



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Patrick Albert Felipe

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DA PASTA DE CIMENTO COM A ADIÇÃO DE
ÓXIDO DE GRAFENO**

Florianópolis
2024

Patrick Albert Felipe

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DA PASTA DE CIMENTO COM A ADIÇÃO DE
ÓXIDO DE GRAFENO**

Dissertação submetido ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize.

Florianópolis

2024

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

Felipe, Patrick Albert

Estudo das propriedades da pasta de cimento com a adição de Óxido de grafeno / Patrick Albert Felipe ; orientador, Philippe Jean Paul Gleize, 2024.

110 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Materiais cimentícios. 3. Nanotecnologia. 4. Óxido de grafeno. 5. pasta de cimento. I. Gleize, Philippe Jean Paul. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Patrick Albert Felipe

Estudo das propriedades da pasta de cimento com a adição de Óxido de Grafeno

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 29 de novembro de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Péter Ludvig, Dr.

CEFET - MG

Prof. Fernando Pelisser, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Philippe Jean Paul Gleize, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2024.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de expressar minha profunda gratidão à Deus, por ter me sustentado durante todo esse período da realização do mestrado, só eu e Ele sabemos como foi difícil, quantas lutas passei para conquistar mais esta vitória na minha vida. Logo em seguida eu agradeço do fundo do meu coração, a minha família, especialmente aos meus pais, Jorge Felipe e Maria Helena Ferreira Felipe, que sempre me apoiaram nos estudos e nunca mediram esforços para tornar esta conquista real, e mesmo nos tempos mais difíceis, nunca deixaram de investir em meus sonhos. Agradeço a minha irmã Paola Helena Felipe, que, de longe sempre me apoiou tanto financeiramente como moralmente, me incentivando a continuar, mesmo que nos dias mais difíceis. Agradeço a minha irmã mais nova, Pâmela Felipe, pela preocupação, carinho e afeto de sempre. E não poderia deixar para trás meus queridos sobrinhos Helena Eduarda e Emanuel, o titio ficou todo esse tempo longe de vocês, mas por uma boa causa. Quantos momentos gostosos perdi ao lado de vocês, e quanta saudades eu senti durante todo esse tempo. Ainda, agradeço a meu companheiro de vida, Marcos Cerqueira Pereira, pelo apoio, desde antes mesmo de tudo isso iniciar, serei grato eternamente.

Agradeço imensamente aos ilustríssimos professores da Pós-Graduação, sou imensamente agradecido por ter vivenciado a oportunidade de aprender com cada um de vocês. E especialmente ao meu orientador, Prof.º Dr. Philippe Gleize, que sempre se preocupou e se disponibilizou a me atender, no acompanhamento da minha jornada nesta Pós-graduação.

No NANOTEC, fiz poucos amigos, mas os melhores, estes que me viram chorar, sorrir, perguntar muito e também me entenderam quando eu decidia me recolher quando precisava: Maira Krann, não sei como agradecer todo a ajuda física e suporte psicológico que me deu. Madeleine Taborda por se disponibilizar sempre a ajudar e tirar dúvidas, marcar reuniões, comemorações, sempre esteve à disposição, me espelhei muito em você. Agradeço no geral as pessoas que me doaram materiais para desenvolver minha pesquisa e que me ajudaram direta e indiretamente, muito obrigado.

Agradeço também à CAPES, ao CNPQ, a FAPESC e ao PPGEC, pelo apoio financeiro, infraestrutura e suporte fornecido, pois sem apoio sabemos o quão difícil é e seria para muitos alcançarem esta etapa, na vida. Também agradeço a empresa SUPERGRAFENO pelo fornecimento do nanomaterial utilizado desenvolvimento deste trabalho.

E finalmente, agradeço a tudo e a todos, que me acompanharam e torceram por mim, seja via orações, mensagens, motivações, sorrisos, vibrações positivas, obrigado! Estou

imensamente grato e com o coração repleto de alegria, neste momento que é a realização de mais um de meus muitos sonhos. Obrigado!

