



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

LEIDE DAIANE CAIRES

**APLICAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO EM ARGAMASSA
CIMENTÍCIA PARA ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS**

BAURU
2019

LEIDE DAIANE CAIRES

**APLICAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO EM ARGAMASSA
CIMENTÍCIA PARA ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Ciência dos Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Miguel Ángel Ramírez Gil

BAURU
2019

Caires, Leide Daiane.

Aplicação de óxido de grafeno reduzido em argamassa
cimentícia para estudo de suas propriedades mecânicas
/ Leide Daiane Caires, 2019
94 f. : il.

Orientador: Miguel Angel Ramírez Gil

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Faculdade de
Ciências, Bauru, 2019

1. Nanomaterial. 2. Óxido de grafeno reduzido. 3.
Resistências mecânicas. I. Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LEIDE DAIANE CAIRES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 08 dias do mês de fevereiro do ano de 2019, às 14:30 horas, no(a) Anfiteatro da Seção Técnica de Pós-graduação da Faculdade de Ciências (Unesp/Câmpus de Bauru), reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL - Orientador(a) do(a) Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - Unesp/Guaratinguetá, Prof. Dr. SEBASTIÃO RIBEIRO do(a) Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP), Profª Drª MÁRCIA REGINA DE FREITAS do(a) Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - Unesp/Guaratinguetá, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LEIDE DAIANE CAIRES, intitulada **APLICAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO EM ARGAMASSA CIMENTÍCIA PARA ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES MECÂNICAS**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL



Prof. Dr. SEBASTIÃO RIBEIRO



Profª Drª MÁRCIA REGINA DE FREITAS

À Edmar com todo meu amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Em especial à Edmar Saldanha de Mattos, pela paciência e cooperação incessante nesta tarefa, sem você a vida seria muito difícil.

Ao Prof. Dr. Miguel Angel Ramírez Gil, pela confiança depositada em mim, pelo incentivo nos momentos difíceis, onde foi grande amigo. Agradeço pelo exemplo de competência, capacidade e seriedade que me foi passado, pela ajuda e orientação do trabalho.

À minha família pela compreensão em todos os momentos que precisei ausentar-me, por me ensinar a ser uma pessoa forte e determinada, em especial aos meus irmãos Paula, Patrícia e Rodrigo, que sempre me incentivaram e nunca mediram esforços para que eu continuasse.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, pelos novos ensinamentos.

Agradecimentos mais que especiais aos professores Fabiana Costa Munhoz coordenadora do curso de Engenharia Civil da Universidade do Sagrado Coração; Dr. Maximiliano dos Anjos Azambuja e o técnico Israel Luiz Pereira dos Santos do Laboratório de Construção Civil da Faculdade de Engenharia Civil e Ambiental da UNESP-Bauru.

Um SUPER agradecimento ao prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho e a pós doutoranda Bruna Andressa Bregadiolli, pelo auxílio na síntese do óxido de grafeno reduzido, pela utilização do Laboratório de Síntese Orgânica e Processos e pelo apoio incansável durante toda a dissertação, agradecimentos eternos.

Obrigado DEUS, pela oportunidade de cumprir mais este dever!

“Não temerei mal algum, porque tu
estás comigo: a tua vara e o teu cajado
me consolam.”
(Salmo 23.4)

CAIRES, L. D. **Aplicação de óxido de grafeno reduzido em argamassa cimentícia para estudo de suas propriedades mecânicas**. 2019. 94f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2019.

RESUMO

O óxido de grafeno reduzido (OGR) é um nanomaterial que possui propriedades como elevada área superficial e resistência mecânica, e é altamente dispersível em água. A literatura é muito escassa sobre a aplicação deste nanomaterial em materiais da construção civil, como argamassas cimentícias. Este trabalho abordou a influência do OGR nas propriedades mecânicas, físicas e microestruturais em argamassas cimentícias com dosagens já testadas para o óxido de grafeno (OG) 0,03%, 0,05%, 0,07% e 0,09% (em relação ao peso de cimento), em idades de 7, 28 e 91 dias. Com adição de 0,05% de OGR, a resistência à compressão teve aumentos 12,0%, 9,6%, e 7,8%, respectivamente, em todas as idades de cura, em relação a amostra sem adição de OGR. Em relação a resistência à compressão diametral e absorção de água por capilaridade, não houve melhoras aos 7 e 28 dias de cura, somente aos 91 dias, nas amostras com as maiores dosagens de OGR de 0,07% e 0,09%, apresentando um aumento de 16% da resistência à tração por compressão diametral. Na absorção de água por capilaridade aos 91 dias de cura, houve uma redução de 18,2% e 27,3%, com adição de 0,07 e 0,09%, respectivamente. As microestruturas mais favoráveis para bons resultados foram as que os cristais de hidratação se assemelham a bastonetes, lâminas, flocos e cristais lamelares que se sobrepõem tornando-se compactos e/ou densos.

Palavras-chave: OGR; Resistência à compressão; Resistência à tração por compressão diametral; Absorção de água.

CAIRES, L. D. **Application of reduced graphene oxide in cementitious mortar to study its mechanical properties**. 2019. 94f. Dissertation (Master in Materials Science and Technology) – São Paulo State University – UNESP, Faculty of Sciences, Bauru, 2019.

ABSTRACT

Reduced graphene oxide (RGO) is a nanomaterial that has properties such as high surface area and strength, it can be highly dispersible in water. The literature is very scarce on the application of this nanomaterial in civil construction materials, such as cement mortar. This work deals with the influence of RGO on the mechanical, physical and microstructural properties of cement mortar with already tested dosages for 0.03%, 0.05%, 0.07% and 0.09% graphene oxide (GO) (in relation to the weight of cement), with ages 7, 28 and 91 days. With addition of 0.05% RGO, the resistance of compression had increases of 12.0%, 9.6%, and 7.8%, respectively, in all curing ages, in relation to the sample without addition of RGO. The resistance by diametrical compression and water absorption by capillarity did not improve at 7 and 28 days of cure, only at 91 days of cure, in samples with higher RGO values of 0.07% and 0.09%, there was an average increase of 16.0% in the resistance by diametrical compression.

Keywords: RGO; Compressive strength; Tensile strength by diametral compression; Water absorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Micrografia eletrônica de varredura de cristais hexagonais característicos de monossulfato hidratado e cristais aciculares de etringita.	18
Figura 2 - Processo de hidratação do cimento Portland.....	20
Figura 3 – Efeito relação água-cimento e do grau de hidratação do cimento na resistência à compressão do concreto	22
Figura 4 - Modelo da microestrutura C-S-H, segundo Feldman e Sereda (1968). ...	23
Figura 5 – Esquema representativo da classificação dos grãos de cimento na zona de transição interfacial.	24
Figura 6 - Estrutura do grafeno como base de construção para outras estruturas como o grafite, os fulerenos e os nanotubos de carbono.....	27
Figura 7 – Estrutura do óxido de grafeno, representação de prováveis grupos funcionais.	29
Figura 8 – Obtenção do OGR a partir do grafite.....	31
Figura 9 – Estrutura química do OGR composta por alguns grupos funcionais de ácidos carboxílicos (carbonila + hidroxila) e álcool.	31
Figura 10 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários aos 28 dias de cura, em argamassa cimentícia com adição de OG: a) cristais de hidratação com dosagem de 0,01% de OG, b) cristais de hidratação com adição de OG de 0,02%, b) cristais de hidratação com adição de OG de 0,03%.	34
Figura 11 – Micrografia de argamassa cimentícia com adição de OG aos 28 dias de cura: a) cristais de hidratação com dosagem de 0,04% de OG, b) cristais de hidratação com adição de OG de 0,05%.	34
Figura 12 – Micrografia da pasta de cimento com adição de OG aos 28 dias, relação a/c de 0,3 nanopartículas de OG com espessura média de 27,6 nm, tamanho médio	

de 430 nm e teor de oxigênio de 33,5% e adição de superplastificante de 0,2% em relação ao peso de cimento: a) cristais de hidratação com adição de OG de 0,04%, b) cristais de hidratação com adição de OG de 0,05%.....	35
Figura 13 - Micrografia da pasta de cimento com adição de OG aos 28 dias, relação a/c de 0,3 nanopartículas de OG com espessura média de 3,1 nm, tamanho médio de 72 nm e adição de superplastificante de 0,2% em relação ao peso de cimento: a) cristais de hidratação com adição de OG de 0,03%, b) cristais de hidratação com adição de OG de 0,04%.	36
Figura 14 – Esquema da síntese de OGR.....	47
Figura 15 – Dispersão de OGR na água da mistura das argamassas.	50
Figura 16 – Tanque com água não corrente saturada com cal, amostras em cura úmida.	51
Figura 17 – a) Máquina de ensaio universal, b) Detalhe do dispositivo auxiliar para ensaio de resistência à tração por compressão diametral, segundo a ABNT NBR 7222:2011.	53
Figura 18 – Dispositivo acoplado à máquina de ensaio universal para realização de ensaio de resistência à tração por compressão diametral em corpos de prova cilíndricos	54
Figura 19 – Amostras preparadas para ensaio de microscopia, metalizadas em ouro e fixas com fita condutora de carbono dupla face em porta-amostra de alumínio.....	56
Figura 20 - Decomposição térmica OGR fabricado a partir do grafite em pó, em atmosfera de N ₂	58
Figura 21 – Difrátograma de raios X: a) grafite de partida, b) OGR, caracterização da redução térmica e restauração da estrutura grafítica.	59
Figura 22 – Espectros Raman do OGR.....	60

Figura 23 – Comparação da resistência à compressão média e desvio padrão, em amostras com adição de OGR com dosagens e tempos de cura diferentes.....	64
Figura 24 – Comparação da resistência à tração por compressão diametral média e desvio padrão, em amostras com adição de OGR com dosagens e tempos de cura diferentes.....	66
Figura 25 – Comparação da absorção média de água por capilaridade, em amostras com adição de OGR com dosagens e tempos de cura diferentes.	69
Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários mostrando os cristais de hidratação de argamassa cimentícia sem adição de OGR: a) 7 dias de cura, b) 28 dias de cura, c) 91 dias de cura.....	71
Figura 27 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,03% OGR aos 7 dias de cura: a) formação de novos cristais de hidratação na etringita presente na argamassa com 0,03% de OGR, b) cristais tipo bastonetes formados sobre etringita.	72
Figura 28 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,03% OGR aos 28 dias de cura: a) formação de cristais mais aglomerados sem a presença de etringita b) cristais mais aglomerados com diversas formas.	73
Figura 29 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,03% de OGR 91 dias de cura: a) presença de etringita, poucos cristais floridos, b) cristais aglomerados e arredondados recobrimento total dos cristais floridos.	74
Figura 30 – Comparação das micrografias da amostra de argamassa cimentícia com adição de OGR de 0,03%: a) 7 dias de cura, b) 28 dias de cura, c) 91 dias de cura.	75

Figura 31 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,05% aos 7 dias de cura: a) presença de etringita com formação de cristais em forma de lâminas, b) cristais em forma de placas aglomerados em grande quantidade em microporos e/ou fendas. .76

Figura 32 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,05% de OGR aos 28 dias: a) microestrutura toda preenchida por bastonetes irregulares, b) crescimento de cristais em forma de bastonetes irregulares.....77

Figura 33 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,05% de OGR aos 91 dias: a) cristais de hidratação em forma de lâminas sobrepostas, b) cristais compactos, preenchimento de poros.....78

Figura 34 – Comparação das micrografias da amostra de argamassa cimentícia com adição de OGR de 0,05%: a) 7 dias de cura, b) 28 dias de cura, c) 91 dias de cura.79

Figura 35 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,07% aos 7 dias de cura: a) cristais em forma de poliedros irregulares, b) cristais com poliedros irregulares, emergindo novos cristais, microestrutura com grandes modificações.80

Figura 36 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,07% aos 28 dias de cura: a) cristais em forma de flores bem entrelaçados e cristais floridos mais abertos, b) propagação de cristais floridos mais dispersos em toda microestrutura, modificações visualizadas em OG com 0,02% e 0,03%.81

Figura 37 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,07% aos 91 dias de cura: a) cristais em forma de lâminas, lamelares compactos, presença maior de etringita, b) cristais lamelares mais compactos, menor presença de etringita.	82
Figura 38 – Comparação das micrografias da amostra de argamassa cimentícia com adição de OGR de 0,07%: a) 7 dias de cura, b) 28 dias de cura, c) 91 dias de cura.	83
Figura 39 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,09% aos 7 dias de cura: a) aglomeração de cristais com pétalas arredondadas b), microestrutura compacta com cristais aglomerados.	84
Figura 40 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,09% aos 28 dias de cura: a) não houve modificações significativas em relação aos 7 dias de cura, b) sem alterações para a RTC e AAC.	85
Figura 41 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,09% aos 91 dias de cura: a) cristais semelhantes a flocos sobrepostos e em forma de poliedros irregulares, b) cristais densos e floridos abertos.	85
Figura 42 – Comparação das micrografias da amostra de argamassa cimentícia com adição de OGR de 0,09%: a) 7 dias de cura, b) 28 dias de cura, c) 91 dias de cura.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características das reações de hidratação dos constituintes do clínquer (cimento).	19
Tabela 2 - Composição e propriedades do Cimento Portland II-Z-32	42
Tabela 3 – Reagentes utilizados na síntese de OGR e suas características.....	43
Tabela 4 – Proporção granulométrica das quantidades em peso utilizadas para moldagem dos corpos de prova em argamassa, de acordo com cada ensaio realizado	44
Tabela 5 – Quantidades de amostras preparadas para os ensaios realizados.	49
Tabela 6 – Valores médios, desvio padrão e taxa de incremento em relação à amostra de controle para o ensaio de resistência à compressão com adição de OGR em tempos de cura de 7, 28 e 91 dias.	62
Tabela 7 - Valores médios, desvio padrão e taxa de incremento em relação à amostra de controle para o ensaio de resistência à tração por compressão diametral com adição de OGR, em tempos de cura de 7, 28 e 91 dias.....	65
Tabela 8 - Valores médios, desvio padrão e taxa de incremento em relação à amostra de controle para absorção de água por capilaridade com adição de OGR em tempos de cura de 7, 28 e 91 dias.....	67

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1.	REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND	17
2.1.1.	Propriedades mecânicas de pastas e argamassas	21
2.2.	CONSTRUÇÃO CIVIL E OS NANOMATERIAIS	26
2.2.1.	Obtenção de grafeno a partir do grafite	26
2.2.2.	Óxido de grafeno	28
2.2.3.	Óxido de grafeno reduzido.....	30
2.2.4.	Óxido de grafeno e materiais cimentícios com óxido de grafeno.....	32
2.3.	BASE DE ESTUDOS COM ÓXIDOS DE GRAFENO	32
3.	OBJETIVOS	41
3.1.	OBJETIVO PRINCIPAL	41
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	41
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1.	COMPOSIÇÃO DAS ARGAMASSAS.....	42
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS CONSTITUINTES	43
4.2.1.	Análise granulométrica do agregado miúdo natural.....	43
4.2.2.	Produção do óxido de grafeno reduzido	45
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO.....	47
4.3.1.	Análise Termogravimétrica (TG).....	47
4.3.2.	Difratometria de raios X (DRX)	48
4.3.3.	Espectroscopia Raman.....	48
4.4.	PREPARAÇÃO DAS ARGAMASSAS	49

4.5.	CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS	51
4.5.1.	Caracterização das propriedades físicas e mecânicas	51
4.5.2.	Caracterização microestrutural	55
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO.....	57
5.1.1.	Análise térmica	57
5.1.2.	Difratometria de raios X	58
5.1.3.	Espectroscopia Raman.....	60
5.2.	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS	61
5.2.1.	Resistência à compressão.....	61
5.2.2.	Resistência à tração por compressão diametral (RTC)	65
5.2.3.	Absorção de água por capilaridade (AAC).....	67
5.3.	ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	69
6.	CONCLUSÕES	87
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89
8.	REFERÊNCIAS	90

1. INTRODUÇÃO

Atualmente têm-se realizado muitas pesquisas com o uso de nanomateriais nos mais variados ramos da engenharia, devido a duas características fundamentais, que são a reduzida dimensão das partículas e, de acordo com Chuah et al. (2014), grandes áreas de superfície podem ser exploradas no setor da construção civil, por exemplo, para auxiliar a reação com a pasta de cimento. Além disso, atuam em nível microestrutural, não agem como aditivos que fazem ponte entre descontinuidades, ou seja, estruturas longas em que uma dimensão é bastante superior às outras, mas sim como materiais que se incorporam na matriz cimentícia, como se dela fizessem parte, aumentando as resistências mecânicas, como tração, flexão e compressão (PAN et al., 2015). Nos materiais cimentícios o fortalecimento ocorre devido à sua ação ao nível da microestrutura, através de reações químicas que atuam nos cristais de hidratação, alterando o formato desses cristais e melhorando a resistência do material (DUARTE, 2015). Em um produto cimentício tradicional (pasta de cimento), os cristais de hidratação apresentam um formato alongado semelhante ao de agulhas, em um produto do mesmo gênero, com adição de óxido de grafeno (OG), existem alterações significativas na morfologia dos cristais de hidratação, de agulhas para um formato de pétalas de flores com tendência a se aglomerar em conjuntos entrelaçados de cristais (LV et al., 2013). Esta morfologia pode ser controlada através do grau de dispersão e da dosagem de OG adicionada ao material cimentício, sendo possível aumentar ou diminuir as resistências mecânicas do material (LV et al., 2014). Isto ocorre devido a interações entre os grupos funcionais de oxigênio e reações químicas do material cimentício com a adição do OG.

O óxido de grafeno (OG) é um dos nanomateriais que tem sido utilizado atualmente em grande escala em estudos com avanços tecnológicos na área da nanotecnologia. É um material derivado do carbono e possui dimensões nanométricas dependendo do método de obtenção. Produtos à base de cimento Portland contendo este tipo de nanomaterial (OG), nomeadamente pastas e argamassas, foram analisadas a sua possível aplicação como reforço em materiais estruturais, com aumento de resistências mecânicas aos 28 dias de cura de 50% na tração com adição de 0,03% (GONG et al., 2015), 78% na resistência à tração com adição de 0,03% (LV et al., 2013) e 30% no caso da resistência à compressão com adição de 0,05% (PAN et al., 2015). Aumentos do valor do módulo de Young também se encontram documentados, mas não de forma consistente, sendo que alguns casos podem atingir melhorias muito significativas alcançando os 50% (HORSZCZARUK et al., 2015) e outros, melhorias tão discretas que podem ser desprezadas (PAN et al., 2015). Sua produção é realizada a partir da grafite por métodos químicos e/ou térmicos, com abordagem promissora para produção em larga escala, podendo resultar no desenvolvimento rápido de novas tecnologias e posterior introdução no mercado (CHUA e PUMERA, 2014; CASTRILLÓN et al., 2015).

Devido a diversos estudos apresentarem melhoras significativas na resistências mecânicas de materiais cimentícios com adição de OG, a proposta deste trabalho é o estudo das propriedades mecânicas e físicas de amostras de argamassa cimentícia reforçadas com óxido de grafeno reduzido (OGR), com adição de dosagens já estudadas com OG. Pouco se sabe sobre as propriedades mecânicas e microestruturais do OGR para argamassas cimentícias, devido à grande parte das pesquisas serem voltadas para o OG, sendo o principal objetivo deste trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um dos materiais mais utilizados na construção civil é o cimento Portland comum, que misturado à areia, agregados, água e misturas química (aceleradores, plastificantes, resinas, etc.), geram concretos, argamassas, pastas, entre outros. No entanto, materiais cimentícios são de natureza frágil, devido a sua baixa capacidade à deformação. Visando aumentar a tenacidade destes materiais que são de grande utilidade no setor construtivo, muitos estudos têm sido realizados misturando ou reforçando os materiais à base de cimento tais como: aditivos minerais, partículas ou fibras, microcompósitos, nanocompósitos ou nanomateriais.

2.1. REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

O cimento é um pó fino que ao misturar-se com água, dá origem a uma pasta, que após as reações de hidratação acaba por endurecer, mantendo sua forma e dimensões se estiver em um molde. É constituído principalmente de silicatos (silicato tricálcico - C_3S e silicato dicálcico - C_2S) e aluminatos (aluminato tricálcico - C_3A e ferroaluminato tetracálcico - C_4AF), que sofrem hidratação simultaneamente (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Considerando a reação dos aluminatos, estes são responsáveis pela hidratação rápida do cimento, onde a hidratação de C_3A ocorre de forma imediata após a adição da água, é altamente exotérmica e produz o mesmo cristal de hidratação do C_4AF . Devido a rapidez ocorrida no processo de hidratação do C_3A , este deve ser retardado adicionando-se gesso à mistura: em contato com a água libera íons de sulfato (SO_4^{2-}) e íons de cálcio (Ca^{2+}) que reagem com os íons de aluminatos

(Al_4O^-) a formar um trissulfato denominado etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) que tende a se transformar na forma de monossulfato ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

O monossulfato é caracterizado por uma morfologia do tipo placa, no caso da etringita sua estrutura é em forma de agulha e esta é responsável por cobrir os grãos de cimento que estão reagindo e retardam a reação por algumas horas (Figura 1). Com relação a quantidade de gipsita necessária para o retardo da reação, esta depende do teor de C_3A e dos silicatos: na verdade, o sulfato não só atrasa a hidratação dos aluminatos como também acelera a hidratação dos silicatos, mas não é tão rápida quanto para o C_3A (ROMANI, 2015).

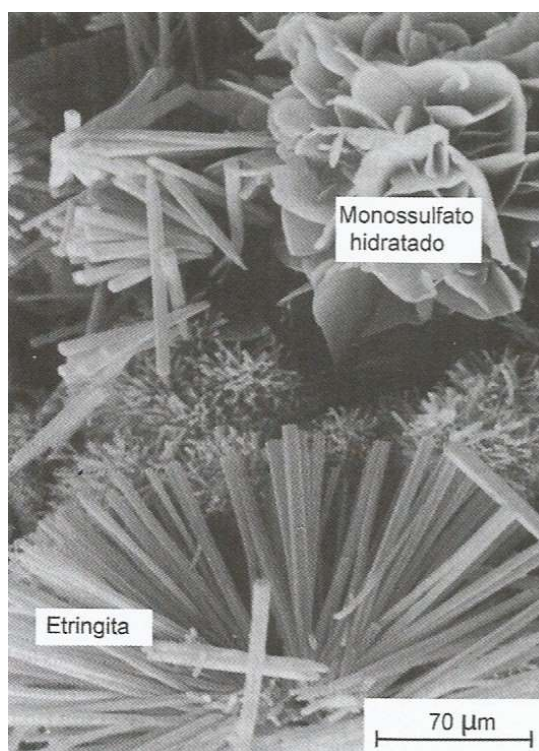


Figura 1 – Micrografia eletrônica de varredura de cristais hexagonais característicos de monossulfato hidratado e cristais aciculares de etringita (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

No caso da hidratação dos silicatos, estes dão origem a dois produtos diferentes: o hidróxido de cálcio, que são cristais hexagonais conhecido como

Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), e uma variedade de produtos de hidratos de cálcio estruturalmente semelhantes, mas com composições diferentes (proporções diferentes de Si / Ca e água aglutinada), chamadas de gel C-S-H ou gel de cimento. Em uma determinada massa, o C_2S produz uma quantidade maior de gel C-S-H em relação ao C_3S , cuja hidratação produz uma quantidade maior de Portlandita, mas ambos contribuem para a quantidade total de Portlandita e de C-S-H. A Portlandita por sua vez tem cristais fracos e sujeitos a fratura devido à sua ligação fraca entre as camadas de seus cristais (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

De acordo com Mehta e Monteiro (2008), a estrutura de C-S-H representa 50% a 60% do volume de sólidos em uma pasta de cimento completamente hidratada, e é portanto a fase mais importante e responsável pela resistência mecânica e características do material.

A Tabela 1 apresenta as diferentes reações de hidratação do cimento.

Tabela 1 – Características das reações de hidratação dos constituintes do clínquer (cimento) (Adaptado de MEHTA e MONTEIRO, 2008; BERTOLINI, 2000).

Constituintes do Clínquer	Reação	Resistência Mecânica	Produtos de Hidratação
C_2S	Rápida	Alta final	Gel C-S-H > Portlandita
C_3S	Mais lento	Alta inicial	Gel C-S-H < Portlandita
C_3A	Mais rápida	Nenhuma	Etringita
C_4AF	Mais rápida	Nenhuma	Etringita

A Figura 2 apresenta o processo de hidratação do cimento Portland de forma esquemática.

