

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL – UFMS

INFI – INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**ALTERAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS CAUSADA PELA FORMA DA
DISPERSÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO EM COMPÓSITOS CIMENTÍCEOS**

VINÍCIUS ALVES MARTINS

CAMPO GRANDE

2019

VINÍCIUS ALVES MARTINS

**ALTERAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS CAUSADA PELA FORMA DA
DISPERSÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO EM COMPÓSITOS CIMENTÍCEOS**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, área de concentração em Física, sob a orientação do Prof. Dr. Além-Mar Bernardes Gonçalves.

CAMPO GRANDE

2019

À minha família.

Agradecimentos

É tarefa muito difícil agradecer as pessoas que me ajudaram durante este período de pesquisa. Desta forma, peço desculpas antecipadas àqueles que me ajudaram e eu não tenha citado aqui. Todavia, saibam que tenho gratidão a todos vocês, porém o espaço que disponho não caberia todos. Sendo assim, dedico o meu muito obrigado a vocês.

Neste contexto, é sempre importante mencionar que nada faríamos sem o apoio da família, e aqui agradeço explicitamente o apoio incondicional oferecidos a mim pela Waleska Daves (minha querida esposa), Cauê Martins (meu irmão e ídolo), Gilberto Martins e Elza Salvadora (meus pais), Ivete Sanches e José Daves Filho (meus pais de coração).

Mas o apoio não vem só da família, houve também pessoas que dedicaram seu tempo e paciência a difícil, porém gratificante tarefa de orientar, ensinar e incentivar, a esses dedico os meus agradecimentos aos Professores Além-Mar Gonçalves e Diego Alves meus orientadores que me apoiaram e acreditaram em mim.

E nada se faz sozinho neste mundo, durante este trabalho precisei de ajuda, mobilizei pessoas que de bom grado simplesmente me ajudaram por ajudar. E a essas pessoas dedico meus agradecimentos citando: Professor Fernando Magalhães (UCDB) que me oportunizou a utilização do Laboratório de Materiais da UCDB; aos Técnicos de Laboratório Ozeias e Kleber que me auxiliaram e ajudaram na utilização dos equipamentos do Laboratório de Materiais do Centro Universitário Anhanguera de Campo Grande, e ao Dr. Fábio ou “Fabinho” que me ajudou no Laboratório de Pesquisa do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul INQUI/UFMS, e ao Professor Andrés Cheung da Faculdade de Engenharia da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul FAENG/UFMS por sua ajuda e contribuição na melhoria deste trabalho.

Agradeço aqui sem citar nomes a todos meus amigos de caminhada durante este período de mestrado, bem como a todos os professores e técnicos do programa, sem esquecer é claro da turma do LNNA-INFI/UFMS.

MARTINS, V.A., **Alteração das propriedades mecânicas causada pela forma da dispersão do óxido de grafeno em compósitos cimentícios, 2019.** Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), UFMS, Instituto de Física, 2018.

RESUMO

O Cimento Portland é um aglomerante hidráulico proveniente do clínquer, o qual é produto de uma reação de Calcinação da Cal e Sílica, e alguns outros compostos como Ferro, Alumina e Gesso. O óxido de grafeno (GO) é um material muito estudado no meio científico e aplicado nos mais diversos segmentos devido suas propriedades mecânicas, elétricas, físicas e químicas. Este material é uma associação de carbono e oxigênio podendo conter alguns grupos funcionais em sua superfície tais como hidroxilas e ácidos carboxílicos. Neste trabalho foram estudados a influência do método da dispersão do óxido de grafeno na argamassa de cimento com relação as propriedades mecânicas e a hidrofobicidade da argamassa endurecida. Para isto foram realizados ensaios de medição do ângulo de contato de uma gota de água em repouso sobre a superfície do compósito, ensaio de compressão axial e determinação do módulo de elasticidade do material sem adição de GO, e com substituições de 0,01%, 0,02% e 0,04% de GO em massa substituindo o cimento através de métodos de dispersão na massa de cimento, em flocos e em solução aquosa. Além das dispersões físicas, também foram investigadas duas formas de dispersões químicas, o óxido de grafeno reduzido em areia e reduzido em cimento seguindo os mesmos teores. Os resultados para as dispersões físicas indicam que o aumento do teor de GO incorporado ao compósito de matriz cimentícia aumenta a resistência e o módulo de elasticidade mecânica do compósito final, porém há um limite para esta evolução por conta da aglutinação que óxido de grafeno sofre para teores mais altos, o que por sua vez dificulta sua dispersão na matriz. No caso do óxido de grafeno reduzido na matriz, os resultados indicam que o RGO na areia reduz em 87% a resistência mecânica do compósito. Por outro lado, a redução do GO realizada em cimento melhora as propriedades mecânicas, apresentando um aumento de 31% na resistência a compressão. Os resultados obtidos nesta pesquisa mostram que a dispersão do GO e RGO em matrizes de cimento, e a forma como ela é feita altera diretamente as propriedades exibidas pelo compósito cimentício final.

Palavras chave: Compósito Cimentício, Óxido de Grafeno, Dispersão, Propriedades.

ABSTRACT

Portland cement is a clinker hydraulic binder, which is the product of a Cal and Silica Calcination reaction, and some other compounds such as Iron, Alumina and Plaster. Graphene Oxide (GO) is a highly studied material in the scientific field and applied in several segments due to its mechanical, electrical, physical and chemical properties. This material is an association of carbon and oxygen and may contain some functional groups on its surface such as hydroxyls and carboxylic acids. In this work the influence of the graphene oxide dispersion shape on the cement mortar with respect to the mechanical properties and hydrophobicity of the hardened mortar was studied. For this, tests were carried out to measure the contact angle of a drop of water at rest on the composite surface, axial compression test and determination of the modulus of elasticity of the material without addition of GO, and with additions of 0.01% 0.02% and 0.04% GO in two dispersion forms in the mass of cement, dispersed in flakes and in aqueous solution. In addition to the physical dispersions, two forms of chemical dispersions, graphene oxide reduced in sand and reduced in cement were also investigated following the same levels. The results for the physical dispersions indicate that the increase of the GO content incorporated in the cementitious matrix composite increases the strength and the mechanical modulus of the final composite, but there is a limit to this evolution due to the agglutination that graphene oxide suffers to higher contents, which in turn hinders its dispersion in the matrix. In the case of reduced graphene oxide in the matrix, the results indicate that the RGO in the sand reduces in 87% the mechanical resistance of the composite. On the other hand, the reduction of GO performed in cement improves mechanical properties, presenting a 31% increase in compressive strength. The results obtained in this research show that the dispersion of GO and RGO in cement matrices, and the way in which it is made, directly alters the properties exhibited by the final cementitious composite.

Keywords: Cement Composite, Graphene Oxide, Dispersion, Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Unidade produtora de cimento Portland da Votorantim.	6
Figura 2 – Moinho de bolas utilizados no processo de moagem para fabricação do cimento. ..	7
Figura 3 – Esquema ilustrativo do processo de fabricação do cimento Portland.	7
Figura 4 – Fase de baixa cristalinidade composta por C-S-H.	9
Figura 5 – Cristal de hidróxido de cálcio precipitado na massa de C-S-H.	10
Figura 6 – Cristais aciculares de Etringita a direita e a fase Portlandita a esquerda.	11
Figura 7 – (a) Arranjo tetraédrico do diamante; (b) Lamela de grafeno formadora das pilhas típicas do grafite.....	14
Figura 8 – Fullerenos C ₆₀	15
Figura 9 – (a) NTC de paredes múltiplas; (b) NTC's de paredes simples.	16
Figura 10 – Estrutura cristalográfica do grafeno com seus parâmetros de rede a ₁ e a ₂	17
Figura 11 – Modelo para o arranjo de uma folha de GO.	19
Figura 12 – Molde de PVC utilizado na confecção dos corpos de prova.	28
Figura 13 – Jogo de peneiras normalizadas utilizadas nos ensaios de peneiramento.....	30
Figura 14 – Materiais utilizados para determinação da massa específica da areia.....	31
Figura 15 – Frasco de Chapman preenchido com a mistura areia e água.	31
Figura 16 – Materiais utilizados na determinação da Massa Unitária do agregado miúdo.	32
Figura 17 – (A) Material utilizado para determinação do Teor de Pulverulentos. (B) Execução do ensaio para determinação do Teor de Pulverulentos.....	33
Figura 18 – (A) Proveta com água suja indicando o início do peneiramento. (B) Proveta com água limpa indicando o final do peneiramento.....	34
Figura 19 – Frasco de Le Chatelier preenchido com querosene e inserido num béquer com água para equalização de temperatura.	35
Figura 20 – Frasco de Le Chatelier preenchido com querosene e cimento.....	35
Figura 21 – GO utilizado nos ensaios em solução aquosa.	36
Figura 22 – Filme de GO seco após a secagem em estufa.	37
Figura 23 – Massa de GO seco necessário para moldagem dos CP's da série de ensaios GO1 conforme Tabela 4.	37
Figura 24 – (A) GO em flocos disperso na massa de cimento. (B) Mistura de areia, cimento e GO em flocos.....	38
Figura 25 – Corpos de prova moldados.	38
Figura 26 – Água de mistura mais GO para 0,01% de GO em massa.	39
Figura 27 – Água de mistura mais GO para 0,02% de GO em massa.....	40
Figura 28 – Água de mistura mais GO para 0,04% de GO em massa.	40
Figura 29 – Corpos de prova moldados com argamassas e GO dispersos em solução.	41
Figura 30 – Solução aquosa de hidróxido de sódio e 0,01% de GO (esquerda) e 0,02% de GO (direita) após agitação de cinco minutos.	42
Figura 31 – Óxido de grafeno reduzido em areia após a secagem da mistura com teor de 0,04% de GO.	42
Figura 32 – Redução do óxido de grafeno em cimento através de tratamento térmico.	43
Figura 33 – Ensaio de compressão axial.	44

Figura 34 – Equipamento utilizado no ensaio do ângulo de contato da gota de água.	45
Figura 35 – Curva de distribuição granulométrica.	47
Figura 36 – Resistência a compressão em função da idade do corpo de prova para dispersão do GO em flocos.	51
Figura 37 – Resistência a compressão em função da idade do corpo de prova para dispersão do GO em solução.....	52
Figura 38 – Resistência a compressão em função da idade do corpo de prova para o GO1....	53
Figura 39 – Resistência a compressão em função da idade do corpo de prova para o GO2....	53
Figura 40 – Resistência a compressão em função da idade do corpo de prova para o GO4....	54
Figura 41 – Corpos de prova úmidos a esquerda (RGO em areia) e secos a direita (RGO em cimento).....	55
Figura 42 – Corpos de prova de RGO em areia a esquerda e RGO em cimento a direita.	56
Figura 43 – Seção transversal de um corpo de prova com óxido de grafeno reduzido em areia.	56
Figura 44 – Água confinada no interior do CP observada após o ensaio de compressão axial.	57
Figura 45 – CP com RGO em cimento após o ensaio de compressão axial.	57
Figura 46 – Resistência a compressão axial aos 28 dias para todas as formas de dispersão e teores estudados.	58
Figura 47 – Silicato de cálcio hidratado obtida do grupo de controle.	59
Figura 48 – Silicato de cálcio hidratado obtida do grupo GO1 em flocos.	59
Figura 49 – Cristais aciculares de etringita presentes na matriz de silicato de cálcio hidratado obtida do grupo GO1 em solução.	60
Figura 50 – Flocos de GO aglutinado presente em corpo de prova rompido do grupo GO4 em flocos.	61
Figura 51 – Imagem em MEV do floco de GO aglutinado presente em corpo de prova rompido do grupo GO4 em flocos.	61
Figura 52 – Grãos de areia aumentados em 100x obtidos em MEV (15kV).	62
Figura 53 – Grãos de areia aderidos através do RGO aumentados em 250x obtidos em MEV (15kV).	62
Figura 54 – Ângulo de contato da gota de água do grupo GO1.	63
Figura 55 – Ângulo de contato da gota de água do grupo GO2.	64
Figura 56 – Ângulo de contato da gota de água do grupo GO4.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais compostos do cimento não hidratado.	8
Tabela 2 – Evolução da resistência mecânica em função do tipo do cimento e do tempo.	13
Tabela 3 – Determinação do número de corpos de prova necessários.....	28
Tabela 4 – Quantidade de insumos utilizados em cada etapa da pesquisa.....	29
Tabela 5 – Análise granulométrica da areia.	46
Tabela 6 – Módulo de elasticidade dos compósitos ensaiados.....	55

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO.....	4
2.1 Objetivo Geral.....	4
2.2 Objetivos Específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Compósitos de Matriz Cimentícia.....	5
3.1.1. Cimento Portland.....	6
3.1.2. Processos de hidratação do cimento e morfologia.....	8
3.1.3. Cura e poros.....	11
3.2. Óxido de Grafeno.....	13
3.2.1. Breve abordagem sobre o Grafeno.....	16
3.2.2. Óxido de Grafeno e sua síntese.....	19
3.3. Nanomateriais de carbono e Compósitos de Cimento.....	20
3.3.1. Influência dos nanomateriais nas propriedades do compósito cimentício.....	21
3.3.2. Dispersão dos nanomateriais.....	25
4. METODOLOGIA.....	27
4.1. Definição do traço da argamassa e caracterização dos materiais.....	27
4.1.1. Caracterização dos materiais.....	29
4.1.2. Dispersão do GO em flocos.....	36
4.1.3. Dispersão do GO em solução.....	39
4.1.4. Dispersão através da redução do óxido de grafeno na areia.....	41
4.1.5. Dispersão através da redução do óxido de grafeno no cimento.....	43
4.1.6. Ensaio realizados.....	44
5. RESULTADOS	46
5.1.1. Caracterização dos agregados inertes.....	46
5.1.2. Caracterização mecânica dos compósitos de cimento com introdução de GO e RGO.	50
5.1.3. Caracterização morfológica dos compósitos de cimento com introdução de GO e RGO.	59
5.1.4. Hidrofobicidade dos compósitos de cimento com introdução de GO e RGO.....	63

6. CONCLUSÕES	65
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

1. INTRODUÇÃO

Antes que um material seja inserido no âmbito da engenharia, com produção em larga escala, é imperativo o exaustivo estudo de suas propriedades para que desta forma não sejam dispendidos esforços em vão em seu processo de fabricação e utilização. E neste cenário, ou seja, no ambiente técnico voltado a ciência dos materiais (estudo da estrutura e propriedades dos materiais) é que o presente trabalho se encontra, onde serão estudadas propriedades e morfologia de compósitos de cimento com adições de nanoestruturas de carbono.

O compósito de cimento foi escolhido por sua importância no ambiente da construção civil. Com a mistura adequada de cimento, agregados inertes quimicamente e água é possível se obter o concreto, argamassas e caldas, materiais largamente conhecidos e utilizados pelo homem.

A importância do cimento é notável para humanidade. Segundo a *Federación Iberoamericana de Hormigón Premesclado* o consumo médio mundial de concreto é de 1,9 toneladas por pessoa, somente a água é mais consumida do que o concreto (IBRACOM, 2015). Entre os fatores que privilegiam a utilização deste material tem-se o baixo custo, tecnologia básica de conhecimento difundido mundialmente, material moldável e com boa resposta em termos de propriedades à maioria das situações impostas na prática usual.

No Brasil este cenário não é diferente, pois conforme afirma Pedroso (2009), são produzidos 30 milhões de metros cúbicos de concreto pelas usinas brasileiras anualmente, o que ratifica a forte presença deste material também aqui no país, demonstrado com números expressivos de consumo.

Como se trata de material largamente consumido, muitas pesquisas são realizadas com o objetivo de entender as propriedades exibidas por este compósito. Existem pesquisas que se dedicam a avaliar as propriedades de compósitos cimentícios quando há incorporação de resíduos de outros setores, por exemplo: cinza da queima do bagaço da cana (resíduo de Usinas de Álcool), resíduos provenientes da própria construção como material de demolição de paredes e peças de concreto (RCD), e resíduos da indústria de vidros (pó de vidros, sílica).

A incorporação de resíduos de outros setores aos produtos de cimento tem o grande objetivo de reduzir o passivo ambiental sem prejudicar as características e propriedades do

produto final a base de cimento. Ao contrário desta situação, o presente trabalho fará uso do Óxido de Grafeno (GO) para melhorar as propriedades exibidas pelo compósito, ou seja, ao invés de incorporar resíduos, será utilizado material de alto valor agregado no mercado.

O grafeno e seus derivados como o óxido de grafeno (GO) é um material promissor para vários segmentos. Trata-se de um material que vem sendo estudado por pesquisadores do mundo todo desde meados dos anos 2000. Devido suas propriedades mecânicas, elétricas, físicas e químicas interessantes, a Ciência dos Materiais vem direcionando esforços para melhor entendê-lo.

O grafeno é uma folha de grafite cuja espessura é um átomo de carbono, ou seja, trata-se de uma nano folha de carbonos. Neste trabalho será utilizado o óxido de grafeno (GO), que segundo Horszczaruk *et. al.* (2015), trata-se de uma folha de grafeno com alguns grupos funcionais de hidroxila, carboxila e carbonila associado ao sistema, onde a folha de grafeno é planar e as demais moléculas encontram-se fora do plano ocupado pelos átomos de carbono.

Como pode ser observado na definição do grafeno, trata-se de uma nanoestrutura, ou seja, sistema com dimensões na ordem 10^{-9} m (um bilionésimo de metro), ou seja materiais que possuem pelo menos uma de suas dimensões com tamanho nesta ordem de grandeza. A ciência reconhece como nanotecnologia estudos realizados em sistemas que possuem dimensão variando de décimos de nanômetro (escala de um átomo) até 100 nanômetros (escala típica de um vírus).

Depois das grandes revoluções intelectuais do final do século XIX e início do século XX, período em que os estudos sobre o átomo foram aperfeiçoados com o surgimento da física quântica, novas perspectivas se abriram aos cientistas, engenheiros e pesquisadores. Richard Feynman foi um dos primeiros cientistas a cogitar a possibilidade de se manipular a matéria átomo a átomo.

Muito desta tecnologia em escalas tão pequenas vem sendo utilizada em áreas como a medicina, física, química, biologia, computação e biotecnologia, porém os estudos de aplicação desses materiais na engenharia civil ainda é incipiente. E por se tratar de um material que dentre outras apresenta propriedades mecânicas tão interessantes, torna-se tentador utilizá-lo nos materiais que compõem peças e elementos estruturais, nos quais a resistência é característica requerida.

Por outro lado, o GO é produto com alto valor agregado no mercado, sendo um produto caro, o que de início inviabilizaria sua aplicação em larga escala. O preço do mesmo é afetado pelo seu teor de pureza, o qual é definido em função da aplicação. Outro quesito que afeta seu valor é a oferta, por se tratar de um material de difícil obtenção.

Tendo em vista tudo o que foi apresentado, pesquisadores se dedicam a entender com riqueza de detalhes como este novo material se comporta frente as mais variadas situações, antes de se investir esforços na sua produção em larga escala. E neste cenário, o presente trabalho contribui com análise da influência da forma da dispersão do GO nas propriedades de produtos a base de cimento.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral.

O objetivo geral deste trabalho é determinar a influência da forma da dispersão do óxido de grafeno (GO) e do óxido de grafeno reduzido (RGO) nas propriedades mecânicas de compósitos a base de cimento.

2.2 Objetivos Específicos.

- Determinar as propriedades físicas da areia a ser utilizada no compósito cimentício.
- Incorporar óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido na matriz cimentícia.
- Gerar imagem da microestrutura do compósito cimentício sem e com incorporação de GO e RGO através de microscopia eletrônica de varredura para fins de comparação da morfologia.
- Determinar a resistência mecânica à compressão axial em função do tempo e do teor de GO e RGO incorporado a matriz para fins de comparação de suas propriedades.
- Determinar o módulo de elasticidade longitudinal do compósito cimentício sem e com incorporação de GO para fins de comparação.
- Determinar a hidrofobicidade do compósito cimentício sem e com incorporação de GO para fins de comparação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados assuntos relacionados à pesquisa para que o trabalho seja melhor compreendido pelo leitor. Serão apresentadas informações relacionadas aos compósitos de matriz cimentícia, ao óxido de grafeno e às pesquisas que vem sendo realizadas sobre o compósito Cimento-GO.

3.1. Compósitos de Matriz Cimentícia.

Denomina-se compósito de matriz cimentícia todo sistema cuja a solução seja uma pasta de cimento e água com solutos inertes misturados ao sistema. Ou seja, inicialmente mistura-se todos os componentes sendo cimento Portland (sólido), agregados (areia e pedra britada; sólidos) e água obtendo-se assim uma mistura fluida, que ao longo do tempo e após hidratação do cimento torna-se um material predominantemente sólido que é largamente utilizado na construção civil (CARVALHO, 2007).

Ainda segundo o autor, o compósito tem seu nome definido em função dos materiais utilizados em sua confecção, a citar:

- Pasta: Mistura de cimento e água;
- Argamassa: Mistura de cimento, água e agregado miúdo (ex.: areia) – Pasta + Agregado Miúdo;
- Concreto: Mistura de cimento, água e agregados miúdos e graúdos (ex.: areia e pedra britada) – Argamassa + Agregado Graúdo.

