



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AGROALIMENTAR  
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**LÍSSIA VITÓRIA PADRE MEDEIROS**

**INCORPORAÇÃO DO COMPÓSITO  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  NO CIMENTO PORTLAND**

**POMBAL - PB**

**2019**

**LÍSSIA VITÓRIA PADRE MEDEIROS**

**INCORPORAÇÃO DO COMPÓSITO  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  NO CIMENTO PORTLAND**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado do Curso de Engenharia Civil da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Renilton Correia da Costa

**POMBAL - PB**

**2019**

M488i Medeiros, Líssia Vitória Parde.  
Incorporação do compósito  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  no cimento Portland /  
Líssia Vitória Parde Medeiros. – Pombal, 2019.  
36 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil)  
– Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e  
Tecnologia Agroalimentar, 2019.

“Orientação: Prof. Dr. Renilton Correia da Costa”.

Referências.

1. Cimento Portland . 2. Estruturas inteligentes. 3. Materiais  
piezoelétricos. 4. Difratoograma. 5. Ferroeletricidade. I. Costa, Renilton  
Correia da. II. Título.

CDU 691.542(043)

**LÍSSIA VITÓRIA PADRE MEDEIROS**

**INCORPORAÇÃO DO COMPÓSITO  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  NO CIMENTO PORTLAND**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao colegiado do Curso de Engenharia Civil da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Civil.

Aprovado em: 26 de 11 de 2019

**BANCA EXAMINADORA**

*Renilton Correia da Costa*

Prof. Dr. Renilton Correia da Costa - Orientador

*Saul Barbosa Guedes*  
Prof. Pós-D. Sc. Saul Barbosa Guedes – Coordenador da disciplina

*Fernanda Karolline de Medeiros*

Profa. Ma. Fernanda Karolline de Medeiros - Examinadora Interna

*Josevi de Souza Carvalho*

Prof. Dr. Josevi de Souza Carvalho - Examinador Externo

**POMBAL - PB**

**2019**

## AGRADECIMENTOS

A Deus por me abençoar e iluminar com saúde, disposição e força para alcançar a realização dos meus sonhos.

À minha família por sempre acreditar em mim e me apoiar em todos os momentos difíceis.

Ao meu orientador, Professor Dr. Renilton Correia da Costa, pela paciência, dedicação, disponibilidade, por todos os ensinamentos, atenção e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Thiago Rodrigues da Cunha do Departamento de Física/UFSCar pela produção das amostras e pelas medidas de espectroscopia Raman.

Ao Dr. Rodrigo José da Silva Lima do Departamento de Física da UFCG pelas medidas de difração de raios X.

Ao Professor Dr. Paulo Sérgio Pizani do Departamento de Física/UFSCar pela disponibilidade do laboratório e equipamentos para as medidas de espectroscopia Raman.

Ao Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG pelas medidas de DRX.

À Professora Ma. Fernanda Karolline de Medeiros e ao laboratório de materiais de construções e técnicas construtivas do CCTA/UFCG por ter cedido o material para as análises (CP-V).

A todos os colegas e amigos pela compreensão, atenção, incentivo e apoio.

A todos da Universidade Federal de Campina Grande, técnicos e professores, que contribuíram para minha formação, por meio da transmissão de conhecimentos.

Agradeço também a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho será apresentado um estudo da incorporação de compósitos cerâmicos do sistema  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ , com  $0,3 \leq x \leq 0,7$ , como substituição parcial no cimento Portland CP-V, visando uma possível aplicação e/ou indicação de criação de dispositivos em sistemas de monitoramento de estruturas de concreto em tempo real, que poderão ser avaliados quanto a sua utilização principalmente em pontes, bem como em outros tipos de estruturas de concreto. As amostras de titanatos de níquel e chumbo foram obtidas na Universidade Federal de São Carlos. Para as análises experimentais utilizou-se de caracterização estrutural, por espectroscopia Raman e difração de raios X (DRX). O cimento Portland foi cedido pelo laboratório de materiais de construções e técnicas construtivas do CCTA/UFCG. Após a incorporação do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  no cimento Portland em questão, as medidas de DRX e Raman identificaram a formação de um compósito, ou seja combinação de  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  com cimento Portland. Pode-se esperar que esta combinação, possa gerar resultados satisfatórios na construção de dispositivos de monitoramento, podendo ser avaliado em pesquisas futuras, tanto na determinação do coeficiente piezoelétrico, quanto na caracterização das suas propriedades dielétricas, desde que se mostre viável economicamente.

**Palavras-chave:** estruturas inteligentes, materiais piezoelétricos, difratograma, ferroeletricidade.

## ABSTRACT

In this work will be presented a study of the incorporation of ceramic composites from the  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  system, with  $0,3 \leq x \leq 0,7$ , as a partial replacement in Portland CP-V cement, aiming at a possible application or indication designing devices in real-time concrete structure monitoring systems, which can be evaluated for use primarily in bridges as well as in other types of concrete structures. Nickel and lead titanate samples were obtained from the Federal University of São Carlos. The experimental analyzes used structural characterization, Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD). The CCTA/UFCG building materials and constructive techniques laboratory provided Portland cement. After incorporating  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  into the Portland cement at hand, the XRD and Raman measurements identified the formation of a composite, that is, a combination of  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  with Portland cement. It can be expected that this combination can produce satisfactory results in the construction of monitoring devices and can be evaluated in future research, in determining the piezoelectric coefficient, as well as the characterization of its dielectric properties, as long as it is economically viable.

**Keywords:** intelligent structures, piezoelectric materials, diffractogram, ferroelectricity.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Designação normalizada, sigla e classe do cimento Portland.....	11
---	----

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Características dos materiais piezoelétricos. a) Efeito direto. b) Efeito inverso.....	14
Figura 2: Difração de raios X do cimento CP-V.....	17
Figura 3: Espectro Raman do cimento Portland (CP-V).....	18
Figura 4: Célula unitária do BaTiO <sub>3</sub> , mostrando o deslocamento dos íons positivos que gera o momento de dipolo elétrico.....	19
Figura 5: ilustração do efeito piezoelétrico em cristais ferroelétricos: (a) cristal em repouso; (b) cristal sob tensão mecânica.....	20
Figura 6: (a) Transdutor piezoelétrico de PZT; (b) Utilização do transdutor para gerar uma onda de ultrassom.....	21
Figura 7: Difratoograma do Ni <sub>x</sub> Pb <sub>1-x</sub> TiO <sub>3</sub> em temperatura ambiente.....	22
Figura 8: a) Comportamento da permissividade real para um ferroelétrico (NPT).....	23
Figura 9: Susceptibilidade magnética para a amostra x= 0.7 Ni em função da temperatura....	24
Figura 10: Amostras de NPT de 0,3 ≤ x ≤ 0,7, posicionadas da esquerda para direita.....	25
Figura 11: Amostras do cimento e do sistema (NPT + cimento), posicionadas da esquerda para direita.....	26
Figura 12: Espectros Raman do cimento Portland seco e hidratado com quatro aquisições....	27
Figura 13: Espectros Raman do cimento Portland seco e hidratado.....	28
Figura 14: Difratoograma do cimento Portland seco e hidratado.....	29
Figura 15: Espectros Raman do cimento Portland após a incorporação do Ni <sub>x</sub> Pb <sub>1-x</sub> TiO <sub>3</sub> .....	30
Figura 14: Difratoograma de raios X do cimento Portland após a incorporação do Ni <sub>x</sub> Pb <sub>1-x</sub> TiO <sub>3</sub> .....	31

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>8</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>10</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	10
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>11</b>
3.1 CIMENTO PORTLAND .....	11
3.2 MATERIAIS COMPÓSITOS .....	13
3.3 ESTRUTURAS INTELIGENTES .....	14
3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	17
3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	18
3.6 FERROELETRICIDADE E PIEZOELETRICIDADE.....	19
3.7 TITANATO DE NÍQUEL E CHUMBO (NPT) .....	22
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>26</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>28</b>
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>33</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>34</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente inúmeras tecnologias na construção civil usam materiais inteligentes, esses materiais podem ser classificados de acordo com as diferentes formas de acoplamento, sua utilização tenta explorar a ideia de construir sistemas e estruturas com comportamento adaptativo que tenham a capacidade de alterar propriedades, devido às mudanças ambientais, e serem reparados quando necessário. Os materiais inteligentes mais utilizados são os materiais piezoelétricos, as ligas com memória de forma, os materiais magnetostrictivos e os fluidos eletromagnetorreológicos (OLIVEIRA, 2013).

Os materiais piezoelétricos podem ser classificados em três categorias: cerâmicas piezoelétricas, polímeros piezoelétricos e compósitos piezoelétricos. Os compósitos piezoelétricos são visíveis em diferentes campos, tornando-se cada vez mais importantes como materiais para o estudo da capacidade de transporte e armazenamento de cargas. A aplicação mais conhecida desses compósitos inclui um transdutor eletromecânico. Recentemente resultados experimentais mostraram que um compósito a base de PZT (titanato zirconato de chumbo) é eficaz e aplicável tanto em propriedades piezoelétricas quanto em compatibilidade, e pode ser utilizado para fabricar sensores à base de cimento para aplicações em estruturas de concreto (DONG, 2005).

Outra síntese de PZT com cimento Portland foi desenvolvida por Sá (2009), que formulou um compósito nas mesmas condições que o concreto, determinando o Coeficiente Piezoelétrico e a Curva de Histerese nas diferentes concentrações de PZT, bem como realizou medidas de Espectroscopia de Impedância, na caracterização dos compósitos quanto a suas propriedades dielétricas.

Nas últimas décadas, materiais com estrutura perovskita simples ou complexa têm sido amplamente investigados porque suas propriedades físico-químicas permitem uma grande variedade de aplicações tecnológicas em sensores, atuadores, ressonadores dielétricos, capacitores (SEBASTIAN, 2008; BHALLA, GUO e ROY, 2000). As perovskitas são materiais cerâmicos cristalinos, naturais ou sintéticos. No grupo de perovskitas simples, aqueles com estrutura  $ABO_3$  destacam-se pela possibilidade de apresentar ordem ferroelétrica. Esses materiais são muito interessantes porque os locais **A** e/ou **B** podem ser ocupados por um grande número de elementos, incluindo metais de transição, o que leva a propriedades distintas. Mais recentemente, foi aberta a possibilidade de gerar propriedades magnetoelétricas incorporando íons magnéticos, que aponta para possível aplicação em novos

dispositivos controlados pelos campos magnéticos e elétricos (KUNDU,2016; SRINIVASAN, 2010; SCOTT, 2012).