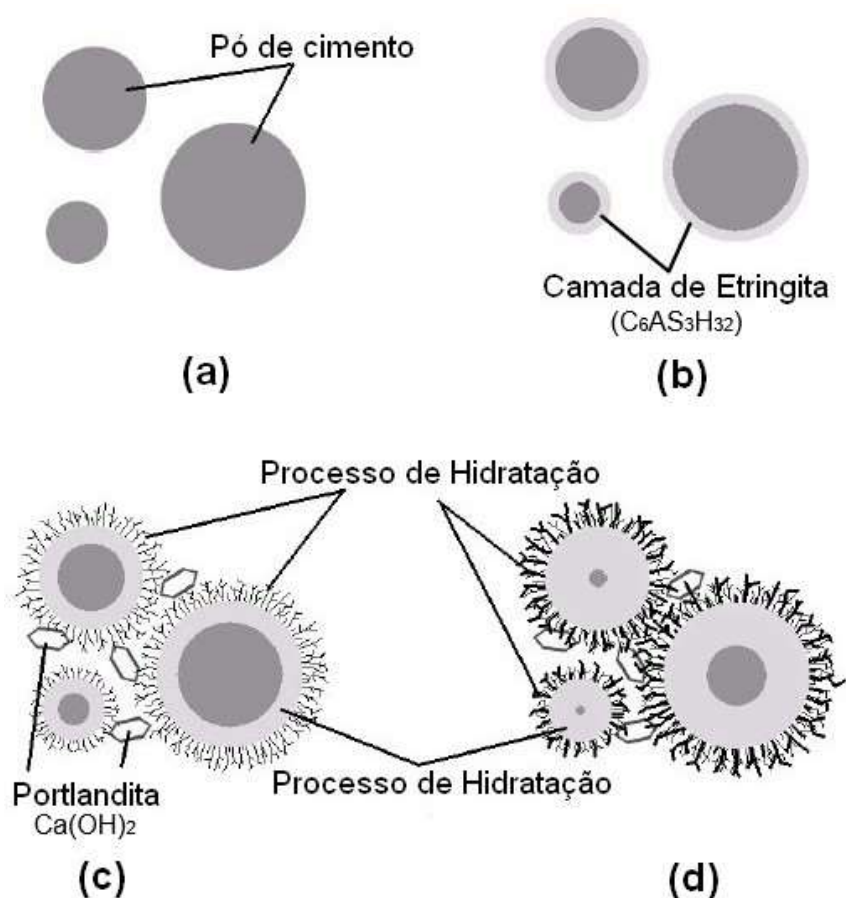


Figura 2 - Processo de hidratação do cimento Portland (Adaptado de ROMANI, 2015).

Segundo Romani (2015), essas reações, ocorrem devido aos diferentes estágios de hidratação do cimento:

- Pó de cimento antes da adição de água;
- Após a adição da água, uma camada fina de Etringita é formada na superfície da partícula de cimento, atrasando a hidratação dos aluminatos;
- Este atraso pode durar algumas horas, mas após a permeação da película pela água, ocorre a formação do C-S-H e da Portlandita;
- A velocidade do processo de hidratação é decrescente porque o gel C-S-H dificulta a difusão da água em direção ao núcleo da partícula do pó de cimento, que pode permanecer não hidratado por anos.

2.1.1. Propriedades mecânicas de pastas e argamassas

As propriedades mecânicas em materiais cimentícios estão bastante correlacionadas com a microestrutura porosa na formação de uma zona de transição interfacial (ZTI) entre a pasta e os agregados. A pasta de cimento, como material poroso, tem propriedades permeáveis ao ar e à água, isso tem não apenas grande influência nas resistências mecânicas, como também na durabilidade do material. A reação de hidratação com maior teor de água determina a formação de mais poros na pasta de cimento, o que leva à redução da resistência mecânica e da resistência à deterioração (água, íons de cloro, dióxido de carbono, etc.). Os poros são os responsáveis por essa conectividade, que são geradas durante o processo de hidratação e fortemente influenciados pela quantidade de água adicionada à mistura. Algumas pesquisas (HOSHINO, 1988; KIM et al., 2014) sobre os efeitos da relação água-cimento (a/c) na durabilidade e na porosidade do cimento, demonstram que a durabilidade, em termos de difusão de cloro, permeabilidade ao ar, saturação e difusão de umidade, diminui para a/c elevadas. Existe também uma relação inversa entre a porosidade e a resistência mecânica.

A Figura 3 apresenta o efeito do aumento da razão a/c sobre a resistência à compressão do concreto para diferentes idades de cura em função da relação a/c , onde se evidencia que quanto maior a relação a/c , menor a resistência à compressão.

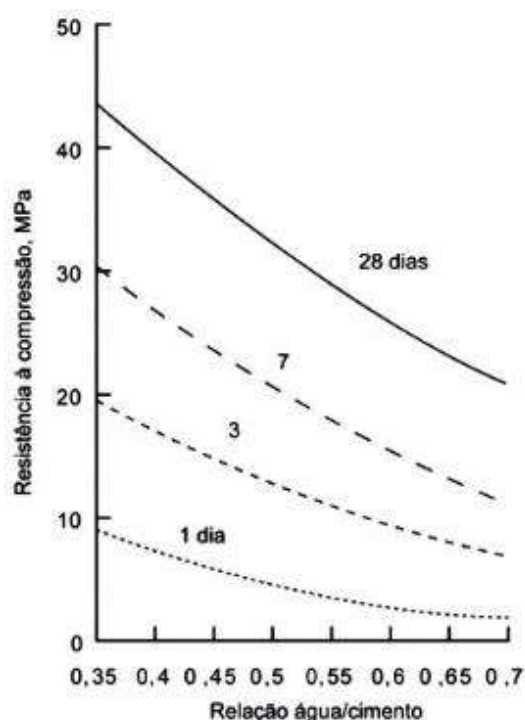


Figura 3 – Efeito relação água-cimento e do grau de hidratação do cimento na resistência à compressão do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 2008)

Segundo o modelo de Feldman e Sereda (1968), Figura 4, a estrutura C-S-H, apresenta vários tipos de poros, vazios e água presentes na pasta de cimento hidratado, sendo eles:

- água adsorvida na superfície sólida do produto hidratado: a perda de água adsorvida é responsável pelo encolhimento da pasta de cimento hidratado (MEHTA e MONTEIRO, 2008);
- capilares vazios: representam o espaço não preenchido pelo componente sólido do cimento hidratado. Em uma pasta onde o grau de hidratação é elevado, os vazios capilares podem ter um diâmetro entre 10 e 50 nm, mas caso a relação água-cimento seja elevada, estes podem atingir de 3-5 μm . Este é um fator importante, pois poros capilares maiores que 50 nm são mais influentes na determinação da resistência e durabilidade da estrutura, enquanto que poros menores que 50 nm desempenham papel importante na retração e deformação (ROMANI, 2015);

- espaço intersticial no C-S-H: vazios entre as diferentes lamelas do gel de hidratação. Estes espaços intersticiais ou poros de gel são muito menores que poros capilares (diâmetro nominal de 2 ou 3 nm), a água absorvida nesses poros (água entre camadas) é mantida por ligação de hidrogênio e a quantidade de água reversível indica diretamente a porosidade do gel. Sua ocupação é cerca de 28% do volume total, sendo o material restante após a secagem de modo padronizado considerado como sólido. Seu volume total aumenta conforme aumenta a evolução da hidratação (NEVILLE, 2016);
- poros devido à incorporação de ar: tem dimensões de alguns milímetros devido à compactação insuficiente ou adicionado intencionalmente com alguns aditivos. Pode afetar negativamente a resistência devido às suas dimensões (ROMANI, 2015).

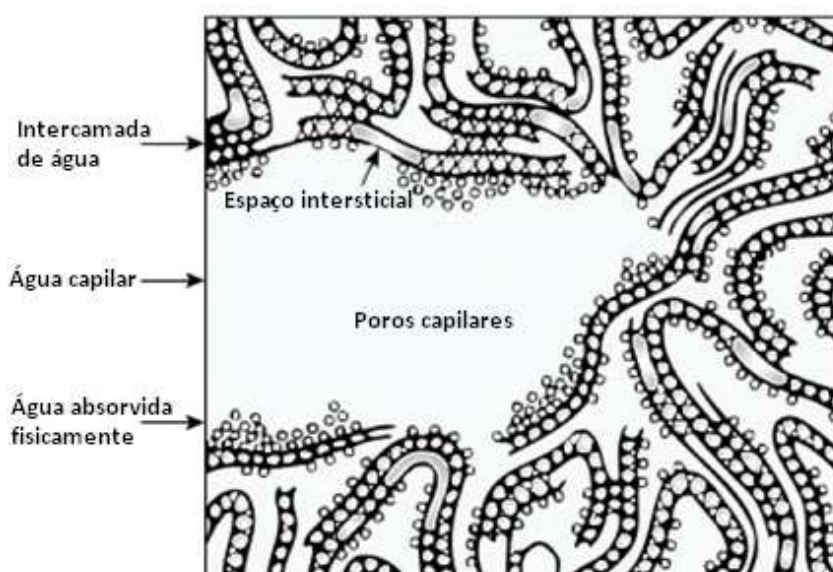


Figura 4 - Modelo da microestrutura C-S-H, segundo Feldman e Sereda (1968).

2.1.2. Microestrutura da pasta de cimento e da zona de transição

No estudo da microestrutura da pasta de cimento a quantidade de água e a idade, são os dois fatores mais importantes, pois a pasta de cimento tem variação na relação a/c utilizada e sua importância pode ser estabelecida tanto em termos de

microestrutura, quanto as propriedades (resistência mecânica, permeabilidade e durabilidade) (ISAIA, 2005). Em relação à idade, a microestrutura se desenvolve mais rápido inicialmente, nas primeiras semanas, e depois passa a ser mais lenta, podendo durar meses ou anos, gerando microestruturas com diferentes estágios (NEVILLE, 2016). Este processo de formação de microestruturas depende também da influência da natureza mineralógica dos constituintes hidratados dos cimentos e dos materiais englobados, sobre as ligações que se estabelecem entre eles ao longo da pega e do endurecimento da pasta (ISAIA, 2005). Os agregados por exemplo, não são inertes, pois eles reagem com os produtos de hidratação na ZTI, que tem sua origem no chamado “efeito de parede” de acondicionamento de grãos de cimento contra a superfície relativamente plana dos agregados, como esquematizado na Figura 4. As partículas de cimento suspensas na água não podem empacotar com eficiência quando estão próximas a uma grande partícula de agregado sólido. Isso resulta em uma região estreita de espessura de $40 \pm 50 \mu\text{m}$ em torno das partículas de agregado com menos partículas de cimento e mais água (ROMANI, 2015). Essa maior quantidade de água resulta em um material mais poroso do que a pasta (Figura 5).

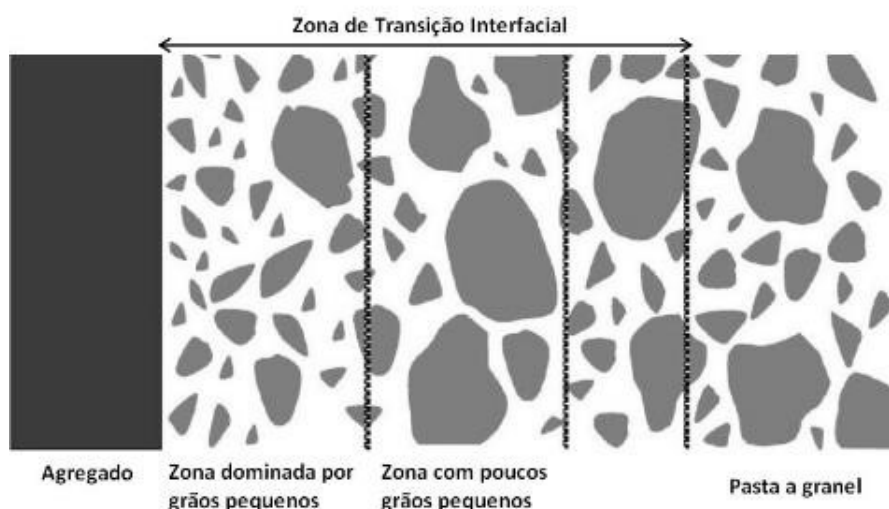


Figura 5 – Esquema representativo da classificação dos grãos de cimento na zona de transição interfacial (SCRIVENER et al., 2004).

ZTI é uma estrutura complexa, caracterizada por cristais grandes e planos de Portlandita (Ca(OH)_2), perpendiculares à superfície dos grãos de agregados, que favorecem a nucleação e propagação de microfissuras sob cargas dentro desta camada (SCRIVENER et al., 2004). Pode-se dizer que a adesão entre o agregado e a pasta de cimento dentro da ZTI é um dos fatores que regem a resistência final do concreto.

Acredita-se que as forças de adesão dos grãos (agregados graúdos) à pasta de cimento tenha uma natureza dupla, com forças físicas, cuja magnitude depende da topografia e forma dos grãos agregados, e outra, devido a ligações químicas criadas na interface da pasta de cimento com o agregado. Sendo que esse último ocorre quando o agregado é quimicamente ativo em relação à pasta de cimento, o que significa que a composição e a estrutura da zona de transição podem ser intencionalmente modificadas para aumentar a força da interface entre pasta de cimento-agregado.

Estudos foram realizados, incluindo o pré-condicionamento de grãos agregados pelo revestimento, aumento da rugosidade dos grãos ou da densidade da pasta de cimento (XUEQAN 1987 apud ROMANI, 2015). As melhorias nas propriedades da zona de transição pode ser obtida também pela adição de uma proporção de partículas finas, como sílica ativa (partículas de sílica amorfa variando seu tamanho em até 100 nm), que podem se acumular mais perto da superfície do agregado aumento a adesão e preenchimento dos microporos presentes na pasta de cimento, melhorando neste caso a qualidade do concreto, bem como também as propriedades mecânicas da pasta de cimento dentro da ZTI.

2.2. CONSTRUÇÃO CIVIL E OS NANOMATERIAIS

A utilização de nanomateriais tem sido alvo de pesquisas nas áreas de ciência e tecnologia, porque possibilita o desenvolvimento de novos produtos em escala nanométrica, como materiais e elementos de construção civil.

De um modo simples pode-se dizer que os nanomateriais são formados por componentes de dimensão inferior a 100 nm, em pelo menos uma dimensão. Os nanomateriais podem ser classificados, dependendo do seu arranjo, em diferentes direções espaciais: partículas de dimensão zero (0D), fibras de uma dimensão (1D) ou folhas bidimensionais (2D). No caso de produtos derivados do carbono, citam-se os fulerenos e as nanopartículas encapsuladas em carbono, na categoria (0D); categoria (1D), os nanotubos de carbono e as nanofibras de carbono e; o grafeno na categoria (2D) (MOSTOFIZADEH et al., 2011).

De acordo com Zhu et al. (2004), em particular no setor de construção civil, tanto as nanopartículas quanto os nanotubos e as nanofibras de carbono potencializam o desenvolvimento de materiais estruturais, mais resistentes e com maior durabilidade. Chuah et al. (2014), apontam o óxido de grafeno como uma nova geração do nanoreforço de materiais cimentícios.

2.2.1. Obtenção de grafeno a partir do grafite

Devido às suas propriedades excepcionais, as nanoestruturas de carbono têm sido bastante difundidas na área de pesquisa de ciências e nanotecnologia, graças à versatilidade do elemento carbono, que é considerado como a unidade estrutural básica da química orgânica. De acordo com as condições de formação, o carbono pode apresentar diversas estruturas cristalinas e/ou arranjos geométricos: fulerenos,

nanotubos de carbono, diamante, grafite e grafeno (YUAN et al., 2014; NARKSITIPAN e THONGTEM, 2014).

No grafite cada átomo hibridizado em sp^2 forma ligações σ com três átomos de carbono adjacentes, resultando na formação de camadas planares distribuídas numa rede hexagonal, sendo que cada átomo desta rede oferece um elétron em um orbital perpendicular ao plano da camada estrutural, e os elétrons formam ligações π deslocalizadas. As camadas estruturais adjacentes estão ligadas por forças de Van der Waals (SENGUPTA et al., 2011; SUN et al., 2011).

Novoselov et al. (2004) obteve em laboratório por exfoliação micro mecânica do grafite, o grafeno, uma monocamada plana de átomos de carbono ligados entre si, com hibridização em sp^2 , formando um rede bidimensional (2D), que lembra uma estrutura de favo de mel, com propriedades únicas: alta resistência à fratura, alto módulo de Young e alta condutividades térmica, cerca de $5 \times 10^3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, (DING et al., 2012). O grafeno é a base para outros nanomateriais baseados em carbono: embrulhados na forma de fulerenos, enrolados em nanotubos ou empilhados (Figura 6), constituindo o grafite (MEYER et al., 2007; SHIH et al., 2012).

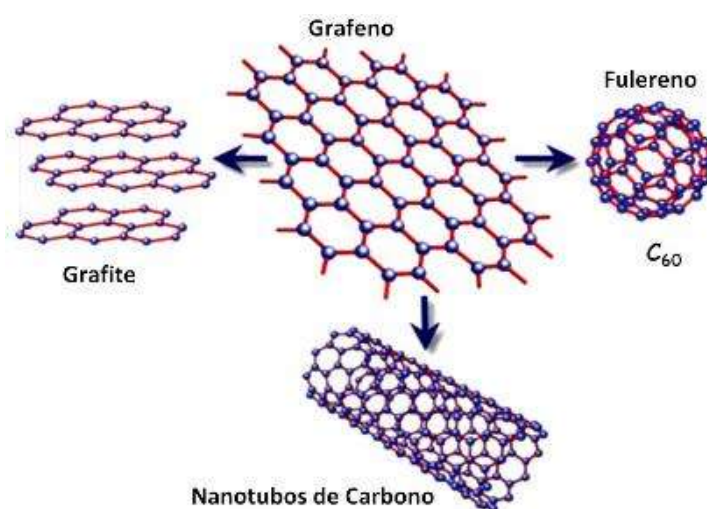


Figura 6 - Estrutura do grafeno como base de construção para outras estruturas como o grafite, os fulerenos e os nanotubos de carbono (DINADAYALANE et al., 2012).

O grafeno tem propriedades marcantes, tais como: alta condutividade térmica, elevado desempenho mecânico e elevada condutividade elétrica. Existem vários métodos para obter grafeno como: deposição por vapor químico, crescimento epitaxial, exfoliação micromecânica do grafite, entre outros. O método mais eficiente para produção em grande escala é a modificação química do grafite, que consiste em reagir o grafite com agentes oxidantes fortes e esfoliação por meio de ultrassom, formando o óxido de grafeno (OG) e, em seguida, reduzindo o óxido de grafeno por redução química ou térmica, obtendo-se o óxido de grafeno reduzido (OGR), (DING et al., 2012).

2.2.2. Óxido de grafeno

Para oxidação da grafite várias condições e reagentes são estudados, dentre eles: à base de clorato, método desenvolvido por Brodie, Staudenmaier e Hofmann ou o método à base de permanganato, estudado por Hummers e Offeman (WONG et al., 2014).

Óxido de grafeno é quimicamente semelhante ao grafite oxidado, consiste em estruturas gráficas constituídas de uma camada de grafeno funcionalizada, com maior espaçamento interlamelar e que propicia a exfoliação completa do material. Na etapa de oxidação há a inserção de diversos grupos funcionais, como carbonilas, carboxílicos, hidroxilas e grupos epóxi, quase sempre acompanha a mudança de hibridização de átomo de carbonos para sp^3 na estrutura interna do grafeno (HORSZCZARUK et al., 2015). Estes grupos intercalados são responsáveis pela quebra das ligações de Van der Waals e o efeito mais visível da oxidação é a mudança de cor cinza para marrom (SHAH et al., 2015; GAO, 2015). O óxido de grafeno é uma

forma de grafeno com oxigênio contido em seus grupos funcionais na sua superfície (Figura 7).

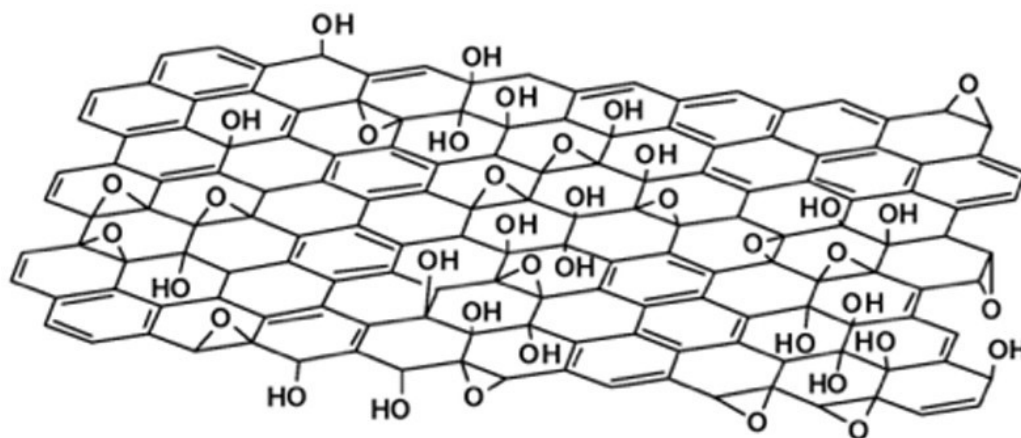


Figura 7 – Estrutura do óxido de grafeno, representação de prováveis grupos funcionais (DREYER, 2010).

Sua preparação geralmente é realizada pela oxidação de flocos de grafite, dando ao OG características de hidrofiliabilidade, dispersibilidade e compatibilidade com diversas matrizes poliméricas (EDWARDS e COLEMAN, 2013; NANDA et al., 2015), caracterizadas por terem elevadas superfícies específicas, por serem intensamente hidrofílicas e em mostrar elevada resistência e flexibilidade (LV et al., 2014 e MOHAMMED et al., 2015).

É importante salientar que a quantidade, tipo e localização dos grupos funcionais podem variar de acordo com as condições de obtenção, pois as propriedades do OG estão associadas com a natureza dos grupos funcionais e a morfologia do óxido obtido. Estas características dependem do grafite de partida e das condições de reação como: o tempo de oxidação, a temperatura e os agentes oxidantes, o que apresenta forte influência sobre a reatividade destes materiais (SHAMAILA et al., 2016).

2.2.3. Óxido de grafeno reduzido

Para obtenção do óxido de grafeno reduzido geralmente utiliza-se rotas de: redução térmica e redução química. Na redução química são empregados agentes redutores, tais como hidrazina, boro-hidreto de sódio, composto contendo enxofre, ácido ascórbico. Pode-se obter também por aquecimento rápido, cujo método consiste em que a amostra seca é colocada dentro de um tubo de quartzo e submetida a um súbito aumento de temperatura. Esse aquecimento rápido libera moléculas de CO, CO₂ e água, aumentando a pressão interna, forçando a separação das folhas. Os grupos funcionais presentes na superfície do OG começam a se decompor em cerca de 200 °C (POTTS et al., 2011; SANTOSH e BHANUREKA, 2015).

Estes dois métodos (químico e térmico) resultam em OGR semelhantes em termos de propriedades estruturais e eletrônicas, no entanto, na via de reação térmica não há necessidade de etapas de purificação, além da temperatura agir somente como agente redutor, o que torna o método mais barato e rápido. Embora apresente defeitos, o OGR, tem estreita semelhança com o grafeno puro e é altamente adequado para aplicações que requerem uma grande quantidade de nanomaterial (CHUA e PUMERA, 2014).

A quantidade percentual de oxigênio que permanece no OGR, segundo Bagri et al. (2010), depende da concentração inicial de oxigênio do OG, a proporção de grupos hidroxila/epóxi e a temperatura de redução. A Figura 8 apresenta a rota de obtenção de OGR partindo do grafite, pelo método de oxidação, seguido de redução.



Figura 8 – Obtenção do OGR a partir do grafite (CHUA e PUMERA, 2014).

Para eliminação total ou parcial dos grupos funcionais oxigenados, a redução térmica apresenta vantagens em relação à química, isso porque é mais rápido, devido a realizar simultaneamente a redução e esfoliação do OG, além disso, não necessita de solventes, algo vantajoso para aplicações que requerem material seco. Outra vantagem, é a possibilidade de manter uma pequena fração dos grupos funcionais (Figura 9), inseridos no processo de oxidação, após o processo de redução térmica, facilitando a interação (BOTAS et al., 2013).

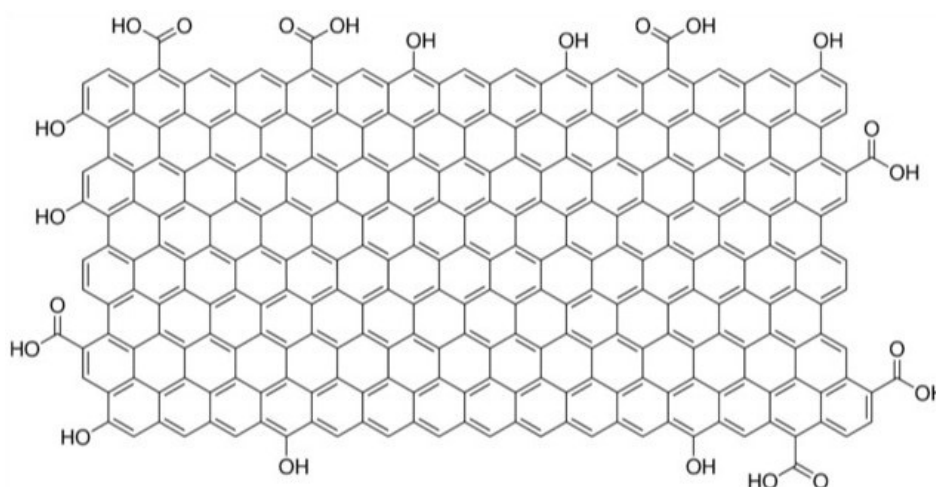


Figura 9 – Estrutura química do OGR composta por alguns grupos funcionais de ácidos carboxílicos (carbonila + hidroxila) e álcool.