É importante ressaltar que os agregados adicionados ao compósito são inertes quimicamente, sendo assim, sua função é preenchimento de vazios e diminuição de retrações volumétricas provenientes da hidratação do cimento. Todavia, mesmo não reagindo com o cimento e água, as propriedades físicas e mecânicas dos agregados são importantes, pois influenciam no comportamento final do material.

Tendo em vista de que o compósito de matriz cimentícia tem como componente mais importante o cimento, é importante compreendê-lo de forma mais detalhada, o que permitirá entender as propriedades e características exibidas pelo material.

3.1.1. Cimento Portland.

O cimento Portland recebeu este nome por conta de sua semelhança a uma rocha encontrada comumente na Ilha de Portland. Sua descoberta data do século XVIII e foi realizada por John Smeaton, porém a patente deste material só foi requerida em 1824 por Joseph Aspdin (CARVALHO, 2007).

O material foi obtido pela necessidade de se confeccionar peças para construção que fossem resistentes a ação das águas, principalmente a água do mar. John Smeaton percebeu que a mistura de calcários impuros contendo certos teores de argila era capaz de criar um aglomerante que cumpria com a função de ser resistente a água, pois após o endurecimento do composto nem mesmo a água poderia degradá-lo (aglomerante hidráulico).

E desde então este material vem sofrendo alterações para cumprir as exigências da sociedade, as quais são cada vez mais arrojadas. Atualmente, o cimento é produzido em escala industrial através de processo mecanizado e automatizado nas usinas, conforme pode ser visto na Figura 1. Hoje ele é definido como resultado de um tratamento térmico (Calcinação) que ocorre a 1450°C de uma mistura de Calcário e Argila. O produto desta reação é transformado em material pulverulento através de um moinho de bolas (Figura 2), e no estado de pó (partículas menores que 75µm) ele é conhecido como Clínquer (KIHARA, *et. al.*, 2005). O processo pode ser visualizado através da Figura 3.



Figura 1 – Unidade produtora de cimento Portland da Votorantim.
Fonte: (REVISTA EPOCA NEGÓCIOS, 2010)



Figura 2 – Moinho de bolas utilizados no processo de moagem para fabricação do cimento.
Fonte: (B2B Máquinas, 2018)

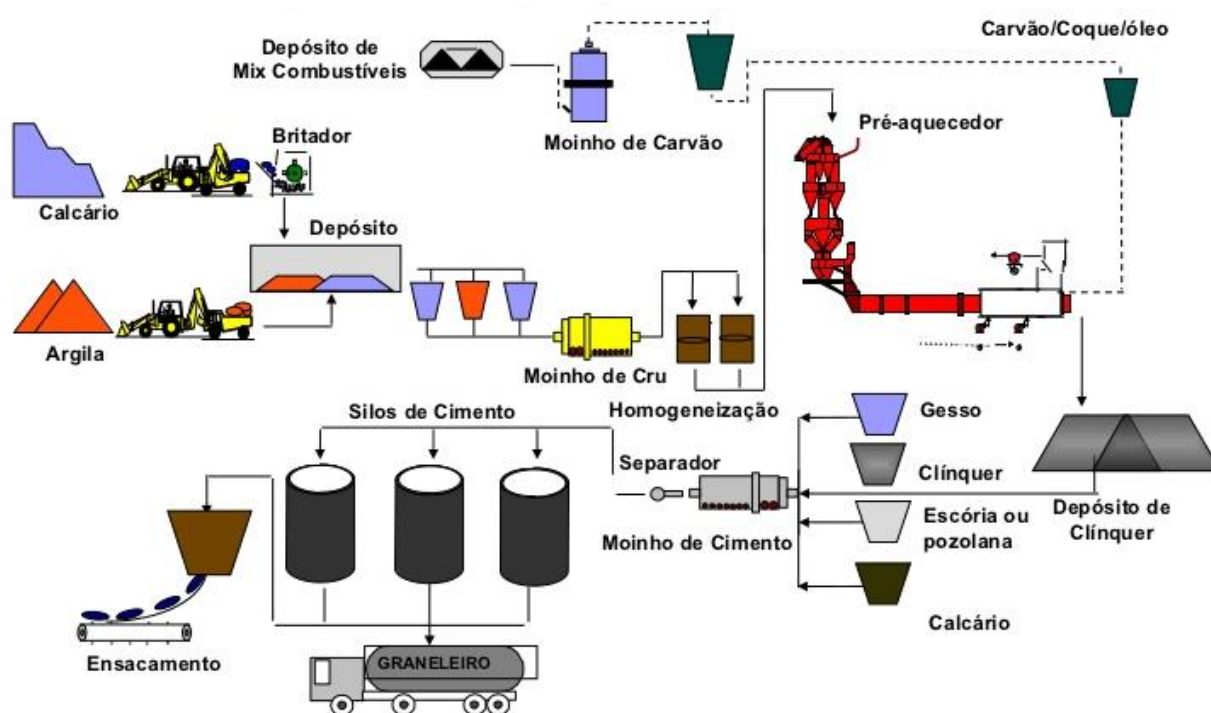


Figura 3 – Esquema ilustrativo do processo de fabricação do cimento Portland.
Fonte: Adaptado de (FAESA, 2009)

Segundo Mehta e Monteiro (1994), o clínquer é basicamente composto por cal (CaO), sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e hematita (Fe_2O_3). E ainda existem em menor quantidade compostos como magnésia (MgO), anidrido sulfúrico (SO_3), óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O) e rutilo (TiO_2).

É de conhecimento do meio técnico que a alumina em contato com água passa por uma reação química exotérmica de grande velocidade gerando um produto sólido de maneira quase instantânea. Sendo assim na confecção do cimento ainda são adicionados 5% de gipsita (sulfato de cálcio – gesso) com objetivo de controlar a velocidade dessas reações.

Após a moagem, mistura, homogeneização e passagem pelo forno destes compostos tem-se um material constituído principalmente por óxidos de cálcio não hidratados. Os principais óxidos segundo Older (1998) e Mehta e Monteiro (2008) são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais compostos do cimento não hidratado.

Nome do Composto	Composição em Óxidos	Abreviações
Silicato Tricálcico	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S
Silicato Dicálcico	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato Tricálcico	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Ferroaluminato Tetracálcico	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Fonte: Adaptado de (OLDER, 1998)

Segundo Bauer (1994), o silicato tricálcico é o principal responsável pelo ganho de resistência nas primeiras idades. Já o silicato dicálcico garante o ganho de resistência mecânica em idades avançadas (após os 21 dias). A alumina está presente no composto conhecido como aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico, sendo que o primeiro é responsável pela pega (início do endurecimento) do compósito, e o segundo está presente em menor quantidade no composto e formará cristais aciculares após o endurecimento.

Se não fosse a adição de sulfato de cálcio a mistura, a reação de hidratação da alumina citada anteriormente inviabilizaria tecnicamente a utilização do cimento como material de construção, pois seu endurecimento seria quase instantâneo o que não permitiria transporte, adensamento e moldagem de peças.

3.1.2. Processos de hidratação do cimento e morfologia.

As reações químicas que ocorrem durante a hidratação do cimento são responsáveis por toda configuração morfológica da pasta endurecida, pois em princípio, tem-se que os agregados utilizados são inertes quimicamente.

Os principais produtos da pasta de cimento hidratada são os silicatos de cálcio hidratado, hidróxido de cálcio e em menor quantidade alguns sulfoaluminatos de cálcio, sendo o mais importante deles o trissulfoaluminato de cálcio hidratado (KIHARA *et. al.*, 2005)

Conforme afirma Mehta e Monteiro (2008), tem-se que o volume de sólidos presentes na pasta hidratada de cimento pode ser dividido da seguinte forma:

- Silicatos de Cálcio Hidratado (C-S-H): De 50% a 60% do volume total de sólidos.
- Hidróxido de Cálcio (CH): Também conhecido como Portlandita representa de 20% a 25% do volume total de sólidos.
- Sulfoaluminatos de Cálcio Hidratado: Mono e trissulfoaluminato de cálcio hidratado, sendo o trissulfoaluminato mais presente e conhecido como Etringita representam um volume de sólidos de 15% a 20%.

Os silicatos de cálcio hidratados são responsáveis pelas resistências mecânicas tanto nas primeiras idades como nas idades avançadas. Conforme pode ser visto no trabalho de Kihara (2005), a maior parte do volume (C-S-H) é proveniente da estabilização mineralógica gerada pela hidratação do clínquer e se constituem de sólidos de baixa cristalinidade. Para ilustrar a morfologia da fase C-S-H tem-se a Figura 4.

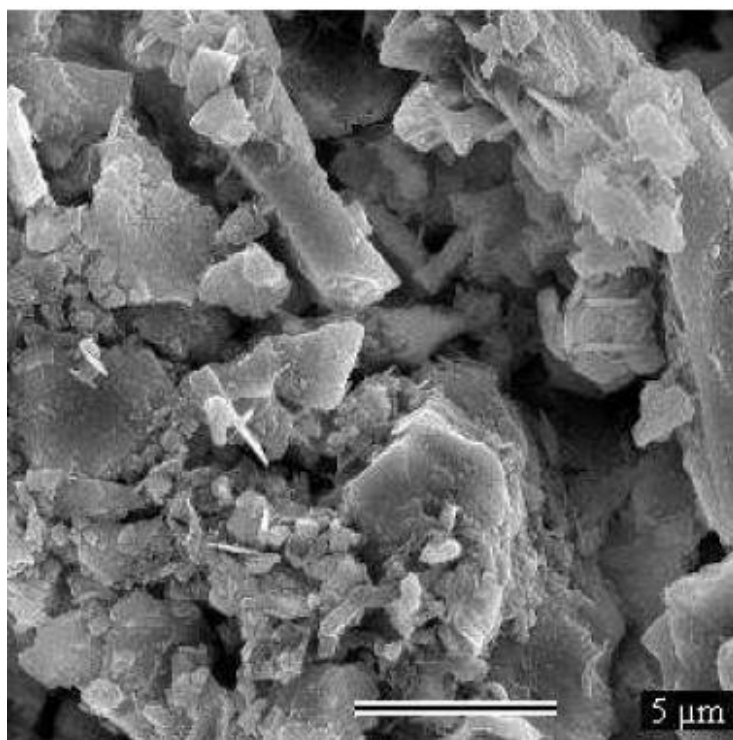


Figura 4 – Fase de baixa cristalinidade composta por C-S-H.
Fonte: Adaptada de (MELO, 2009)

Já a Portlandita (hidróxido de cálcio), constituem-se de grandes cristais dispersos na massa de C-S-H. Mehta e Monteiro (2008) em estudos relacionados com a introdução de pozolana em compósitos de matriz de cimento observaram que tal incorporação gera refinamento do tamanho dos poros e refinamento do tamanho dos grãos. Os pesquisadores afirmam que a pozolana privilegia a formação da fase C-S-H e restringe o crescimento da fase Portlandita, e com isso tem-se uma melhora nas propriedades mecânicas.

Com as afirmações dos autores supracitados, percebe-se que o hidróxido de cálcio fragiliza a microestrutura da pasta de cimento endurecida e diminui a resistência mecânica do compósito. A Figura 5 apresenta uma microscopia evidenciando um cristal de Portlandita.

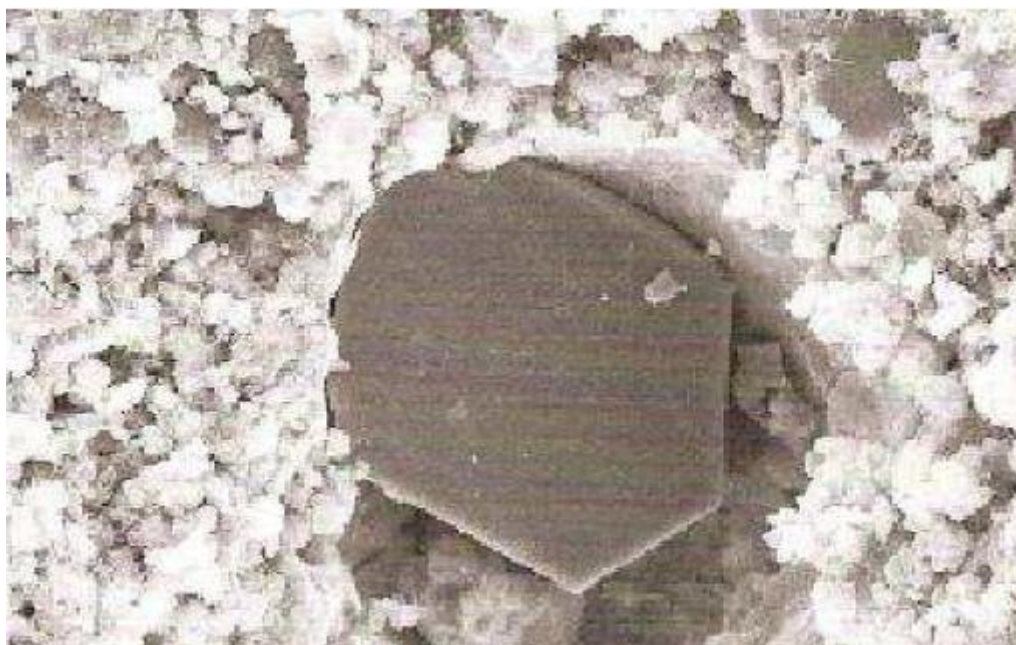


Figura 5 – Cristal de hidróxido de cálcio precipitado na massa de C-S-H.
Fonte: Adaptada de (PAULON, 2005)

Já os sulfoaluminatos são formados por conta da hidratação do aluminato tricálcico e do ferroaluminato tetracálcico na presença de sulfatos de cálcio (gesso). Após a hidratação sua importância é menor no quesito estrutura – propriedade. Todavia, esta fase contribui para aumentar a durabilidade de elementos a base de cimento quando estes estão sujeitos a difusão geradas por sais como sulfatos e carbonatos (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Lembrando-se que os sulfoaluminatos só são obtidos por conta da adição de sulfatos de cálcio para diminuição da cinética da reação dos aluminatos em água. Segundo Mehta e Monteiro (1994), a teoria que melhor explica a diminuição da velocidade de hidratação dos aluminatos é a diminuição da solubilidade dos aluminatos tricálcico na presença de íons

hidroxila, sulfatos e álcalis. O produto formado que é a cristalização de trissulfato de cálcio hidratado é acicular, conforme pode ser visto na Figura 6.

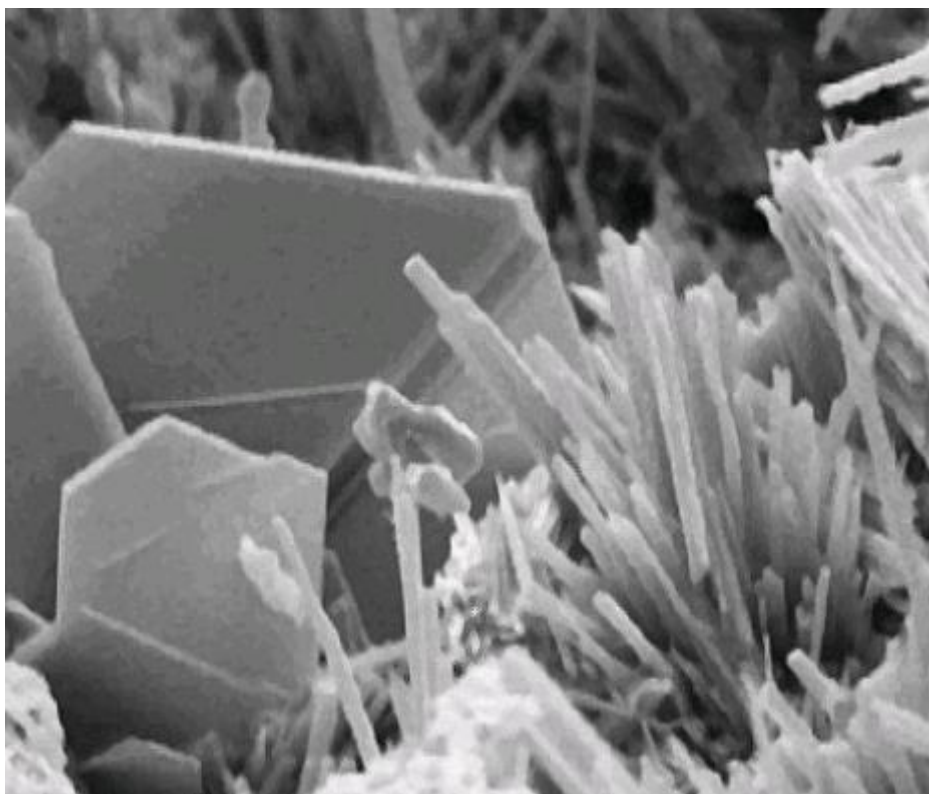


Figura 6 – Cristais aciculares de Etringita a direita e a fase Portlandita a esquerda.
Fonte: (E-CIVIL, 2018)

3.1.3. Cura e poros

Como pode ser visto no item anterior, boa parte das propriedades exibidas pelos compósitos cimentícios são provenientes do processo de hidratação do cimento. As propriedades mecânicas geralmente são aquelas que importam para este tipo de material. Porém, podem ser obtidas outras propriedades interessantes como hidrofobicidade que é uma propriedade funcional, e até propriedades elétricas e térmicas que estão sendo atualmente estudadas com inclusão de GO na mistura.

Outrossim, é que independentemente da propriedade estudada, se não houver a hidratação do cimento, nada disso ocorrerá. E a hidratação deve iniciar e perdurar por quanto tempo seja necessário para que o compósito esteja em condições de exibir tais propriedades. Em outras palavras, durante o processo deverá ser mantido as condições de umidade para que o processo ocorra, e isso é conhecido como cura.

Segundo Mehta e Monteiro (1994), os compostos heterogêneos existentes na massa do compósito não se hidratam ao mesmo tempo. Durante todo o processo de hidratação a mistura vai utilizar água em suas reações químicas. A cura pode ser realizada de várias maneiras dependendo das características geométricas das peças confeccionadas com os compósitos, bem como das condições da obra, fábrica (pré-moldados), enfim, ambiente em que ela foi moldada.

Existe cura úmida que consiste em se molhar a superfície da peça em contato com a atmosfera, o que é muito utilizado em elementos lineares de concreto moldados em obra tais como vigas e pilares. Todavia com o inconveniente de reduzir a vida útil das fôrmas geralmente feitas em madeira.

Para peças superficiais como lajes e pisos é comum se utilizar de serragem ou manta geossintética (pano feltro) encharcados para que estes materiais mantenham úmida da superfície da peça. Este processo também é utilizado em fábricas de peças pré-moldadas de concreto. E no caso das peças pré-moldadas não possuírem grandes dimensões ainda é possível realizar a cura por imersão, onde a peça fica depositada num tanque com água na condição totalmente submersa.

Dependendo das condições ainda existe a cura química, processo em que são utilizados produtos químicos específicos comercializados no mercado com o objetivo de formar um filme superficial que impeça a água de sair da mistura cimentícia durante o processo de hidratação.

Independente da forma como será realizada a cura, é inegável a sua importância, e segundo Bauer (1994), o processo de hidratação do cimento realizado com cura adequada impede a saída da água por evaporação causada pelas reações exotérmicas do composto. Isso garante a maior resistência mecânica do material, menor permeabilidade e evita a retração volumétrica do sistema.

Ainda segundo o autor, a cura deve ser realizada por no mínimo 7 dias após a desmoldagem da peça. E tanto a permeabilidade e evolução da resistência mecânica do compósito dependem indiretamente deste processo e diretamente da formação de poros. Carvalho (2007) em seu livro apresenta como a resistência mecânica evolui em função do tempo para uma determinada resistência característica fixada aos 28 dias e função do tipo de cimento utilizado, comportamento ilustrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Evolução da resistência mecânica em função do tipo do cimento e do tempo.

Cimento Portland	Idade em dias									
	3	7	14	28	60	90	120	240	360	10.000
CPIII e CPIV	0,46	0,68	0,85	1	1,13	1,18	1,21	1,28	1,31	1,43
CPI e CPII	0,59	0,78	0,9	1	1,08	1,12	1,14	1,18	1,2	1,27
CPV	0,66	0,82	0,92	1	1,07	1,09	1,11	1,14	1,16	1,21

Fonte: Adaptado de (CARVALHO, 2007)

Na Tabela 2 o termo CPI indica o cimento Portland puro, já o CPII é o cimento Portland com adições em pequenos teores de (Escória de Alto Forno, Pozolana ou Filler), o CPIII é o cimento Portland com incorporação de Escória de Alto Forno, CPIV apresenta incorporação de Pozolana, e o CPV, também conhecido como ARI (Alta Resistência Inicial) apresenta grãos finos (processo de moagem diferenciado) e alta pureza da alumina utilizada em sua confecção.