A substituição atômica é uma rota eficaz para o desenvolvimento de materiais com novas características estruturais, especialmente quando o íon substituto apresenta raio iônico muito diferente. Nesse caso, o uso de baixas concentrações de íons substitutos resulta em soluções sólidas, enquanto altas concentrações induzem a formação de compósitos (COSTA, 2017).

Um compósito é considerado como sendo um material multifásico que apresenta propriedades de ambas as fases constituintes. Outra possibilidade de controlar a formação de solução sólida/compósito pode ser encontrada em compostos nos quais os extremos da faixa composicional apresentem diferentes estruturas cristalográficas. O sistema  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  (NPT) atende a essas duas condições. Primeiramente porque nesse composto o raio iônico do  $\text{Pb}^{+2}$  é 1,63 Å, enquanto do  $\text{Ni}^{+2}$  é apenas 0,83 Å. Em segundo lugar, o titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ) é uma perovskita ferroelétrica do tipo  $\text{ABO}_3$  com simetria tetragonal em condições ambientes, enquanto titanato de níquel ( $\text{NiTiO}_3$ ) também é do tipo  $\text{ABO}_3$ , mas com simetria romboédrica da estrutura ilmenita. Além disso, o  $\text{NiTiO}_3$  apresenta ordem antiferromagnética abaixo de 23 K, o que torna NPT particularmente interessante (COSTA, 2018).

Esse sistema  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  foi desenvolvido recentemente, com propriedades magnético-elétricas interessantes, observou-se que a substituição do Pb por Ni mostrou ser muito rica em termos de mudanças de propriedades físicas: sendo possível adequar o comportamento do material resultante como uma solução sólida (sendo permitida a substituição dos átomos de Pb por Ni) ou um compósito (COSTA, 2017).

Sendo assim, com este trabalho, se pretende sintetizar compósitos de titanato de chumbo e níquel (NPT) com o cimento Portland CP-V, em diferentes concentrações, dando início, dessa forma, a um estudo de viabilidade de utilização desses compósitos como dispositivos de monitoramento, os quais poderão ser avaliados quanto a sua utilização, principalmente, em pontes ou em qualquer outro tipo de estrutura de concreto.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

A presente pesquisa tem como objetivo geral desenvolver e avaliar as propriedades estruturais da incorporação do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ ,  $0,3 \leq x \leq 0,7$ , como substituição parcial do cimento Portland CP-V.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos da pesquisa consistem em:

- Caracterizar preliminarmente o cimento Portland por DRX e espectroscopia Raman;
- Desenvolver e sintetizar, as amostras após a incorporação de 10% do volume do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  no cimento Portland CP-V;
- Caracterizar por DRX e espectroscopia Raman as amostras após a incorporação do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  em diferentes concentrações no cimento Portland CP-V ;
- Avaliar a possível formação de compósitos.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 CIMENTO PORTLAND

No Egito, em algumas construções do baixo Nilo (séc. V a.C.), eram utilizadas argamassas para unir blocos rochosos, o que provavelmente constituíram o primeiro cimento produzido pelo homem. Por sua vez, na era greco-romana, a base dos cimentos produzidos tinham como base a cal, adquirida por meio da queima de rochas calcárias a temperaturas próximas de 800 °C. Os romanos chegaram a um material similar aos concretos atuais com a mistura de cal com água (cal extinta), areia e fragmentos de rochas, o que contribuiu para a construção de grande quantidade de obras, as quais até hoje são admirados por sua arquitetura e durabilidade (ZAMPIERI, 1993).

Segundo Toraya (1999), foi o inglês Joseph Aspdin que conseguiu fabricar, em 1811, uma excelente cal hidráulica por meio da queima a altas temperaturas (em torno de 800°C), de uma mistura de cal e argila. O aglomerante resultante foi chamado de “cimento Portland”, por ser comparado pela sua composição e propriedades ao que é conhecido hoje por cal hidráulica. A denominação dada por Aspdin para seu produto foi em função da semelhança entre seu cimento rígido e a pedra de Portland, famosa pedra calcária branco-prateada extraída há mais de três séculos de algumas pedreiras pertencentes a uma pequena península de Portland, localizada ao sul da Inglaterra, na costa sul do Condado de Dorset.

Algumas tentativas pouco promissoras ocorreram no Brasil, em 1892 na Paraíba. Uma pequena instalação funcionou por aproximadamente três meses na Ilha de Tiriri. O governo do Espírito Santo inaugurava em Cachoeiro do Itapemirim no ano de 1912 uma fábrica de cimento, a qual funcionou até 1924 voltando sua atividade em 1936. Levando em consideração estas tentativas de natureza precária e com problemas de continuidade, a instalação da Companhia Brasileira de Cimento Portland em 1924 é considerada o marco inicial da indústria cimenteira nacional, cujas primeiras toneladas de cimento apareceram no mercado em 1926 (ZAMPIERI, 1993).

O cimento Portland é o produto obtido através da pulverização de clínquer composto principalmente por silicatos de cálcio hidráulicos, aos quais não foram realizadas adições posteriormente à calcinação que não seja água e/ou sulfato de cálcio não tratado, a menos que as adições que não excedam 1,0% de outros materiais podem estar relacionadas com o clínquer por opção do fabricante. Dessa forma, o cimento Portland é produzido pela mistura e

calcinação de materiais calcários e argilosos nas proporções adequadas (SHREVE e JR, 1997).

De acordo com a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP, 2002), o cimento portland, associado com água e outros materiais de construção, como a areia, a pedra britada, o pó-de-pedra, a cal entre outros, origina os concretos e as argamassas empregadas na construção de casas, edifícios, pontes, barragens dentre outras construções. As características e propriedades destes advêm da qualidade e proporções dos materiais com que são compostos. Dentre eles, contudo, o cimento é o mais ativo, do ponto de vista químico, sendo assim, o principal encarregado pela transformação da mistura dos materiais componentes dos concretos e das argamassas no produto final almejado, seja ele uma laje, uma viga, um revestimento entre outros. O cimento Portland é composto de clínquer e de adições. O clínquer é o principal elemento e faz parte da composição de todos os tipos de cimento Portland, já as adições podem variar de acordo com o tipo de cimento e são principalmente elas que distinguem os tipos de cimento.

Sendo assim, o cimento Portland é um ligante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland, ao qual se adiciona, durante a fabricação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio e adições minerais nos teores estabelecidos por norma. São caracterizados de acordo com o seu tipo de adições e propriedades especiais, com isso, são identificados por suas siglas, seguidas de sua classe de resistência (25, 32, 40 ou ARI), acrescidas dos sufixos RS e BC, quando necessário (NBR 16697, 2018), de acordo com Tabela 1, a seguir.

Tabela 1: Designação normalizada, sigla e classe do cimento Portland.

<b>Designação normalizada (tipo)</b>	<b>Subtipo</b>	<b>Sigla</b>	<b>Classe de resistência</b>	<b>Sufixo</b>		
Cimento Portland Comum	Sem adição	CP I	25, 32 ou 40	RS ou BC		
	Com adição	CP I-S				
Cimento Portland composto	Com escória granulada de alto forno	CP II-E				
	Com material carbonáticos	CP II-F				
	Com material pozolânico	CP II-Z				
Cimento Portland de alto-forno		CP III				-
Cimento Portland pozolânico		CP IV				
Cimento Portland de alta resistência inicial		CP V	ARI			
Cimento Portland branco	Estrutural	CPB	25, 32 ou 40	-		
	Não estrutural	CPB	-			

Fonte: ABNT NBR 16697. (2018)

Existem no Brasil diferentes tipos de cimento Portland, que se distinguem principalmente conforme sua composição. Os principais tipos presentes no mercado, isto é, os mais utilizados nas diversas obras de construção civil são: cimento Portland comum, cimento Portland composto, cimento Portland de alto-forno, cimento Portland pozolânico e o cimento Portland de alta resistência inicial. O primeiro cimento portland lançado no mercado brasileiro foi o cimento Portland comum ou CP I, o qual não continha nenhuma adição além do gesso, o que lhe confere maior retardação do tempo de pega. Ele acabou sendo usado como uma referência para comparação com as características e propriedades dos outros tipos de cimento que surgiriam seguidamente, com isso, foi através do CP I que se tornou possível o desenvolvimento de outros tipos de cimentos, visando inicialmente atender a casos específicos. O cimento Portland composto ou CP II, cuja composição intermedia a do cimento Portland comum e do cimento Portland com adição (alto-forno e pozolânico), é o mais encontrado no mercado atualmente, representando cerca de 75% da produção industrial brasileira e é o mais empregado na maioria das aplicações usuais (ABCP, 2002).

Conforme Sá (2009), o cimento Portland de alto forno, CP III, apresenta como propriedades predominantes um calor de hidratação relativamente baixo, o que acarreta em um menor aparecimento de fissuras no concreto. Além disso, possui uma boa trabalhabilidade quando é submetido a meios e agentes agressivos, principalmente água do mar e águas residuais. O cimento Portland pozolânico, CP IV, cujo cimento é principalmente indicado para obras de barragens, em concretos produzidos com agregados potencialmente reativos e estruturas em contato com agentes e meios agressivos. Dispõe como vantagens economia no processo de fabricação, melhora da plasticidade do concreto, reduzido calor de hidratação, aumento da resistência ao ataque de sulfatos, preservação de volume e inibição da reação álcali-agregado. Por outro lado apresenta baixa velocidade de endurecimento em tempo frio.

O cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI) é composto por uma matéria-prima com uma alta relação cal/sílica, constantemente queimada duas vezes e muito finamente moída. Eles contêm uma proporção maior de silicato tri-cálcico ( $C_3S$ ) do que os cimentos Portland regulares, o que lhe confere uma cura nos primeiros sete dias, além de ser o responsável pela sua alta resistência inicial e pelo seu alto calor de hidratação (SHREVE e JR, 1997).

