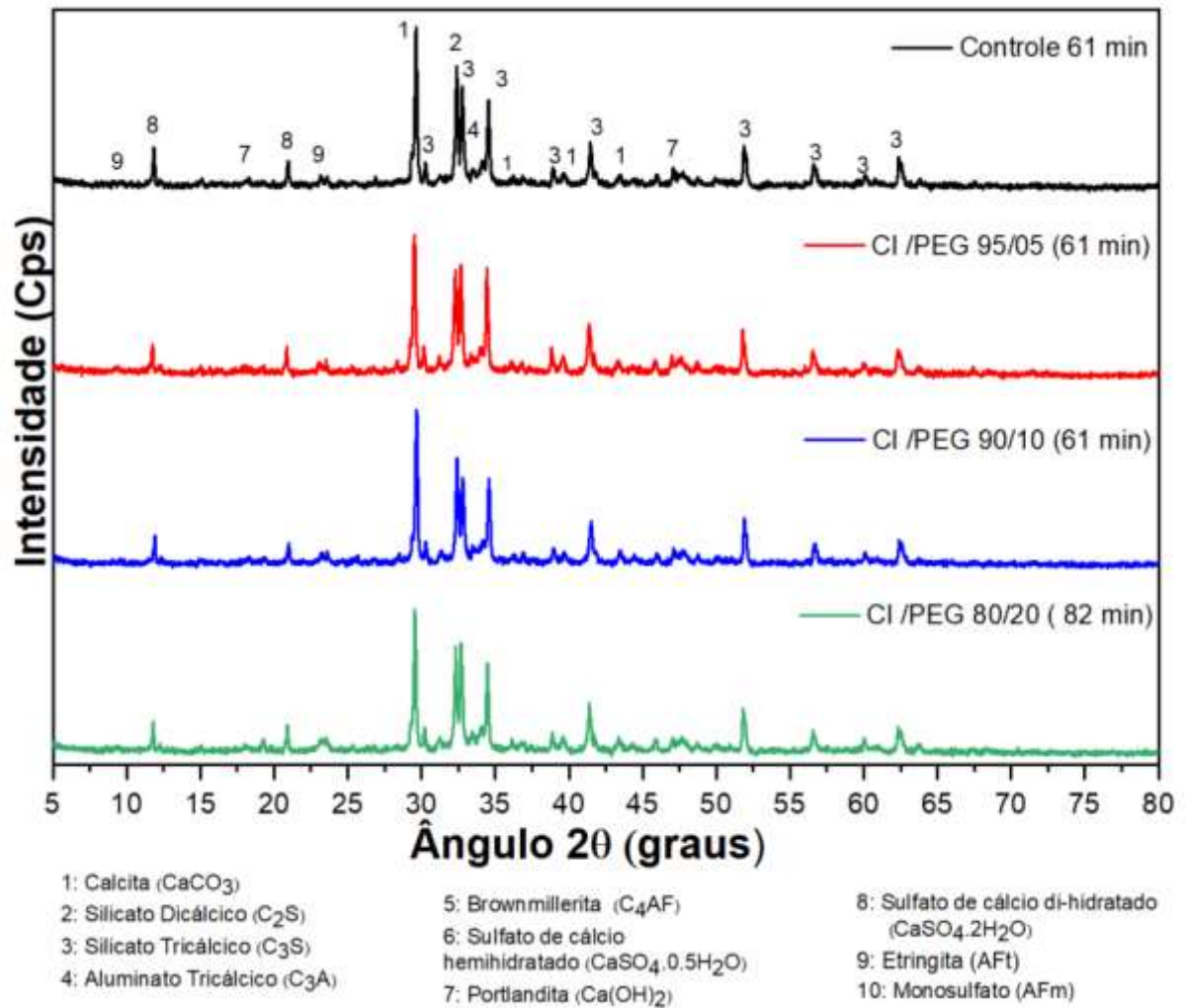
Região III

Como indicado, a região III é uma região de curta duração, que possui como característica uma pequena redução dos valores da condutividade. Na $(\frac{d\sigma}{dt})$ é possível verificar um mínimo acentuado indicando uma precipitação da portlandita devido a uma rápida redução dos íons em solução. O prolongamento da região II, originado pelo efeito sinérgico da adesão do PEG a superfície dos grãos de cimento, aliado a formação de hidratos de superfície, tem como consequência direta o delongamento da saturação dos íons de cálcio na solução. Tal afirmação pode ser corroborada pelo deslocamento dos períodos de início da região III constatada, principalmente, para as amostras com 20% de PEG. É importante destacar, que em altas concentrações de PEG, se observa uma tendência de delongamento da precipitação da portlandita, em comparação ao comportamento agudo observado para a amostra controle. Tal delongamento pode resultar em cristais com uma maior organização, o que reflete nas maiores temperaturas de máxima de degradação observadas para o segundo estágio de degradação (280 – 450 °C) nas medidas de TG com o aumento da quantidade de PEG.

A Figura 33 apresenta o difratograma para as amostras com adições de PEG, para amostra controle para a referida região. Foi possível identificar a redução da intensidade em 32,2° correspondente a fase C_2S , em 32,6° e 34,4° pela fase C_3S e em 33,3° pela fase C_3A , porém o mesmo não ocorre nas amostras com adições de PEG, como também não conseguimos visualizar a fase portlandita.

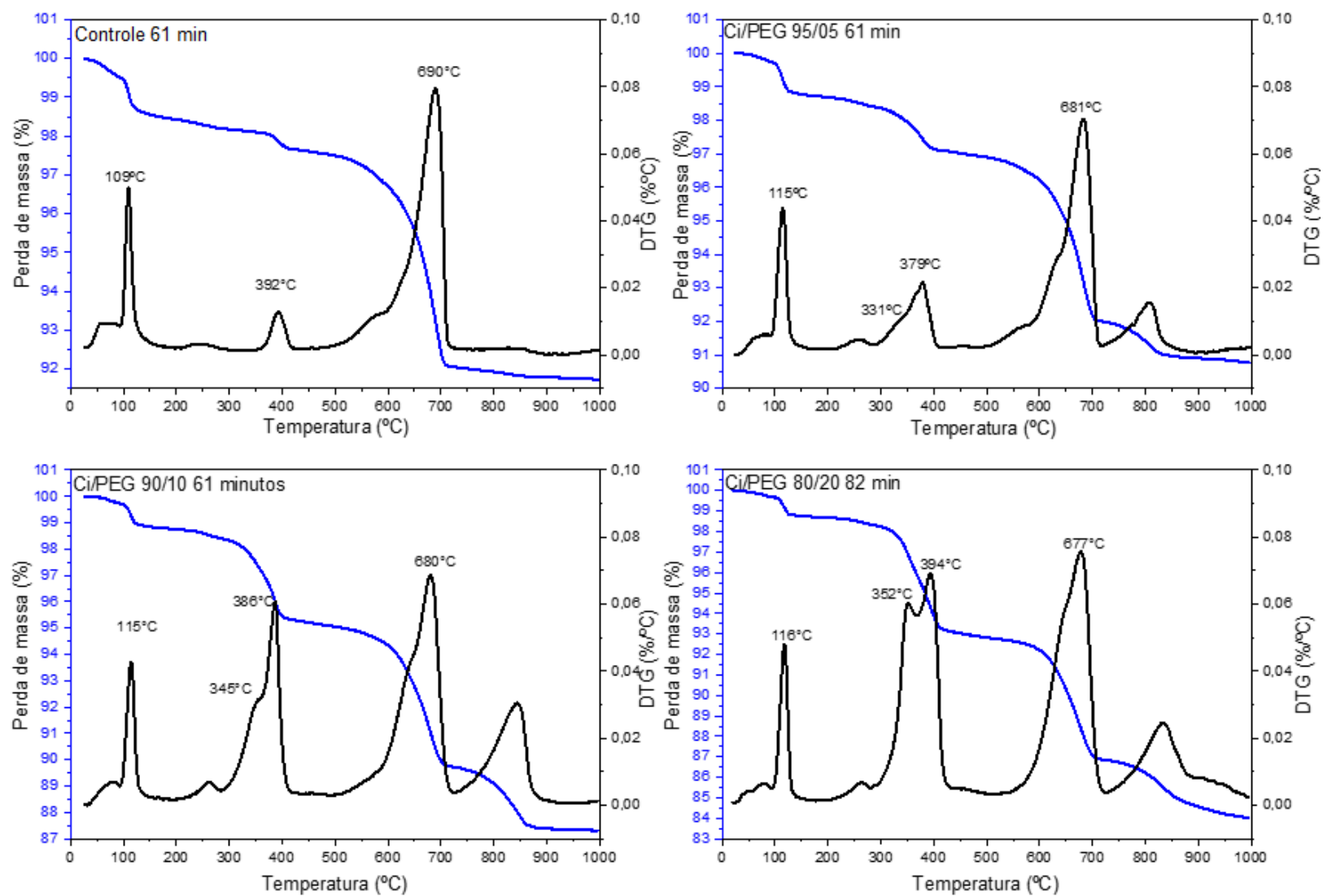
Na Figura 34 é apresentado os termogramas para as amostras com adições de PEG, em que visualizamos a sobreposição do padrão de degradação do PEG com a fase portlandita, situado entre 280 e 450 °C.

Figura 33 - Difratoograma para amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região III



Fonte: Próprio Autor

Figura 34 - Termograma para amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região III.

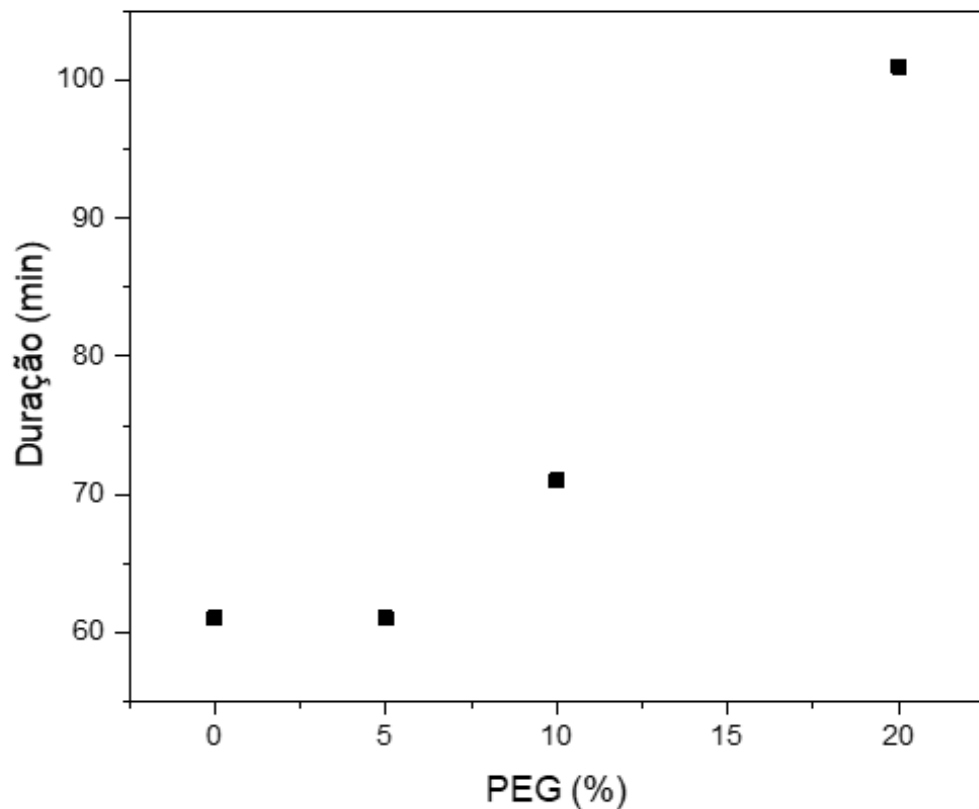


Fonte: Próprio Autor

Região IV

A introdução do PEG nas misturas intensifica a formação característica do platô para região IV, visualizada pela curva $d\sigma/dt$. Além disso, o PEG contribuiu para a extensão da duração da região (Figura 35), prolongando-se por até 102 minutos para a fração de 20% de PEG. O efeito plastificante do PEG dificultou a precipitação das fases hidratadas, estendendo o estado semifluido da pasta. Esse comportamento está alinhado com a pesquisa de Bortolletto et al (2023) [35], que identificou a região IV em seu estudo do comportamento elétrico como o início do período de aceleração, durante o qual a pasta de cimento permanece em um estado semifluido [35]. Nesse intervalo, as reações de dissolução são retomadas, levando à formação das fases hidratadas, cuja precipitação é dificultada pela presença do PEG.

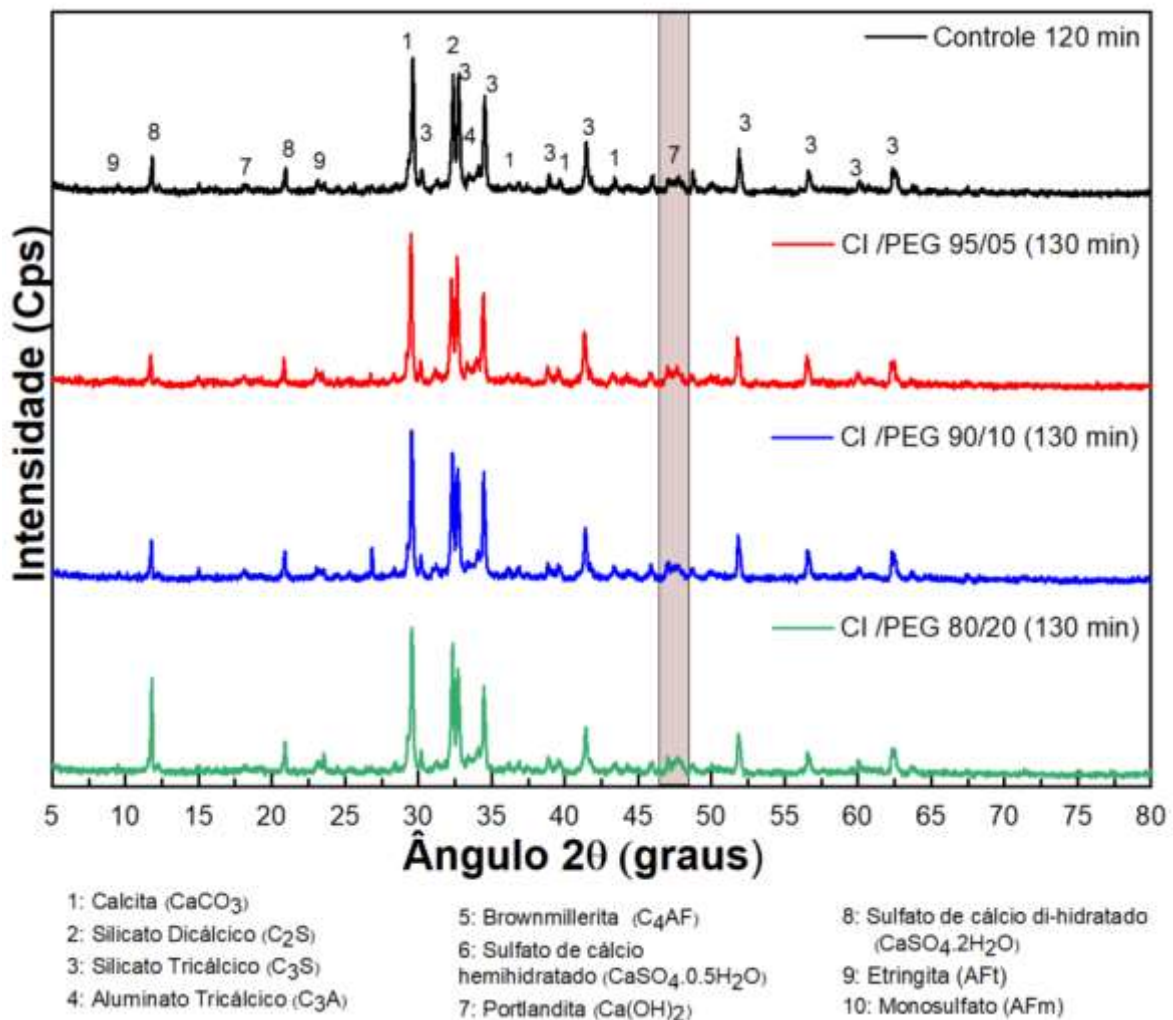
Figura 35 – Duração (em minutos) para cada uma das amostras para essa região IV.



Fonte: Próprio Autor

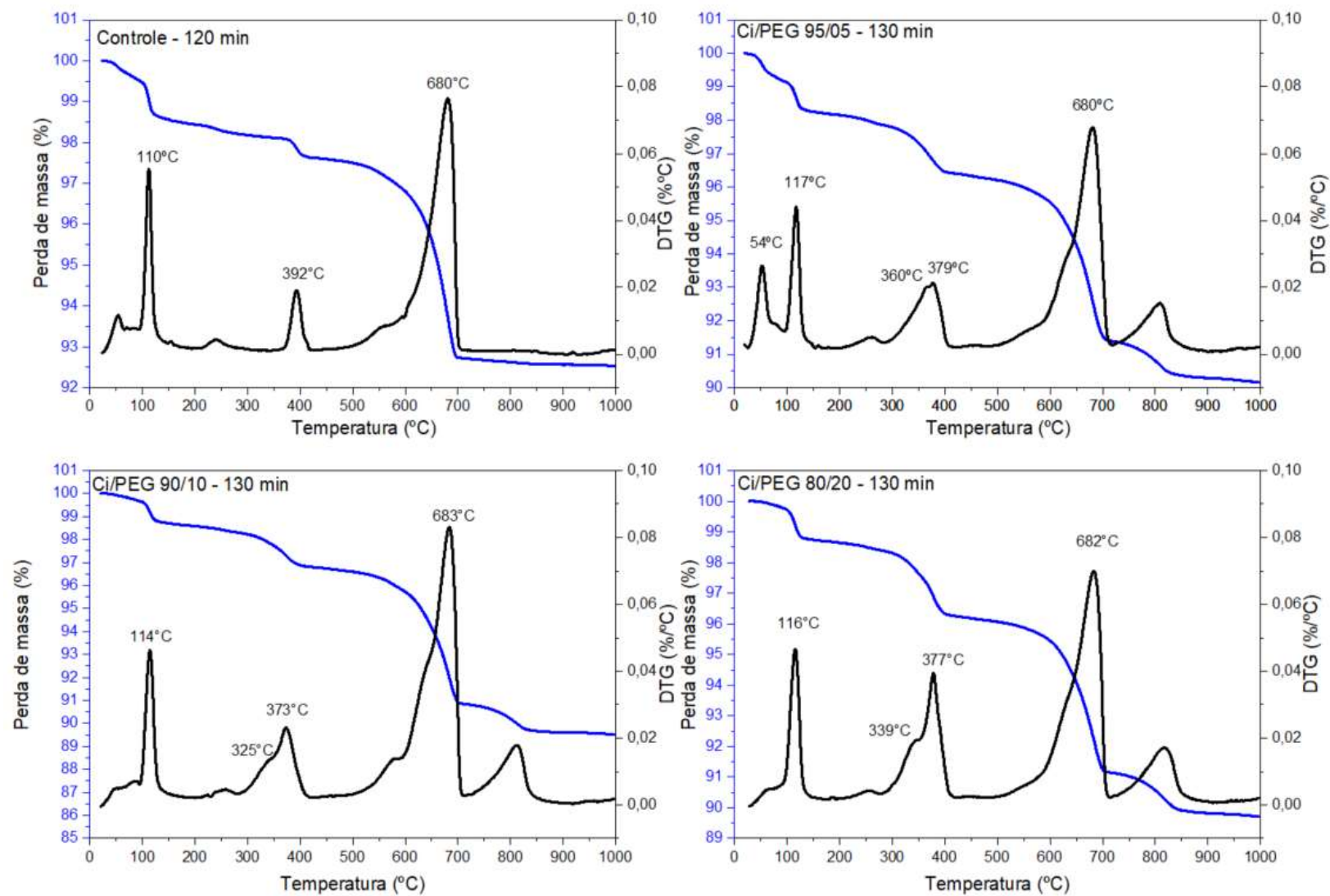
Nas Figura 36 e Figura 37 são apresentadas, respectivamente, o difratograma e o termograma das amostras de pasta de cimento com inserção de PEG para essa região. As medidas de difratometria de raios X, indicam um leve aumento na intensidade do padrão em $47,05^\circ$, referente a portlandita para a pasta controle; para as pastas com adição de PEG, esse leve aumento também é visualizado, porém de forma menos nítida. Nos termogramas é possível visualizar que a sobreposição do padrão de degradação do PEG com a fase portlandita, situado entre 280 e 450°C , demonstrou uma tendência contínua de deslocamento para mais altas temperaturas, quando comparada a região anterior.

Figura 36 - Difratograma para amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região IV.



Fonte: Próprio Autor

Figura 37 - Termograma para amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região IV.



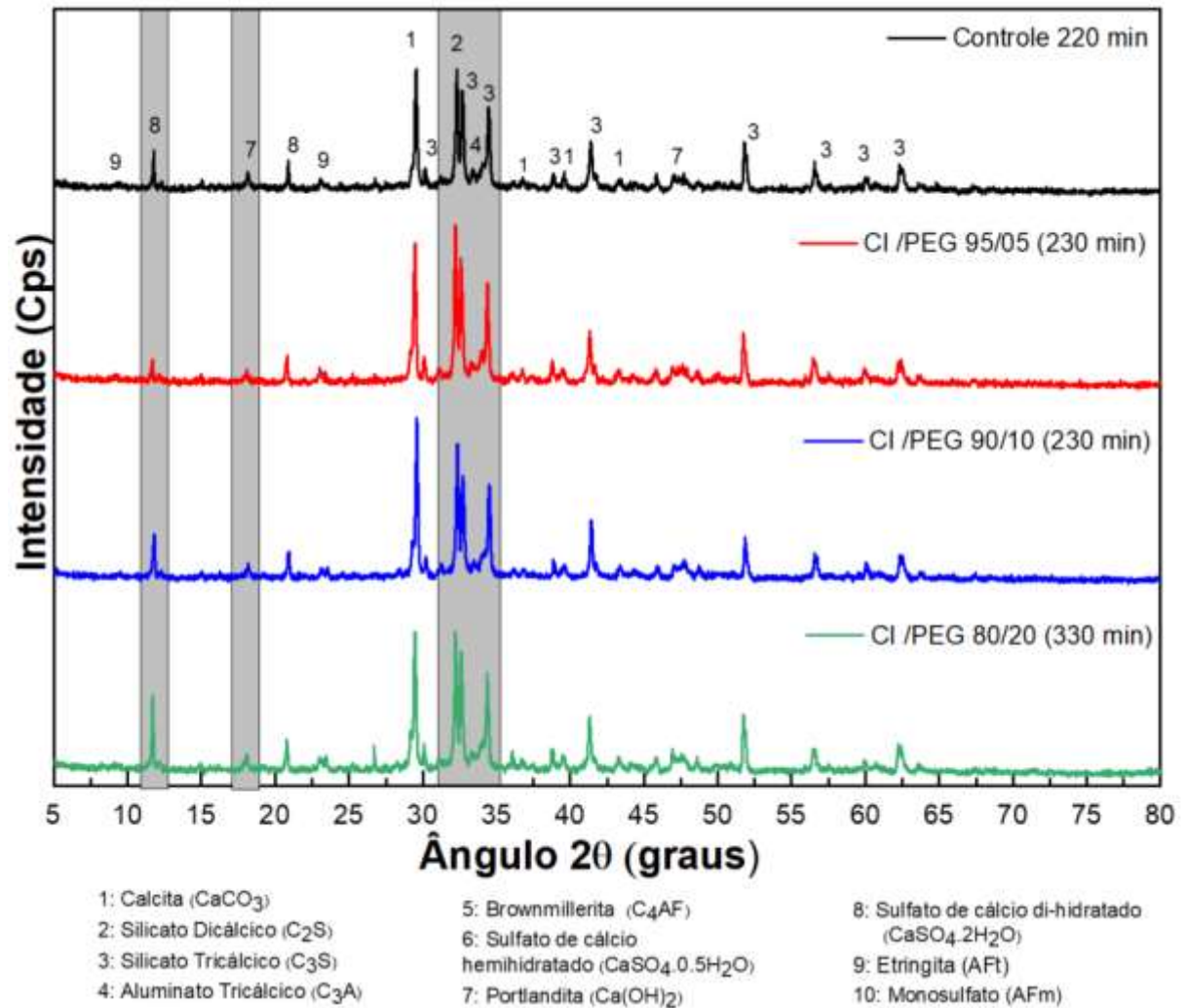
Fonte: Próprio Autor

Região V

Ao contrário do observado na amostra controle, os padrões de difração de portlandita são pouco intensos, enquanto os padrões do sulfato de cálcio não ilustram uma redução acentuada comparado a períodos anteriores (Figura 38). Tal fato corrobora com o comportamento da curva elétrica de hidratação que ilustra a formação dos produtos hidratados está ocorrendo mais tardiamente com a inserção do polímero.

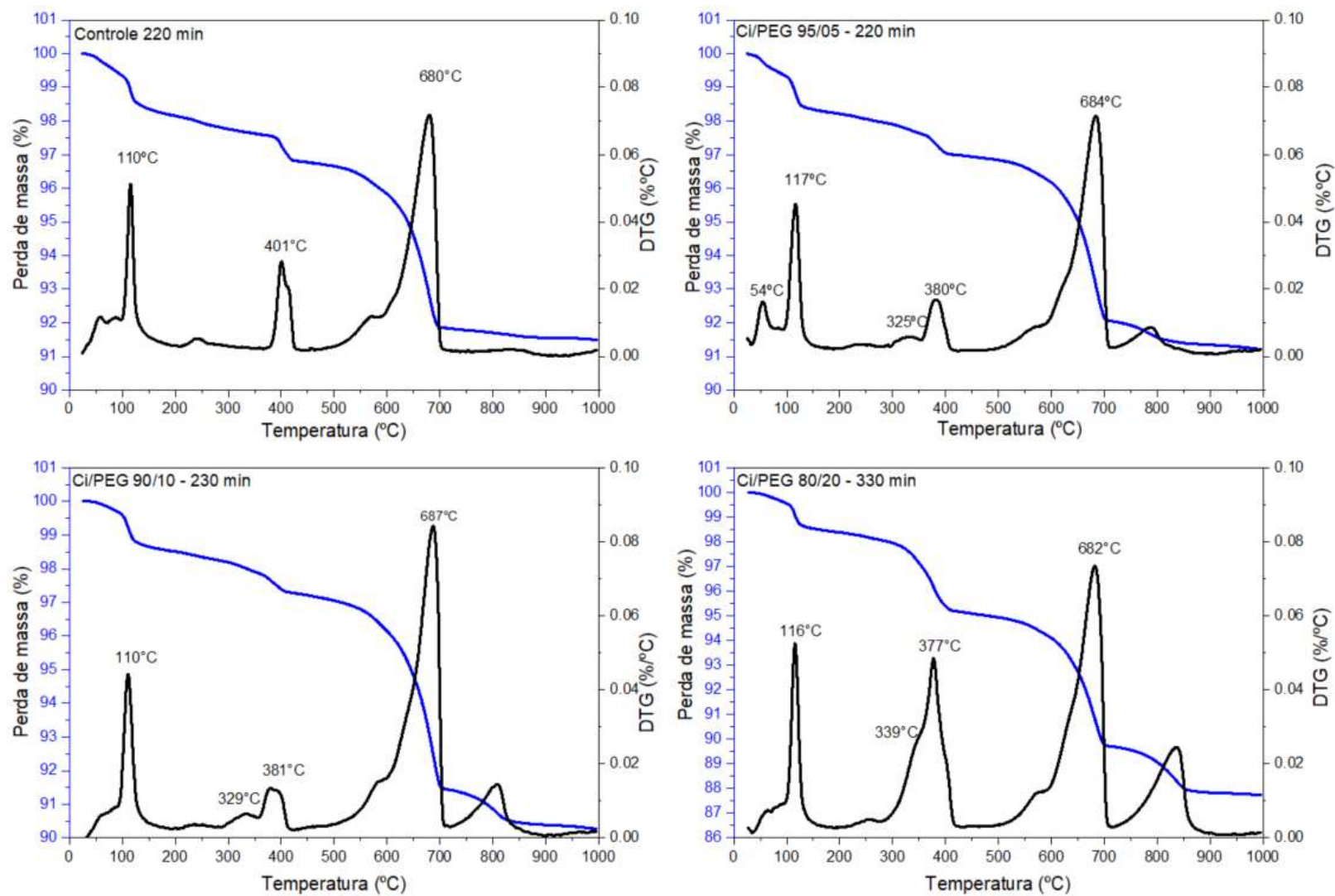
Outro fator que corrobora com o efeito retardador do PEG, está na intensidade dos picos dos compostos do clínquer (C_2S , C_3S , C_3A), apresentado na Figura 38, que nessa região ainda estão muito intensos nas amostras com adição de PEG comparativamente a amostra controle. Para os termogramas apresentados na Figura 39, temos que a sobreposição do padrão de degradação do PEG com a fase portlandita, tende a temperaturas mais altas em relação a região anterior, o resultado pode estar relacionado com uma maior organização dos cristais de portlandita.

Figura 38 - Difratoograma para as amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região V.



Fonte: Próprio Autor

Figura 39 - Termogramas para as amostras de pasta de cimento com adições de PEG na região V.



Fonte: Próprio Autor

Região VI

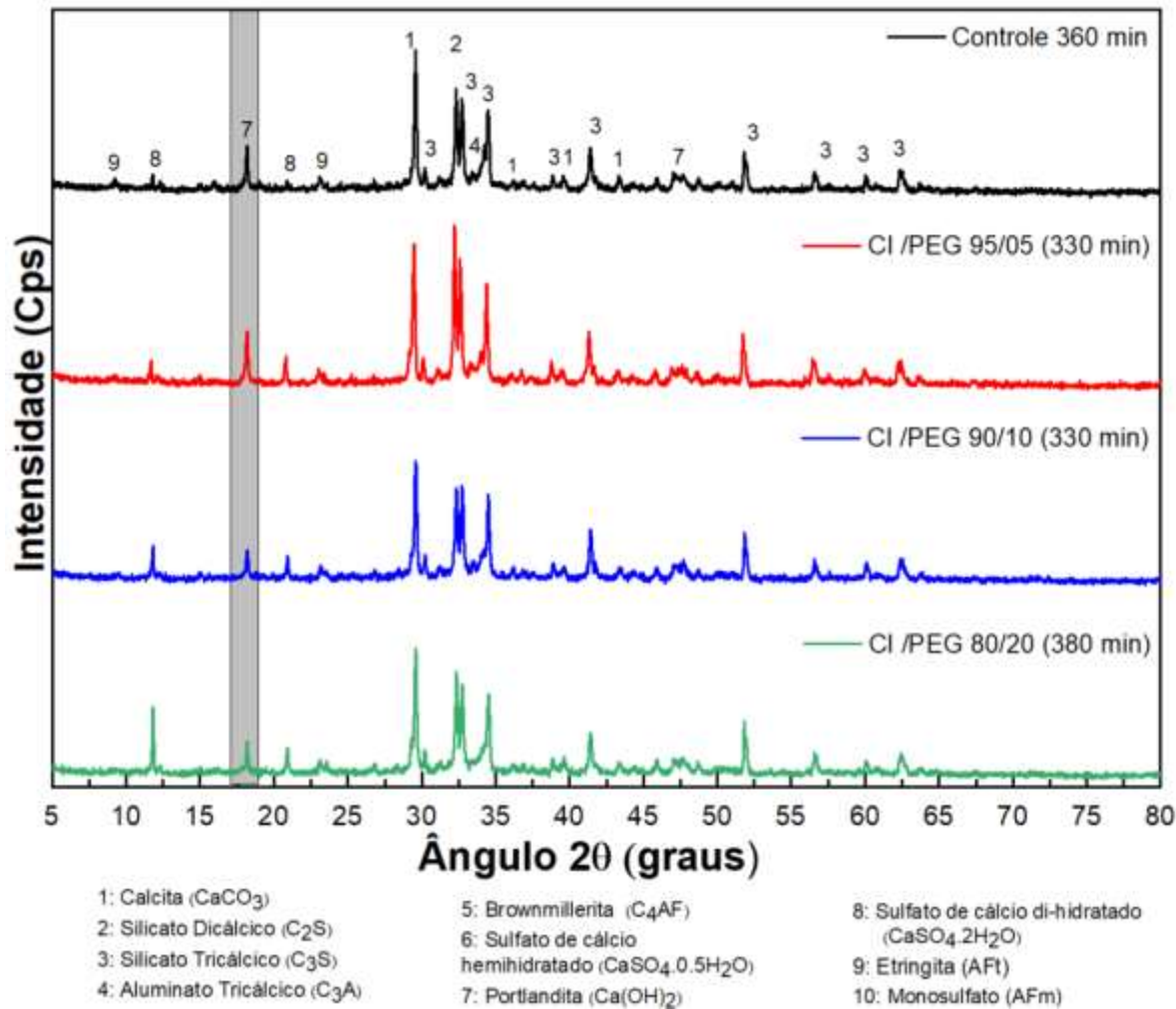
A região VI é caracterizada por uma redução ainda mais acentuada nos valores de condutividade em comparação com a região V. Essa diminuição na condutividade, como discutido para a pasta de cimento, é atribuída ao crescimento dos produtos hidratados, bem como à diminuição da água livre no sistema, consumida na formação da microestrutura.

Nas pastas com adição de PEG, a mesma tendência de redução nos valores de condutividade é evidente em comparação com a região anterior, conforme ilustrado por Bortolletto et al (2023) [35]. É nesta região que, pela primeira vez, podemos por meio do difratograma de raios X (Figura 40) observar um aumento na intensidade do pico de difração da portlandita em $18,09^\circ$, indicando um crescimento e uma maior organização dessa estrutura cristalina nas amostras com PEG. No entanto, à medida que a fração de PEG foi acrescida nas misturas, tal padrão de difração surge em menor intensidade, sugerindo que o PEG pode estar influenciando negativamente na formação dessa fase hidratada, como discutido mais à frente [49].

Na Figura 41 é apresentado as medidas de termogravimetria para a região especificada. Não foi constatada a partir dessa região deslocamentos significativos do padrão de degradação referente ao segundo evento de degradação (280 a 450°C).

No intuito de quantificar a presença da portlandita, foi realizada a deconvolução das medidas de TG para o segundo estágio de perda de massa, assim como inserido no apêndice I. Os resultados são apresentados na Tabela 7. Em geral, pode-se constatar que o aumento da proporção de PEG nas amostras tende a promover uma menor quantidade de portlandita formada, corroborando com os resultados apresentados para o padrão de DRX (Figura 40). Por outro lado, os maiores períodos de deposição para fase constatado nas medidas de impedância indicam que os cristais constituídos podem apresentar maior grau de organização, resultando nos deslocamentos das temperaturas de degradação da fase.

Figura 40 - Difratoograma para as amostras de cimento com adições de PEG na região VI.



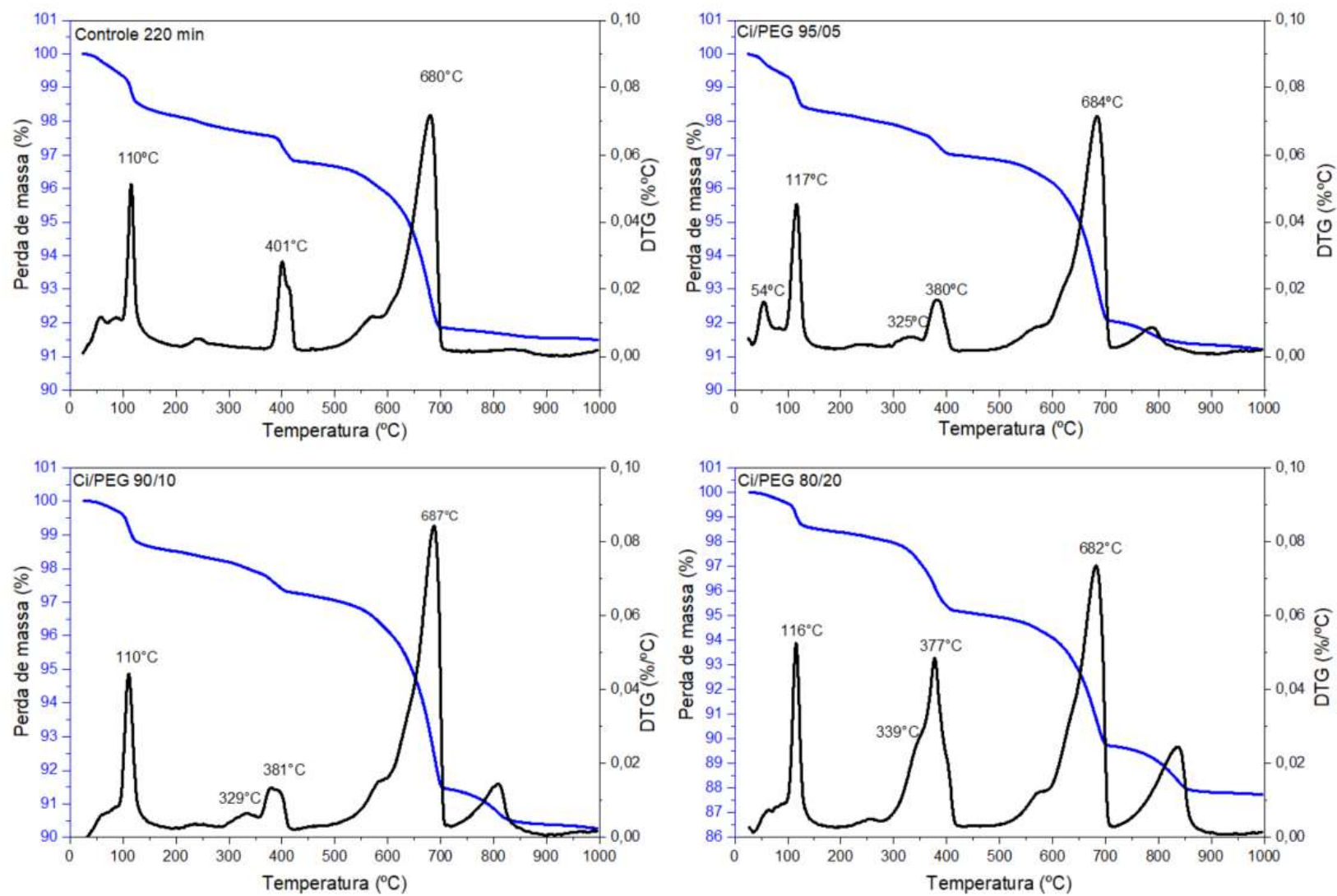
Fonte: Próprio Autor

Tabela 7 - Tabela com os valores de perda de massa, calculados através da deconvolução.

	Idade das amostras	Perda de Massa PEG (%)	Perda de Massa Portlandita(%)	(%) de Portlandita
OPC	360 min	----	0,739	3,037
95/05	330 min	0,254	0,469	1,930
90/10	330 min	2,076	0,397	1,632
80/20	380 min	2,138	0,341	1,402

Fonte: Próprio Autor

Figura 41 - Termograma para as amostras de cimento com adições de PEG na região VI.