Conforme citado anteriormente, é sabido que as propriedades requeridas de um material a base de cimento dependem diretamente dos poros formados durante o processo de hidratação, sendo que a resistência mecânica é uma das principais propriedades desejadas.

Kihara *et. al.* (2005) classifica os poros quanto ao tamanho em três tipos: macroporos, poros capilares e poros em gel. O primeiro tem sua formação em algum processo deficiente durante a moldagem, a exemplo falta de cura ou de vibração mecânica (adensamento). Esses macroporos possuem dimensões na ordem 0,1µm.

Ainda segundo os autores, os poros capilares são os principais responsáveis pela permeabilidade do compósito cimentício e suas dimensões variam de 0,1µm a 0,01µm. E por último os poros em gel dependem do grau de cristalização do C-S-H e têm dimensões inferiores a 0,01µm.

3.2. Óxido de Grafeno.

O óxido de grafeno (GO) é um derivado do grafeno, que por sua vez é uma nanoestrutura a base de carbonos. O carbono está presente em abundância na natureza através

dos elementos orgânicos. Muitos produtos são derivados de carbono, a citar como um dos mais importantes o petróleo.

A química do carbono possui hoje várias estruturas alotrópicas conhecidas, tais como: Grafite, Diamante, Fullerenos, Nanotubos de Carbono (NTC's) e o Grafeno. De fato, percebe-se hoje que tais formas são arranjos da estrutura mais simples que é o grafeno.

Até meados de 1980 acreditava-se que o carbono se cristalizava em apenas dois arranjos: o grafite e o diamante. A diferença básica entre os dois se dava por conta da forma como se configurava as ligações químicas do arranjo. Segundo Couto (2006), a diferença se dá por conta da forma de hibridização do carbono nas ligações (sp^3 , sp^2 e sp). Ainda segundo o autor, o grafite é o empilhamento de folhas de grafeno, os quais são arranjos hexagonais de carbono com espessura de um átomo de carbono. As ligações entre as lamelas são do tipo Van der Waals, o que se constitui de uma ligação fraca quando comparada a uma ligação química.

Por outro lado, conforme afirma Capaz e Chacham (2003), o diamante é o empilhamento de folhas de grafeno assim como no grafite, porém com ligações químicas covalentes entre os carbonos da cadeia, o que confere uma rigidez ao sistema devido o arranjo tetraédrico formado pelos carbonos ligando as lamelas. Essa diferença explica as altas resistências mecânicas e durezas exibidas pelo diamante e as características lubrificantes típicas do grafite (escorregamento de uma lamela sobre a outra). A Figura 7 ilustra a estrutura.

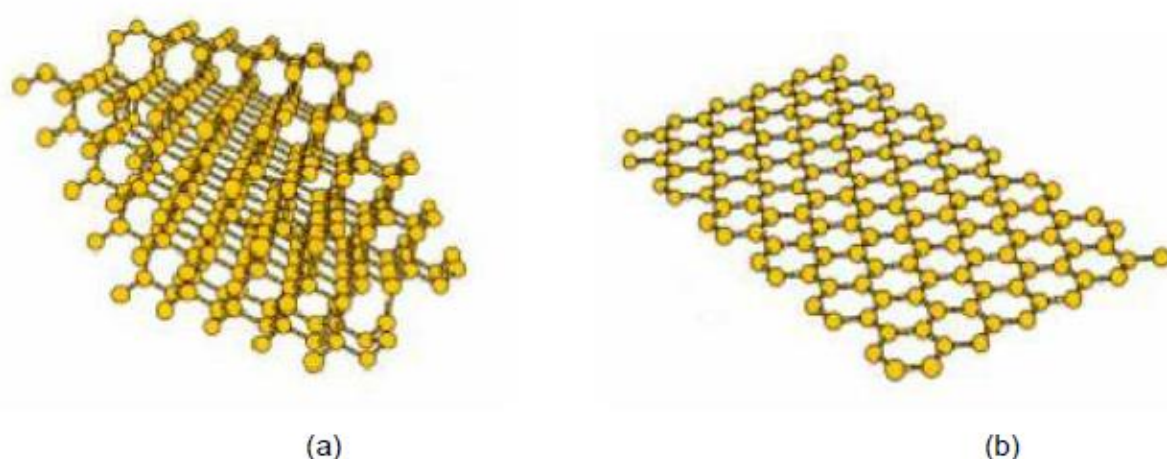


Figura 7 – (a) Arranjo tetraédrico do diamante; (b) Lamela de grafeno formadora das pilhas típicas do grafite.

Fonte: Adaptado de (CAPAZ E CHACHAM, 2003)

Em 1985 foi descoberto um novo arranjo estrutural entre carbonos. Harold Kroto no Reino Unido, e James Heath, Richard Smalley, Robert Curl e Sean O'Brien no Estados Unidos perceberam a existência de uma esfera oca formada por carbonos que ficou conhecida como fullereno. O arranjo com 60 átomos de carbono é o mais conhecido e estudado desta forma alotrópica de carbono e é denominada como C_{60} . A Figura 8 apresenta um exemplo do arranjo (CAPAZ e CHACHAM, 2003).



Figura 8 – Fullereno C_{60} .

Fonte: Adaptado de (CAPAZ E CHACHAM, 2003)

Sumio Iijima conseguiu provar que os carbonos poderiam se arranjar formando tubos ocos. Esta descoberta se deu em 1991, e a formação alotrópica ficou conhecida como nanotubos de carbono, que posteriormente foi classificado em tubos de paredes simples ou de paredes múltiplas. Atualmente, esses materiais são utilizados em compósitos de matriz cimentícia, sendo alvos de esforços em pesquisas ao redor do mundo (MELO, 2009). A Figura 9 ilustra os NTC's.

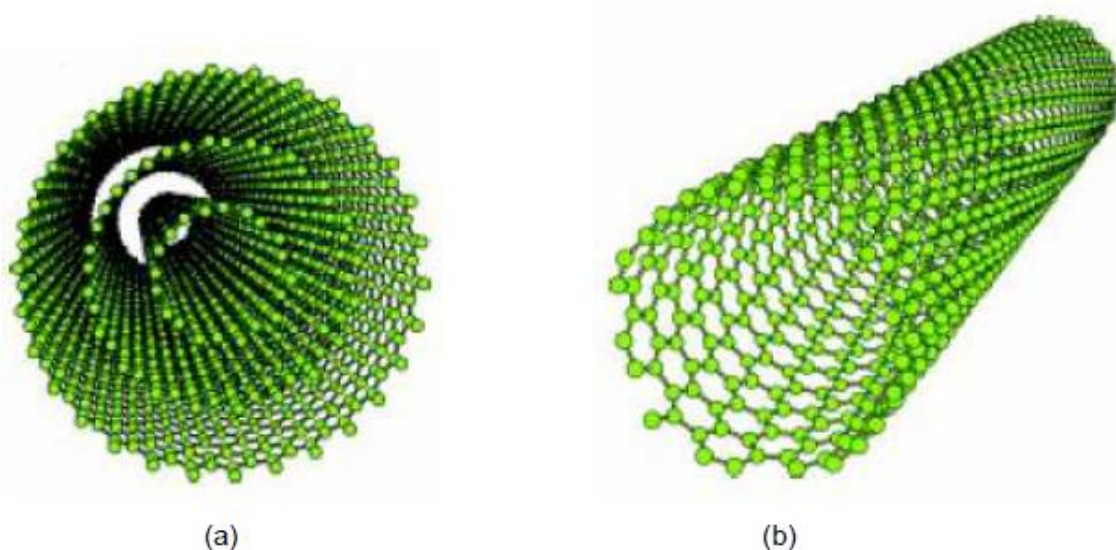


Figura 9 – (a) NTC de paredes múltiplas; (b) NTC's de paredes simples.
 Fonte: Adaptado de (CAPAZ E CHACHAM, 2003)

Como pode se observar nos parágrafos anteriores, exceto pelo diamante, todas as formas alotrópicas citadas tem como constituinte básico uma folha de carbonos arranjados de forma hexagonal, conhecida hoje como grafeno. Porém, a observação e prova da existência da folha única, ou seja, monocamada só viria a ser realizada no século XXI.

3.2.1. Breve abordagem sobre o Grafeno.

O grafeno é uma monocamada de carbonos (bidimensional). Sua descoberta se deu através dos trabalhos dos físicos Andre Geim e Kostya Novoselov no ano de 2004, quando eles perceberam alterações nas propriedades óticas do carbono depositado em substrato de silício. Este feito rendeu aos pesquisadores o Prêmio Nobel de Física no ano de 2010 (NOVOSELOV, et. al, 2004).

Segundo Novoselov (2005), apesar das outras formas alotrópicas do carbono encontradas em anos anteriores por outros pesquisadores já inferirem a existência do grafeno, não se acreditava que esta monocamada pudesse ser estável em sua forma pura. Outra dificuldade residia na falta de ferramentas e processos que permitissem a extração de uma única folha de carbonos de alguma estrutura constituída por estes elementos químicos.

Esta dificuldade foi superada por um simples processo de extração de finas camadas de grafite com fitas adesivas. Este processo só foi possível por conta das ligações entre lamelas

no grafite serem forças de Van der Waals. Este feito foi alcançado pelo grupo de Gein e Novoselov e ficou conhecido como clivagem micromecânica (KATSNELSON, 2007).

Após sua identificação pelo grupo de Novoselov, estudos ao redor do mundo começaram a ser realizados com o objetivo de melhor entender o composto. A lamela composta por carbonos num arranjo hexagonal planar teve sua geometria melhor entendida, e pode ser visualizada através da Figura 10.

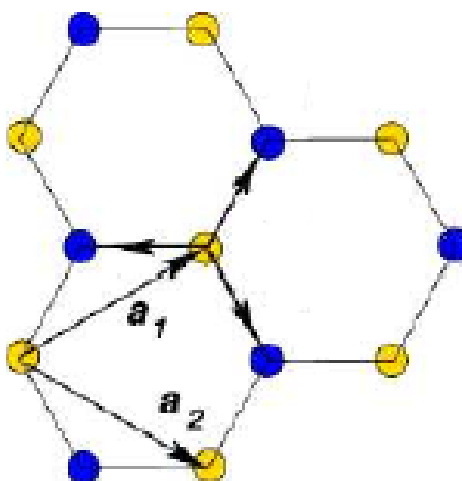


Figura 10 – Estrutura cristalográfica do grafeno com seus parâmetros de rede a_1 e a_2 .
Fonte: Adaptado de (CASTRO NETO, *et. al.*, 2009)

Conforme é apresentado no trabalho de Castro Neto, *et. al.* (2009), os parâmetros de rede cristalográfica do grafeno ilustradas na Figura 11 podem ser escritos conforme a Equação 1.

$$\vec{a}_1 = \frac{3}{2}a \left[\vec{i} + \frac{1}{\sqrt{3}} \vec{j} \right] \text{ e } \vec{a}_2 = \frac{3}{2}a \left[\vec{i} - \frac{1}{\sqrt{3}} \vec{j} \right] \quad Eq.1$$

Onde “a” na Equação 1 é o parâmetro de rede da estrutura cristalográfica e possui o valor de 0,144nm.

O grafeno apresenta muitas características que o distinguem de materiais utilizados atualmente. Segundo o trabalho dos pesquisadores Novoselov (2012), Brownson (2011) e Singh (2011), a condutibilidade térmica deste material é da ordem de 5000W/mK; a área superficial é de 2600m²/g; o módulo de elasticidade é da ordem de 1TPa e a resistência mecânica da ordem de 130GPa. As propriedades mecânicas exibidas por este material e seus derivados como o óxido de grafeno é uma das motivações do presente trabalho.

Além do método de microclivagem utilizado por Gein e Novoselov na descoberta do composto, outros métodos surgiram para tentar facilitar a obtenção do grafeno. O método de esfoliação mecânica (como é também conhecido o processo de microclivagem) é interessante pelo seu baixo custo e alto teor de pureza do produto obtido. Todavia, mostra-se improdutivo quando se espera maiores quantidades de grafeno, pois apenas 10% do grafeno microclivado se apresenta em monocamada através deste processo (CORDEIRO *et. al.*, 2015).

Surgiram assim as esfoliações químicas, os métodos por deposição química de fase de vapor e o método de Hummers. No presente trabalho, o óxido de grafeno foi obtido através de uma rota conhecida como método de Hummers modificado, o qual será melhor explicado a seguir.

Fato é que muito antes da descoberta do grafeno em si já se observava a reatividade química do grafite. A primeira observação data de 1859, quando Benjamin Brodie, realizando experimentos para determinação da massa atômica do carbono, percebeu que tal composto se oxidava na presença de ácido nítrico e clorato de potássio formando assim uma substância amarela que ficou conhecida como óxido gráfitico (BRODIE *apud* CORDEIRO *et. al.*, 2015).

Após a observação de Brodie, outros cientistas como Staudenmaier (1898) aprimoraram o método substituindo o ácido nítrico pelo ácido sulfúrico reduzindo uma etapa no que já havia ficado conhecido como esfoliação química. Já em 1958, Hummers e Offeman produziram o óxido de grafite utilizando para isso a mistura de grafite, ácido sulfúrico, permanganato de potássio e nitrato de sódio (HUMMERS, 1958). Esta mistura apresentava vantagem em relação as anteriores segundo os próprios cientistas, as quais são apresentadas abaixo:

- A reação fica mais rápida, podendo ser realizada em algumas horas;
- Com a substituição do clorato de potássio por permanganato de potássio evita-se a liberação de ClO_2 , o qual é altamente explosivo;
- Substituindo-se o ácido nítrico pelo nitrato de sódio evita-se a formação da névoa ácida e tóxica da primeira reação.

Entretanto, ainda existem problemas a serem solucionados, pois segundo Marcano *et. al.* (2010), o processo introduzido por Hummers gera dificuldades como a necessidade de lavagem do produto com água para eliminação de íons de sódio, perigo de explosão por conta

da reação exotérmica de grande intensidade e ainda é lento para produção em escala industrial. Este processo gera o óxido de grafite que é semelhante ao grafite por conta de sua estrutura hexagonal compostas de carbono, porém com grupos funcionais em seu plano basal como hidroxilas, carbonílas e carboxílas. O óxido de grafeno é uma camada única de grafite com esses grupos funcionais.

3.2.2. Óxido de Grafeno e sua síntese.

O óxido de grafeno recebe este nome por ser proveniente de uma reação de oxidação durante a esfoliação do grafite. Esta oxidação introduz defeitos na microestrutura permitindo que grupos funcionais façam parte do arranjo. Trata-se de um arranjo planar de carbonos com grupos funcionais de carboníla, carboxíla e hidroxila fora do plano (DREYER, 2010; PARK 2009 *apud* ALVES 2013). A Figura 11 apresenta um dos modelos aceitos para o óxido de grafeno (GO).

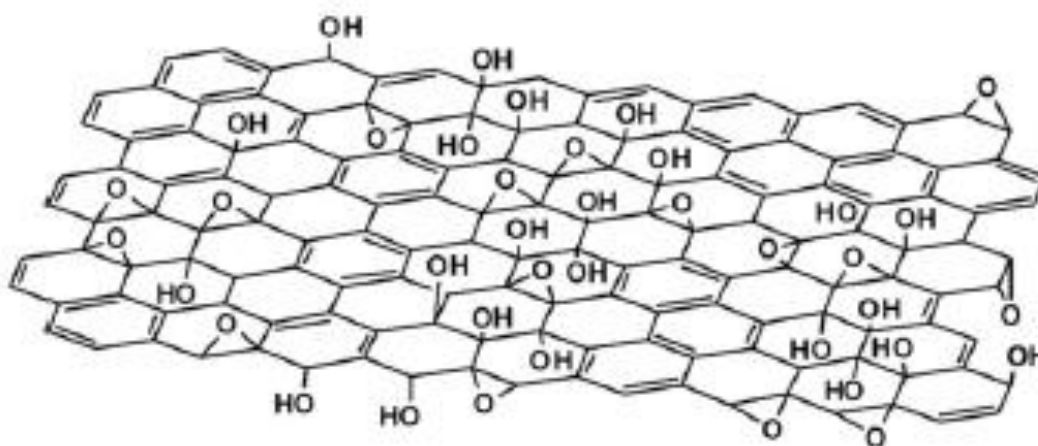


Figura 11 – Modelo para o arranjo de uma folha de GO.
Fonte: Adaptado de (LERF, 1998 *apud* ALVES 2013)

O óxido de grafeno se difere do grafeno não só pelas moléculas ligadas a folha de carbonos fora do plano, mas também pela espessura, a qual segundo Bagri (2010) *apud* Alves (2013) é um pouco maior que a do grafeno, tendo como espessura valor próximo de 1nm.

O método para produção do GO utilizado nesta pesquisa é conhecida como método de Hummers modificado que consiste basicamente em produzir a oxidação do grafite através das misturas de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio.

Esta reação é altamente exotérmica o que gera risco de explosão, por isso a solução é preparada em um banho de gelo, onde a temperatura é observada. O permanganato de potássio é acrescentado a mistura de grafite, ácido sulfúrico e nitrato de sódio de 1 em 1g, para se evitar a elevação repentina da temperatura, mantendo-a abaixo de 50°C. Após este processo, os defeitos citados em Alves (2013) ficarão presentes na microestrutura.

Segundo Whitener *et. al.* (2014), é necessário observar que a oxidação do grafeno gera muitas impurezas na matriz do grafeno e que são de difícil eliminação no processo de redução. Essas impurezas geram perdas de qualidade com relação as propriedades eletrônicas do material, todavia, o autor afirma que as propriedades mecânicas são mantidas. Desta forma, o óxido de grafeno continua sendo um material promissor, assim como o próprio grafeno reduzido, para utilização mecânica.

3.3. Nanomateriais de carbono e Compósitos de Cimento.

Conforme apresentado no item 3.2 deste trabalho, existem algumas formas alotrópicas do carbono que são utilizadas nas mais variadas aplicações em tecnologia. Segundo Mostofizadeh *et. al.* (2011), tem-se estruturas conhecidas como 0D (virtualmente sem dimensões; ponto) como os fullerenos, também o arranjo de uma única dimensão 1D tais como os NTC's, e as planares 2D como o grafeno.

Alguns pesquisadores na área da engenharia e construção civil estão direcionando esforços para o entendimento das propriedades e aplicações destas nanoestruturas em produtos comuns ao setor, como o cimento Portland.

Os primeiros materiais a serem incorporados aos compósitos cimentícios foram os NTC's, pois os pesquisadores adotaram como hipótese que com a característica 1D da nanoestrutura seria possível criar uma ponte ligante na matriz cimentícia, melhorando assim sua resposta mecânica à tração. De fato, vários trabalhos conseguiram esta melhoria, deixando assim o material mais resistente, a citar o trabalho de Zhu *et. al.* (2004).

Já o grafeno e seus derivados se tornaram foco após o início das investigações envolvendo NTC's, até mesmo por questão cronológica, tendo em vista que o NTC teve sua descoberta em períodos anteriores a identificação do grafeno, conforme citado no item 3.2 deste

trabalho. Pesquisas recentes apontam um futuro promissor para aplicações de GO em matrizes a base de cimento (CHUAH, et., al., 2014).

Babak *et. al.* (2014) também aponta a utilização do óxido de grafeno como uma boa opção para obtenção de compósitos cimentícios super-resistentes, todavia ratifica a necessidade do exaustivo esforço em se entender as propriedades e correlações com a morfologia e microestrutura, uma vez que por enquanto o material é caro e de difícil produção.

O GO é hidrofílico o que ajuda a dispersão do material na mistura em compósitos cimentícios, fato que não ocorre com os NTC's por exemplo, os quais exibem características hidrofóbicas. Por isso, recentemente o óxido de grafeno foi tratado pela comunidade científica como uma boa opção a ser utilizado como reforço em matrizes de cimento, além de exibir elevadíssimas resistência e dureza (MOHAMMED *et. al.*, 2015).

3.3.1. Influência dos nanomateriais nas propriedades do compósito cimentício.

Em compósitos cimentícios utilizados na construção civil tais como caldas de cimento, argamassa e concretos, existe características que definem propriedades importantes para o material tanto no estado fluido como no sólido. Estas propriedades definirão a utilização do material nas mais diferentes aplicações da construção civil.

Carvalho (2007), cita como principais propriedades no estado fluido (fresco) a consistência, homogeneidade e trabalhabilidade, e já no estado sólido (endurecido) a resistência a compressão, resistência a tração e o módulo de elasticidade longitudinal.

Todas essas propriedades conforme apresentado no item 3.1 deste trabalho dependem basicamente da hidratação do cimento e da cinética das reações, bem como de cuidados com a manutenção da umidade do sistema (cura) para que a microestrutura do material possa ser formada com mínimo ou máximo de poros, conforme seja o interesse e aplicação do material.

A consistência depende basicamente das proporções de materiais utilizados na mistura (traço), da forma e mineralogia dos agregados inertes (areia e pedra britada) acrescentados à mistura, bem como da proporção água/cimento. Conforme se apresentarem estes materiais na mistura o material se apresentará mais consistente (menos fluido) ou menos consistente (mais

fluido). Já homogeneidade depende basicamente de cuidados no preparo da mistura, com relação a dispersão, forma da mistura e adensamento do material (CARVALHO, 2007).