### 3.2 MATERIAIS COMPÓSITOS

O surgimento dos materiais compósitos ocorreu no início do século XX como uma alternativa para os materiais estruturais. Estes são a classe dos materiais funcionais que apresentam maior número de estudos nos últimos anos, sendo utilizados largamente no mercado militar, espacial e aeroespacial (SÁ, 2009).

Como afirma Aggarwal et al. (2007), os compósitos possuem dois ou mais materiais ou fases quimicamente diferentes. Neles é possível adaptar propriedades elétricas e mecânicas levando a uma maior variedade de aplicações. Na atualidade, a necessidade por materiais que sejam formados pela combinação de diferentes características que não são identificados em apenas um composto, vem sendo recorrente para o desenvolvimento de diversas tecnologias. Com isso, vem ampliando a quantidade de materiais que apresentam fases e propriedades diferentes, os quais são denominados compósitos.

A motivação para o surgimento dos compósitos foi o aumento das exigências de operações necessárias para o desenvolvimento de novas tecnologias, principalmente no que se diz respeito à combinação de diferentes características. Assim, os materiais compósitos foram criados com o intuito de aumentar as opções de seleção de materiais. Apesar disso, existem obstáculos para uma maior utilização dos compósitos, que estão na necessidade de dados confiáveis, no uso dos mesmos princípios de projeto adotados para materiais monolíticos e no custo (FERRANTE, 2013).

### 3.3 ESTRUTURAS INTELIGENTES

Uma estrutura inteligente é uma estrutura que contém materiais inteligentes que podem estar embutidos ou até mesmo em uma camada superficial, desempenhando algum tipo de função controle, sensora e/ou atuadora. Materiais inteligentes é o nome dado a uma classe de materiais que apresenta a capacidade de transformar a força mecânica e o movimento noutra forma de energia e vice-versa. Uma importante característica dos materiais inteligentes é que eles fornecem uma maneira discreta, integrada e distribuída de juntar funções atuadoras e sensoras a uma estrutura (MARAT-MENDES, J. e MARAT-MENDES, R., 2003). Várias tecnologias e materiais têm sido investigados e propostos no desenvolvimento destas estruturas. Uma delas consiste em usar materiais que exibem propriedades piezoelétricas, especialmente as cerâmicas PZT (*Lead Zirconate Titanate*) (ROCHA, 2004).

Atualmente, os materiais inteligentes, também conhecidos como materiais adaptativos, multifuncionais ou ativos, mais empregados são as ligas com memória de forma, os materiais piezoelétricos, os materiais magnetoestritivo e os fluidos

eletromagnetorreológicos. Estes materiais são comumente usados como sensores e atuadores em estruturas inteligentes, devido possuírem a capacidade de alterar sua forma e rigidez, entre outras propriedades, mediante uma imposição de temperatura ou de campos de tensão, de uma diferença de potencial, ou de um campo eletromagnético (OLIVEIRA, 2013).

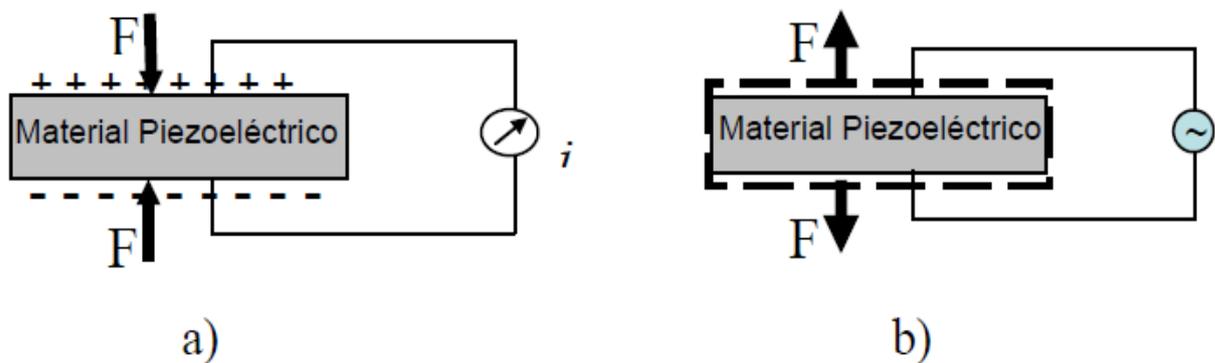
Segundo Rocha (2004):

Os três elementos fundamentais de uma estrutura inteligente são: os elementos sensores, destinados a captar as alterações ambientais e/ou de funcionamento; os elementos atuadores, responsáveis pela ação de adaptação do sistema; e os procedimentos de controle, geralmente implementados em microprocessadores digitais, que determinam as ações de controle a serem executadas pelos atuadores, a partir das informações adquiridas pelos sensores. (p.2)

Conforme Oliveira (2013), a utilização de materiais piezoelétricos como sensores ou atuadores em estruturas inteligentes é devido ao fenômeno piezoelétrico, que ocorre quando um campo elétrico é aplicado, resultando em uma deformação mecânica do material. Em contrapartida, é gerado um potencial elétrico quando mesmo sofre uma carga mecânica.

Assim, estes dois comportamentos existentes são denominados como efeito direto, que é a geração de carga em resposta a uma deformação mecânica e é típico dos sensores; e o efeito inverso, o qual ocorre uma deformação quando submetido a um campo elétrico é o adequado para modelar atuadores. Ambos os efeitos estão representados na Figura 1. Com isso, aplicações como sensores são diversas e estão associadas com a indústria aeroespacial, automobilística, robótica, entre outras várias indústrias (MARAT-MENDES, J. e MARAT-MENDES, R., 2003; OLIVEIRA, 2013).

Figura 1: Características dos materiais piezoelétricos. a) Efeito direto. b) Efeito inverso.



Fonte: Marat-Mendes, J. e Marat-Mendes, R. (2003, p.2)

A utilização de materiais inteligentes em sistemas de monitoramento das condições de máquinas e estruturas já apresenta grande influência nos setores aeroespacial e da construção civil. Um exemplo disso são as empresas americanas Smartfibres Ltd e a Smartec, que usam fibras óticas como sensores embutidos em estruturas aeroespaciais e marítimas, com a finalidade de monitorar as estruturas para prolongar a vida útil e diminuir o risco de falhas catastróficas. Além disso, os materiais piezelétricos, comportando-se como parte de uma estrutura inteligente, têm sido bastante usados para controlar vibrações e supressão de ruídos em aeronaves e estruturas convencionais (ROCHA, 2004).

Marat-Mendes, J. e Marat-Mendes, R. (2003), afirmam que os materiais piezoelétricos formam juntamente com as fibras ópticas, os sensores mais apropriados para monitorização contínua da condição dos equipamentos e estruturas, além disso, uma característica única desses materiais é que eles podem ser utilizados tanto como atuadores quanto como sensores.

De acordo com Oliveira (2013), uma das aplicações mais importantes relacionadas com sensores piezelétricos é a monitoração da integridade estrutural. Assim, inúmeros estudos vêm dando importância à correta utilização dos sensores para identificar danos. Já o uso de piezelétricos como atuadores, é mais empregado para reduzir vibração em circunstâncias onde a alta frequência e baixa carga são necessárias. Além disso, dentre os materiais inteligentes o transdutor piezelétrico tem uma relevância particular que permite a conversão de energia mecânica em energia elétrica.

Dessa forma, Rocha (2004) afirma que um dos componentes importantes que constitui a definição de uma estrutura inteligente é a existência de um sistema de controle pré-definido. Há dois tipos básicos de sistemas de controle: sistemas de controle a malha aberta e sistemas de controle a malha fechada. Um sistema de controle de malha aberta é aquele que sua entrada é definida baseada na experiência para que o sistema resulte no valor de saída desejado. Esta saída, contudo, não é alterada de modo a seguir as modificações nas condições de operação, portanto, nesse tipo de sistema a saída não possui efeito no sinal de entrada. A vantagem da utilização desse tipo de sistema é que ele é relativamente simples, sendo assim, de baixo custo. Por outro lado, no sistema de controle a malha fechada o sinal atuante de erro, que é a diferença entre o sinal de entrada e o sinal de saída, intervém no controlador gerando uma redução do erro e traz o valor do sinal de saída para o valor desejado. Esse tipo de sistema se torna mais vantajoso apenas quando existem perturbações e/ou alterações inesperadas nos parâmetros de componentes do sistema.

### 3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

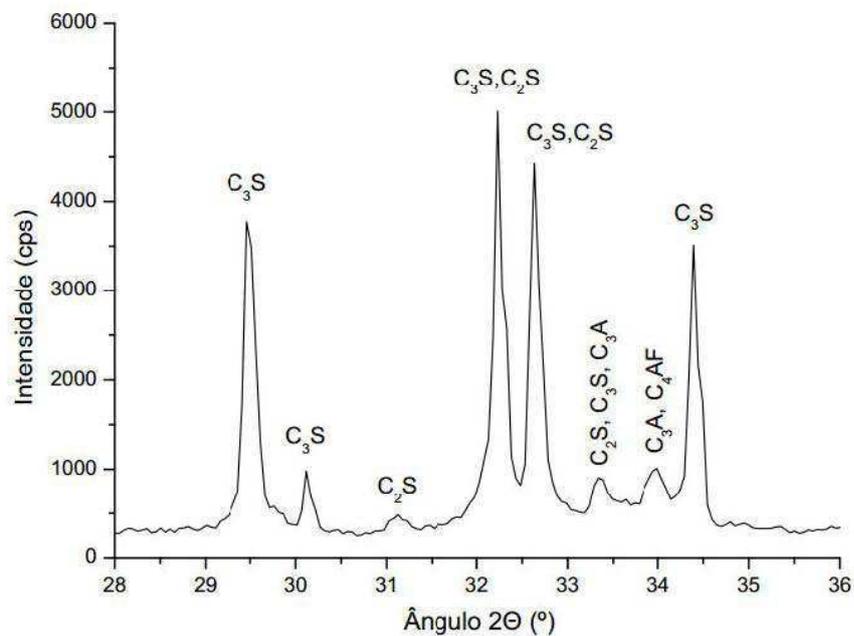
Os raios X foram descobertos por Wilhelm Röntgen em 1895 e as experiências iniciais levaram ao entendimento que consistia em ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de  $10^{-10}$  m. Assim, Max von Laue em 1912 propôs que um feixe de raio X poderia ser absorvido pelos átomos individuais de um cristal e as ondas espalhadas poderiam intervir nas ondas oriundas de uma rede de difração. Dessa maneira, a difração de raios X é a técnica mais importante para a investigação da estrutura cristalina dos sólidos (YOUNG e FREEDMAN, 2016). Portanto, a difração de raios X trata-se de uma técnica que gera informações estruturais de materiais cristalinos, sendo assim, com esta técnica é possível à obtenção de informações como o tamanho do cristalito, posições atômicas e parâmetro de rede (CULLITY, 1978 apud COSTA, 2017).