Fonte: Próprio Autor

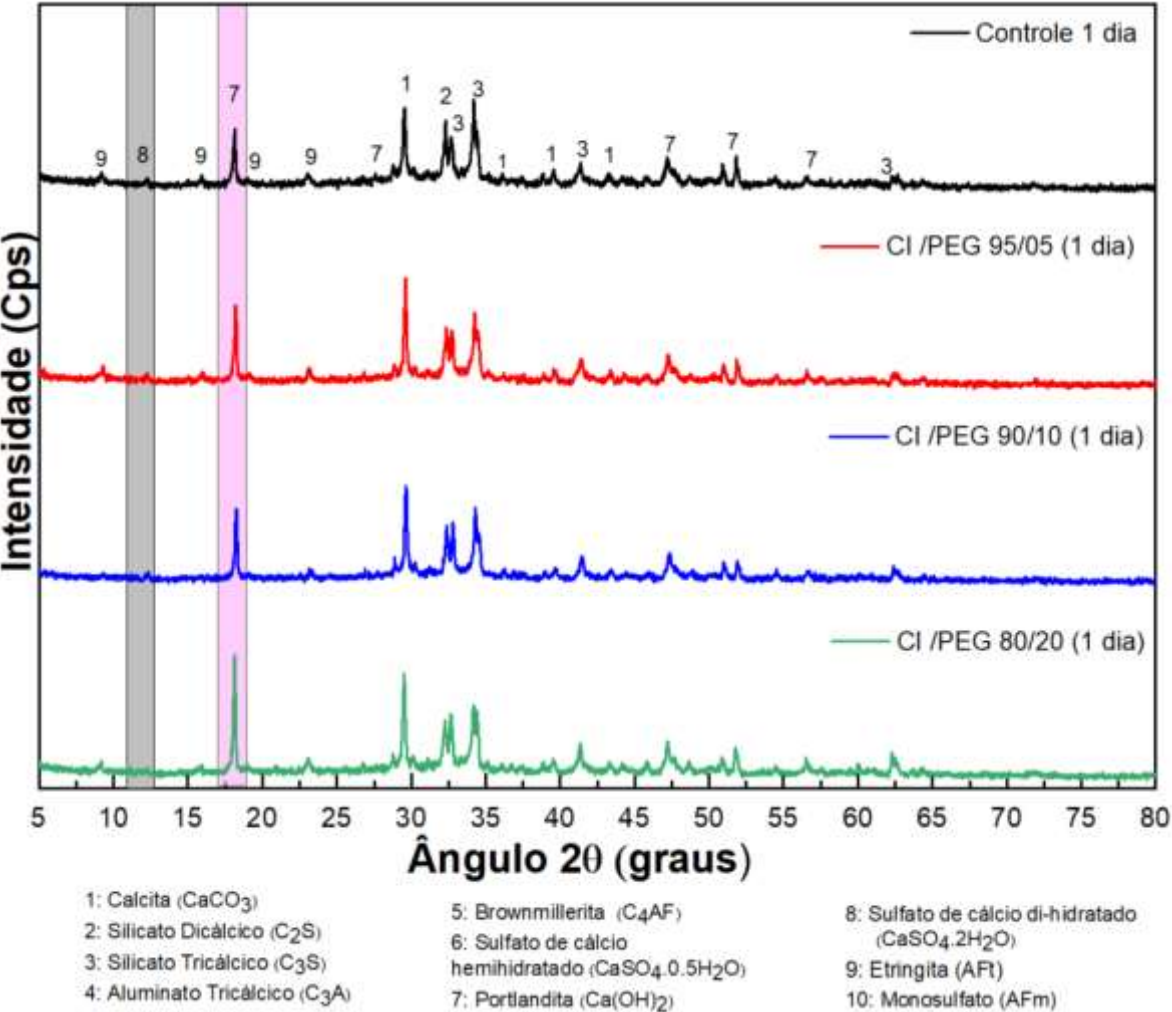
Região VII

Na região VII, observa-se uma redução gradual na condutividade elétrica, e a curva $d\sigma/dt$ exibe um comportamento crescente com uma tendência à estabilização no final da região ($d\sigma/dt \approx 0$). Essa diminuição progressiva foi associada na pasta de cimento ao crescimento das fases hidratadas, como o gel C-S-H, portlandita, fases AFt, e o início da conversão de parte da fase AFt na fase AFm. Tal crescimento e conversão de fases também foi constatado para as pastas com PEG, como ilustrado nos difratogramas. A Figura 42, ilustra a depleção do sulfato de cálcio pelo desaparecimento do pico $11,72^\circ$, indicado com a cor cinza. Também foi possível visualizar a fase portlandita em $18,09^\circ$, indicado com a cor rosa.

Na Figura 43 é apresentados os termogramas para esta região. Em comparação com a região anterior, temos que a sobreposição do padrão de degradação do PEG com a fase portlandita, tende a temperaturas mais altas, e resultado pode estar relacionado com uma maior organização dos cristais de portlandita. E se compararmos com a amostra controle, conforme aumentamos a proporção de PEG inserido, a temperatura de degradação é reduzida, indicando que a formação e a organização dos cristais de portlandita é menor conforme aumentamos a proporção de PEG nas amostras.

A partir dos termogramas (Figura 43), foi realizado a deconvolução das bandas situadas entre 280 e 480°C e calculado a perda de massa para o PEG e para a portlandita (Apêndice I). O processo de deconvolução indicou um alargamento da banda de degradação da portlandita e um aumento do número de bandas em sua constituição com a presença do polímero. Tal fato indica um aumento na dispersão de tamanho e organização dos cristais de portlandita que sofrem influência direta como a presença do polímero na matriz. O resultado é refletido nas porcentagens da fase (Tabela 8) calculadas a partir da deconvolução das curvas com o auxílio da equação (4), na qual foi possível constatar que com o aumento da porcentagem de polímero inserido, menor será a quantidade de portlandita formada.

Figura 42 - Difratoograma para as amostras de cimento com adições de PEG na idade de 1 dia.



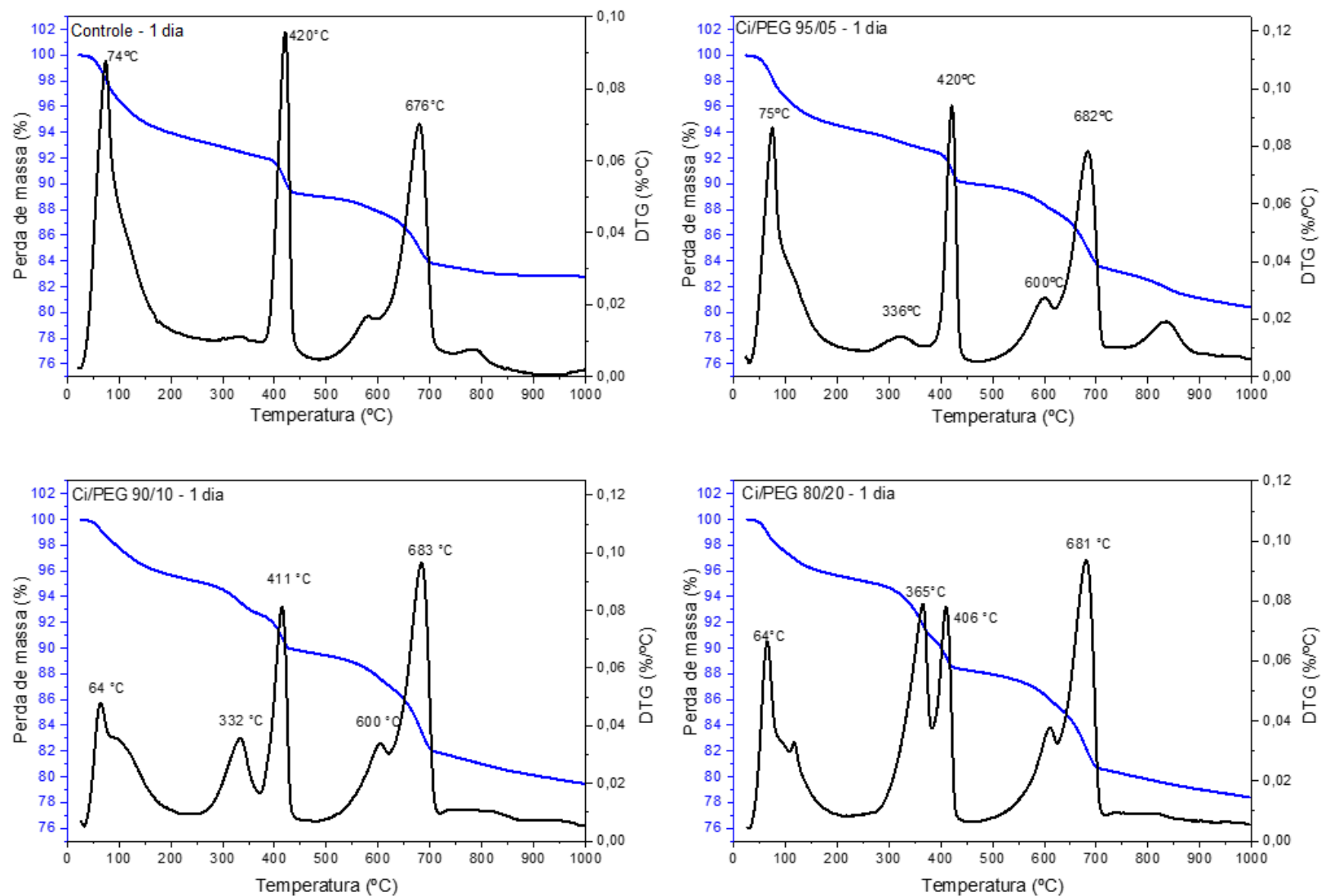
Fonte: Próprio Autor

Tabela 8 - Tabela com os valores de perda de massa para as amostras com 1 dia, calculados através da deconvolução.

	Idade das amostras	Perda de Massa PEG (%)	Perda de Massa Portlandita(%)	(%) de Portlandita
1 dia	OPC	-----	2,678	11,010
	95/05	0,846	2,402	9,875
	90/10	1,648	2,146	8,822
	80/20	3,580	1,863	7,659

Fonte: Próprio Autor

Figura 43 – Termograma para as amostras de cimento com adições de PEG na idade de 1 dia.



Fonte: Próprio Autor

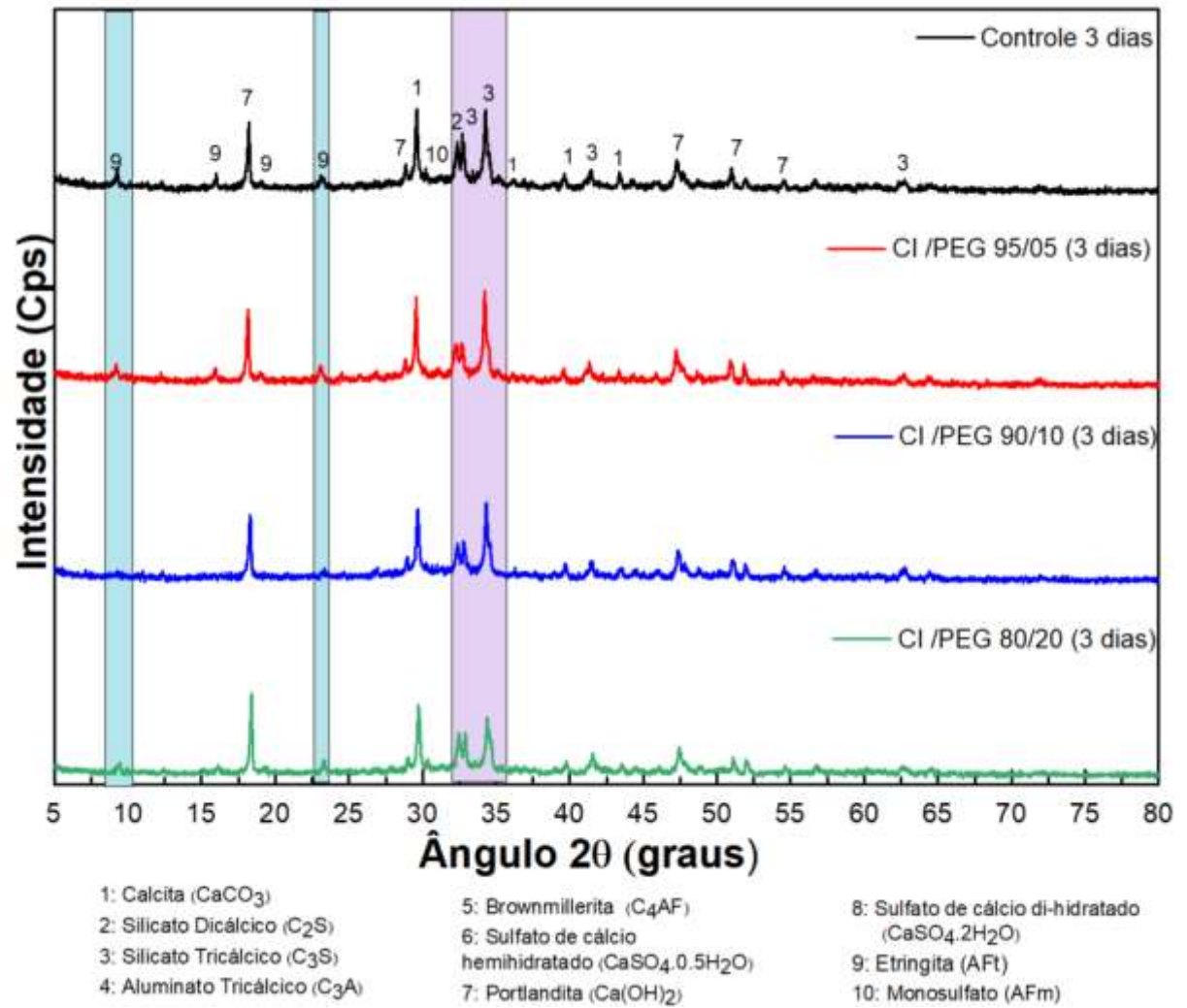
Região VIII

Assim como observado para as pastas de cimento, a redução lenta dos valores da condutividade para a região VII está relacionada com pequenas mudanças na microestrutura do sistema, tais como o crescimento das fases portlandita, AFt, como também a conversão de parte da fase AFt em AFm, além da densificação das estruturas do gel C-S-H, assim como constatado nas medidas de DRX e termogravimetria.

Nos difratogramas apresentados nas Figura 44, Figura 45 e Figura 46 podemos visualizar um aumento na intensidade dos picos da fase AFt em 16,02° e 22,98° (indicado com a cor azul), como também da redução das fases C₂S e C₃S entre 32° e 35° (indicado com a cor lilás). Apesar de ocorrer essa redução dos picos relacionado as fases C₂S e C₃S, esses picos são mais intensos que na amostra controle, indicando que ainda há uma grande quantidade de partículas de cimento não hidratadas, corroborando o efeito retardador do PEG [46].

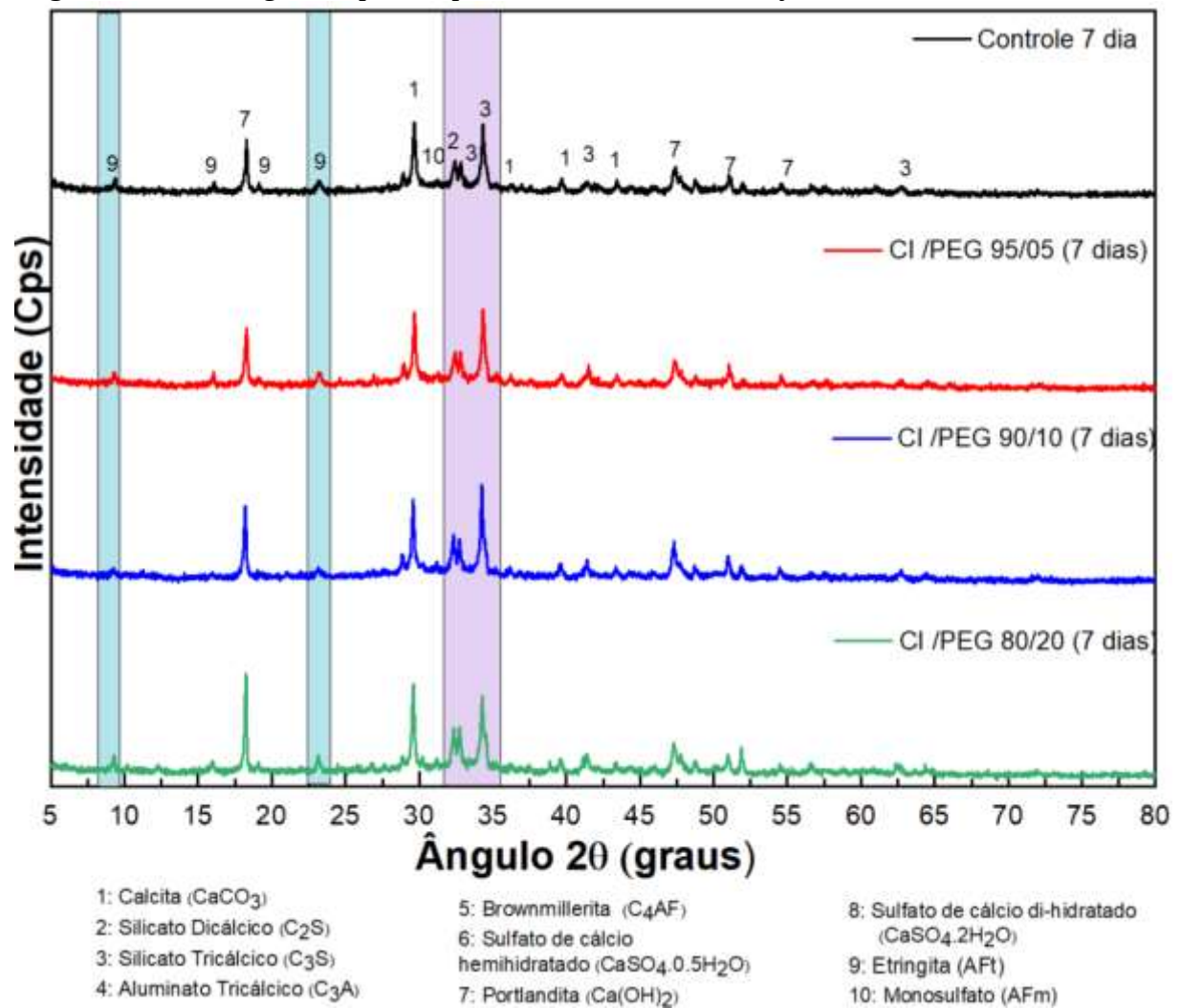
Por meio dos termogramas apresentados nas Figura 47, Figura 48 e Figura 49, foi realizado a deconvolução da banda situada entre 280 e 480 °C, calculado a perda de massa para o PEG e os resultados estão apresentados na Tabela 9. O processo de deconvolução indica uma complexação dos processos de degradação da portlandita com um amplo espectro de tamanho e organização de tais cristais. Além disso, foi possível verificar uma redução da formação da portlandita com o aumento da proporção de PEG inserido, a mesma tendência pode ser visualizada para porcentagem de água ligada, corroborando com as medidas de DRX e indicando uma menor formação de fases hidratadas.

Figura 44 - Difratomogramas para as pastas de cimento com adições de PEG na idade de 3 dias.



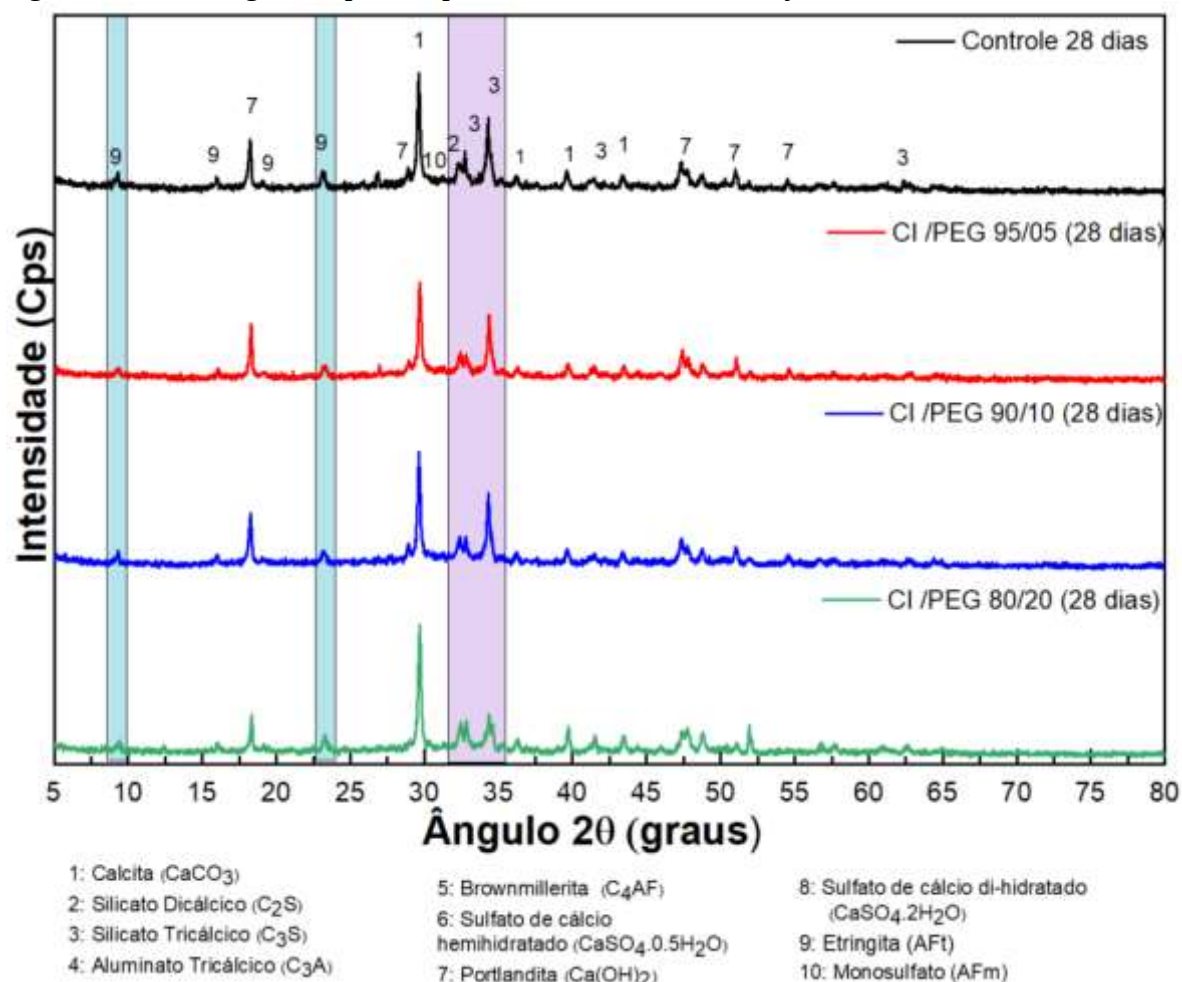
Fonte: Próprio Autor

Figura 45 - Difratomogramas para as pastas de cimento com adições de PEG na idade de 7 dias.



Fonte: Próprio Autor

Figura 46 - Difratomogramas para as pastas de cimento com adições de PEG na idade de 28 dias.



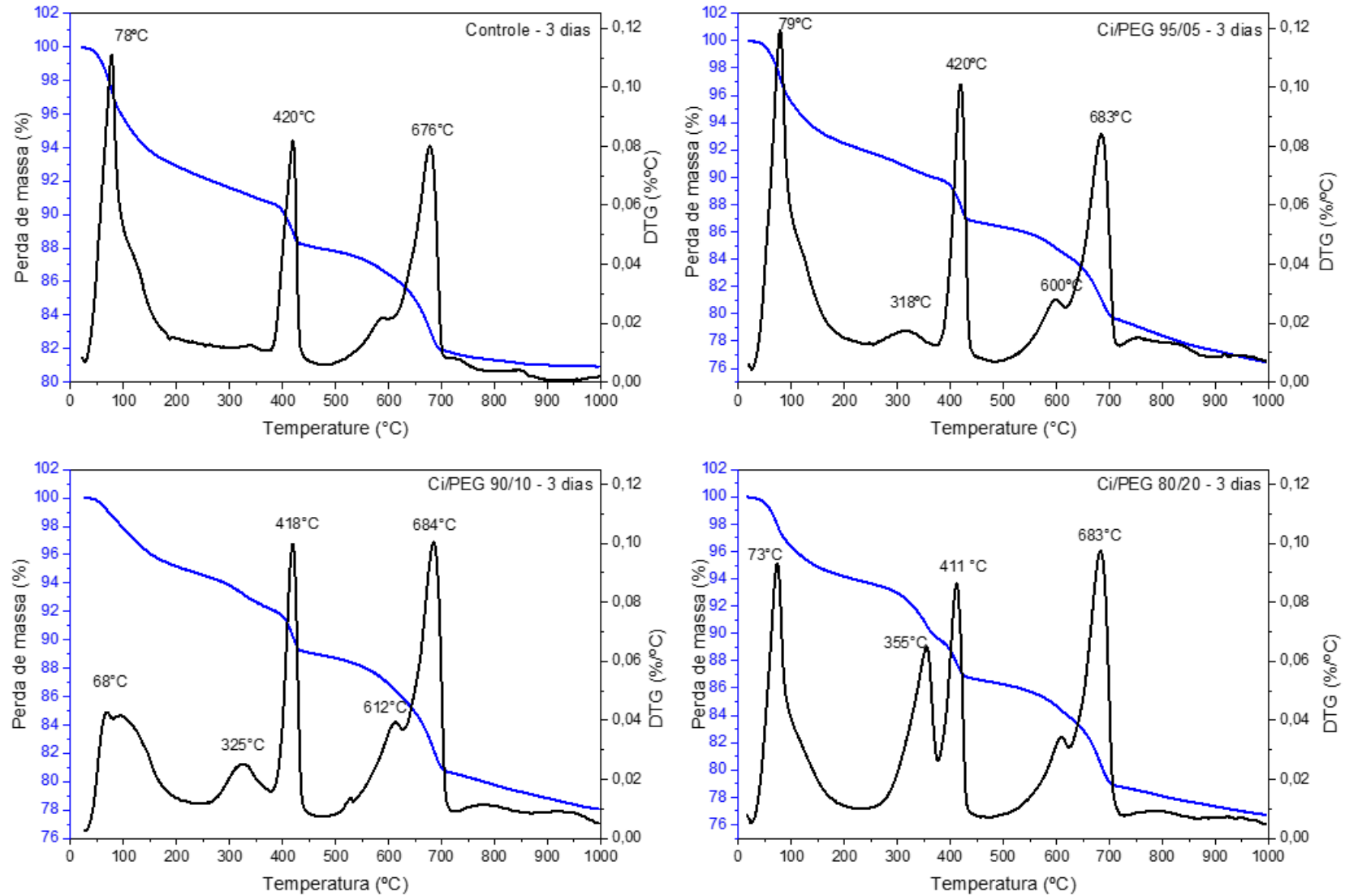
Fonte: Próprio Autor

Tabela 9 - Perda de massa referente ao PEG e portlandita nas idades de 3, 7 e 28 dias

	Amostras	(%) de água relativa aos produtos hidratados (H)	Perda de Massa PEG (%)	Perda de Massa Portlandita(%)	(%) de Portlandita
3 dias	OPC	10,68	-----	2,73	11,223
	95/05	8,35	1,067	2,426	9,974
	90/10	6,70	1,345	2,367	9,731
	80/20	6,41	3,096	2,300	9,456
7 dias	OPC	13,54	-----	3,280	13,484
	95/05	8,62	1,483	2,414	9,924
	90/10	7,33	3,177	2,407	9,895
	80/20	6,35	3,300	2,215	9,106
28 dias	OPC	16,03	-----	3,48	14,30
	95/05	8,72	1,93	2,231	9,175
	90/10	7,86	3,10	2,200	9,040
	80/20	6,31	3,20	0,983	4,041

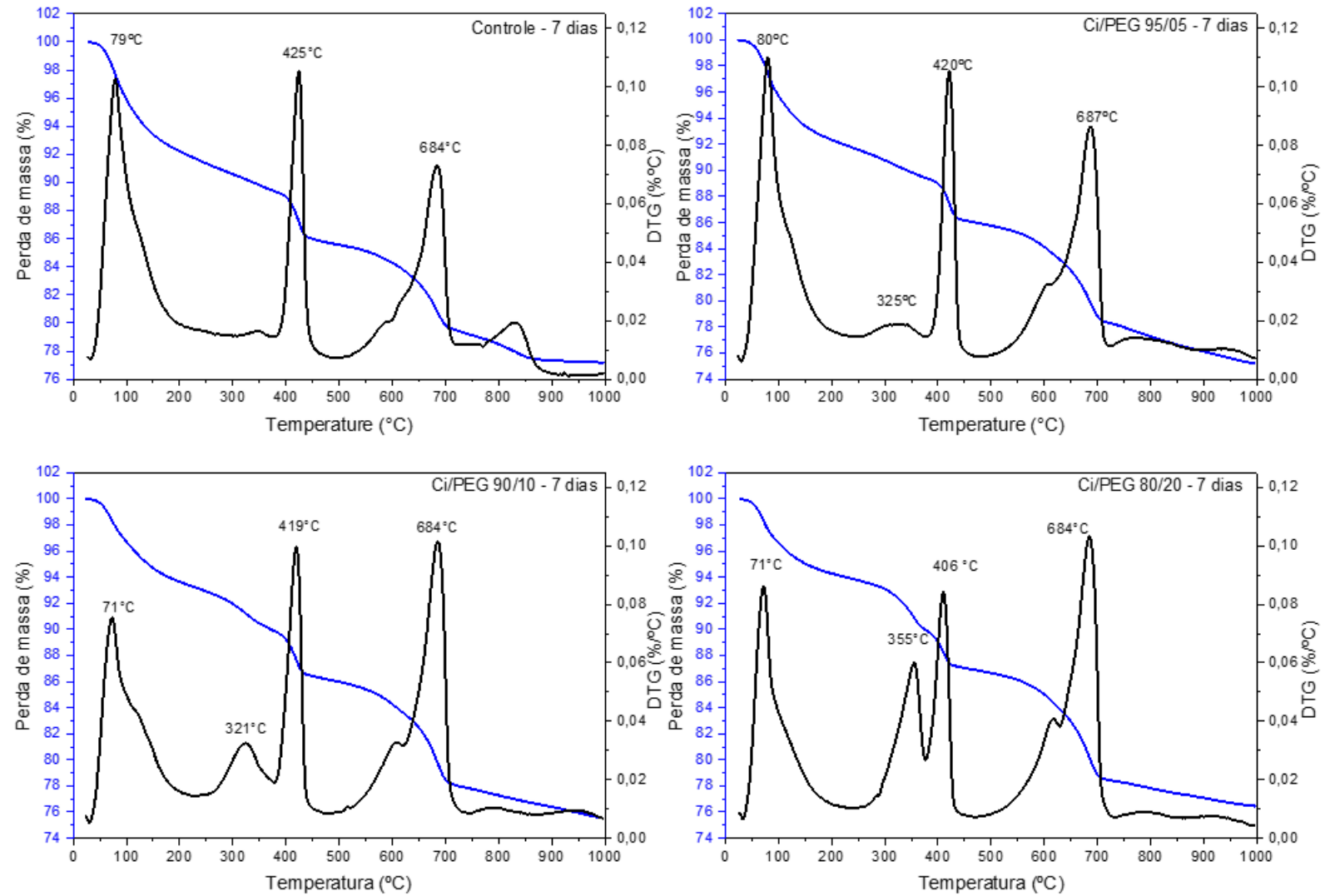
Fonte: Próprio Autor

Figura 47 - Termogramas para as amostras de cimento com adições de PEG na idade de 3 dias.



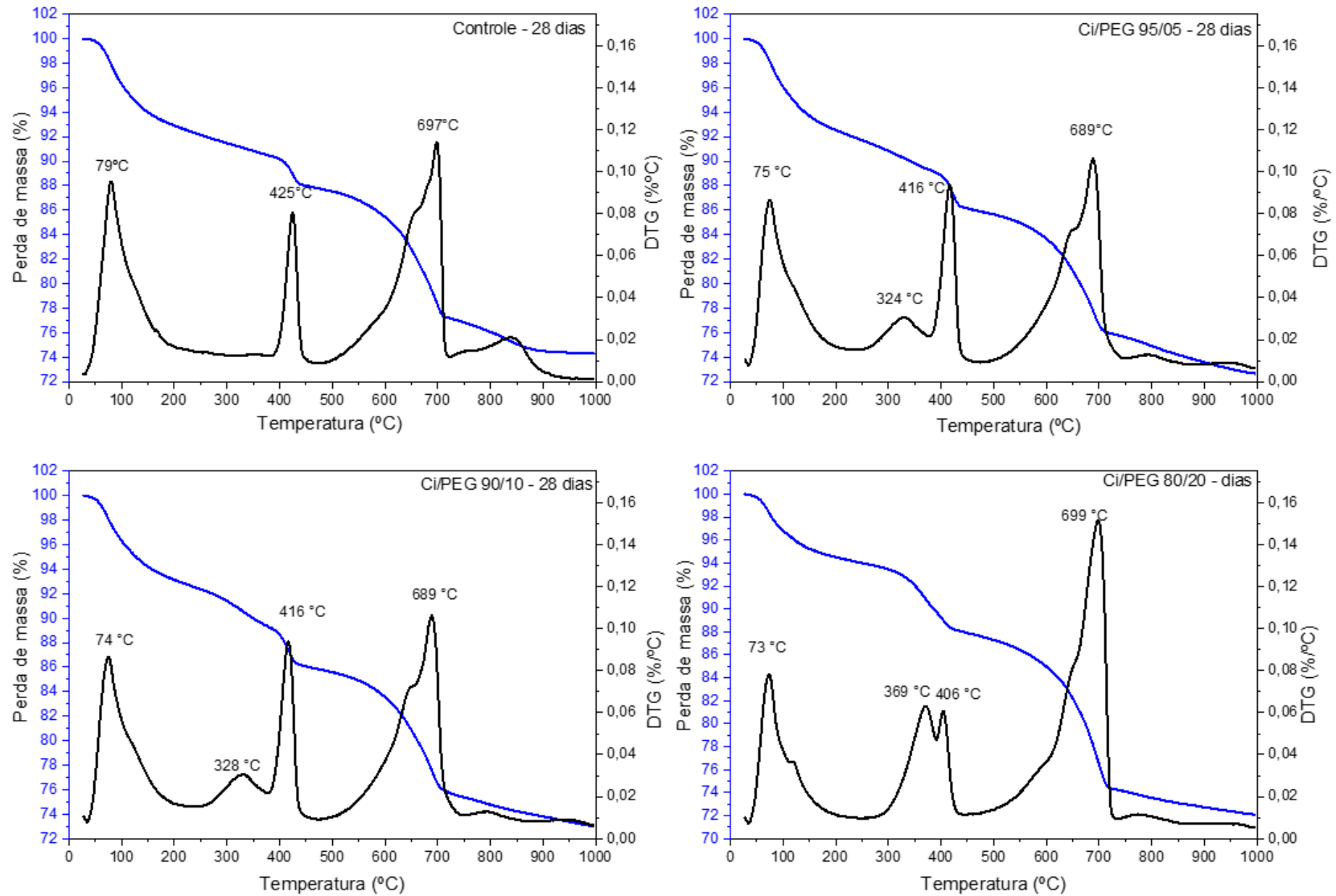
Fonte: Próprio Autor

Figura 48 - Termogramas para as amostras de cimento com adições de PEG na idade de 7 dias.



Fonte: Próprio Autor

Figura 49 - Termogramas para as amostras de cimento com adições de PEG na idade de 28 dias.

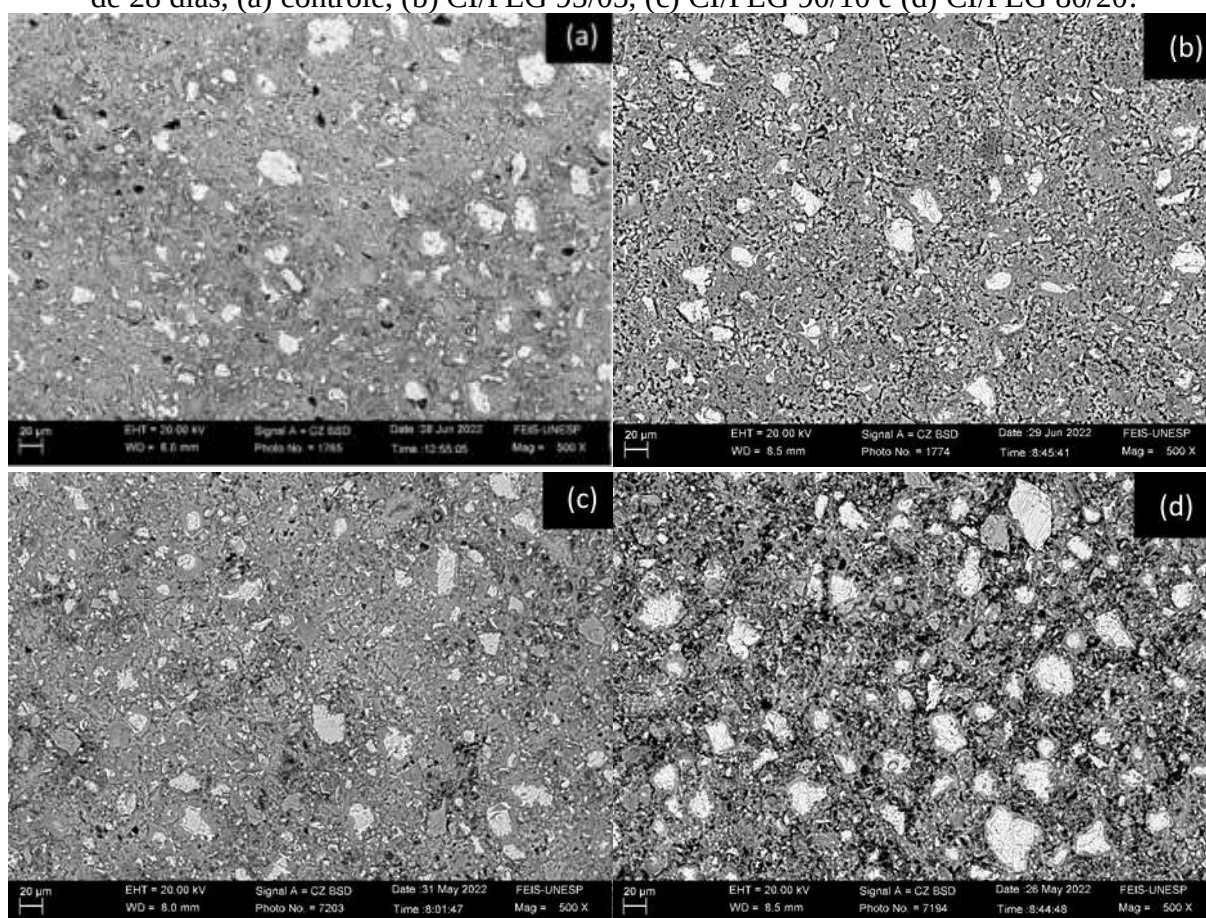


Fonte: Próprio Autor

Na Figura 50, são apresentadas micrografias das amostras da pasta de cimento com adições de 0%, 5%, 10%, e 20% de PEG para o período de 28 dias. A amostra controle (Figura 50a) exibiu uma estrutura compacta com uma ampla distribuição de tamanhos de grãos parcialmente hidratados, apresentando um tamanho médio de 28 μ m. A introdução de PEG na matriz resultou na redução dessa estrutura compacta, ocasionando um aumento progressivo da porosidade com o incremento do teor de PEG nas misturas. Adicionalmente, observou-se de maneira evidente um aumento no tamanho médio dos grãos parcialmente hidratados nesses sistemas, especialmente na amostra com 20% de PEG (Figura 50d).

As micrografias corroboram com o papel de agente retardador do PEG no processo de hidratação verificado pelas medidas elétricas, assim como para sua interferência na formação das fases hidratadas contatadas pelas medidas de DRX e quantificadas por termogravimetria. O polímero tende a deixar a microestrutura mais espaçada [46,48,49,51], visto que além de atuar na redução dos produtos hidratados, se interpõem entre estes, o que segundo Zhao et. al (2021) [46] torna-se mais pronunciado com o aumento da massa molecular do PEG [46].