2.2.4. Óxido de grafeno e materiais cimentícios com óxido de grafeno

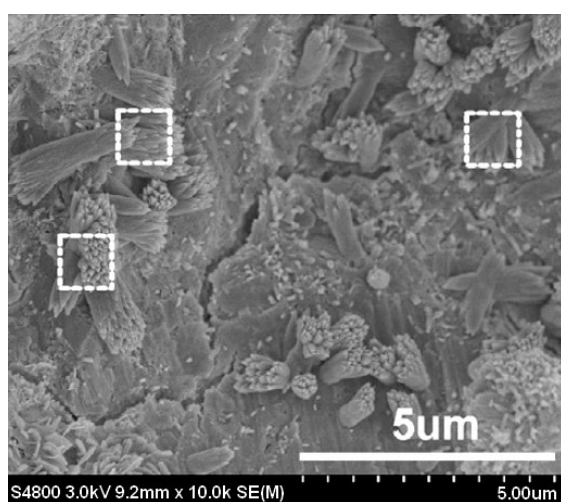
Embora apresentem boa resistência à compressão, produtos à base de cimento, são geralmente frágeis e com baixa resistência à tração. Pesquisas visam o aumento da resistência desses produtos por adição de materiais de reforço (aço, fibras, nanomaterias, etc.). Mas a adição de alguns materiais de reforço não contribuem significativamente para o aumento da resistência de materiais cimentícios. Isso ocorre devido a dois fatores: mau adensamento ao material cimentício, pois afeta o volume de vazios e elevada relação a/c que prejudica a porosidade da pasta após seu endurecimento (NEVILLE, 2016).

Muitos estudos têm sugerido que materiais cimentícios com adição de grafeno, óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido, são capazes de interagir e/ou misturar com facilidade com produtos de hidratação do cimento e atuarem no controle da sua forma cristalina, de modo a aumentar as resistências e durabilidade de produtos cimentícios endurecidos. Os estudos foram focados nas propriedades microestruturais, mecânicas (resistência à tração, flexão e compressão) e processo de hidratação do material.

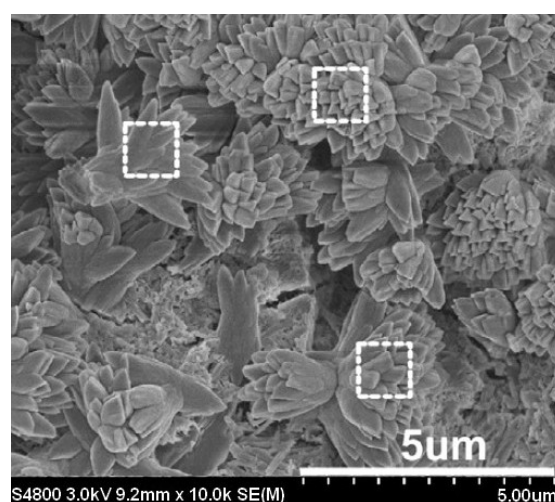
2.3. BASE DE ESTUDOS COM ÓXIDOS DE GRAFENO

Na última década muito tem-se estudado sobre a influência da adição de óxido de grafeno (OG) em materiais cimentícios. Este tópico aborda um breve resumo de algumas pesquisas, para ressaltar a importância desse nanomaterial na construção civil.

Lv et al. (2013) desenvolveram um estudo com argamassa cimentícia (cimento Portland ordinário tipo 42.5R¹, areia e água), com adição de superplastificante de policarboxilato (conteúdo sólido de 20%) com diversos teores de óxido de grafeno, obtido pelo método de oxidação e tratamento ultra-sônico do grafite. Realizaram testes de resistências à tração, compressão e flexão em materiais cimentícios com dosagens de OG de 0,01%, 0,02%, 0,03%, 0,04% e 0,05% (em relação ao peso de cimento) e teor de oxigênio de 29,8%. Observou-se que as resistências à tração, flexão e a compressão aos 28 dias tiveram um aumento de 78,6%, 60,7% e 38,9%, respectivamente, com aumento da dosagem de OG até 0,03%, mas que os valores das propriedades mecânicas são reduzidas com o aumento do teor de OG. Além disso, observou uma mudança da microestrutura do material cimentício. Quando o teor de OG aumenta de 0,01% para 0,03%, aumenta a formação de cristais de hidratação com morfologia semelhante a flores e se tornam mais entrelaçados (Figura 10 (a) a 10 (c)).

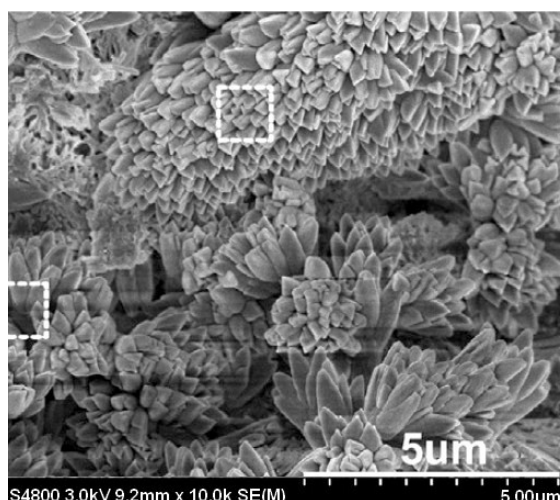


a)



b)

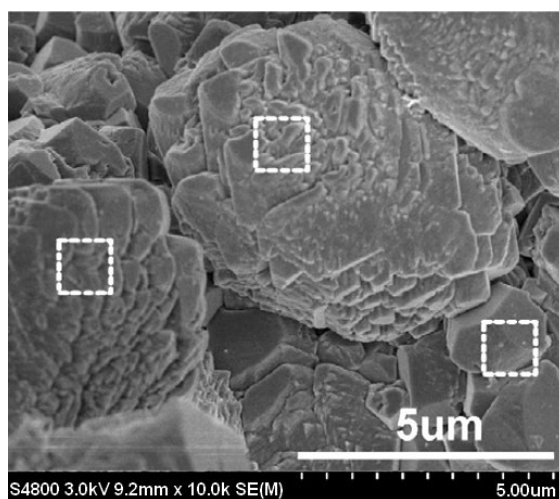
¹ Cimento Portland de alta resistência inicial, composto de 95% a 100% de clínquer Portland e 0% a 5% de outros constituintes, aos 28 dias de cura atinge uma resistência à compressão de $\geq 42,5$ MPa e $\leq 62,5$ MPa.



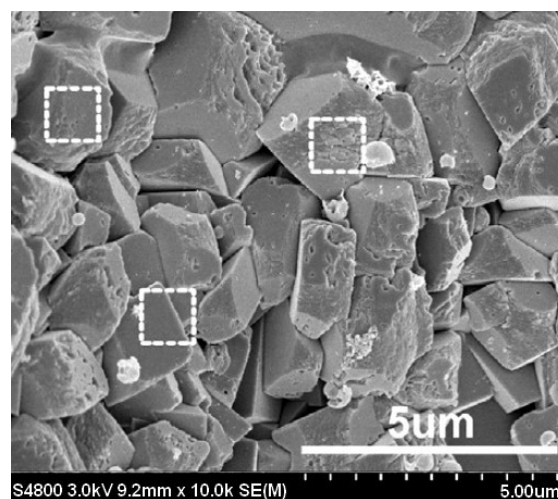
c)

Figura 10 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários aos 28 dias de cura, em argamassa cimentícia com adição de OG: a) cristais de hidratação com dosagem de 0,01% de OG, b) cristais de hidratação com adição de OG de 0,02%, b) cristais de hidratação com adição de OG de 0,03% (Adaptado de LV et al., 2013).

As Figuras 11 (a) e 11 (b), apresentam como os cristais de hidratação se modificam quando as dosagens são 0,04% e 0,05% de OG, neste caso os cristais de hidratação são semelhantes a poliedros que formam uma estrutura compacta.



a)



b)

Figura 11 – Micrografia de argamassa cimentícia com adição de OG aos 28 dias de cura: a) cristais de hidratação com dosagem de 0,04% de OG, b) cristais de hidratação com adição de OG de 0,05% (Adaptado de LV et al., 2013).

O tempo de hidratação também foi pesquisado porque é um fator importante na formação dos cristais, que são responsáveis pelo aumento e/ou redução das

resistências. Aos 28 dias foram observados cristais na forma de flor e aos 60 e 90 dias os cristais de hidratação se mostram mais densos, com tendência a formar aglomerados.

Lv et al. (2014) realizaram outro estudo com pasta de cimento preparada com cimento Portland ordinário tipo 42.5R, água, superplastificante de policarboxilato e óxido de grafeno (OG), mas desta vez, o objetivo foi analisar a influência da quantidade e dimensões de óxido de grafeno, na formação de cristais de hidratação e resistência mecânica. Segundo os autores, dimensões reduzidas, doses baixas de 0,01% até 0,06% OG (em relação ao peso de cimento) e controle do teor de oxigênio (33,5%), tem efeito significativo na forma dos cristais de hidratação do cimento. O estudo teve como base, nanopartículas de OG com diversas dimensões e quantidades com tempo de cura de 28 dias. Observaram que nanopartículas de OG com espessura média de 27,6 nm, tamanho médio de 430 nm, aumentam a resistência à flexão com 0,04% de OG em 30,8% e 27,5% a resistência à compressão com 0,05% de OG, as micrografias são mostradas nas Figuras 12 (a) e 12 (b).

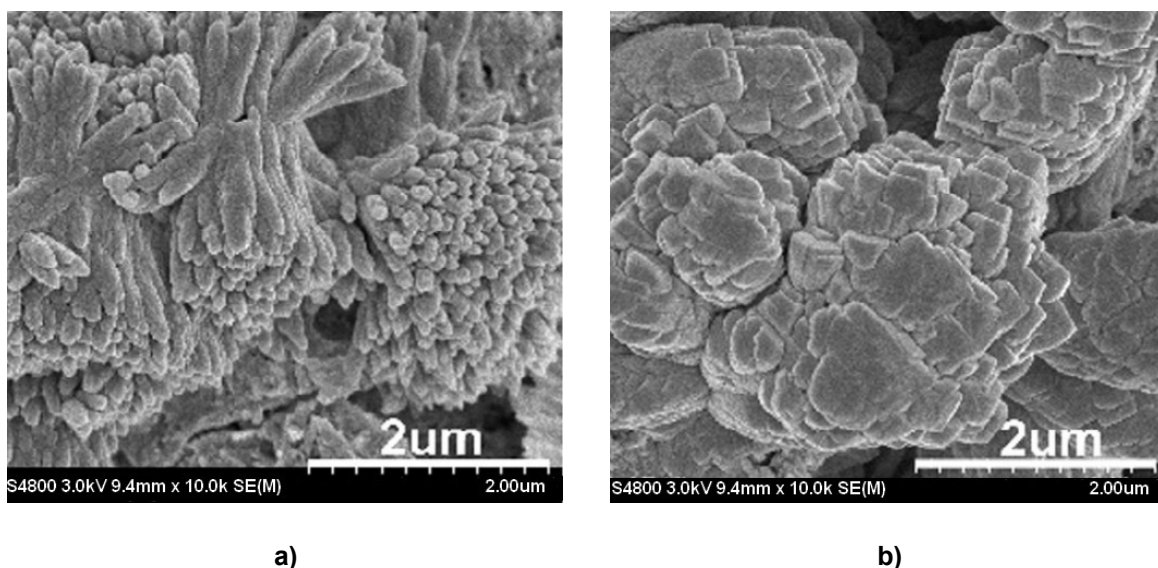


Figura 12 – Micrografia da pasta de cimento com adição de OG aos 28 dias, relação a/c de 0,3 nanopartículas de OG com espessura média de 27,6 nm, tamanho médio de 430 nm e teor de oxigênio de 33,5% e adição de superplastificante de 0,2% em relação ao peso de cimento: a) cristais de hidratação com adição de OG de 0,04%, b) cristais de hidratação com adição de OG de 0,05% (Adaptado de LV et al., 2014).

A Figura 13 mostra a microestrutura da espessura média é de 3,1 nm e tamanho médio de 72 nm, nos quais os valores passam para 52,4% na resistência à flexão e 37,5% na resistência a compressão, sendo que estes valores são atingidos apenas com 0,03% e 0,04% de OG, respectivamente.

Os resultados sugerem que quanto menor as nanopartículas de OG, melhor a dispersão, maior a formação e controle de cristais de hidratação compactos e regulares, além de fortalecer a pasta de cimento, com a diminuição da porosidade e diâmetro dos poros, devido à formação de estruturas densas e reticuladas.

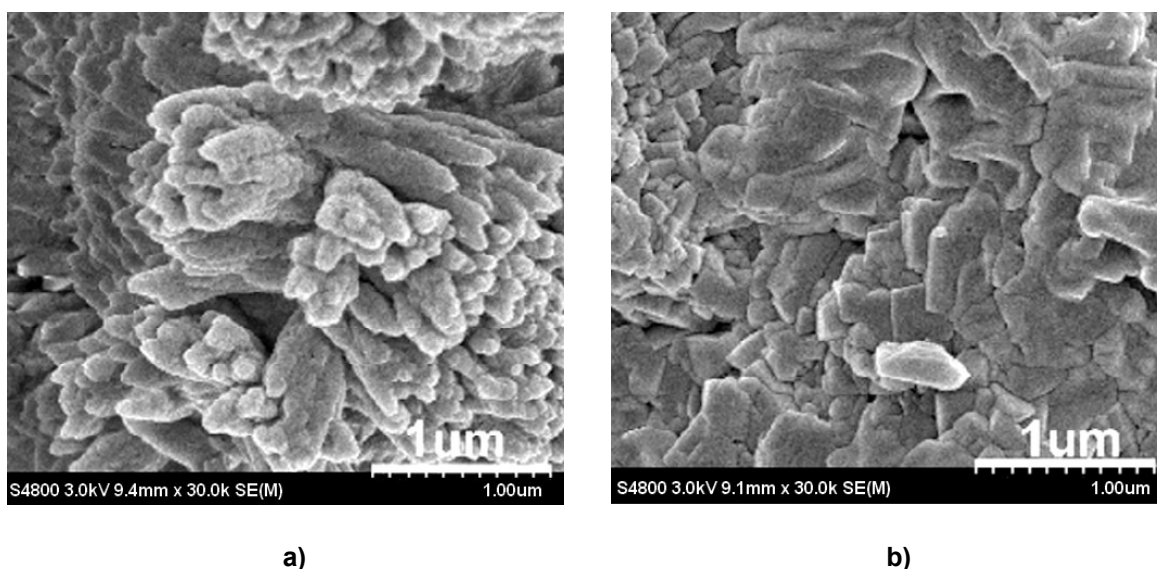


Figura 13 - Micrografia da pasta de cimento com adição de OG aos 28 dias, relação a/c de 0,3 nanopartículas de OG com espessura média de 3,1 nm, tamanho médio de 72 nm e adição de superplastificante de 0,2% em relação ao peso de cimento: a) cristais de hidratação com adição de OG de 0,03%, b) cristais de hidratação com adição de OG de 0,04% (Adaptado de LV et al., 2014).

Shang et al. (2015) estudaram pasta de cimento composta por cimento Portland ordinário tipo 42.5R, água, com dosagens adicionais para estudo de sílica ativa (SA), OG e óxido de grafeno com sílica ativa encapsulada (OGSE). Utilizaram OG com espessura média de 1 nm, com dosagens de 0,02% até 0,08% (em relação ao peso de cimento), em amostras de dimensões 2 cm x 2 cm x 2 cm. Com 8% de OGSE (em relação ao peso de cimento), a tensão de escoamento da pasta cimentícia foi de

39,6% menor com relação a pasta de cimento com SA, e a viscosidade plástica foi reduzida em 18,2%. O OG leva à redução da fluidez e aumento da viscosidade e tensão de escoamento das pastas de cimento. No ensaio de resistência à compressão com 0,04% de OG o aumento foi de 15,1%. As pastas com OGSE tem maiores resistências à compressão do que as pastas somente com SA e OG, devido ao efeito sinérgico de SA e OG sobre as propriedades mecânicas e atividade de superfície de OG.

Fang et al. (2017) abordaram o uso de areia reciclada obtida de resíduos mistos de demolição para confecção de argamassa com OG, a fim de avaliar a resistência mecânica, trabalhabilidade e propriedades da argamassa reciclada. Vale ressaltar que a argamassa elaborada a partir de agregados reciclados tem resistência mecânica reduzida, maior porosidade, menor durabilidade e capacidade de amortecimento. A argamassa foi preparada com cimento Portland ordinário tipo 42.5R, areia reciclada, superplastificante de éter policarboxilato, água e OG com dosagens de 0,05%, 0,1% e 0,2% em relação ao peso de cimento, respectivamente. Os autores verificaram que quanto menor a quantidade de OG, melhor a trabalhabilidade da argamassa reciclada. Com relação às resistências mecânicas das argamassas: compressão e flexão, os valores aumentaram significativamente com 0,2% de OG aos 14 e 28 dias de cura. No caso da resistência à flexão o incremento foi em torno de 22,0% e 41,3%, enquanto a resistência à compressão houve um incremento de 16,4% e 16,2%, respectivamente. Eles notaram também que o material em escala nanométrica reduz os poros da matriz cimentícia, gerando um material mais denso.

Zhou et al. (2017) utilizaram o OG como um surfactante para nanotubos de carbono (NTC) em argamassa cimentícia, devido a força de Van der Waals. Foram utilizados cimento Portland ordinário tipo 42.5R, 0,5% de superplastificante de

polycarboxilato, e dosagens de OG de 0 a 0,04%, ambos em relação ao peso do cimento e NTC de 0 a 0,08%, também em relação ao peso do cimento. Os autores concluíram que os melhores resultados foram com dosagens baixas tanto de OG quanto de NTC, 0,02% e 0,04%, respectivamente. Sendo um aumento na resistência à flexão em 16,7% aos 28 dias e na resistência à compressão com e sem superplastificante aos 28 dias, de 23,8% e 9,1%, respectivamente.

Lu e Ouyang (2017) propuseram a adição do OG em argamassa e concreto de ultra-alta resistência. Utilizaram na composição da argamassa de cimento Portland ordinário II tipo 42.5R, sílica ativa e escória de alto forno granulada, no concreto utilizaram os mesmos materiais mas com adição de granito esmagado, com diâmetro equivalente máximo de 20 mm, areia natural de rio com tamanho médio de 2,79 mm e polycarboxilato. O OG foi obtido pelo método modificado de Hummers, com tamanho médio de 100-1000 nm e espessura ~0,7 nm e teor de oxigênio de 35,9%. Os teores utilizados na argamassa foram de 0,05% e 0,25% (em relação ao peso do cimento), sendo que os melhores valores foram com 0,05% nas resistências à compressão e à flexão, aos 3 dias com aumento de 15,5% e 21,1%, respectivamente. Com relação aos valores de resistências à compressão e à flexão aos 28 dias os aumentos foram de 10,4% e 12,6%. Referente ao concreto de ultra-alta resistência os melhores valores foram com teores de OG de 0,01% e 0,03%, aos 7 dias de cura o aumento do valor de resistência à compressão foi de 3,7% e 4,6% e de flexão 11,9% e 7,0%, respectivamente. Aos 28 dias os valores referentes à resistência à compressão com teores de OG de 0,01% e 0,03% aumentaram 7,8% (126,5 MPa) e 4,6% (122,7 MPa), respectivamente. Com relação ao concreto o melhor teor de OG foi de 0,01%.

Gholampour et al. (2017) produziram o OG pelo método modificado de Hummers, a partir do grafite. Para obtenção do OGR, realizaram testes para definir o

melhor tempo de redução, melhor porcentagem de hidrazina em peso na solução de OG e qual a melhor dosagem de OG 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,1; 0,3 e 0,5% (em relação ao peso de cimento), para ensaios de resistências à compressão e à tração em argamassa composta por cimento Portland ordinário, areia e superplastificante à base de polímero de éter policarboxílico. Definiram que as dosagens ideais eram: OGR 0,1% com 0,2% de hidrazina com tempo de 15 min, tamanho médio das folhas de OG utilizado foi 1 μ m, no caso do OG, o teor também utilizado na composição da argamassa foi de 0,1% de OG. Os resultados mostraram que a argamassa composta com OGR promoveram aumento de 45,0% e 83,7%, nos valores de resistências à tração e à compressão, aos 28 dias, respectivamente. Na argamassa composta com 0,1% de OG, os valores de resistências à tração e à compressão foram de 37,5% e 77,7%, respectivamente, aos 28 dias. Concluíram, portanto, que o OGR, em condições ótimas de redução e tempo, reduzem microtrincas e aumentam o grau de hidratação da argamassa, além de melhorar a acessibilidades da água aos grupos funcionais de oxigênio do OG e ao componente C-S-H do cimento, indicando a importância de estabelecer um nível adequado da funcionalidade de oxigênio do OG.

Este estudo propõe a adição de dosagens de OGR 0,03%, 0,05%, 0,07% e 0,09% (em relação ao peso de cimento), pelo método modificado de Hummers, segundo o trabalho de Abdolhosseinzadeh et al., (2015), sem o uso de hidrazina (N_2H_4) para sintetizar o OGR, pois trata-se de um material controlado pelas forças armadas, devido à sua toxicidade, uso como propelente de foguetes e fabricação de explosivos. Além disso, pretende-se obter uma argamassa simples, utilizadas em obras, custo baixo, sem adição de superplastificantes, mas com resistências mecânicas maiores do que argamassas convencionais e baixa absorção de água. A escolha das dosagens foi baseada em estudos com o OG (LV et al., 2013; LV et al.,

2014; MOHAMMED et al., 2015; PAN et al., 2015; FANG et al., 2017; LU e OUYANG, 2017), nos quais essas dosagens foram ideais para essa finalidade. Isto porque, a literatura sobre o OGR ainda é muito escassa (MURUGAN et al., 2016; GHOLAMPOUR et al. 2017), sendo que pouquíssimos trabalhos abordam o uso OGR como aditivo em produtos cimentícios.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO PRINCIPAL

- Avaliar o efeito do OGR sobre as propriedades mecânicas, físicas e da microestrutura de argamassa no estado endurecido.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir OGR pelo método de oxidação e de esfoliação;
- Caracterizar o OGR;
- Avaliar a influência do OGR no processo de hidratação do cimento Portland por meio de análise microestrutural e de ensaios mecânicos e físicos;
- Comparar os resultados obtidos com argamassas com adição de OG existentes;
- Avaliar a resistência à compressão, à tração por compressão diametral e determinar a absorção de água por capilaridade aos 7, 28 e 91 dias de cura;
- Avaliar a influência desta adição nas propriedades da microestrutura e resistências mecânicas comparado à argamassa pura;
- Avaliar as melhores dosagens para aumento da resistência em condições experimentais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. COMPOSIÇÃO DAS ARGAMASSAS

- *Cimento*

As argamassas produzidas têm na sua constituição cimento Portland II-Z-32 (CP II-Z-32), areia, água, com e sem adição de OGR. A Tabela 2 apresenta as propriedades características do CP II-Z-32 utilizado neste trabalho, juntamente com sua composição química.

Tabela 2 - Composição e propriedades do Cimento Portland II-Z-32 (Adaptado de SILVA et al., 2017).

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO
Contéudo (massa %)	22,32	6,53	3,09	2,53	53,73
Área de superfície específica (cm ² / g) (Blaine)	3,522				

- *Areia*

Na constituição das argamassas foi utilizado agregado miúdo natural, areia grossa lavada, obtida comercialmente de um porto de areia local da cidade de Bauru – SP. A areia utilizada passou por etapas de secagem e análise granulométrica antes da incorporação nas argamassas.

- *Óxido de grafeno reduzido*

O nanomaterial adicionado às argamassas, OGR, foi obtido a partir do grafite em pó, cuja produção foi realizada no Laboratório de Síntese Orgânica e Processos (LSOP) do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da UNESP – Bauru, S.P. A síntese foi realizada segundo o trabalho de Abdolhosseinzadeh et al., (2015),

pelo do método modificado de Hummers. Houve modificações nas quantidades dos reagentes para produção em maior quantidade por síntese, visando economia e preservação das características do produto final, sem interferências em suas propriedades. A Tabela 3 apresenta os reagentes utilizados e suas respectivas características.

Tabela 3 – Reagentes utilizados na síntese de OGR e suas características

Reagente	Fórmula Química	Marca	Pureza e/ou Tamanho
Grafite em pó	C	Aldrich Chemistry	< 20 µm
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Synth	98%
Permanganato de potássio	KMnO ₄	Sigma Aldrich	≥ 99%
Hidróxido de potássio	KOH	Synth	85%
Ácido clorídrico	HCl	Synth	38%
Ácido L-ascórbico	C ₆ H ₈ O ₆	Synth	99 %

Para caracterização térmica e estrutural do OGR foram realizados: análise termogravimétrica (TG), espectroscopia Raman (FT-Raman) e difratometria de raios X (DRX).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CONSTITUINTES

4.2.1. Análise granulométrica do agregado miúdo natural

A análise granulométrica foi realizada utilizando a ABNT NBR 7214:2015 adaptada, pelo método de peneiração, com recurso de peneiras da marca Solotest

com caxilho de latão redondo e malha de aço zincado e aço inox, de acordo com a ABNT NBR NM ISO 3310-1:2010.

Primeiramente a areia foi seca em estufa à 110 °C por 24 h, logo em seguida resfriada em temperatura ambiente. O material foi separado em porções de 300 g e colocado sobre uma série de peneiras sobrepostas em um agitador eletromecânico, marca Contenco, modelo I-1016-A, 187 watts, com relógio marcador de tempo e variador de velocidade. As peneiras utilizadas foram organizadas pela abertura de malha de: 4,8 mm, 2,4 mm, 1,2 mm, 0,6 mm, 0,3 mm, 0,15 mm e fundo. O conjunto de peneiras foi submetido a agitação mecânica por vibração horizontal, por 4 min. A massa das amostras retidas nas peneiras foram pesadas e utilizadas nas seguintes proporções para cada ensaio, como apresenta a Tabela 4.