RESUMO

O óxido de grafeno (OG) é uma forma funcionalizada do grafeno que tem despertado crescente interesse na engenharia civil, especialmente na modificação de materiais cimentícios. Suas propriedades únicas, como alta área superficial específica, elevada resistência mecânica e capacidade de melhorar a distribuição de tensões dentro da matriz cimentícia, tornam o OG um aditivo promissor para melhorar diversas propriedades do cimento e do concreto. Este estudo investiga os efeitos da incorporação de OG em pastas de cimento Portland, utilizando uma variedade de métodos analíticos para avaliar as mudanças nas propriedades mecânicas, térmicas e microestruturais. Pastas de cimento foram preparadas com diferentes porcentagens de OG, surfactante (SF) e relações água/cimento (A/C), sendo comparadas com amostras de referência. As principais técnicas empregadas na análise do comportamento das misturas incluem Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ensaio de Absorção e Índice de Vazios, Termogravimetria (TG), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Reometria Rotacional, Calorimetria Isotérmica e testes de resistência à compressão e tração na flexão. Os resultados indicaram que o OG pode melhorar significativamente o desempenho da pasta de cimento, com a porcentagem de 0,1% do nanomaterial exibindo os comportamentos mais otimizados e promissores junto a teores de 2,5% de SF e uma relação a/c 0,4. Análises de variância (ANOVA) foram realizadas para verificar a influência do OG na matriz cimentícia, e os resultados foram detalhadamente apresentados. Este trabalho serve como base tanto para a aplicação em campo quanto para futuras investigações na otimização de materiais cimentícios.

Palavras-chave: Óxido de grafeno, Pasta de cimento, Materiais cimentícios.

ABSTRACT

Graphene oxide (OG) is a functionalized form of graphene that has aroused growing interest in civil engineering, especially in the modification of cementitious materials. Its unique properties, such as high specific surface area, high mechanical strength and ability to improve stress distribution within the cement matrix, make OG a promising additive for improving various properties of cement and concrete. This study investigates the effects of incorporating OG into Portland cement pastes, using a variety of analytical methods to evaluate changes in mechanical, thermal and microstructural properties. Cement pastes were prepared with different percentages of OG, surfactant (SF) and water/cement ratios (A/C), and compared with reference samples. The main techniques used to analyze the behavior of the mixtures include X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Absorption and Void Index Tests, Thermogravimetry (TG), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Rotational Rheometry, Isothermal Calorimetry and compressive and flexural tensile strength tests. The results indicated that OG can significantly improve the performance of cement paste, with a percentage of 0.1% of the nanomaterial exhibiting the most optimized and promising behavior together with SF contents of 2.5% and a w/c ratio of 0.4. Analyses of variance (ANOVA) were carried out to verify the influence of GO on the cementitious matrix, and the results are presented in detail. This work serves as a basis for both field application and future research into the optimization of cementitious materials.