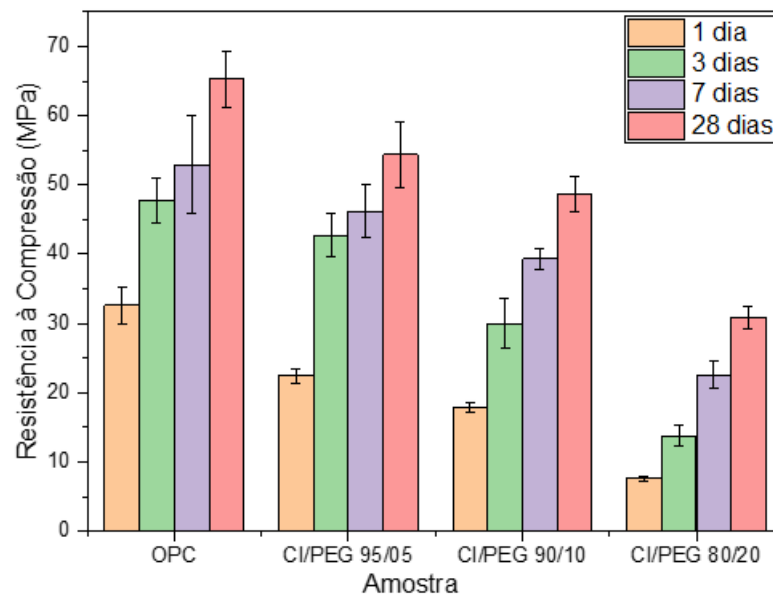
Figura 50 - Microscopias para as amostras de pasta de cimento com adições de PEG na idade de 28 dias, (a) controle, (b) CI/PEG 95/05, (c) CI/PEG 90/10 e (d) CI/PEG 80/20.



Fonte: Próprio Autor

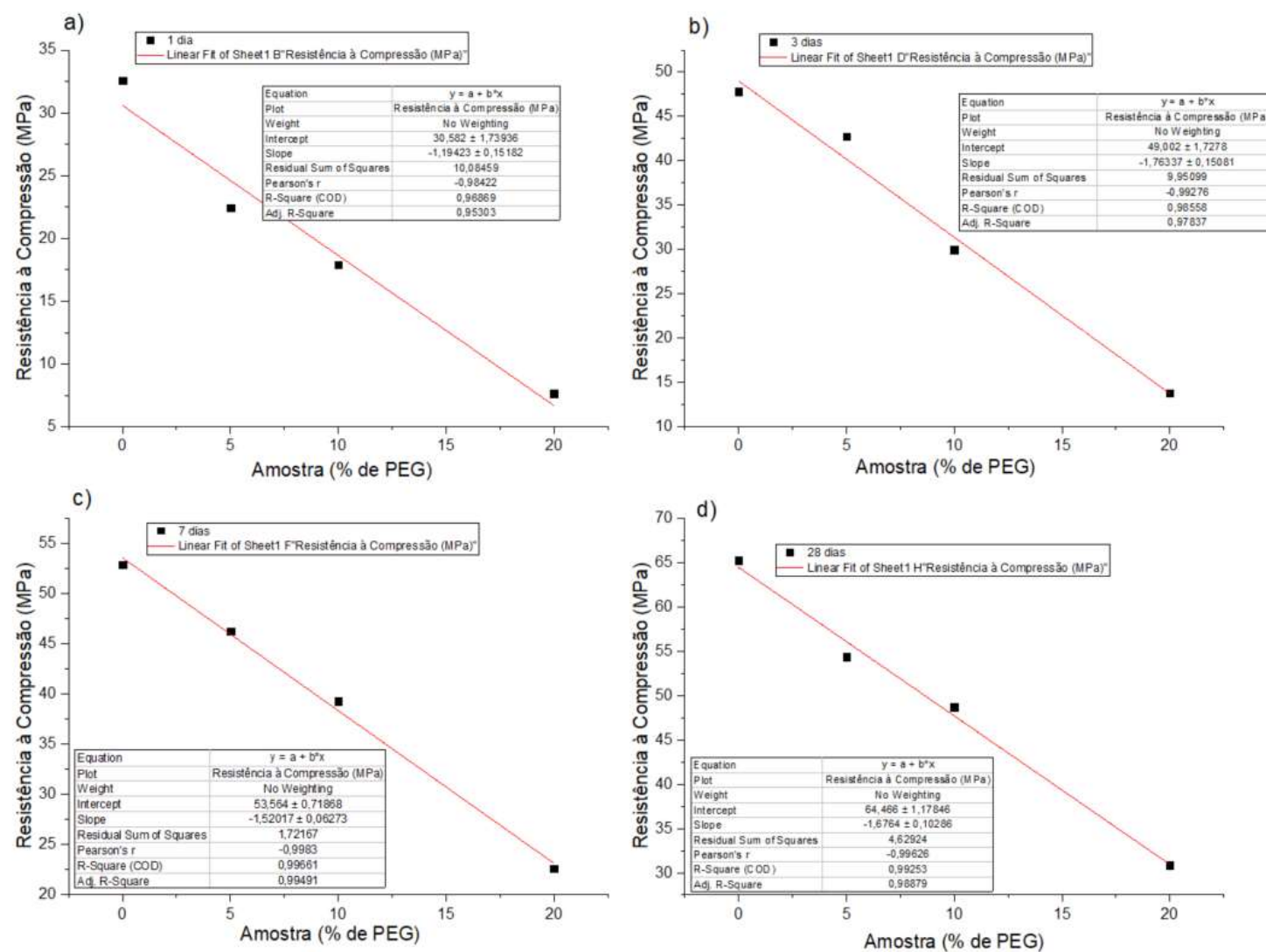
A Figura 51 ilustra os dados de resistência a compressão para a amostra controle e pastas de cimento preparadas com PEG. Conforme a porcentagem de PEG foi acrescida na matriz, menor foram os valores de resistência a compressão obtidos para as amostras, apresentando reduções de até 46% para a pasta de cimento com adição de 20% de PEG. A Figura 52 apresenta a regressão linear para as amostras nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias, em que é possível visualizar que o aumento de PEG demonstrou seguir um comportamento redutivo de uma função linear. Esse comportamento redutivo está relacionado com a menor formação dos produtos hidratados conforme o aumento de PEG, corroborando novamente o efeito retardador do PEG.

Figura 51 - Resistência a compressão para as amostras de pastas de cimento com adições de PEG



Fonte: Próprio Autor

Figura 52 – Regressão linear para os dados de resistência a compressão



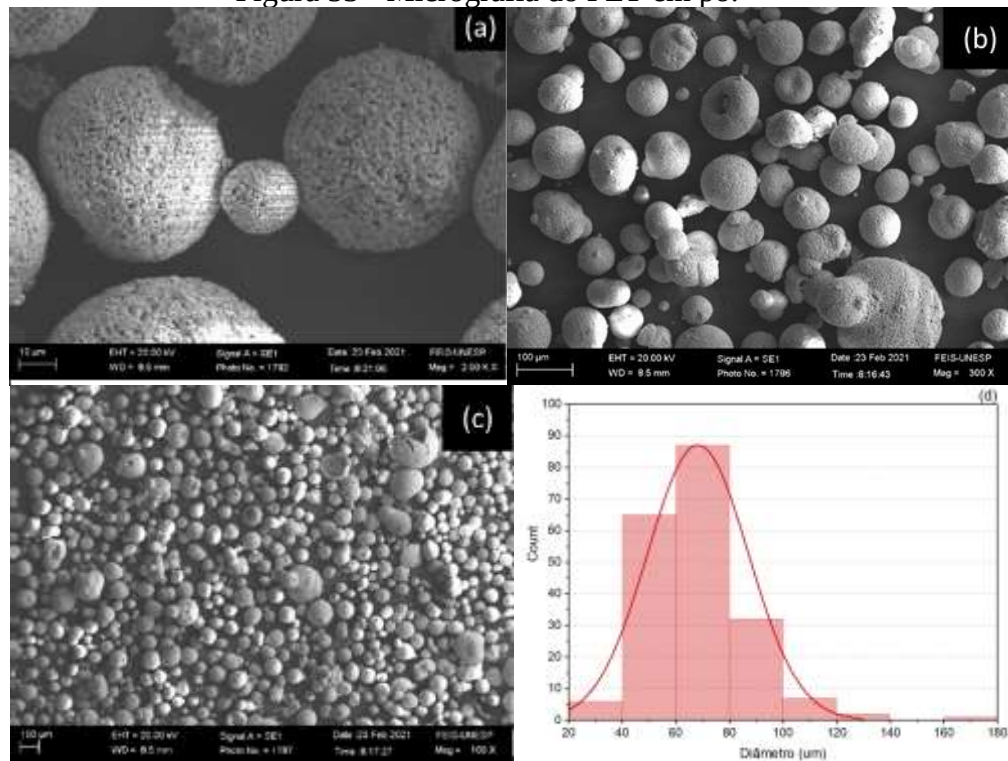
Fonte: Próprio Autor

6.2. Fase Piezoelétrica

6.2.1. PZT

A Figura 53 apresenta as micrografias que foram obtidas a partir do pó de PZT em diferentes escalas e ampliações. Observa-se que os grãos apresentam uma estrutura morfológica esférica com diferentes tamanhos, com um diâmetro médio de 85 μ m (Figura 53-d), obtido através da análise de 200 medidas da população total.

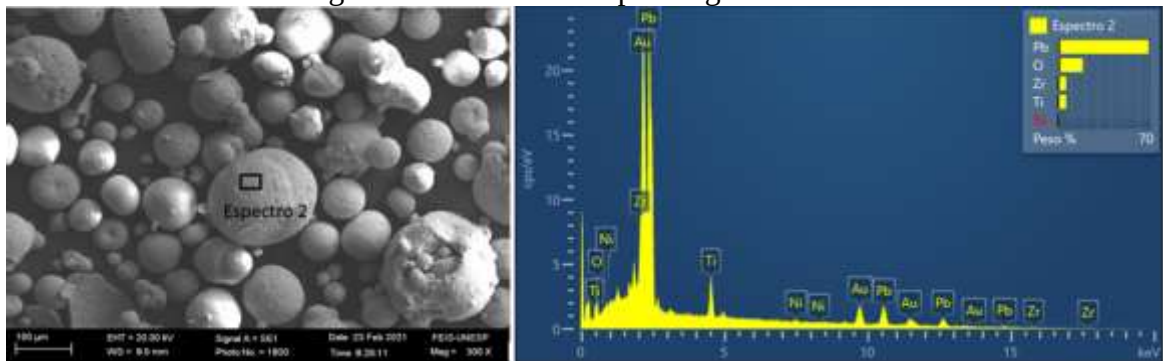
Figura 53 - Micrografia do PZT em pó.



Fonte: Próprio Autor

Na Figura 54 é apresentado o espectro EDS obtido do PZT em pó, em que é possível verificar a presença de chumbo, oxigênio, titânio e zircônio, elementos esses que compõem a estrutura da cerâmica PZT.

Figura 54 - Padrão EDS para o grão de PZT.



Fonte: Próprio Autor

6.2.2. Colunas cerâmicas

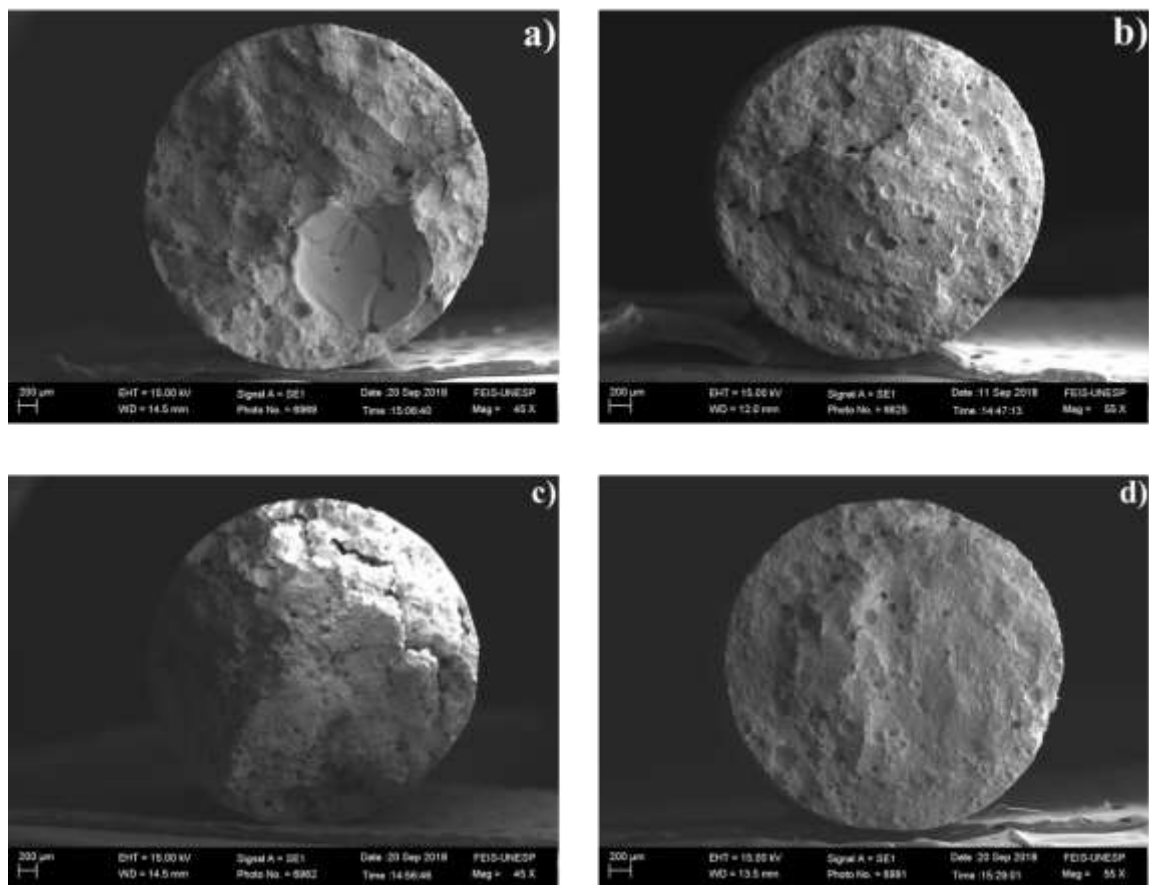
Método de preparação: deposição

As colunas cerâmicas foram produzidas de acordo com o apresentado no item 4.4.1. Na Figura 55 é apresentada as micrografias das colunas cerâmicas obtidas a partir da solução homogênea de PZT e água (Figura 55 a e b) e de PZT e álcool isopropílico (Figura 55 c e d).

As micrografias apresentadas na Figura 55 evidenciam que o método de produção foi eficiente para formar as colunas cerâmicas. No entanto, é visto através dessas micrografias que as colunas apresentam poros, sendo esses de grande tamanho e em grande quantidade, tanto nas amostras preparadas com solução homogênea de PZT e água, quanto nas amostras preparadas com solução homogênea de PZT e álcool.

Dessa forma, tentamos o método de preparação por prensagem uniaxial, no intuito de reduzir tanto a quantidade de poros, quanto o tamanho destes.

Figura 55 - Colunas cerâmicas produzidas pelo método de deposição com uma solução de PZT e água, (a) sem sinterização e (b) sinterizada; e com uma solução de PZT e álcool isopropílico (c) sem sinterização e (d) sinterizada.



Fonte: Próprio Autor

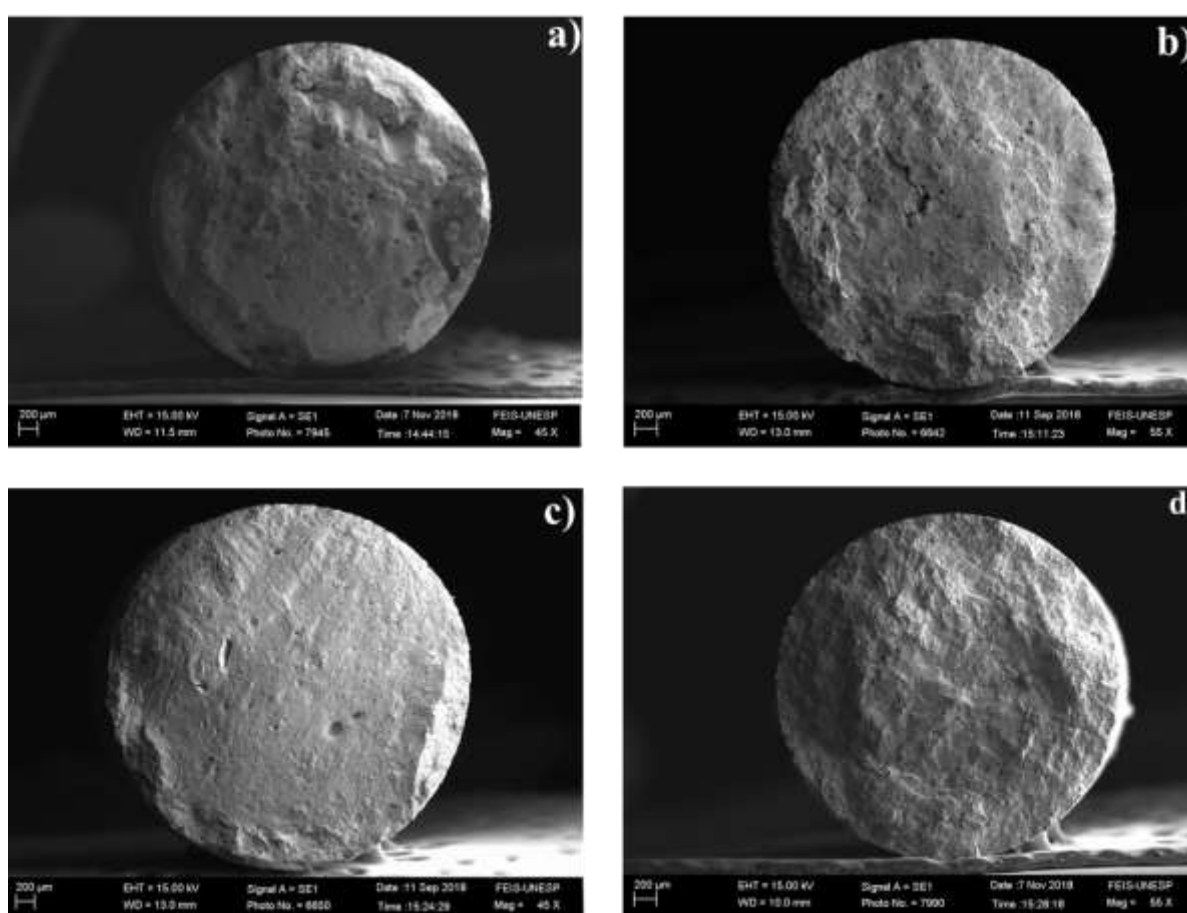
Método de preparação: Prensagem uniaxial

As colunas cerâmicas por prensagem uniaxial foram produzidas de acordo com o apresentado no item 4.4.1, e foram aplicados dois tipos de carga para a prensagem, sendo de 80 N e $9,8 \times 10^3$ N (4 toneladas).

Na Figura 56 é apresentada as micrografias das colunas cerâmicas preparadas neste método aplicando a carga de 80N, separadas em Figura 56 a e b para as que foram preparadas utilizando água para a homogeneização do PZT e na Figura 56 c e d para as que foram preparadas utilizando álcool isopropílico para homogeneização do PZT. Na Figura 57 é apresentada as micrografias das colunas cerâmicas preparadas neste método aplicando a carga de $9,8 \times 10^3$ N (4 toneladas), separadas em Figura 57 a e b para as que foram preparadas utilizando água para a homogeneização do PZT e na Figura 57 c e d para as que foram preparadas utilizando álcool isopropílico para homogeneização do PZT.

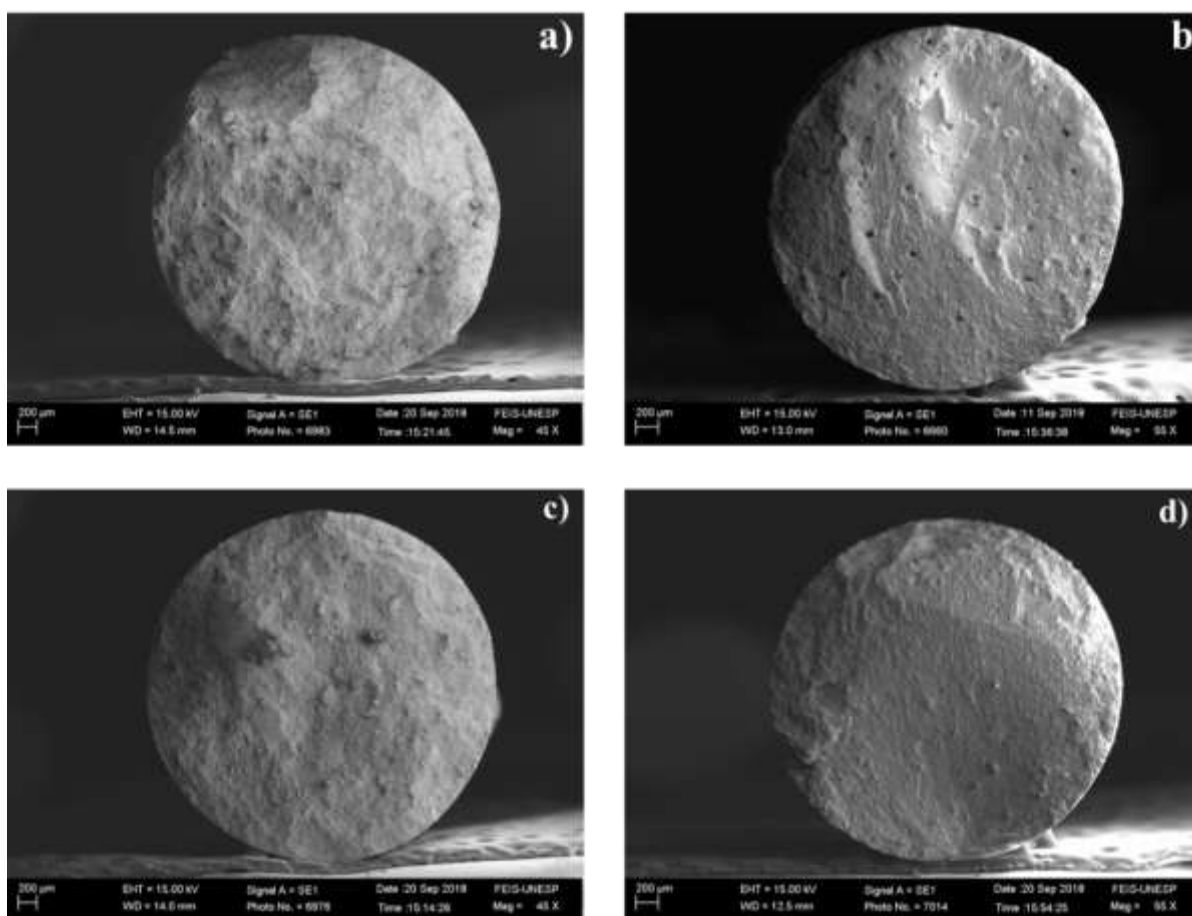
É possível visualizar por meio das micrografias que este método também se mostrou eficiente na produção das colunas cerâmicas. Além disso, em comparação com o método de deposição, o método de prensagem uniaxial demonstrou ser viável na redução dos poros tanto em quantidade, quanto no tamanho. Sendo que foi identificado poucos ou quase nenhum poro quando aplicado uma carga de 80N e quase nenhum poro quando aplicado a carga de 4 toneladas.

Figura 56 - Colunas cerâmicas produzidas pelo método de prensagem uniaxial aplicando 80N com uma solução de PZT e água, (a) sem sinterização e (b) sinterizada; e com uma solução de PZT e álcool isopropílico (c) sem sinterização e (d) sinterizada.



Fonte: Próprio Autor

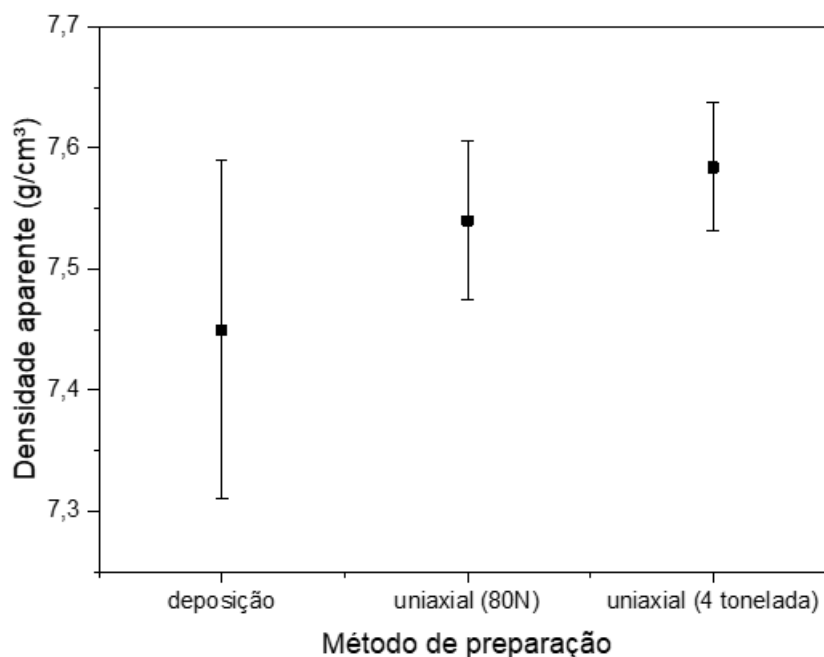
Figura 57 - Colunas cerâmicas produzidas pelo método de prensagem uniaxial aplicando $9,8 \times 10^3$ N (4 toneladas) com uma solução de PZT e água, (a) sem sinterização e (b) sinterizada; e com uma solução de PZT e álcool isopropílico (c) sem sinterização e (d) sinterizada.



Fonte: Próprio Autor

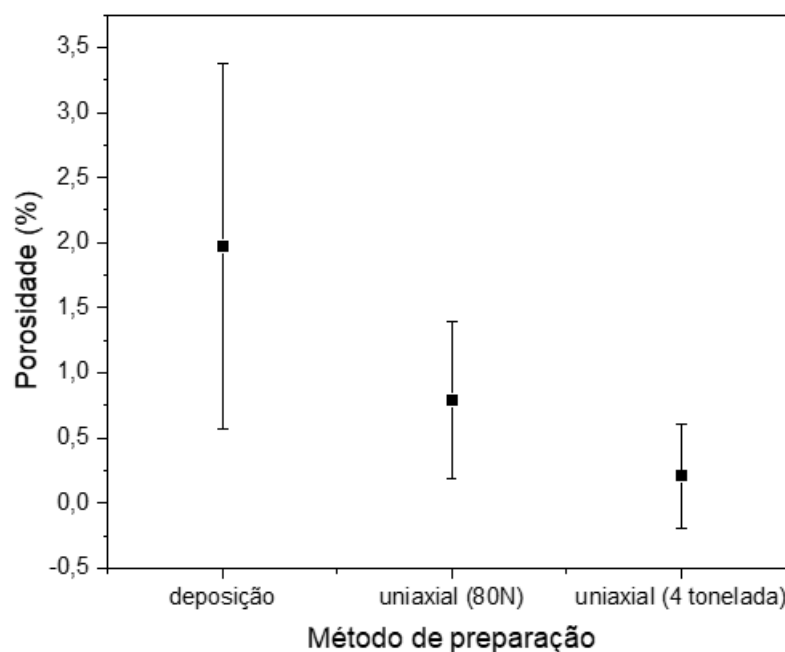
Além disso, realizamos as medidas de densidade e porosidade para as colunas cerâmicas em função do método de preparação das amostras que pode ser visualizado nas Figura 58 e Figura 59, respectivamente. Através da medida de densidade, confirmamos que o método de preparação uniaxial possui densidade mais próxima a densidade teórica fornecida pelo fabricante ($7,6 \text{ g/cm}^3$), indicando e corroborando pela medida de porosidade, que essas amostras possuem uma quantidade de poros reduzida.

Figura 58 - Densidade aparente em comparação ao método de preparação das amostras.



Fonte: Próprio Autor

Figura 59 - Porosidade em comparação ao método de preparação das amostras



Fonte: Próprio Autor

Dessa forma, a solução escolhida para preparar as amostras foi de PZT e álcool e o método escolhido para a produção das colunas cerâmicas, foi o método de prensagem uniaxial aplicando uma carga de $9,8 \times 10^3$ N (4 toneladas). Sendo esse, o método que apresentou menor quantidade de poros, e sendo esses também menores em tamanho.

Sinterização das colunas cerâmicas

Posteriormente a preparação e escolha do melhor método de produção, as colunas cerâmicas passaram pelo processo de sinterização. As colunas cerâmicas de PZT, foram sinterizadas nas temperaturas de 1000 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C e 1250 °C, de forma a determinar qual a melhor temperatura de sinterização.

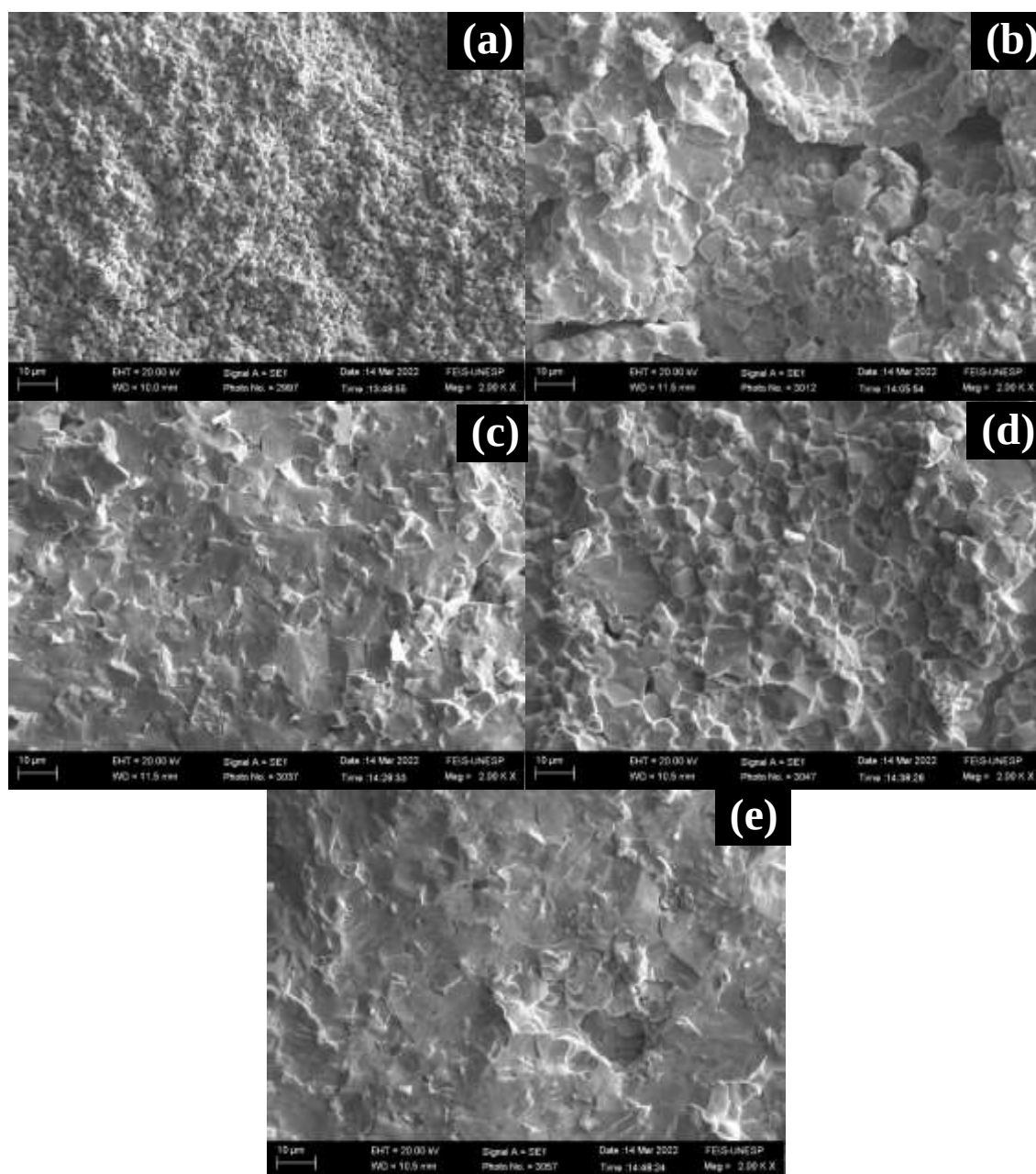
A partir da escolha da temperatura de sinterização foi preparado pastilhas de PZT e estas foram sinterizadas com uma proporção em massa de óxido de chumbo (PbO) em relação a massa de colunas dispostas no cadinho de alumina para sinterização. As proporções estudadas foram de 10%, 15%, 20%, 30%, 40% e 50% de PbO. As adições das proporções de PbO foram realizadas para se criar uma atmosfera rica em chumbo dentro dos cadinhos, com a finalidade de reduzir a perda de chumbo nas colunas cerâmicas. Não ocorrendo esse controle de evaporação em sistema fechado, pode ocorrer perda de PbO, sendo que esse controle de sinterização é importante para se obter ótimas propriedades [15]. Assim, o intuito foi determinar qual proporção de PbO iria ajudar a reduzir a perda de chumbo nas colunas e também não modificasse sua estrutura.

Variação de temperatura de sinterização

É apresentado na Figura 60, as micrografias das colunas sinterizadas nas temperaturas 1000 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C e 1250 °C. Através das micrografias podemos verificar que conforme a temperatura de sinterização das pastilhas aumenta, sua estrutura se torna mais densificada. A Figura 60 (a) mostra que a pastilha que foi sinterizada a temperatura de 1000 °C apresenta apenas a formação dos grãos. As Figura 60 (b), (c) e (d) mostra que as pastilhas sinterizadas a 1100 °C, 1150 °C e 1200 °C começam a apresentar uma estrutura mais compacta com grãos mais compactados uns com os outros, aumentando conforme o aumento da temperatura de sinterização. Observa-se na Figura 60 (e) que a pastilha que foi sinterizada a 1250 °C, apresenta uma estrutura mais uniforme e compacta.

Dessa forma podemos verificar que o aumento da temperatura de sinterização das pastilhas, torna a microestrutura melhor desenvolvida resultando em uma cerâmica mais densa e compacta, o que é consistente com os resultados de densidade apresentados no gráfico da Figura 61.

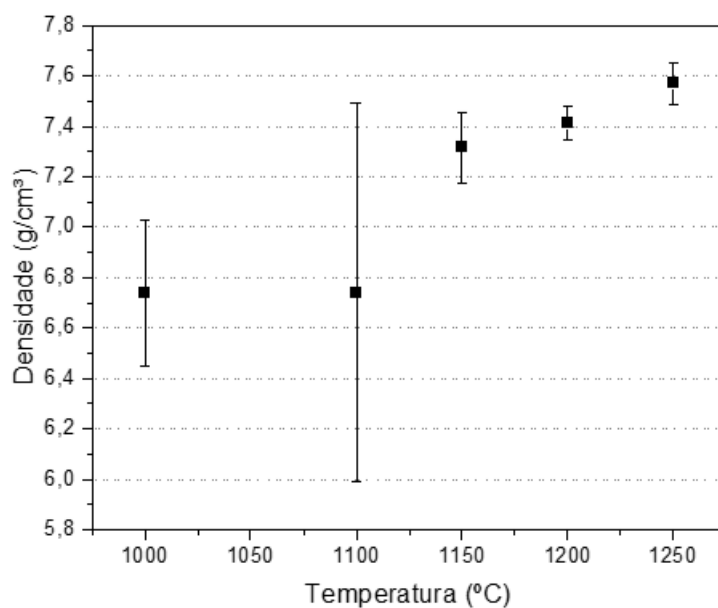
Figura 60 – Microscopia das pastilhas de PZT sinterizadas nas temperaturas de 1000 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C e 1250 °C.



Fonte: Próprio Autor

O gráfico da Figura 61 apresenta as densidades das pastilhas de PZT sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100, 1150, 1200 e 1250 °C, em que podemos identificar que conforme aumentamos a temperatura de sinterização maior é sua densidade, chegando ao valor apresentado pelo fabricante (7,6 g/cm³). Esses resultados estão de acordo com os resultados apresentados pelas imagens de microscopia.

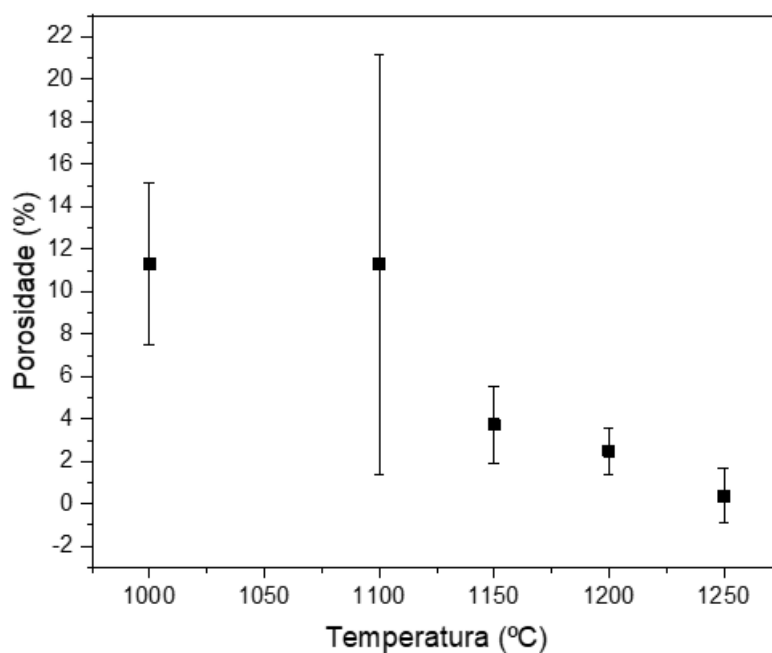
Figura 61 – Densidade para as amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.



Fonte: Próprio Autor

A partir dos resultados da densidade, foi calculado a porosidade das colunas cerâmicas nas variações de temperatura de sinterização, mostrado na Figura 62. Temos que, conforme aumentamos a temperatura de sinterização, menor é a porosidade das amostras, confirmando o que foi visualizado nas imagens de microscopia.