Ainda segundo Carvalho (2007), a consistência e homogeneidade vão influenciar na maior ou menor facilidade de se transportar, e aplicar o material a peça, ou seja, sua moldabilidade. Todos estes itens relacionados a aplicação, ou seja, transporte, lançamento, adensamento e a moldagem do material na peça definem o que é conhecido como trabalhabilidade. Dependendo dos constituintes do compósito (pasta, argamassa ou concreto) existe um ensaio específico para se quantificar esta propriedade.

Embora este trabalho tenha como foco as propriedades mecânicas, serão apresentados deste ponto em diante alguns resultados envolvendo não somente as propriedades do estado endurecido, mas também as relacionadas ao estado fresco do material.

Cwirzen *et. al.* (2008) avaliaram a trabalhabilidade através do espalhamento de uma determinada massa de pasta de cimento sobre uma superfície lisa metálica. Este ensaio é utilizado para se verificar a fluidez do material. Acondiciona-se a pasta a base de cimento num molde tronco-cônico e depois retira-se cuidadosamente este molde deixando o material espalhar em superfície lisa. Desta forma, mede-se a diferença de altura entre a fôrma e o material espalhado. Esta medida infere indiretamente o que é conhecido como trabalhabilidade. Os autores obtiveram um aumento na trabalhabilidade quando se acrescentou NTC de parede múltipla ao compósito e já o NTC de parede simples não alterou esta propriedade.

Babak *et. al.* (2014) realizou ensaio semelhante ao de Cwirzen, porém para investigar a influência do GO no compósito de cimento. Outra diferença é que o autor acrescentou areia na mistura, obtendo-se argamassa ao invés de pasta como foi o caso de Cwirzen. Babak observou aumento da trabalhabilidade quando se acrescentou 2% de GO em substituição da massa do cimento, porém, para porções um pouco menores como 1,5% a trabalhabilidade não foi alterada.

Já Pan *et. al.* (2015), observou que para substituições em massa de cimento por GO na porção de 0,05% também houve o aumento da trabalhabilidade. Este resultado mostra que para porções menores que as utilizadas por Babak também é possível reduzir a consistência aumentando-se assim a trabalhabilidade. Todavia, é importante ressaltar que esta inferência é indireta, tendo em vista que Pan realizou os ensaios com pastas de cimento, assim como fez Cwirzen e ao contrário do que fez Babak.

Já com relação as propriedades mecânicas, conforme citado anteriormente, as principais são: módulo de elasticidade, resistência a compressão e resistência a tração. Horszczaruk (2015) e Pan (2015) estudaram os módulos de elasticidade de compósitos cimento com reforços de nanoestruturas de carbono.

Quando se realiza o ensaio de compressão axial em um compósito de matriz cimentícia com a determinação da relação entre deformação e tensão durante o ensaio é possível determinar o módulo de elasticidade do material. Molda-se um corpo de prova cilíndrico e mede-se a capacidade de carga suportada por unidade de área com relação a deformação longitudinal sofrida pelo corpo de prova (CP). Desta relação surge um gráfico conhecido como gráfico tensão-deformação (CARVALHO, 2007).

De posse desse gráfico é possível calcular a tangente da curva na origem, conhecida como módulo de elasticidade inicial do material (E_i). Pan *et. al.* (2015) adicionando 0,05% de GO em massa de cimento obteve uma alteração de 3,48GPa (sem adição) para 3,70GPa (com adição) no módulo de elasticidade do compósito. Os pesquisadores atribuem esse incremento a um possível efeito filler (preenchimento de vazios) que o GO possa ter realizado, reduzindo-se assim as fissuras do material.

Horszczaruk *et. al.* (2015) conseguiram dobrar o módulo de elasticidade de argamassas de cimento adicionando 3% de GO em massa de cimento. Os pesquisadores passaram de 10GPa para 20GPa com esta adição. Porém a determinação do módulo de elasticidade não foi realizada conforme o método utilizado por Pan e colaboradores, ao invés da tangente à curva tensão-deformação Horszczaruk utilizou-se da técnica de AFM (microscopia de força atômica).

Já na resistência a tração Cwirzen *et. al.* (2008) conseguiu um aumento de 16% na resistência a tração de pastas cimentícias com acréscimo de 0,15% de NTC de paredes múltiplas em massa de cimento. Já Xu *et. al.* (2015) conseguiu aumento de 40% da resistência a tração com acréscimo de 0,2% de NTC de paredes múltiplas.

LV *et. al.* (2014) obtiveram aumento de 9% na resistência a tração de compósitos cimentícios com incorporação de GO em massa de cimento. Outro dado importante do trabalho dos pesquisadores é que eles estudaram várias dosagens de GO (de 0,01% a 0,06%), bem como também a forma da dispersão e tamanho do GO acrescentados à mistura, o que também é o foco do presente trabalho. Os cientistas observaram que o aumento da resistência a tração passa a não ocorrer de um certo ponto de aumento de dosagem do GO, e que partículas menores

contribuem melhor na dispersão da nanoestrutura na matriz aumentando assim as propriedades do material, desde de que se utilizem de meios específicos para garantir a mistura como surfactantes.

Os compósitos a base de cimento apresentam boa resistência a compressão, porém como são materiais anisotrópicos e essencialmente heterogêneos possuem baixa resistência a tração, algo em torno de 10% da resistência a compressão (CARVALHO, 2007). Por se tratar de uma das principais propriedades de compósitos cimentícios, esta propriedade também foi alvo de pesquisa envolvendo nanotecnologia aplicada ao material.

Cwirzen *et. al.* (2008), conseguiu um aumento de 50% na resistência a compressão em pastas de cimento com adição de 0,05% de NTC de paredes múltiplas em massa de cimento. E notou que para teores cada vez maiores de NTC's há um prejuízo na homogeneização da nanoestrutura à matriz cimentícia, reduzindo assim a resistência a compressão.

Já Xu *et. al.* (2015) também observou o aumento da resistência mecânica com adição de NTC de parede múltipla ao compósito de cimento, porém não observou o problema encontrado por Cwirzen com o aumento do teor de NTC à mistura. O pesquisador e seus colaboradores conseguiram um aumento de 15% na resistência a compressão do material quando se adicionou 0,1% de NTC de paredes múltiplas à mistura.

LV *et. al.* (2014) conseguiram aumentar a resistência a compressão de compósitos de cimento com adições de GO variando de 0,01% a 0,06% em massa de cimento. É importante ressaltar aqui que os pesquisadores notaram que o melhor resultado ocorreu com adição de 0,04% de GO onde obtiveram um aumento de 9% na resistência a compressão. A partir deste teor a resistência a compressão teve aumento pouco significativo. Os pesquisadores ainda notaram que ao melhorar a dispersão do GO em massa pode-se observar uma melhora nas propriedades mecânicas.

Fato importante notado por LV *et. al.* (2014) é que de maneira contraditória, flocos de grafeno maiores obtido nos trabalhos de 2013 pelos mesmos autores apresentaram resultados melhores do que flocos menores.

Dentre os vários trabalhos apresentados acima, pode-se fazer uma comparação direta de resultados entre os estudos de Cwirzen e LV. Isto é possível, pois as características das pesquisas são iguais, diferindo-se apenas na forma alotrópica da nanoestrutura escolhida.

Cwirzen *et. al.* (2008) conseguiu o valor máximo de resistência a compressão de 62MPa para uma adição de 0,04% de NTC de parede múltipla em massa de cimento. Por outro lado, LV *et. al.* (2015) alcançou 92,36MPa de resistência a compressão com a adição de 0,04% de GO em massa de cimento.

Pode-se afirmar com a comparação acima que o GO se apresenta como uma melhor forma alotrópica de nanoestrutura de carbono a ser introduzida a matriz de cimento quando se espera maior resistência a compressão do material. Já quando a resistência a tração é característica requerida, os resultados apresentados neste item do trabalho indicam que os NTC's se apresentam como boa opção.

3.3.2. Dispersão dos nanomateriais.

Os pesquisadores que trabalham com introdução de nanoestruturas em compósitos de cimento são unânimes em reconhecer que a dispersão do nanomaterial na matriz é de suma importância para se alcançar as propriedades requeridas.

Quando não se dá o devido cuidado a esta etapa obtém-se um produto com baixa homogeneidade. Isso se dá por conta das elevadas forças atrativas de Van der Waals que surgem atuando nas nanofibras, fazendo com que essas se aglutinem dificultando sua dispersão na massa e afetando assim as propriedades do material (HORSZCZARUK, *et. al.*, 2015).

Xu *et. al.* (2015) também observa que as forças atrativas de Van der Waals são prejudiciais a dispersão das nanoestruturas na matriz dificultando assim a homogeneização. Por isso ele recomenda que sejam tomadas precauções para que se consiga uma boa eficiência nesta etapa. O pesquisador sugere utilização de produtos químicos, controle do tamanho e forma da nanoestrutura, além da aplicação de meios mecânicos que facilitem a mistura.

Abaixo serão apresentados de maneira sucinta algumas precauções e formas de dispersão adotadas por alguns pesquisadores:

- Li *et. al.* (2005) em seus estudos com argamassas e pastas de cimento com NTC's utiliza tratamento com solução de ácido sulfúrico e ácido nítrico e banho ultrassônico por 3 horas.

- Cwirzen *et. al.* (2008) trabalhando com pastas de cimento e NTC's sugere o uso de surfactantes PAA e Goma Arábica e banho ultrassônico por 2 a 15 minutos.

- Xu *et. al.* (2015) em suas pesquisas com pastas de cimento e NTC's utiliza surfactante TNWDIS e banho ultrassônico de 30 minutos e centrifugação de 30 minutos.

- LV *et. al.* (2013) e (2014) trabalhou com argamassas e pastas de cimento com adições de GO, e para isso ele e seus colaboradores utilizaram banhos ultrassônicos variando de 20 minutos a 1 hora sem a utilização de produtos químicos.

- Babak *et. al.* (2014) em seus estudos com argamassa e GO utilizou surfactante SP tipo PCE e banho ultrassônico de 40 minutos.

- Horszczaruk *et. al.* (2015) não usou produtos químicos, mas utilizou banho ultrassônico durante 3 horas em seus trabalhos com argamassas e GO.

- Mohammed *et. al.* (2015) em seus trabalhos com argamassa fez apenas a dispersão do GO em água, sem a utilização de produtos químicos ou banhos ultrassônicos. Esta forma de dispersão é uma das maneiras estudadas neste trabalho.

- Pan *et. al.* (2015) assim como Mohammed *et. al.* (2015) não utilizou produtos químicos e banhos ultrassônicos, porém seus trabalhos foram com pastas de cimento e GO.

- Chen *et. al.* (2015) em seus estudos com argamassas e GO utilizou o banho ultrassônico por 1 hora seguida de centrifugação por 10 minutos, mas não utilizou produtos químicos.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentado o processo metodológico adotado no trabalho para avaliar a influência da dispersão do óxido de grafeno nas propriedades mecânicas dos compósitos de cimento.

Mas antes de realizar a mistura do óxido de grafeno, areia e cimento foi necessário definir as proporções dos materiais utilizados, ou seja o traço, bem como caracterizar os materiais usados haja vista que as propriedades dos agregados podem influenciar nas propriedades do próprio compósito.

4.1. Definição do traço da argamassa e caracterização dos materiais.

Como o objetivo do trabalho é a avaliação das propriedades mecânicas, adotou-se um traço rico em cimento que pudesse fornecer valores de resistência a compressão axial de aproximadamente 20MPa para que as diferenças entre os resultados pudessem ser avaliadas.

Neste ponto é importante ressaltar que devido ao alto preço do nanomaterial empregado, optou-se por trabalhar com argamassas de cimento, ou seja, conforme definido no capítulo 3 deste trabalho, mistura de cimento Portland, areia e água. Sendo assim, adotou-se a composição geralmente utilizada em aplicações de chapisco de paredes, porém com uma relação água cimento alterada de modo a aumentar a trabalhabilidade evitando-se assim uma massa com alta consistência uma vez que não serão utilizados aditivos químicos plastificantes.

A proporção utilizada foi de 1:3:0,6 em massa seca dos componentes em relação a massa seca de cimento. De forma resumida, significa que para cada parte de cimento serão utilizados três partes de areia e 0,6 parte de água. O consumo de cimento foi de 430kg/m³ de argamassa produzida.

Para realização dos ensaios foram utilizados corpos de prova (CP's) cilíndricos de 1"x2", ou seja, diâmetro de 25,04mm e altura de 50,08mm de cloreto de polivinila rígido (PVC), conforme ilustra a Figura 12, e desta forma obteve-se o volume de 25,74cm³. Sabendo-se que parte da massa seria perdida quando aderida ao recipiente de mistura dos agregados (masseira) foi previsto 15% de sobre volume a ser computado na quantificação dos insumos. Desta maneira, chegou-se a 29,60cm³ por CP ou 0,030L.



Figura 12 – Molde de PVC utilizado na confecção dos corpos de prova.

Com o objetivo de avaliar a evolução da resistência mecânica dos CP's ao longo do tempo, foi adotado prazo para determinação das resistências conforme recomendações normativas da NBR-6118:2014, sendo 7, 14, 21 e 28 dias. E para se ter representatividade adequada para cada série de resultados optou-se por avaliar 5 CP's para cada período e proporção de GO adicionado à mistura. A Tabela 3 facilita o entendimento.

Tabela 3 – Determinação do número de corpos de prova necessários.

PRAZO	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias	Número de CP's
CONTROLE	5	5	5	5	20
GO1	5	5	5	5	20
GO2	5	5	5	5	20
GO4	5	5	5	5	20
TOTAL					80

O termo “Controle” utilizado na Tabela 3 será também utilizado ao longo deste texto para designar a mistura sem acréscimo de GO. Já os termos “GO1”, “GO2” e “GO4” serão utilizados para designar o compósito que teve substituição de 0,01%, 0,02% e 0,04% da massa de cimento por óxido de grafeno.

Conhecendo-se o volume de um CP, a quantidade de CP's necessários a cada etapa da pesquisa, o traço e consumo de cimento por traço, definiu-se a quantidade de materiais em massa seca a ser utilizado para cada rodada de ensaios, os quais são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Quantidade de insumos utilizados em cada etapa da pesquisa.

INSUMOS	CIMENTO (g)	GO (g)	AREIA (g)	ÁGUA (mL)
CONTROLE	258,000	0,000	774,000	154,800
GO1	257,974	0,026	774,000	154,800
GO2	257,948	0,052	774,000	154,800
GO4	257,897	0,103	774,000	154,800

Com isso determinou-se a quantidade de material necessário a ser preparado para o ensaio, sendo 1.031,82g de cimento Portland, 3.096,00g de areia, 181,00mg de óxido de grafeno e 619,20mL de água potável. Sendo assim, realizou-se a caracterização dos materiais envolvidos.

4.1.1. Caracterização dos materiais.

Para caracterização dos materiais foi adotado os requisitos normativos que vigoram no Brasil, reconhecidos e largamente utilizados pela comunidade técnica da engenharia e construção civil.

A começar pelos agregados miúdos (areia) relata-se que foram determinados o Módulo de Finura, Distribuição Granulométrica, Diâmetro Máximo Característico, Massa Específica (Absoluta), Massa Específica Unitária (Aparente) nos estados solto e compactado e Teor de Pulverulentos. Comenta-se aqui que não foram realizados os ensaios para determinação de Umidade Superficial e Inchamento da areia por entender que tais parâmetros não são intervenientes na pesquisa, uma vez que o traço foi calculado e executado em massa seca dos materiais.

Para determinação da composição granulométrica da areia foram adotadas todas prerrogativas da NBR NM 248:2003, onde foi utilizada a bateria de peneiras da série normal dadas pelas malhas de 4,8mm; 2,4mm; 1,2mm; 0,6mm; 0,3mm; 0,15mm e fundo. Foi necessário ainda a utilização de uma balança analítica e escova de aço para limpeza das peneiras a cada rodada de peneiramento. A Figura 13 ilustra alguns desses materiais.



Figura 13 – Jogo de peneiras normalizadas utilizadas nos ensaios de peneiramento.

Foram realizadas duas rodadas de peneiramento com areias secas em estufas, sendo que no primeiro ensaio foram peneirados 481,30g de material e no segundo ensaio foram peneirados 499,10g de areia. A massa total de material de cada rodada foi lançada na peneira em ordem decrescente das dimensões das malhas e agitadas durante 1 minuto, cada porção retida nas respectivas peneiras utilizadas foram anotadas para posterior elaboração da curva de distribuição granulométrica e determinação do Módulo de Finura e Diâmetro Máximo Característico.

Já a determinação da Massa Específica da areia foi realizada conforme orientações da norma NBR NM 52:2003. Foram separados 500g de areia seca em estufa, frasco de Chapman, balança analítica. Para realização do ensaio, foram colocados água potável no frasco Chapman até a marca de 200mL, e logo em seguida foram adicionados 500g de areia seca em pequenas porções de maneira a evitar o aprisionamento de bolhas de ar dentro da mistura (areia+água) no interior do frasco. As Figuras 14 e 15 apresentam o ensaio.



Figura 14 – Materiais utilizados para determinação da massa específica da areia.



Figura 15 – Frasco de Chapman preenchido com a mistura areia e água.

Para determinação da Massa Unitária da areia no estado solto foram seguidas as recomendações da norma NBR NM 248:2003. Foram utilizados balança analítica, recipiente metálico, régua e concha metálica. Para realização do ensaio foi separado 2,994kg de areia seca em estufa. O material é lançado de uma altura de 12cm com um concha em recipiente de volume conhecido, depois de lançado pesa-se o conjunto e determina-se a Massa Unitária do material

no estado seco por relação direta entre massa de areia seca e volume que ela ocupa. A Figura 16 ilustra os materiais empregados no ensaio.



Figura 16 – Materiais utilizados na determinação da Massa Unitária do agregado miúdo.

A Massa Unitária no estado compactado se difere da Massa Unitária no estado solto por passar por um processo de compactação ao longo do ensaio como o próprio nome sugere. Resumindo-se, pode-se afirmar que a Massa Específica determina a quantidade de massa presente num volume sem levar em consideração os vazios existentes, já a Massa Unitária leva em consideração esses volumes. Porém elas se diferem quanto ao estado de compactação, ou seja, no estado compactado expulsa-se parte do ar presente nos vazios através de força mecânica de compactação aplicada por soquete normalizado.

Sendo assim, o procedimento realizado para determinação da Massa Unitária no estado compactado é análogo ao realizado para determinação da Massa Unitária no estado solto, porém o material é lançado de uma altura de 12cm até preencher 1/3 do recipiente e logo em seguida são disferidos 25 golpes no material acondicionado no recipiente utilizando-se para isso um soquete cilíndrico normalizado, preenchido mais 1/3 e dados novos 25 golpes, e repetido o procedimento para o terço final. Com isso é pesado o conjunto e a Massa Específica é determinada por relação direta entre massa e volume. É importante relatar que a determinação da Massa Unitária no estado compactado foi realizada através das recomendações da NBR NM 45:2006.

A correta determinação do Teor de Pulverulentos é importante para a dosagem correta do material, pois assim como o Módulo de Finura ele é um indicativo importante da porção de finos (diâmetro médio $< 75\mu\text{m}$) existente. Quanto mais finos presentes no agregado, maior será sua superfície específica, aumentando-se assim o consumo de água para confeccionar a argamassa. Como neste trabalho foram inseridos GO que também possuem superfície específica elevada, é muito importante a determinação do Teor de Pulverulentos.

A norma brasileira NBR NM 46:2003 traz as recomendações para determinação do Teor de Pulverulentos. Foram utilizados peneira de malha 0,075mm, proveta para lavagem, recipiente para acondicionar o material em período de secagem, estufa e balança analítica. O procedimento consiste em simples peneiramento com circulação de água. O peneiramento acaba quando a água passante pela peneira 0,075mm estiver passando limpa pela mesma. As Figuras 17 e 18 ilustram o procedimento.



A



B

Figura 17 – (A) Material utilizado para determinação do Teor de Pulverulentos. (B) Execução do ensaio para determinação do Teor de Pulverulentos.



Figura 18 – (A) Proveta com água suja indicando o início do peneiramento. (B) Proveta com água limpa indicando o final do peneiramento.

Por último ainda foi determinado a Massa Específica do cimento Portland utilizado conforme recomendações da norma NBR-16605:2017. Para realização do ensaio foram necessários 60g de cimento, querosene, frasco de Le Chatelier, balança analítica, béquer de vidro com capacidade de 1000mL, funil de vidro e termômetro.

O ensaio é análogo ao realizado para determinação da Massa Específica da areia com frasco de Chapman descrito anteriormente, todavia, o cimento é reativo quando misturado a água, logo, troca-se a água por querosene.