Keywords: Graphene Oxide, Cement Paste, Cementitious Material

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESQUEMA ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS DO GRAFITE COM LIGAÇÕES DE VAN DER WAALS E UMA FOLHA DE GRAFENO. A) GRAFITE E B) FOLHA DE GRAFENO	23
FIGURA 2. ESTRUTURA DA FOLHA DE ÓXIDO DE GRAFENO SINTEZADO, CONTENDO GRUPOS FUNCIONAIS DE OXIGÊNIO ADERIDOS A SUA ESTRUTURA.	23
FIGURA 3. ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO DA FOLHA DO GRAFITE E POSTERIOR ESFOLIAÇÃO.	24
FIGURA 4. COMPORTAMENTO DAS PARTÍCULAS DE CIMENTO E OG NA MATRIZ CIMENTÍCIA SEM A PRESENÇA DE SF PC COM A PRESENÇA DE SF PC.	29
FIGURA 5 - PROGRAMA EXPERIMENTAL UTILIZADO E DIVISÃO DAS ETAPAS QUE FORAM SEGUIDAS PARA A REALIZAÇÃO E EFICIÊNCIA DO TRABALHO.	34
FIGURA 6: <i>DESIGN</i> DO EXPERIMENTO PARA A ETAPA 3 - TESTES PRELIMINARES: VARIAÇÃO ALEATÓRIAS DO TEOR DOS MATERIAIS - TESTES PRINCIPAIS: VARIAÇÕES ESCOLHIDAS PARA OS TEORES DOS MATERIAIS.	39
FIGURA 7 – IMAGEM ILUSTRATIVA DO MÉTODO PARA CRIAÇÃO DE SUSPENSÕES DE ÁGUA, OG E SF.* AS QUANTIDADES DE SF FORAM CITADAS NO ITEM 3.3.1. ** O MÉTODO DE AGITAÇÃO FOI MANUAL (VARA DE VIDRO).	43
FIGURA 8 - METODOLOGIA UTILIZADA PARA A FABRICAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO.ÁGUA E SF MISTURADOS PRIMEIRAMENTE SEGUIDOS DA ADIÇÃO DE OG E POSTERIOR MISTURA AO CIMENTO.....	45
FIGURA 9: ENSAIO DE RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DAS PASTAS DE CIMENTO EM PRENSA INSTRON DISPONÍVEL NO LABORATÓRIO NANOTEC CONTENDO PEÇA PARA EQUALIZAÇÃO DA APLICAÇÃO DE CARGA. AMOSTRA PÓS ROMPIMENTO.....	51
FIGURA 10 – DIFRATROGRAMAS DO ENSAIO DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE UMA AMOSTRA DE GRAFITE (PRETO) E DE UMA AMOSTRA DO ÓXIDO DE GRAFENO (VERMELHO CLARO) LOGO APÓS SINTEZADO.	56
FIGURA 11 – RESULTADO DO ENSAIO DE FTIR COMPARATIVO ENTRE AS AMOSTRAS DO GRAFITE COMERCIAL E DO OG, APÓS A SINTEZADO, MOSTRANDO O COMPORTAMENTO DAS AMOSTRAS AO LONGO DE DIFERENTES FAIXAS DE NÚMERO DE ONDA.	57
FIGURA 12 - IMAGENS REALIZADAS NO ENSAIO DE MET APÓS A SINTEZADO DO ÓXIDO DE GRAFENO. AS AMOSTRAS FORAM OBSERVADAS A MAGNITUDES DE 0,1MM E 20 HM.....	58
FIGURA 13: DIFERENÇAS NO ESPECTRO UV-VIS DAS SUSPENSÕES DE OG E SF ANALISADAS...60	60

FIGURA 14: REOMETRIA ROTACIONAL – A) COMPARATIVO DOS GRÁFICO DE TAXA DE CISALHAMENTO X TENSÃO DE CISALHAMENTO DAS AMOSTRAS CONTENDO 0,05% E 0,1% DE OG, E DA AMOSTRA REFERÊNCIA. B) COMPARATIVO DOS RESULTADOS DE TAXA DE CISALHAMENTO X VISCOSIDADE, DAS MESMAS AMOSTRAS.	62
FIGURA 15: GRÁFICO COMPARATIVO ENTRE AS AMOSTRAS CONTENDO OG E A AMOSTRA REFERÊNCIA. TENSÃO DE CISALHAMENTO X TAXA DE CISALHAMENTO PELA MODELAGEM MATEMÁTICA DE HERSCHEL-BUKLEY.	63
FIGURA 16: ENSAIO DE CALORIMETRIA ISOTÉRMICA REALIZADO PARA ANÁLISE DE FLUXO DE CALOR DE AMOSTRAS REFERÊNCIA EM COMPARAÇÃO COM AMOSTRAS CONTENDO OG. A) PRIMEIRO PICO NOS MINUTOS INICIAIS. B) SEGUNDO PICO.	64
FIGURA 17: CALORIMETRIA - CALOR ACUMULADO X TEMPO EM AMOSTRAS REFERÊNCIA E AMOSTRAS CONTENDO OG.	66
FIGURA 18: RESULTADOS DO ENSAIO DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE AMOSTRAS CONTENDO DIFERENTES TEORES DE OG EM COMPARAÇÃO COM A AMOSTRA REFERÊNCIA.	69
FIGURA 19: TESTES PRINCIPAIS - RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DE AMOSTRAS COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE SURFACTANTE E FIXAÇÃO DE RELAÇÃO A/C EM 0,4 E 0,1% DE OG.	72
FIGURA 20: TESTES PRINCIPAIS - RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO X RELAÇÃO A/C. FIXAÇÃO DE PORCENTAGENS DE SF EM 2,5% E 0,1% DE OG. A) RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO AOS 7 DIAS. B) RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO AOS 28 DIAS.	76
FIGURA 21: ENSAIOS DE RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DE AMOSTRAS CONTENDO TEORES DE OG (0,1%, 0,25% E 0,5%) E FIXAÇÃO DA RELAÇÃO A/C EM 0,4 E DO TEOR DE SF EM 2,5%, AOS 28 DIAS DE IDADE.	78
FIGURA 22: ENSAIO DE RESISTÊNCIA A FLEXÃO EM AMOSTRAS CONTENDO 0,1% DE OG EM COMPARAÇÃO COM AMOSTRA REFERÊNCIA, COM 28 DIAS DE IDADE.....	81
FIGURA 23: DIFRATOGRAMAS DOS ENSAIOS REALIZADOS NAS AMOSTRAS DE REF., 0,05%OG E 0,1%OG. 22-A PADRÕES DE DRX DA AMOSTRA REFERÊNCIA; B- PADRÃO DRX DA AMOSTRA CONTENDO 0,05% E; C- PADRÃO DRX DA AMOSTRA CONTENDO 0,1% DE OG.	83
FIGURA 24: DRX DA AMOSTRA REFERÊNCIA E AMOSTRAS CONTENDO 0,05 E 0,1% DE OG.....	84
FIGURA 25: FTIR COMPARATIVO ENTRE AMOSTRA REFERÊNCIA E AMOSTRAS CONTENDO 0,05% E 0,1% DE OG	86
FIGURA 26: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - A/B: AMOSTRA REFERÊNCIA - C/D: AMOSTRAS CONTENDO 0,1% DE OG	87
FIGURA 27: IMAGEM MEV AMOSTRA CONTENDO 0,1% DE OG.....	87