Figura 62 - Porosidade das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas

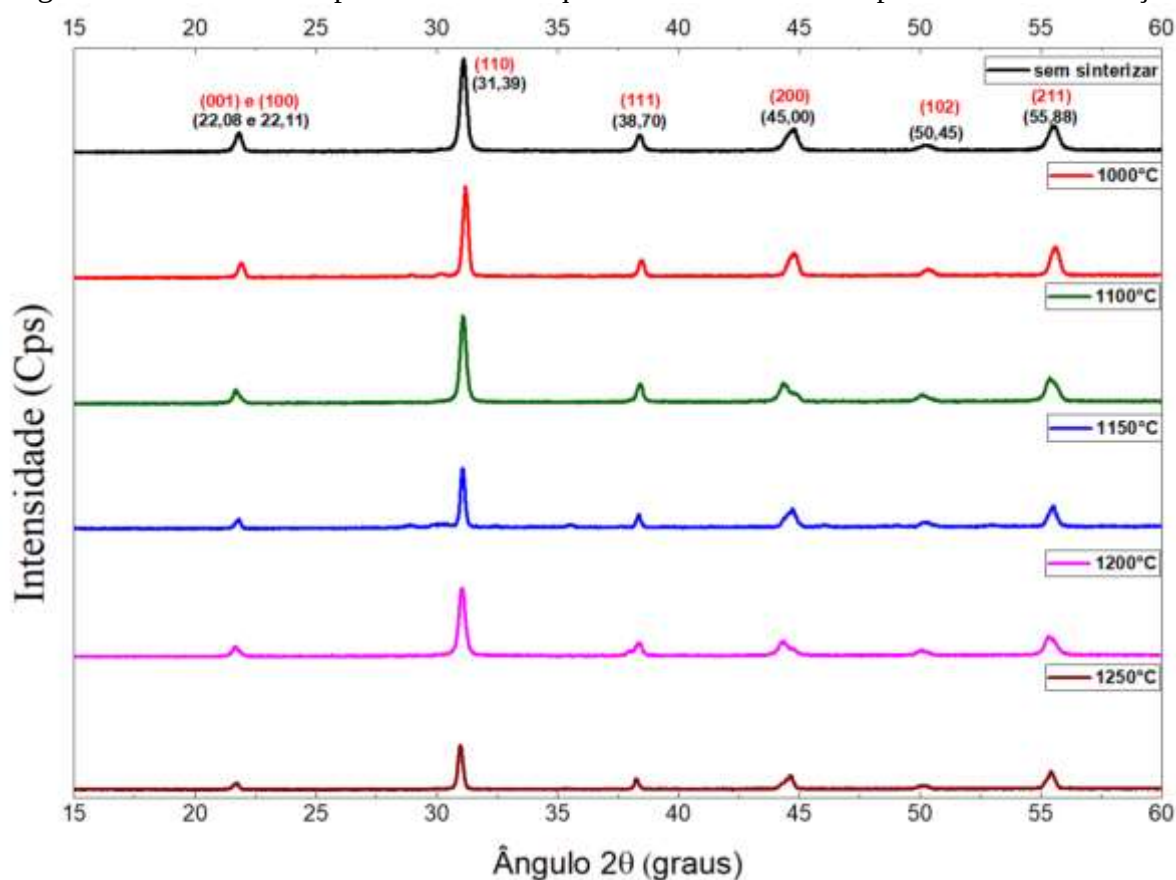


Fonte: Próprio Autor

Os padrões de DRX para as colunas de PZT sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100, 1150, 1200 e 1250 °C são mostrados na Figura 63, medidos em $2\theta = 15^\circ - 60^\circ$. Os difratogramas mostram que todas as amostras apresentam estrutura típica perovskita, sem apresentar qualquer outra fase secundária [39,52,53].

A Tabela 10 resume as posições angulares dos planos cristalinos para as amostras sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100, 1150, 1200 e 1250 °C.

Figura 63 - Padrão DRX para as amostras que foram variadas a temperatura de sinterização.



Fonte: Próprio Autor

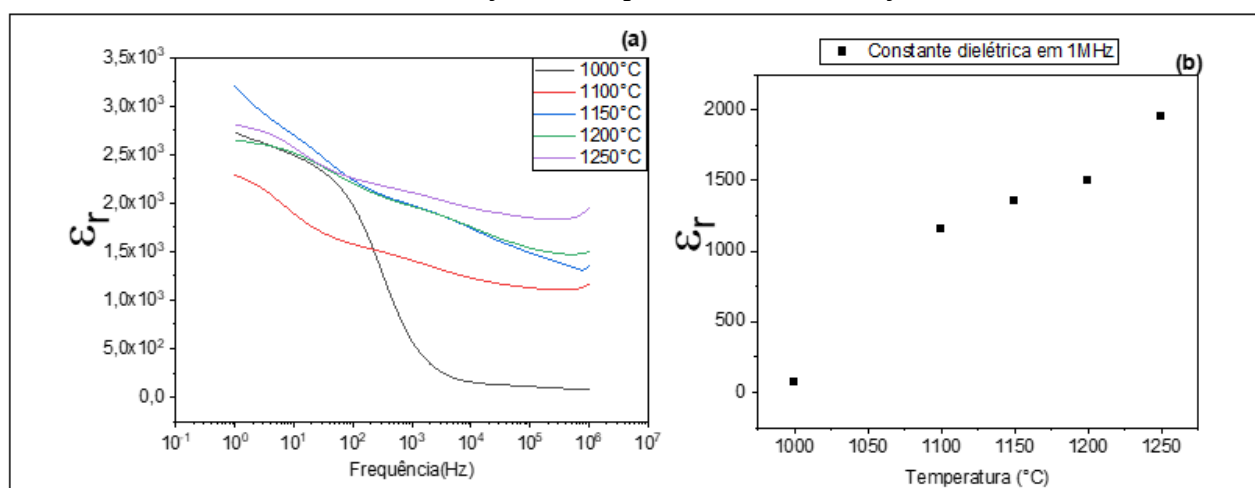
Tabela 10 - Posições angulares dos planos cristalinos para as pastilhas de PZT sinterizadas em diversas temperaturas.

PLANOS CRISTALINOS	POSIÇÃO ANGULAR (GRAUS)	REFERÊNCIA
(001)	22,08	[54,55]
(100)	22,11	[54,55]
(110)	31,39	[54,55]
(111)	38,70	[54,55]
(200)	45,00	[54,55]
(102)	50,45	[54,55]
(211)	55,88	[54,55]

Fonte: Próprio Autor

A Figura 64-(a) ilustra o comportamento da constante dielétrica relativa (ϵ_r) para as colunas cerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas. Para todas as amostras, a constante dielétrica diminui com o aumento da frequência, sendo consistente com os materiais ferroelétricos [56]. Fixando a frequência em 1Mhz, como apresentado na Figura 64-(b), a constante dielétrica demonstrou aumentar com o aumento da temperatura de sinterização, fato atribuído, principalmente, à uma estrutura compactada com diminuição da porosidade. Como o ar possui uma constante dielétrica menor comparada ao do PZT, eliminando os poros e o ar presente nesses, temos uma elevação no valor da constante dielétrica do material [56]. Esse resultado corrobora com os resultados apresentados anteriormente nas imagens de microscopia e densidade.

Figura 64 – (a) Constante dielétrica relativa em função da frequência e (b) Constante dielétrica em função da temperatura de sinterização.

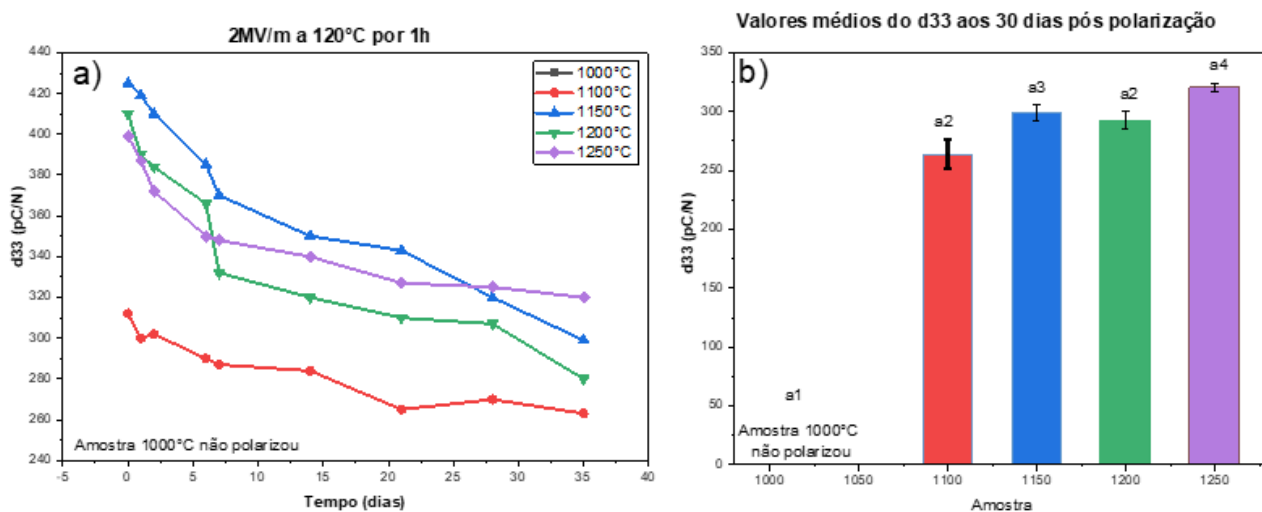


Fonte: Próprio Autor

Na Figura 65-a é apresentado o gráfico de coeficiente piezoelétrico (d_{33}) para as amostras sinterizadas a diferentes temperaturas. Com o aumento da temperatura de sinterização temos o aumento do valor do d_{33} . Esse resultado está relacionado ao aumento da densidade das amostras, pois as amostras apresentam uma estrutura mais compactada, e com poucos ou quase nenhum poro. Os poros anteriormente presentes apresentam um coeficiente piezoelétrico menor, quando eliminados, tendem a aumentar o valor do coeficiente piezoelétrico. Ou seja, o aumento da temperatura de sinterização promoveu uma maior densificação das colunas cerâmicas e extinguindo-se os poros proporciona o aumento do coeficiente piezoelétrico. A redução dos valores do coeficiente piezoelétrico com tempo está relacionada com alguns dipolos que tendem a voltar a sua posição original.

Na Figura 65-b apresenta os gráficos dos valores de coeficiente piezoelétrico aos 30 dias pós polarização por amostra, assim como o teste de variância para tais amostras. Neste, podemos verificar que as amostras apresentaram diferenças estatísticas entre os tratamentos utilizados, sendo que apenas as amostras sinterizadas em 1100 °C e 1200 °C não apresentam diferenças estatísticas entre si.

Figura 65 - Coeficiente Piezoelétrico para as amostras sinterizadas a diferentes temperaturas a) d_{33} por tempo, b) valores médios de d_{33} aos 30 dias.

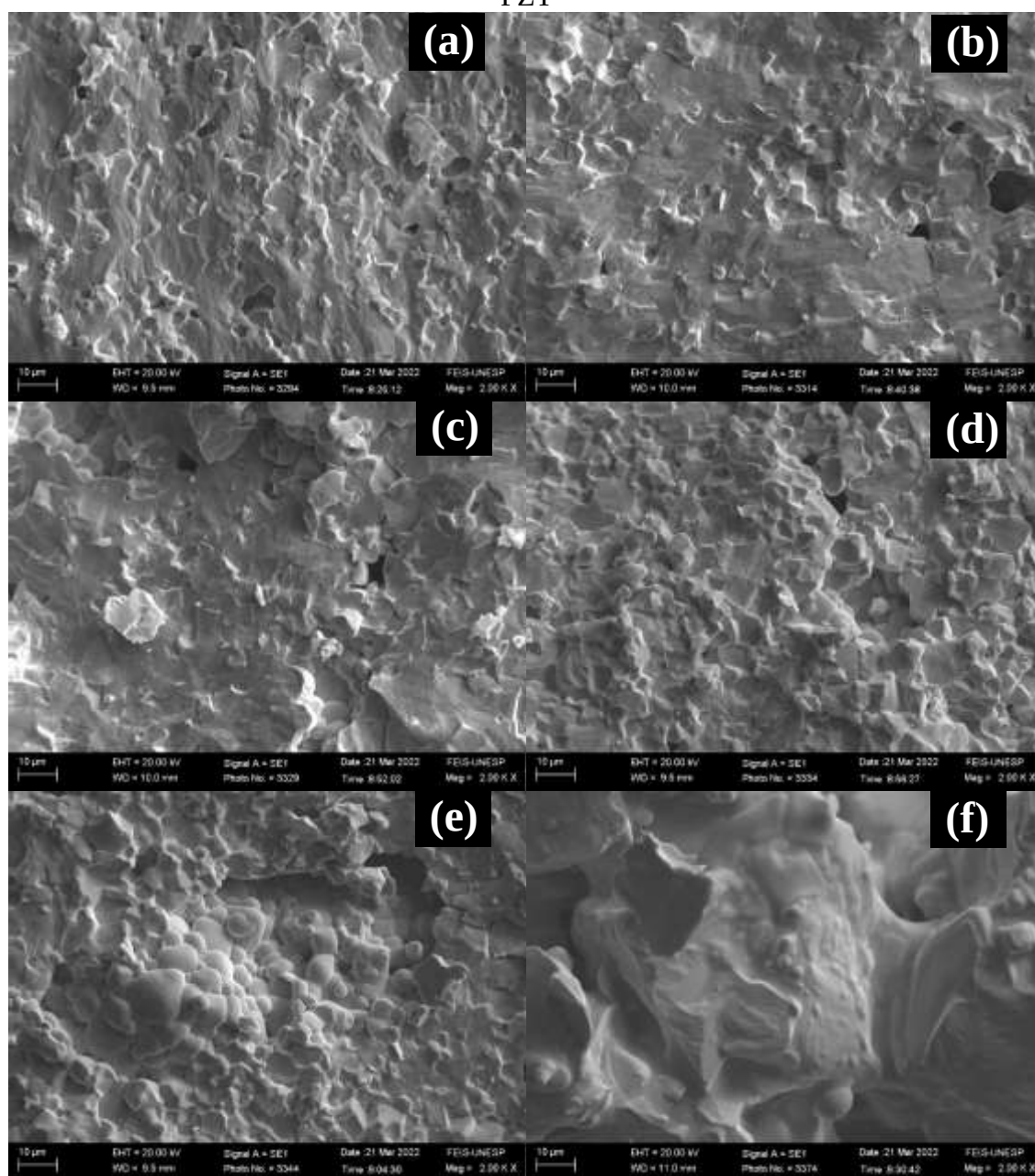


Fonte: Próprio Autor

De maneira geral, o coeficiente piezoelétrico (d_{33}) das amostras diminuíram ao longo do tempo após a polarização. A amostra sinterizada a 1250°C foi a que apresentou estabilidade a partir de 20 dias após a polarização. Assim, a melhor temperatura de sinterização ficou estabelecida como sendo a temperatura de 1250 °C e a partir disso passamos a estudar qual seria a melhor proporção de óxido de chumbo adicionado juntamente as colunas cerâmicas no cadinho para a sinterização.

A Figura 66 (a-f) ilustram as micrografias das colunas cerâmicas a 1250 °C na presença de PbO, em proporções de 10, 20, 30, 40 e 50% em massa de PbO em relação a massa das colunas cerâmicas.

Figura 66 - Microscopia das colunas de PZT sinterizadas a 1250°C na presença de PbO nas proporções em massa de (a) 10, (b) 15, (c) 20, (d) 30, (e) 40 e (f) 50% de PbO em relação ao PZT



Fonte: Próprio Autor

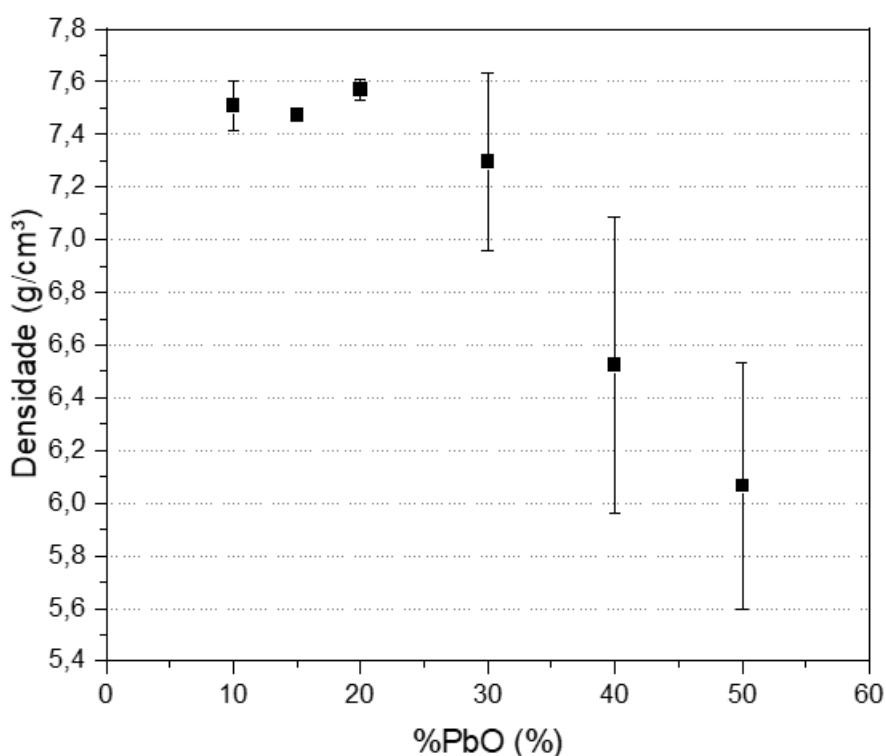
Observa-se que as amostras estão bem densificadas, apresentando grãos unidos e compactados. Porém com uma proporção de PbO muito elevada, como é o caso das colunas cerâmicas com 30%, 40% e 50%, ilustradas nas Figura 66 (d -f), temos a presença de poros maiores, como também a presença de uma estrutura plastificada como na Figura 66 (f).

Dessa forma, podemos verificar que o aumento da porcentagem de PbO até 20%, torna a microestrutura mais densa, compacta e uniforme, e que acima dessa porcentagem temos uma

microestrutura mais porosa, sendo esses poros maiores. Esses resultados estão de acordo com os resultados apresentados para densidade das colunas, mostrados na Figura 67.

Adicionalmente, verifica-se que a proporção de PbO está entre 10 e 20%, o valor da densidade está próximo ao valor esperado e estipulado pelo fabricante ($7,6 \text{ g/cm}^3$). Após a proporção de 20% temos uma redução do valor da densidade, caindo para os valores de $6,5 \text{ g/cm}^3$ e $6,0 \text{ g/cm}^3$ para as proporções de 40 e 50%, respectivamente.

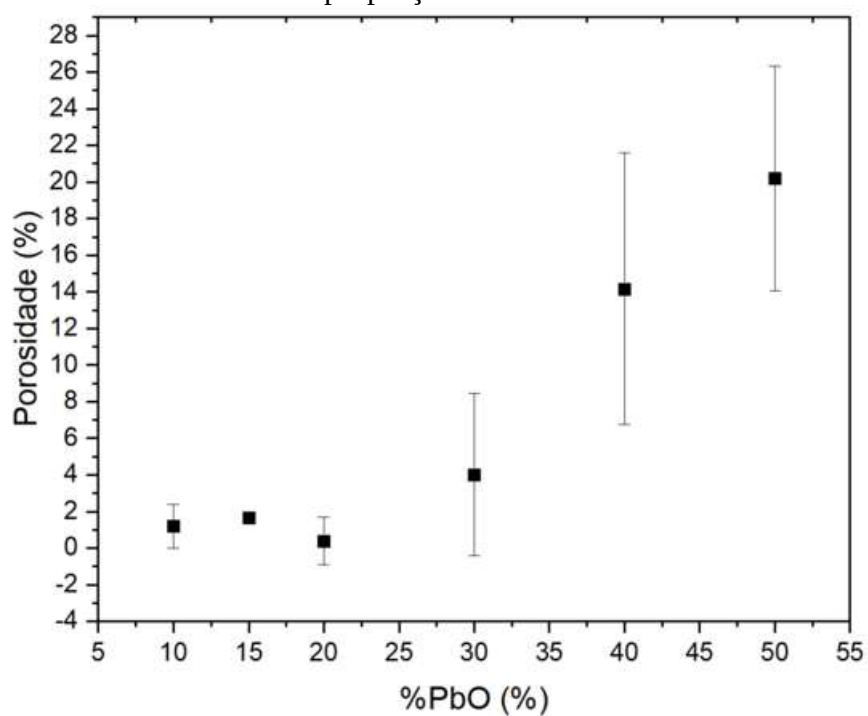
Figura 67 – Densidade para amostras sinterizadas a 1250°C na presença de diferentes proporções de PbO.



Fonte: Próprio Autor

Na Figura 68 é apresentado o gráfico de porosidade das colunas de PZT para as variações das proporções de PbO. Os menores valores foram observados nas proporções de 10, 15 e 20% de PbO, sendo a proporção de 20% apresenta a menor porosidade. A partir desse valor a porosidade aumenta. Esses resultados estão de acordo com as imagens de microscopia (Figura 66), em que se apresenta uma microestrutura mais porosa e poros maiores.

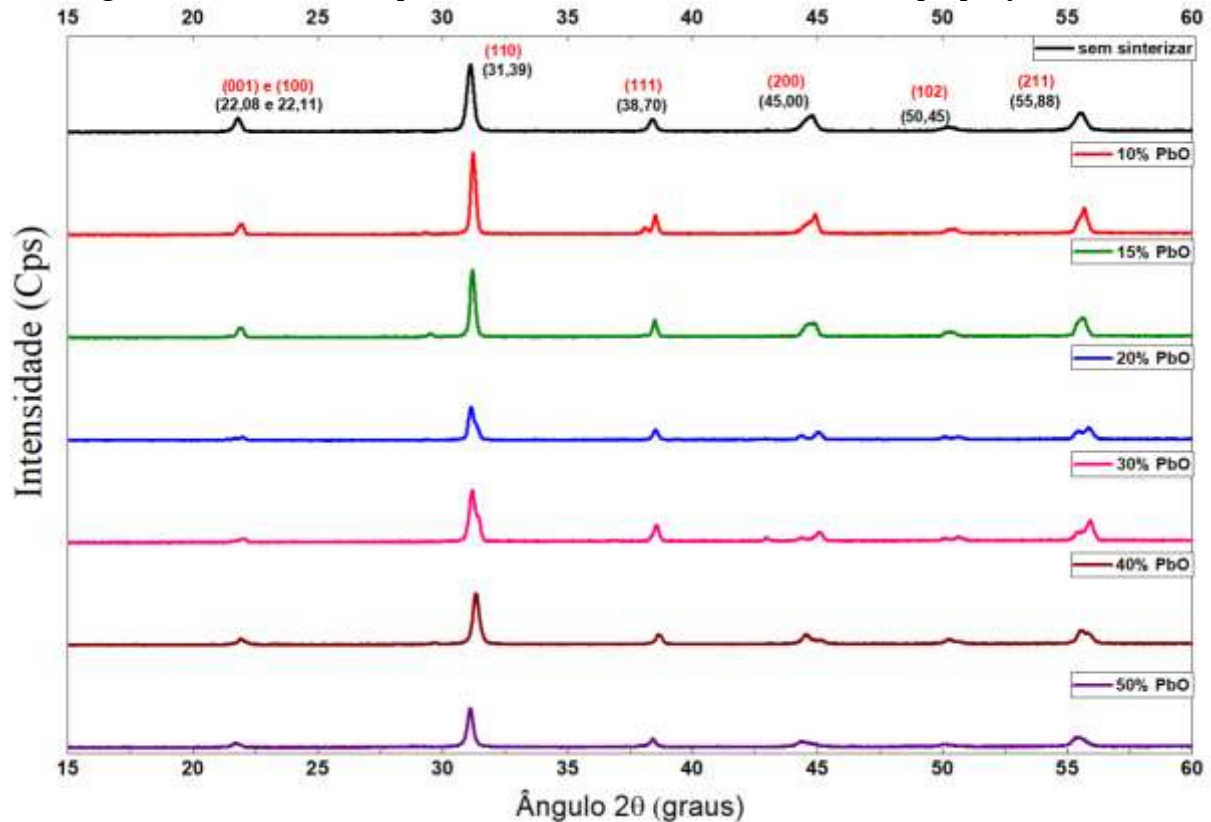
Figura 68 - Porosidade para as amostras sinterizadas a 1250°C na presença de diferentes proporções de PbO



Fonte: Próprio Autor

Os padrões de DRX para as amostras de PZT sinterizadas na presença de PbO são mostrados na Figura 69. Observa-se a estrutura padrão perovskita sem apresentar qualquer outra fase secundária [15,39,52,53]. A Tabela 11 resume as posições angulares dos planos cristalinos.

Figura 69 - Padrão DRX para as amostras sinterizadas variando a proporção de PbO.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 11 - Posições angulares dos planos cristalinos para as pastilhas de PZT sinterizadas variando a porcentagem de PbO.

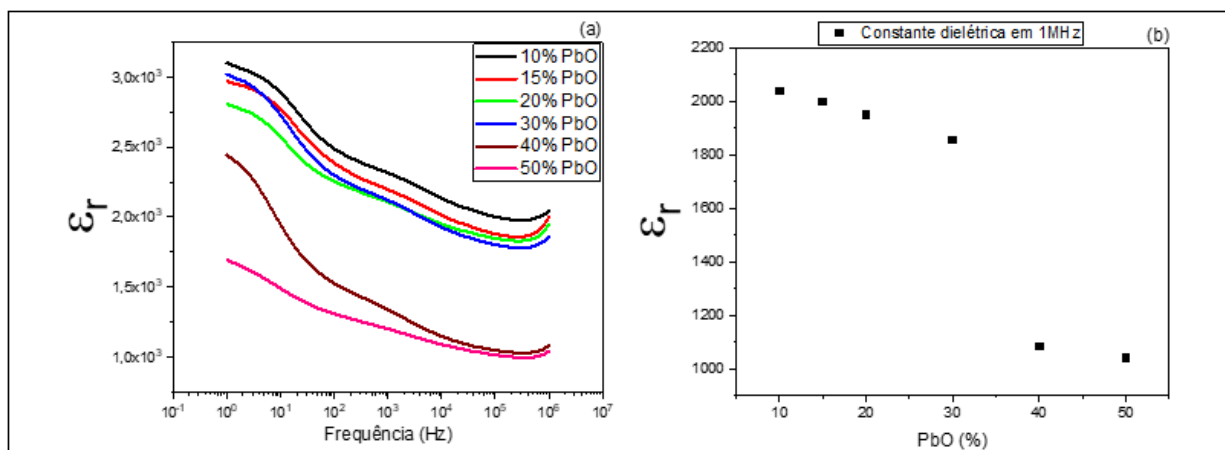
PLANOS CRISTALINOS	POSIÇÃO ANGULAR (GRAUS)	REFERÊNCIA
(001)	22,08	[54,55]
(100)	22,11	[54,55]
(110)	31,39	[54,55]
(111)	38,70	[54,55]
(200)	45,00	[54,55]
(102)	50,45	[54,55]
(211)	55,88	[54,55]

Fonte: Próprio Autor

Na Figura 70-(a) é o ilustrado o gráfico da constante dielétrica relativa (ϵ_r) em função da frequência. Para todas as amostras, a constante dielétrica diminui com o aumento da frequência, independente da proporção de PbO utilizada, sendo consistente com os materiais ferroelétricos [54,55]. Na frequência de 1Mhz, a constante dielétrica diminui com o aumento da proporção de PbO, com valores bem próximos para as proporções de 10, 15 e 20% de PbO (Figura 70 - (b)), e com uma diminuição significativa para as proporções de 40 e 50% de PbO.

Essas variações estão relacionadas com os poros existentes na estrutura das amostras. Quanto maior for o número de poros e seu tamanho, menor vai ser a constante dielétrica, uma vez que a constante dielétrica do ar é menor do que a do PZT [56].

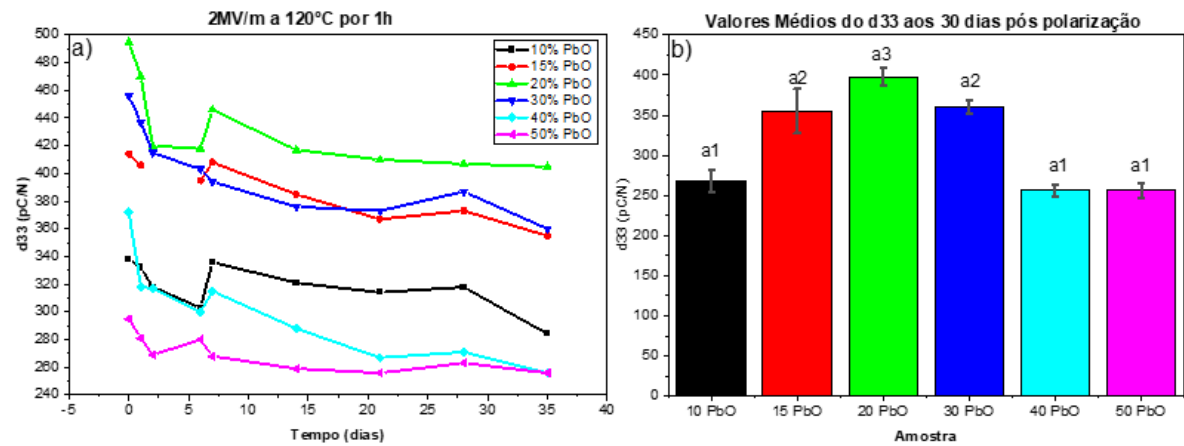
Figura 70 - Constante dielétrica para as amostras sinterizadas a 1250°C na presença de diferentes %PbO



Fonte: Próprio Autor

Na Figura 71-a, tem o gráfico do coeficiente piezoelétrico (d_{33}) em função do tempo de polarização, para as amostras sinterizadas na presença de PbO. Observa-se que a amostra sinterizada na presença de 20% em massa de PbO apresentou o maior valor de d_{33} e estabilidade a partir de 20 dias. Os valores médios de d_{33} aos 30 dias após a polarização estão apresentados na Figura 71 – b. A análise de variância apresenta 3 grupos em que as amostras não apresentam diferenças significativas. Sendo as amostras com 10, 40 e 50% de PbO pertencentes ao grupo a1, as amostras com 15 e 30% de PbO pertencentes ao grupo a2 e a amostra com 20% de PbO pertencente ao grupo a3. Esse resultado reforça também que a amostra sinterizada na presença de 20% de PbO apresenta o melhor resultado estatístico. Como observado, ela apresenta o maior e mais estável coeficiente piezoelétrico (d_{33}).

Figura 71 - Coeficiente Piezoelétrico para as amostras sinterizadas a 1250°C na presença de diferentes % PbO.



Fonte: Próprio Autor

Dessa forma, tem-se que a amostra que apresentou melhor resultado foi a amostra sinterizada na presença de 20% de PbO no cadinho de sinterização e sinterizada a 1250 °C.

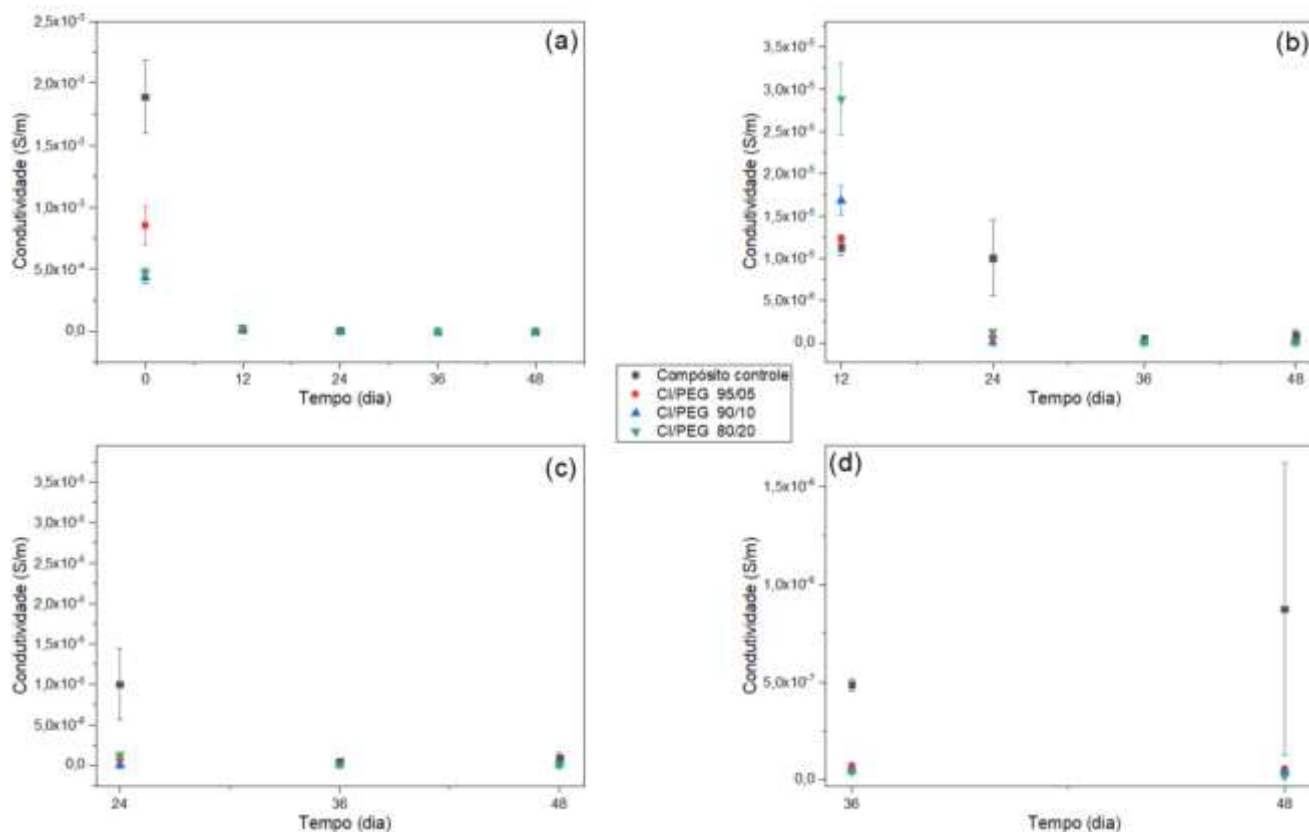
6.3. Compósito

Os compósitos foram produzidos utilizando as quatro matrizes estudadas anteriormente, ou seja, pasta cimento e pasta de cimento com adições de 5, 10 e 20% PEG e as colunas cerâmicas sinterizadas a 1250 °C na presença de 20% de PbO. Decorridos os 28 dias de cura, as amostras foram levadas para o tratamento térmico em diferentes tempos, e então a condutividade elétrica foi medida. Foi também examinado o campo elétrico limite de cada amostra para cada tempo de tratamento térmico.

Na Figura 72, tem-se a condutividade elétrica para os diferentes tempos de tratamento térmico. Observa-se que a condutividade elétrica diminui com o tempo de tratamento térmico, o que foi atribuído principalmente a eliminação da água livre residual presente nas amostras. Em 12 horas de secagem tem-se uma condutividade elétrica na ordem de 10^{-5} S/m, independentemente da quantidade de PEG na pasta. Esta condutividade é considerada muito alta para suportar campos elétricos que possam polarizar o PZT. Para 48h de tratamento a condutividade atingiu o valor aproximado de $8,7 \times 10^{-7}$ S/m para a amostra controle, e $1,6 \times 10^{-8}$ S/m para a amostra com 20% de PEG na matriz.

Após a medida de condutividade elétrica, as amostras foram submetidas à diferentes campos elétricos para determinar o campo elétrico de ruptura. Verificou-se que as amostras sem tratamento térmico e as amostras tratadas por 12 horas, devido à alta condutividade, não puderam ser polarizadas, e portanto não foi possível a determinação do campo elétrico de ruptura. Para as demais amostras o campo elétrico de ruptura foi determinado e estão apresentados na Tabela 12.

Figura 72 - Condutividade dos compósitos para diferentes tempos de tratamento térmico (a) todos os tratamentos térmicos, (b) tratamento térmicos em 12 e 24 horas, (c) tratamento térmico em 24 horas (d) tratamento térmico em 36 e 48 horas.



Fonte: Próprio Autor

Verifica-se que para as amostras em que a matriz não possuía adição de PEG (controle) obtiveram os menores campos elétricos de ruptura, sendo esses de 1,1 MV/m. Com a presença, e aumento da proporção de PEG na matriz cimentícia, houve um aumento do campo elétrico de ruptura em relação a amostra de controle, alcançando um campo de 1,4MV/m para a amostra com 20% de PEG tratada por 48 horas. A partir desses dados foi escolhido o campo elétrico de 1MV/m para polarizar as amostras contendo colunas de PZT. O tempo adotado foi de 1 hora imersos em óleo de silicone a uma temperatura de 120 °C.

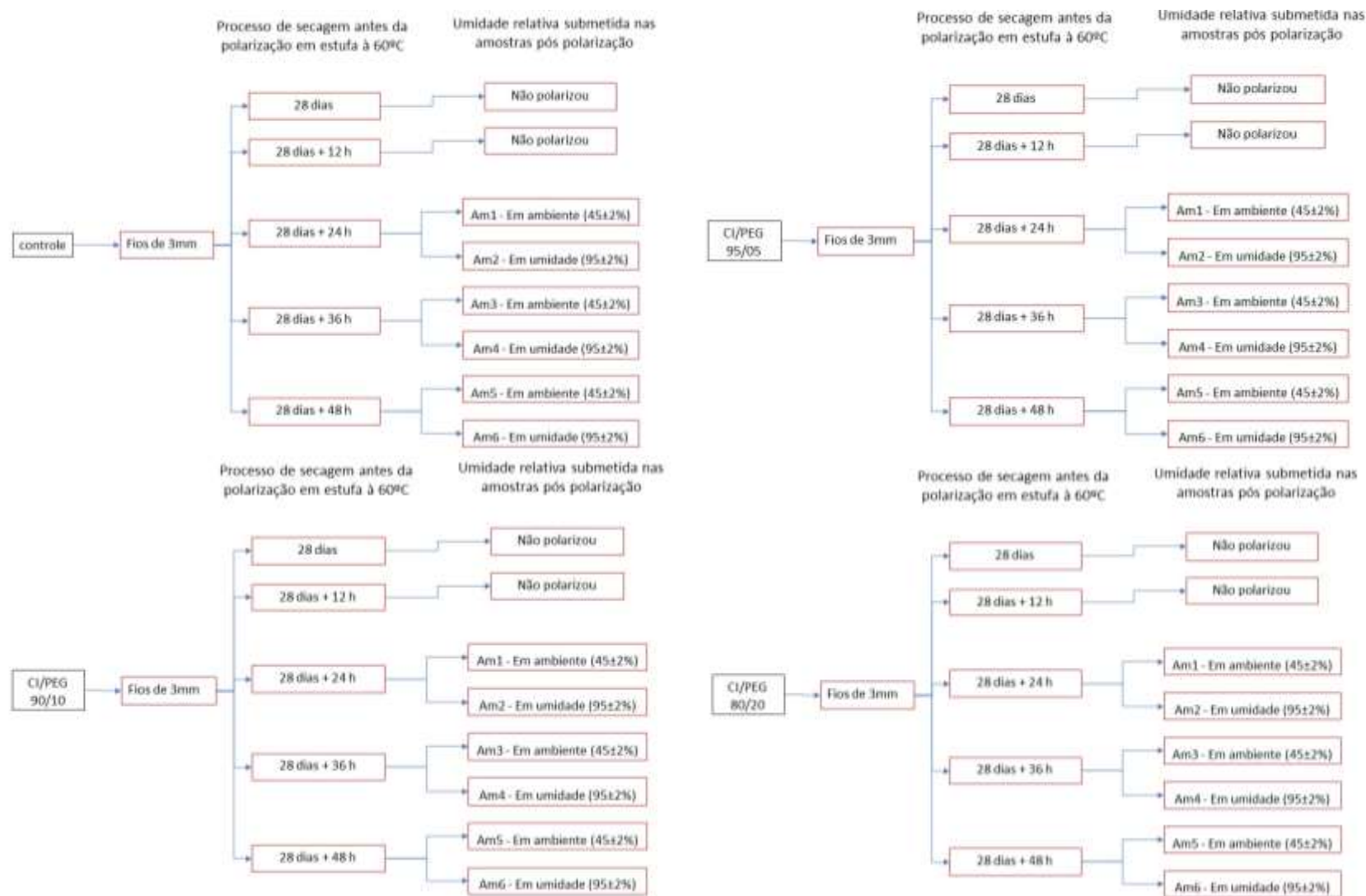
Tabela 12 - Campo de ruptura para cada amostra após a secagem

Amostras	Tempo de secagem	Campo elétrico de ruptura (MV/m)
Controle	24h	1,1
	36h	1,1
	48h	1,1
95/05	24h	1,2
	36h	1,2
	48h	1,2
90/10	24h	1,2
	36h	1,2
	48h	1,3
80/20	24h	1,2
	36h	1,3
	48h	1,4

Fonte: Próprio Autor

Foi avaliado a estabilidade do coeficiente piezoelétrico (d_{33}), em duas condições de umidade, em função do tempo. As umidades relativas escolhidas foram de $45 \pm 2\%$ e $95 \pm 2\%$. Para simplificar, a Figura 73, apresenta um fluxograma que identifica os tipos de amostras e por quais tratamentos elas passaram.