De acordo com Gobbo (2003), a difração de raios X (DRX) corresponde ao fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos constituintes de um material, referente ao espalhamento coerente. Esta técnica se fundamenta na incidência de radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que compõe o feixe difratado. As informações obtidas de cada pico são a intensidade, a posição angular ( $2\theta$ ) ou distância interplanar ( $d$ ) e o perfil. Cada composto cristalino possui um padrão difratométrico característico, o que possibilita sua identificação mediante as posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados.

Os instrumentos convencionais de medida da DRX são o difratômetro (método do pó) e as câmaras de monocristais, estas atualmente são utilizadas exclusivamente em casos específicos para estabelecer parâmetros cristalográficos. No difratômetro tradicional a captação do eixo difratado é realizada através de um detector, conforme um arranjo geométrico nomeado como a geometria Bragg-Brentano, a qual permite a obtenção do ângulo  $2\theta$ . Com isso, as intensidades adquiridas em ângulos  $2\theta$ , demonstradas mediante os picos nos difratogramas, representam a difração do feixe incidente por um conjunto de planos do cristal, os quais apresentam a mesma distância interplanar (GOBBO, 2003).

Na Figura 2, observa-se a difração de raios X do cimento CP-V encontrada na literatura.

Figura 2: Difração de raios X do cimento CP-V.



Fonte: Medeiros. (2016)

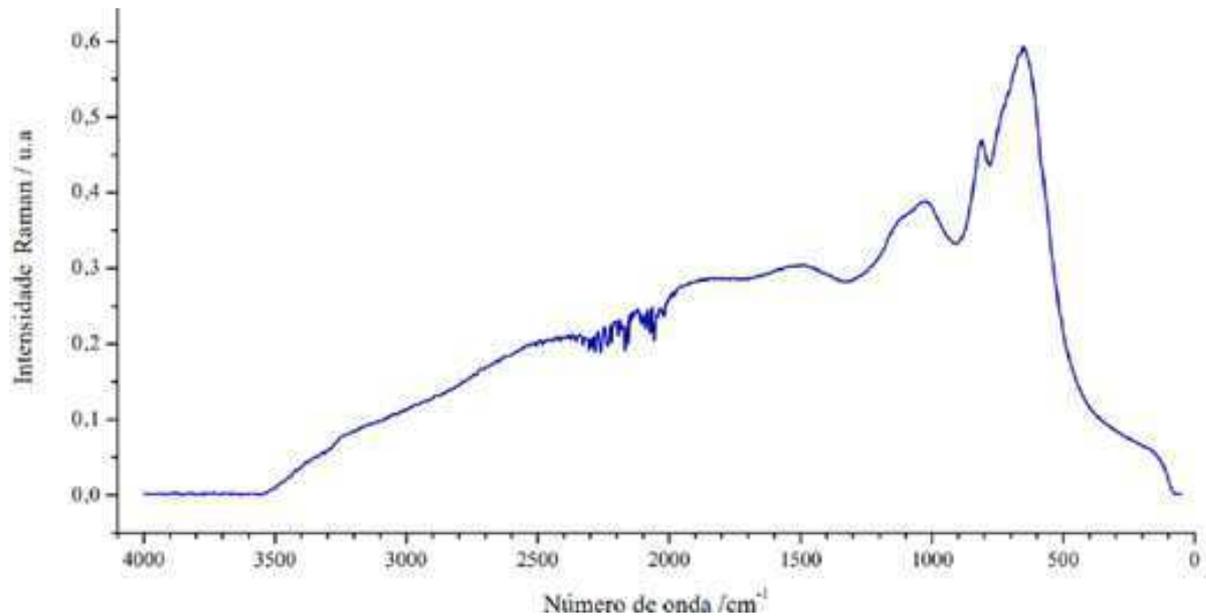
### 3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman trata-se de uma técnica de espalhamento baseada no Efeito Raman, descoberto e publicado em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman. Este efeito caracteriza-se pelo espalhamento inelástico de luz pela matéria, que pode ser identificado pela alteração na frequência da radiação incidente quando esta é espalhada por moléculas ou estruturas cristalinas. Trata-se de uma técnica não destrutiva e não invasiva e que requer um preparo mínimo da amostra, além disso, apresenta uma alta resolução (SANTOS et al., 2019).

O espectro Raman é gerado pelo espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide no cristal, normalmente um laser. A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização muito poderosa, pelos seguintes fatos: é uma técnica bastante versátil e não destrutiva, não requer preparação especial da amostra e além de ser uma técnica extremamente rápida, geralmente a medida pode ser obtida em alguns segundos ou minutos, sendo utilizada uma pequena quantidade de material na forma sólida, em pó ou ainda amostras líquidas (SALA, 2008; COSTA, 2017).

Na Figura 3, apresenta-se o espectro Raman do cimento CP-V encontrado na literatura.

Figura 3: Espectro Raman do cimento Portland (CP-V).



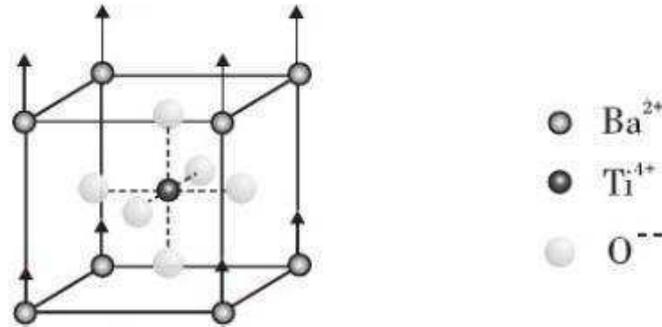
Fonte: Barbosa et al. (2018)

### 3.6 FERROELETRICIDADE E PIEZOELETRICIDADE

Levando em consideração o ponto de vista elétrico, os materiais ferroelétricos são aqueles que apresentam uma polarização espontânea na ausência de um campo elétrico externo, em uma determinada faixa de temperatura. Pode ocorrer à reversão dessa polarização por meio da aplicação de um campo elétrico adequado, processo conhecido como chaveamento ferroelétrico (MOURA, 1998).

Esta polarização espontânea tem origem no momento de dipolo elétrico que aparece na célula unitária, em virtude de um deslocamento do centro das cargas positivas em relação ao centro das cargas negativas, a partir desse deslocamento ocorre uma pequena alteração na estrutura cristalina, a qual acontece abaixo de certa temperatura crítica, pretendendo reduzir a energia do sistema. A Figura 4 demonstra uma célula unitária de titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), representando o deslocamento dos íons positivos que gera o momento de dipolo elétrico (REZENDE, 2012).

Figura 4: Célula unitária do  $\text{BaTiO}_3$ , mostrando o deslocamento dos íons positivos que gera o momento de dipolo elétrico.



Fonte: Rezende. (2012, p.383)

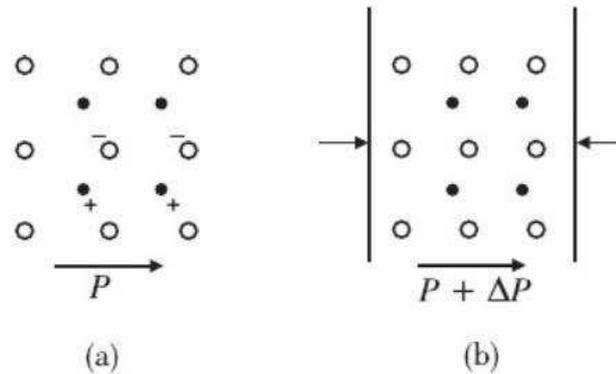
Segundo Lines e Glass (1997, apud LUCENA, 2010), as composições  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{PbZrO}_3$  são amplamente estudadas no desenvolvimento tecnológico de materiais cerâmicos. Estes materiais podem formar soluções sólidas entre si, e com outros óxidos, permitindo assim, uma maior variedade de composições com propriedades ferroelétricas. A possibilidade de alterar a transição de fase, a magnitude de polarização espontânea, as constantes piroelétricas e piezoelétricas e os coeficientes de expansão térmica destes materiais colabora para a grande variabilidade na aplicação e no desenvolvimento de dispositivos ferroelétricos.

Sá (2009) afirma que a ferroeletricidade de um cristal está relacionada com a ausência de um centro de inversão nesse cristal, dos planos de simetria e do eixo de simetria. A associação de cada elemento de simetria pode determinar tanto a existência de um eixo polar, como também a possibilidade de ferroeletricidade. Portanto, alterações estruturais causadas por mudanças de temperatura modificam a simetria do cristal, podendo provocar ferroeletricidade ou destruindo esta propriedade no caso dos materiais ferroelétricos. Essa temperatura ou ponto Curie, isto é, a temperatura a que um material ferroelétrico pode ser aquecido sem perder suas propriedades, marca a transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica.

De acordo com Rezende (2012), a característica que todo material ferroelétrico tem que ser piezoelétrico pode ser compreendida através da Figura 5, onde (a) observa-se um modelo bidimensional de material ferroelétrico, onde há um momento de dipolo elétrico em virtude do deslocamento entre os centros das cargas positivas e negativas e, (b) apresenta o cristal deformado pela aplicação de uma tensão mecânica externa. Assim, essa deformação

provoca uma variação ( $\Delta p$ ) no momento de dipolo elétrico da célula unitária, causando, assim, uma polarização adicional no material.

Figura 5: ilustração do efeito piezoelétrico em cristais ferroelétricos: (a) cristal em repouso; (b) cristal sob tensão mecânica.



Fonte: Rezende. (2012, p.385)

Orhan et al (2004, apud LUCENA, 2010) afirmam que o papel dos dopantes nas cerâmicas ferroelétricas vem sendo estudado amplamente com o propósito de relacionar propriedades estruturais com propriedades ferroelétricas. Com isso, o tratamento teórico de materiais cerâmicos, objeto de várias pesquisas no decorrer dos últimos anos, apresenta importância fundamental na formação de conceitos, estudo das propriedades elétricas e estruturais em ciência e engenharia dos materiais.

