

RESSALVA

Atendendo solicitação da autora, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 08/02/2020.



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 – Difratoograma 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.

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.