Foi preenchido o frasco de Le Chatelier com querosene até a marca de 1dm^3 . Como o querosene possui calor específico baixo, foi colocado o frasco de Le Chatelier, com querosene em seu interior, dentro de um béquer com água durante 30 minutos para que houvesse uma equalização de temperaturas. Após realizado o procedimento acima, foi inserido 60g de cimento no interior do frasco de Le Chatelier em pequenas porções de maneira que não houvesse o aprisionamento de ar na mistura (querosene+cimento) no interior do frasco. Feito este procedimento foi definido a Massa Específica do cimento através do volume de querosene deslocado pela massa. A Figuras 19 e 20 ilustram o processo.

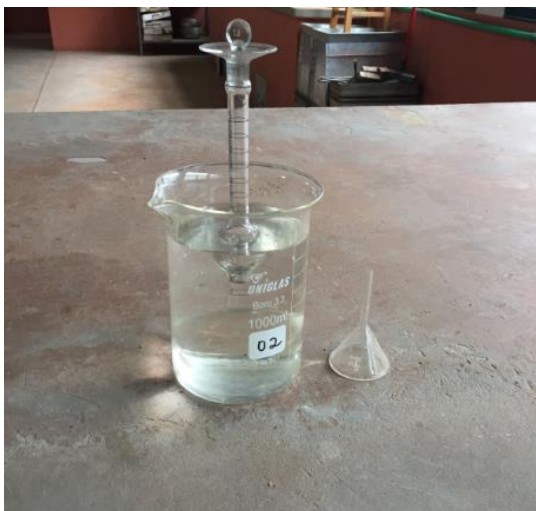


Figura 19 – Frasco de Le Chatelier preenchido com querosene e inserido num béquer com água para equalização de temperatura.



Figura 20 – Frasco de Le Chatelier preenchido com querosene e cimento.

Relata-se aqui que a areia foi adquirida em comércio local de Campo Grande – MS e terá sua caracterização toda apresentada no capítulo 5. Já o cimento escolhido foi o cimento Portland CP-V Ciplan adquirido em saco fechado de 40kg em comércio local de Campo Grande – MS. O cimento CP-V foi escolhido por possuir menos adições que os demais tipos de cimento se constituindo assim de produto mais puro. Foi utilizado água potável e própria para consumo humano, fornecido pela concessionária de abastecimento de Campo Grande – MS. O GO utilizado foi produzido no Laboratório de Nanomateriais e Nanotecnologia Aplicada (LNNA)

do Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (INFI/UFMS) por rota conhecida como método de Hummers modificado, já descrito no capítulo 3.

4.1.2. Dispersão do GO em flocos.

Após definido a quantidade de insumos a serem utilizados nos experimentos, bem como sua proporção adequada e caracterização de materiais, foram moldados os corpos de prova para determinação das propriedades mecânicas.

Nesta primeira etapa do trabalho foi realizada a dispersão do óxido de grafeno em flocos. O material foi obtido através do Método de Hummers modificado e acondicionado solução aquosa em recipiente de vidro e capela no LNNA-INFI/UFMS, conforme ilustra a Figura 21.



Figura 21 – GO utilizado nos ensaios em solução aquosa.

Foram separados 20mL de solução aquosa de GO e depositados em recipiente cerâmico limpo para secagem a 70°C em estufa durante o período de 24 horas. Após secagem o material formou um filme fino de coloração preta depositado sobre a superfície lisa do recipiente cerâmico, conforme ilustra a Figura 22.



Figura 22 – Filme de GO seco após a secagem em estufa.

Após a secagem o GO foi rasgado em pedaços e pesados em balança analítica de precisão para se obter a porção em massa necessária para série de CP's constantes da Tabela 4 deste trabalho, conforme ilustra a Figura 23.



Figura 23 – Massa de GO seco necessário para moldagem dos CP's da série de ensaios GO1 conforme Tabela 4.

Uma vez separados as porções conforme apresentado na Tabela 4, o GO foi macerado até se obter pequenos flocos de formato irregular e logo em seguida tais pedaços foram misturados ao cimento e areia ainda secos. Com cimento, areia e GO devidamente misturados foi adicionado a água de mistura de modo a obter a argamassa de cimento, e moldado os CP's. A Figura 24 apresenta o procedimento.



Figura 24 – (A) GO em flocos disperso na massa de cimento. (B) Mistura de areia, cimento e GO em flocos.

Os CP's foram moldados com os traços definidos na Tabela 4. Todavia, percebeu-se que a perda de massa aderida a parede da masseira foi superior a inicialmente estimada (15%), sendo assim, foi possível a moldagem de 17 corpos de prova, sendo distribuídos da seguinte forma: 4 CP's para os ensaios em 7, 14 e 21 dias; e 5 CP's para os ensaios aos 28 dias de idade. A Figura 25 apresenta os CP's moldados.



Figura 25 – Corpos de prova moldados.

4.1.3. Dispersão do GO em solução.

Para cumprir todos os objetivos propostos neste trabalho, foi realizada uma rodada de ensaios considerando a dispersão do GO na forma de solução aquosa. Partiu-se da hipótese de que este procedimento melhoraria a dispersão do GO na mistura.

Assim, todos os procedimentos citados no item 4.1.2 foram repetidos, com a diferença na forma da preparação do GO. Ao invés de secar o GO produzido pelo LNNA, separou-se a solução aquosa de modo a obter a massa seca determinada na Tabela 4 respeitando-se a concentração da solução de GO a ser utilizada. A concentração média de GO na solução foi de 4,285g/L, obtida através do método de secagem e medição em balança analítica de precisão no Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (INQUI/UFMS).

Com esta concentração e as massas necessárias apresentadas na Tabela 4 chegou-se ao volume de 6,068mL para o GO1, 12,135mL para o GO2 e 24,037mL para o GO4, os quais foram micropipetados no LNNA-INFI/UFMS. Após a separação do GO, cada um foi misturado a água a ser utilizada no traço, conforme ilustra as Figuras 26, 27 e 28.



Figura 26 – Água de mistura mais GO para 0,01% de GO em massa.



Figura 27 – Água de mistura mais GO para 0,02% de GO em massa.



Figura 28 – Água de mistura mais GO para 0,04% de GO em massa.

Novamente os CP's foram moldados com os traços definidos na Tabela 4, porém com a dispersão feita em solução. A moldagem de 17 corpos de prova foi realizada, sendo distribuídos da seguinte forma: 4 CP's para os ensaios em 7, 14 e 21 dias; e 5 CP's para os ensaios aos 28 dias de idade. A Figura 29 apresenta os CP's moldados.



Figura 29 – Corpos de prova moldados com argamassas e GO dispersos em solução.

4.1.4. Dispersão através da redução do óxido de grafeno na areia.

A dispersão do GO em areia foi realizada pelo processo de redução química, onde ambos os materiais, GO e areia são colocados num recipiente aquoso e submetidos a um agente redutor forte. Neste procedimento foi utilizado borohidreto de sódio como agente redutor. Foram utilizados 257,891g de cimento, 774,000g de areia, 154,800mL de água potável e 109,750mg de GO para moldar 5 corpos de prova com teores em RGO1, RGO2 e RGO4 para avaliação da resistência a compressão aos 28 dias.

O procedimento consistiu em misturar água potável mais hidróxido de sódio e agitar de modo a diluir completamente o NaOH em água. Após a diluição do hidróxido de sódio em água foram acrescentados à mistura o GO, respeitando-se as proporções para elaboração dos teores de 0,01%, 0,02% e 0,04% de GO em massa de cimento.

A mistura de água mais hidróxido de sódio e GO foi agitada por 5 minutos, a Figura 30 apresenta o resultado da mistura.



Figura 30 – Solução aquosa de hidróxido de sódio e 0,01% de GO (esquerda) e 0,02% de GO (direita) após agitação de cinco minutos.

Foi acrescentado areia à mistura apresentada na Figura 34 e realizado agitação por 7 minutos. Por último foram acrescentados 12,219g de borohidreto de sódio (agente redutor) e o conjunto foi agitado por 40 minutos.

Após a realização do procedimento a solução foi acondicionada em recipiente metálico limpo para secagem em estufa a 70°C durante 24 horas. A Figura 31 apresenta a areia após secagem.



Figura 31 – Óxido de grafeno reduzido em areia após a secagem da mistura com teor de 0,04% de GO.

4.1.5. Dispersão através da redução do óxido de grafeno no cimento.

A redução do óxido de grafeno em cimento foi realizada com agente redutor físico (temperatura), pois o cimento é reativo em água. O processo seguiu os mesmos parâmetros dos traços elaborados para as formas de dispersão já citadas, porém o conjunto passou por um tratamento térmico para a redução do óxido de grafeno.

Respeitando-se os teores já fixados para fins de comparação, o óxido de grafeno foi acrescentado à mistura na forma de pequenos flocos secos, e depois foi macerado de maneira a formar uma mistura homogênea com cimento.

A mistura em seus respectivos teores foi colocada num recipiente refratário (cadinho) no interior do forno, o qual em atmosfera inerte com fluxo de argônio, vazão de gás em 2,50L/min. Realizou-se a circulação de gás por 5 minutos antes do início do aquecimento.

O aquecimento foi realizado a temperatura de 200°C e ao atingir esta temperatura, permaneceu por 20 minutos, após este período, o resfriamento foi realizado de forma branda dentro do forno desligado. A Figura 32 ilustra o forno utilizado para o tratamento térmico.



Figura 32 – Redução do óxido de grafeno em cimento através de tratamento térmico.

4.1.6. Ensaios realizados.

Para determinação das propriedades mecânicas e análise da microestrutura do compósito, foram realizados ensaios para determinação da resistência a compressão axial, determinação do módulo de elasticidade e feito microscopia eletrônica de varredura.

Ainda foi realizado a determinação do ângulo de contato de uma gota de água depositada sobre a superfície do material com objetivo de avaliar a hidrofobicidade do compósito. Mesmo que o objetivo principal deste trabalho não seja esse, é possível com este ensaio realizar comparações com o resultado apresentado naquele trabalho para verificar se a forma da dispersão também pode influenciar na hidrofobicidade.

A resistência mecânica a compressão axial foi determinada utilizando-se uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC pertencente ao Laboratório de Materiais do Centro Universitário Anhanguera de Campo Grande, com capacidade de carga de 100kN. A máquina citada é capaz de realizar ensaios de compressão, tração direta e tração por flexão e possui saída de dados digitais que alimenta um software de um computador acoplado à máquina. Este aparato gera automaticamente o gráfico de tensão-deformação o que permite calcular o módulo de elasticidade através da tangente à curva passando pela origem. A determinação do módulo de elasticidade inicial do material foi realizada conforme recomendações da NBR-8522:2017, calculando-se a inclinação da reta que passa pela origem e pela resistência equivalente a 30% da resistência de ruptura apresentada do gráfico tensão-deformação. A Figura 33 apresenta a o ensaio realizado.



Figura 33 – Ensaio de compressão axial.

A análise da microestrutura foi realizada no Laboratório Multilam pertencente ao Instituto de Física da Universidade Federal (INFI/UFMS). O equipamento utilizado nas análises é um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca JEOL, modelo JSM-6380LV, fabricado em Tóquio no Japão. O aparato permitiu realizar análises da morfologia da microestrutura com o objetivo de verificar as possíveis diferenças causadas pela forma da dispersão do GO na matriz cimentícia.

Por último foi analisado a hidrofobicidade do material através da medição do ângulo de contato de uma gota de água com a superfície do compósito. O equipamento utilizado foi o Contact Angle modelo CAM-Micro da marca Tanteq disponível no LNNA-INFI/UFMS. O ensaio consiste em pingar uma gota de água sobre a superfície do material. Isto é facilitado graças a uma pipeta acoplada ao equipamento.

Uma vez depositada a gota de água sobre a superfície do material, um feixe de luz branca é incidido sobre ela e a sombra da gota é projetada num anteparo que fica ao fundo do equipamento. Este anteparo possui um dispositivo provido de um transferidor que permite medir o ângulo de contato da gota de água através da sombra projetada no anteparo. A Figura 34 ilustra o equipamento utilizado.

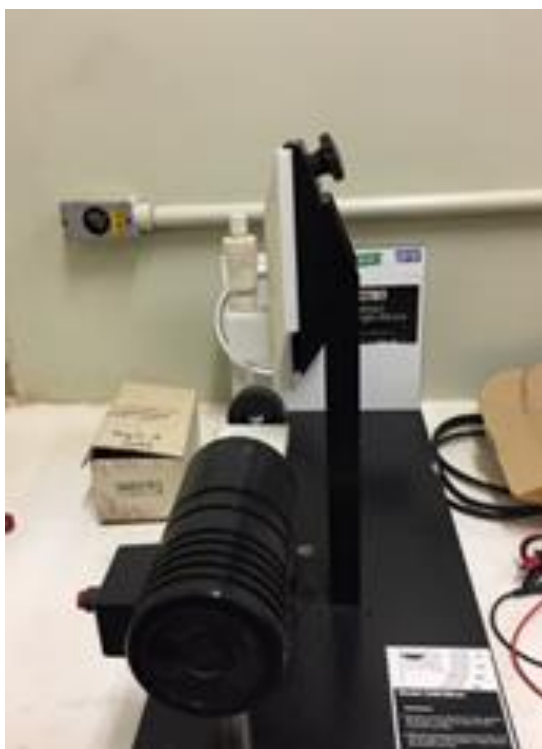


Figura 34 – Equipamento utilizado no ensaio do ângulo de contato da gota de água.

5. RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para a dispersão do óxido de grafeno na matriz de compósitos de cimento no que tange suas propriedades mecânicas, bem como a hidrofobicidade para verificar se a forma da dispersão pode influenciar nesta propriedade.

5.1.1. Caracterização dos agregados inertes.

Como foi visto no capítulo 3 deste trabalho, as características dos agregados inertes do compósito cimentício como areia e brita podem influenciar nas propriedades do próprio material final. Outrossim, é que a caracterização devidamente citada em um trabalho científico permite a reprodutibilidade dos experimentos pela comunidade científica, o que por sua vez pode facilitar ou gerar um ambiente favorável para discussão e melhor entendimento do tema em comum. Neste âmbito, são apresentados aqui os resultados da caracterização dos agregados inertes, que neste trabalho é apenas um, a areia.

A Tabela 5 apresenta os resultados da análise granulométrica da areia, conforme citado no capítulo 4 deste trabalho. Pode-se verificar que a maior porção da areia é passante a peneira de malha 0,3mm, este fato indica que a maior parte do material é composto por grãos pequenos.

Tabela 5 – Análise granulométrica da areia.

PENEIRA	MASSA RETIDA		% RETIDA			% RETIDA E ACUMULADA
	M1 (g)	M2 (g)	M1 (%)	M2 (%)	MÉDIA (%)	
4,8mm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2,4mm	0,20	0,10	0,04	0,02	0,03	0,03
1,2mm	0,20	0,50	0,04	0,10	0,07	0,10
0,6mm	0,40	0,80	0,08	0,16	0,12	0,22
0,3mm	107,51	149,50	22,34	29,95	26,15	26,37
0,15mm	319,80	286,60	66,44	57,42	61,93	88,30
FUNDO	53,20	61,60	11,05	12,34	11,70	100,00
TOTAL	481,31	499,10				

Para entender melhor a distribuição granulométrica do material, foi construída a curva de distribuição granulométrica e pode ser vista na Figura 35. É possível observar que o material

passa em quase sua totalidade na malha 0,6mm. Por outro lado, nas malhas 0,3mm e 0,15mm cerca de 73% e 11% do material passou, respectivamente. Em outras palavras, 73% tem diâmetro de grão menor que 0,3mm e 11% tem grão com diâmetro menor que 0,15mm.

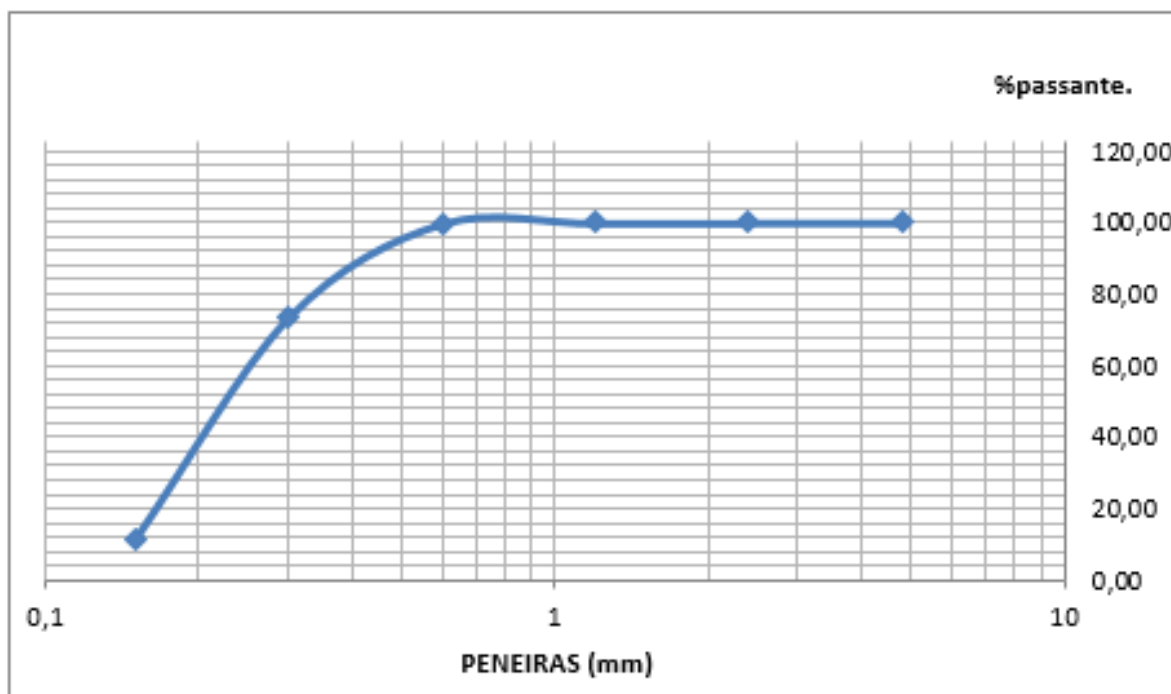


Figura 35 – Curva de distribuição granulométrica.

Para finalizar a caracterização dimensional da areia, foram determinados o Diâmetro Máximo Característico e o Módulo de Finura. A NBR NM 248:2003 define Diâmetro Máximo Característico aquele definido pela malha da peneira onde ficam retidos e acumulados 5% ou porcentagem imediatamente menor do material num ensaio de peneiramento. E o Módulo de Finura é definido como a soma das porcentagens retidas e acumuladas num peneiramento levando-se em consideração a série normal de peneiras e descontando-se o material presente no prato de fundo.

Sendo assim, após avaliar os resultados apresentados na Tabela 5, verifica-se que o Diâmetro Máximo Característico da areia utilizada nos ensaios é de 0,6mm e que seu Módulo de Finura é de 1,15. Estes resultados indicam que a areia utilizada é classificada como fina, o que por sua vez é um indicativo indireto de que o agregado possui alto valor de superfície específica o que gerará um maior consumo de água para correta mistura e homogeneização.

Além da caracterização dimensional citada, foi determinado a Massa Específica Unitária no estados Solto e Compactado, e a Massa Específica Absoluta do material, conforme procedimento descrito no capítulo 4. Após realização do procedimento com o frasco de Chapaman, determinou-se a Massa Específica do material através da Equação 2, onde foram realizadas duas medições e adotado o valor médio entre as duas.

$$\rho_1 = \frac{M_s}{L - L_0} = \frac{500}{391 - 200} = 2,618 \text{ g/cm}^3 \quad \text{Eq.2}$$

$$\rho_2 = \frac{M_s}{L - L_0} = \frac{500}{390 - 200} = 2,632 \text{ g/cm}^3$$

Onde:

ρ : Massa Específica (g/cm³).

M_s : Massa de material seco (g).

L : Volume de água lido no frasco de Chapman após o deslocamento do volume gerado pela introdução da areia no frasco (cm³).

L_0 : Volume inicial no frasco de Chapman, quando o mesmo só contém água potável (cm³).

Desta forma, através da média aritmética dos valores obtidos, tem-se que a Massa Específica da areia utilizada nos ensaios é de 2,625g/cm³. O valor obtido está de acordo com a ordem de grandeza dos valores de Massas Específicas de areias encontradas na região de Campo Grande – MS.

Com a análise para determinação da Massa Unitária no estado solto conforme descrito no capítulo 4, obteve-se para o material solto as medições de 2,994kg e 2,980kg acondicionados num recipiente de 1,664mm³, sendo assim pela simples relação direta entre massa e volume, e conversões de unidades, tem-se Massa Unitária Solta (medida 1) no valor de 1,800g/cm³ e Massa Unitária Solta (medida 2) no valor de 1,790g/cm³. Através da média aritmética dos valores, tem-se que a Massa Unitária no estado solto do material utilizado no ensaio foi de 1,795g/cm³.

Já para o estado compactado, obteve-se as massas medidas de 3,260kg e 3,254kg. Como o material foi acondicionado no mesmo recipiente de volume conhecido, tem-se a Massa

Unitária Compactada 1 no valor de 1,959g/cm³ e a Massa Unitária Compactada 2 no valor de 1,956g/cm³. Através da média aritmética dos valores determina-se a Massa Unitária no estado compactado da areia utilizada nos ensaios no valor de 1,958g/cm³.