FIGURA 28: TG PARA AMOSTRA REFERÊNCIA E AMOSTRA CONTENDO 0,1% DE OG AOS 28 DIAS DE IDADE.	89
FIGURA 29: DTG X TEMPERATURA. AMOSTRAS REFERÊNCIA E CONTENDO 0,1% DE OG AOS 28 DIAS DE IDADE.	91

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS PASTAS DE CIMENTO COM DIFERENTES % DE OG, RELAÇÃO A/C, DOSAGEM DE SURFACTANTE (SF) E MÉTODO DE DISPERSÃO. TODOS OS RESULTADOS AOS 28 DIAS DE IDADE.....	30
TABELA 2: CONTEUDO DOS ENSAIOS REALIZADOS, ETAPAS DA REALIZAÇÃO DO ENSAIO E RESPECTIVOS TEORES DE OG UTILIZADOS PARA CADA UMA DESTAS ETAPAS.....	35
TABELA 3 – SUSPENSÕES DE OG UTILIZADAS PARA ENSAIO DE ESPECTROFOTOMETRIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS) – A CONCENTRAÇÃO DA SUSPENSÃO RAIZ FOI DE 4MG/ML.	37
TABELA 4: FATOR 2 – RELAÇÃO DA QUANTIDADE DE CADA MATERIAL UTILIZADO. MISTURAS COM A VARIAÇÃO DA RELAÇÃO A/C E FIXAÇÃO DO TEOR DE SF E DA PORCENTAGEM DE OG.	40
TABELA 5: DADOS MODIFICADOS PARA O MODELO HERSCHEL-BUKLEY PARA AMOSTRAS REREFÊNCIA COMPARADA COM AMOSTRAS CONTENDO 0,05% E 0,1% DE OG.	63
TABELA 6: RESULTADO DO ENSAIO DE MÓDULO DE ELASTICIDADE DA AMOSTRA REFERÊNCIA E DA AMOSTRA CONTENDO 0,1% DE OG, AOS 28 DIAS DE CURA.....	67
TABELA 7: ANOVA PARA ENSAIO DE MÓDULO DE ELASTICIDADE AOS 28 DIAS DE IDADE	68
TABELA 8: ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS DADOS DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA.....	70
TABELA 9: ENSAIOS DE ABSORÇÃO E ÍNDICE DE VAZIOS EM CORPOS DE PROVA AOS 28 DIAS DE IDADE	71
TABELA 10: ANOVA PARA AMOSTRAS COM IDADE DE 7 DIAS.	74
TABELA 11: ANOVA PARA AMOSTRAS COM IDADE DE 28 DIAS.	74
TABELA 12: ANOVA - VARIAÇÃO DE FATOR A/C AOS 7 DIAS DE CURA.....	77
TABELA 13: ANOVA - VARIAÇÃO A/C AOS 28 DIAS	77
TABELA 14: ANOVA PARA AMOSTRAS DE RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO AOS 7 DIAS DE CURA.	79
TABELA 15: ANOVA PARA AMOSTRAS DE RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO AOS 28 DIAS DE CURA.	80
TABELA 16: ANOVA - ENSAIO DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO NA FLEXÃO	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/C	Relação água/cimento
ANOVA	Análise de Variância
C	Cimento
Ca(OH) ²	Portlandita – Hidróxido de Cálcio
C ₂ S	Silicato Dicálcio
C ₃ A	Aluminato tricálcio
C ₃ S	Silicato tricálcio
C ₄ AF	Ferro Aluminato Tetracálcio
Ca ²⁺	Íons Cálcio
COC	Epóxido
COOH	Carboxila
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DRX	Difração de Raios-X
ECV	Departamento de Engenharia Civil
EQA	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
G	Grafeno
LEMA	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NANOTEC	Laboratório de aplicação de Nanotecnologia em Construção Civil
OG	Óxido de Grafeno
OH	Hidroxila
PC	Policarboxilato
PUL	Pulsção
SF	Surfactante
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1.	OBJETIVOS	19
1.1.1.	Objetivo geral.....	19
1.1.2.	Objetivos específicos	19
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	20
2.1.	NANOTECNOLOGIA NA CONSTRUÇÃO CIVIL.....	20
2.2.	MATERIAIS CIMENTÍCIOS E NANOTECNOLOGIA	21
2.2.1.	Materiais cimentícios nanoestruturados	21
2.3.	ÓXIDO DE GRAFENO.....	22
2.3.1.	Definição	22
2.3.2.	Síntese	24
2.3.3.	Dispersão mecânica e dispersão química.....	25
2.4.	MATERIAIS CIMENTÍCIOS E ÓXIDO DE GRAFENO.....	27
2.5.	SINTESE DO REFERENCIAL TEÓRICO.....	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1.	PROGRAMA EXPERIMENTAL	34
3.2.	MATERIAIS	35
3.2.1.	Água.....	36
3.2.2.	Cimento	36
3.2.3.	Óxido de Grafeno (OG)	36
3.2.4.	Surfactante (SF)	36
3.3.	COMPOSIÇÕES ANALISADAS	36
3.3.1.	Composições das suspensões para o ensaio de Espectrofotometria no Ultravioleta Visível (Uv-vis).....	37
3.3.2.	Composições para as pastas de cimento.....	38
3.4.	MÉTODOS	41