Conforme Gruverman e Kholkin (2006), os materiais ferroelétricos apresentam várias propriedades funcionais, incluindo reversão da polarização, piezoeletricidade, alta atividade óptica não linear, piroeletricidade e comportamento dielétrico não linear. Sendo estas propriedades essenciais para aplicação em dispositivos eletrônicos, como sensores, micro-atuadores, detectores de infravermelho, filtros de fase de microondas e memórias não voláteis. Em consequência desta combinação única de propriedades, pesquisadores e engenheiros concentram-se em materiais ferroelétricos há muito tempo.

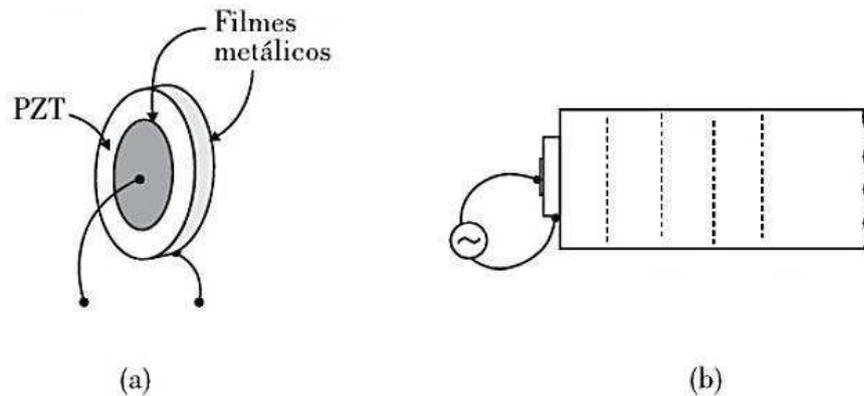
Rezende (2012) define a piezoeletricidade como sendo uma propriedade que alguns dielétricos possuem em desenvolver uma polarização quando são submetidos a uma tensão mecânica. Esta polarização causada pela tensão gera cargas de polarização e, conseqüentemente, um campo elétrico. Assim, a aplicação de um campo elétrico em um material piezoelétrico gera o efeito piezoelétrico reverso o qual provoca uma deformação mecânica. Os materiais dielétricos mesmo sem produzir corrente elétrica acabam apresentando uma resposta ao campo elétrico.

Segundo Sá (2009):

Os cristais piezoelétricos possuem a característica de transformar energia mecânica em elétrica e vice-versa; ou seja, quando submetidos a uma deformação mecânica geram tensão elétrica (efeito piezoelétrico direto), por outro lado se um destes cristais for submetido a um campo elétrico, irá produzir deformação mecânica derivada de sua contração ou expansão (efeito piezoelétrico inverso). (p.30)

Uma importante aplicação dos materiais piezoelétricos é na produção de transdutores eletromecânicos para ocasionar ondas elásticas. A aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos produz um campo elétrico no material piezoelétrico, o qual acarreta em uma deformação mecânica. Dessa forma, quando o transdutor é posto em contato com outro material, a aplicação de uma tensão AC (corrente alternada) cria uma onda elástica no material, como apresenta a Figura 6. Esta técnica é utilizada para produzir ondas de ultrassom, usadas em equipamentos médicos, científicos e industriais. Com isso, as ondas de ultrassom refletidas podem ser transformadas em sinal elétrico por outro transdutor de recepção ou pelo próprio transdutor de transmissão. Os materiais ferroelétricos e piezoelétricos com aplicações mais importantes em eletrônica são o niobato de lítio, o titanato de bário e o titanato de chumbo e zircônico, conhecido como PZT (REZENDE, 2012).

Figura 6: (a) Transdutor piezoelétrico de PZT; (b) Utilização do transdutor para gerar uma onda de ultrassom.



Fonte: Rezende. (2012, p.382)

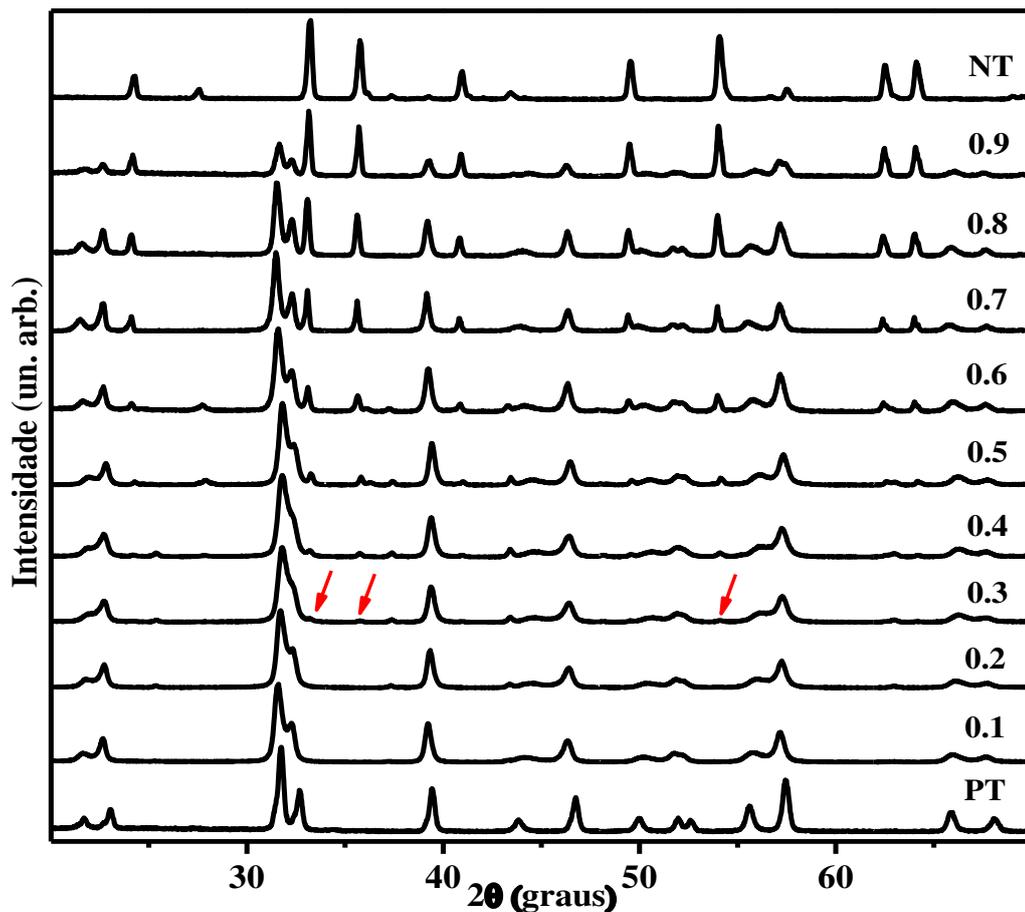
### 3.7 TITANATO DE NÍQUEL E CHUMBO (NPT)

O titanato de chumbo,  $\text{PbTiO}_3$ , é um material ferroelétrico importante que tem estrutura perovskita tetragonal em condições ambientes e cujas propriedades físicas, estruturais, vibracionais, térmicas, dielétricas, etc. são bem conhecidas na literatura. Por outro lado, o titanato de níquel,  $\text{NiTiO}_3$ , tem estrutura ilmenita romboédrica em condições

ambientes e é empregado como um lubrificante a seco devido à sua elevada dureza ou como pigmento. O composto cerâmico a base de titanato de Níquel e Chumbo foi desenvolvido e estudado recentemente no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (COSTA, 2017).

A síntese do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  obtida através do processo de reação de estado sólido apresentou excelentes resultados, tanto no estudo de suas propriedades físicas e estruturais, quanto no controle e produção das amostras. Os resultados indicaram a formação preferencial de uma solução sólida para teores de Ni com  $x \leq 0.3$  Ni, sendo majoritariamente em 0.1 e 0.2 Ni. Para concentrações superiores a 0.3 Ni, observou-se a formação preferencial de um composto de  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{NiTiO}_3$ . A Figura 7 apresenta o difratograma em temperatura ambiente deste composto, as setas em vermelho indicam o início da formação do composto neste sistema (COSTA, 2017).

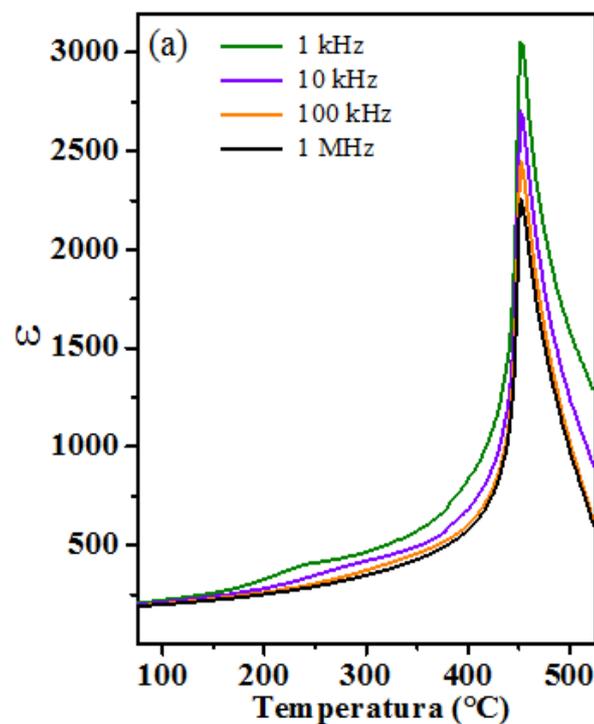
Figura 7: Difratograma do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  em temperatura ambiente.



Fonte: Costa. (2017, p.44)

Neste sistema a temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica diminuiu com a substituição do Ni até  $x \sim 0.4$ . Acima de 0.4 Ni a temperatura volta a aumentar até um valor muito próximo da temperatura inicial. O efeito da substituição do Pb por Ni apresenta um aumento no valor da constante dielétrica até  $\sim 0.3$  Ni, na região com  $x \geq 0.4$  o valor da constante dielétrica diminui com o aumento da concentração de Ni. A Figura 8 mostra o que acontece com o comportamento da permissividade real para um ferroelétrico da amostra com  $x = 0.3$  Ni deste sistema NPT (COSTA, 2017).