Os valores encontrados para as Massas Unitárias nos estados solto e compactado também estão de acordo com os valores tipicamente encontrados para região de Campo Grande – MS.

Por último, foi determinado o Teor de Material Pulverulento encontrado conforme prerrogativas normativas devidamente descrito no capítulo 4. Pesa-se o material seco antes da lavagem, e após a lavagem na peneira de malha 0,075mm, o material é levado para estufa para posterior pesagem do material seco. A relação percentual entre as massas é definida como Teor de Pulverulentos pela norma NBR NM 46:2003. Os resultados são apresentados através da Equação 3.

$$T_p = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 = \frac{300,15 - 294,20}{300,15} \cdot 100 = 1,98\% \quad Eq.3$$

Onde:

T_p: Teor de Pulverulentos (%).

m_i: Massa antes da lavagem (g).

m_f: Massa após a lavagem (g).

O valor encontrado ratifica as características de areia fina típica da região de Campo Grande - MS, inclusive está de acordo com as características dimensionais encontradas neste trabalho, ou seja, trata-se de uma areia fina com alto teor de pulverulentos. Mas o Teor de Pulverulentos é aceitável, pois está abaixo do limite de 5% prescrito pela norma NBR NM 248:2003.

Como complemento as características informadas pelo fabricante do cimento e disponíveis na embalagem do produto, esta pesquisa também determinou a Massa Específica do cimento Portland utilizado, conforme descrito no capítulo 4. O procedimento, conforme já informado é análogo ao realizado com o frasco de Chapman para areia. Através da Equação 4 é possível determinar a Massa Específica do cimento.

$$\rho = \frac{M_s}{L - L_0} = \frac{60}{20,3 - 0,7} = 3,061 \text{ g / cm}^3 \quad \text{Eq.4}$$

Onde:

ρ : Massa Específica (g/cm³).

M_s : Massa de material seco (g).

L : Volume de querosene lido no frasco de Le Chatelier após o deslocamento do volume gerado pela introdução de cimento no frasco (cm³).

L_0 : Volume inicial no frasco de Le Chatelier, quando o mesmo só contém querosene (cm³).

5.1.2. Caracterização mecânica dos compósitos de cimento com introdução de GO e RGO.

Como foi descrito no capítulo 4, foram preparados duas séries de ensaios com 68 corpos de prova cada, onde na primeira etapa foi avaliado a propriedade mecânica do compósito cimentício com acréscimo de GO disperso na forma de flocos na mistura. E já na segunda etapa o GO foi acrescentado à mistura juntamente com a água do traço, ou seja, disperso em solução aquosa.

Para simplificar a análise dos resultados, elaborou-se um gráfico que apresenta as resistências a compressão axial média dos corpos de prova ensaiados de todos os experimentos realizados. Na Figura 36 pode ser visto a influência da forma da dispersão do GO nesta propriedade mecânica do compósito.

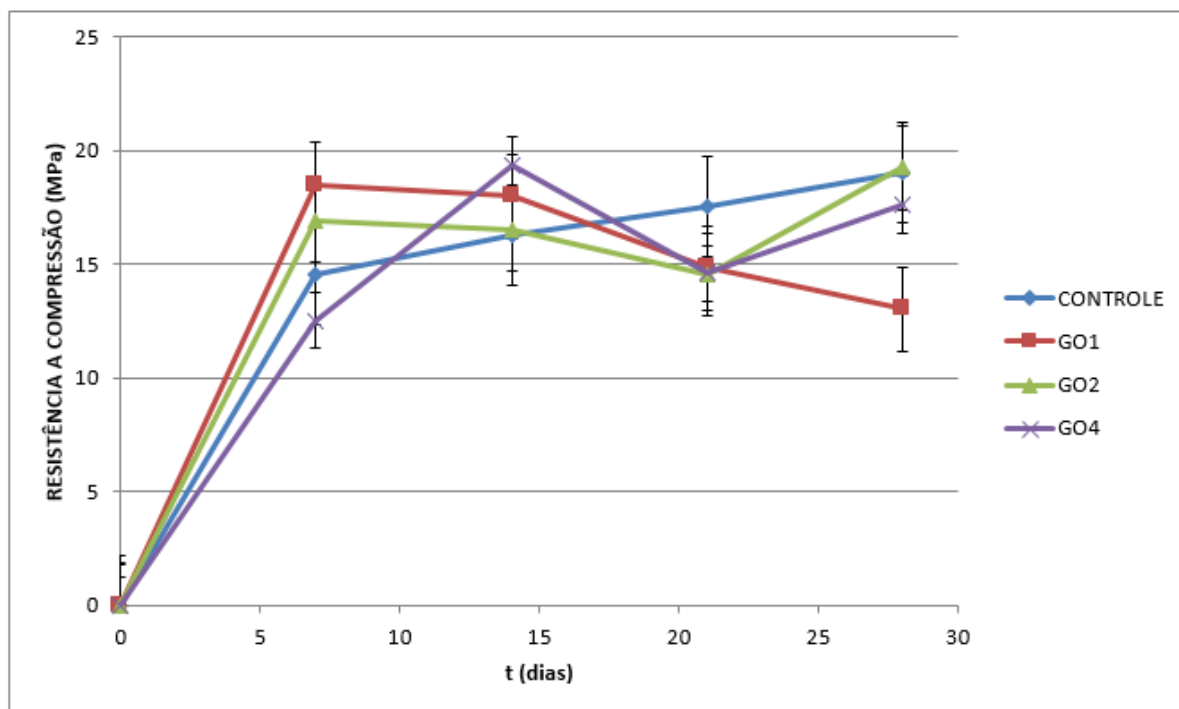


Figura 36 – Resistência a compressão em função da idade do corpo de prova para dispersão do GO em flocos.

A nomenclatura utilizada neste texto foi grupo de controle (compósito sem GO) designado simplesmente por “CONTROLE”, composição com 0,01% de GO em massa de cimento chamada de “GO1”, e assim por diante, ou seja, 0,02% de “GO2” e 0,04% de “GO4”.

Pode-se perceber com os resultados apresentados que os melhores resultados da série aos 28 dias são do grupo de controle e do GO2 com 19,06MPa e 19,24MPa respectivamente. Indicando assim um pequeno aumento da resistência mecânica para compósitos com 0,02% de GO em massa de cimento em relação a matriz sem o GO, porém estatisticamente iguais.

Outro comportamento observado foi uma queda de resistência mecânica para todos os compósitos com GO a partir do décimo quarto dia, com recuperação aos 28 dias, exceto para o teor de 0,01% de GO em massa. E assim como observou LV *et. al.* (2014) o melhor resultado não foi o compósito com maior teor de GO, ou seja, os resultados mostram que teores de 0,02% de GO em massa apresentaram resultados melhores do que compósitos com 0,04% de GO. Este comportamento pode ser um indicativo da deficiência da dispersão do compósito da matriz para teores maiores, e conforme foi relatado nas pesquisas de Horszczaruk *et. al.* (2015) e Xu *et. al.* (2015) podem ter sido causados por aglutinações devido a forças de Van der Waals atuando nas nanoestruturas, deixando assim espaços vazios na matriz, o que por sua vez gera um efeito contrário ao efeito Filler.

A Figura 37 apresenta o desempenho entre diferentes teores de GO's (0,01%, 0,02% e 0,04%) em relação ao grupo de controle em dispersão realizada através de solução aquosa. Os resultados também indicam uma queda na resistência mecânica com uma recuperação aos 28 dias, porém com este tipo de dispersão houve a recuperação por parte das misturas com todos os teores ensaiados, inclusive o GO1.

Para esta série de resultados, o melhor desempenho aparente ficou com GO1 com resistência a compressão axial de 19,29MPa, seguido do grupo de controle com 19,06MPa aos 28 dias. Porém, não é possível afirmar categoricamente que há uma melhora efetiva, pois estatisticamente os valores obtidos são praticamente iguais quando se observa a barra de erros. Novamente, o comportamento observado por LV *et. al.* (2014), Horszczaruk *et. al.* (2015) e Xu *et. al.* (2015) foi verificado, ou seja, o melhor comportamento mecânico não foi observado para o maior teor de GO acrescentado a mistura, o que pode inferir novamente as ações de aglutinação causados pelas forças de Van der Waals citadas pelos pesquisadores.

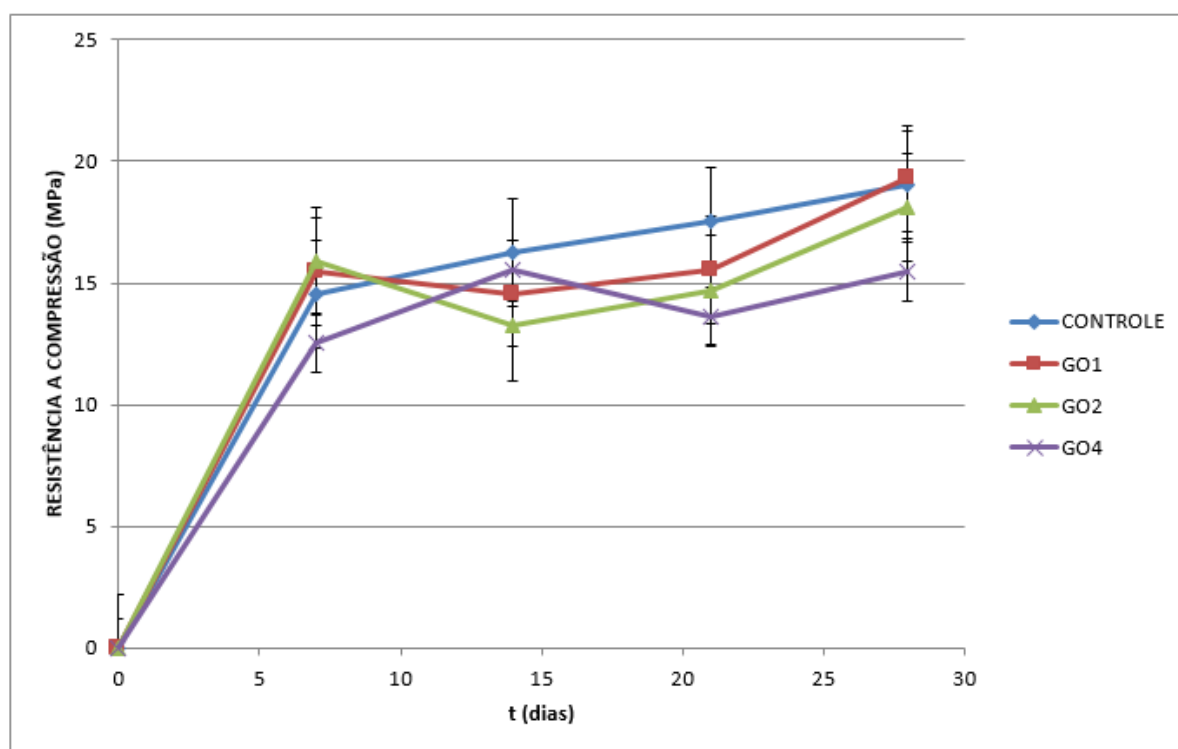


Figura 37 – Resistência a compressão em função da idade do corpo de prova para dispersão do GO em solução.

Mesmo que qualitativamente, é importante destacar que na dispersão em flocos o melhor desempenho foi obtido para o teor de 0,02% de GO em massa de cimento, e na dispersão em solução, o melhor desempenho foi obtido para 0,01% de GO em massa de cimento. Isso

pode inferir de maneira indireta quem para a dispersão do GO em flocos, as ações aglutinantes causadas pelas forças de Van der Waals são menores que para a dispersão do GO em solução.

Para fins de comparação da forma da dispersão, os resultados obtidos foram analisados para o mesmo teor de GO adicionado. As comparações podem ser observadas nas Figuras 38, 39 e 40 para GO1, GO2 e GO4, respectivamente.

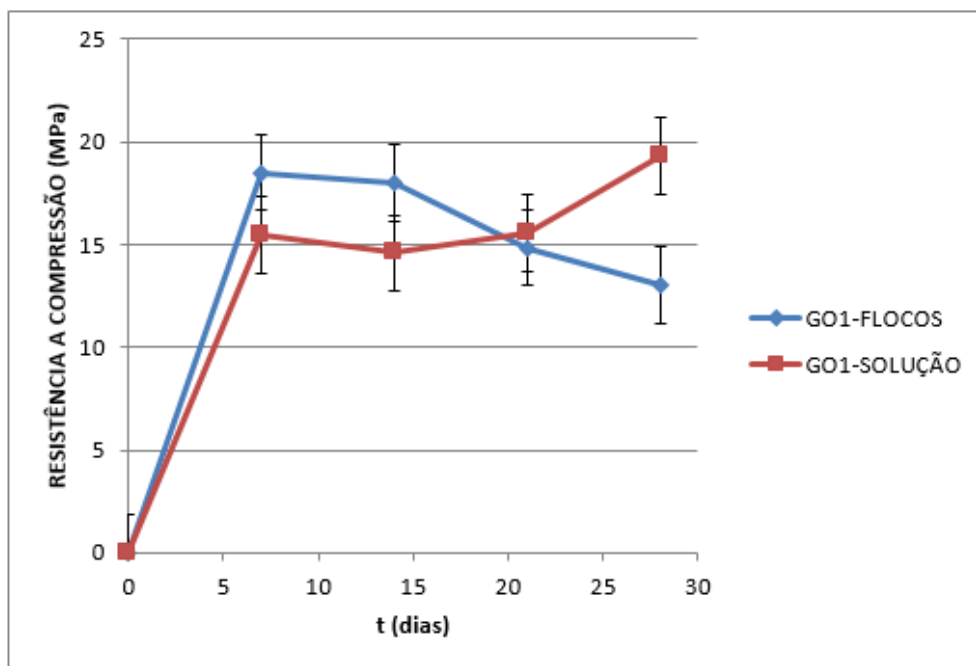


Figura 38 – Resistência a compressão em função da idade do corpo de prova para o GO1.

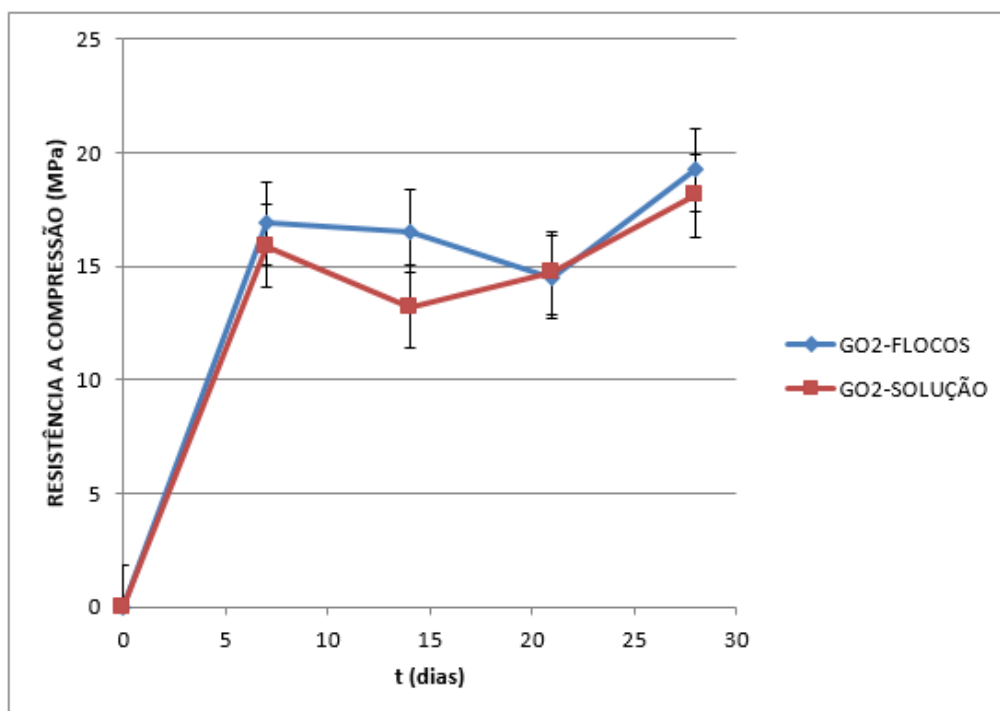


Figura 39 – Resistência a compressão em função da idade do corpo de prova para o GO2.

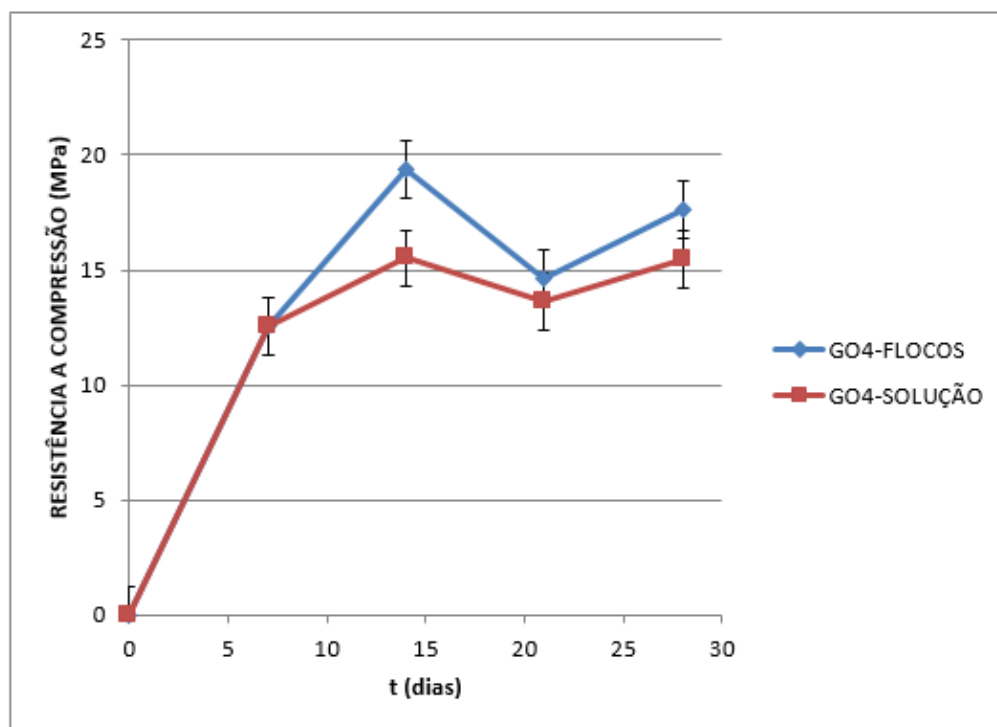


Figura 40 – Resistência a compressão em função da idade do corpo de prova para o GO4.

Considerando a resistência a compressão aos 28 dias, é possível observar que a dispersão do GO1 em solução apresentou resistência de 19,29MPa, quase 6MPa a mais que o mesmo teor de material disperso em flocos. Por outro lado, os resultados obtidos da dispersão em flocos para os traços com maiores teores de GO (GO2 e GO4) apresentaram desempenho ligeiramente maior quando comparados com os mesmos teores dispersos em solução.

Aparentemente, pode-se acreditar que a dispersão do GO em solução facilitaria a sua dispersão, pois a solução aquosa seria mais facilmente homogeneizada na mistura. Porém, LV *et. al.* (2013) observou que quanto menores os grãos do GO incorporado à mistura, maior será a dificuldade para realizar a dispersão completa do GO na matriz. O pesquisador atribuiu este comportamento ao fato das forças de Van der Waals atuarem mais fortemente na aglutinação de grãos menores do que de grãos maiores. O que também está de acordo com afirmações realizadas por Horszczaruk *et. al.* (2015) e Xu *et. al.* (2015), corroborando com os resultados aqui apresentados.

Para análise do módulo de elasticidade do material, foi realizado o cálculo da tangente da curva passando pela origem, conforme descrito no capítulo 4. Os resultados apresentados na

Tabela 6 ratificam as diferenças observadas nas Figuras 45 e 46, onde as maiores resistências são observadas para os teores entre 0,01% e 0,02%. O aumento do Módulo de Elasticidade para esses teores indica a redução de fissuras do material para esses teores, o que por sua vez inferi uma melhor dispersão do GO.

Tabela 6 – Módulo de elasticidade dos compósitos ensaiados.

SÉRIE	CONTROLE	GO1-FLOCOS	GO2-FLOCOS	GO4-FLOCOS	GO1-SOLUÇÃO	GO2-SOLUÇÃO	GO4-SOLUÇÃO
E (GPa)	20,03	12,01	23,40	20,86	23,37	13,02	20,62

Além da dispersão física com o objetivo de se obter o efeito Filler, também foram realizadas as reduções do GO em areia e em cimento, conforme procedimento descrito no capítulo 4.

Algumas alterações interessantes puderam ser observadas após a moldagem dos corpos de prova. Os corpos de prova são deixados em repouso durante 24 horas antes da desfôrma e início do processo de cura. Foi observado que os corpos de prova com redução do GO em areia ainda apresentava alto grau de umidade antes da desfôrma, embora apresentasse consistência adequada para o procedimento, conforme é ilustrado na Figura 41.