Tabela 4 – Proporção granulométrica das quantidades em peso utilizadas para moldagem dos corpos de prova em argamassa, de acordo com cada ensaio realizado

Quantidade em peso (g) de areia utilizada em cada ensaio			
Abertura de peneiras normalizadas pela ABNT	RC	RTC	AAC
-4,8 + 2,4	279	209	279
-2,4 + 1,2	140	105	140
-1,2 + 0,6	139	104	139
- 0,6 + 0,3	142	107	142
- 0,3 + 0,15	135	101	135

RC - resistência à compressão

RTC - resistência à tração por compressão diametral

AAC - absorção de água por capilaridade

Sua mistura foi realizada de acordo com a NBR 7215:1996, para moldagem dos corpos de prova em argamassa.

4.2.2. Produção do óxido de grafeno reduzido

A síntese foi baseada, segundo Abdolhosseinzadeh et al., (2015), pelo método modificado de Hummers. Inicialmente foi preparada uma mistura ácida de 300 ml de H_2SO_4 com 10 g de grafite em pó em um béquer com capacidade de 2000 ml, em seguida realizou-se um banho de gelo para arrefecer o sistema. Sob agitação constante em agitador magnético (marca IKA C-MAG HS 7, modelo: MA-1085, frequência: 50/60 Hz, 1000 watts), foram adicionados 30 g de KMnO_4 , até atingir a temperatura ambiente quando foi retirada do banho de gelo, permanecendo sob agitação por 25 min. A seguir a reação foi levada para sonicação em lavadora ultrassônica (marca Eco Sonics, modelo: Q3.8/40A, frequência ultrassônica: 40 kHz) por 5 min e depois voltou para agitação por 25 min; este processo foi repetido por 12 vezes. Este processo se repete, porque ao se considerar que a partícula de grafite é uma pilha de várias milhares de camadas individuais de grafeno, apesar de poucas camadas externas serem facilmente oxidadas durante o processo de oxidação, a oxidação completa das camadas internas leva mais tempo, por isso acredita-se que o tratamento ultrassônico do grafite durante a oxidação pode descascar as camadas oxidadas e expor as camadas internas aos oxidantes químicos (ABDOLHOSSEINZADEH et al., 2015). Embora o processo de oxidação por sonicação do grafite melhore consideravelmente a eficiência da oxidação, a sua utilização em processos típicos à base de oxidação é impraticável, uma vez que a subsequente lavagem do óxido de grafite esfoliado é praticamente impossível (ABDOLHOSSEINZADEH et al., 2015).

Novamente em banho de gelo e sob agitação, a reação foi misturada com 1200 ml de água destilada aos poucos, sendo que após a estabilização a reação foi

sonicada por 2 h. Para ajuste do pH (6,0), foram adicionados 1M KOH, em um banho de gelo sob agitação, no qual foi mantida até que se atingisse a temperatura ambiente e o KOH fosse dissolvido por completo, sempre aferindo o pH. A reação foi sonicada por mais 1 h, em seguida 120 g de ácido ascórbico foram dissolvidos em 200 ml de água destilada em agitador até que a mistura ficasse límpida. Essa mistura foi adicionada ao restante da reação primária e deixada em agitação por 1 hora. A reação foi aquecida em agitador magnético com placa aquecedora em cerâmica até que atingisse 95 °C, e mantida por 1 h sob agitação nesta temperatura. O ácido ascórbico como agente redutor potente serve a funções duplas no presente método: redução de óxido de grafite hidrofílico a OGR hidrofóbico e conversão de íons Mn (VII) residuais em íons Mn (II) solúveis. Curiosamente, o OGR resultante é facilmente filtrável mesmo por papéis de filtro de celulose, enquanto que outras técnicas de lavagem escaláveis, como decantação e lavagem, também são praticáveis devido à grande tendência do OGR de se estabelecer na solução de lavagem (ABDOLHOSSEINZADEH et al., 2015).

A solução foi resfriada até a temperatura ambiente, em seguida filtrada em filtro qualitativo de celulose (gramatura 80 g), o material retido no filtro foi lavado com água destilada, até que a água passante tivesse aparência límpida e pH entre 5,0 e 7,0. Caso contrário o material era lavado com uma solução de 1 M de HCl. O material resultante foi seco em estufa por 12 h, a 85 °C, resultando no óxido de grafeno reduzido. A Figura 14 apresenta um esquema do processo de síntese do OGR.

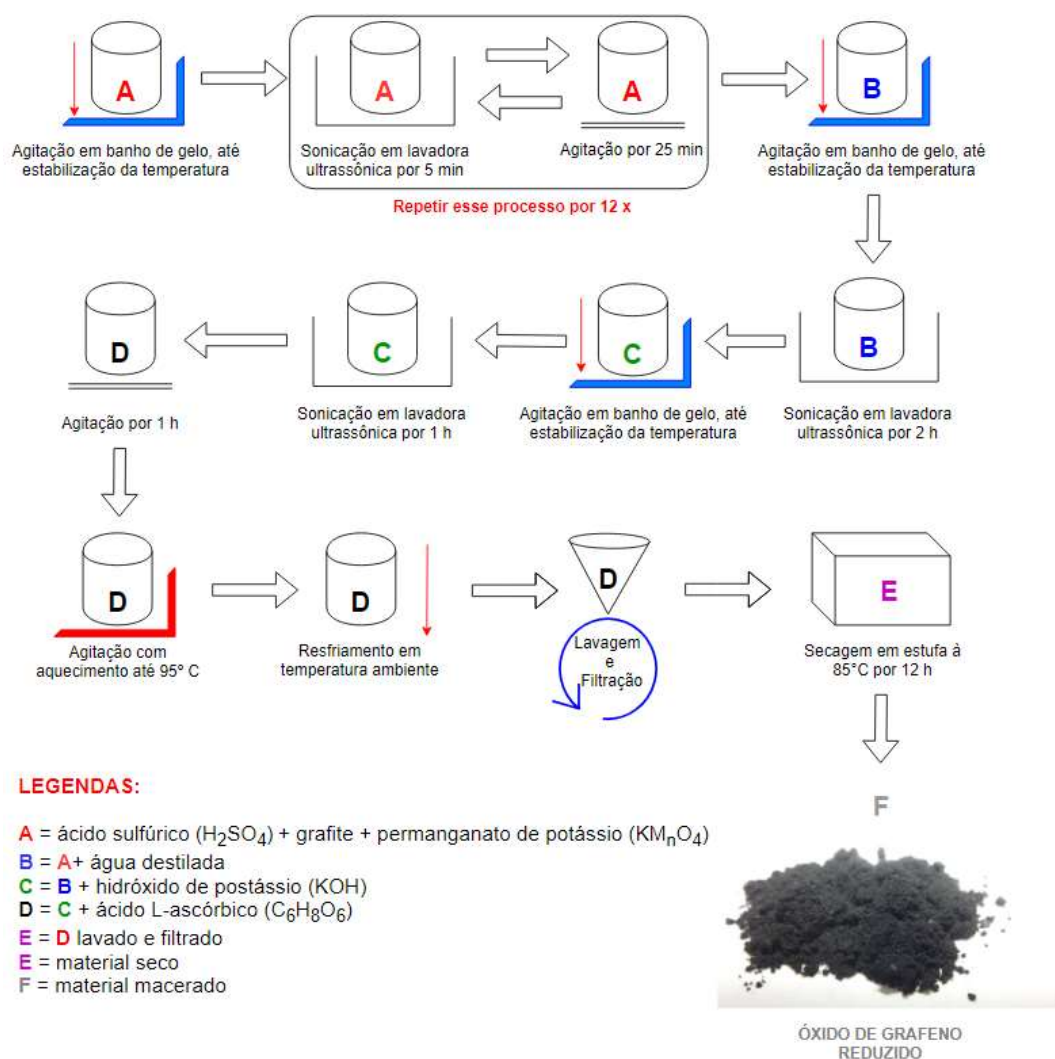


Figura 14 – Esquema da síntese de OGR.

Foram obtidos por síntese aproximadamente 10 g de OGR, rendimento de 100%. Para todas as amostras de argamassa cimentícia até os 91 dias foram utilizados um total de 6,0 g.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

4.3.1. Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica foi determinada pela análise termogravimétrica com curvas TG-DTA simultâneas para cada amostra utilizando o sistema de análise

térmica da Netzsch, modelo STA449 F3. Aproximadamente 6 mg da amostra foram pesadas e colocadas em cadinho aberto de alumina. Os ensaios foram realizados a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e vazão de 50 mL min^{-1} em atmosfera de nitrogênio (N_2). A faixa de temperatura de análise foi de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. O ensaio foi realizado no Laboratório de Análises Térmicas, UNESP – Bauru – S.P.

Nesta análise, as perda de massa são medidas em função do aumento da temperatura com taxa de aquecimento constante.

4.3.2. Difratometria de raios X (DRX)

As medidas de difratometria de raios X foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Funcionais Nanoestruturados (LDMFN) da UNESP-Bauru – S.P., em um difratômetro Rigaku, modelo MiniFlex600, com uma fonte de radiação monocromática do Cu com comprimento de onda (λ) de $0,1544\text{ nm}$, corrente de 15 mA e potencial de 40 kV . As medições de DRX foram efetuadas pelo método de pó com parâmetros de intervalo de 10° e 60° (2θ), passo de $0,02^{\circ}$ e tempo de coleta aproximadamente 8 min . Foram obtidos com a técnica os difratogramas do grafite e do OGR.

4.3.3. Espectroscopia Raman

As análises de Raman foram realizadas Laboratório I Multiusuário de Análises Químicas da UNESP – Araraquara – S.P., na temperatura ambiente em um Espectrômetro Raman – RAMII da Bruker, fonte de laser de 1064 nm com potência máxima de 1000 mW , detector de Ge com faixa de leitura de 40 a 4000 cm^{-1} .

Este tipo de análise fornece informações de nível molecular dos grupos funcionais presentes na amostra. É uma das técnicas mais utilizadas para materiais a base de carbono, pois permite observar o grau de ordem ou desordem na estrutura cristalina. Este tipo de análise não requer preparação prévia das amostras ou substratos específicos.

4.4. PREPARAÇÃO DAS ARGAMASSAS

As argamassas foram preparadas com cimento, areia e água (Departamento de água e esgoto de Bauru), com adição de óxido de grafeno reduzido (OGR). As quantidades de todos os materiais foram as mesmas para todas as argamassas variando apenas as quantidades de OGR. A Tabela 5 apresenta as quantidades de amostras produzidas para este trabalho, determinadas de acordo com a ABNT NBR para cada ensaio.

Tabela 5 – Quantidades de amostras preparadas para os ensaios realizados.

Dosagens OGR (%)	Testes aos 7 dias			Testes aos 28 dias			Testes aos 91 dias		
	RC	RTC	AAC	RC	RTC	AAC	RC	RTC	AAC
0 (controle)	4	3	3	4	3	3	4	3	3
0,03	4	3	3	4	3	3	4	3	3
0,05	4	3	3	4	3	3	4	3	3
0,07	4	3	3	4	3	3	4	3	3
0,09	4	3	3	4	3	3	4	3	3
Total de amostras por ensaio e tempo de cura	20	15	15	20	15	15	20	15	15

RC - resistência à compressão

RTC - resistência à tração por compressão diametral

AAC - absorção de água por capilaridade

As primeiras amostras foram preparadas sem nenhuma adição de OGR, sendo designado de referência (R). As amostras produzidas com adição de OGR, tiveram o

OGR disperso na água utilizada na mistura, antes da incorporação na argamassa (Figura 15).



Figura 15 – Dispersão de OGR na água da mistura das argamassas.

A formulação foi de 1:3:0,62 (cimento, areia e água), e o OGR foi adicionado nas dosagens de 0,03%, 0,05%, 0,07% e 0,09% em relação ao peso do cimento.

Para os ensaios de resistência à tração por compressão diametral e determinação da absorção de água por capilaridade, para cada dosagem foram preparadas 3 amostras, conforme indicado pela ABNT NBR 7222:2011 e ABNT NBR 9779:2012, utilizando as seguintes proporções de materiais: 279 g de cimento, 835 g de areia e 173 g de água. Para o ensaio de resistência à compressão, foram preparadas 4 amostras de cada dosagem, conforme a ABNT NBR 7215:1996, neste caso as proporções foram de: 371 g de cimento Portland, 1114 g de areia e 231 g de água. As dosagens de OGR foram calculadas em relação ao peso do cimento, sua adição ocorreu na água de adensamento das argamassas, com agitação manual.

Após a pesagem de todos os materiais secos, foi realizada a mistura mecânica em um misturador planetário de bancada. Foram adicionadas a cuba do misturador a água misturada com o OGR seguido do cimento, misturados em velocidade baixa por 30 s. Ainda com o misturador ligado em baixa velocidade por mais 30 s foi adicionada

toda a areia, em seguida aumentou-se a velocidade do misturador para alta por mais 30 s. Após este tempo, o misturador foi desligado, retirando a argamassa aderida à parede da cuba e a pá do equipamento, adicionando novamente à mistura. Com um pano úmido a cuba com a argamassa permaneceu coberta por 1 min 30 s. Após esse intervalo o misturador foi ligado em velocidade alta por mais 1 min (ABNT NBR 7215:1996).

Foram moldadas amostras cilíndricas com dimensões de 5 cm x 10 cm (diâmetro x altura), que após cura ao ar livre por 24 h, conforme indicado pela ABNT NBR 7215:1996, foram desmoldadas e colocadas em imersão em tanque com água não corrente saturada com cal por 7, 28 e 91 dias (Figura 16).



Figura 16 – Tanque com água não corrente saturada com cal, amostras em cura úmida.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS

4.5.1. Caracterização das propriedades físicas e mecânicas

4.5.1.1. Ensaio de resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado de acordo com a ABNT NBR 7215:1996. As duas bases das amostras foram retificadas e somente retiradas do tanque com água, no tempo de tolerância indicado pela norma.

Para cada dosagem foram ensaiadas quatro amostras com OGR e mais quatro de referência, em uma máquina universal para ensaios mecânicos EMIC 23-300, eletromecânica, marca INSTRON (300 kN), com velocidade de 5 mm/s e carga de 0,05 MPa/s, Figura 17 (a). A resistência à compressão foi determinada de acordo com a Equação 1:

$$f_c = \frac{4F}{\pi \times d^2} \quad (1)$$

Onde:

f_c = resistência à compressão, [MPa];

F = força máxima alcançada, [N];

d = diâmetro do corpo de prova, [mm].

A resistência à compressão é uma das propriedades mais importantes de produtos cimentícios e depende da composição química do cimento e do grau de adensamento e coesão dos materiais da mistura, entre outros. O ensaio foi realizado a fim de verificar o efeito da adição de OGR em argamassas na resistência à compressão.

4.5.1.2. Ensaio de resistência à tração por compressão diametral

Os ensaios foram realizados em máquina universal para ensaios mecânicos EMIC 23-300, eletromecânica, marca INSTRON (300 kN), Figura 17. Foram ensaiadas três amostras para cada dosagem de OGR e mais três amostra como referência, com velocidade de 5 mm/s e carga de 0,05 MPa/s, de acordo com a ABNT NBR 7222:2011.

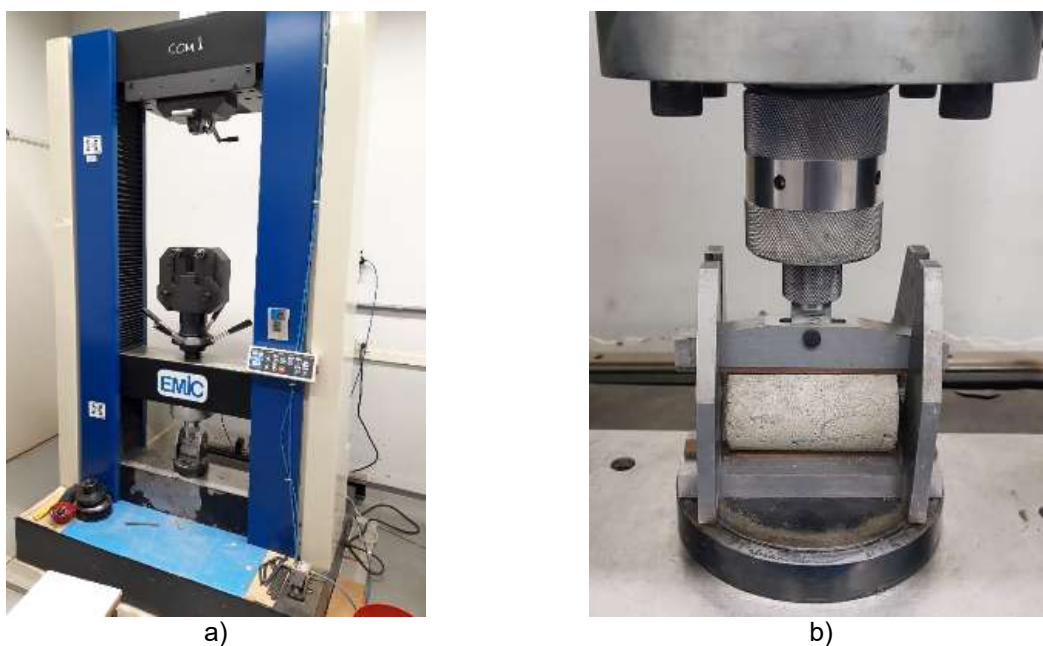


Figura 17 – a) Máquina de ensaio universal, b) Detalhe do dispositivo auxiliar para ensaio de resistência à tração por compressão diametral, segundo a ABNT NBR 7222:2011.

A resistência à tração por compressão diametral foi calculada de acordo com a Equação 2.

$$f_{ct,sp} = \frac{2F}{\pi d l} \quad (2)$$

$f_{ct,sp}$ = resistência à tração por compressão diametral, [MPa];

F = força máxima obtida no ensaio, [N];

d = diâmetro do corpo de prova, [mm];

l = comprimento do corpo de prova, [mm].

De acordo com a ABNT NBR 7222:2011 para ensaios de resistência à tração por compressão diametral, deve ser acoplado um dispositivo em aço a máquina universal para ensaios, além de duas tiras de madeira, que ficam entre o dispositivo e o corpo de prova que será realizado o teste (Figura 18).

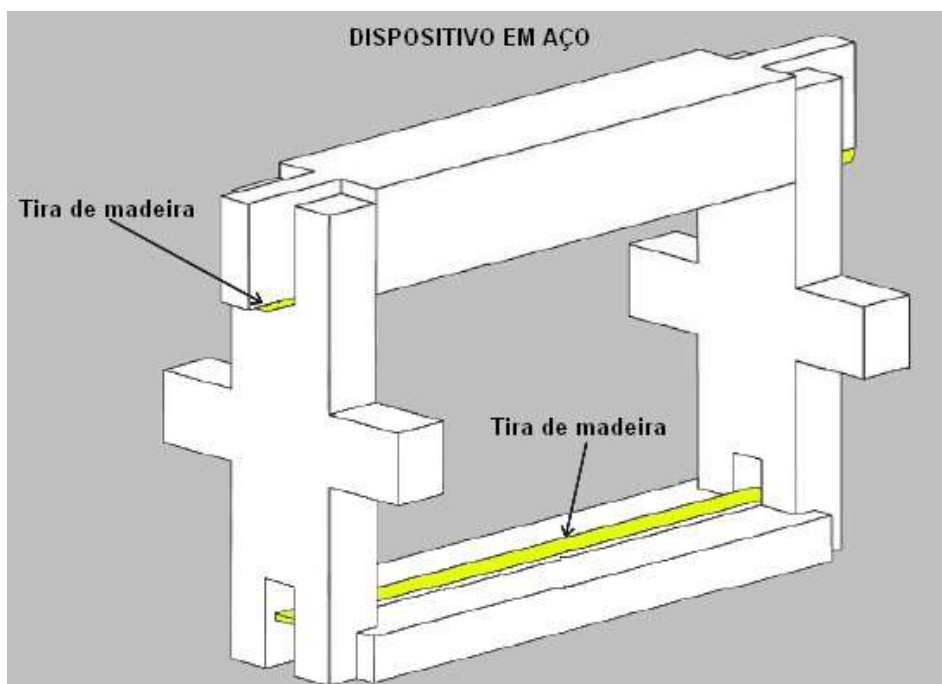


Figura 18 – Dispositivo acoplado à máquina de ensaio universal para realização de ensaio de resistência à tração por compressão diametral em corpos de prova cilíndricos (Adaptado ABNT NBR 7222:2011).

Segundo Conterato (2011), essas tiras são inseridas para impedir que haja pontos de elevadas tensões de compressão nos extremos do diâmetro vertical do corpo de prova, impedindo assim que ocorra puncionamento.

4.5.1.3. Absorção de água por capilaridade

O ensaio de absorção de água por capilaridade permite estudar o comportamento de argamassas face à água. O ensaio foi realizado conforme a ABNT NBR 9779:2012, com três amostras cilíndricas 5 x 10 cm para cada dosagem de OGR e três de referência. Antes de iniciar os ensaios as amostras foram preparadas, sendo a primeira etapa a retificação em uma das bases, para que todas ficassem com uma face regularizada. Na segunda etapa, as amostras foram secas em estufa à 105 °C por 72 h, até massa constante. Na terceira etapa as amostras foram colocadas em um

dessecador sem contato com sua base, por um período de 24 h. Após a preparação, as amostras foram pesadas (massa seca) em balança de precisão 0,001 g e colocadas em uma bandeja com revestimento antiaderente, sobre um suporte plástico, preenchido com 0,5 cm de água filtrada.

Foram realizadas medidas de massa saturada de cada amostra com 3, 6, 24, 48 e 72 horas, contados a partir da colocação das amostras em contato com a água, mantendo sempre o nível de água em 0,5 cm (partindo da base da amostra).

A absorção de água por capilaridade foi determinada usando a Equação 3.

$$C = \frac{m_{sat} - m_s}{S} \quad (3)$$

Em que:

C = absorção de água por capilaridade, [g/cm²];

m_s = massa seca, [g];

m_{sat} = massa saturada, [g];

S = área da seção transversal, [cm²].

O valor de C foi determinado individualmente para as três amostras de cada tipo de argamassa, sendo considerado o valor médio das três para a elaboração do gráfico da absorção de água por capilaridade.

4.5.2. Caracterização microestrutural

A análise microestrutural das amostras foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise (LMEA) do Instituto de Física da USP São Carlos –

S.P., com microscópio eletrônico de varredura, marca Zeiss, modelo Sigma, equipado com canhão de elétrons por emissão de campo.

As amostras foram cortadas em água corrente acoplada a uma serra mármore da marca Makita, modelo 4100 NH2, potência de 1450 W e 12.200 r.p.m. com dimensões aproximadas de 1 cm x 1 cm x 1 cm e em seguida lixadas. Posteriormente foram secas em estufa por 3 h e metalizadas com ouro para permitir uma maior condutividade elétrica superficial (Figura 19).



Figura 19 – Amostras preparadas para ensaio de microscopia, metalizadas em ouro e fixas com fita condutora de carbono dupla face em porta-amostra de alumínio.

Este tipo de análise foi para verificar mudanças na estrutura do C-S-H modificado com adição de OGR.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

5.1.1. Análise térmica

A Figura 20 apresenta três etapas de decomposição térmica. A primeira perda de massa corresponde a um valor de 4,2% qual é atribuída a desidratação de moléculas de água adsorvidas na amostra (devido à natureza hidrofílica do composto) (ABDOLHOSSEINZADEH et al., (2015)). O material neste caso se tornou hidrofílico pela síntese química realizada com adição de água para sua obtenção, além disso não houve nenhum tipo de tratamento térmico posterior. O composto anidro apresenta estabilidade térmica até 165 °C apresentando mais duas perdas de massa consecutivas. A segunda perda de massa corresponde à celulose do filtro utilizado para filtragem do material, com um valor de 5,9% e ocorre no intervalo de temperatura de 165 °C até 263 °C. A última (terceira) perda de massa ocorre no intervalo de temperatura 263 °C até 700 °C com perda de massa correspondente de 75,0%. Após esta etapa o composto permanece estável à temperatura acima de 700 °C restando um resíduo de 14,8% que corresponde ao material carbonizado. Como a atmosfera foi de N₂, na segunda e terceira etapa ocorre liberação de H₂O, CO, CO₂ como produtos principais de decomposição (ABDOLHOSSEINZADEH et al., (2015)).