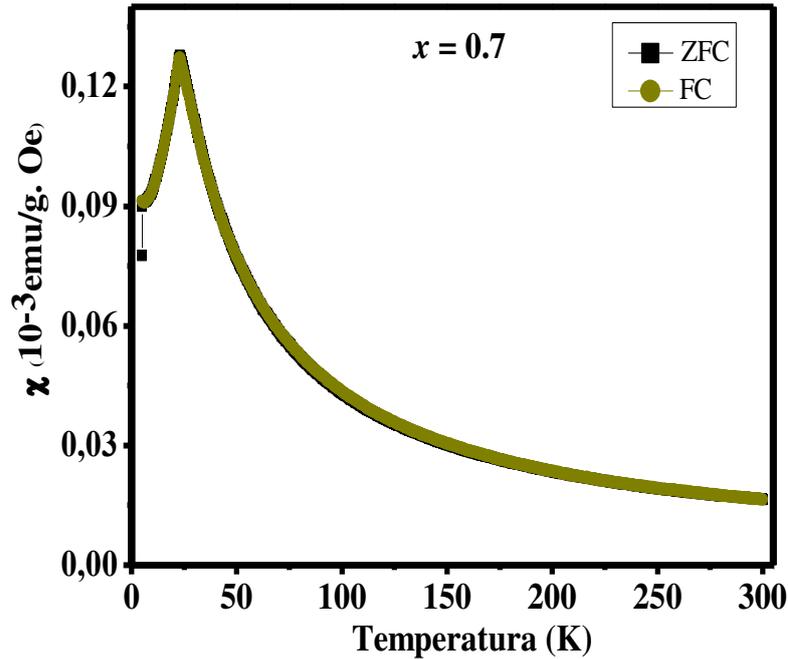
Figura 8: a) Comportamento da permissividade real para um ferroelétrico (NPT).



Fonte: Costa. (2017, p.08)

Nas propriedades magnéticas o  $\text{PbTiO}_3$  apresenta um comportamento diamagnético. Para as amostras com  $x = 0.1$  e  $0.2$  Ni, observou-se um comportamento paramagnético. Para as amostras com concentrações acima de  $0.3$  Ni, observou-se um aumento no valor de susceptibilidade magnética, proporcional ao aumento da concentração de níquel. A Figura 9 mostra o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura da amostra com  $x = 0.7$  Ni deste sistema NPT (COSTA, 2017).

Figura 9: Susceptibilidade magnética para a amostra  $x=0.7$  Ni em função da temperatura.



Fonte: Costa. (2017, p.92)

Portanto, a substituição atômica de Pb por Ni em  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  mostra ser muito rica em termos de mudanças de propriedades físicas: é possível adequar o comportamento do material resultante como uma solução sólida (sendo permitida a substituição dos átomos de Pb por Ni) ou um compósito. Estes resultados são importantes para os dispositivos que utilizam combinações de materiais ferroelétricos-dielétricos, uma vez que as soluções sólidas podem melhorar as perdas dielétricas, enquanto os compósitos permitem reduzir a constante dielétrica, útil para dispositivos que operam na região de micro-ondas (COSTA, 2017).

Sendo assim, as amostras do sistema NPT se potencializam para este estudo, por possuírem propriedades elétricas e magnéticas interessantes (COSTA, 2018).

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras do composto cerâmico  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  com  $0,3 \leq x \leq 0,7$ , obtidas pelo método de reação no estado sólido, cedidas pelo grupo de espectroscopia Raman, do Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). O cimento Portland CP-V foi cedido pelo laboratório de materiais de construções e técnicas construtivas do CCTA/UFCG.

Inicialmente estas amostras do cimento Portland e do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  foram pesados numa balança analítica de alta precisão, sendo 0,1g de cada composição do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  e 0,9g de cimento. Após a pesagem de cada amostra (composição + cimento) foi colocada em um almofariz de Ágata, que serve para moer/misturar pequenas quantidades de produtos, durante 10 min. Após esta etapa, a amostra foi colocada em tubo de ensaio, sendo adicionado um pouco de água e colocado em um ultrassom, durante 30 min, sendo retirado e posto em um vidro para secar numa estufa a  $80^\circ\text{C}$  por 1 hora. Todas as amostras foram obtidas nas mesmas condições, amostras secas e hidratadas, com a colaboração do Pós-Doc. Dr. Thiago Rodrigues da Cunha do departamento de Física/UFSCar.

As Figuras 10 e 11 exibem as imagens das amostras utilizadas nesse trabalho na forma de pó.

Figura 10: Amostras de NPT de  $0,3 \leq x \leq 0,7$ , posicionadas da esquerda para direita.



Fonte: Autor.

Figura 11: Amostras do cimento e do sistema (NPT + cimento), posicionadas da esquerda para direita.



Fonte: Autor.

Após conseguirmos as fases desejadas, no cimento Portland e nas amostras do composto NPT, sendo estas confirmadas pela difração de raios X (DRX), iniciou-se a incorporação do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  como substituição parcial no cimento Portland. Em seguida foram feitas as caracterizações dessas amostras por duas técnicas experimentais, DRX e espectroscopia Raman, que trazem informações sobre a parte estrutural.

As amostras utilizadas para os experimentos de difração de raios X foram preparadas na forma de pó e depositadas de maneira homogênea no porta amostra. Os padrões de difração foram obtidos com o uso de um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000, em temperatura ambiente, do Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG, fonte de 40 kV com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), corrente 30 mA, velocidade de  $0.5^\circ/\text{minuto}$ , com  $\theta$  variando de  $20^\circ$  a  $50^\circ$ .

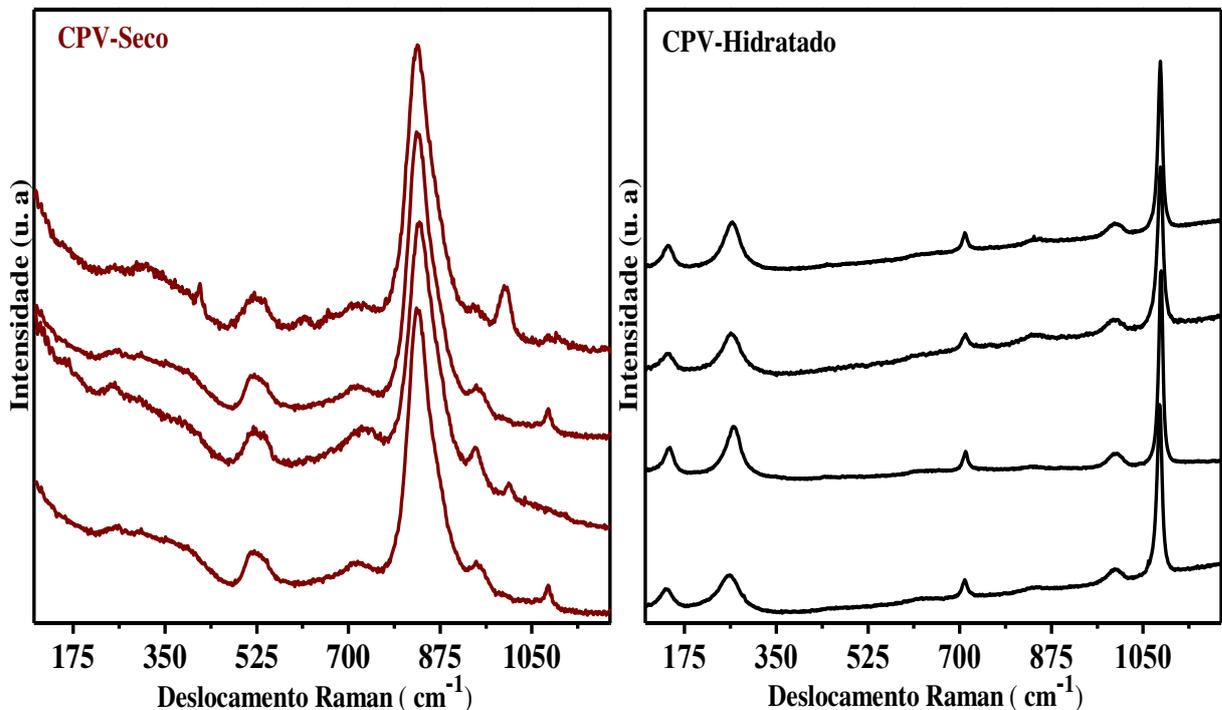
Para a realização das medidas Raman, utilizou-se conjunto HR 800 Evolution micro-Raman da Horiba Jobin-Yvon do Departamento de Física da UFSCar. As amostras foram excitadas com a luz de um laser Nd-YAG com comprimento de onda de 532 nm. As medidas foram feitas com quatro aquisições de espectro para cada amostra, com tempos de acumulação diferentes. As aquisições foram realizadas em temperatura ambiente e a potência do laser foi mantida inferior a 0.5 mW para todas as amostras.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização estrutural por espectroscopia Raman e também por difração de raios X do cimento Portland incorporado com o composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  nas composições já mencionadas anteriormente. Tanto as medidas de espectroscopia Raman, quanto às medidas de difração de raios X foram feitas em temperatura ambiente. No presente trabalho, a fase NPT (Titanato de Níquel e Chumbo) e a matriz (cimento Portland) são materiais cerâmicos e quando colocados juntos as propriedades resultantes diferem daquelas do material base.

Inicialmente foi realizada a medida de espectroscopia Raman com quatro aquisições de espectro em regiões diferentes do cimento Portland. Na Figura 10 observa-se do lado esquerdo o cimento seco e do lado direito o cimento hidratado, pode-se verificar que não houve nenhuma alteração espectral em cada fase separadamente. Resultando numa boa coerência na aquisição dessas medidas. Porém, observa-se que houve uma mudança considerável no espectro Raman, no simples fato de hidratar a amostra, esta mudança pode estar relacionada ao fato de que o cimento reage ao ser hidratado com água.