3.4.1.	Síntese de OG.....	41
3.4.2.	Suspensões de OG.....	42
3.4.2.1.	<i>Espectrofotometria no Ultravioleta Visível (Uv-vis)</i>	43
3.4.3.	Incorporação de OG na pasta de cimento	44
3.4.4.	Ensaio no estado fresco	45
3.4.4.1.	<i>Reometria rotacional</i>	46
3.4.4.2.	<i>Calorimetria isotérmica</i>	47
3.4.5.	Ensaio no estado endurecido	48
3.4.5.1.	<i>Módulo de Elasticidade</i>	48
3.4.5.2.	<i>Condutividade térmica</i>	49
3.4.5.3.	<i>Absorção e Índice de Vazios</i>	49
3.4.5.4.	<i>Resistência à compressão</i>	50
3.4.5.5.	<i>Resistência a tração na flexão</i>	51
3.4.5.6.	<i>Difratometria de raios-X (DRX)</i>	52
3.4.5.7.	<i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	52
3.4.5.8.	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	53
3.4.6.	Análise de Variância	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO	55
4.1.1.	Difratometria de Raios X (DRX)	55
4.1.2.	Espectroscopia Infravermelho na Transformada de Fourier (FTIR).....	56
4.1.3.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	58
4.2.	DISPERSÃO DE OG	59
4.2.1.	Espectrofotometria no Ultravioleta Visível	59
4.3.	ENSAIOS NO ESTADO FRESCO	61
4.3.1.	Reometria rotacional	61
4.3.2.	Calorimetria isotérmica	64

4.4.	ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO	67
4.4.1.	Módulo de elasticidade	67
4.4.2.	Condutividade térmica	68
4.4.3.	Absorção e Índices de vazios	70
4.4.4.	Resistência a compressão	71
4.4.4.1.	<i>FATOR 1 – Pastas de cimento com variação do teor de SF</i>	71
4.4.4.2.	<i>FATOR 2 – Pastas de cimento com variação de relação A/C</i>	74
4.4.4.3.	<i>FATOR 3 – Pastas de cimento com Variação da porcentagem de OG</i>	77
4.4.5.	Resistência à tração na flexão	80
4.4.6.	Difratometria de Raios X (DRX)	82
4.4.7.	Espectroscopia Infravermelho na Transformada e Fourier (FTIR).....	85
4.4.8.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	86
4.4.9.	Termogravimetria (TG).....	88
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
6	FUTUROS TRABALHOS.....	94
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