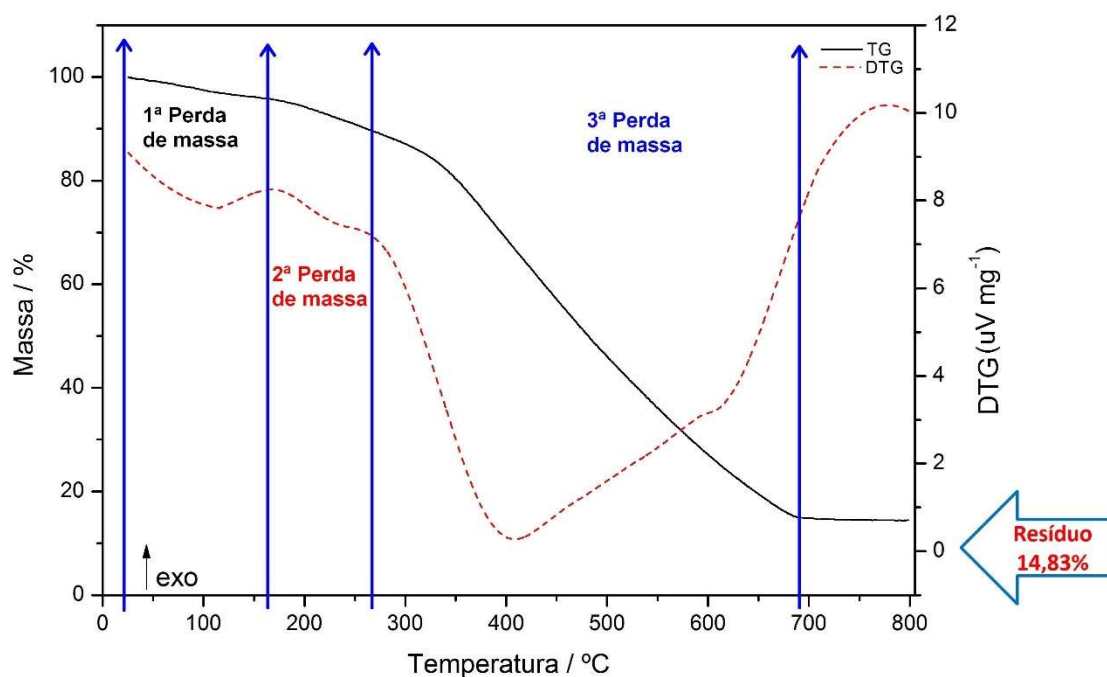


Figura 20 - Decomposição térmica OGR fabricado a partir do grafite em pó, em atmosfera de N_2 .

5.1.2. Difratometria de raios X

Na Figura 21 (a) é apresentado o difratograma de raios X da grafite de partida. De acordo com a literatura (LI et al., 2009), é possível observar que o grafite possui dois picos característicos $2\theta = 26,7^\circ$ e 55° .

A Figura 21 (b) apresenta o difratograma de raios X do OGR, onde o primeiro halo de difração refere-se ao OGR, próximo à região do grafite, em torno de $2\theta \approx 25^\circ$, devido à redução de folhas de OG agregadas aleatoriamente embaladas com um pico de ampla e baixa intensidade. O pico seguinte geralmente refere-se a outro material como óxido de grafite, mas isso não pode ser afirmado com certeza. Isto pode ter ocorrido devido à agregação do material, porque a amostra que foi analisada estava mais dispersa, além disso não é possível considerá-lo como um pico porque ele não tem orientação.

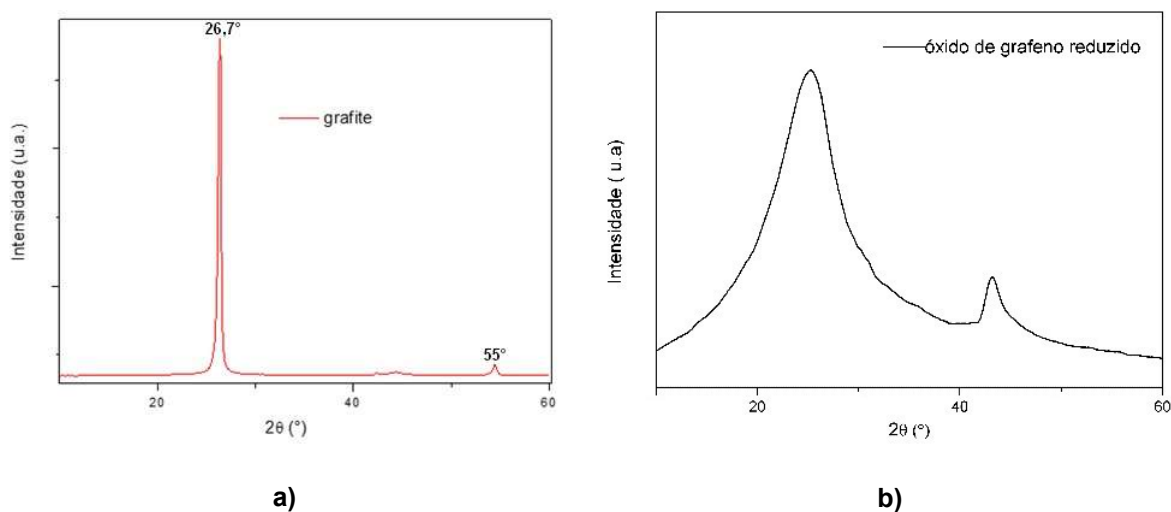


Figura 21 – Difratoograma de raios X: a) grafite de partida, b) OGR, caracterização da redução térmica e restauração da estrutura gráfica.

A partir da análise do difratograma pode-se confirmar que foi possível restaurar a estrutura gráfica por meio da redução térmica. O alargamento do primeiro pico indica que houve uma diminuição do tamanho do cristalito.

Caso houvesse a detecção de picos gráficos de baixa intensidade, como no caso do óxido de grafite, seria observado na análise um pico único em $2\theta = 9,5^\circ$, e indicaria que o processo de oxidação teria sido incompleto (ABDOLHOSSEINZADEH et al., (2015). A presença de grafite restante após o estágio de oxidação ocorre muitas vezes pela falta do tratamento de sonicação. A oxidação auxiliada por sonicação de grafite, é uma metodologia eficiente devido a que não foram detectados picos gráficos no padrão DRX do OGR. No entanto um tratamento ultrassônico excessivo pode resultar na fragmentação de camadas de grafeno, portanto deve-se ter cuidado com sonicações prolongadas ou em potências elevadas (ABDOLHOSSEINZADEH et al., (2015).

5.1.3. Espectroscopia Raman

No espectro Raman de OGR apresentado na Figura 22, a banda G, cujo pico é 1622 cm^{-1} pode ser atribuída à redução do óxido de grafite, devido às reduções químicas e térmicas do OG. Além disso, o OGR apresenta uma organização da rede de carbono sp^2 , devido ao aparecimento de uma banda na zona 2D, com dois picos a 2855 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} , atribuídos a vibrações assimétricas e simétricas de grupos CH_2 , respectivamente (ABDOLHOSSEINZADEH et al., (2015). O aparecimento dessa banda comprova que o processo de redução foi eficaz, além do alargamento, característico das amostras de grafeno, demonstrando que o número de lâminas por empilhamento foi reduzido em relação ao grafite utilizado, atingindo a obtenção do OGR.

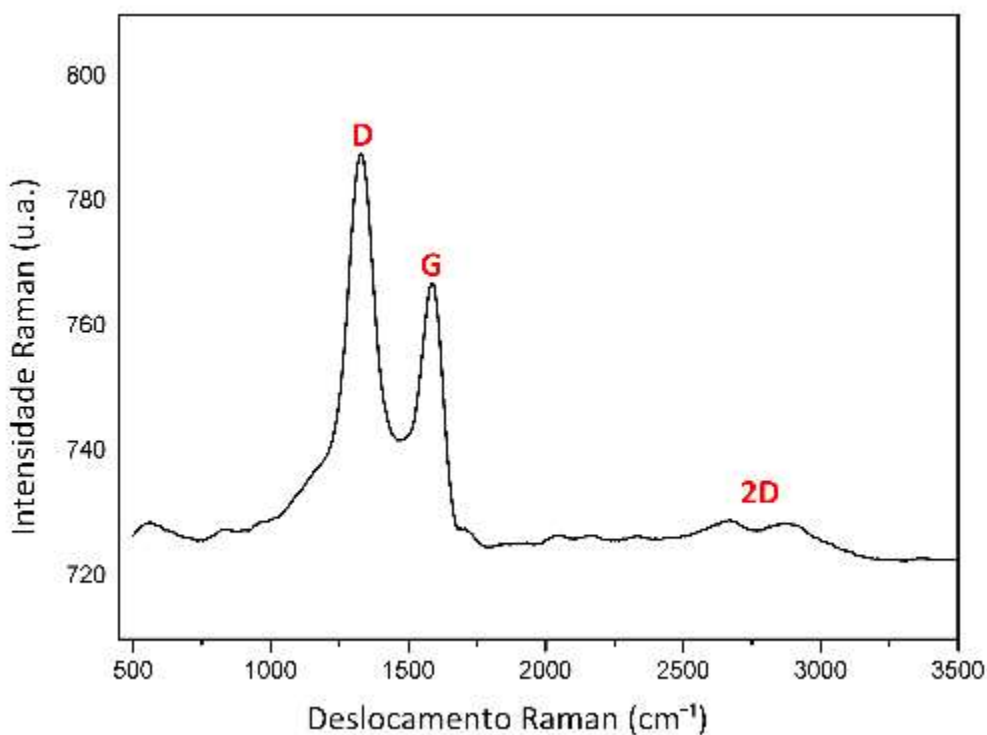


Figura 22 – Espectros Raman do OGR.

A razão entre a intensidade do pico D e intensidade do pico G (I_D/I_G) foi calculada para quantificar a qualidade da estrutura sp^2 . Com o resultado foi possível identificar que as amostras de OGR possuem aproximadamente o mesmo grau de desordem estrutural, isto porque, as razões não apresentam diferenças significativas entre si.

Quando existe uma baixa concentração de defeitos e novos defeitos são introduzidos, resulta-se em uma dispersão elástica maior, com aumento de I_D/I_G , além de uma estrutura mais amorfa, atenuando os picos de Raman e diminuindo I_D/I_G . Consequentemente, ao reduzir o óxido de grafite altamente defeituoso para OGR, a intensidade relativa da banda D e G aumenta de 0,95 para 1,33 devido à eliminação de defeitos (grupos funcionais de oxigênio) (MARASCHIN, 2016).

5.2. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS

5.2.1. Resistência à compressão

As argamassas são utilizadas geralmente para resistir a esforços de compressão baixos, porém em traços de 1:3 (cimento e areia) e água suficiente para trabalhabilidade adequada, podem resistir a esforços consideráveis atingindo resistências de compressão na ordem de 25 MPa (RIBEIRO et al, 2013).

Esse fato pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela 6, que apresenta os valores de resistência à compressão média para amostras com 7, 28 e 91 dias de cura contendo diversas dosagens de OGR. Aos 7 dias de cura todas as amostras mostraram melhoras significativas em relação às amostras sem OGR. Com

base nas amostras de controle, as dosagens de OGR 0,05% e 0,09% tiveram um aumento na resistência à compressão média em 12,0% e 8,5%, respectivamente.

Nas amostras com 28 dias de cura a resistência à compressão média (Tabela 6), em relação às amostras de referência foram de 2,8%, 9,6%, 7,2% e 4,4%, para as dosagens de OGR 0,03%, 0,05%, 0,07% e 0,09%, respectivamente.

Tabela 6 – Valores médios, desvio padrão e taxa de incremento em relação à amostra de controle para o ensaio de resistência à compressão com adição de OGR em tempos de cura de 7, 28 e 91 dias.

OGR dosagem (%)	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO					
	7 dias		28 dias		91 dias	
	Média (MPa) / Taxa de incremento (%)	Desvio Padrão	Média (MPa) / Taxa de incremento (%)	Desvio Padrão	Média (MPa) / Taxa de incremento (%)	Desvio Padrão
0 (Controle)	16,3 / 0	0,7	21,4 / 0	1,3	22,6 / 0	2,0
0,03	17,6 / 8,2	0,9	22,0 / 2,8	1,3	23,1 / 2,4	3,9
0,05	18,2 / 12,0	0,8	23,5 / 9,6	1,7	24,3 / 7,8	1,3
0,07	17,3 / 6,4	2,4	23,0 / 7,2	2,2	23,0 / 1,6	2,85
0,09	17,7 / 8,5	1,9	22,4 / 4,4	2,2	22,1 / -1,9	4,3

Destacam-se os maiores aumentos na resistência à compressão média para as dosagens de 0,05% e 0,07%, onde foram de 9,6% e 7,2%, respectivamente.

Neste caso, dosagens baixas de OGR, como 0,03%, apresentaram pouco aumento na resistência à compressão, diferente do que ocorre com adição de OG 0,03%, aos 28 dias, cuja resistência à compressão média apresenta um aumento de 38,9% (LV et al. 2013).

Aos 91 dias de cura (Tabela 6), todas as amostras apresentaram diminuição na resistência à compressão em relação aos 7 e 28 dias de cura, e neste caso dosagens muito pequenas como 0,03% de OGR, não contribuíram para o processo de cristais de hidratação mais resistentes, como ocorre com a mesma dosagens de OG (LV et al., 2013). Gholampour et al., (2017) observou que as resistências mecânicas são mais significativas com adição de OGR em argamassas cimentícias aos 7 e 28 dias

de cura, com adição de 0,1% de OGR preparadas com 0,2% de hidrazina para controle do teor de oxigênio.

Outro fator importante é que na maioria dos estudos (LV et al. 2013; LV et al., 2014; SHANG et al., 2015; LU e OUYANG, 2017 e FANG et al., 2017) com adição de OG em argamassas, observou-se uma diminuição na trabalhabilidade, por isso grande parte utilizou superplastificante de éter policarboxilato, diferente das amostras com OGR que foram utilizadas apenas cimento Portland, areia e água. O uso de superplastificantes aumenta as propriedades mecânicas (resistência à compressão e à flexão) devido à redução a/c, maior velocidade de hidratação do cimento no sistema bem disperso (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Isso ocorre devido à interação com C_3A , que causa retardamento de sua hidratação, gerando modificações em cristais de hidratação, etringita, que passam de agulhas a forma aproximadamente cúbica, que tem melhor molhabilidade (NEVILLE, 2016). Além disso, os superplastificantes não afetam significativamente a tensão superficial da água, não incorporam grandes quantidades de ar, podendo ser utilizados em quantidades elevadas (NEVILLE, 2016).

A Figura 23 apresenta o gráfico de acordo com a Tabela 6 das resistências médias e o desvio padrão de cada dosagem em relação ao tempo de cura. É possível observar que aos 7 dias de cura as dosagens com adição de OGR de 0,07% e 0,09% tiveram os desvio padrão maiores, isso porque houve uma grande discrepância entre os valores de resistência de cada amostra e isso tem forte influência na resistência à compressão média. O desvio padrão aos 7 e 91 dias de cura é menor quando a adição de OGR é 0,05%, isso mostra que quanto menor o desvio padrão melhor e/ou maior a resistência à compressão média com adição de OGR. Essa mesma conclusão já não pode ser afirmada para a resistência à compressão média aos 28 dias de cura,

cuja melhor dosagem também foi com OGR de 0,05%, mas o desvio padrão foi o segundo menor de 1,7.

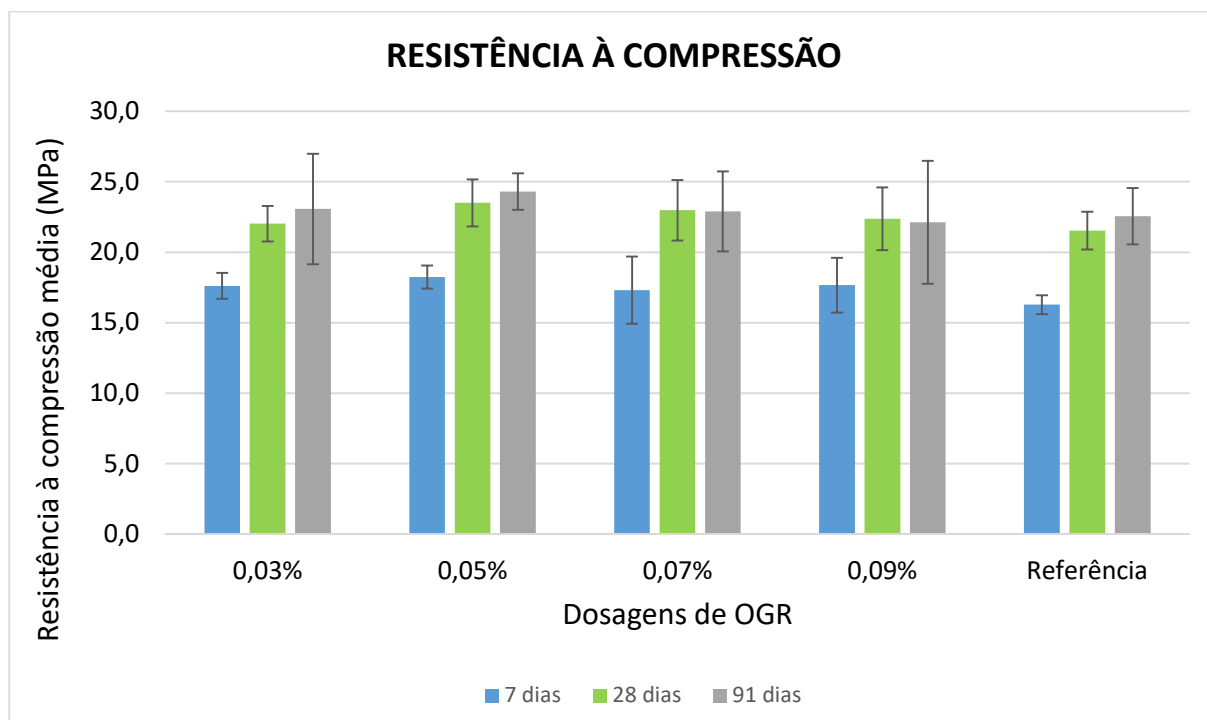


Figura 23 – Comparação da resistência à compressão média e desvio padrão, em amostras com adição de OGR com dosagens e tempos de cura diferentes.

A resistência à compressão em argamassas é de extrema importância, principalmente quando destinada à recuperação de peças estruturais, fixação de equipamentos, execução de pilaretes, alvenaria estrutural ou na forma de microconcreto em estruturas, onde este tipo de resistência é fundamental para execução do projeto. Isto porque nestes tipos de estruturas a pressão exercida sobre ela gera forças de atritos muito intensas. Essas forças tangenciais restringem o movimento dessas estruturas, impedindo a ocorrência de deformação e uma possível ruptura (RECENA, 2011).

5.2.2. Resistência à tração por compressão diametral (RTC)

O ensaio de resistência à tração por compressão diametral também conhecido segundo a ABNT NBR 7222:2011 como ensaio de resistência à tração indireta, onde para se obter tração aplica-se um carregamento uniaxial de compressão, dessa forma ocorre um esforço de tração transversal, que é dissipada ao longo do diâmetro na direção vertical. Neste tipo de ensaio os valores de resistência são bem menores que na resistência à compressão, como apresentado na Tabela 7.

Neste caso, a adição de baixas dosagens de OGR (0,03% e 0,05%) aos 7 dias de cura, diminuem a RTC das amostras com relação às amostras de referência, em 26,1% e 13,0%, respectivamente. Enquanto com dosagens maiores de OGR, 0,07% e 0,09% não houve melhoras na RTC e nem prejuízos, ou seja, se mantiveram com os mesmos valores da amostra de referência. Aos 28 dias de cura é possível observar que a redução da RTC tem uma melhora significativa, como no caso da adição de 0,03% de OGR, que passa de uma redução na RTC de 26,1 % para 12,0%. Esse comportamento permanece com as amostras aos 91 dias, cujas dosagens maiores chegam a aumentar a RTC em até 16,0%, com adição de OGR de 0,07% e 0,09%, além do aumento da RTC de 8,0% com OGR de 0,03%.

Tabela 7 - Valores médios, desvio padrão e taxa de incremento em relação à amostra de controle para o ensaio de resistência à tração por compressão diametral com adição de OGR, em tempos de cura de 7, 28 e 91 dias.

RESISTÊNCIA À TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL						
OGR dosagem (%)	7 dias		28 dias		91 dias	
	Média (MPa) / Taxa de incremento (%)	Desvio Padrão	Média (MPa) / Taxa de incremento (%)	Desvio Padrão	Média (MPa) / Taxa de incremento (%)	Desvio Padrão
0 (Controle)	2,3 / 0	0,1	2,5 / 0	0,1	2,5 / 0	0,2
0,03	1,7 / -26,1	0,3	2,2 / -12,0	0,3	2,7 / 8,0	0,1
0,05	2,0 / -13,0	0,2	2,2 / -12,0	0,2	2,6 / 4,0	0,1
0,07	2,3 / 0	0,3	2,4 / -4,0	0,1	2,9 / 16,0	0,2
0,09	2,3 / 0	0,2	2,5 / 0	0,2	2,9 / 16,0	0,2

Cabe destacar que dosagens maiores podem ter resultados mais significativos na resistência à tração, como apresentado do trabalho de Gholampour (2017), onde adicionados 0,1% de OGR aos 28 dias obteve aumento de 45,0%. Outro fator importante é o processo de cura que têm forte influência na elevação do nível de hidratação, bem como no aumento da resistência mecânica, pois o aumento do nível de hidratação do material melhora a acessibilidade da água aos grupos funcionais e ao componente C-S-H do cimento (GHOLAMPOUR et al., 2017).

A Figura 24 apresenta os dados da Tabela 7, onde a RTC obteve aumentos significativos com dosagens de OGR e tempo de cura maiores. Os desvios padrão da RTC menores, ocorrem justamente na maior dosagem de OGR utilizada, 0,09%, e o tempo de cura de 91 dias.

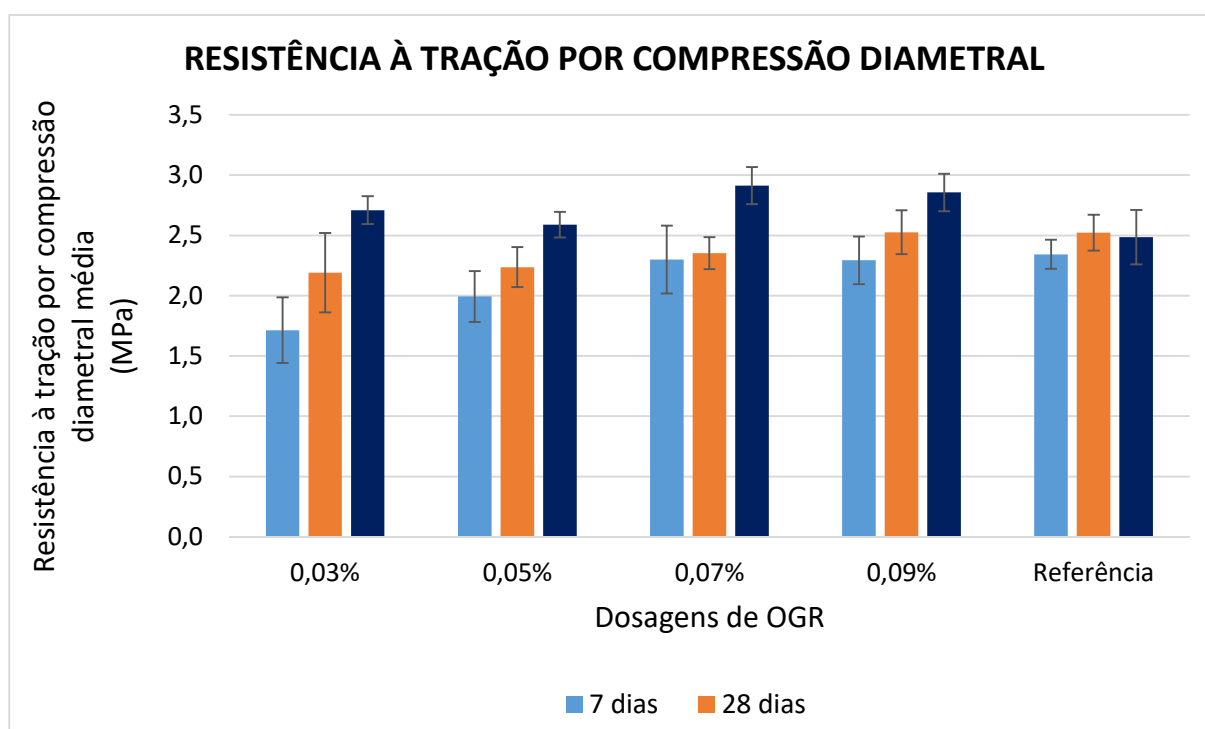


Figura 24 – Comparação da resistência à tração por compressão diametral média e desvio padrão, em amostras com adição de OGR com dosagens e tempos de cura diferentes.

É importante ressaltar que no ensaio de resistência à tração por compressão diametral a deformação não depende apenas da tensão de tração atuante, pois a tensão de tração ocorre de maneira constante por todo diâmetro solicitado, como deformação máxima na extremidade e mínima no centro do corpo de prova. Isso ocorre porque a deformação possui influência da tensão de compressão que age transversalmente sobre a superfície (SENA, 2013).

5.2.3. Absorção de água por capilaridade (AAC)

Materiais à base de cimento tem alta porosidade, a estrutura e quantidade de poros presentes nestes materiais tem impacto significativo nas propriedades mecânicas. No caso da adição de OG em argamassas ou pastas de cimento (LV et al., 2013; LV et. al, 2014), foi observado que dosagens acima de 0,03% (em relação ao peso de cimento), poros maiores se tornam poros menores e sua distribuição é uniforme, e quando a adição de OG fica entre 0,01% e 0,03%, os poros grandes (> 100 nm) reduzem nitidamente e rapidamente aumenta o número de poros pequenos (< 100 nm). Referente ao OGR, para que este processo ocorra dos 7 aos 91 dias, é necessário que a adição seja de 0,09%, como pode-se visualizar na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores médios, desvio padrão e taxa de incremento em relação à amostra de controle para absorção de água por capilaridade com adição de OGR em tempos de cura de 7, 28 e 91 dias.

ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE						
OGR dosagem (%)	7 dias		28 dias		91 dias	
	Média (g/cm ²) / Taxa de incremento (%)	Desvio Padrão	Média (g/cm ²) / Taxa de incremento (%)	Desvio Padrão	Média (g/cm ²) / Taxa de incremento (%)	Desvio Padrão
0 (Controle)	0,8 / 0	0,4	1,0 / 0	0,5	1,1 / 0	0,5
0,03	1,0 / 25,0	0,5	1,1 / 10,0	0,5	1,1 / 0	0,6
0,05	0,8 / 0	0,4	1,1 / 10,0	0,5	0,9 / -18,2	0,5
0,07	1,0 / 25,0	0,5	1,1 / 10,0	0,5	0,9 / -18,2	0,5
0,09	0,8 / 0	0,4	1,0 / 0	0,5	0,8 / -27,3	0,5

No caso do OGR, dosagens abaixo de 0,09% com cura de 7 e 28 dias, não tem efeito significativo, e absorvem grandes quantidades de água em relação à amostra de referência. As melhoras apresentadas pela adição de OGR, na absorção de água por capilaridade, deve-se ao fato de que existe uma redução no tamanho dos poros do material (MURUGAN et al., 2016). Este fato é observado também na adição de OG em pastas de cimento, cujos cristais em forma de coluna, formados pela adição do OG, transforma-se em poros, rachaduras ou estruturas soltas, formando cristais completamente floridos, que dispersam em poros ou rachaduras como enchedores ou trava quedas para retardar a propagação de trincas, (LV et al., 2013), com isso reduzindo a quantidade e tamanho dos poros presentes no material. Este efeito ocorre devido a reações entre os grupos funcionais de oxigênio ativos do OG com grupos do cimento (C_3S , C_2S , C_3A), que formam pontos de crescimento dos produtos de hidratação (LV et al., 2013). Essa hidratação, quando adicionado superplastificantes, é retardada temporariamente, voltando apenas a ocorrer novamente pontos de crescimento na superfície do material, conforme a reação de hidratação ocorre.

A Figura 25 apresenta à absorção de água aos 7, 28 e 91 dias, e pode-se observar que no caso do OGR o efeito citado acima ocorre apenas com dosagens maiores, neste caso adição de OGR de 0,09% (dados de acordo com a Tabela 8). Além disso, é possível obter a hidratação do material apenas com o tempo de cura, sem adição de superplastificantes, mas esse efeito no OGR só ocorre benefícios aos 91 dias de cura, tempo bem maior em relação ao uso de superplastificantes. Pode-se notar que, apesar do tempo de cura elevado, houve aumentos bem significativos em relação à redução de absorção de água por capilaridade, com valores de redução de 18,2% e 27,3%.

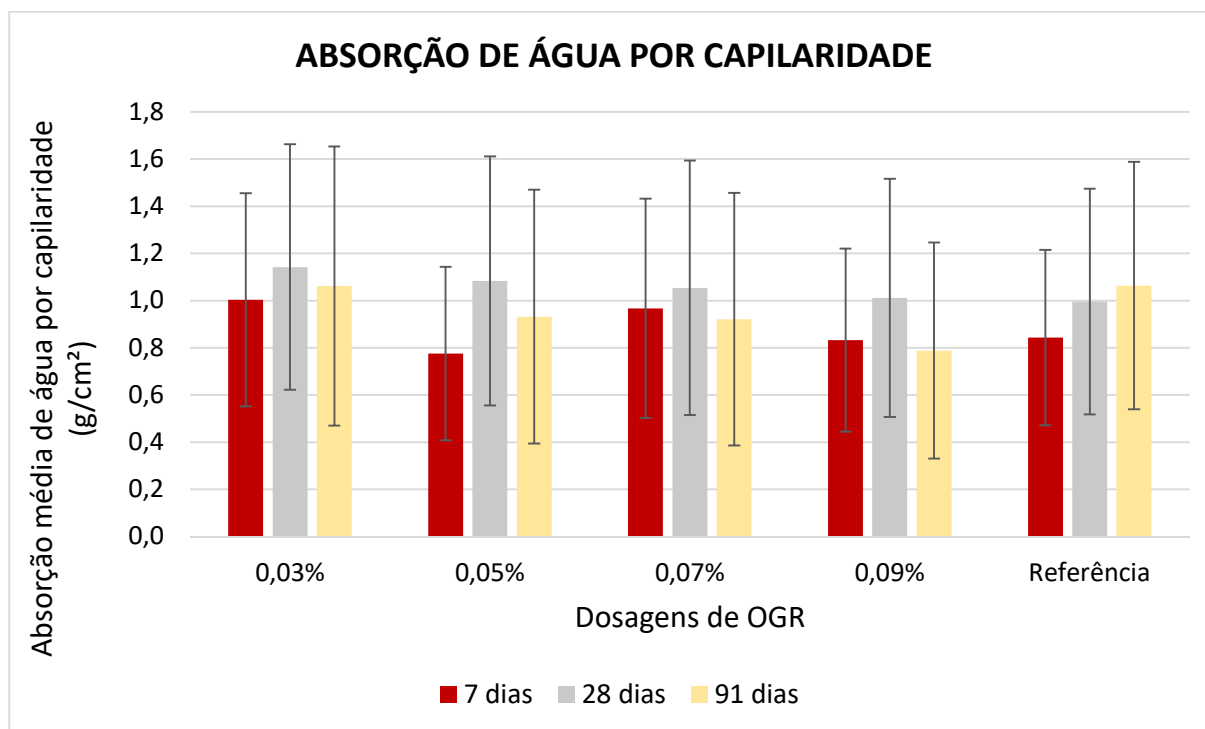


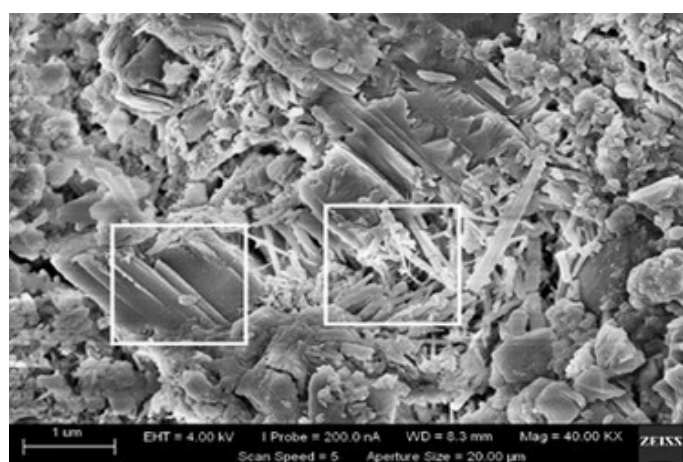
Figura 25 – Comparação da absorção média de água por capilaridade, em amostras com adição de OGR com dosagens e tempos de cura diferentes.

Neste caso é possível correlacionar que o OGR tem características bem semelhantes ao OG, ou seja, possuem tamanho de partícula extremamente reduzido, elevada superfície específica, o que lhe permite preencher os vazios do material, micro e macro poros, tornando o material menos poroso, menos permeável a água em estado líquido, contribuindo assim para um material mais compacto com resistências mecânicas melhores, além de melhoria das suas características funcionais de impermeabilidade, mesmo se tratando de um material caracterizado pela sua hidrofobicidade (BARBOSA, 2015).

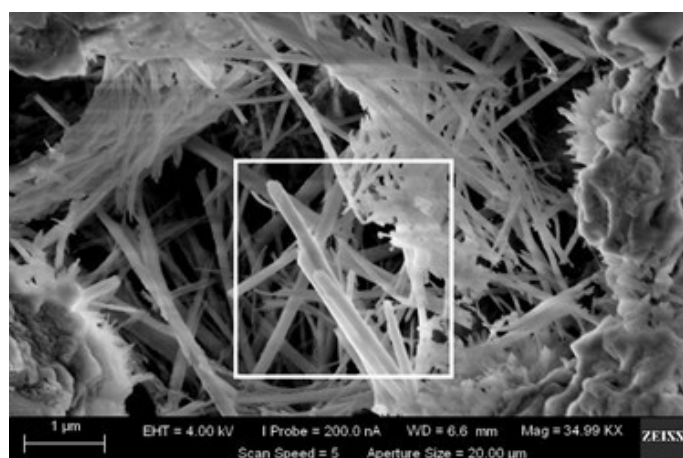
5.3. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

5.3.1. Avaliação da microestrutura das amostras de argamassa sem adição de OGR

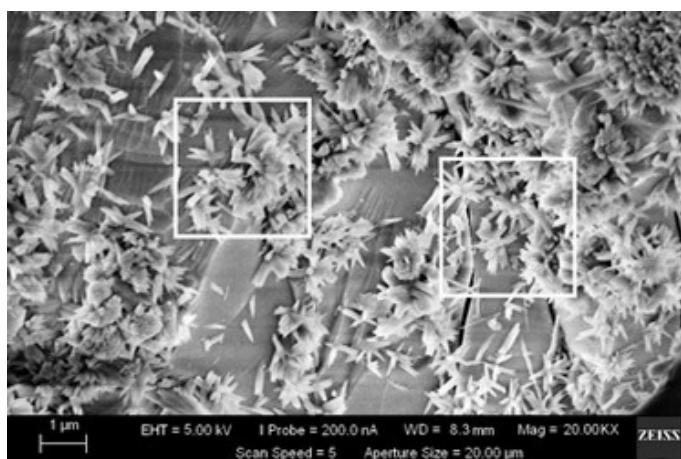
As Figuras 26 (a) a 26 (c), correspondem as microestruturas das amostras de argamassa cimentícia sem adição de OGR (referência), aos 7, 28 e 91 dias de cura, respectivamente. É possível visualizar na Figura 26 (b), que a hidratação dos aluminatos na presença de sulfatos com formação da etringita assumem forma aciculares e em monossulfatos hidratados. A formação desse tipo de cristais começa minutos após o início da hidratação, sendo responsável pelo fenômeno de pega e resistência inicial do material cimentício (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Os cristais grandes prismáticos, apresentados na Figura 26 (a) referem-se ao hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), responsáveis por preencher espaços vazios, antes ocupados por água e partículas de cimento em dissolução (MEHTA e MONTEIRO, 2008).



a)



b)



c)

Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários mostrando os cristais de hidratação de argamassa cimentícia sem adição de OGR: a) 7 dias de cura, b) 28 dias de cura, c) 91 dias de cura.

A Figura 26 (c) referente aos 91 dias apresenta a fase do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), cuja morfologia varia de fibras pouco cristalinas até redes reticulares (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Esses fatores de hidratação do cimento já foram abordados com maior aprofundamento na revisão bibliográfica deste estudo.

5.3.2. Avaliação da microestrutura das amostras de argamassa com 0,03% de OGR

Referente à micrografia da amostra com dosagem de 0,03% aos 7 dias de cura, pode-se notar que cristais em forma de agulha (etringita) ainda se fazem presente na argamassa com o OGR (Figura 27 (a)). Esses cristais em outra parte da amostra (Figura 27 (b)), se evidenciam rompidos, e o local ocupado por eles são preenchidos por cristais do tipo bastonetes. O crescimento desse tipo de cristal, bastonete de Aft (etringita na forma cristalina estável), AFm (monossulfato hidratado), CH (hidróxido de cálcio) e C-S-H (silicato de cálcio hidratado), foi observado em adições com 0,05% de OG aos 28 dias, são cristais que crescem para frente a partir da superfície de OG,

devido ao grande estresse em torno deles mantendo a forma de coluna, onde se transformam em rachaduras ou estruturas soltas que se separam e formam cristais completamente floridos (LV et al., 2013).

Este tipo de microestrutura (0,03% de OGR, aos 7 dias), Figura 27, não se mostra satisfatória se comparado à argamassa com adição de OG de 0,04% aos 28 dias, que teve aumento na resistência à compressão de 47,9% (LV et al., 2013). Os valores médios obtidos neste caso, foram na resistência à compressão um aumento de apenas 8,2%, a resistência a tração por compressão diametral uma redução de 26,1% e a absorção de água por capilaridade foi 25,0% maior em comparação com a amostra de referência.

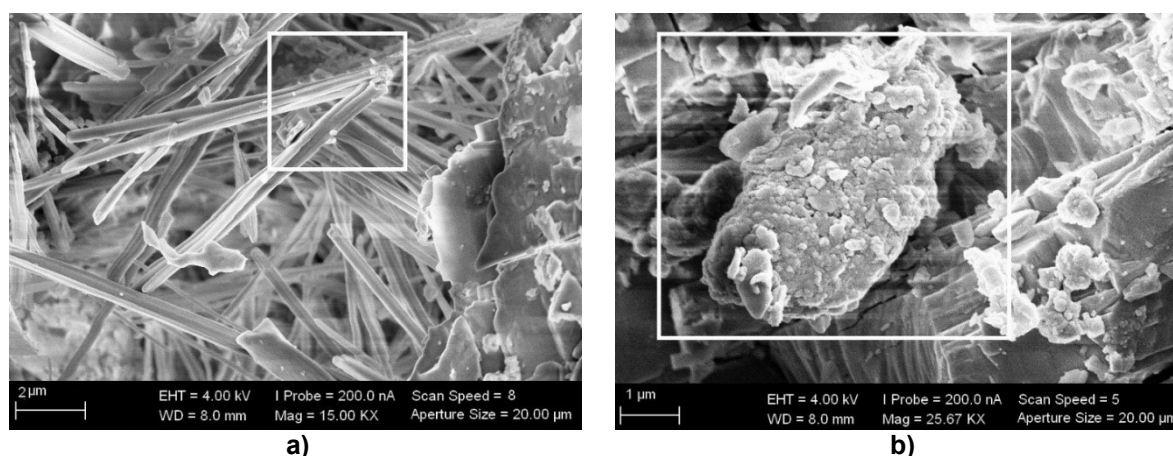


Figura 27 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,03% OGR aos 7 dias de cura: a) formação de novos cristais de hidratação na etringita presente na argamassa com 0,03% de OGR, b) cristais tipo bastonetes formados sobre etringita.

As Figuras 28 (a) e 28 (b) apresentam as micrografias da amostra de argamassa cimentícia com dosagem de 0,03%: aos 28 dias de cura. Esse comportamento microestrutural nada se assemelha aos cristais de hidratação obtidos com 0,03% de OG, que apresentam cristais semelhantes a flores com pétalas quase perfeitas, com aumento de resistência à tração em 78,6% e resistência à compressão

38,9% (LV et al., 2013), mas com adição além do OG de 0,07% de superplastificante de policarboxilato e a/c de 0,37. Pode-se dizer que houve a redução de poros nessa amostra, que passou da absorção de água por capilaridade de 25,0% aos 7 dias para 10,0% aos 28 dias de cura. Este processo também foi observado com nanopartículas de OG com 0,03%, com espessura média 3,1 nm e tamanho médio 72 nm, que tiveram a quantidade de poros menores (< 100 nm) aumentados em amostras com essa dosagem (LV et al., 2014).

Os cristais obtidos nesta análise, aos 28 dias, em relação às amostras analisadas aos 7 dias apresentaram melhoras em relação a resistência à tração por compressão diametral, sendo que a redução foi de 12,0% e a resistência à compressão o aumento foi apenas de 2,8%, em comparação com amostra de referência. Não foram observadas fraturas na microestrutura, como observada no OG 0,03% aos 28 dias, utilizando superplastificante de policarboxilato e 0,49 a/c (GHOLAMPOUR et al., 2017).

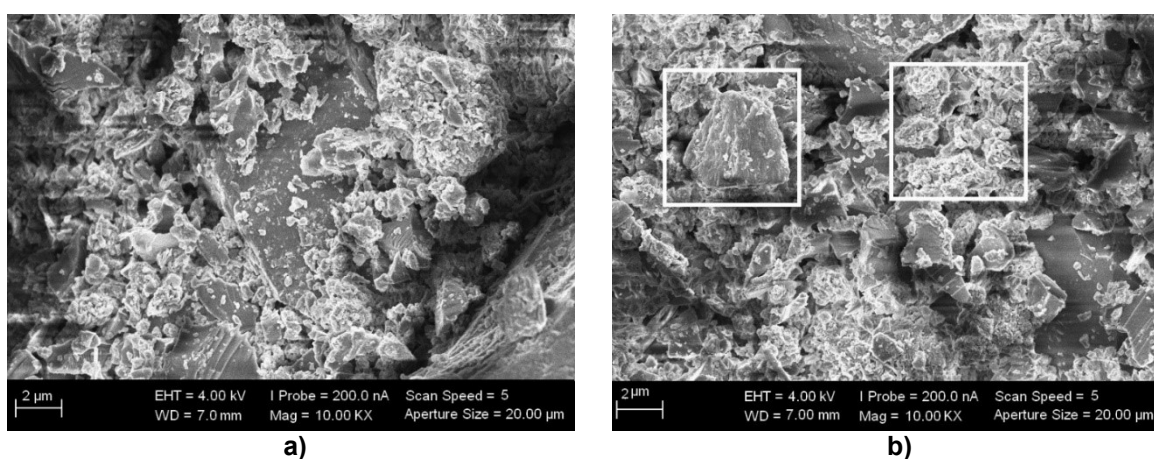


Figura 28 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,03% OGR aos 28 dias de cura: a) formação de cristais mais aglomerados sem a presença de etringita b) cristais mais aglomerados com diversas formas.

Nas Figuras 29 (a) e 29 (b) referente aos 91 dias de cura, destaca-se a presença de etringita e do crescimento de cristais do tipo bastonetes mais robustos e

floridos. Cristais de hidratação de tipo florido são observados em maior quantidade em amostras de OG com dosagem 0,02%, com a adição de 0,2% de superplastificantes e a/c de 0,3 (LV et al., 2014). Com essa microestrutura a resistência à compressão aumentou em apenas 2,4%, a resistência à tração por compressão diametral em 8,0%, mas sem efeitos em absorção de água por capilaridade.

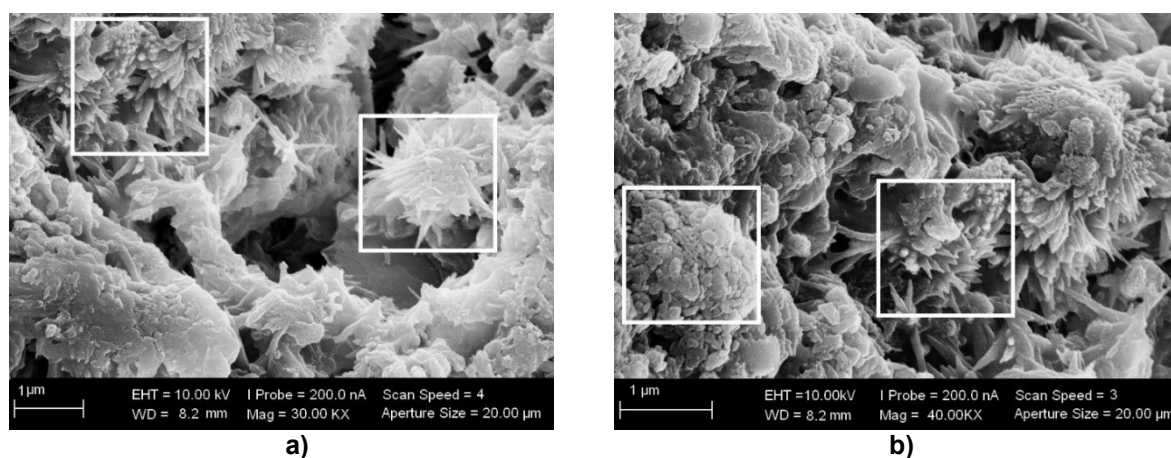


Figura 29 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,03% de OGR 91 dias de cura: a) presença de etringita, poucos cristais floridos, b) cristais aglomerados e arredondados recobrimento total dos cristais floridos.

As Figuras 30 (a) a 30 (c), apresentam a evolução da microestrutura da argamassa cimentícia, em relação ao tempo de cura, com adição de 0,03% de OGR. Pode-se observar também como a microestrutura se comportou em relação às resistências mecânicas e a quantidade de água absorvida, em cada idade de cura do material. Pode-se concluir que a microestrutura em forma de bastonetes, contribui de forma significativa para a resistência à compressão aos 7 dias, mas com relação à resistência à tração por compressão diametral e absorção de água por capilaridade, a melhor microestrutura é aos 91 dias, cujos cristais são aglomerados e arredondados e recobrem os cristais floridos.

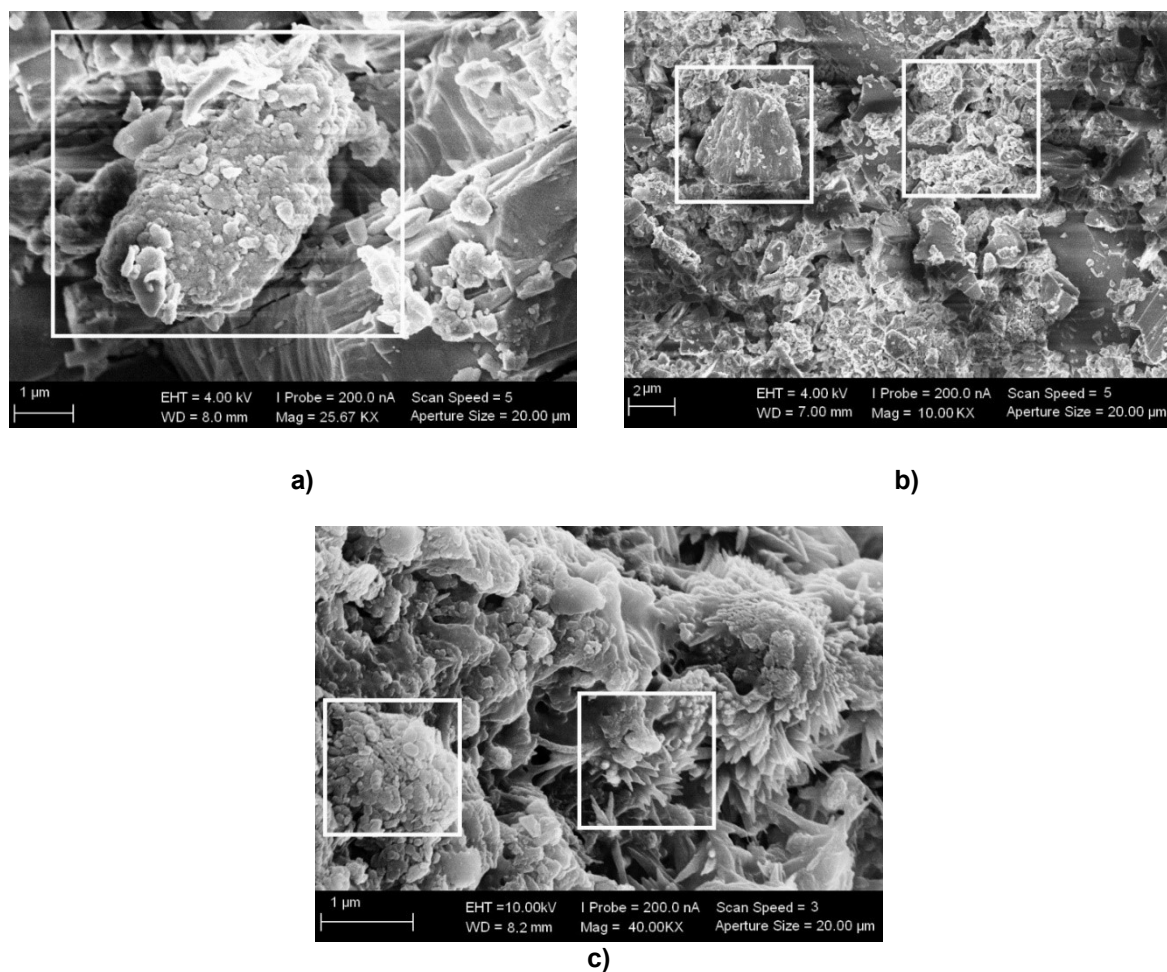


Figura 30 – Comparação das micrografias da amostra de argamassa cimentícia com adição de OGR de 0,03%: a) 7 dias de cura, b) 28 dias de cura, c) 91 dias de cura.

5.3.3. Avaliação da microestrutura das amostras de argamassa com 0,05% de OGR

Na micrografia das amostras de argamassa cimentícia com dosagem de 0,05% de OGR aos 7 dias de cura, apresentada nas Figuras 31 (a) e (b), é possível verificar que toda a microestrutura foi coberta por cristais aglomerados em forma de lâminas, e a presença de cristais em forma de agulha (etringita) de forma bem reduzida. Existe uma grande quantidade de microporos na amostra, em grande parte recobertos por cristais aglomerados (Figuras 31 (a) e 31 (b)).

Muthua e Santhanamb (2018) apresentam uma microestrutura muito similar a esta, com amostras de pasta cimentícia com 0,02% de OGR aos 28 dias, e adição de 0,05% de superplastificante de policarboxilato, em relação ao peso do cimento. Na microestrutura apresentada pelos autores, a presença de cristais aglomerados em forma de placas foi menor, isso contribuiu para que a porosidade capilar da amostra fosse reduzida em 46% em relação à amostra de referência. Esta redução na capilaridade da amostra é um dos fatores que contribui para a redução da absorção de água. No caso da amostra apresentada na Figura 31 (a) e 31 (b) não houve absorção de água, a amostra se manteve intacta à presença de água em seus capilares.

Este tipo de microestrutura foi a que melhor contribuiu para o aumento da resistência à compressão em 7 dias, 12,0%, mas ainda com redução da resistência à tração por compressão diametral em 13,0% em relação à amostra de referência.