Figura 73 – Fluxograma dos compósitos



Fonte: Próprio Autor

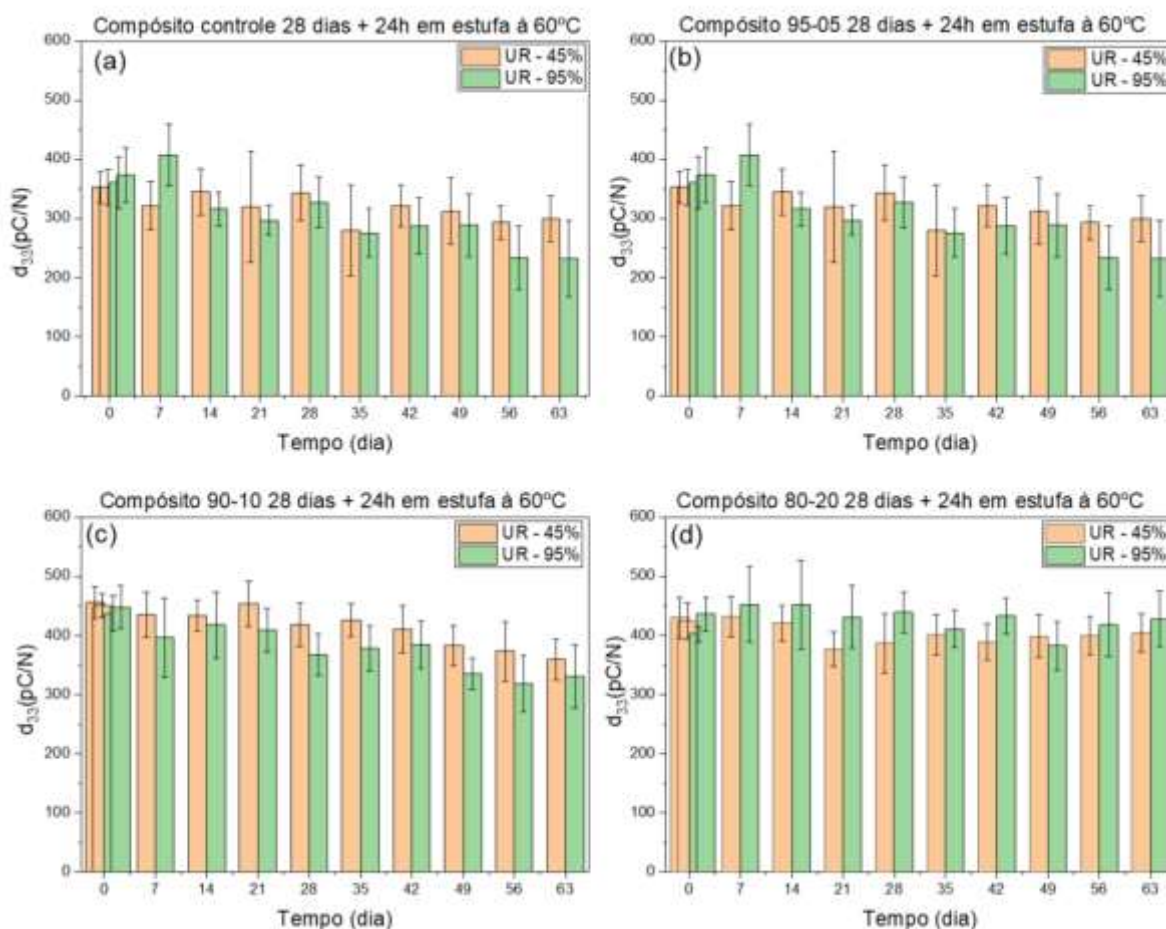
Coeficiente Piezoelétrico (d_{33})

É apresentado nas Figura 74, Figura 75 e Figura 76 os gráficos do coeficiente piezoelétrico (d_{33}) em função do tempo, sendo que na Figura 74 são apresentados os gráficos para os compósitos que ficaram 24 horas em estufa à 60 °C, na Figura 75 os compósitos que ficaram 36 horas em estufa à 60 °C e na Figura 76 os que ficaram 48 horas em estufa à 60 °C, antes da polarização. De modo geral, verifica-se que, os valores para o coeficiente piezoelétrico apresentam uma tendência de redução gradual com o tempo. Esse comportamento está relacionado com processos de envelhecimento, característicos das cerâmicas ferroelétricas. Esse comportamento é decorrente do rearranjo dos domínios ferroelétricos [57,58].

Na Figura 74 são apresentados os gráficos para os compósitos que passaram pelo processo de tratamento térmico em estufa a 60 °C por 24 horas. Os melhores resultados para o coeficiente piezoelétrico são para as amostras com maiores porcentagens de PEG na matriz, obtendo valores acima de 400 pC/N para as amostras com 20% de PEG em sua matriz. Com relação ao armazenamento das amostras pós polarização, nesse caso não apresentaram diferenças significativas.

Esses resultados são confirmados pelo teste de variância Turkey, mostrados na Tabela 13. O teste de variância Turkey, permite evidenciar quais amostras são estatisticamente diferentes entre si. O resultado do teste de Turkey evidencia que, o compósito que possui matriz com adição de 20% de PEG independente da condição de armazenamento em diferentes umidades apresentam os melhores resultados para o coeficiente piezoelétrico (d_{33}) não possuindo diferenças estatísticas entre si.

Figura 74 - Coeficiente Piezoelétrico para os compósitos tratados termicamente por 24 h em estufa à 60°C (a) cimento/PZT, (b) cimento/5%PEG/PZT, (c) cimento/10%PEG/PZT e (d) cimento/20%PEG/PZT.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 13 - Teste de Variância para os resultados de d_{33} após 60 dias de polarização para os compósitos tratados termicamente por 24 horas.

Tratamentos	Médias (pC/N)	Resultados do teste (Turkey)
Controle UR 95%	224	a1
Controle UR 45%	302	a2
CI/PEG 95/05 45%	326	a2 a3
CI/PEG 90/10 UR 95%	331	a2 a3
CI/PEG 95/05 UR 95%	344	a2 a3
CI/PEG 90/10 UR 45%	359	a3 a4
CI/PEG 80/20 UR 45%	404	a4 a5
CI/PEG 80/20 UR 95%	428	a5

Médias com mesmo número não diferem entre si pelo Teste Turkey, nível de significância 5%.

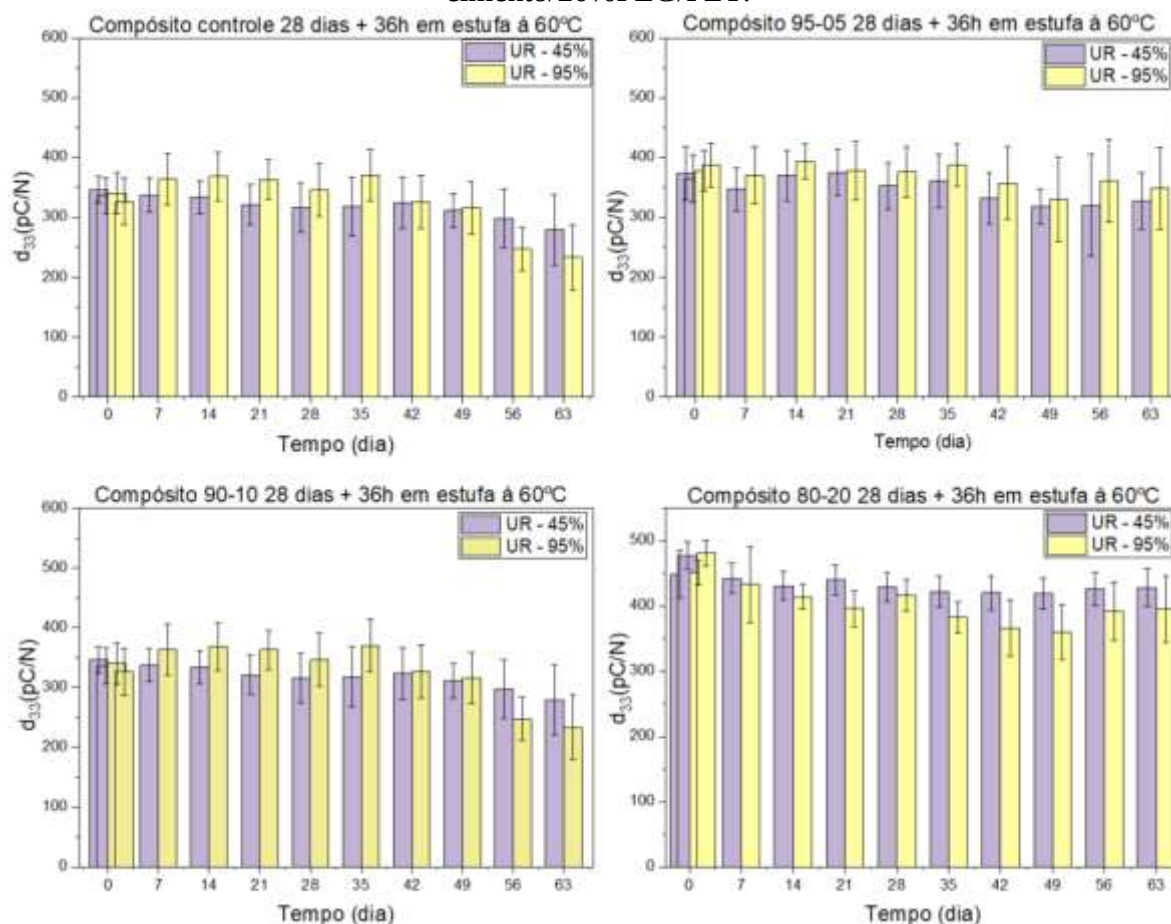
Fonte: Próprio Autor

Na Figura 75 são apresentados os gráficos para os compósitos que passaram pelo processo de tratamento térmico em estufa a 60 °C por 36 horas. Novamente os compósitos com

20% de PEG na matriz apresentaram melhores resultados para o coeficiente piezoelétrico, independente das condições de umidade do armazenamento pós polarização. No entanto, algumas amostras apresentaram um ligeiro aumento para o coeficiente piezoelétrico com relação as amostras tratadas termicamente por 24 horas apresentadas anteriormente. Como é o caso da amostra de matriz com 10% de PEG mantida em UR 45%, que apresentou cerca de 4,7% de aumento, e para a amostra com 20% de PEG mantida em UR 45% que apresentou cerca de 5,7% de aumento. As demais amostras não apresentaram aumentos significativos nos valores do coeficiente piezoelétrico.

Esses resultados são confirmados pelo teste de Turkey, apresentado na Tabela 14. O teste evidencia que, as amostras sem adição de PEG na matriz (controle) pertencem ao mesmo grupo, não ocorrendo diferença significativa com relação ao armazenamento em diferentes umidades. O mesmo ocorre com as amostras com matriz de 5 e 10% de PEG as quais pertencem ao mesmo grupo. As amostras com 20% de PEG em sua matriz apresentaram o maior coeficiente piezoelétrico (d_{33}) e também pertencem ao mesmo grupo, ou seja, não apresentando diferenças significativas entre elas em condições de umidade.

Figura 75 - Coeficiente Piezoelétrico para os compósitos tratados por 36 h em estufa à 60°C.
(a) cimento/PZT, (b) cimento/5%PEG/PZT, (c) cimento/10%PEG/PZT, (d)
cimento/20%PEG/PZT.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 14 - Teste de Variância para os resultados de d_{33} após 60 dias de polarização dos compósitos tratados termicamente por 36 horas.

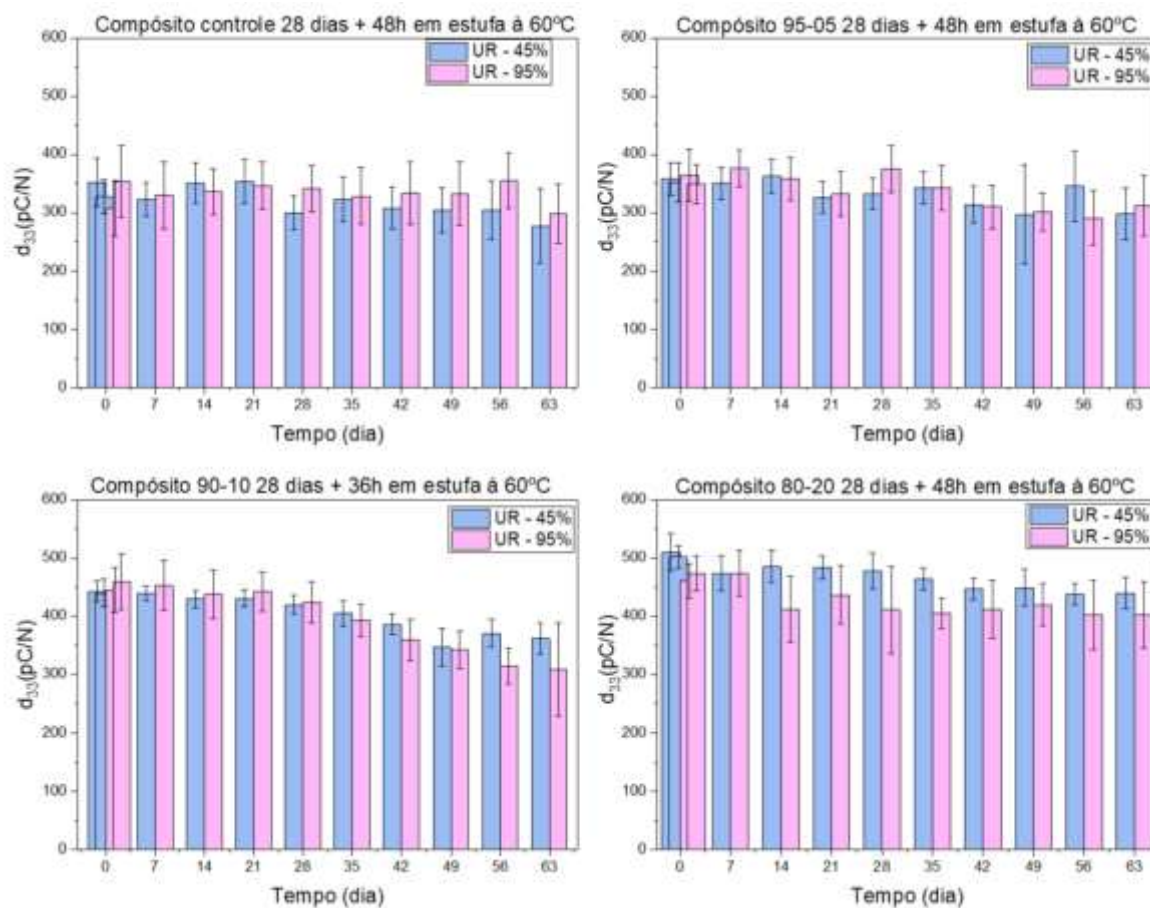
Tratamentos	Médias (pC/N)	Resultados do teste (Turkey)
Controle UR 95%	239	a1
Controle UR 45%	279	a1 a2
CI/PEG 95/05 45%	326	a2 a3
CI/PEG 90/10 UR 95%	338	a3 a4
CI/PEG 95/05 UR 95%	347	a3 a4
CI/PEG 90/10 UR 45%	376	a3 a4 a5
CI/PEG 80/20 UR 95%	395	a4 a5
CI/PEG 80/20 UR 45%	427	a5

Médias com mesmo número não diferem entre si pelo Teste Turkey, nível de significância 5%.

Fonte: Próprio Autor

Para as amostras tratadas termicamente por 48 horas as que contém 20% de PEG na matriz apresentaram os maiores resultados para o coeficiente piezoelétrico (Figura 76), independente da condição de umidade no armazenamento pós polarização. Adicionalmente, as medidas para esse grupo de análise, apresentaram um menor desvio padrão, se configurando mais estáveis, principalmente no caso em que as a mostras foram mantidas em ambiente com umidade relativa $45 \pm 2\%$. Esses resultados são confirmados pela análise de variância apresentado na Tabela 15.

Figura 76 - Coeficiente Piezoelétrico para os compósitos tratados por 48h em estufa à 60°C. .(a) cimento/PZT, (b) cimento/5%PEG/PZT, (c) cimento/10%PEG/PZT, (d) cimento/20%PEG/PZT



Fonte: Próprio Autor

Tabela 15 - Teste de Variância para os resultados de d_{33} após 60 dias de polarização dos compósitos tratado termicamente por 48 horas.

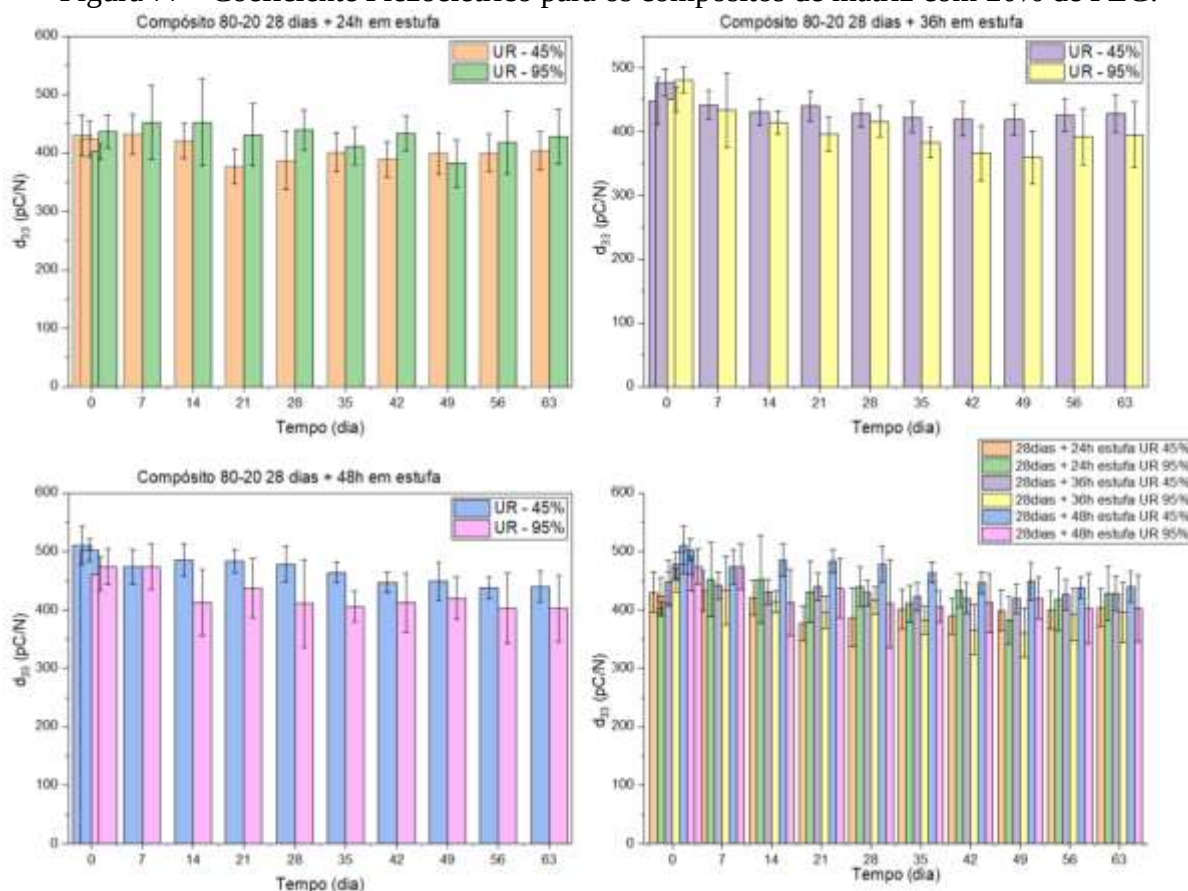
Tratamentos	Médias (pC/N)	Resultados do teste (Turkey)
Controle UR 45%	276	a1
Controle UR 95%	286	a1 a2
CI/PEG 95/05 45%	298	a1 a2
CI/PEG 95/05 UR 95%	311	a1 a2
CI/PEG 90/10 UR 95%	330	a2 a3
CI/PEG 90/10 UR 45%	362	a3 a4
CI/PEG 80/20 UR 95%	403	a4 a5
CI/PEG 80/20 UR 45%	439	a5

Médias com mesmo número não diferem entre si pelo Teste Turkey, nível de significância 5%.

Fonte: Próprio Autor

A Figura 77 apresenta o coeficiente d_{33} em função do tempo de armazenamento em diferentes umidades somente para as amostras contendo 20% de PEG na matriz. Verifica-se que de modo geral, as amostras armazenadas em ambiente com umidade mais baixa, apresenta maior valor de d_{33} . Verificou-se também que o decaimento do d_{33} ao longo do tempo não é expressivo. Através do teste Turkey, apresentado na Tabela 16, verifica-se que as amostras pertencem ao mesmo grupo, não ocorrendo diferença significativa com relação ao armazenamento em diferentes umidades.

Figura 77 - Coeficiente Piezoelétrico para os compósitos de matriz com 20% de PEG.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 16 - Teste de Variância para os resultados de d_{33} após 60 dias dos compósitos de matriz com adição de 20% de PEG.

Tratamentos	Médias (pC/N)	Resultados do teste (Turkey)
36h UR 95%	395	a1
48h UR 95%	403	a1
24h UR 45%	404	a1
36h UR 45%	427	a1
24h UR 95%	428	a1
48h UR 45%	439	a1

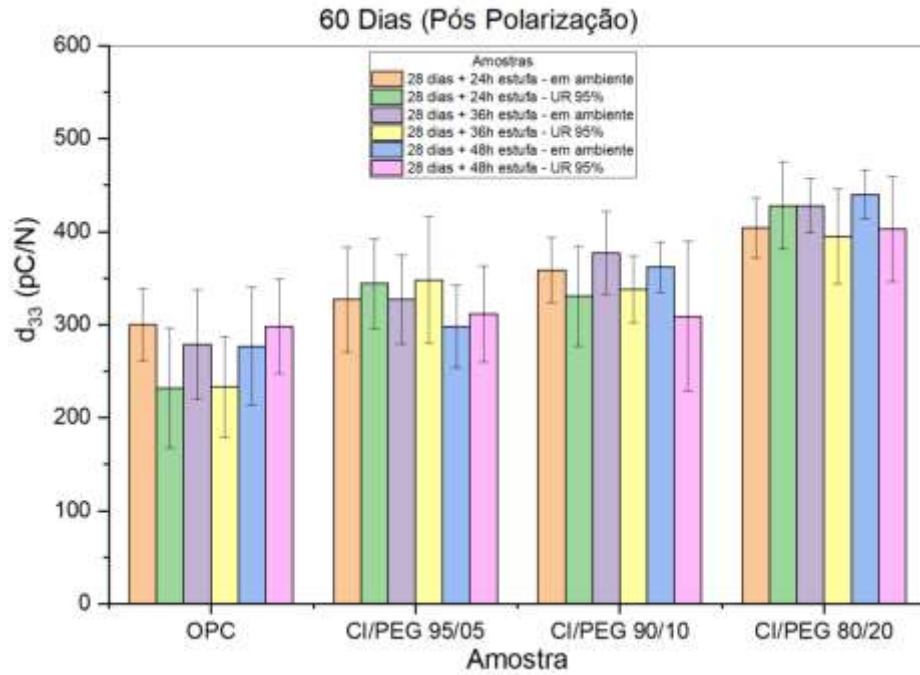
Médias com mesmo número não diferem entre si pelo Teste Turkey, nível de significância 5%.

Fonte: Próprio Autor

Nas Figura 78 e Figura 79 são apresentados os gráficos de coeficiente piezoelétrico para os compósitos aos 60 dias após a polarização e à 1 ano após a polarização. E como é possível visualizar, para ambos os períodos fixados, os compósitos com inserção de 20% de PEG em sua matriz apresentam melhores valores para o coeficiente piezoelétrico (d_{33}), reforçando a ideia de que a inserção do polímero ajudou no processo de polarização, ocorrendo uma melhor

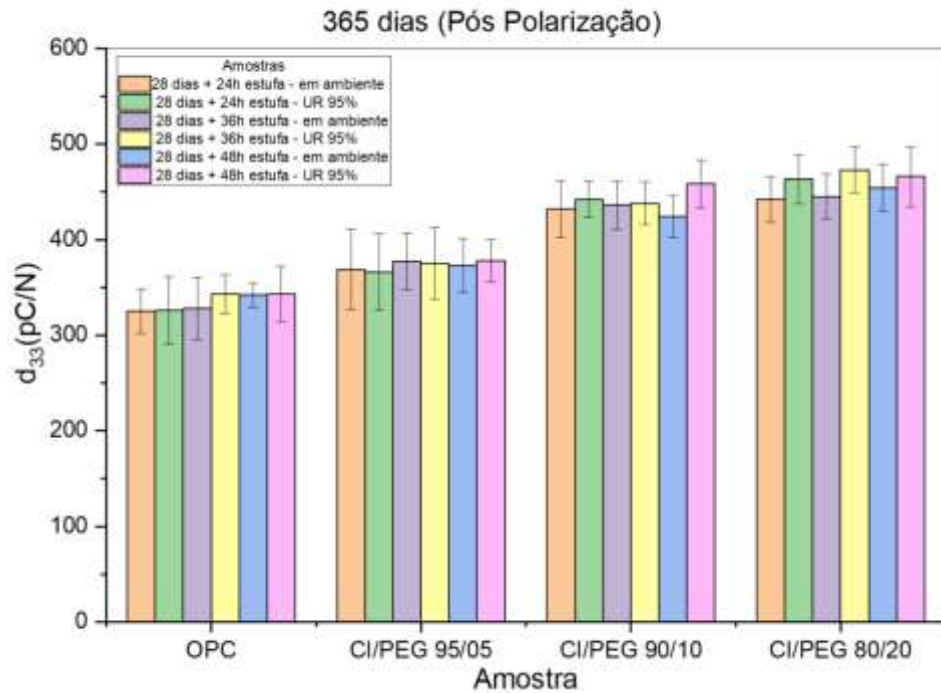
transferência do campo elétrico de polarização para as colunas cerâmicas, e consequentemente melhorando os valores do d_{33} .

Figura 78 - Coeficiente Piezoelétrico para os compósitos aos 60 dias pós polarização



Fonte: Próprio Autor

Figura 79 - Coeficiente Piezoelétrico para os compósitos aos 365 dias pós polarização

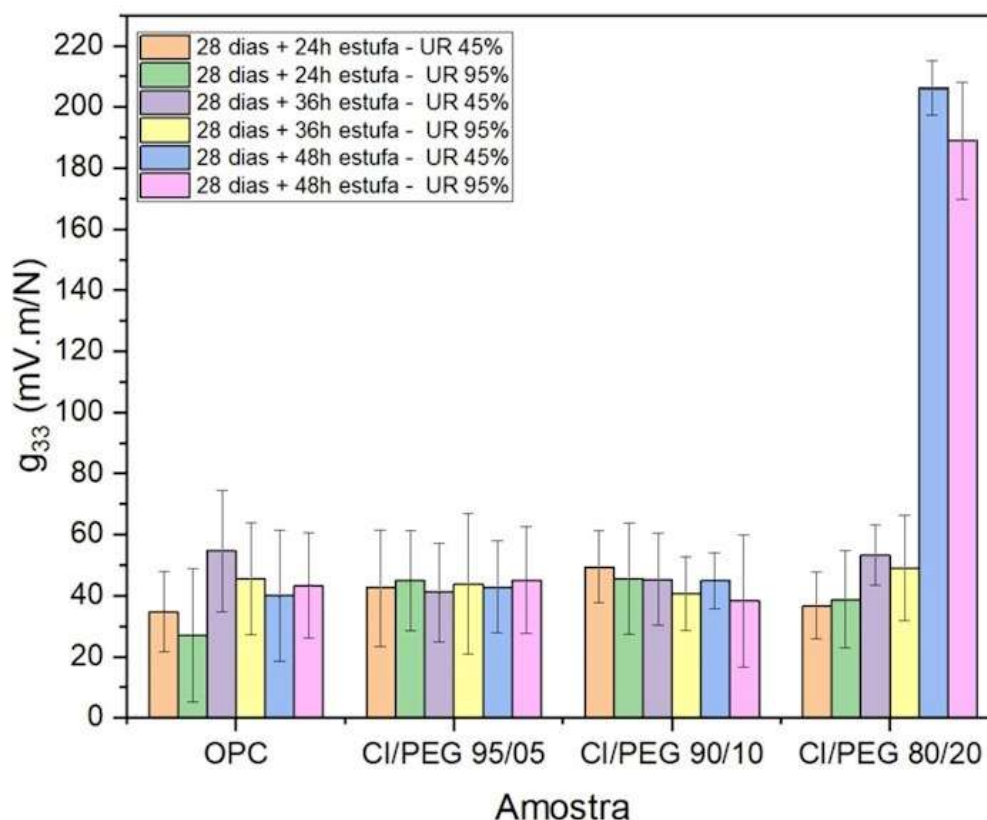


Fonte: Próprio Autor

Fator de Tensão Piezoelétrica (g_{33})

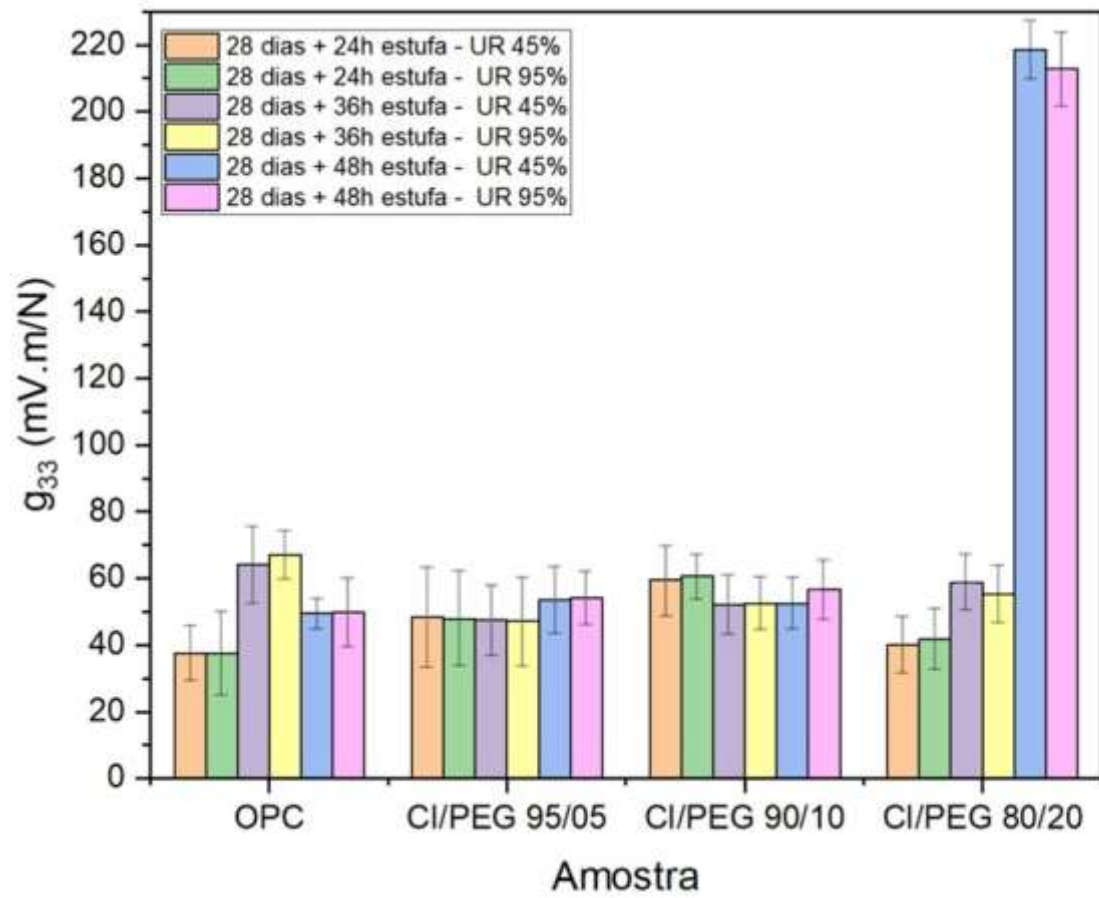
É apresentado na Figura 80 os resultados do fator de tensão piezoelétrica (g_{33}) para os compósitos tratados termicamente em diferentes tempos. A medida foi realizada aos 60 dias após a polarização e na Figura 81 os resultados do fator de tensão piezoelétrica (g_{33}) para os compósitos aos 365 dias após a polarização. Verifica-se que os valores estão na faixa de 30 a 58 mV.m/N , com exceção da amostra contendo 20% de PEG tratada termicamente por 48h. Nesse caso os valores encontrados foram de 190 mV.m/V e 208 mV.m/V para amostras armazenadas em umidade relativa de 95% e 45%, respectivamente. Do ponto de vista de aplicação como sensor, este fator é mais importante do que o coeficiente piezoelétrico [7,59]. O fator g_{33} representa o campo elétrico produzido por unidade de pressão. Portanto, as amostras tratadas por 48h com 20% de PEG, são as indicadas para serem utilizadas como sensores.

Figura 80 - Fator de tensão piezoelétrica para as amostras aos 60 dias pós polarização



Fonte: Próprio Autor

Figura 81 - Fator de tensão piezoelétrica para as amostras aos 365 dias pós polarização

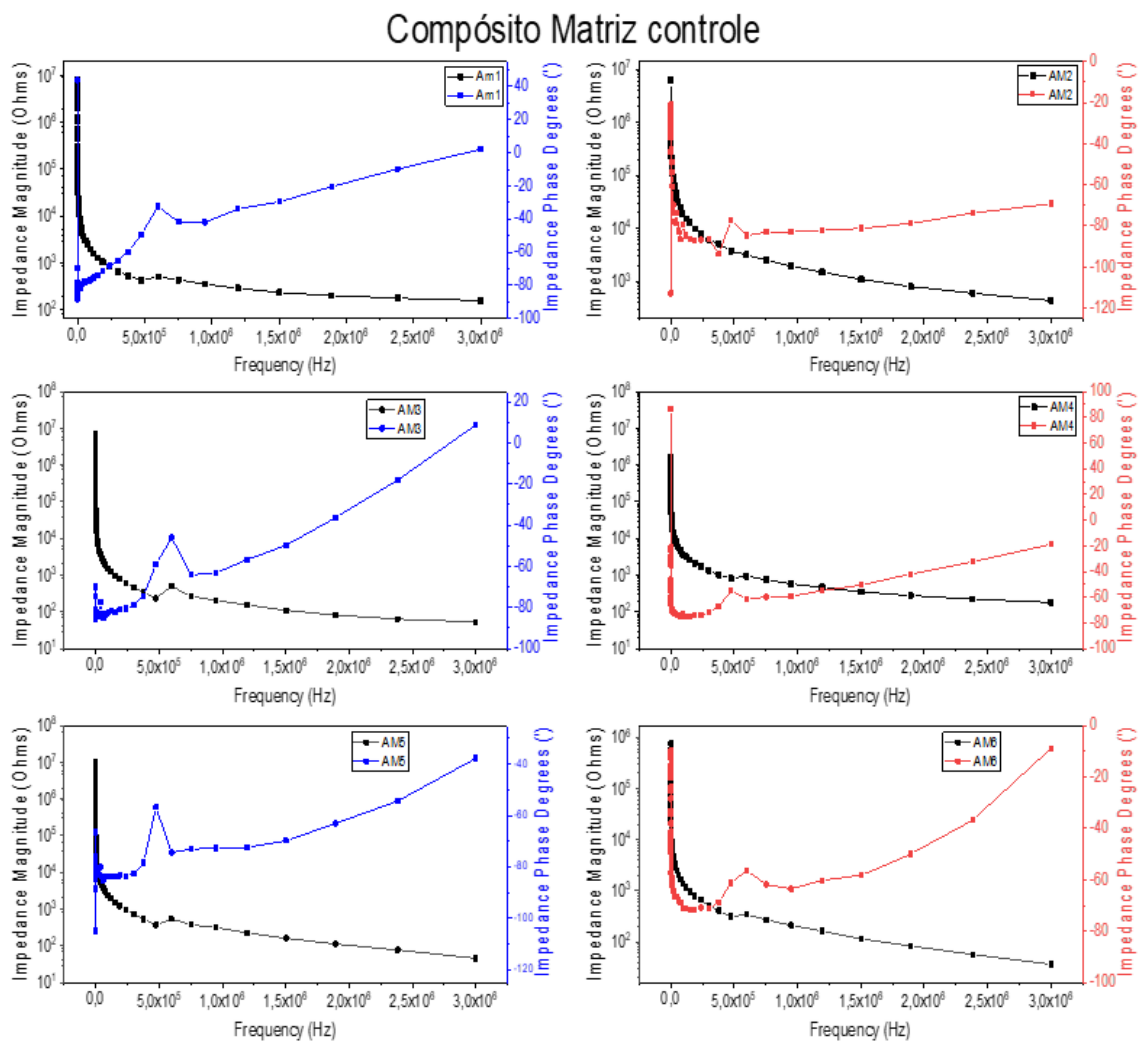


Fonte: Próprio Autor

Ressonância

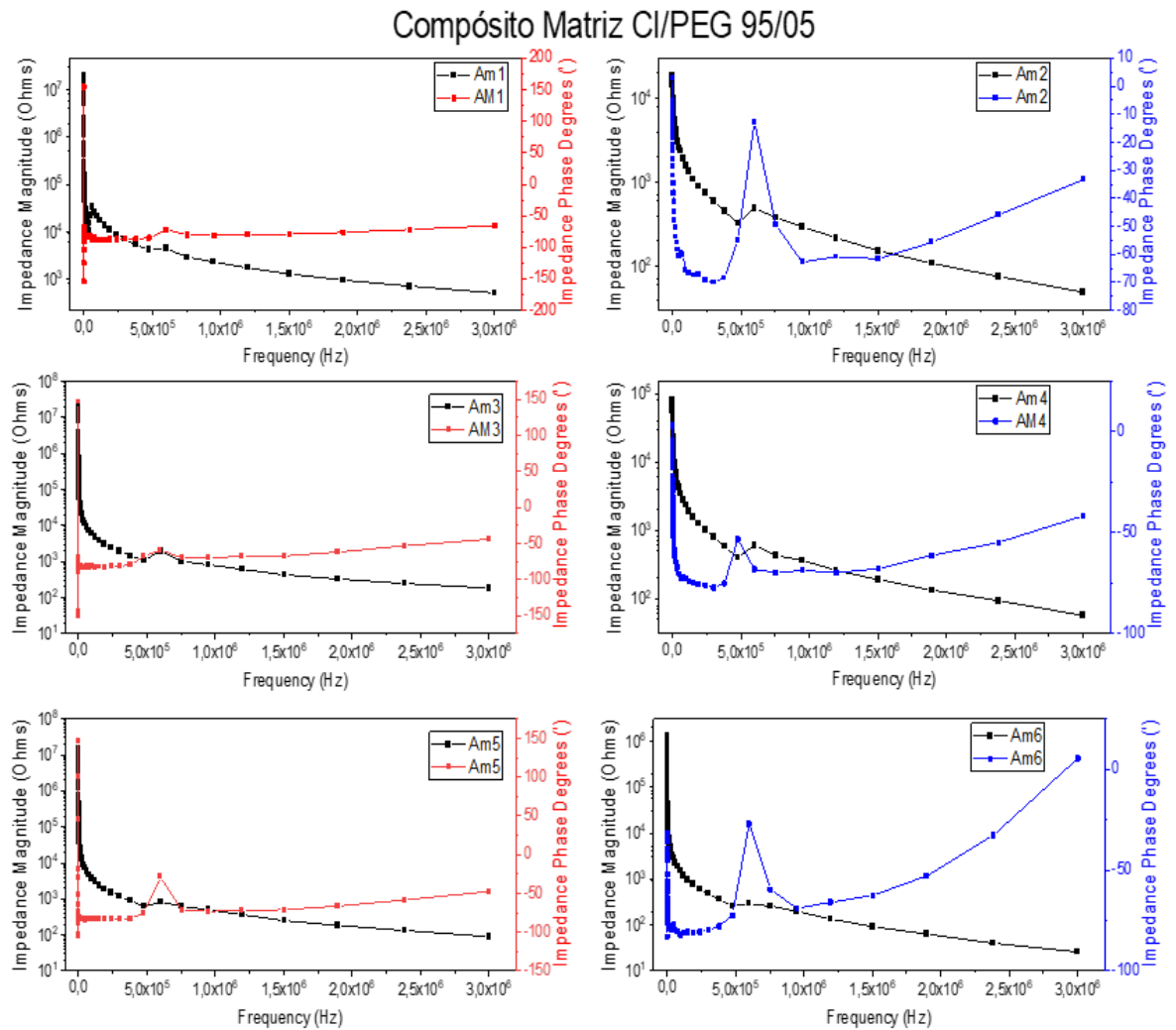
As Figuras 82, 83, 84 e 85 apresentam os gráficos de impedância e do ângulo de fase, ambos em função da frequência para os compósitos contendo PEG e as colunas de PZT. As amostras foram tratadas termicamente em diferentes tempos e armazenadas em recipientes com umidade controlada. Os nomes AM1, AM2 etc., seguem a nomenclatura apresentada no fluxograma da Figura 73. As frequências de ressonância para cada sistema estão apresentadas na Tabela 17. Esses dados foram utilizados para determinar o coeficiente de acoplamento eletromecânico (K_t) e fator de qualidade mecânica (Q_m).