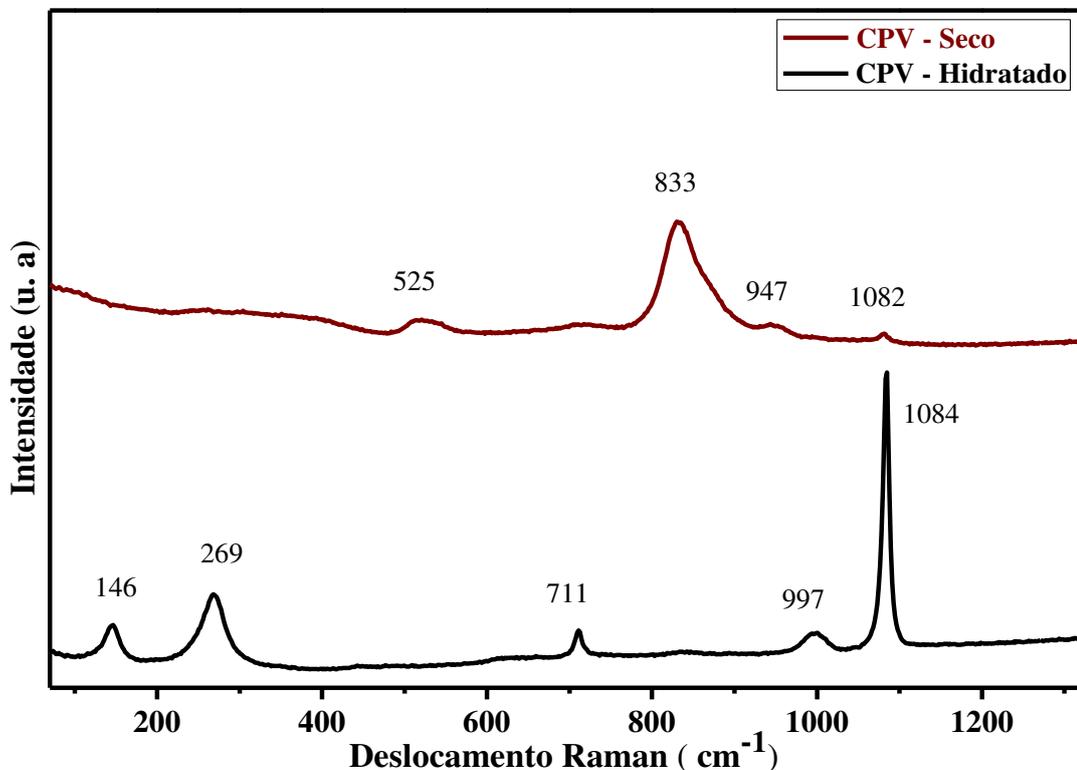
Figura 12: Espectros Raman do cimento Portland seco e hidratado com quatro aquisições.



Fonte: Autor.

Na Figura 11 é mostrada a posição central de cada pico, utilizando um espectro de cada etapa, seco e hidratado. O espectro Raman obtido para a amostra do cimento seco, também foi observado de forma parecida por Barbosa (2018) na Figura 3. Porém, o espectro Raman obtido do cimento hidratado que apresenta cinco picos, sendo o mais intenso em aproximadamente  $1084\text{ cm}^{-1}$ , observa-se uma mudança espectral, como também um aumento na intensidade desse pico, podendo está relacionado com a reação de hidratação envolvendo o componente  $\text{C}_3\text{S}$  (Silicato tricálcico) encontrado na composição do cimento Portland, como também pode estar relacionado com a formação da calcita (SANTOS, 2019).

Figura 13: Espectros Raman do cimento Portland seco e hidratado.



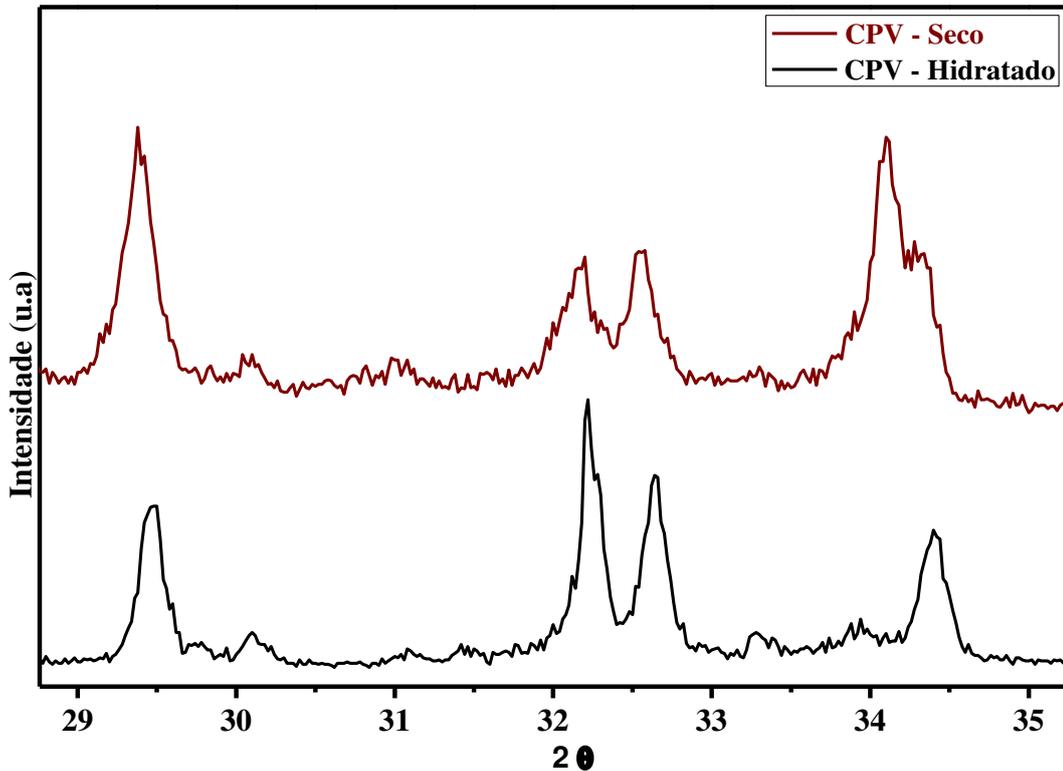
Fonte: Autor.

Sendo assim, como a incorporação do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  será misturada com água, utilizaremos o espectro Raman do cimento hidratado em todas as amostras aqui estudadas. Estes cinco picos encontrados no espectro Raman do cimento hidratado servirão de guia para nossas análises, após a incorporação do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ .

Em seguida, fez-se uma análise por difração de raios X do cimento Portland, nas mesmas condições, seco e hidratado, pode-se observar que o difratograma do cimento Portland não sofreu alteração quando foi hidratado, Figura 12, estando em boa concordância com os que são relatados na literatura, Figura 2. Essa medida serviu também como parâmetro

no controle e na identificação dos picos referente à fase do cimento, quando comparados com os outros difratogramas que serão apresentados após a incorporação das amostras do sistema NPT.

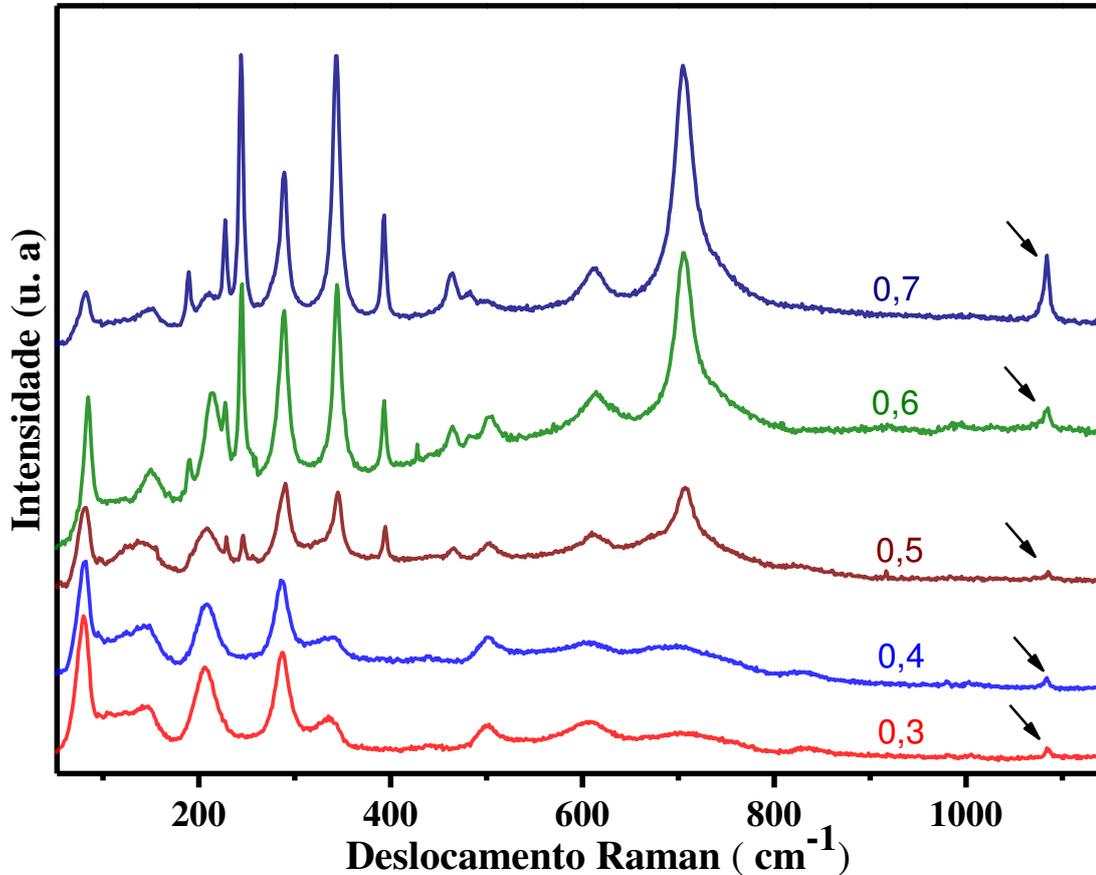
Figura 14: Difratograma do cimento Portland seco e hidratado.



Fonte: Autor.