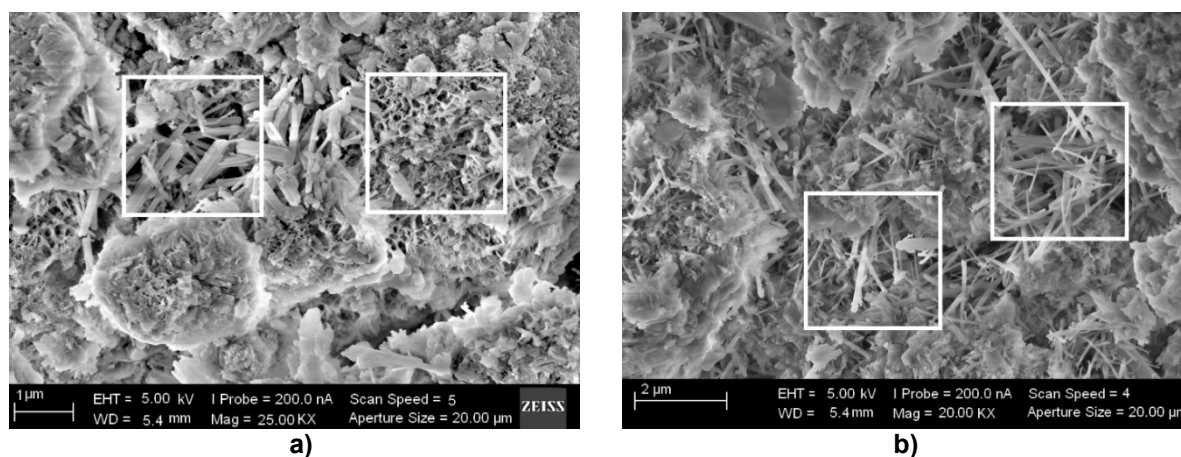


Figura 31 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,05% aos 7 dias de cura: a) presença de etringita com formação de cristais em forma de lâminas, b) cristais em forma de placas aglomerados em grande quantidade em microporos e/ou fendas.

Aos 28 dias com 0,05% de OGR, Figuras 32 (a) e 32 (b), a micrografia da amostra de argamassa cimentícia mostra que os cristais em forma de placas se

tornaram bastonetes e cristais arredondados irregulares em diversas espessuras, apresentando comportamento similar aos cristais presentes no OG com 0,04% (espessura média 3,1 nm e tamanho médio 72 nm), aos 28 dias (LV et al., 2014). Foi obtida uma resistência à compressão com aumento de 9,6% nesta amostra, sendo que na amostra com 0,04% de OG o valor obtido foi de 37,5% (LV et al., 2014). Fica evidente que amostras com OGR necessitam de dosagens maiores para melhores resultados.

A resistência à tração por compressão diametral apresentou redução de 12,0%, e a absorção de água por capilaridade teve um aumento de 10,0% em relação à amostra de referência. Cabe ressaltar que o tempo de cura é o fator que mais influencia para formação e/ou modificação de todas as microestruturas analisadas, pois é a única variável entre as amostras com adição de dosagens distintas de OGR, sendo fundamental para redução de porosidade e formação de cristais mais resistentes no material analisado.

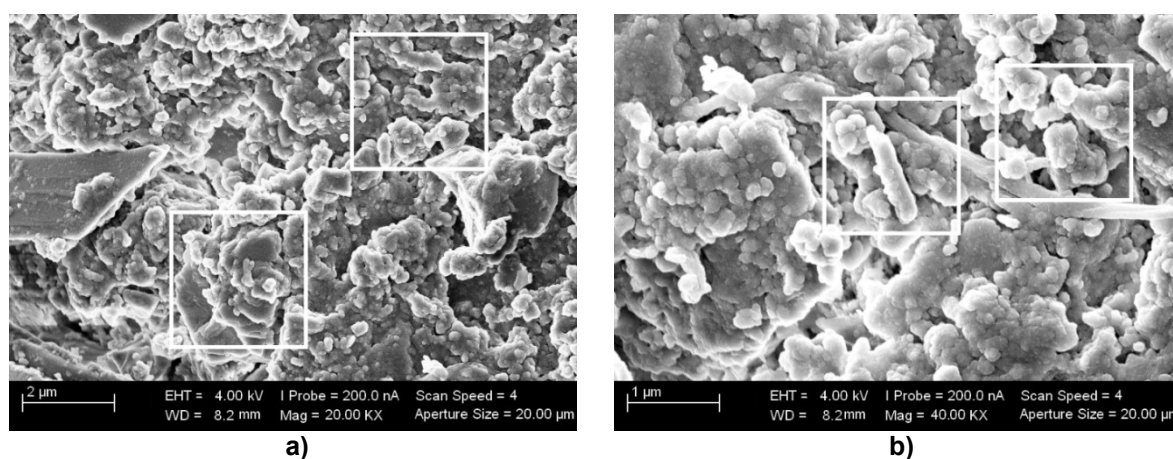


Figura 32 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,05% de OGR aos 28 dias: a) microestrutura toda preenchida por bastonetes irregulares, b) crescimento de cristais em forma de bastonetes irregulares.

Aos 91 dias de cura, a micrografia da amostra com adição de 0,05% de OGR, Figuras 33 (a) e 33 (b), apresentam grandes quantidades de cristais de hidratação em forma de lâminas sobrepostas em diversas dimensões. É possível visualizar, Figura 33 (b), que eles se tornam bem compactos, reduzindo a presença de poros ou fendas, e não foi observado nenhuma fissura na superfície do material. Nota-se que os cristais encontrados se assemelham aos cristais observados na amostra de argamassa com 0,05% de OGR aos 7 dias (Figura 31 (a)), mas neste caso existe uma quantidade maior de cristais aglomerados, assim tornando-se mais compactos. Na cura de 90 dias com adição de OG de 0,03% e 0,07% de superplastificante, traço de 1:3 (cimento e areia), os cristais de hidratação obtidos tornam-se mais densos e mostram uma tendência para formar aglomerados ligados, que formam, ao longo do tempo, estruturas compactas de reticulação maciças (LV et al., 2013).

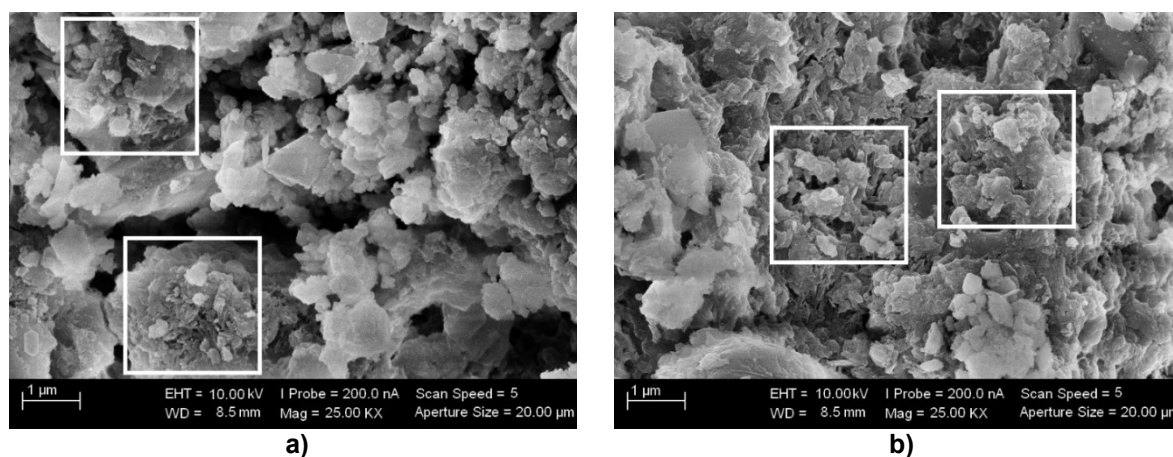


Figura 33 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,05% de OGR aos 91 dias: a) cristais de hidratação em forma de lâminas sobrepostas, b) cristais compactos, preenchimento de poros.

O comportamento evolutivo da microestrutura da argamassa cimentícia com adição de 0,05% de OGR, em relação ao tempo, apresentado nas Figuras 34 (a) a 34 (c), mostra que essa estrutura trouxe mudanças significativas na resistência à compressão em todas as idades de cura, mas encontrado aos 7 e 28 dias de cura,

cuja morfologia assemelha-se a cristais tipo lâminas, bastonetes, pequenos cristais arredondados soltos e etringita, não contribuem para aumento da resistência à tração por compressão diametral e redução da absorção de água por capilaridade. O tipo de cristal que contribuiu neste caso para a RTC e AAC foram os cristais encontrados aos 91 dias de cura, que são sobrepostos e mais compactos, capazes de preencher os poros da argamassa, como pode ser visto na Figura 33 (a) e 33 (b).

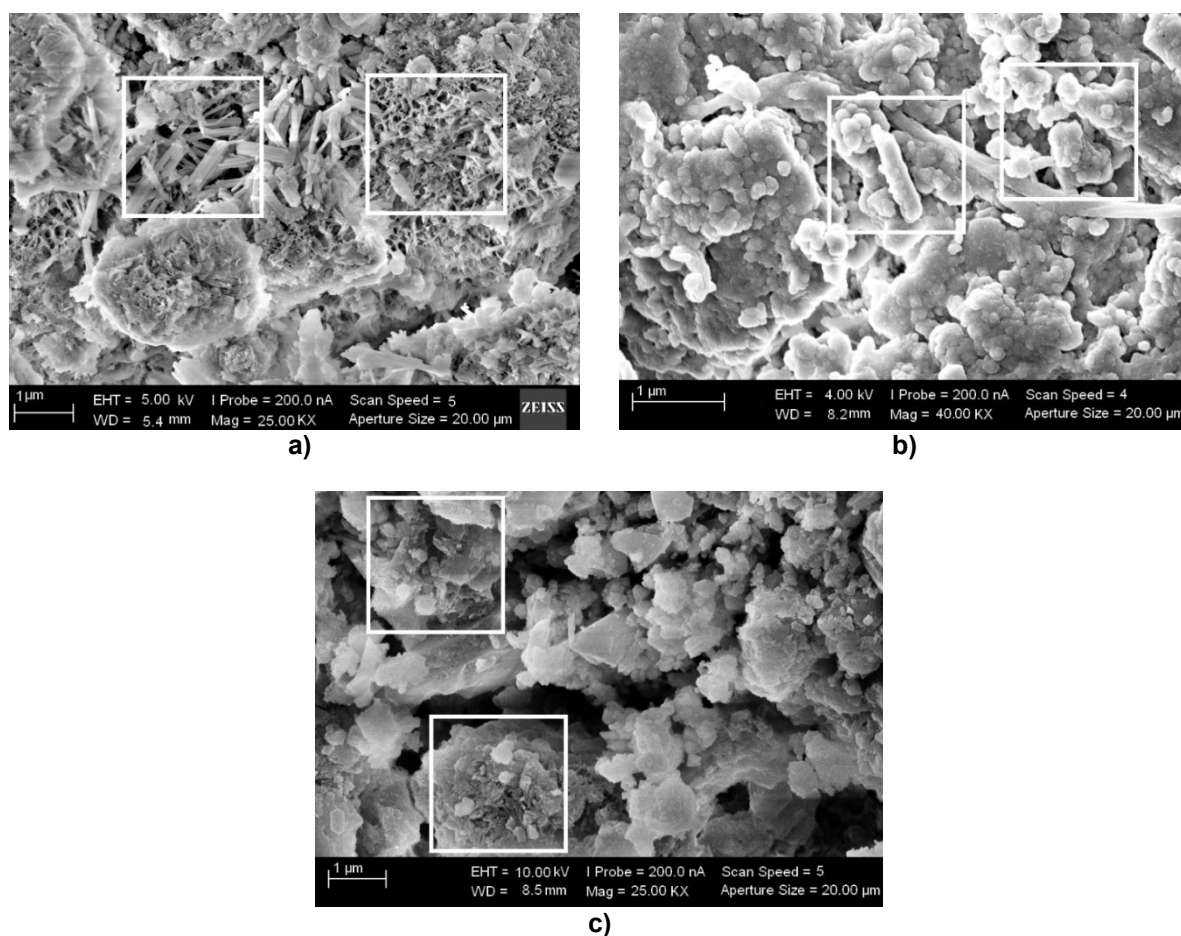


Figura 34 – Comparação das micrografias da amostra de argamassa cimentícia com adição de OGR de 0,05%: a) 7 dias de cura, b) 28 dias de cura, c) 91 dias de cura.

5.3.4. Avaliação da microestrutura das amostras de argamassa com 0,07% de OGR

As Figuras 35 (a) e 35 (b) apresentam a micrografia da amostra de argamassa cimentícia com dosagem de 0,07% de OGR aos 7 dias de cura. Os cristais de

hidratação obtidos nesta amostra tem uma morfologia bem diferente das demais já apresentadas. Os cristais obtidos são na forma de poliedros irregulares que compõem toda a microestrutura (Figura 35 (a)). Na Figura 35 (b), é possível visualizar que alguns cristais, emergem de alguns poliedros irregulares. Os cristais apresentados na Figura 35 (b), assemelham-se aos cristais observados com dosagem de OG de 0,05%, quando tem-se uma relação a/c de 0,37 e adição de 0,07% de superplastificante de policarboxilato, sendo a resistência à compressão aumentada em 47,9% e a resistência à tração em 24,2% (LV et al., 2013). Referente à Figura 35 (a), os cristais visualizados são semelhantes aos encontrados em amostras com 0,04% de OGR (espessura 9,5 nm e tamanho médio 180 nm), a/c de 0,3 e adição de 0,2% (em peso de cimento) de superplastificante de policarboxilato, aos 28 dias, cujo aumento da resistência à compressão foi de 34,5% (LV et al., 2014). Valores bem diferentes dos encontrados nesta análise, que forem de 6,4% na resistência à compressão e da absorção de água por capilaridade de 25,0% em relação às amostras de referência.

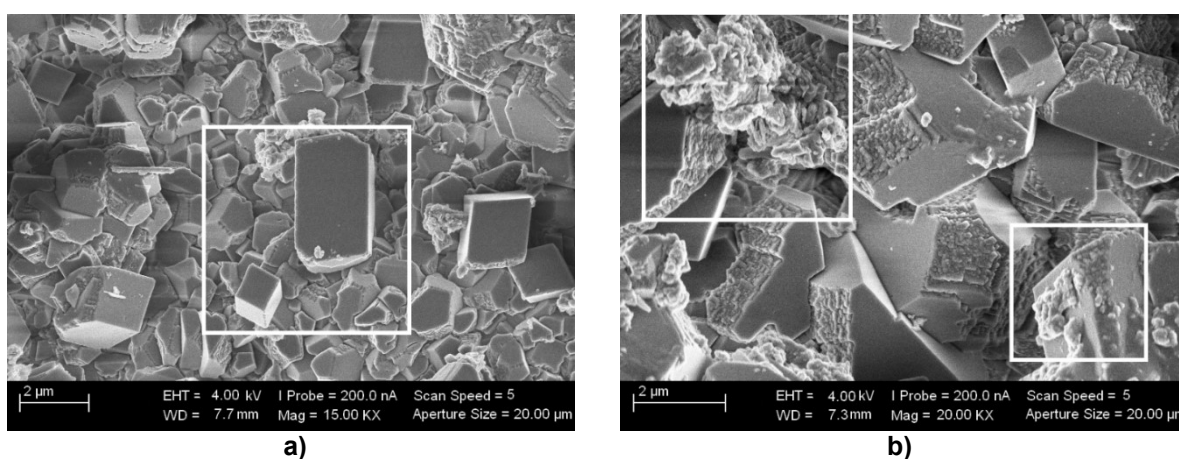


Figura 35 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,07% aos 7 dias de cura: a) cristais em forma de poliedros irregulares, b) cristais com poliedros irregulares, emergindo novos cristais, microestrutura com grandes modificações.

As Figuras 36 (a) e 36 (b) apresentam as micrografias da amostra de argamassa cimentícia com dosagem de 0,07% de OGR aos 28 dias, onde é possível

observar que os cristais em forma de poliedros irregulares deram lugar a cristais em forma de flores com afloramento em toda superfície da microestrutura. Esse tipo de microestrutura é observada em amostras com nanopartículas de OG com espessura média 3,1 nm e tamanho médio 72 nm, dosagens de OG de 0,02% e 0,03%, com adição de 0,2% de superplastificante de policarboxilato e 0,3 de a/c, cujas resistências à compressão foram aumentadas em: 22,2% e 28,6% (LV et al., 2014). O mesmo é observado nas amostras com mesma dosagem de 0,02% e 0,03% de OG, mas com uso de 0,07% de superplastificante de policarboxilato e a/c de 0,37, só que, neste caso, a resistência à compressão foi aumentada em 27,6% e 38,9%, respectivamente. Para a amostra apresentada na Figura 36, a resistência à compressão obtida foi aumentada em 7,2%, em relação à amostra de referência.

Na resistência à tração por compressão diametral a redução foi 4,0% e a absorção de água por capilaridade aumentou em 10,0%, em relação à amostra de referência.

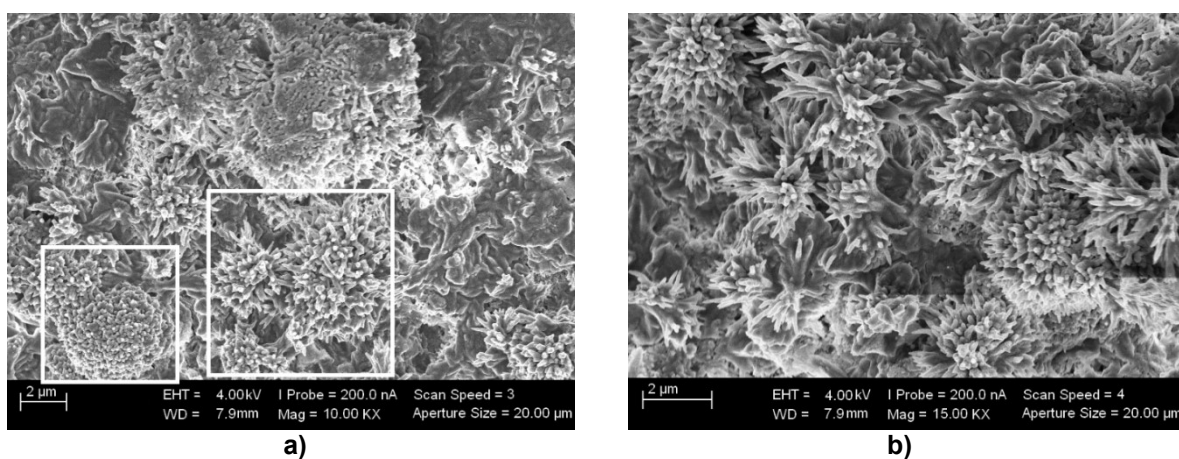


Figura 36 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,07% aos 28 dias de cura: a) cristais em forma de flores bem entrelaçados e cristais floridos mais abertos, b) propagação de cristais floridos mais dispersos em toda microestrutura, modificações visualizadas em OG com 0,02% e 0,03%.

As Figura 37 (a) e 37 (b), referem-se às microestruturas da amostra de argamassa aos 91 dias, os cristais em forma de flores praticamente desapareceram.

A microestrutura foi totalmente recoberta por cristais lamelares compactos, pequenos cristais em forma de lâmina e etringita. Os cristais de hidratação com essa morfologia não contribuíram para a resistência à compressão, pois aumentou apenas 1,6%, mas foi significativo para a resistência à tração por compressão diametral com aumento em 16,0% e redução na absorção de água por capilaridade em 18,2% em relação à amostra de referência. Não foi possível verificar na literatura informações com este tipo de microestrutura, nem com adição de OG e nem com OGR.

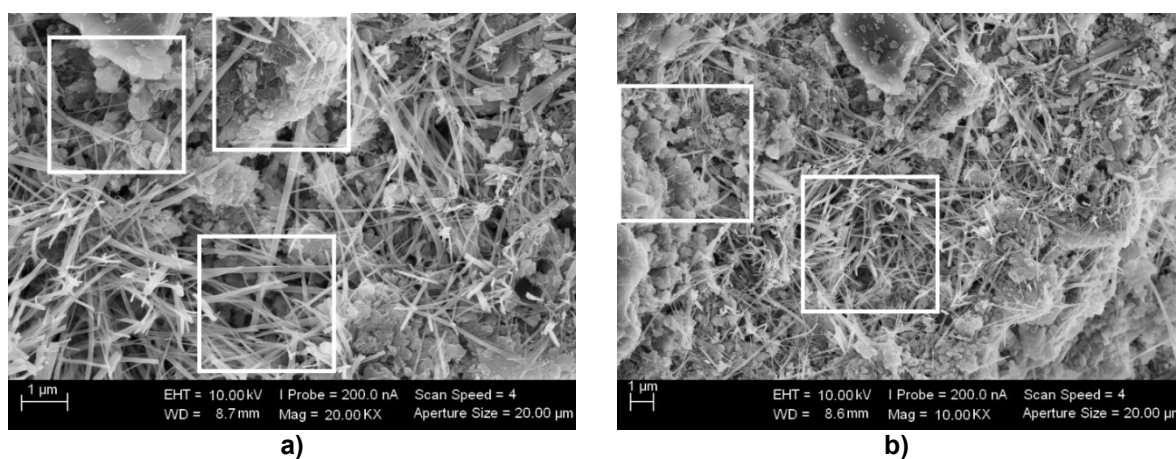


Figura 37 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,07% aos 91 dias de cura: a) cristais em forma de lâminas, lamelares compactos, presença maior de etringita, b) cristais lamelares mais compactos, menor presença de etringita.

Referente às amostras com adição de 0,07 de OGR, pode-se considerar em sua análise da micrografia em relação às idades de cura, Figuras 38 (a) a 38 (c), que cristais com essa morfologia também contribuem de forma significativa para aumento das resistências mecânicas, como em amostras com adição de OG. Os valores encontrados não foram tão elevados como em dosagens com OG, mas trazem aumentos na ordem de 16% na resistência à compressão por tração diametral e diminuem a absorção de água por capilaridade em 18,2%. Assim, como acontece com

adições de OGR, os cristais encontrados aos 28 dias (Figura 36), em forma de flores, são os que melhor contribuem para o aumento da resistência à compressão, 7,2%.

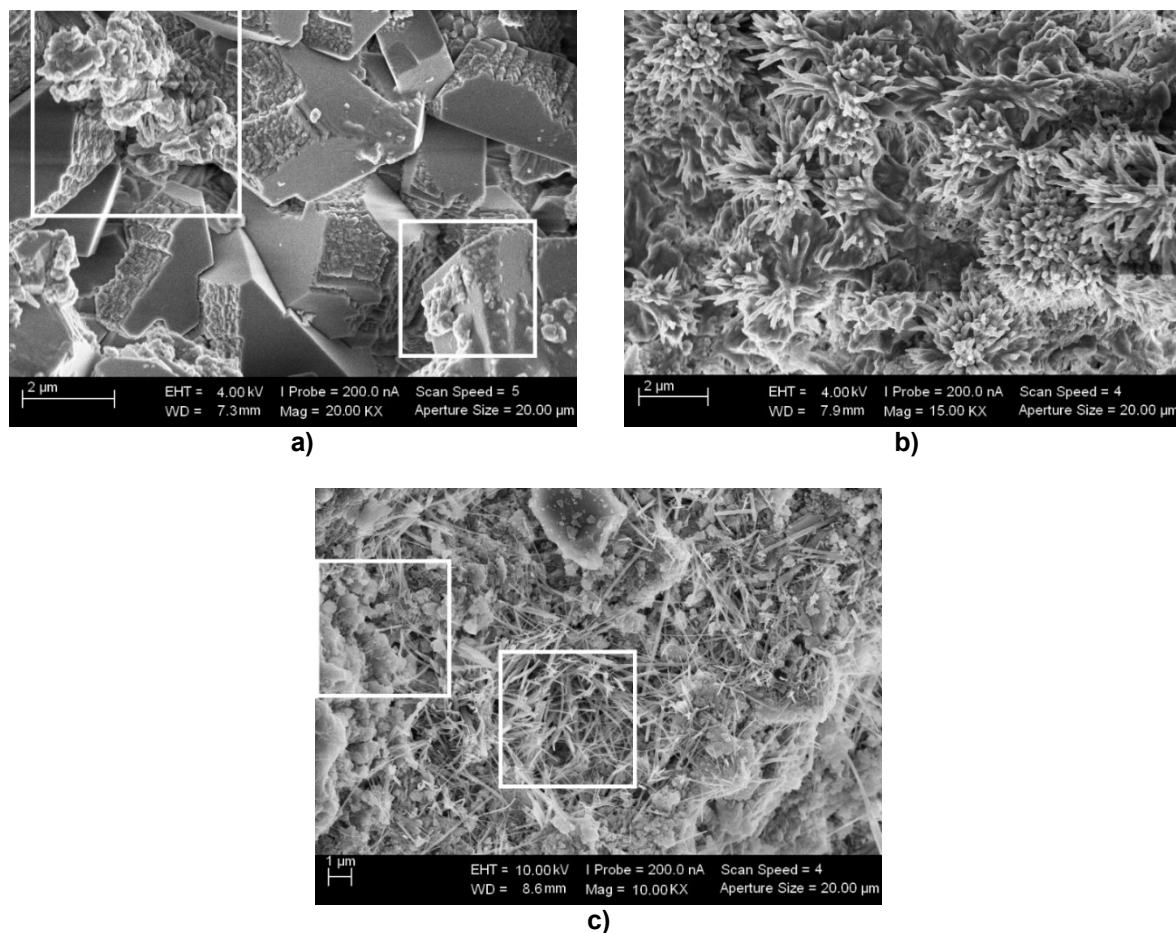


Figura 38 – Comparação das micrografias da amostra de argamassa cimentícia com adição de OGR de 0,07%: a) 7 dias de cura, b) 28 dias de cura, c) 91 dias de cura.