Figura 82 – Impedância e ângulo de fase por frequência para os compósitos de matriz Controle



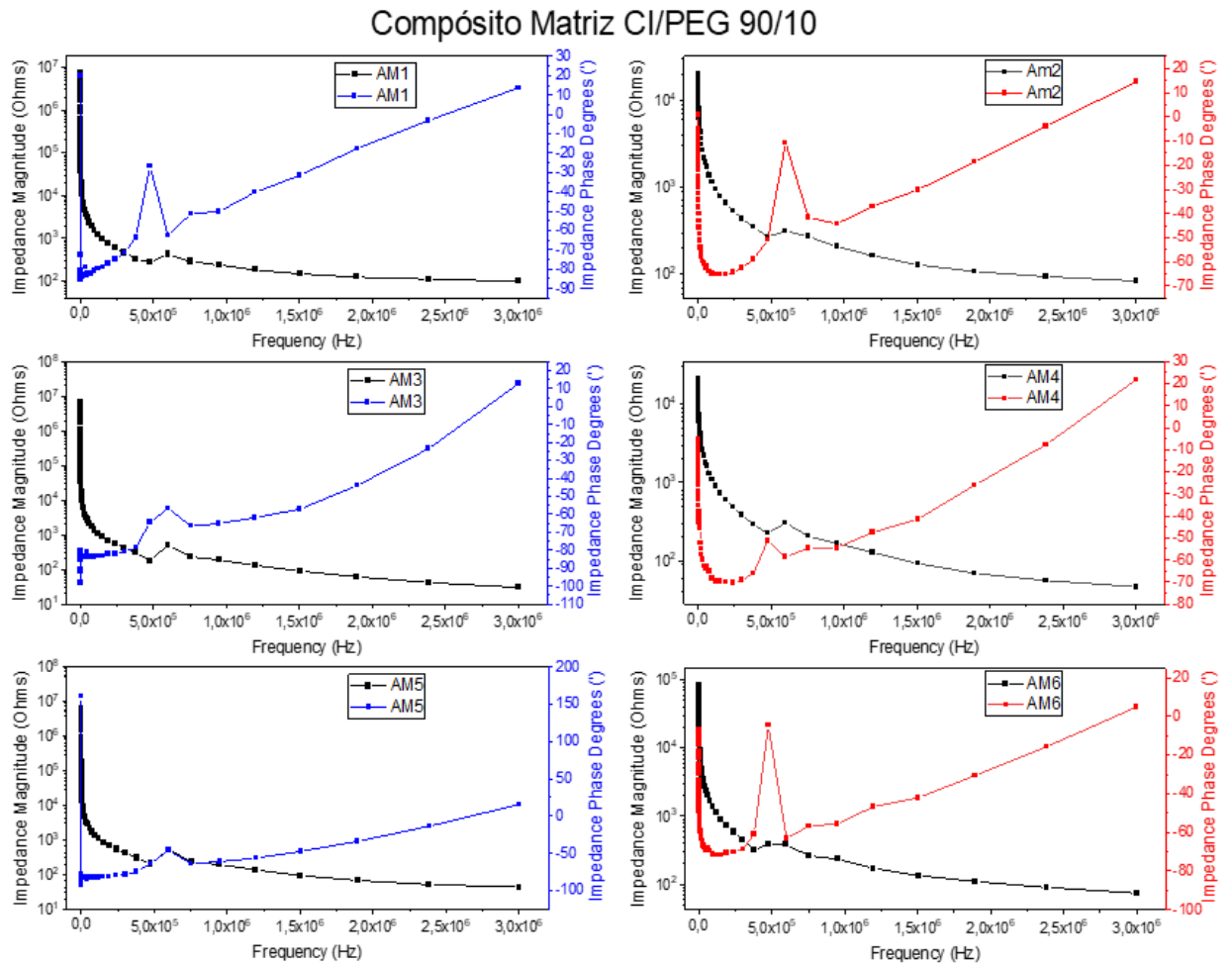
Fonte: Próprio Autor

Figura 83 - Impedância e ângulo de fase por frequência para os compósitos de matriz com adição de 5% de PEG



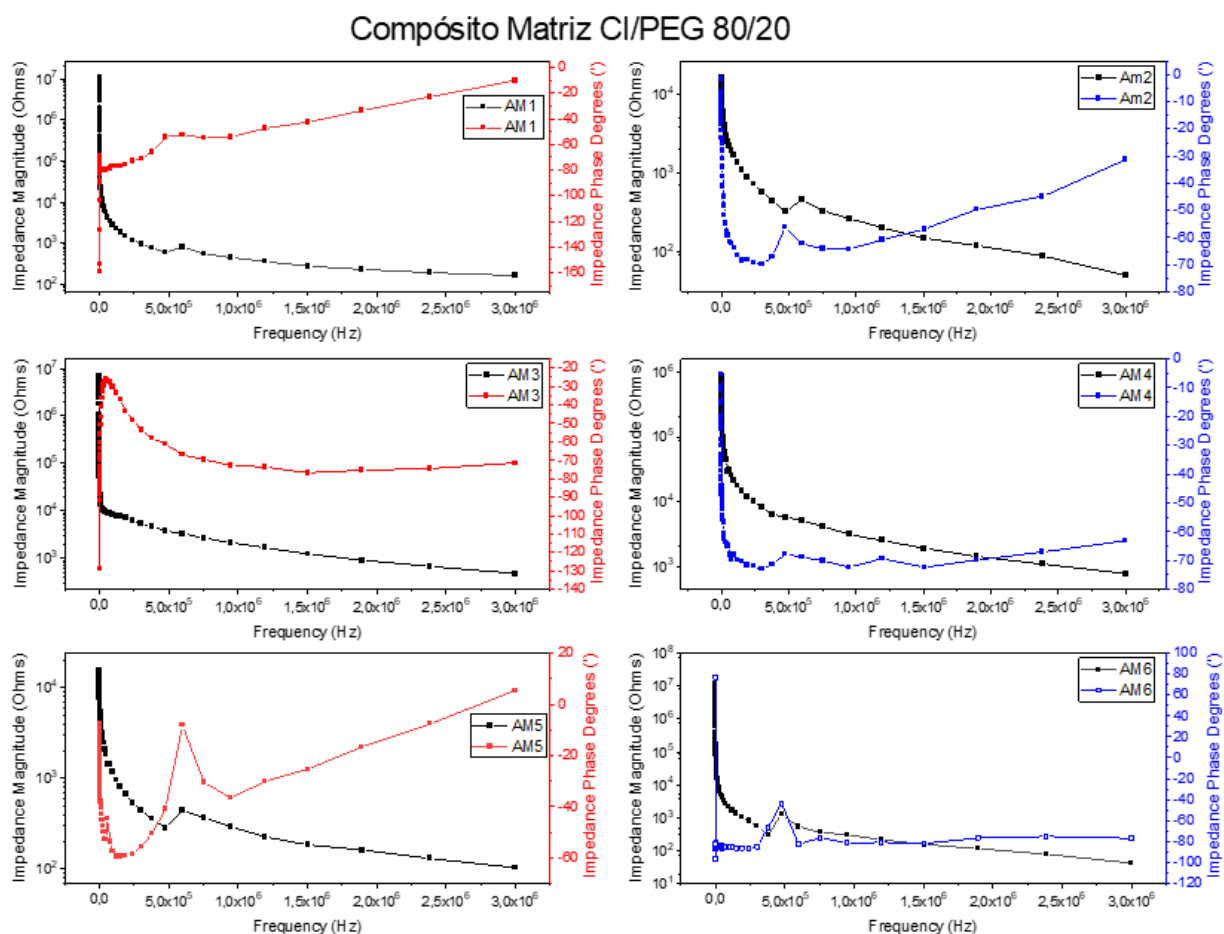
Fonte: Próprio Autor

Figura 84 - Impedância e ângulo de fase por frequência para os compósitos de matriz com adição de 10% de PEG



Fonte: Próprio Autor

Figura 85 - Impedância e ângulo de fase por frequência para os compósitos de matriz com adição de 20% de PEG



Fonte: Próprio Autor

A Tabela 17 apresenta os valores para o coeficiente de acoplamento eletromecânico (K_t) e o fator de qualidade mecânica (Q_m) para os compósitos que foram calculados a partir das equações 8 e 9, respectivamente, apresentados no item 5.10. Também na Tabela 17 é apresentado o valor da impedância acústica (Z). O coeficiente de acoplamento eletromecânico é uma medida da fração de energia elétrica que pode ser convertida em energia mecânica ou vice-versa. Valores mais altos representam uma conversão mais eficiente [23,60]. Os valores obtidos neste trabalho ficaram no intervalo de 28 a 65%, sendo que de uma maneira geral as amostras tratadas termicamente por mais tempo apresentaram um K_t maior.

Tabela 17 - Coeficiente de acoplamento eletromecânico (K_t), Fator de Qualidade mecânica (Q_m) e Impedância Acústica (Z)

Matriz	Amostra	f_m (kHz)	f_n (kHz)	K_t	Q_m	$Z \times 10^6$ ($\text{Kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
Puro	Am1	342,412	354,137	28	9,47	6,9
	Am2	44,704	489,490	45,7	16,14	13,08
	Am3	537,843	595,037	46,47	5,02	12,27
	Am4	481,056	537,443	48,35	14,27	10,81
	Am5	747,076	528,050	47,79	10,015	10,69
	Am6	500,131	580,097	54,58	12,78	8,882
95/05	Am1	567,382	591,821	31,27	26,78	10,86
	Am2	561,004	600,320	38,92	4,57	12,52
	Am3	39,122	42,015	39,85	22,35	8,54
	Am4	494,810	531,847	40,06	16,14	11,33
	Am5	475,020	599,789	64,93	12,22	10,26
	Am6	554,980	621,771	48,87	6,05	10,52
90/10	Am1	498,002	546,323	44,74	3,97	9,059
	Am2	576,778	618,429	39,44	26,82	13,03
	Am3	510,920	585,559	52,73	4,383	11,07
	Am4	531,706	569,655	39,24	28,15	11,91
	Am5	516,787	600,651	54,88	5,223	10,12
	Am6	447,619	498,669	47,8	17,59	11,44
80/20	Am1	152,541	166,445	43,58	1,194	8,27
	Am2	521,006	555,436	37,93	6,111	10,9
	Am3	516,624	546,869	35,94	35,94	11,13
	Am4	444,197	462,472	30,62	20,98	9,86
	Am5	555,558	618,521	47,73	2,267	13,22
	Am6	399,088	436,938	44,32	42,88	7,81

Fonte: Próprio Autor

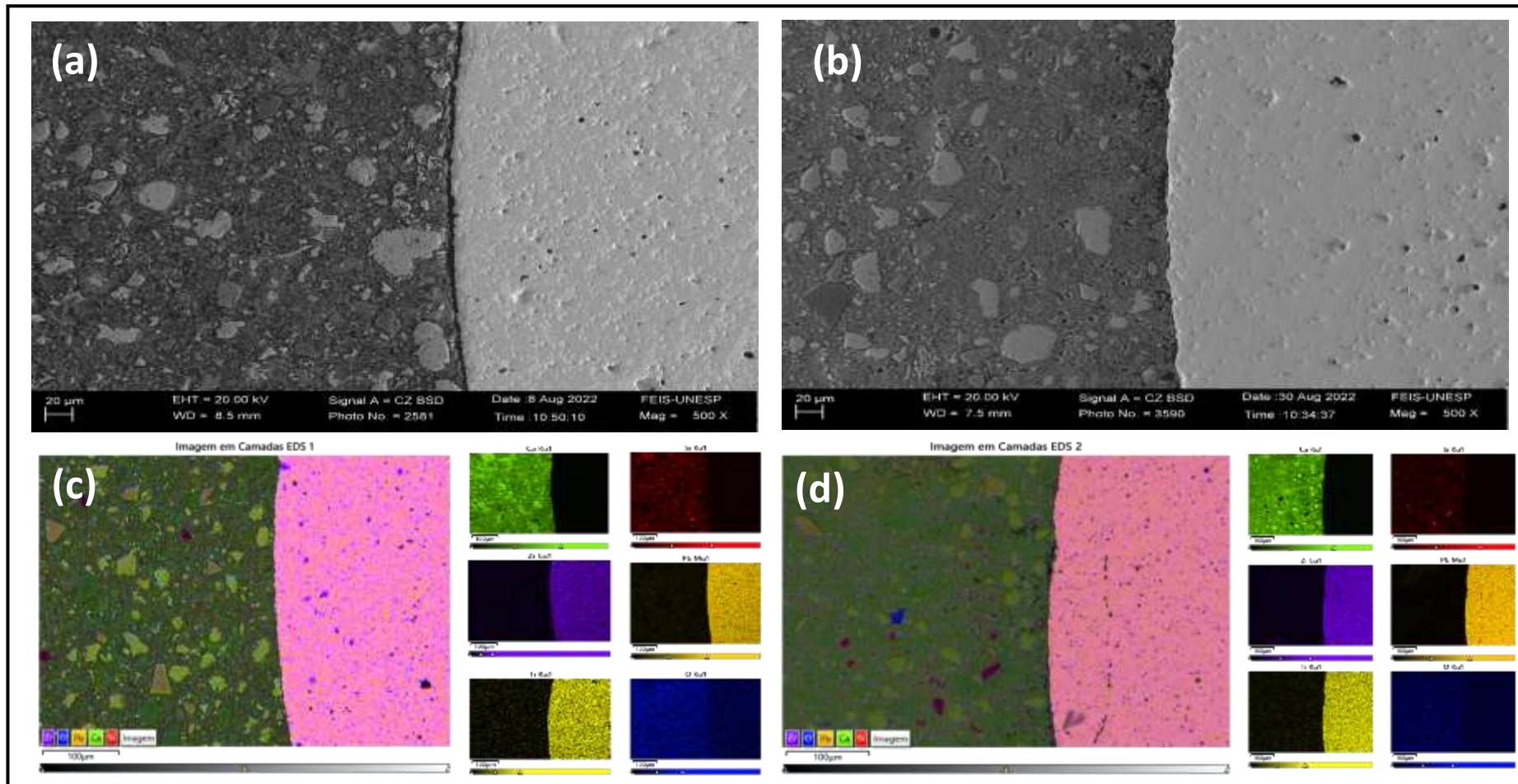
O fator de qualidade mecânica (Q_m) representa a perda de energia durante o processo de ressonância eletromecânica [59]. Segundo Xu et al (2012), valores baixos para o fator de qualidade mecânica indicam que os compósitos piezoelétricos possuem ampla banda de frequência [61], ou seja, ele pode receber ondas em amplo intervalo de frequências. Os valores obtidos neste trabalho ficaram no intervalo de 1 a 53%. Para a impedância acústica, os valores encontrados estão no intervalo de 6,8 - 13,1 ($\times 10^6$) $\text{Kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$. De acordo com Liu et al (2021) [59], para que haja um bom acoplamento entre os compósitos (sensor) com as estruturas em engenharia civil, a impedância acústica dos compósitos deve estar próxima ao do cimento (10 $\text{Kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$) [59]. Os resultados obtidos mostram que os compósitos tem potencialidade para serem utilizados como sensores acústicos de estruturas em engenharia civil.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

É apresentado nas Figura 86 e Figura 87 as micrografias dos compósitos juntamente com o mapeamento elementar. Nas micrografias é possível verificar a interface entre a matriz cimentícia e as colunas cerâmicas. É notável que, conforme aumentamos a porcentagem de PEG na matriz, menor é o espaçamento entre a matriz e a coluna cerâmica, ou seja, melhor é a aderência da matriz ao fio cerâmico.

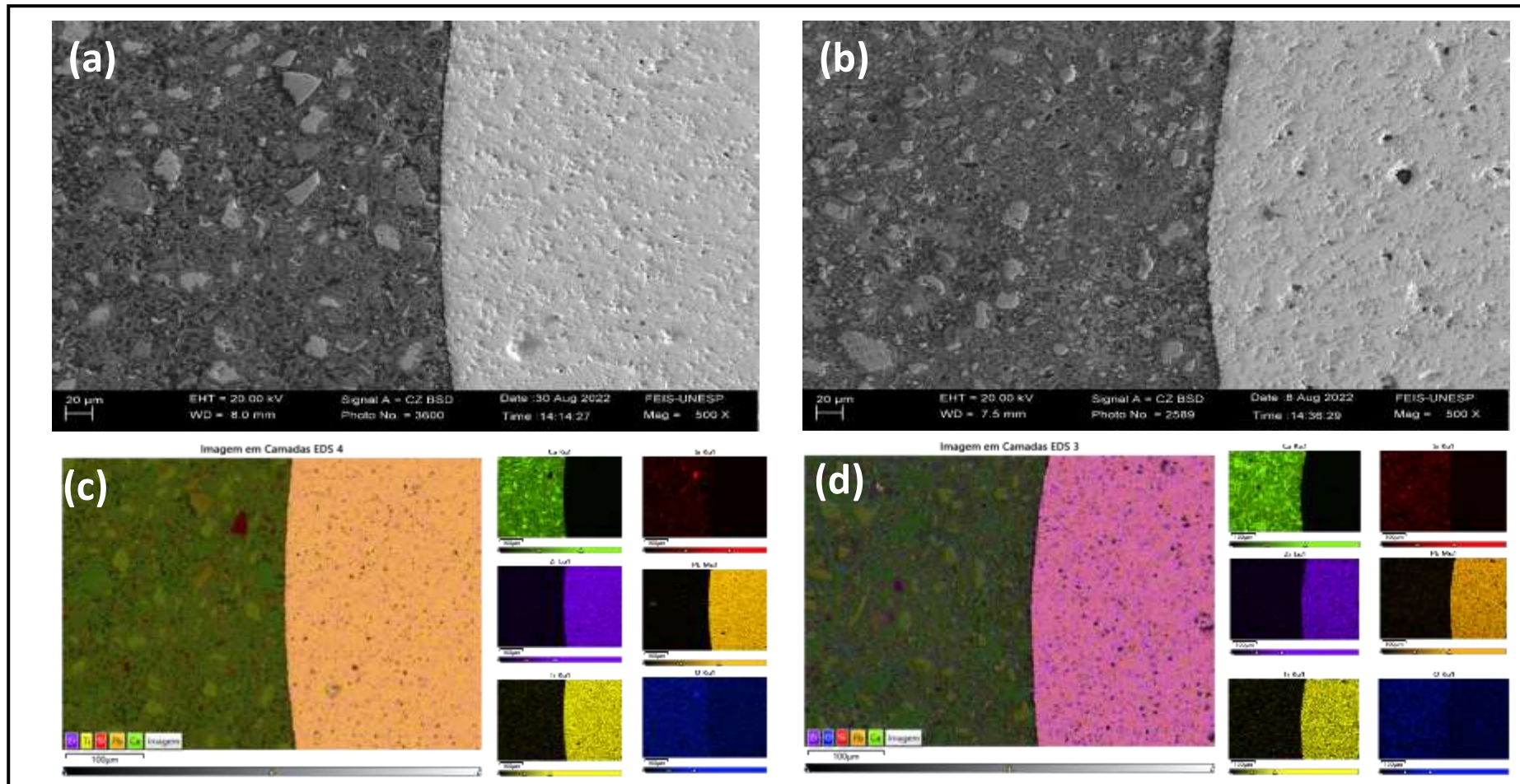
Esse resultado é de suma importância, visto que, com melhor aderência entre as colunas cerâmicas e a matriz, melhor será a transferência do campo elétrico de polarização para as colunas cerâmicas. Ou seja, se houver a ocorrência de poros entre a matriz e as colunas, e esses poros podem acumular íons condutores fracos que podem gerar um campo de despolarização, fazendo com que o campo elétrico externo, que irá atuar nas colunas cerâmicas, seja enfraquecido e se tornem insuficiente para realizar a polarização do compósito [62]. Esse resultado corrobora os resultados obtido anteriormente para o coeficiente piezoelétrico.

Figura 86 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (a) amostra de matriz controle (b) amostra de matriz com 5% de PEG (c) Mapeamento amostra controle (d) mapeamento amostra de matriz com 5% de PEG.



Fonte: Próprio Autor

Figura 87 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (a) amostra matriz com 10% de PEG (b) amostra de matriz com 20% PEG (c) Mapeamento 10% de PEG (d) mapeamento amostra de matriz com 20% de PEG.



Fonte: Próprio Autor

7. Conclusão

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

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

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

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

8. Impacto potencial desta pesquisa

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

Referências

- [1] Piezoelectric cement-based 1-3 composites, (n.d.). <https://doi.org/10.1007/s00339-005-3226-0>.
- [2] Z. Li, D. Zhang, K. Wu, Cement-Based 0-3 Piezoelectric Composites, *Journal of the American Ceramic Society* 85 (2002) 305–313. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.2002.TB00089.X>.
- [3] M. Venkata Ramana, S. Roopas Kiran, N. Ramamanohar Reddy, K. V. Siva Kumar, V.R.K. Murthy, B.S. Murty, Investigation and characterization of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ nanocrystalline ferroelectric ceramics: By conventional and microwave sintering methods, *Mater Chem Phys* 126 (2011) 295–300. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2010.11.023>.
- [4] X. Huang, W. Li, J. Zeng, L. Zheng, Z. Man, G. Li, The grain size effect in dielectric diffusion and electrical conduction of PZnTe-PZT ceramics, *Physica B Condens Matter* 560 (2019) 16–22. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2019.02.007>.
- [5] S. Yan, C. Sun, Q. Cui, M. He, Willhandy, R. Wang, J. Hao, X. Chu, Dielectric, piezoelectric and dc bias characteristics of Bi-doped PZT multilayer ceramic actuator, *Mater Chem Phys* 255 (2020) 123605. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.123605>.
- [6] N.K. James, D. Van Den Ende, U. Lafont, S. Van Der Zwaag, W.A. Groen, Piezoelectric and mechanical properties of structured PZT–epoxy composites, *J Mater Res* 28 (2013) 635–641. <https://doi.org/10.1557/JMR.2012.428>.
- [7] A.O. Sanches, G.F. Teixeira, M.A. Zaghet, E. Longo, J.A. Malmonge, M.J. Silva, W.K. Sakamoto, Influence of polymer insertion on the dielectric, piezoelectric and acoustic properties of 1-0-3 polyurethane/cement-based piezo composite, *Mater Res Bull* 119 (2019) 110541. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110541>.
- [8] R.E. Newnham, Piezoelectric sensors and actuators: smart materials, in: *Proceedings of the 1992 IEEE Frequency Control Symposium*, IEEE, n.d.: pp. 513–524. <https://doi.org/10.1109/FREQ.1992.269973>.
- [9] Sergio de Almeida Oliveira, *Os Materiais Inteligentes e suas aplicações*, (n.d.).
- [10] M. Yildirim, Z. Candan, Smart materials: The next generation in science and engineering, *Mater Today Proc* (2023). <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2023.10.116>.
- [11] W. Heywang, K. Lubitz, W. Wersing, *Piezoelectricity: evolution and future of a technology*, Springer Science & Business Media, 2008.
- [12] A. Ukil, Memristance view of piezoelectricity, *IEEE Sens J* 11 (2011) 2514–2517. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2011.2114878>.
- [13] J.A. EIRAS, *Materiais piezoelétricos*, Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas Departamento de Física-Universidade Federal de São Carlos (2004).
- [14] J.F. Nye, *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*, Oxford university press, 1985.

- [15] G. Gasparotto, A.Z. Simões, M.A. Zaghete, L. Perazolli, J.A. Varela, E. Longo, Síntese e caracterização da cerâmica PZT dopada com íons bário, *Cerâmica* 49 (2003) 110–115. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132003000200008>.
- [16] R.A. GOTARDO, M. Tese, *Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos*, Universidade Estadual de Maringá (2011).
- [17] *Fundamentals of Piezo Technology*, (n.d.). <https://www.physikinstrumente.com/en/expertise/technology/piezo-technology/fundamentals> (accessed October 30, 2023).
- [18] C. Paes, *Transições de fases estruturais do sistema PZT, estudados por espectroscopia no infravermelho*, (2006).
- [19] R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross, Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites, *Mater Res Bull* 13 (1978) 525–536. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90161-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90161-7).
- [20] J.H. Kim, I.G. Hong, H.Y. Shin, H.J. Ahn, J.I. Im, Hydrostatic piezoelectric properties of 1-3 type piezo-composite with a porous polymer matrix, *Journal of Asian Ceramic Societies* (2023). <https://doi.org/10.1080/21870764.2023.2282810>.
- [21] C. Yu, J. Xu, L. Yang, H. Wang, T. Li, Y. Ye, G. Rao, Paper-based piezoelectric sensors with an irregular porous structure constructed by scraping of 3D BaTiO₃ particles/Poly(vinylidene fluoride) for micro pressure and human motion sensing, *Sens Actuators A Phys* 357 (2023) 114395. <https://doi.org/10.1016/J.SNA.2023.114395>.
- [22] M. Ju, Z. Dou, J.W. Li, X. Qiu, B. Shen, D. Zhang, F.Z. Yao, W. Gong, K. Wang, Piezoelectric Materials and Sensors for Structural Health Monitoring: Fundamental Aspects, Current Status, and Future Perspectives, *Sensors* 2023, Vol. 23, Page 543 23 (2023) 543. <https://doi.org/10.3390/S23010543>.
- [23] H.H. Pan, D.H. Lin, R.H. Yang, High piezoelectric and dielectric properties of 0-3 PZT/cement composites by temperature treatment, *Cem Concr Compos* 72 (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.05.025>.
- [24] N. Jaitanong, S. Narksitipan, A. Ngamjarurojana, A. Chaipanich, Influence of graphene nanoplatelets on morphological and electrical properties of silica fume blended cement – Piezoelectric ceramic composite, *Ceram Int* 44 (2018) S137–S140. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.08.131>.
- [25] F. Zhang, P. Feng, T. Wang, J. Chen, Mechanical-electric response characteristics of 1-3 cement based piezoelectric composite under impact loading, *Constr Build Mater* 228 (2019) 116781. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.116781>.
- [26] Y. Hu, H. Li, P. Liu, D. Xu, Fabrication and properties of 1–3 connectivity epoxy resin modified cement based piezoelectric composite, *J Electroceram* 48 (2022) 67–73. <https://doi.org/10.1007/S10832-021-00275-2/TABLES/3>.

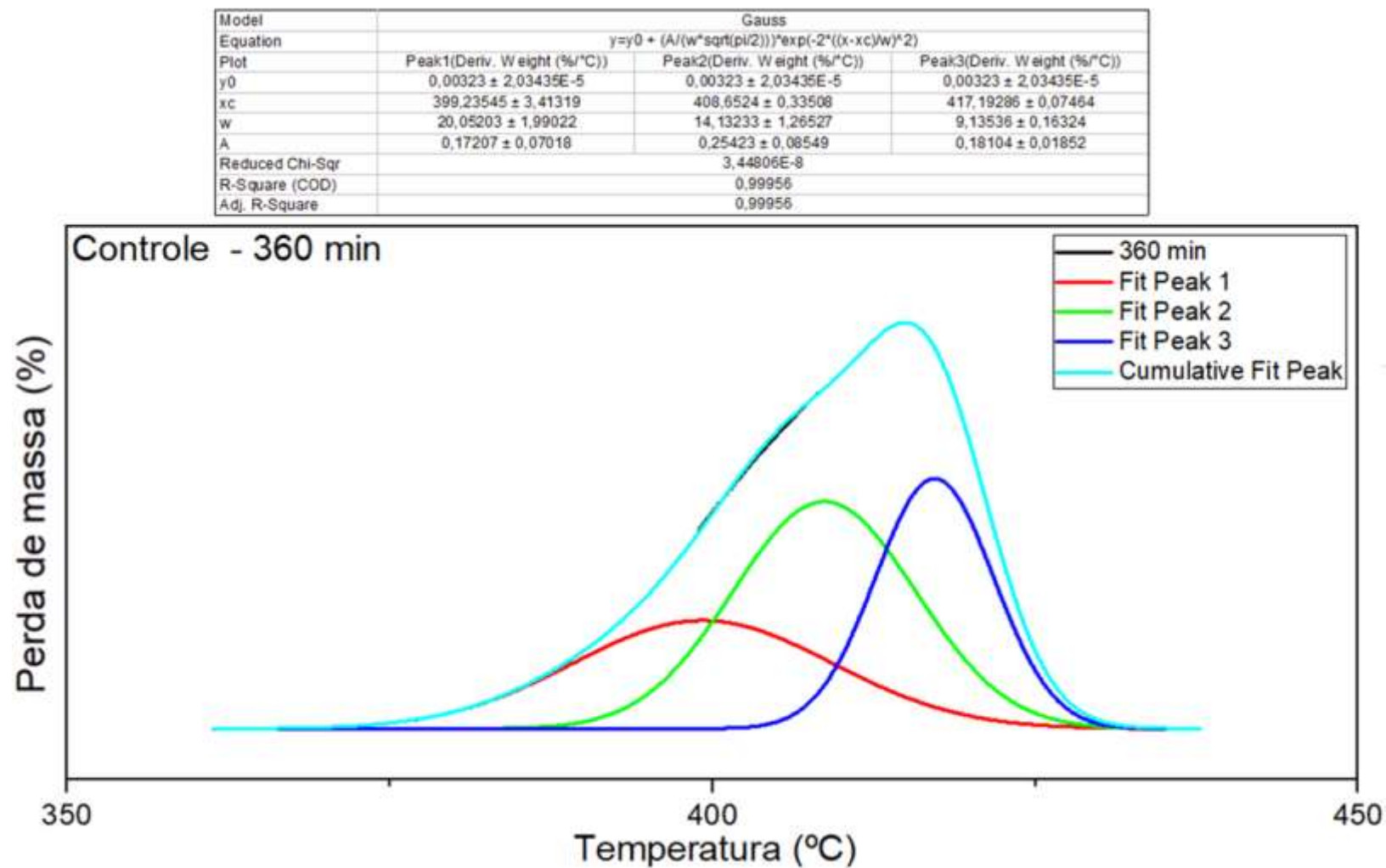
- [27] A.B. de Normas Técnicas, Cimento Portland de alta Resistência Inicial, NBR: 5733, (1991).
- [28] M.H. Maciel, G.S. Soares, R.C. de O. Romano, M.A. Cincotto, Monitoring of Portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration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

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

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

Apêndice I

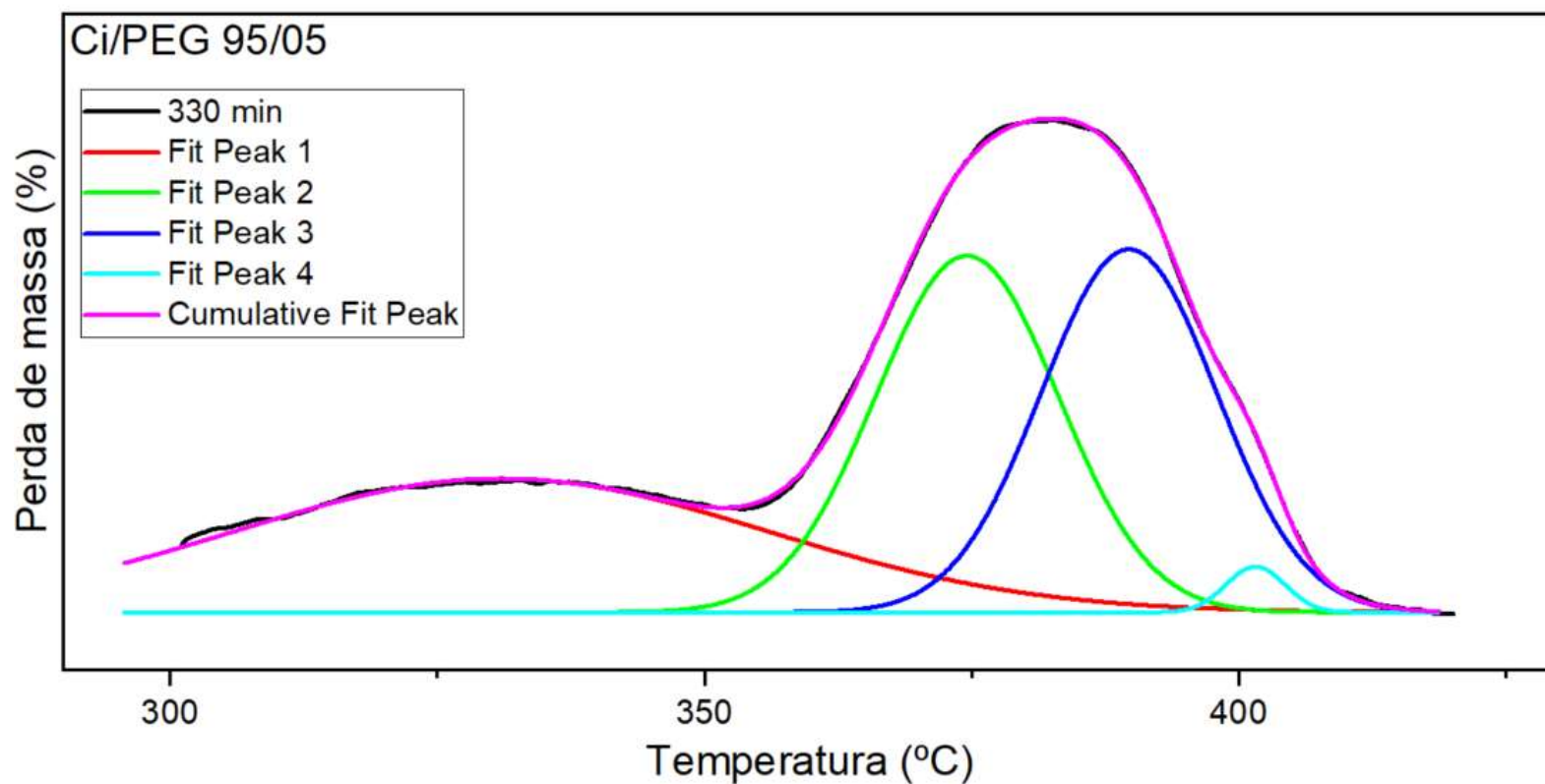
Figura I – Deconvolução da banda entre 350°C – 420°C para amostra controle aos 360 minutos.



Fonte: Próprio Autor

Figura II – Deconvolução da banda entre 280°C – 430°C para amostra de cimento/PEG 95/05 aos 330 minutos.

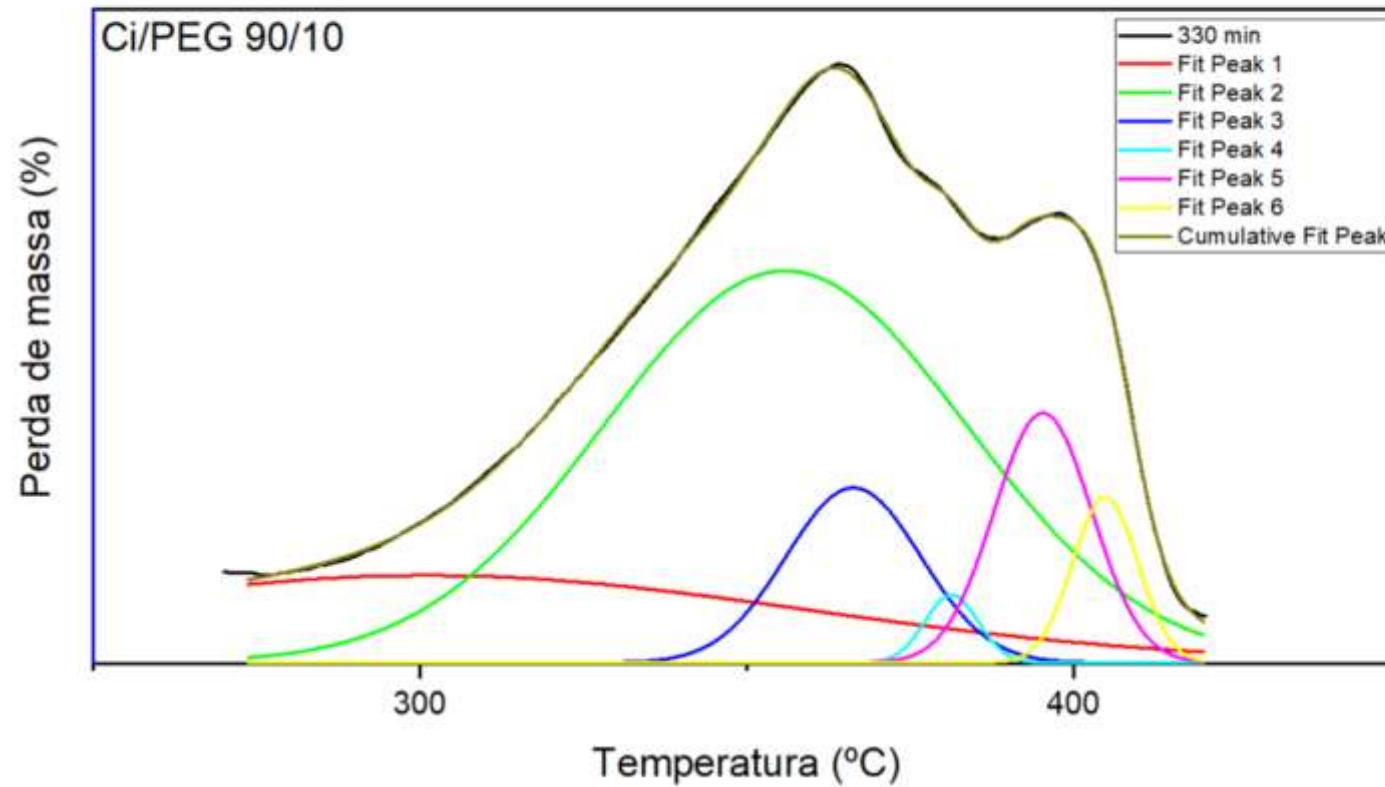
Model	Gauss			
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$			
Plot	Peak1(Deriv. Weight (%/°C))	Peak2(Deriv. Weight (%/°C))	Peak3(Deriv. Weight (%/°C))	Peak4(Deriv. Weight (%/°C))
y0	0,00176 ± 1,60338E-5	0,00176 ± 1,60338E-5	0,00176 ± 1,60338E-5	0,00176 ± 1,60338E-5
xc	330,96921 ± 0,07225	374,57411 ± 0,16601	389,72648 ± 0,14148	401,56925 ± 0,04621
w	49,84196 ± 0,26371	17,09702 ± 0,13963	16,39074 ± 0,18347	5,52601 ± 0,15884
A	0,25464 ± 0,00202	0,23272 ± 0,00551	0,22721 ± 0,00595	0,00964 ± 5,48049E-4
Reduced Chi-Sqr	1,10386E-8			
R-Square (COD)	0,99947			
Adj. R-Square	0,99946			



Fonte: Próprio Autor

Figura III – Deconvolução da banda entre 280°C – 430°C para amostra cimento/PEG 90/10 aos 330 minutos.