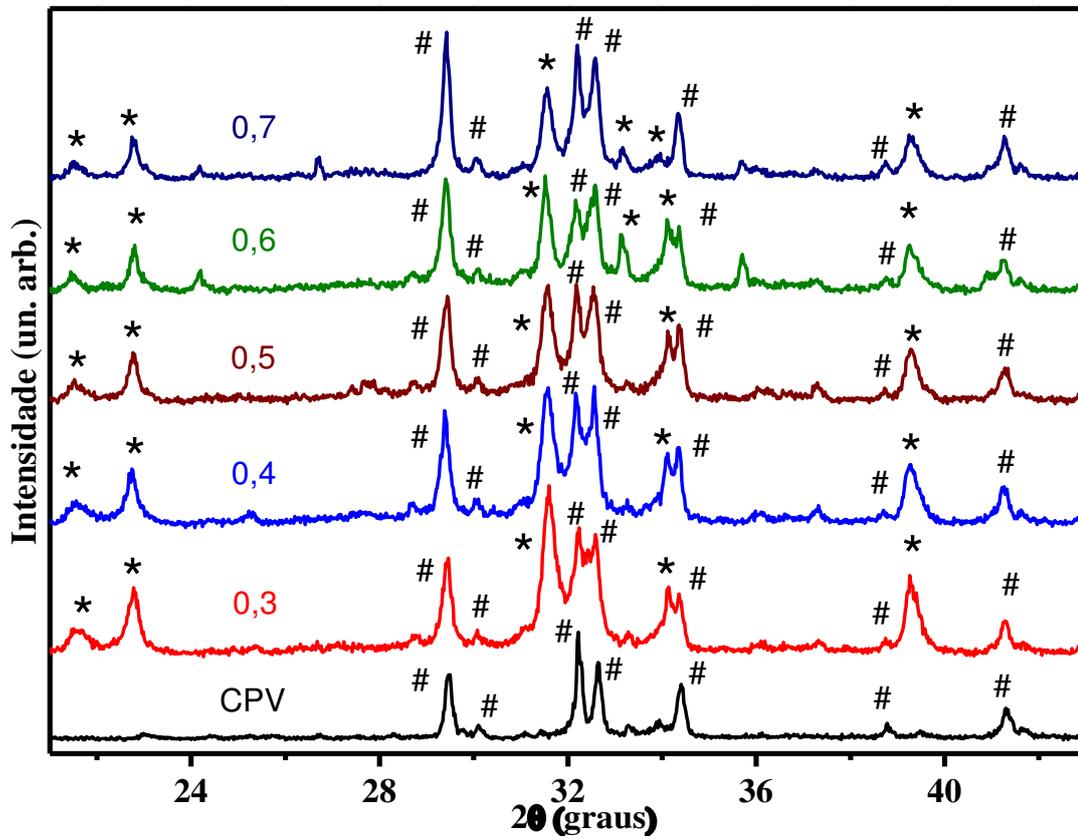
A Figura 13 mostra a evolução dos espectros Raman do Cimento Portland com a incorporação do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  para todas as amostras em temperatura ambiente. Pode-se observar que os picos do espectro Raman da fase NPT se sobressaem quando comparados com os picos do espectro Raman do cimento Portland da Figura 11, esse fato está relacionado à intensidade do sinal Raman do sistema NPT, observado por Costa, ser bem maior do que a intensidade dos picos do espectro do cimento Portland. Porém, o pico mais intenso  $\sim 1084 \text{ cm}^{-1}$  é evidenciado em todas amostras aqui apresentadas.

Figura 15: Espectros Raman do cimento Portland após a incorporação do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ .



Fonte: Autor.

Diferentemente do que foi observado por espectroscopia Raman, nas amostras obtidas após a incorporação, onde foi visto somente um pico referente à fase do cimento Portland, a técnica de DRX foi bem mais precisa quanto à identificação estrutural do sistema mencionado. Na Figura 14 pode-se observar a evolução dos difratogramas do Cimento Portland com a incorporação do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  para todas as amostras em temperatura ambiente. Verifica-se a presença dos picos de difração de raios X das duas fases: cimento Portland (sendo indicado por #) e NPT (sendo indicado por \*), estes picos aparecem sobrepostos em todas as amostras indicando que há a formação de um compósito, ou seja, combinação de  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  e de cimento Portland.



Fonte: Autor.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos por difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman para a amostra do cimento Portland CP-V, seco e hidratado, estão de acordo com os resultados encontrados na literatura. Após a incorporação do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  no cimento, as medidas de DRX e Raman identificaram a formação de um composto, ou seja combinação de  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  e de cimento Portland CP-V. Estes resultados são importantes para o estudo inicial na busca de novos sistemas de monitoramento de estruturas de concreto em tempo real, que poderão ser avaliados quanto a sua utilização principalmente em pontes, bem como em outros tipos de estruturas de concreto.

Após a determinação das condições ideais de síntese, e depois de construída a cerâmica ( $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  incorporada no cimento Portland) pode ser feito um estudo para determinar o coeficiente piezoelétrico e a curva de histerese nessas amostras, bem como realizar medidas de espectroscopia de impedância, na sua caracterização quanto a suas propriedades dielétricas. Além disso, deve-se realizar ensaios laboratoriais (tração, compressão e etc) para atestar o quanto o cimento Portland pode ter sido modificado com a incorporação do composto.

Sendo assim, pode-se concluir que a substituição parcial do cimento Portland pelo composto NPT pode ter resultados satisfatórios na construção de dispositivos de monitoramento, desde que se mostre viável economicamente, podendo ser avaliado em pesquisas futuras. Pode-se também testar diferentes valores de substituição do volume de cimento por  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  para ajustar qual percentual poderá apresentar melhor custo benefício.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGGARWAL, M. D., CURRIE, J.R., PENN, B.G., BATRA, A.K., LAL,R.B. **Polymer-Ceramic composite materials for pyroelectric infrared detectors: an overview**. NASA Technical Memorandum NASA/TM, 2007, 215190 (2007) 1-43.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND-ABCP. **Guia Básico de Utilização do Cimento Portland**. 7 ed. São Paulo, 2002. 28p. (BT-106)
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 1667: Cimento Portland - Requisitos**. Rio de Janeiro. 2018.
- BARBOSA, M. T.; SOUZA, C. D. de; SOUSA, N. D. de; OLIVEIRA, L.F. **Aditivo para concreto derivado da proteína do leite**. In: 60º Congresso Brasileiro de concreto 2018., Foz do Iguaçu, 2018.
- BHALLA, A.S.; GUO, R.; ROY, R. **The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology**. Mater. Res. Innovat. 4 (2000) 3-26.
- COSTA, R. C. da et al. **Dielectric and Magnetic Properties of NixPb1-xTiO3 Solid Solution and Composite: Coexistence of Ferroelectric and Antiferromagnetic Order**. Journal of Alloys and Compounds, v. 739, p. 600e606, 2018.
- COSTA, R. C. da. **Estudo das propriedades físicas do composto NiXPb1-XTiO3: compósito versus solução sólida**. 2017. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo – UFSCar, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia.
- DONG, BIQIN; LI, ZONGJIN. **Cement-based piezoelectric ceramic smart composites**. *Composites science and technology*, v. 65, n. 9, p. 1363-1371, 2005.
- FERRANTE, M. **Seleção de materiais**. 3 ed. São Paulo: EdUFSCar, 2013.
- GOBBO, L. de A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios X e quantificação pelo método de Rietveld**. 2003. Dissertação (Mestrado em Geociência) - Universidade de São Paulo. Instituto de Geociência. 2003.
- GRUVERMAN,A., KHOLKIN, A. **Nanoscale ferroelectrics: processing, characterization and future trends**. Rep. Prog. Phys., 69:2443,2006.
- KUNDU, A.K. **Magnetic Perovskites: Synthesis**. Structure and Physical Properties, Springer, India, 2016.
- LUCENA, P. R. de. **Novo enfoque no estudo da transição de fase composicional da solução sólida ferroelétrica (Pb,Ca)TiO3**. São Carlos: UFSCar, 2010.
- MARAT-MENDES, J.N.; MARAT-MENDES, R. **Materiais e estruturas inteligentes e sua importância na manutenção industrial**. 2003. Trabalho apresentado em 1º Encontro Luso-Brasileiro de Manutenção, A.I.P./F.I.L , In 1º Encontro Luso-Brasileiro de Manutenção, A.I.P./F.I.L , Lisboa.

MEDEIROS, F. K. de. **Estudo de concretos autoadensáveis com reduzidos teores de cimento e elevados teores de adições minerais**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. 2016.

MOURA, W. A. **Determinação da polarização ferroelétrica do PVDF estirado biaxialmente utilizando a técnica de corrente constante**. 1998. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo – USP, Instituto de Física de São Carlos – IFSC.

OLIVEIRA, S. de A. **Modelagem Termomecânica de Ligas com Memória de Forma em um Contexto Tridimensional**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Mecânica.

REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 3a. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2012.

ROCHA, T. L. **Modelagem de Estruturas Inteligente**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Depto. de Engenharia Mecânica, UNESP - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, SP, Brasil.

SÁ, F. G. **Síntese e caracterização de compósitos de cimento Portland modificados com PZT**. 2009. Dissertação (Mestrado em Materiais Para Engenharia), Universidade Federal de Itajubá, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. Editora Unesp: São Paulo, 2008.

SANTOS, Adriele R.; MENEZES, Denise B.; ELLENA, Javier; ANDRADE, Marcelo Barbosa de. **Aplicação da espectroscopia Raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção**. Química Nova, São Paulo, Sociedade Brasileira de Química - SBQ, v. 42, n. 5, p. 489-496, 2019.

SCOTT, J.F. **Applications of magnetoelectrics**. , J. Mater. Chem. 22 (2012) 4567.

SEBASTIAN, M. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. first ed., Elsevier, 2008.

SHREVE, R. N.; JR, J. A. B. **Chemical Process Industries**. Fourth edition, 1997.

SRINIVASAN, G. **Magnetoelectric composites**. Rev. Mater. Res. 40 (2010) 153-178.

TORAYA, J.C. **Un siglo de Cemento en Latinoamérica**, Instituto Mexicano del Cemento y el Concreto - IMCYC, México, 1999.

YOUNG, Hugh D.; FREEDMAN, Roger A. **Física IV: Sears e Zemansky: óptica e física moderna**. colaborador A. Lewis Ford; tradução Daniel Vieira ; revisão técnica Adir Moysés Luiz. – 14. ed. – São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016.

ZAMPIERI, V.A. **Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico.** 1993. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.