Figura 41 – Corpos de prova úmidos a esquerda (RGO em areia) e secos a direita (RGO em cimento).

Após o período de 25 dias os CP's foram retirados do processo de cura, para que fosse realizado a preparação do ensaio de resistência a compressão axial aos 28 dias, conforme procedimento realizado para todas as outras formas de dispersão.

Quando os corpos foram desformados observou-se alteração de coloração para os CP's de RGO em areia, conforme pode ser visto na Figura 42 à esquerda.



Figura 42 – Corpos de prova de RGO em areia a esquerda e RGO em cimento a direita.

Um CP acabou quebrando de maneira acidental durante o processo de desfôrma, e por isso, foi possível observar a seção transversal do CP. Conforme pode ser visto na Figura 43, existe um núcleo cinza e uma camada amarelada no perímetro do corpo de prova. Isto pode ser explicado pelo fato do óxido de grafeno reduzido ser hidrofóbico. A hidrofobicidade do óxido de grafeno reduzido aderido à areia pode ter repelido a massa de cimento hidratado. Restando a mistura de areia e RGO confinada entre o limite da fôrma e o núcleo hidratado de cimento. Esta é uma possível hipótese para explicar a cor amarelada dos CP's de RGO em areia.

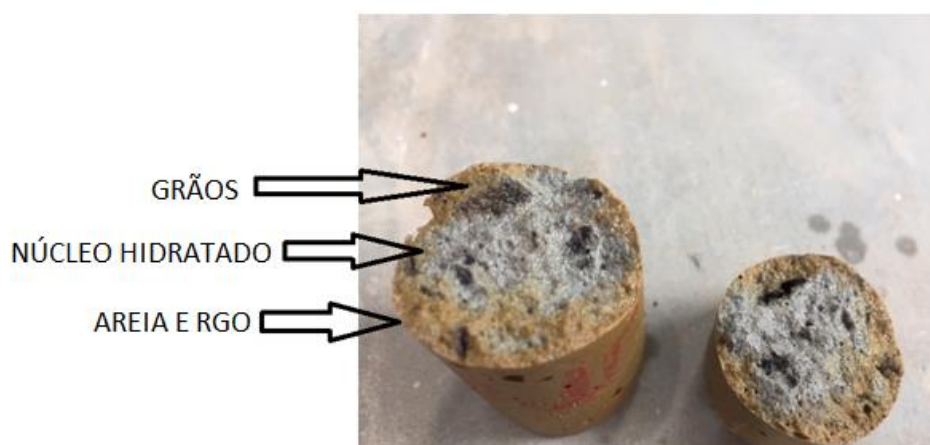


Figura 43 – Seção transversal de um corpo de prova com óxido de grafeno reduzido em areia.

Além desta aparente alteração na concentração de cimento no CP com RGO em areia logo após sua ruptura, foi observado que havia água confinada no interior do CP, conforme ilustra a Figura 44.



Figura 44 – Água confinada no interior do CP observada após o ensaio de compressão axial.

Para os corpos de prova com redução do óxido de grafeno em cimento, o que pôde ser observado foi uma massa coesa com poucos poros, conforme ilustrado na Figura 45.



Figura 45 – CP com RGO em cimento após o ensaio de compressão axial.

Os resultados das resistências a compressão axial aos 28 dias para todas as formas de dispersão e teores estudados são apresentados na Figura 46 de forma a facilitar o entendimento.

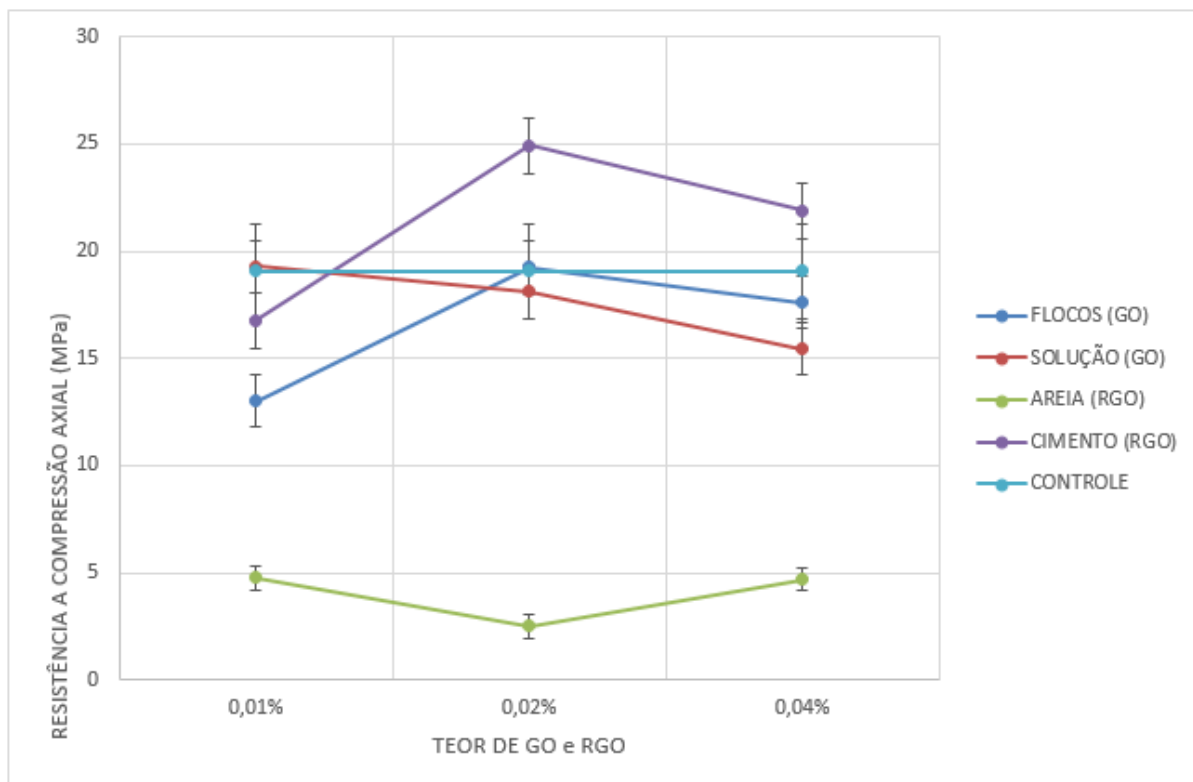


Figura 46 – Resistência a compressão axial aos 28 dias para todas as formas de dispersão e teores estudados.

O gráfico apresentado na Figura 52 apresenta que o maior ganho de resistência mecânica ocorreu para o GO2, o que novamente ratifica os resultados apresentados por outros pesquisadores. Ou seja, o melhor resultado não foi para o maior teor de GO ou RGO.

Outro fato notável é que a redução do óxido de grafeno em areia gera uma redução drástica em suas propriedades mecânicas, valor 87% menor que o valor apresentado pelo grupo de controle. Esta redução pode ter sido gerada pela deficiência de hidratação do cimento e por falta de aderência e preenchimento de vazios pela areia, que se tornou hidrofóbica após o processo.

Já o grupo RGO2 para redução do GO em cimento apresentou o melhor resultado com ganho de resistência mecânica de 31% em relação ao grupo de controle. O valor da resistência mecânica a compressão axial exibida pela mistura foi de 24,94MPa.

5.1.3. Caracterização morfológica dos compósitos de cimento com introdução de GO e RGO.

Neste âmbito, foram feitas imagens no microscópio eletrônico de varredura, conforme descrito no capítulo 4, de modo a verificar possíveis alterações na microestrutura do material.

As Figuras 47 e 48 mostram as imagens de MEV do silicato de cálcio hidratado do grupo de controle e das amostras com GO1 disperso em flocos, respectivamente.

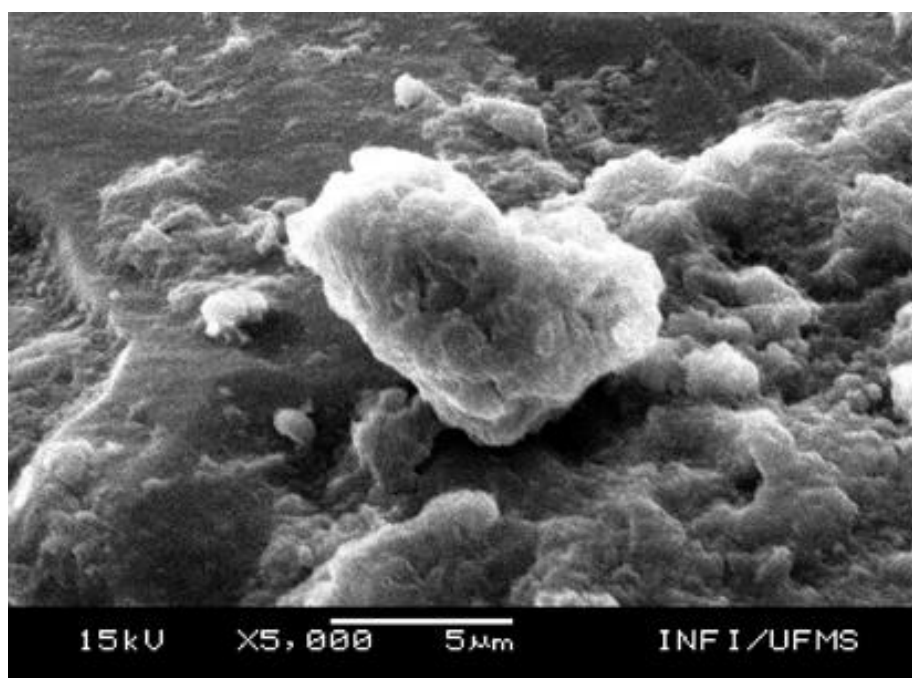


Figura 47 – Silicato de cálcio hidratado obtida do grupo de controle.

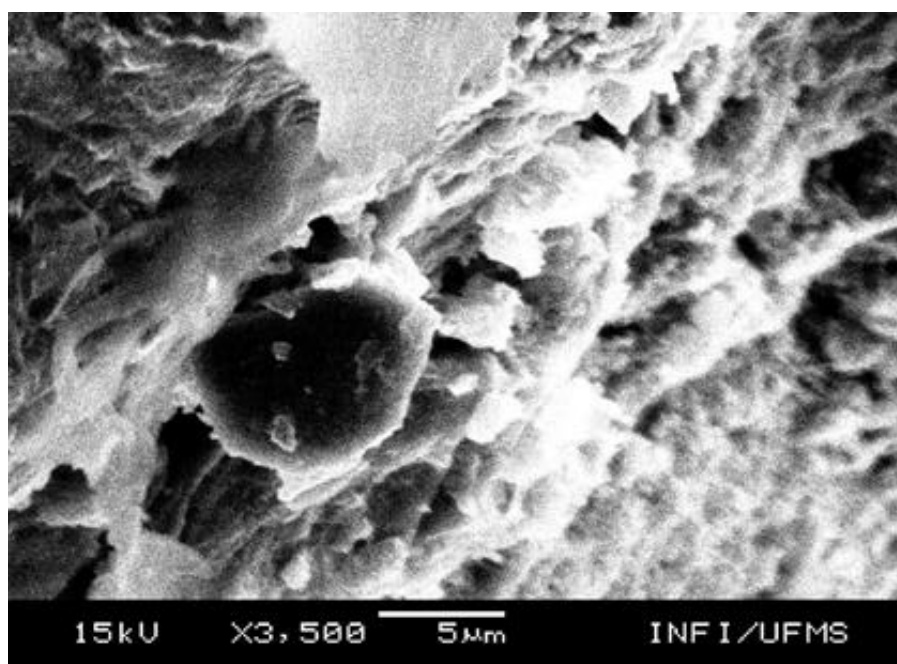


Figura 48 – Silicato de cálcio hidratado obtida do grupo GO1 em flocos.

Pode-se observar nos exemplos apresentados pelas Figuras 53 e 54 que a microestrutura é típica de compósitos de matriz cimentícia, facilmente encontrada na literatura, ou seja apresenta a fase de baixa cristalinidade do C-S-H, conforme também pode ser observado em Melo (2009). Assim, ao comparar as imagens obtidas com as disponíveis na literatura, percebe-se que não houveram alterações morfológicas que justifiquem o comportamento mecânico observado no item 5.1.2.

O autor deste trabalho observou que nada foi alterado com as adições de GO, pelo menos não que pudesse ser observado em microscopia eletrônica de varredura. A Figura 49 mostra os cristais aciculares da Etringita presente na matriz de C-S-H.

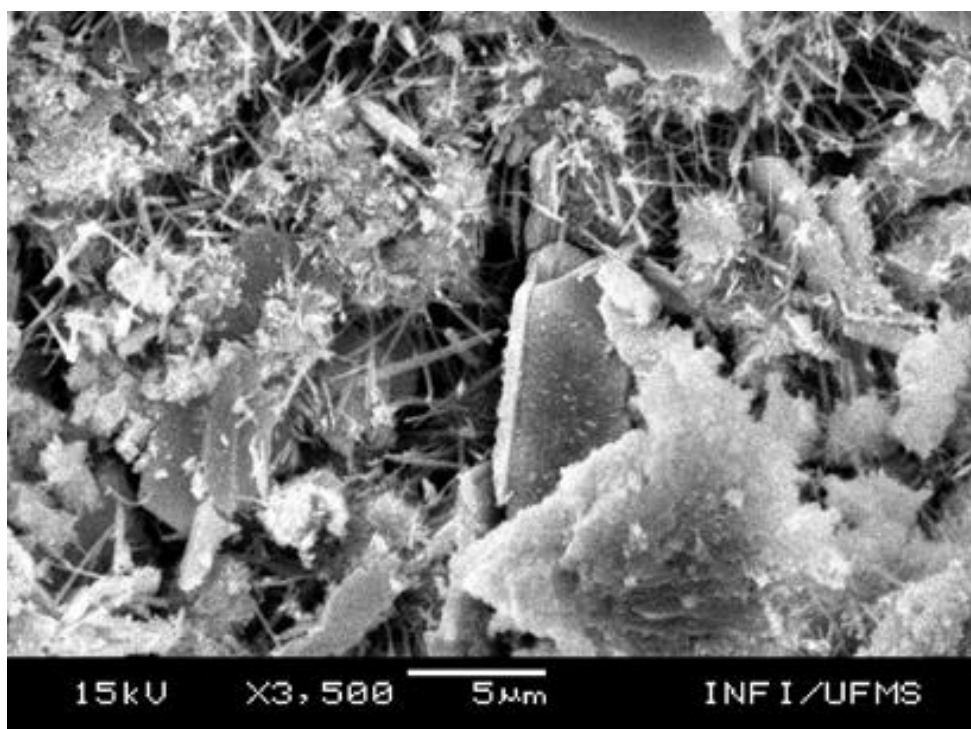


Figura 49 – Cristais aciculares de etringita presentes na matriz de silicato de cálcio hidratado obtida do grupo GO1 em solução.

Após os ensaios de compressão axial foi constatado alguns flocos macroscópicos de GO aglutinados, a Figura 50 ilustra o floco encontrado. Esta região foi devidamente separada para ser observada em microscópio eletrônico de varredura, conforme pode ser visto na Figura 51.



Figura 50 – Flocos de GO aglutinado presente em corpo de prova rompido do grupo GO4 em flocos.

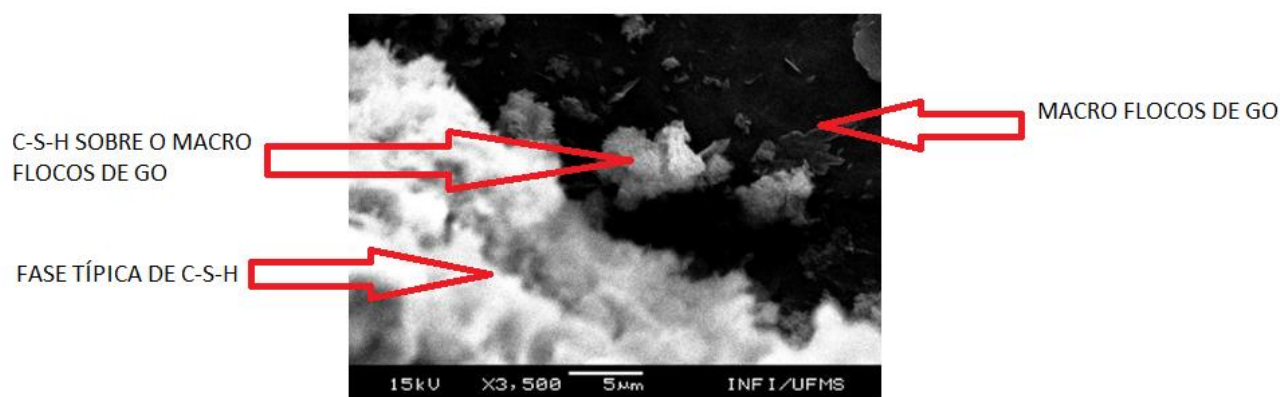


Figura 51 – Imagem em MEV do floco de GO aglutinado presente em corpo de prova rompido do grupo GO4 em flocos.

É possível observar na Figura 51 uma mancha de cor preta, que foi associada a grande quantidade de GO, observado na forma macroscópica na Figura 50. Percebe-se na Figura 51 que na região clara existe a formação comum de silicatos de cálcio hidratado, e que não é observado no MEV nenhuma alteração morfológica.

Por outro lado, nas dispersões através de redução de óxido de grafeno, puderam ser observadas alterações consideráveis na redução do GO em areia. A Figura 52 apresenta uma imagem de areia comum realizada em MEV e a Figura 53 apresenta imagem do GO reduzido em areia.

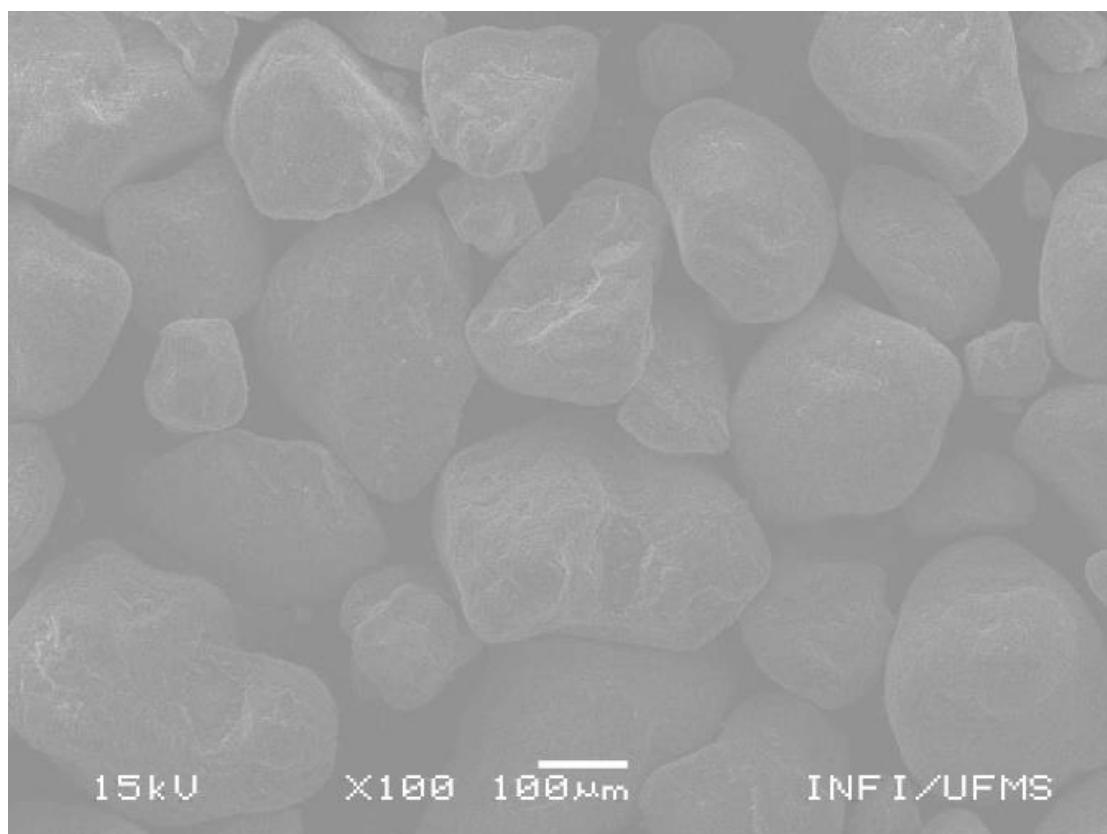


Figura 52 – Grãos de areia aumentados em 100x obtidos em MEV (15kV).