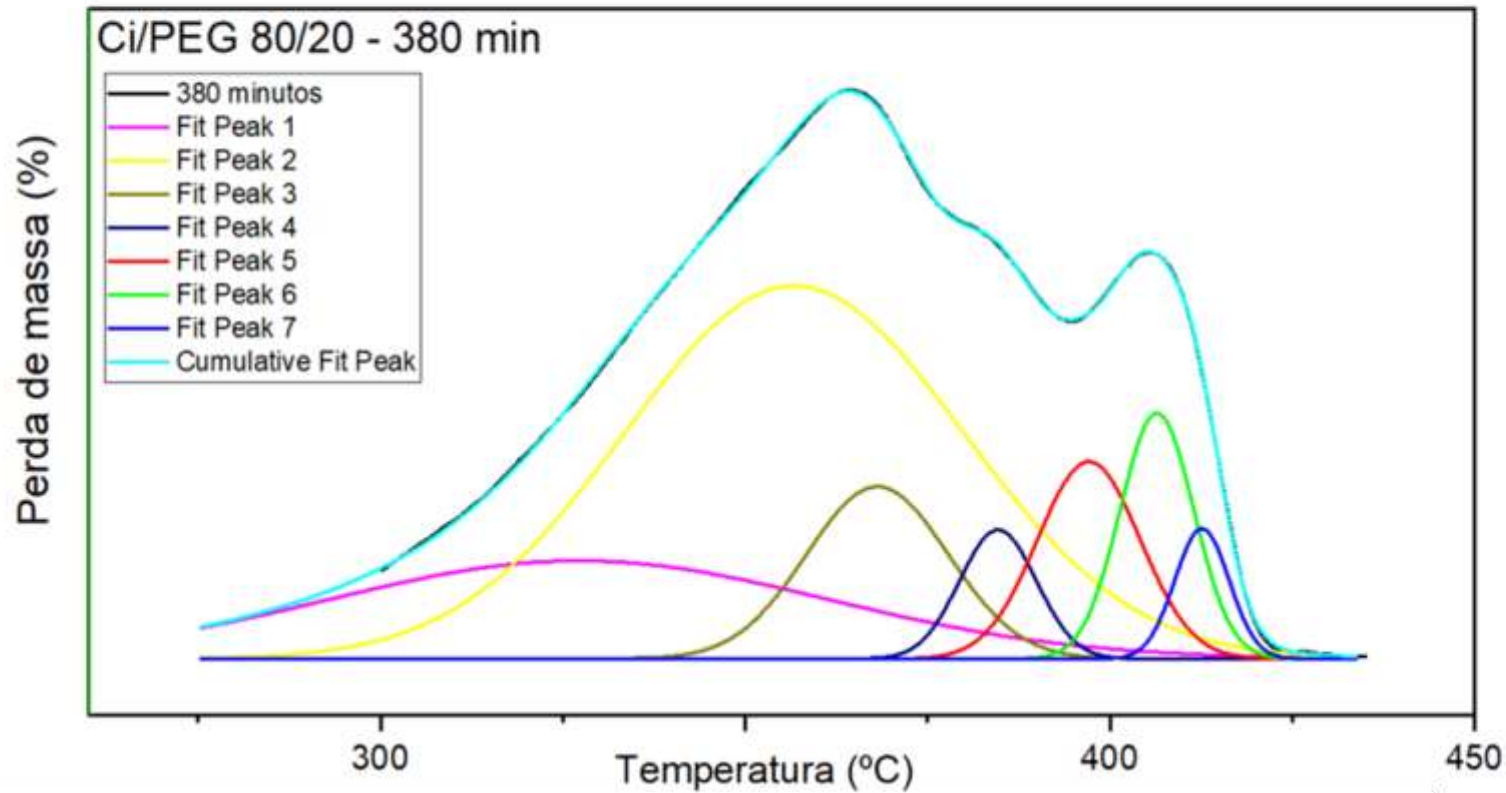
Model	Gauss					
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$					
Plot	Peak1(Deriv. Weight (%°C))	Peak2(Deriv. Weight (%°C))	Peak3(Deriv. Weight (%°C))	Peak4(Deriv. Weight (%°C))	Peak5(Deriv. Weight (%°C))	Peak6(Deriv. Weight (%°C))
y0	7,29869E-5 ± 0,00399	7,29869E-5 ± 0,00399	7,29869E-5 ± 0,00399	7,29869E-5 ± 0,00399	7,29869E-5 ± 0,00399	7,29869E-5 ± 0,00399
xc	301,05833 ± 74,71819	355,85693 ± 3,07166	386,27775 ± 0,56896	381,28676 ± 0,18339	395,28405 ± 1,06889	404,80028 ± 0,27897
w	116,05515 ± 177,11928	55,49884 ± 7,38137	20,65247 ± 0,94571	8,20489 ± 0,37293	14,96823 ± 1,76454	9,97266 ± 0,53664
A	0,67884 ± 1,91741	1,45595 ± 0,77323	0,24185 ± 0,04695	0,0371 ± 0,0074	0,2501 ± 0,05001	0,11045 ± 0,03699
Reduced Chi-Sqr	1,84682E-8					
R-Square (COD)	0,99978					
Adj. R-Square	0,99978					



Fonte: Próprio Autor

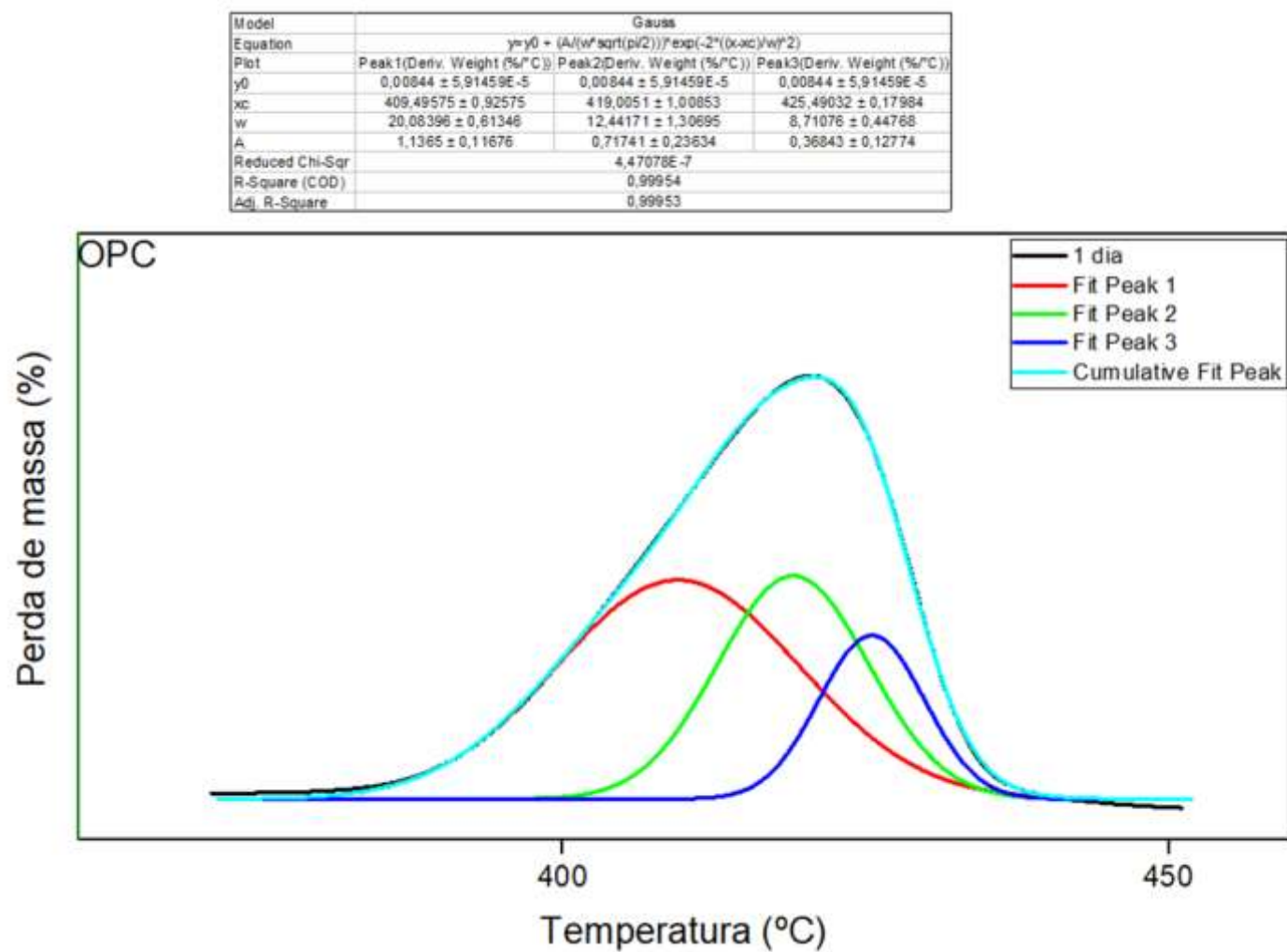
Figura IV - Deconvolução da banda entre 280°C – 430°C para amostra cimento/PEG 80/20 aos 380 minutos.

Model	Gauss						
Equation	$y = y_0 + (A/(w \cdot \sqrt{\pi/2})) \cdot \exp(-2 \cdot ((x - xc)/w)^2)$						
Plot	Peak1(Deriv. Weight (%/°C))	Peak2(Deriv. Weight (%/°C))	Peak3(Deriv. Weight (%/°C))	Peak4(Deriv. Weight (%/°C))	Peak5(Deriv. Weight (%/°C))	Peak6(Deriv. Weight (%/°C))	Peak7(Deriv. Weight (%/°C))
y0	0.00321 ± 1.63391E-4	0.00321 ± 1.63391E-4	0.00321 ± 1.63391E-4	0.00321 ± 1.63391E-4	0.00321 ± 1.63391E-4	0.00321 ± 1.63391E-4	0.00321 ± 1.63391E-4
xc	327.18964 ± 31.01981	356.7056 ± 1.33249	368.11923 ± 0.48242	384.65506 ± 1.50091	397.11178 ± 8.31585	406.45057 ± 0.72061	412.62273 ± 0.56516
w	68.31995 ± 21.69485	46.45696 ± 4.65984	19.44784 ± 0.80797	10.52277 ± 0.98933	14.0701 ± 15.85161	10.12026 ± 4.5599	7.43821 ± 0.72275
A	0.47541 ± 0.52008	1.22859 ± 0.55337	0.23746 ± 0.04458	0.09623 ± 0.08015	0.19675 ± 0.38395	0.1762 ± 0.36367	0.06864 ± 0.06172
Reduced Chi-Sqr	1.32999E-8						
R-Square (COD)	0.99987						
Adj. R-Square	0.99987						



Fonte: Próprio Autor

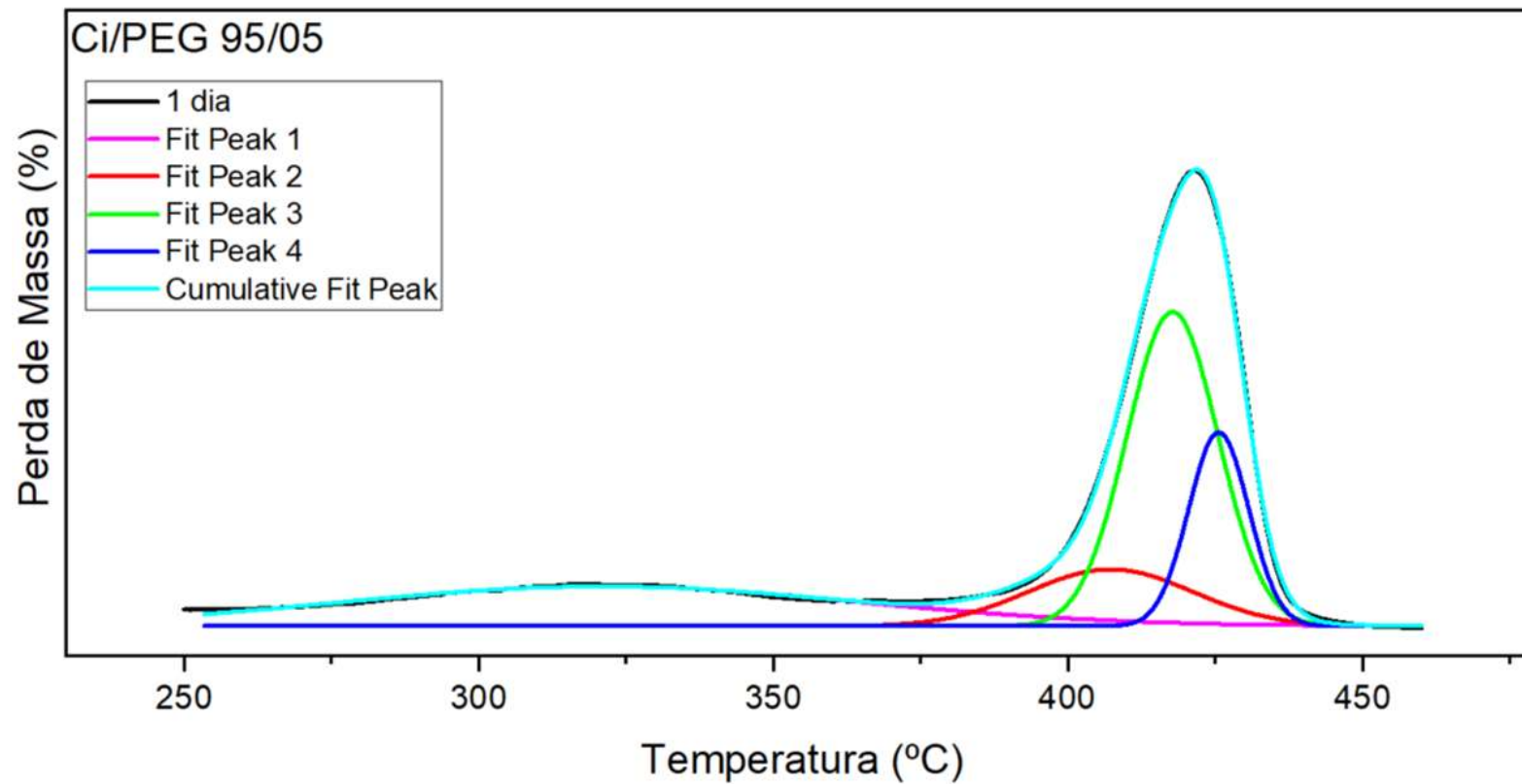
Figura V - Deconvolução da banda entre 370°C – 450°C para amostra controle em 1 dia de cura.



Fonte: Próprio Autor

Figura VI - Deconvolução da banda entre 250°C – 460°C para amostra cimento/PEG 95/05 em 1 dia de cura.

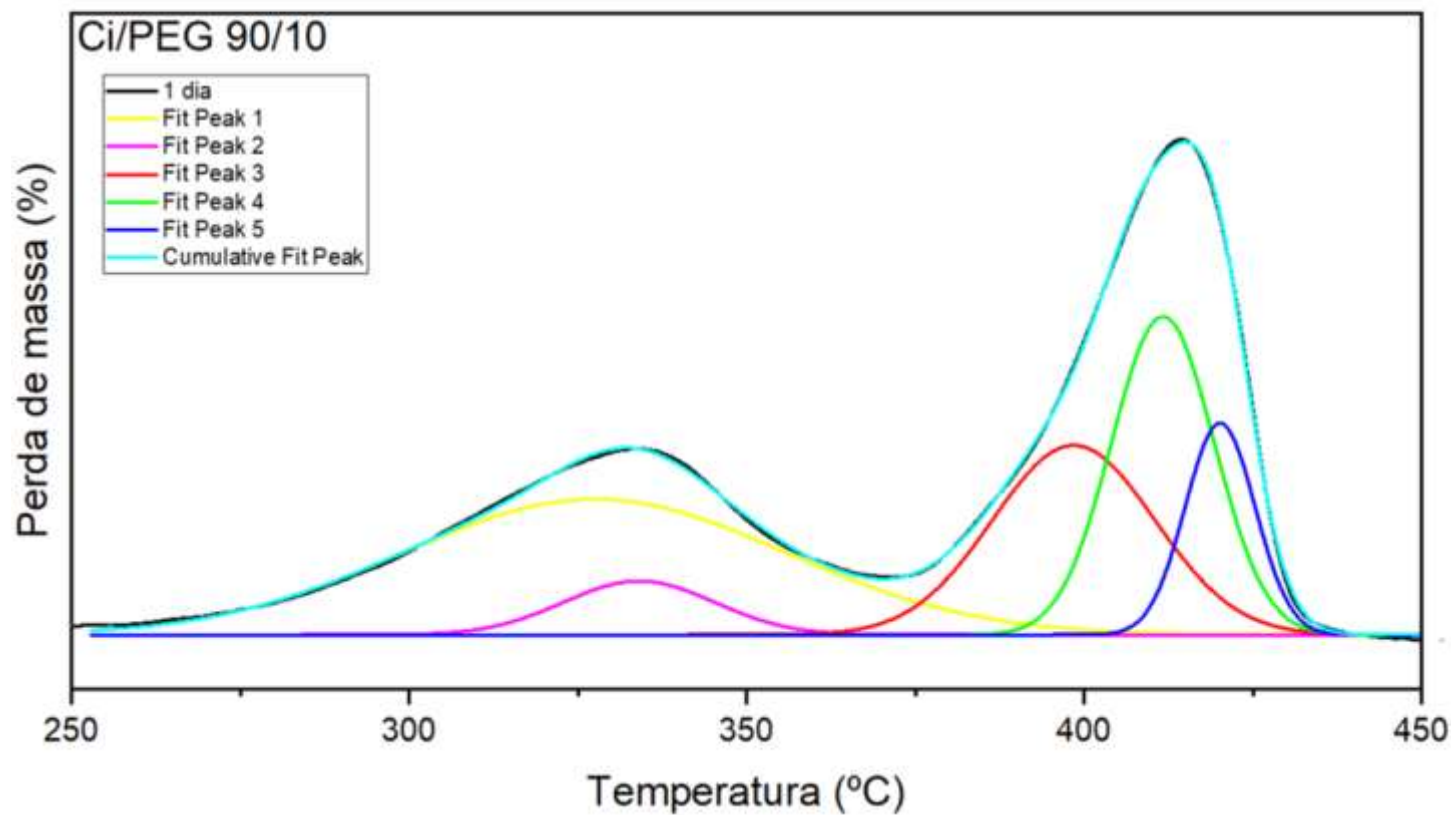
Model	Gauss			
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$			
Plot	Peak1(Deriv. Weight (%/°C))	Peak2(Deriv. Weight (%/°C))	Peak3(Deriv. Weight (%/°C))	Peak4(Deriv. Weight (%/°C))
y0	0,00578 ± 4,46356E-5	0,00578 ± 4,46356E-5	0,00578 ± 4,46356E-5	0,00578 ± 4,46356E-5
xc	320,93514 ± 0,12973	407,23352 ± 0,82265	417,77042 ± 0,26769	425,61158 ± 0,04401
w	87,47127 ± 0,51898	27,93196 ± 0,4828	15,46455 ± 0,28809	10,19654 ± 0,15538
A	0,84652 ± 0,00872	0,38528 ± 0,02638	1,17829 ± 0,06309	0,47904 ± 0,04003
Reduced Chi-Sqr	1,42858E-7			
R-Square (COD)	0,99968			
Adj. R-Square	0,99968			



Fonte: Próprio Autor

Figura VII - Deconvolução da banda entre 250°C – 460°C para amostra cimento/PEG 90/10 em 1 dia de cura.

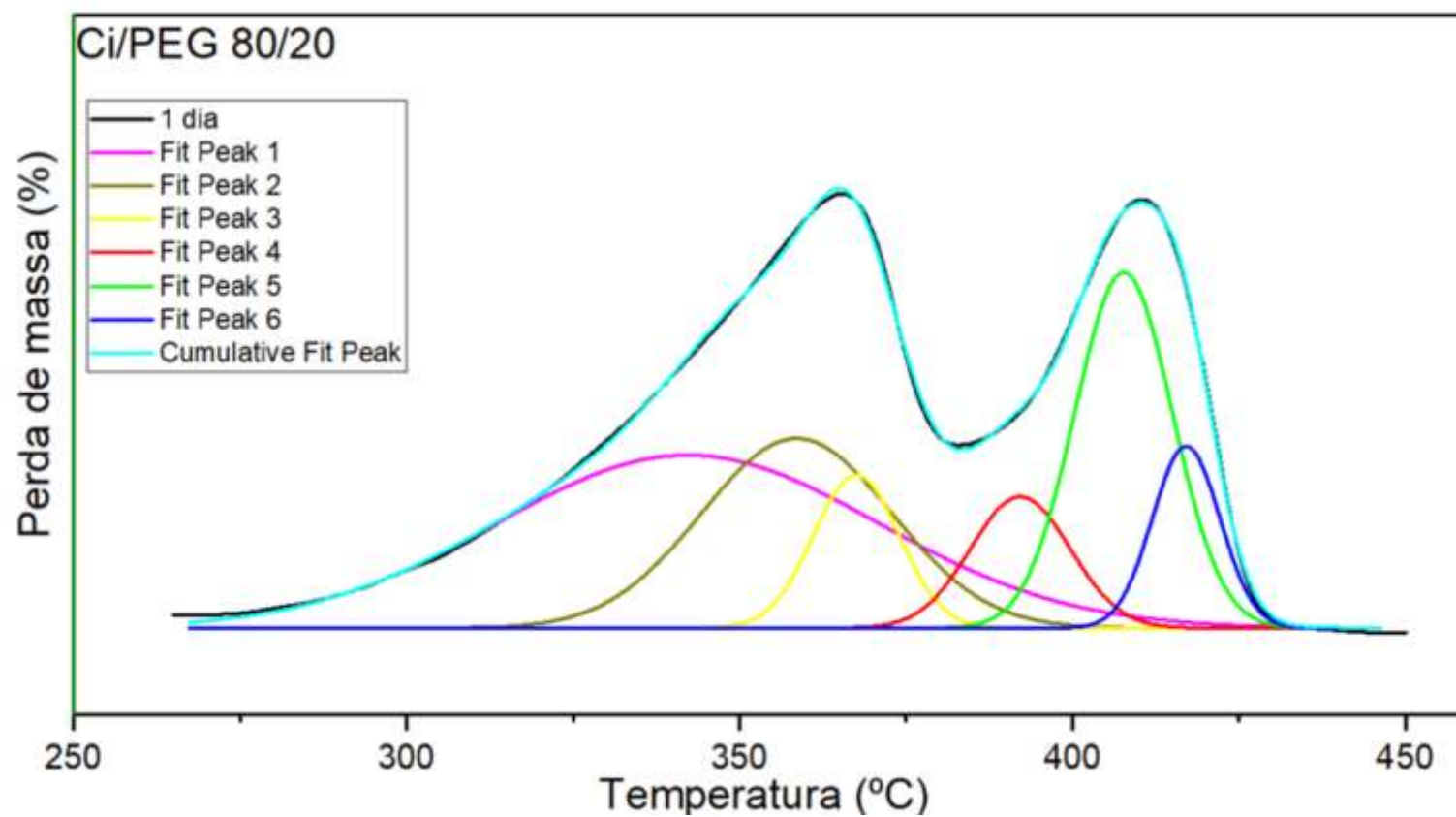
Model	Gauss					
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-x_c)/w)^2)$					
Plot	Peak1(Deriv. Weight (%/°C))	Peak2(Deriv. Weight (%/°C))	Peak3(Deriv. Weight (%/°C))	Peak4(Deriv. Weight (%/°C))	Peak5(Deriv. Weight (%/°C))	
y0	0,00808 ± 2,72386E-5	0,00808 ± 2,72386E-5	0,00808 ± 2,72386E-5	0,00808 ± 2,72386E-5	0,00808 ± 2,72386E-5	
xc	327,49958 ± 0,08448	334,06913 ± 0,07858	398,45271 ± 0,76609	411,66147 ± 0,35406	420,15073 ± 0,09525	
w	56,70338 ± 0,1806	22,3604 ± 0,24236	24,07154 ± 0,5942	15,18206 ± 0,578	10,34907 ± 0,20656	
A	1,42529 ± 0,00557	0,22307 ± 0,00519	0,84487 ± 0,05705	0,89559 ± 0,09991	0,40573 ± 0,04867	
Reduced Chi-Sqr	1,40259E-7					
R-Square (COO)	0,9996					
Adj. R-Square	0,9996					



Fonte: Próprio Autor

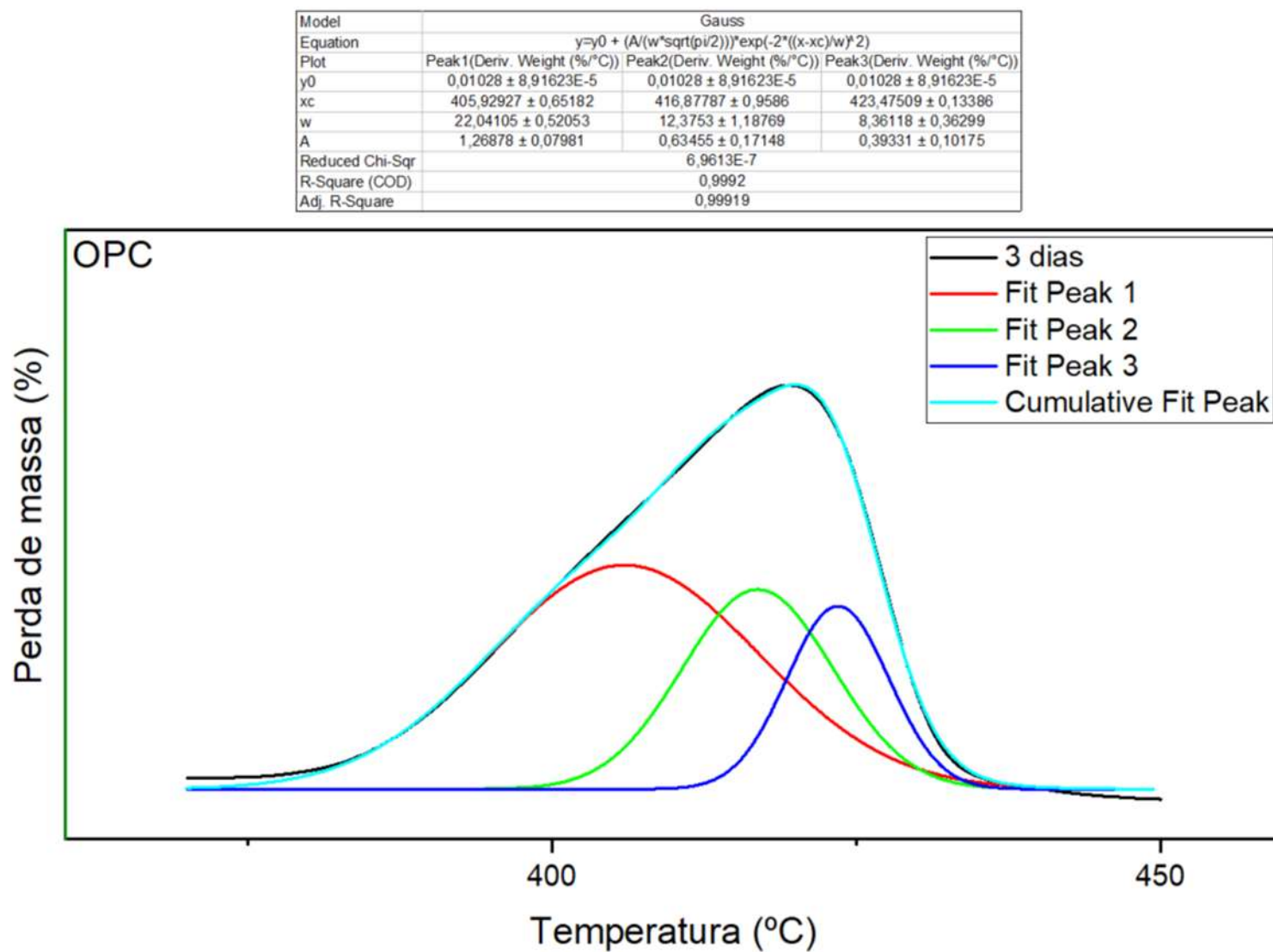
Figura VIII - Deconvolução da banda entre 250°C – 460°C para amostra cimento/PEG 80/20 em 1 dia de cura.

Model	Gauss					
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$					
Plot	Peak1(Deriv. Weight (%/°C))	Peak2(Deriv. Weight (%/°C))	Peak3(Deriv. Weight (%/°C))	Peak4(Deriv. Weight (%/°C))	Peak5(Deriv. Weight (%/°C))	Peak6(Deriv. Weight (%/°C))
y0	0,00731 ± 8,9842E-5	0,00731 ± 8,9842E-5	0,00731 ± 8,9842E-5	0,00731 ± 8,9842E-5	0,00731 ± 8,9842E-5	0,00731 ± 8,9842E-5
xc	342,20486 ± 2,99508	358,56301 ± 1,23031	367,50808 ± 0,09565	392,13537 ± 0,81937	407,65282 ± 0,33423	417,03981 ± 0,19248
w	57,37207 ± 2,27	28,56214 ± 1,76338	12,93206 ± 0,3368	14,95798 ± 1,07719	14,64405 ± 1,10015	10,1176 ± 0,35053
A	2,052 ± 0,23608	1,11961 ± 0,22488	0,40871 ± 0,04511	0,40603 ± 0,06189	1,07677 ± 0,15338	0,3807 ± 0,08453
Reduced Chi-Sqr	2,62719E-7					
R-Square (COD)	0,99954					
Adj. R-Square	0,99953					



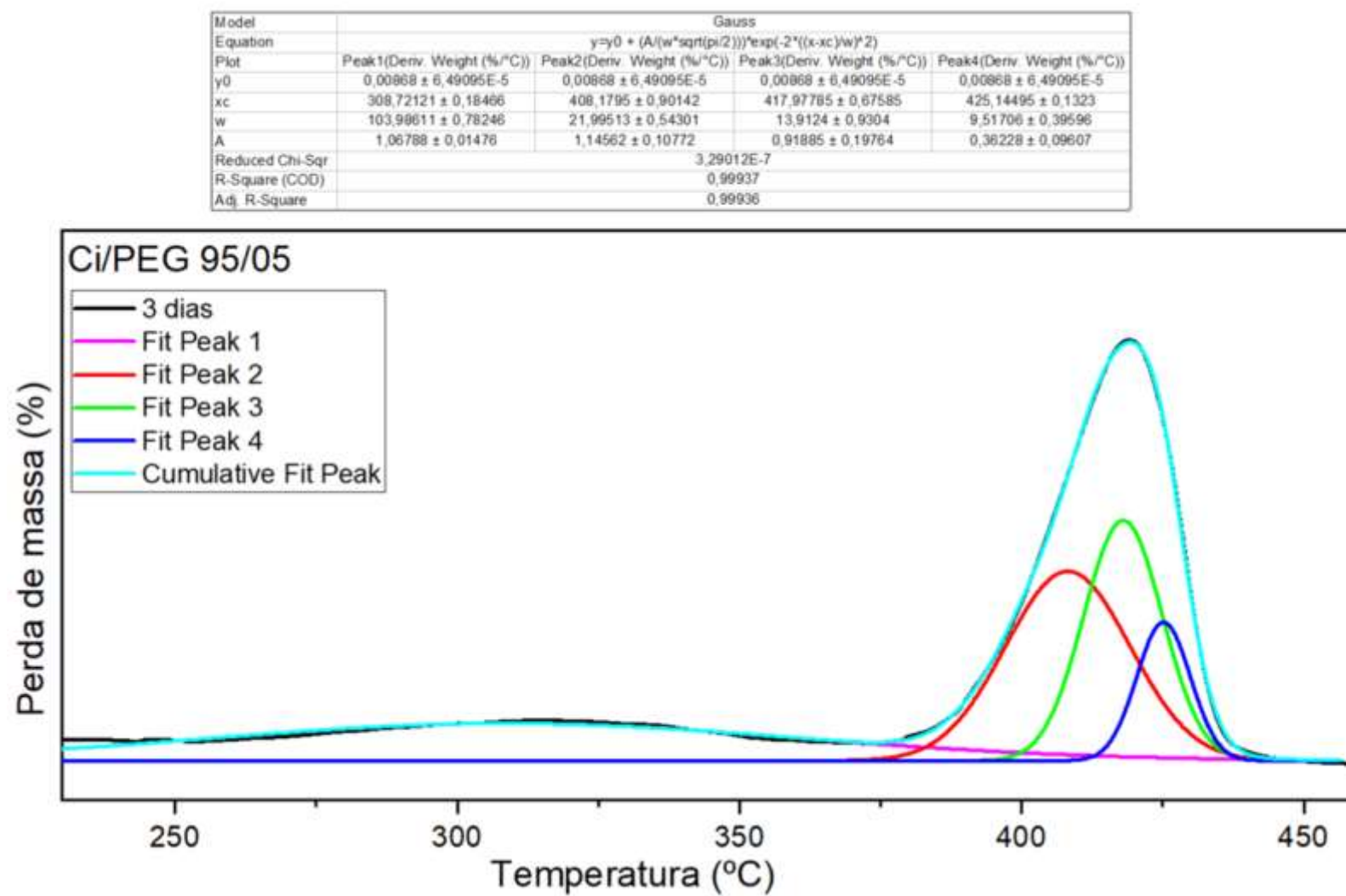
Fonte: Próprio Autor

Figura IX - Deconvolução da banda entre 370°C – 450°C para amostra controle em 3 dias de cura.



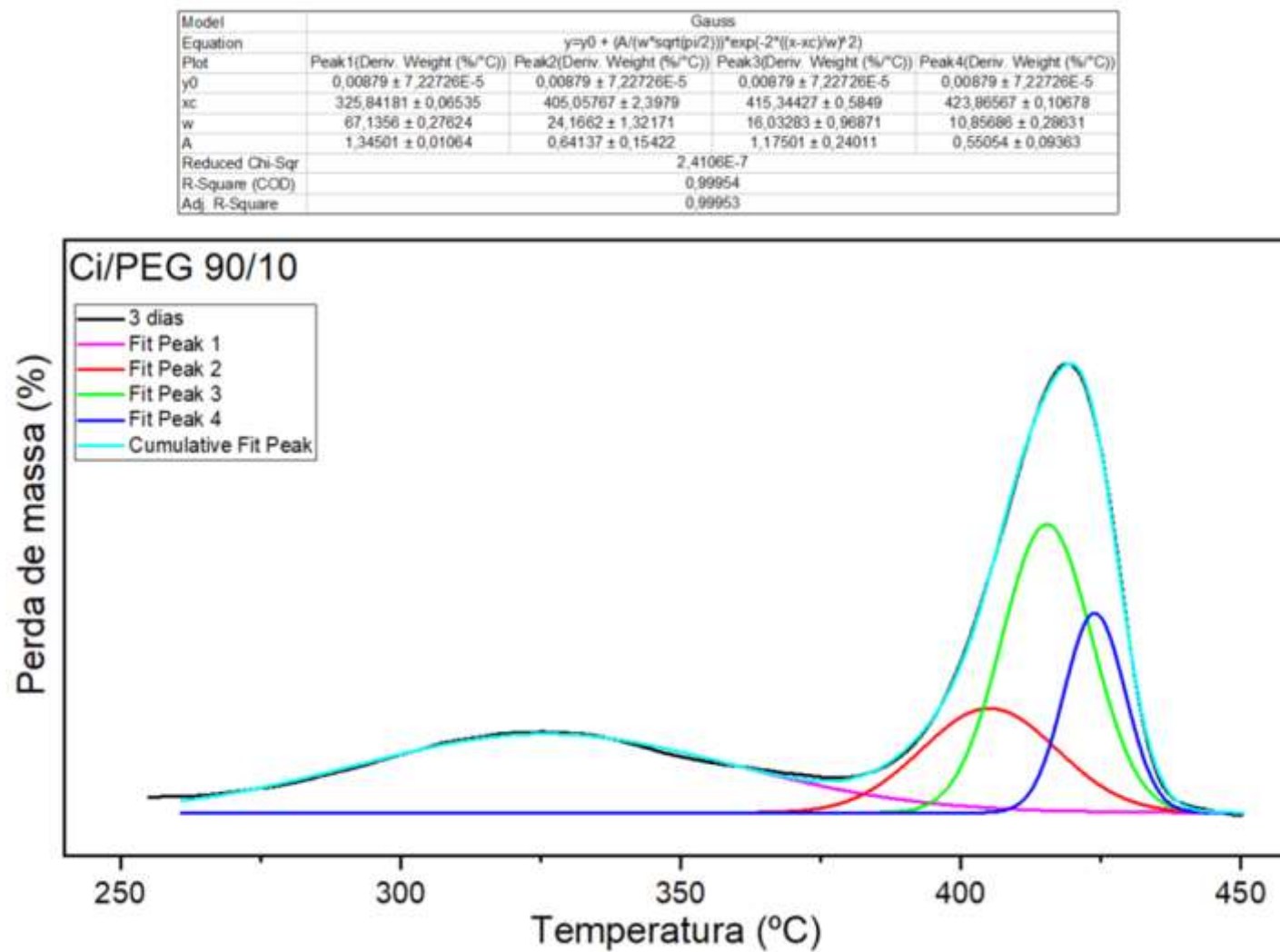
Fonte: Próprio Autor

Figura X - Deconvolução da banda entre 230°C – 460°C para amostra cimento/PEG 95/05 em 3 dias de cura.



Fonte: Próprio Autor

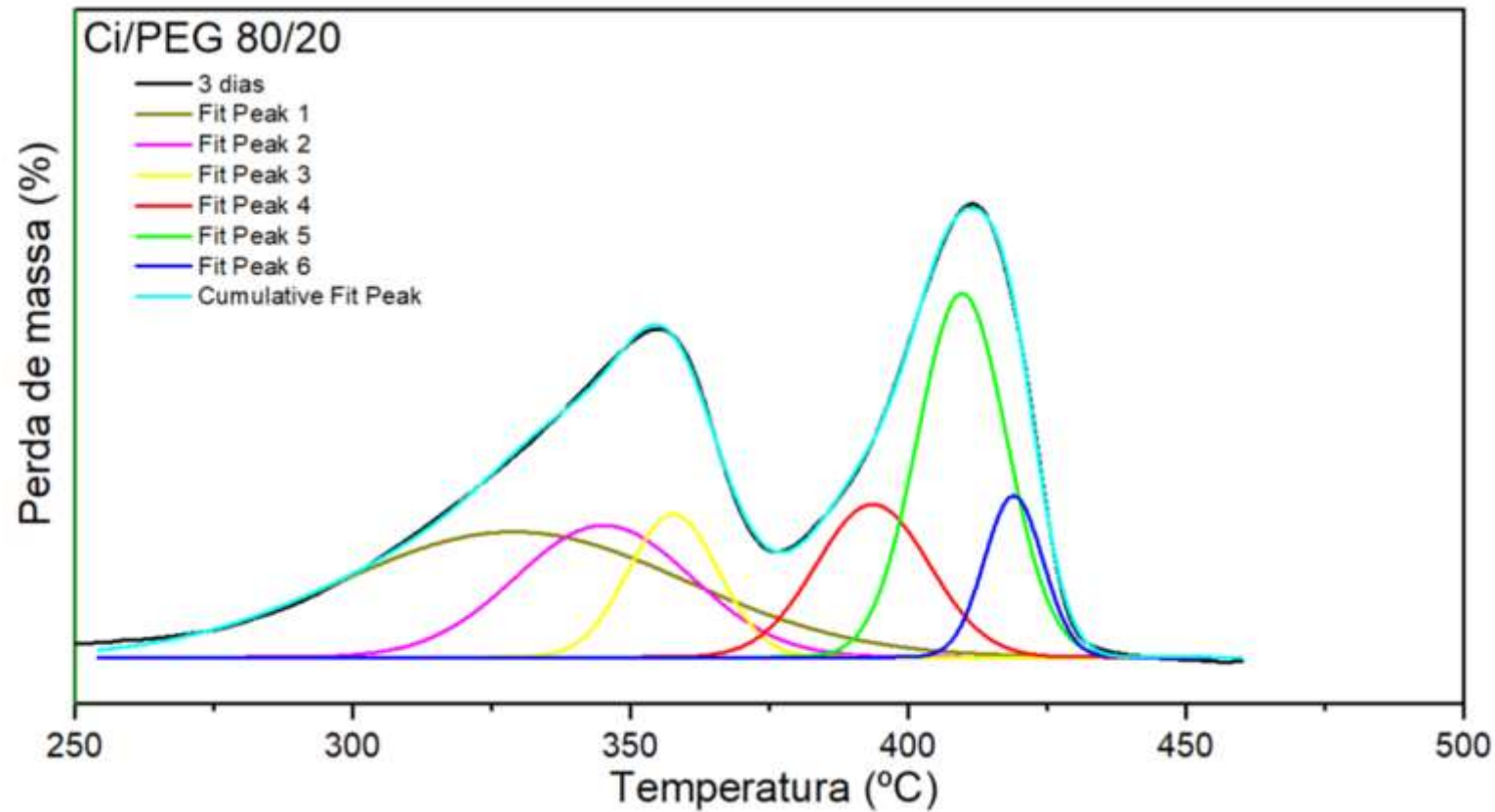
Figura XI - Deconvolução da banda entre 255°C – 450°C para amostra cimento/PEG 90/10 em 3 dias de cura.