5.3.5. Avaliação da microestrutura das amostras de argamassa com 0,09% de OGR

Nas micrografias apresentadas nas Figuras 39 (a) e 39 (b) da amostra de argamassa cimentícia com 0,09% de OGR aos 7 dias, os cristais são pequenos e arredondados, recobrem toda a microestrutura, gerando mais cristais aglomerados. Estes cristais se assemelham muito aos observados em nanopartículas de OG com espessura média 3,1 nm e tamanho médio 72 nm, e dosagem de 0,04%, adição de

0,02% de superplastificante de policarboxilato (em relação ao peso do cimento) e a/c 0,3, aos 28 dias (LV et al., 2014). Nas amostras com 0,04% de OG a resistência à compressão foi de 37,5%, nestas amostras com 0,09% de OGR o aumento foi de apenas 8,5% em relação à amostra de referência. Não foi observado nenhum efeito na resistência à tração por compressão diametral e na absorção de água por capilaridade.

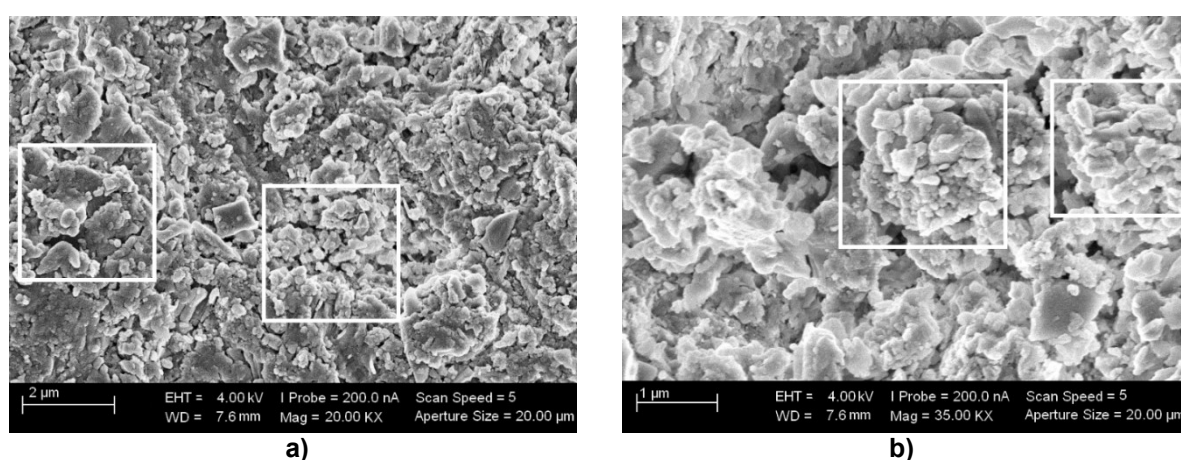


Figura 39 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,09% aos 7 dias de cura: a) aglomeração de cristais com pétalas arredondadas b), microestrutura compacta com cristais aglomerados.

Na amostra com 0,09% de OGR e cura aos 28 dias, as micrografias apresentadas nas Figuras 40 (a) e 40 (b), os cristais tornam-se mais compactos e formam uma grande quantidade de pétalas ligadas com a microestrutura muito mais compacta. Não foi possível verificar na literatura informações com este tipo de microestrutura, nem com adição de OG e nem com OGR.

Essa microestrutura aos 28 dias manteve-se sem efeitos na resistência à tração por compressão diametral e na absorção de água por capilaridade. Com relação à resistência à compressão, houve um aumento de 4,4%, todos os resultados obtidos em relação à amostra de referência.

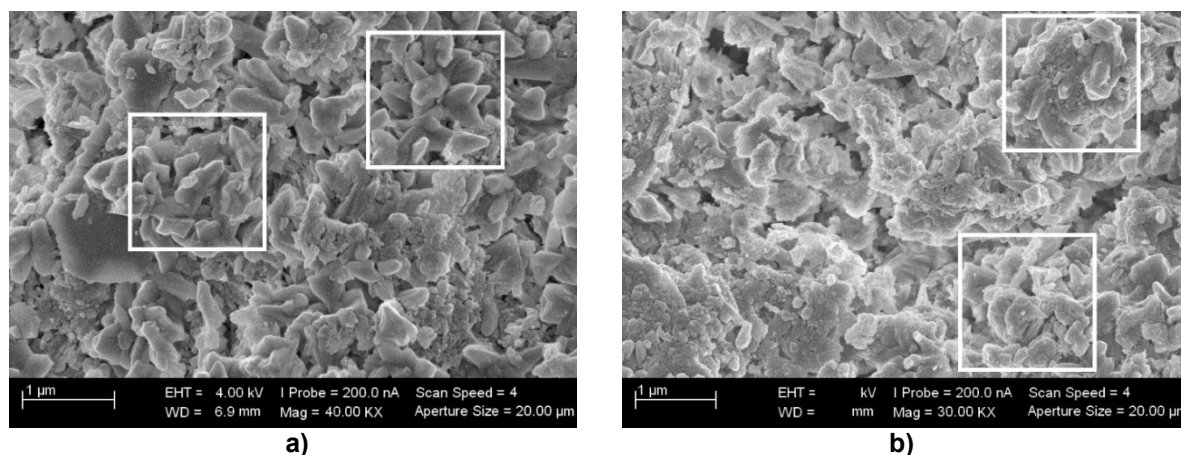


Figura 40 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,09% aos 28 dias de cura: a) não houve modificações significativas em relação aos 7 dias de cura, b) sem alterações para a RTC e AAC.

Aos 91 dias (Figura 41 (a)), os cristais de hidratação são em grande maioria pequenos flocos sobrepostos, que crescem em cristais semelhantes aos encontrados na Figura 35 (b), micrografia aos 7 dias de cura com adição de 0,07% de OGR. Na Figura 41 (b), os cristais encontrados se aglomeram para formar cristais maiores e mais compactos, além de cristais floridos abertos, como os observados da micrografia aos 28 dias com 0,07% de OGR (Figura 36 (a)). Estes cristais contribuíram para aumento da tração por compressão diametral em 16,0%, reduziram a resistência à compressão em 1,9% e a absorção de água por capilaridade em 27,3% em relação à amostra de controle.

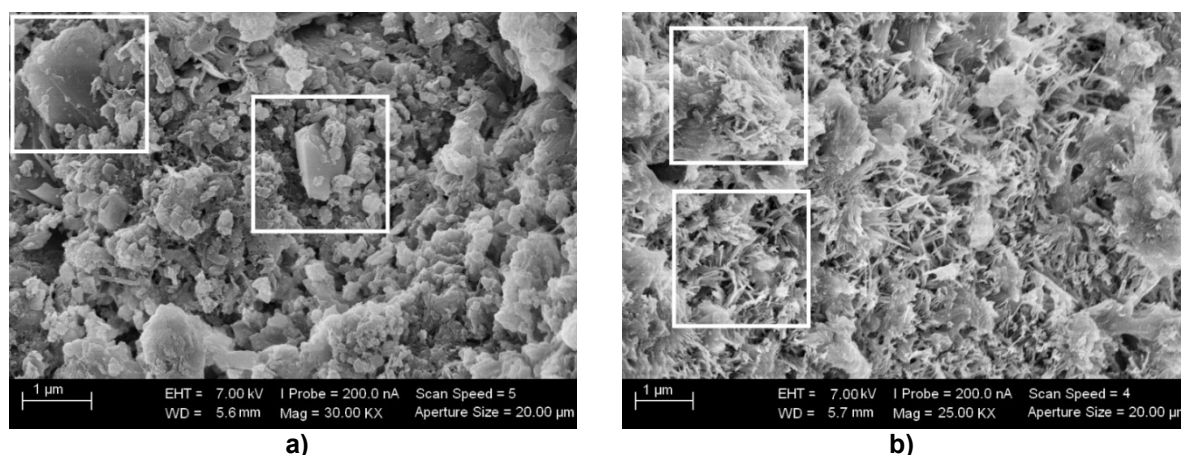


Figura 41 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários em amostras de argamassa cimentícia com 0,09% aos 91 dias de cura: a) cristais semelhantes a flocos sobrepostos e em forma de poliedros irregulares, b) cristais densos e floridos abertos.

As Figuras 42 (a) a 42 (c), apresenta o comportamento evolutivo da microestrutura da argamassa cimentícia com adição de 0,09% de OGR, em relação ao tempo, mostra que essa microestrutura trouxe pequenas mudanças na resistência à compressão nas idades de cura de 7 e 28 dias, mas aos 91 dias de cura, com a presença de cristais floridos abertos, essa não contribui para a RC que chega a ficar menor que a RC de referência, -1,9%. No caso da RTC e AAC, esse cristais mais floridos abertos misturados a cristais compactos, contribuem de forma significativa para aumento da RCT em 16,0% e diminuem a absorção de água nos capilares da argamassa em 27,3%.

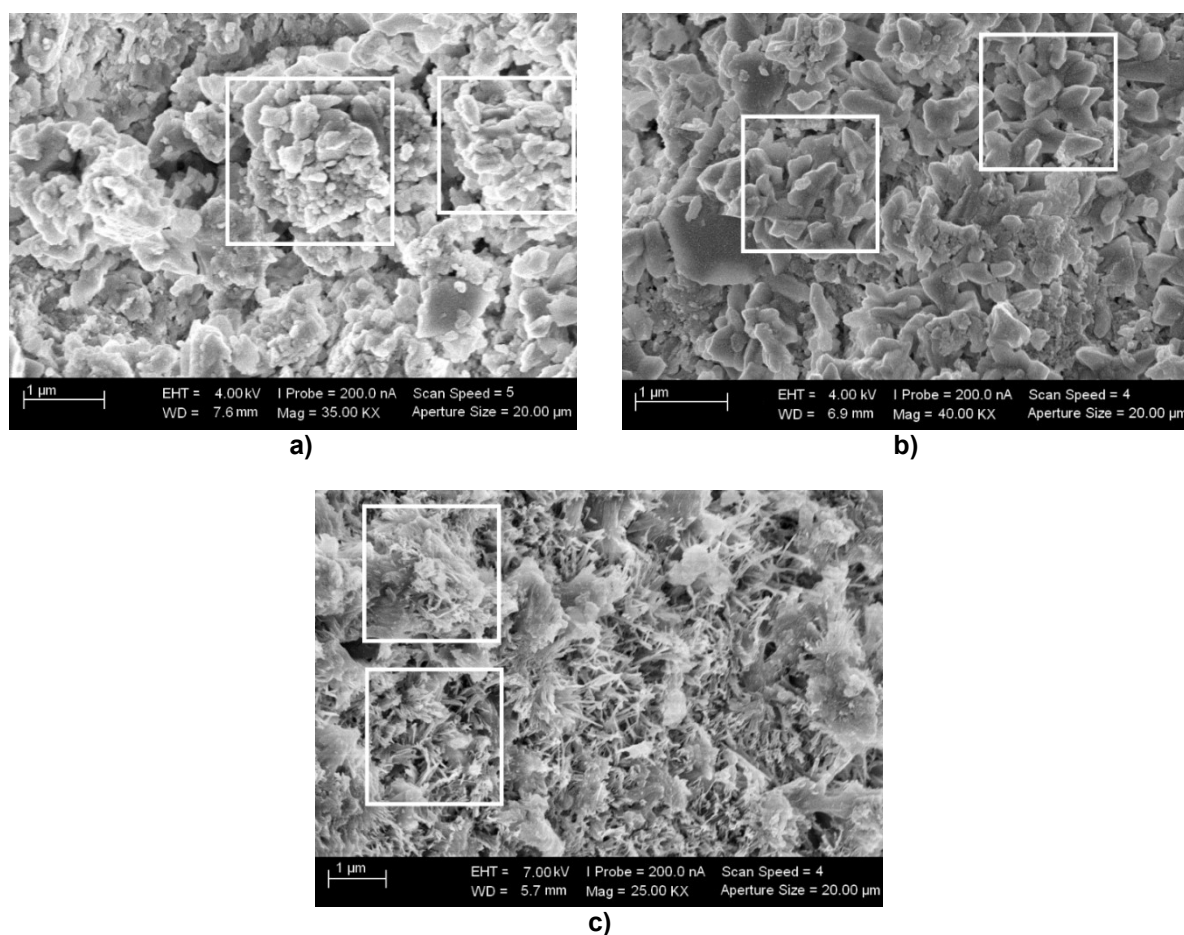


Figura 42 – Comparação das micrografias da amostra de argamassa cimentícia com adição de OGR de 0,09%: a) 7 dias de cura, b) 28 dias de cura, c) 91 dias de cura.

6. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que a adição de OGR é satisfatório para aumento da resistência à compressão e que dosagens muito baixas não produzem grandes efeitos quando comparados a resultados de argamassas com adição de OG, que tem aumentos significativos com adições de 0,03%. No OGR a dosagem que contribuiu para aumento médio da resistência à compressão em todas as idades de cura da argamassa, foi com adição de 0,05%, 12,0%, 9,6% e 7,8%, referente aos 7, 28 e 91 dias, respectivamente. A microestrutura das amostras aos 7 dias apresentaram cristais de etringita e cristais semelhantes a lâminas que recobriram os microporos da amostra aos 28 dias passaram a cristais semelhantes a bastonetes e cristais arredondados e irregulares, mas aos 91 dias esses cristais se assemelharam novamente a lâminas, desta vez sobrepostas, compactas com poros reduzidos. Essa redução da porosidade é possível comprovar pela redução média em 18,2% de absorção de água por capilaridade com esse mesma dosagem e tempo de cura (0,05% de OGR – 91 dias).

Concluiu-se portanto que pequenas dosagens de OGR pioram tanto a resistência à tração por compressão diametral quanto aumentam a absorção de água por capilaridade, com o tempo de cura de 7 e 28 dias. A maior dosagem analisada, 0,09% de OGR não causa nenhum efeito na resistência à tração por compressão diametral ou na absorção de água por capilaridade, aos 7 e 28 dias de cura, estas se mantêm intactas, ou seja, não há redução e nem aumento em suas propriedades.

Os valores significativos para a resistência à compressão por tração diametral e absorção de água por capilaridade foram encontrados com adição de OGR de 0,07% e 0,09% aos 91 dias de cura. Na resistência à compressão por tração diametral e

absorção de água com 0,07% de OGR, houve um aumento médio de 16,0% (RTC) e redução média de 18,2% (AAC) em relação à amostra de referência. Na micrografia desta dosagem os cristais encontrados são lamelares compactos e pequenos cristais em forma de lâminas soltas e etringita. Na dosagem de 91 dias de cura com adição de 0,09% de OGR, resistência à tração por compressão diametral teve um aumento médio de 16,0% e a absorção de água por capilaridade teve uma redução média de 27,3%, em relação à amostra de referência. Os cristais encontrados na micrografia dessa dosagem, eram semelhantes a flocos mais densos sobrepostos em diversos tamanhos e cristais floridos mais abertos.

A adição de OGR contribui em todos os ensaios realizados, mas ficou claro que pequenas dosagens como as já realizadas por outros autores com OG, não satisfazem para o OGR. Muitos dos cristais de hidratação encontrados na microestrutura da argamassa desta pesquisa, foram encontrados em diversos trabalhos aqui citados com OG, mas eles também não contribuíram com aumentos tão elevados, quanto aos obtidos com OG.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros é possível explorar as mesmas dosagens de OGR aqui utilizadas, adicionando apenas algum superplastificante, para verificar se a sua adição afeta de forma tão significativa no aumento das resistências mecânicas e na redução da absorção de água. Para efeito de comparação mais precisa com trabalhos de outros autores com OG, pode-se trocar apenas o cimento Portland – CP II-Z-32 utilizado neste trabalho pelo cimento de alta resistência, pois trata-se de um cimento mais puro, geralmente composto de 95% até 100% de clínquer e apenas 0% a 5% de outros constituintes, e adicionar o superplastificante à base de policarboxilato. Esta comparação poderá concluir se as diferenças tão significativas entre o resultados das resistências mecânicas com adição de OG e OGR ocorrem por causa da escolha do nanomaterial ou pela escolha correta do cimento e superplastificante para essa interação.

8. REFERÊNCIAS

ABDOLHOSSEINZADEH, S.; ASGHARZADEH, H.; KIM, H. S. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. **Scientific Reports**, v. 5, n. 10160, p. 1-7, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7214**: Areia normal para ensaio de cimento – Especificação. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7222**: Concreto e argamassa – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9779**: Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM ISO 3310-1**: Peneiras de ensaio - Requisitos técnicos e verificação. Parte 1: Peneiras de ensaio com tela de tecido metálico (ISO 3310-1, IDT). Rio de Janeiro, 2010.

BAGRI, A. et al. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. **Nature chemistry**, v. 2, n. 7, p. 581–587, 2010.

BARBOSA, D. F. Influência do óxido de grafeno em argamassas de cal hidráulica natural. 2015. 143f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Perfil de Construção) Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2015.

BOTAS, C. et al. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. **Carbon**, v. 65, p. 156–164, 2013.

CASTRILLÓN, S. R. V. et al. Interaction of Graphene Oxide with Bacterial Cell Membranes: Insights from Force Spectroscopy. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 2, n. 4, p. 112–117, 2015.

CHUA, C. K.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Graphite oxides: Effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 42, p. 13453–13459, 2012.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society reviews**, v. 43, n. 1, p. 291–312, 2014.

CHUAH, S. et al. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 113–124, 2014.

CONTERATO, L. Rochas Basálticas: Obtenção de Parâmetros Elásticos pelo Ensaio de Tração Indireta. 2011. 60f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Civil) Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

DINADAYALANE, T. C.; LESZCZYNSKA D.; LESZCZYNSKI J. Graphene: Properties, biomedical applications and toxicity. **Nanoscience & Nanotechnology**. Towards Efficient Designing of Safe Nanomaterials: Innovative Merge of Computational Approaches and Experimental Techniques, v. 25, p. 1-26, 2012.

DING, J. N. et al. The influence of temperature, time and concentration on the dispersion of reduced graphene oxide prepared by hydrothermal reduction. **Diamond and Related Materials**, v. 21, p. 11–15, 2012.

DREYER, D.R. et al. The chemistry of grapheme oxide. *Chemical Society Review*. v. 39, p. 228-240, 2010.

DUARTE, F. M. E. S. Influência da adição de óxido de grafeno em produtos de acabamento de cal para revestimento de paredes. 2015. 67f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Perfil de Construção) Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2015.

EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. **Nanoscale**, v. 5, n. 1, p. 38–51, 2013.

FANG, C. et al. Effect of Graphene Oxide on Mechanical Properties of Recycled Mortar. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 274, p. 1-7, 2017.

FELDMAN, R.F; SEREDA, P.J. A model for hydrated portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. **Matériaux et Construction**, v. 1, n. 6, p. 509–520, 1968.

GAO, W. The chemistry of graphene oxide. *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*, v. 39, n. 1, p. 61–95, 2015.

GHOLAMPOUR, A. et al. From graphene oxide to reduced graphene oxide: Impact on the physiochemical and mechanical properties of graphene–cement composites. **Applied Materials & Interfaces**, v. 9, p. 43275–43286, 2017.

GHOLAMPOUR, A. et al. Revealing the dependence of the physiochemical and mechanical properties of cement composites on graphene oxide concentration. **RSC Advances**, v. 87, p. 55148-55156, 2017.

GONG, K. et al. Reinforcing effects of graphene oxide on Portland cement paste. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 2, p. 1–6, 2015.

HORSZCZARUK, E. et al. Nanocomposite of cement/graphene oxide – Impact on hydration kinetics and Young's modulus. **Construction and Building Materials**, v. 78, p. 234–242, 2015.

HOSHINO, M. Difference of the w/c ratio, porosity and microscopical aspect between the upper boundary paste and the lower boundary paste of the aggregate in concrete. **Materials and Structures**, v. 21, n. 5, p. 336–340, 1988.

ISAIA, Geraldo C. Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações. 2 ed. São Paulo: Ibracon, 2005. 1600 p.

KIM, Y. Y. et al. Effect of w/c ratio on durability and porosity in cement mortar with constant cement amount. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, 11 p., 2014.

LI, H. et al. Synthesis and characterization of carbon fibrils formed by stacking graphite sheets of nanometer thickness. **Carbon**, v. 47, n. 1, p. 328–330, 2009.

LU, L.; OUYANG, D. Properties of cement mortar and ultra-high strength concrete incorporating graphene oxide nanosheets. **Nanomaterials**, v. 7, p. 1-14, 2017

LV, S. et al. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. **Construction and building materials**, v. 49, p.121–127, 2013.

LV, S. et al. Use of grapheme oxide nanosheets to regulate the microstructure of hardened cement paste to increase its strength and toughness. **Journal CrystEngComm**, v. 16, p. 8508–8516, 2014.

MARASCHIN, T. G. Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável. 2016. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

MEHTA, Povidar Kumar; MONTEIRO, Paulo J. M. Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais. 3. ed. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2008. 674 p.

MEYER, J. C. et al. The structure of suspended graphene sheets. **Nature: International Journal of Science**, v. 446, p. 60–63, 2007.

MOHAMMED, A. et al. Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties. **Construction and Building Materials**, v. 84, p. 341–347, 2015.

MOSTOFIZADEH, A., LI, Y., SONG, B., & HUANG, Y. Synthesis, properties, and applications of low-dimensional carbon-related nanomaterials. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, 2011. 21 p.

MURUGAN, M. et al. Influence of 2D rGO nanosheets on the properties of OPC paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 70, p. 48-59, 2016.

MUTHUA, M.; SANTHANAMB, M. Effect of reduced graphene oxide, alumina and silica nanoparticles on the deterioration characteristics of Portland cement paste exposed to acidic environment. **Cement and Concrete Composites**, v. 91, p. 118-137, 2018.

NANDA, S. S.; PAPAEFTHYMIU, G. C.; YI, D. K. Functionalization of Graphene Oxide and its Biomedical Applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 40, n. 5, p. 291–315, 2015.

NARKSITIPAN, S.; THONGTEM, S. Synthesis and Characterization of Transparent Graphene Oxide Nanosheets. **Ferroelectrics Letters Section**, v. 41, n. 4, p. 94–99, 2014.

NEVILLE, Adam M. Propriedades do Concreto. 5. ed. Porto Alegre: Bookman Editora Ltda, 2016. 888 p.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

PAN, Z. et al. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide–cement composite. **Cement and Concrete Composites**, v. 58, p. 140–147, 2015.

POTTS, J. R. et al. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5–25, 2011.

RECENA, F. A. P. Conhecendo argamassa. 2. ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2011. 188 p.

RIBEIRO, C. C.; PINTO, J. D. S.; STARLING, T. Materiais de Construção Civil. 4. ed. rev. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2013. 212 p.

ROMANI, A. Graphene oxide as a cement reinforcing additive – Preliminary study. 2015. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) Escola de Engenharia Industrial e da Informação, Politecnico Di Milano, Milão, 2015.

SANTOSH, S.; BHANUREKA, M. Graphene based piezo resistive sensor fabrication and its characterization. **Second Internationa Conference on Recent Advances in Science & Engineering**. 2015.

SCRIVENER, K. L.; CRUMBIE, A. K.; LAUGESSEN, P. The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete. **Interface Science**, v. 12, n.4, p. 411–421, 2004.

SENA, L. V. T. Análise do Comportamento Mecânico do concreto submetido ao ensaio de compressão diametral: Análise experimental com o uso da técnica da

correlação de imagens. 2013. 79f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação de Ciência e Tecnologia) Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró, 2013.

SENGUPTA, R. et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 5, p. 638–670, 2011.

SHAH, R. et al. Progression from Graphene and Graphene Oxide to High Performance Polymer-Based Nanocomposite: A Review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 54, n. 2, p. 173–183, 2015.

SHAMAILA, S.; SAJJAD, A. K. L.; IQBAL, A. Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p. 458–477, 2016.

SHANG, Y. et al. Effect of graphene oxide on the rheological properties of cement pastes. **Construction and building materials**, v. 96, p. 20-28, 2015.

SHIH, C. J. et al. Understanding surfactant/graphene interactions using a graphene field effect transistor: Relating molecular structure to hysteresis and carrier mobility. **Langmuir**, v. 28, n. 22, p. 8579–8586, 2012.

SILVA, R. A. et al. Enhanced properties of cement mortars with multilayer graphene Nanoparticles. **Construction and building materials**, v. 149, p. 378-385, 2017.

SUN, H.; YANG, Y.; HUANG, Q. Preparation and Structural Variation of Graphite Oxide and Graphene Oxide. **Integrated Ferroelectrics**, v. 128, n. 1, p. 163–170, 2011.

WONG, C. H. A. et al. Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 111, n. 38, p. 13774–13779, 2014.

YANG, H. et al. Simple Synthesis of Graphene Oxide Using Ultrasonic Cleaner from Expanded Graphite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 46, p. 17878–17883, 19 nov. 2014.

YUAN, B. et al. Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 411–420, 2014.

ZHOU, C. et al. Enhanced mechanical properties of cement paste by hybrid graphene oxide/carbon nanotubes. **Construction and building materials**, v. 134, p. 336-345, 2017.

ZHU, W.; BARTOS, P. J. M.; PORRO, A. Application of nanotechnology in construction. **Materials and Structures**, v. 37, p. 649–658, 2004.