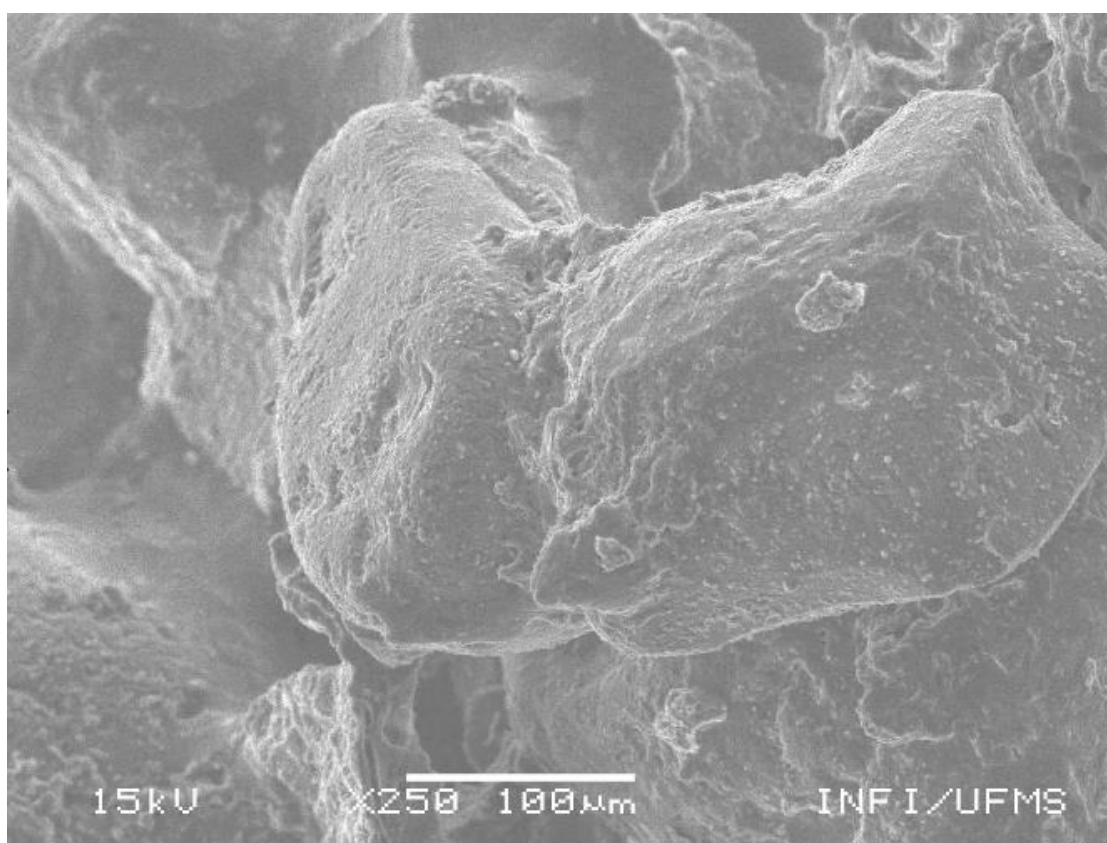


Figura 53 – Grãos de areia aderidos através do RGO aumentados em 250x obtidos em MEV (15kV).

É possível notar através da Figura 53 que os grãos de areia foram “colados” entre si pelo óxido de grafeno reduzido, o que pode explicar o caráter hidrofóbico exibido pela areia e respectiva redução da resistência a compressão apresentada no gráfico da Figura 46.

5.1.4. Hidrofobicidade dos compósitos de cimento com introdução de GO e RGO.

O motivo de se estudar a hidrofobicidade é verificar se o efeito hidrofóbico exibido por compostos a base de carbono como o grafite e o NTC também são observados em compósitos que se utiliza de GO em sua composição. Sabe-se que o GO puro apresenta comportamento hidrofílico, o que inclusive viabilizaria a introdução do mesmo em produção de produtos à base de cimento de uma forma mais simples do que os NTC's por exemplo.

Os testes de hidrofobicidade foram realizados conforme descritos no capítulo 4 e podem ser visualizados nas Figuras 54, 55 e 56. Ângulos de contato entre a gota de água e superfície do material analisado superiores a 90° indicam um comportamento hidrofóbico da superfície.

Foi observado nos ensaios tanto para dispersão do GO realizada em flocos como a dispersão realizada em solução, bem como para as dispersões em RGO a ausência de alteração do comportamento do compósito que é um material hidrofílico.

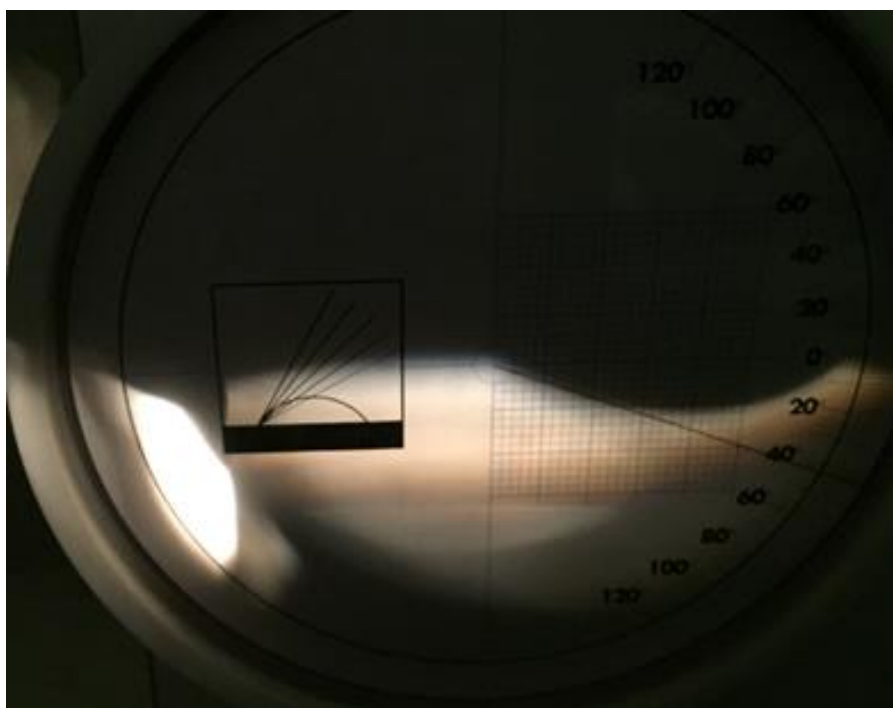


Figura 54 – Ângulo de contato da gota de água do grupo GO1.

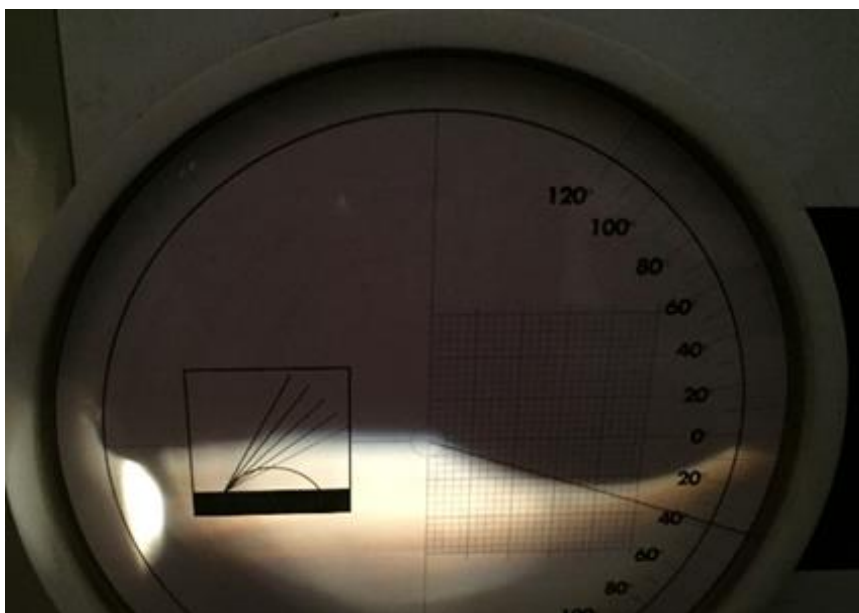


Figura 55 – Ângulo de contato da gota de água do grupo GO2.

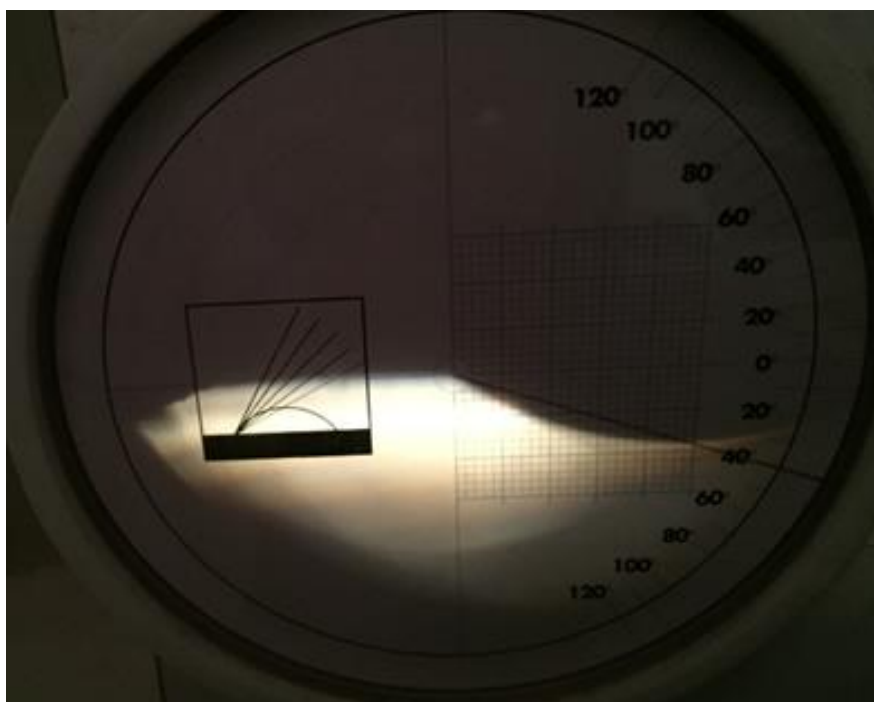


Figura 56 – Ângulo de contato da gota de água do grupo GO4.

6. CONCLUSÕES

Com a realização deste trabalho foi possível concluir que mesmo pequenas porções de GO introduzidos a matriz cimentícia é possível alterar a resistência mecânica do compósito final, todavia a dispersão é fator preponderante no desempenho desta propriedade.

Outra observação importante, é que as alterações de resistência mecânica observada tanto para dispersão em flocos como para dispersão em solução não ofereceram grandes incrementos de resistência quando comparados com o compósito sem adição. O autor deste trabalho atribui este fato a deficiência na dispersão, pois a princípio a ideia era que o GO funcionasse preenchendo vazios (efeito Filler), porém o que se observou foi o contrário, ou seja, vazios dispersos causados por aglutinações da nanoestrutura.

Conclui-se também que assim como ocorre com a resistência mecânica, o módulo de elasticidade do material também pode ser alterado com adições de GO em teores entre 0,01% e 0,02%.

Observou-se que os incrementos na resistência e no módulo de elasticidade foram pequenos, e isso se deve a deficiência na dispersão do GO na mistura, pois conforme consta na literatura e também observado neste trabalho, altos teores de GO podem gerar aglutinações devido as forças de Van der Waals que surgem atuando nas nanoestruturas.

Outrossim, é o fato da forma da dispersão influenciar nas propriedades mecânicas do compósito, pois embora pareça uma contradição, foi observado que a melhor resposta é para dispersão em flocos. Este fato também foi observado no trabalho L.V. e colaboradores no ano de 2013. Um possível motivo é ação aglutinante das forças de Van der Waals dependerem dos tamanhos e fatores de forma das nanopartículas.

Notou-se com este trabalho que não houveram alterações morfológicas microestruturais do compósito. Indicando que a introdução do GO não altera a formação das fases comumente observadas em produtos a base de cimento. E que por outro lado, a redução do óxido de grafeno em areia altera a morfologia do material e como consequência o que se tem é uma redução drástica da resistência a compressão do material.

Por fim, este trabalho mostrou que não houveram alterações com relação a hidrofobicidade do material para adições de GO feitas na forma de flocos e solução, e tão pouco para o RGO em areia e em cimento, ou seja, o material permaneceu hidrofílico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CASTRO NETO, A. H., GUINEA, F., PERES, N. M. R., NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K. **The Electronic Properties of Graphene**; Rev. Mod. Phys; 81, 109 (2009).
- ALVES, D. C. B. **Estudo e Aplicações de Nanomateriais Multifuncionais: Propriedades de Transporte de Nanotubos de Titanato e Novos Materiais Baseados em Óxido de Grafeno**. 2013. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
- BABAK, F., ABOLFAZL, H., ALIMORAD, R., & PARVIZ, G. (2014). **Preparation and Mechanical Properties of Graphene Oxide: Cement Nanocomposites**. The Scientific World Journal, vol 2014, Article ID 276323. doi:10.1155/2014/276323.
- BAGRI, A. et al. **Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide**. Nature chemistry, v. 2, n. 7, p. 581–7, 2010.
- BAUER, L. A. Falcão. **Materiais de construção**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC – LivrosTécnicos e Científicos Editora S. A., 1994. v. 1. 435 p.
- B2B MÁQUINAS, Site comercial, 2018. **Figura 2**. Disponível em: <b2bmaquinas.com.br/Anuncios/Moinhos_Equipamentos/Moinhos_de_Bolas/690_5/?num_pag=1> Acessado em: 26/05/2018.
- BRODIE, B. C. **On the atomic weight of graphite**. Phil. Trans. R. Soc., v.149, p. 249-259, 1859.
- BROWNSON, D.A.C., KAMPOURIS D.K., BANKS, C.E. **An overview of graphene in energy production and storage applications**. J. Power Sources. v.196, p.4843-4885, 2011.
- CARVALHO, R. C.; FIGUEIREDO, J. S. **Cálculo e detalhamento de estruturas usuais de concreto armado**. 3. Ed. – São Carlos: EdUFSCAR, 2007.
- CONCRETO & CONSTRUÇÕES. (2015). **Revista do Instituto Brasileiro do Concreto - IBRACON**, Ano XXXVII, n. 53, 2009, ISSN: 1809-7197.
- COUTO, G. G. **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono**. 2006. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- CAPAZ, R. B., CHACHAM, H. **Nanotubos e a nova era do carbono**. Ciência Hoje, vol. 33, n. 198, out. 2003.
- CHEN, J., ZHAO, D., GE, H., & WANG, J. (2015). **Graphene oxide-deposited carbon fiber/cement composites for electromagnetic interference shielding application**. Construction and Building Materials, vol 84, 66–72. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.03.050.
- CHUAH, S., PAN, Z., SANJAYAN, J. G., WANG, C. M., & DUAN, W. H. (2014). **Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide**. Construction and Building Materials, vol 73, 113–124. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.09.040.

CWIRZEN, A., HABERMEHL-CWIRZEN, K., & PENTTALA, V. (2008). **Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites**. *Advances in Cement Research*, vol 20, 65–73. doi:10.1680/adcr.2008.20.2.65.

DREYER, R. D. et al. **The chemistry of grapheme oxide**. *Chem. Soc. Rev.*, v. 9, n. , p. 228–240, 2010.

E-CIVIL NET, 2018. **Figura 6**. Disponível em: <www.ecivilnet.com/dicionario/o-que-e-ettringita.html> Acessado em: 26/05/2018.

FAESA, Curso de Engenharia de Produção, MAGNAVITA, A., 2009. **Figura 3**. Disponível em: <<https://pt.slideshare.net/OMonitor/processo-de-produo-do-cimento>> Acessado em: 26/05/2018.

CORDEIRO, G.L., OLIVEIRA, R.R., FERREIRA, N.A.M., XAVIER, G.L., YOSHITO, W.K., LIMA, N.B., LAZAR, D.R.R., USSUI, V. **SÍNTESE QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO**; 59 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015.

HORSZCZARUK, E., MIJOWSKA, E., KALENCZUK, R. J., ALEKSANDRZAK, M., & MIJOWSKA, S. (2015). **Nanocomposite of cement/graphene oxide – Impact on hydration kinetics and Young’s modulus**. *Construction and Building Materials*, vol 78, 234–242. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.12.009.

HUMMERS, W.S., ; Offeman, R.E. **Preparation of graphitic oxide**. *J. Am. Chem. Soc.*, v.80, n.6. p.1339, 1958.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Boletim Estatístico – PIB 2015**. Rio de Janeiro, 2015.

K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov; **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films**; *Science* 306, 360 (2004).

K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim; **Two-Dimensional Atomic Crystals**, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102, 10451 (2005).

KIHARA, Yushiro; CENTURIONE, Sérgio Luiz. **O cimento Portland**. In: ISAIA, Geraldo C. (Ed.). *Concreto: ensino, pesquisa e realizações*. São Paulo: IBRACON, 2005. v. 1, cap. 10, p. 295-322.

LERE, A. et al. **Structure of Graphite Oxide Revisited**. *J. Phys. Chem. B*, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, 1998.

LI, G. Y., WANG, P. M., & ZHAO, X. (2005). **Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes**. *Carbon*, vol 43, 1239–1245. doi:10.1016/j.carbon.2004.12.017.

LV, S., MA, Y., QIU, C., SUN, T., LIU, J., & ZHOU, Q. (2013). **Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites**. *Construction and Building Materials*, vol 49, 121–127. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022.

LV, S., LIU, J., SUN, T., MA, Y., & ZHOU, Q. (2014). **Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process**. *Construction and Building Materials*, vol 64, 231–239. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.04.061.

LV, S., TING, S., LIU, J., & ZHOU, Q. (2014). **Use of graphene oxide nanosheets to regulate the 115 microstructure of hardened cement paste to increase its strength and toughness.** CrystEngComm, vol 16, 8508–8516. doi:10.1039/C4CE00684D.

M. I. Katsnelson; **Graphene: Carbon in Two Dimensions**; Materialstoday, (2007).

Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M.; Sinitskii, A., Sun, Z.; Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W.; Tour, J. M. **Improved synthesis of graphene oxide.** ACS Nano, v.4, n.8, p. 806–814, 2010.

MEHTA, P. Kumar; MONTEIRO, Paulo J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais.** Tradução: Paulo Helene et al. São Paulo: PINI, 1994. 573 p.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais.** São Paulo: IBRACON, 2008.

MELO, V. S. **Nanotecnologia aplicada ao concreto: efeito da mistura física de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland.** 2009. Dissertação (Mestrado em Construção Civil), Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte-MG, 2009.

MOHAMMED, A., SANJAYAN, J. G., DUAN, W. H., & NAZARI, A. (2015). **Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties.** Construction and Building Materials, vol 84, 341–347. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.01.083.

MOSTOFIZADEH, A., LI, Y., SONG, B., & HUANG, Y. (2011). **Synthesis, properties, and applications of low-dimensional carbon-related nanomaterials.** Journal of Nanomaterials, vol 2011, 21 págs. doi:10.1155/2011/685081.

Novoselov, K.S.; Fal'ko, V.I.; Colombo, L.; Gellert, P.R.; Schwab, M.G.; Kim, K. **A roadmap for graphene.** Nature, v.490, p.192-199, 2012.

OLDER, I. **Hydration, setting and hardening of Portland Cement.** Lea's Chemistry of Cement and Concrete, P. C. Hewlett, Editor. 1998, Reed Educational and Professional Publishing Ltd.: Oxford.

PAN, Z., HE, L., QIU, L., KORAYEM, A. H., LI, G., ZHU, J. W., ... WANG, M. C. (2015). **Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide–cement composite.** Cement & Concrete Composites, vol 58, 140–147. doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.02.001.

PARK, S.; RUOFF, S. R. **Chemical methods for the production of graphenes.** Nature Nanotech, v. 4, n. , p. 217–224, 2009.

PAULON, Vladimir Antonio. **A microestrutura do concreto convencional.** In: ISAIA, Geraldo C. (Ed.). Concreto: ensino, pesquisa e realizações. São Paulo: IBRACON, 2005. v. 1, cap. 19, p. 583-604.

PEDROSO, F, L. **Concreto material de construção mais consumido no mundo.** Concreto & Construções: Revista oficial do IBRACON. Ano XXXVII, n. 53, 2009.

REVISTA ÉPOCA NEGÓCIOS, 2010. **Figura 1.** Disponível em: <epocanegocios.globo.com/Revista/Common/0,,ERT136272-16355,00.html> Acessado em: 26/05/2018.

Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S.I.; Seal, S. **Graphene based materials: Past, present and future.** Prog. Mater. Sci., v. 56. p. 1178–1271, 2011.

Staudenmaier, L. **Verfahren zur darstellung der graphitsaure**. Ber. Dtsch. Chem. Ges. ;v.31, n.2, p.1481–7, 1898.

XU, S., LIU, J., & LI, Q. (2015). **Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste**. Construction and Building Materials, vol 76, 16–23. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.11.049.

Whitener Jr., K.; Sheehan, P. E. **Graphene synthesis**. Diamond Relat. Mater., v. 46, p.25-34, 2014.

ZAMPIERI, V. A. **Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas**. São Paulo: USP, 1989. Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1989.

ZHU, W., BARTOS, P. J. M., & PORRO, A. (2004). **Application of nanotechnology in construction**. Materials and Structures, vol 37, 649–658. doi:10.1007/BF02483294.