Fonte: Próprio Autor

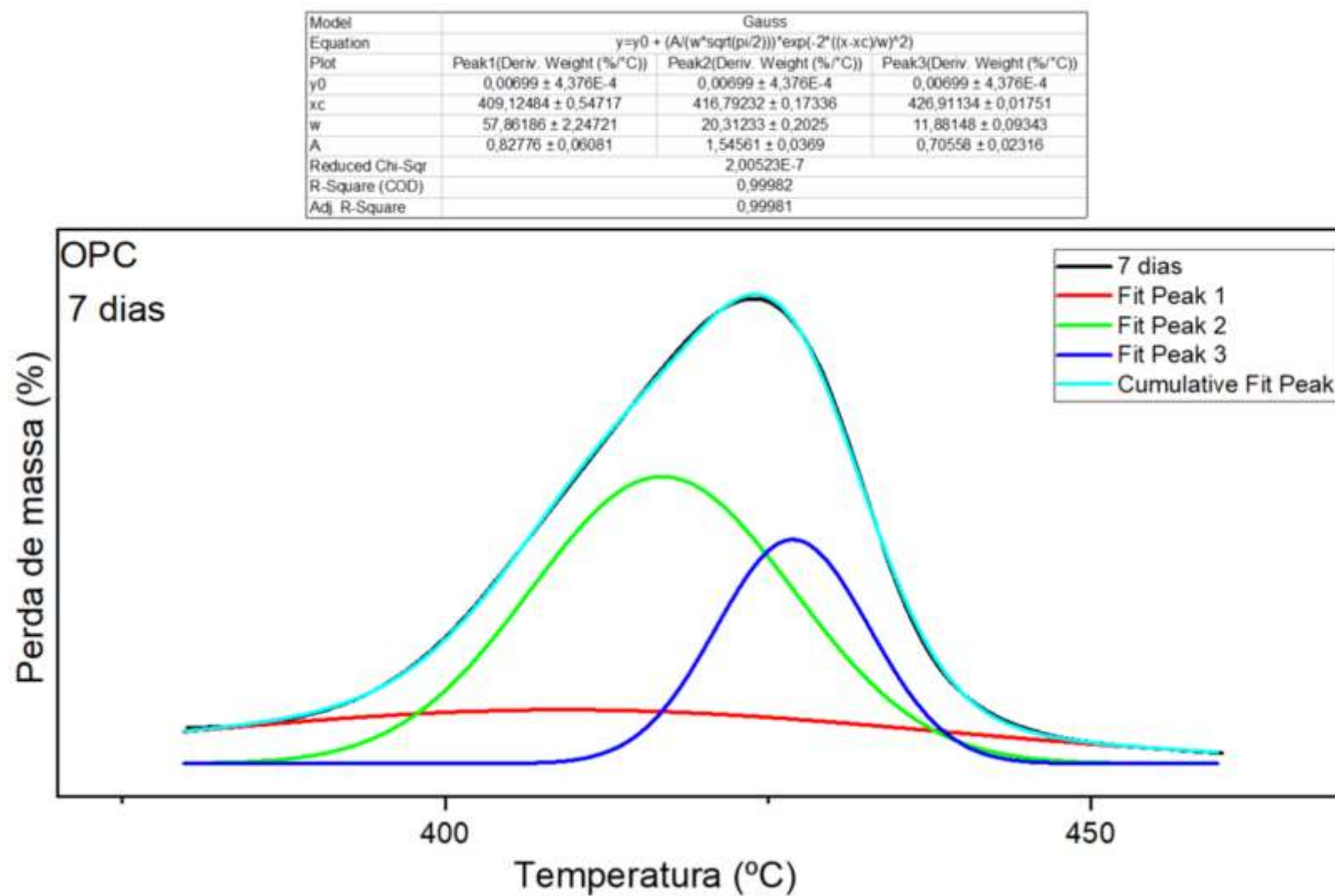
Figura XII - Deconvolução da banda entre 250°C – 460°C para amostra cimento/PEG 80/20 em 3 dias de cura.

Model	Gauss					
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$					
Plot	Peak1(Deriv. Weight (%/°C))	Peak2(Deriv. Weight (%/°C))	Peak3(Deriv. Weight (%/°C))	Peak4(Deriv. Weight (%/°C))	Peak5(Deriv. Weight (%/°C))	Peak6(Deriv. Weight (%/°C))
y0	0,00808 ± 3,97706E-5	0,00808 ± 3,97706E-5	0,00808 ± 3,97706E-5	0,00808 ± 3,97706E-5	0,00808 ± 3,97706E-5	0,00808 ± 3,97706E-5
xc	328,92959 ± 3,89206	345,15588 ± 1,75541	357,70276 ± 0,07478	393,60814 ± 0,68786	409,66629 ± 0,26549	418,94945 ± 0,08505
w	62,31772 ± 2,53854	31,7632 ± 2,52666	16,23784 ± 0,39038	20,40733 ± 1,01176	16,00327 ± 0,33241	10,47061 ± 0,21572
A	1,68961 ± 0,23454	0,9053 ± 0,23426	0,50173 ± 0,05408	0,67479 ± 0,06685	1,26006 ± 0,06932	0,36539 ± 0,03678
Reduced Chi-Sqr	2,91608E-7					
R-Square (COD)	0,99942					
Adj. R-Square	0,99942					



Fonte: Próprio Autor

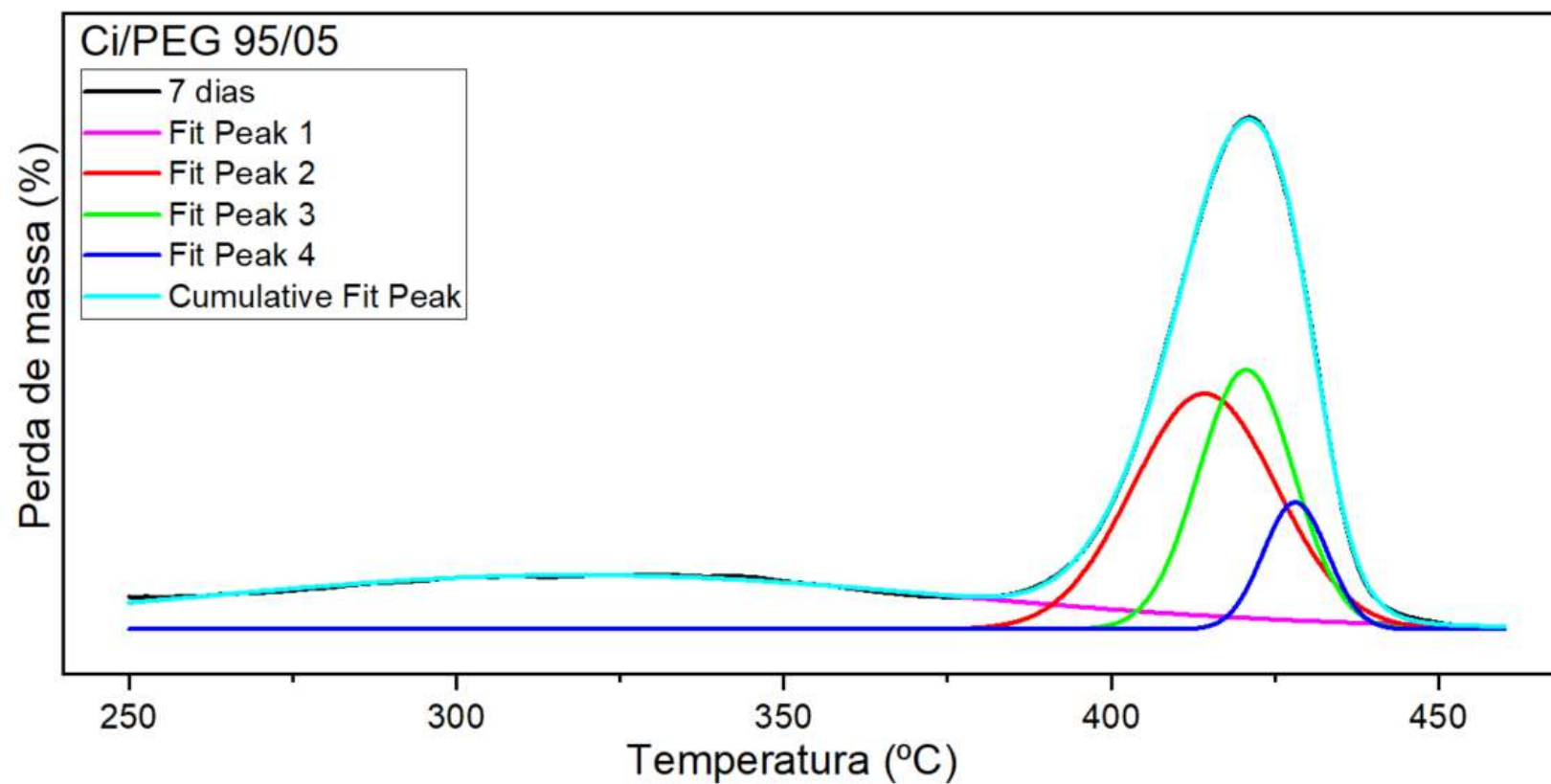
Figura XIII - Deconvolução da banda entre 370°C – 460°C para amostra controle em 7 dias de cura.



Fonte: Próprio Autor

Figura XIV - Deconvolução da banda entre 250°C – 460°C para amostra cimento/PEG 95/05 em 7 dias de cura.

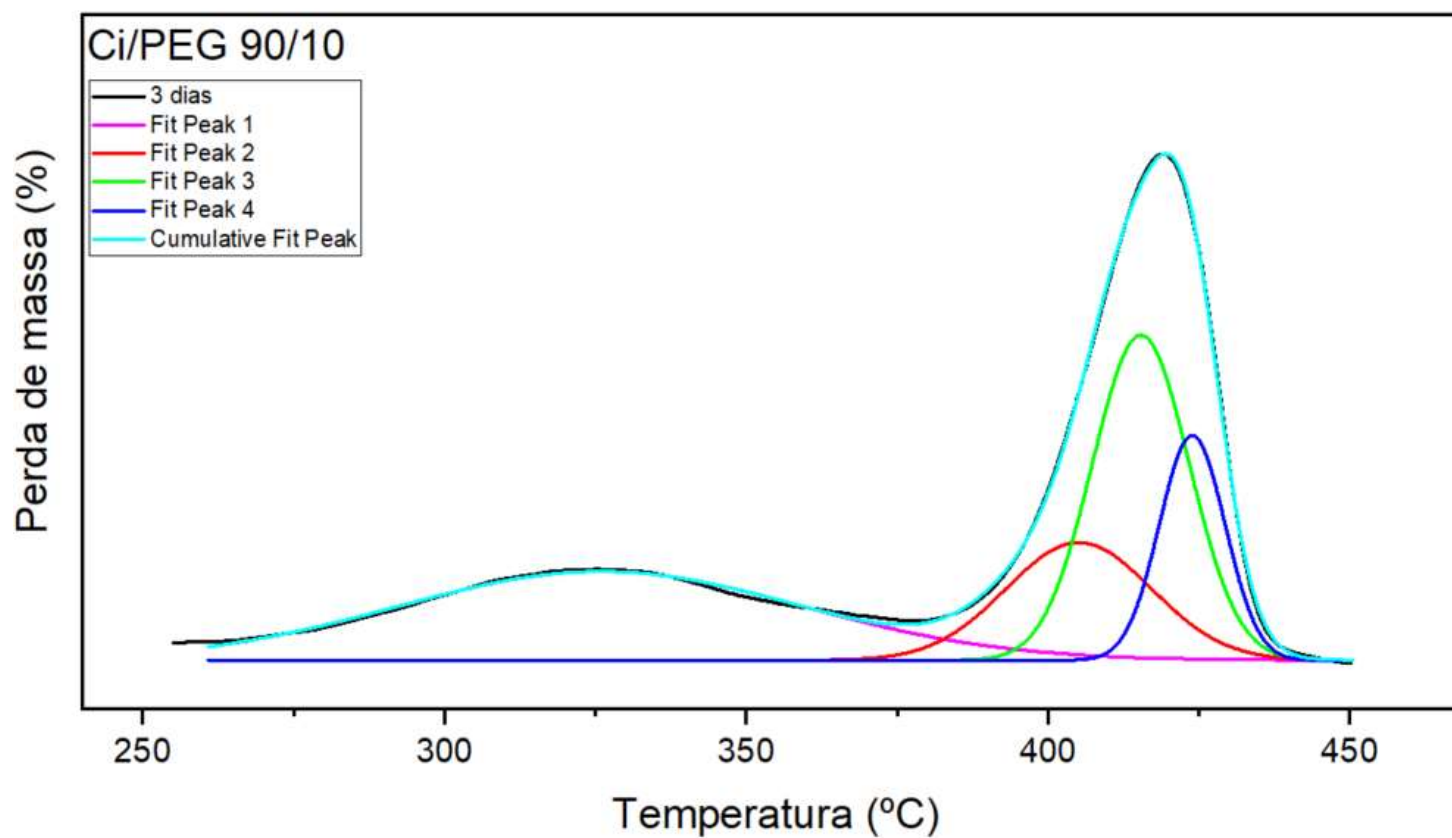
Model	Gauss			
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$			
Plot	Peak1(Deriv. Weight (%/°C))	Peak2(Deriv. Weight (%/°C))	Peak3(Deriv. Weight (%/°C))	Peak4(Deriv. Weight (%/°C))
y0	0,00852 ± 4,38046E-5	0,00852 ± 4,38046E-5	0,00852 ± 4,38046E-5	0,00852 ± 4,38046E-5
xc	318,67054 ± 0,09257	414,25167 ± 0,25308	420,59455 ± 0,35326	428,09364 ± 0,08305
w	115,20513 ± 0,50927	21,96127 ± 0,08355	14,52845 ± 0,43939	9,80522 ± 0,23835
A	1,48351 ± 0,01162	1,22612 ± 0,04496	0,89294 ± 0,08605	0,29494 ± 0,04359
Reduced Chi-Sqr	9,04472E-8			
R-Square (COD)	0,99984			
Adj. R-Square	0,99984			



Fonte: Próprio Autor

Figura XV - Deconvolução da banda entre 250°C – 460°C para amostra cimento/PEG 90/10 em 7 dias de cura.

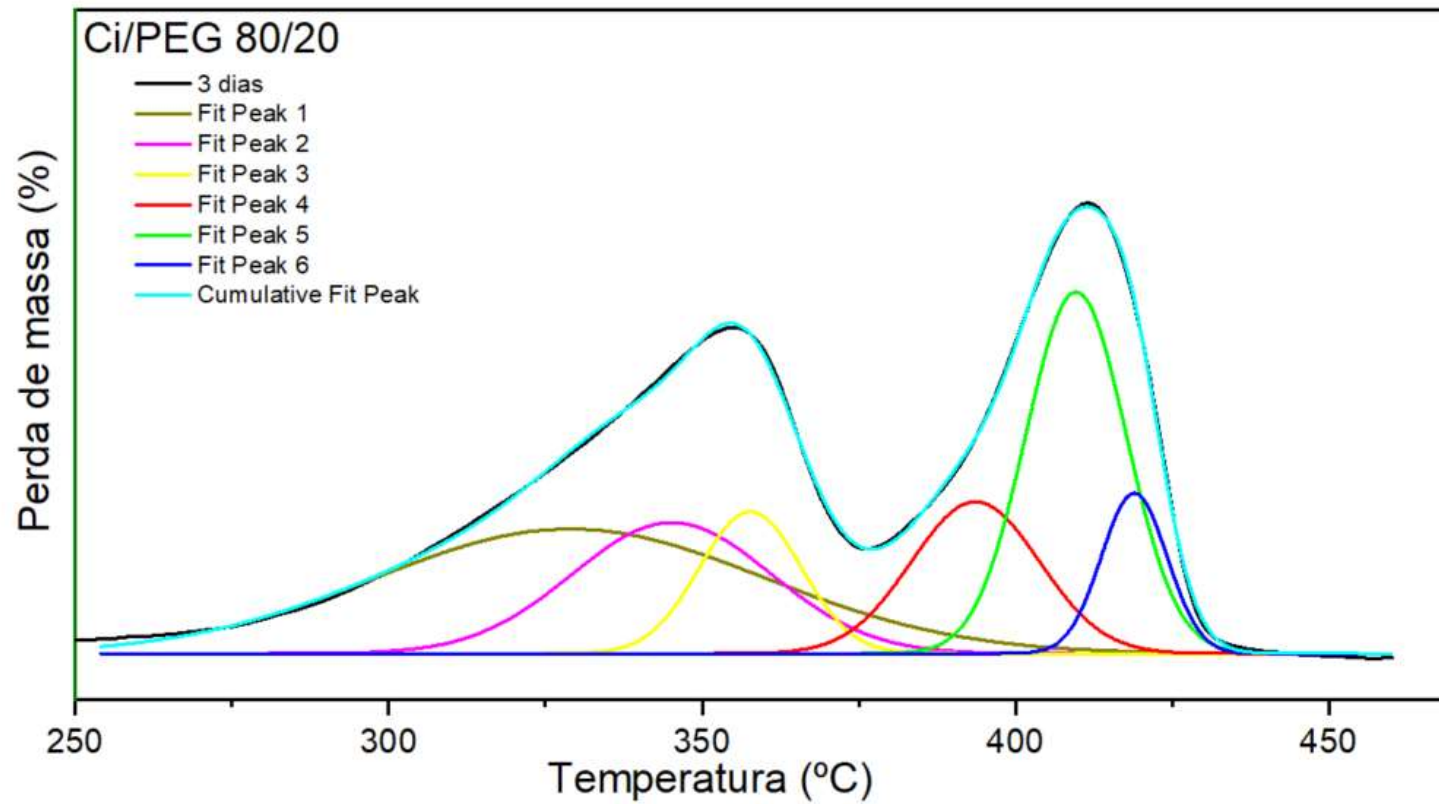
Model	Gauss			
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-x_c)/w)^2)$			
Plot	Peak1(Deriv. Weight (%/°C))	Peak2(Deriv. Weight (%/°C))	Peak3(Deriv. Weight (%/°C))	Peak4(Deriv. Weight (%/°C))
y0	0,00879 ± 7,22726E-5	0,00879 ± 7,22726E-5	0,00879 ± 7,22726E-5	0,00879 ± 7,22726E-5
xc	325,84181 ± 0,06535	405,05767 ± 2,3979	415,34427 ± 0,5849	423,86567 ± 0,10678
w	67,1356 ± 0,27624	24,1662 ± 1,32171	16,03283 ± 0,96871	10,85686 ± 0,28631
A	1,34501 ± 0,01064	0,64137 ± 0,15422	1,17501 ± 0,24011	0,55054 ± 0,09363
Reduced Chi-Sqr	2,4106E-7			
R-Square (COD)	0,99954			
Adj. R-Square	0,99953			



Fonte: Próprio Autor

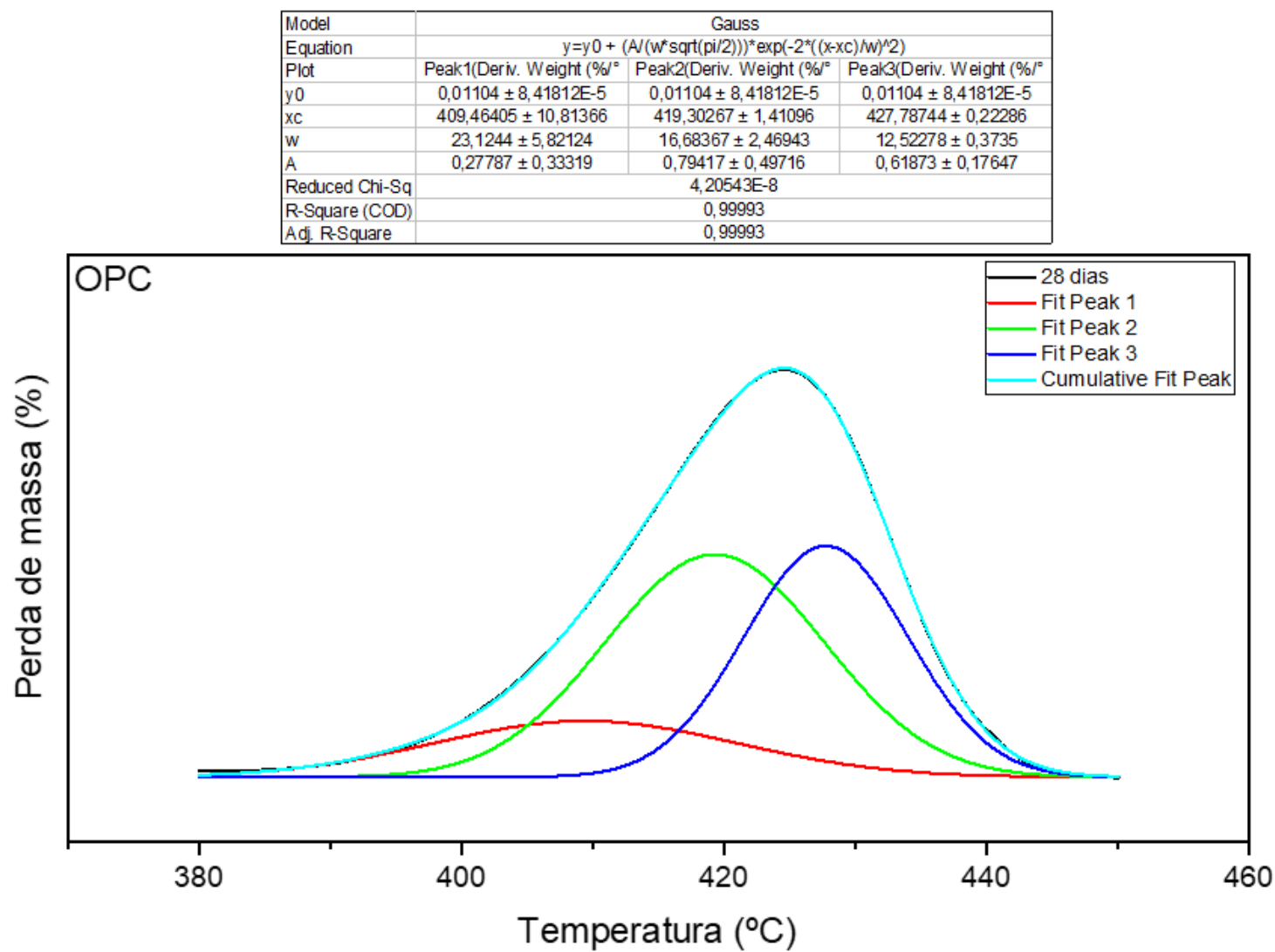
Figura XVI - Deconvolução da banda entre 250°C – 450°C para amostra cimento/PEG 80/20 em 7 dias de cura.

Model	Gauss					
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$					
Plot	Peak1(Deriv. Weight (%/°C))	Peak2(Deriv. Weight (%/°C))	Peak3(Deriv. Weight (%/°C))	Peak4(Deriv. Weight (%/°C))	Peak5(Deriv. Weight (%/°C))	Peak6(Deriv. Weight (%/°C))
y0	0,00808 ± 3,97706E-5	0,00808 ± 3,97706E-5	0,00808 ± 3,97706E-5	0,00808 ± 3,97706E-5	0,00808 ± 3,97706E-5	0,00808 ± 3,97706E-5
xc	328,92959 ± 3,89206	345,15588 ± 1,75541	357,70276 ± 0,07478	393,60814 ± 0,68786	409,66629 ± 0,26549	418,94945 ± 0,08505
w	62,31772 ± 2,53854	31,7632 ± 2,52666	16,23784 ± 0,39038	20,40733 ± 1,01176	16,00327 ± 0,33241	10,47061 ± 0,21572
A	1,68961 ± 0,23454	0,9053 ± 0,23426	0,50173 ± 0,05408	0,67479 ± 0,06685	1,26006 ± 0,06932	0,36539 ± 0,03678
Reduced Chi-Sqr	2,91608E-7					
R-Square (COD)	0,99942					
Adj. R-Square	0,99942					



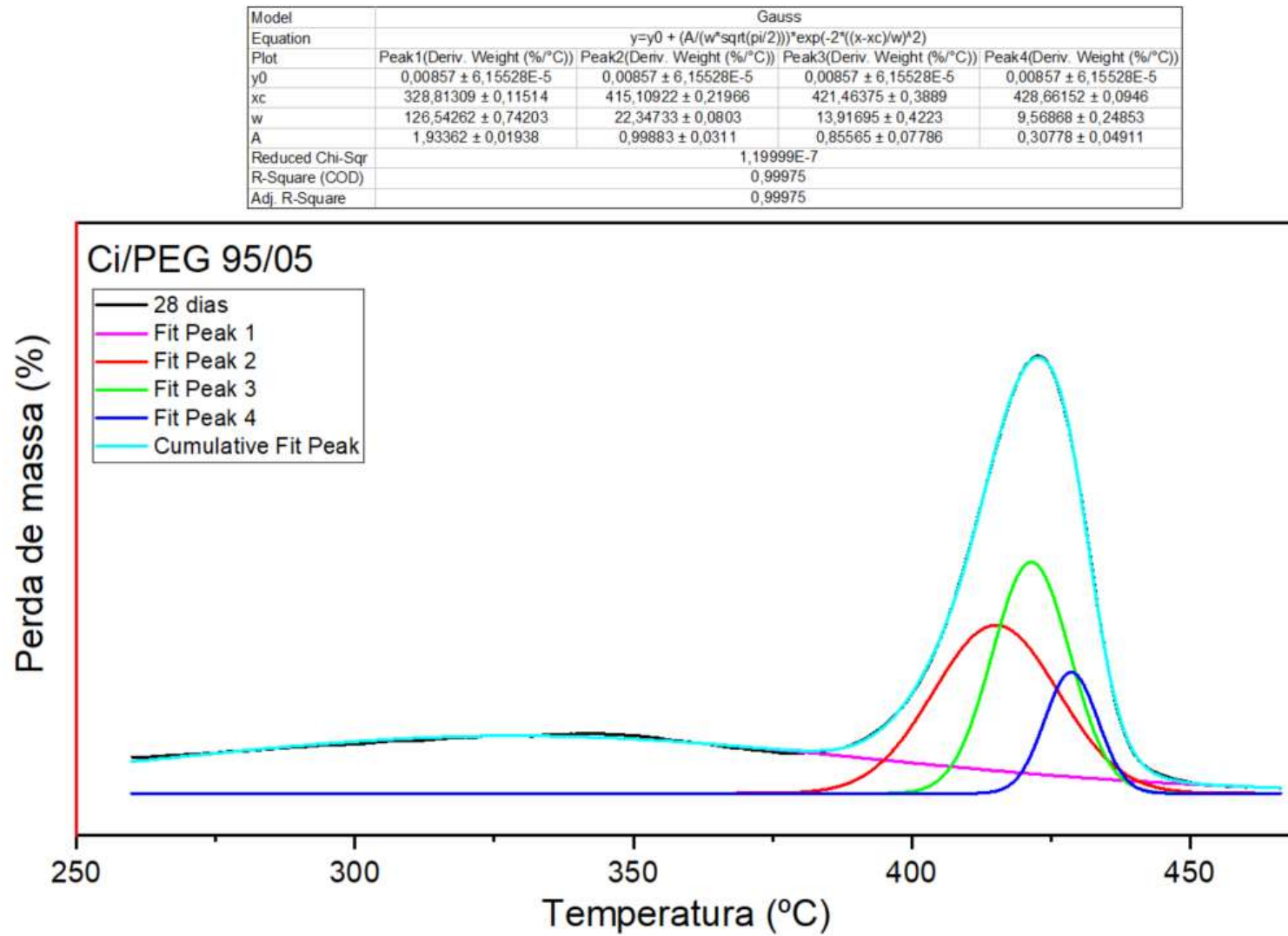
Fonte: Próprio Autor

Figura XVII - Deconvolução da banda entre 380°C – 450°C para amostra controle em 28 dias de cura.



Fonte: Próprio Autor

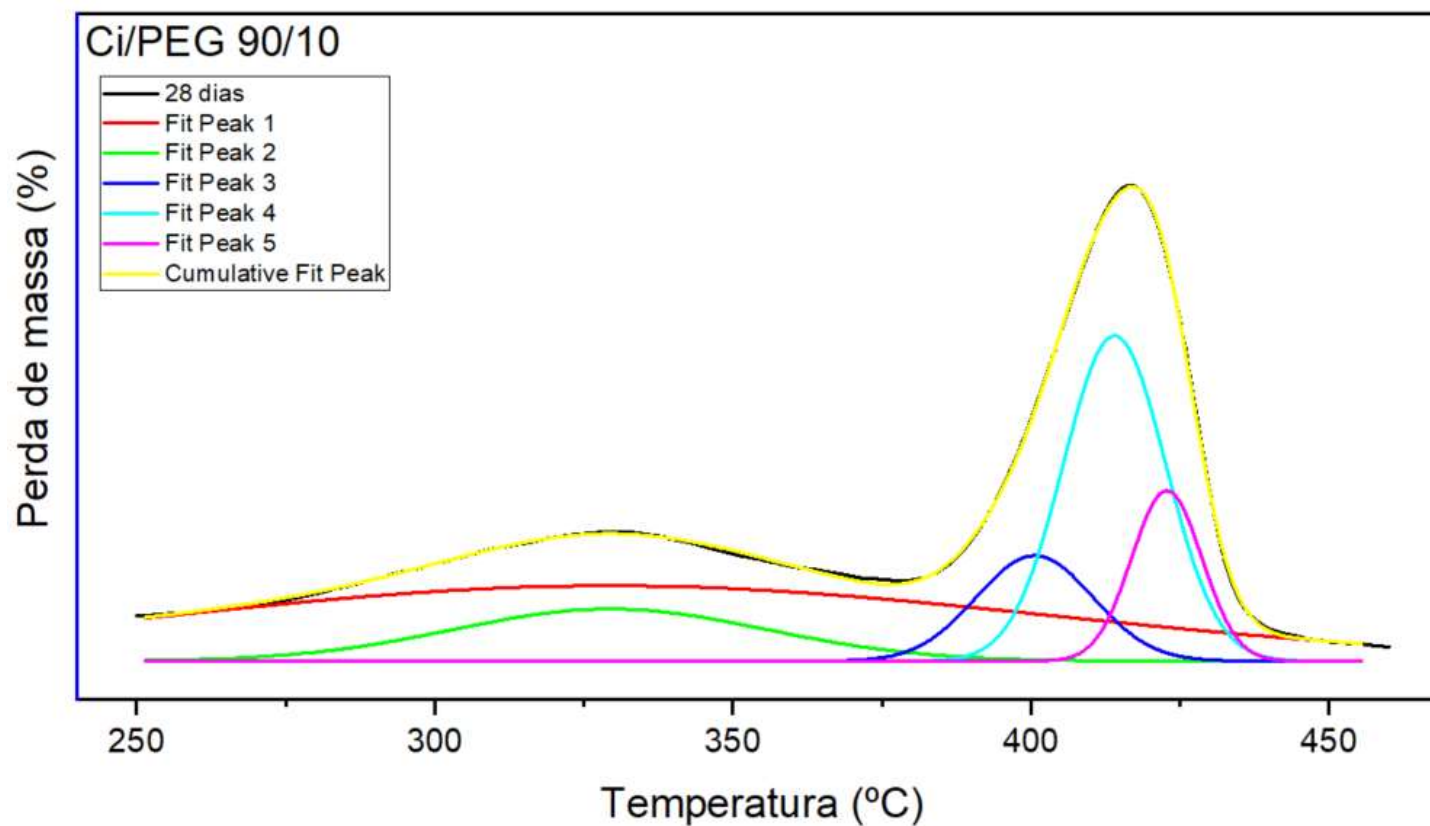
Figura XVIII - Deconvolução da banda entre 260°C – 460°C para amostra cimento/PEG 95/05 em 28 dias de cura.



Fonte: Próprio Autor

Figura XIX - Deconvolução da banda entre 250°C – 460°C para amostra cimento/PEG 90/10 em 28 dias de cura.

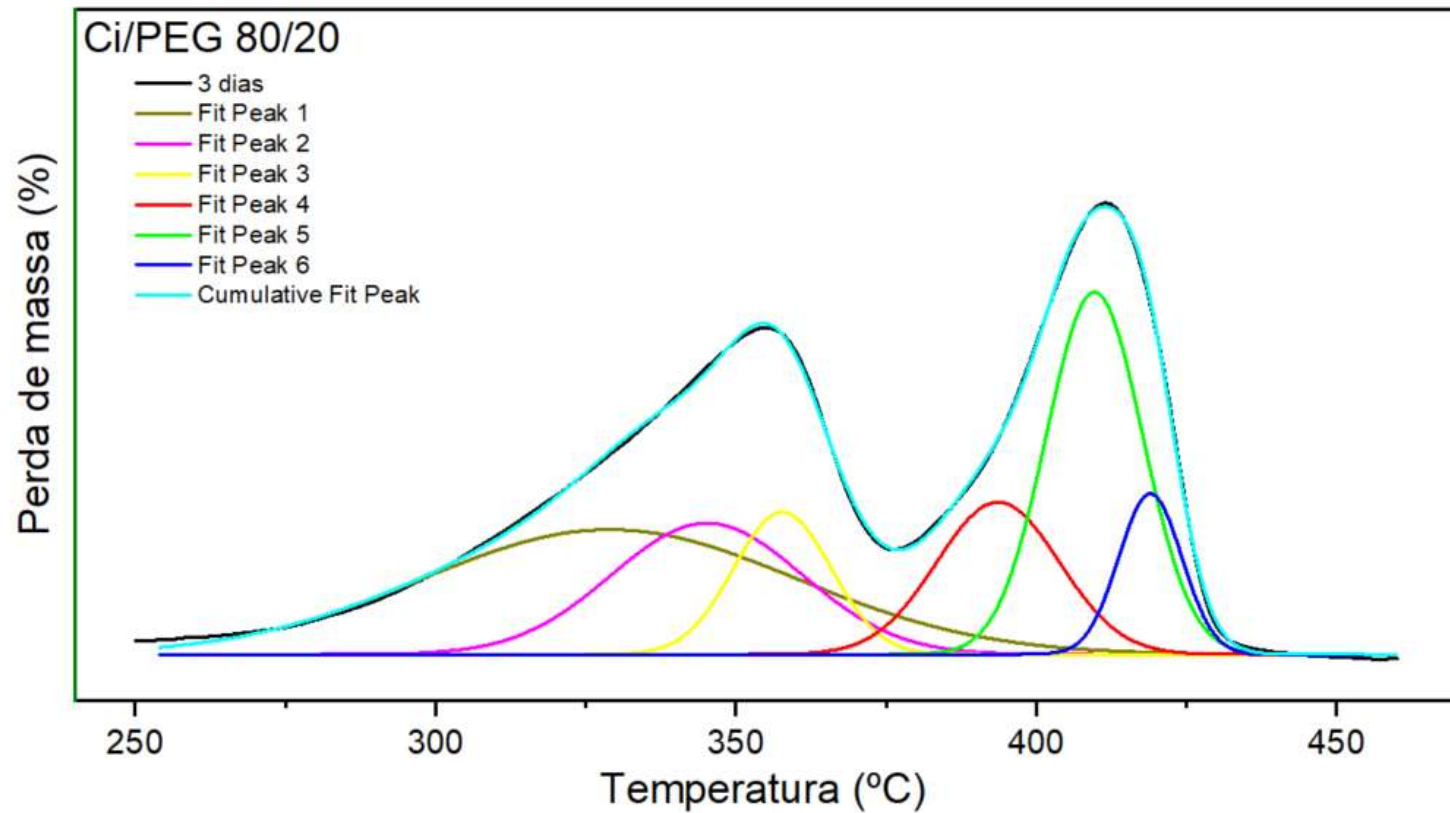
Model	Gauss				
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$				
Plot	Peak1(Deriv. Weight (%/°C))	Peak2(Deriv. Weight (%/°C))	Peak3(Deriv. Weight (%/°C))	Peak4(Deriv. Weight (%/°C))	Peak5(Deriv. Weight (%/°C))
y0	0,00706 ± 6,42739E-4	0,00706 ± 6,42739E-4	0,00706 ± 6,42739E-4	0,00706 ± 6,42739E-4	0,00706 ± 6,42739E-4
xc	329,37244 ± 0,52411	329,37267 ± 0,16959	400,5937 ± 1,0562	413,98516 ± 0,3944	422,74559 ± 0,07701
w	147,2352 ± 8,56166	52,47222 ± 1,00005	19,55009 ± 0,72419	17,15698 ± 0,2152	11,76867 ± 0,16785
A	2,52648 ± 0,20012	0,62263 ± 0,04006	0,46982 ± 0,06316	1,27327 ± 0,05598	0,45752 ± 0,03643
Reduced Chi-Sqr	1,02427E-7				
R-Square (COD)	0,99975				
Adj. R-Square	0,99975				



Fonte: Próprio Autor

Figura XX - Deconvolução da banda entre 250°C – 450°C para amostra cimento/PEG 80/20 em 28 dias de cura.

Model	Gauss					
Equation	$y = y_0 + (A/(w \cdot \sqrt{\pi/2})) \cdot \exp(-2 \cdot ((x - x_c)/w)^2)$					
Plot	Peak1(Deriv. Weight (%/°C))	Peak2(Deriv. Weight (%/°C))	Peak3(Deriv. Weight (%/°C))	Peak4(Deriv. Weight (%/°C))	Peak5(Deriv. Weight (%/°C))	Peak6(Deriv. Weight (%/°C))
y0	0,00808 ± 3,97706E-5	0,00808 ± 3,97706E-5	0,00808 ± 3,97706E-5	0,00808 ± 3,97706E-5	0,00808 ± 3,97706E-5	0,00808 ± 3,97706E-5
xc	328,92959 ± 3,89206	345,15588 ± 1,75541	357,70276 ± 0,07478	393,60814 ± 0,68786	409,66629 ± 0,26549	418,94945 ± 0,08505
w	62,31772 ± 2,53854	31,7632 ± 2,52666	16,23784 ± 0,39038	20,40733 ± 1,01176	16,00327 ± 0,33241	10,47061 ± 0,21572
A	1,68961 ± 0,23454	0,9053 ± 0,23426	0,50173 ± 0,05408	0,67479 ± 0,06685	1,26006 ± 0,06932	0,36539 ± 0,03678
Reduced Chi-Sqr	2,91608E-7					
R-Square (COD)	0,99942					
Adj. R-Square	0,99942					



Fonte: Próprio Autor