1 INTRODUÇÃO

O Cimento Portland é um material de construção comumente utilizado como composição de diversos tipos de materiais e estruturas. Apesar de que os materiais à base de cimento tenham sido amplamente desenvolvidos, ainda é uma tarefa desafiadora tornar estes componentes mais sustentáveis e multifuncionais para que alcancem aos requisitos de infraestrutura da construção civil requeridos na atualidade (LU et al., 2017a).

Materiais cimentícios são os compósitos mais utilizados na construção civil, e estes têm a capacidade de resistência a esforços mecânicos, podem ser facilmente executados de diversas formas e tamanhos, tem custo relativamente baixo e estão disponíveis em diversos lugares do mundo. Os compósitos cimentícios lideram em materiais utilizados em infraestruturas, se comparados com outros materiais de construção, tais como a madeira, o aço, o plástico e o alumínio. Nas próximas décadas, projeta-se que compósitos a base de cimento continuarão a liderar como material de maior importância e utilização na construção civil (HAN et al., 2017).

A nanotecnologia, desde seu surgimento, é utilizada como ferramenta promissora para a inserção da tecnologia no campo dos materiais de construção. Estudos incessantes tem sido realizados com o objetivo de inserir nanomateriais e a nanotecnologia em materiais à base de cimento (LU et al., 2017a). Através da nanotecnologia é possível produzir novos materiais em escala nanométrica, e esta tecnologia está sendo utilizada para promover a otimização das propriedades mecânicas e durabilidade dos materiais cimentícios. Propriedades como a redução na geração e no espalhamento de microfissuras, a capacidade de autolimpeza, a autonomia na redução da poluição do ar e a capacidade bactericida, são alguns exemplos da aplicação da nanotecnologia em materiais cimentícios (SOWMYAM, 2015).

Uma gama de nanomateriais, principalmente os a base de carbono, estão sendo desenvolvidos e empregados em materiais cimentícios, tais como nanotubos (TYSON et al., 2011), nanofibras (AN et al., 2018) e óxido de grafeno (OG) (WANG et al., 2015). Esses materiais nanoestruturados promovem a otimização das propriedades dos materiais cimentícios, e, diferentemente dos materiais tradicionalmente utilizados, como as barras de aço, que atuam na macroestrutura, os nanomateriais são matérias que atuam na microestrutura, fazendo com que o material se torne mais denso e conseqüentemente mais resistentes (MOHAMMED et al., 2015).

Segundo Ho et al. (2020), nanomateriais de carbono, como os nanotubos, tem dificuldades na aderência aos materiais cimentícios ocasionados pela ausência de interfaces

entre eles. Os autores afirmaram que a falta de grupos funcionais ativos na superfície dos nanotubos resulta em uma adesão deficiente ao cimento, criando desafios na formação de uma interface forte que possa efetivamente transferir cargas e melhorar as propriedades mecânicas da matriz. O OG possui grande área superficial específica e, com a presença de seus grupos funcionais de oxigênio, em suas extremidades e superfície, potencializa a interação entre o material e produtos de hidratação do cimento. Essa união resulta em ligações químicas, especialmente com íons Ca^{2+} , que acelera o tempo de hidratação e atuam com efeito de preenchimento na pasta de cimento, diminuindo a quantidade de poros (AN et al., 2018). Gladwin, Kedir e Tewele (2022), afirmaram que o OG apresenta grande poder de otimização do desempenho mecânico de pastas e argamassas de cimento, mesmo em dosagens consideradas baixas.

A dispersão uniforme de OG na matriz cimentícia é o fator principal para que o material funcione no controle das propriedades dos materiais a base de cimento, fator este que tem sido um grande desafio para os pesquisadores (PARVEEN, RANA e FANGUEIRO, 2013). Com o objetivo de alcançar uma boa distribuição do nanomaterial na matriz cimentícia, estudos foram realizados e apresentaram técnicas de dispersão físicas e/ou mecânicas e químicas que podem otimizar a dispersão desses nanomateriais. A técnica de dispersão química, com o uso de surfactantes (SF), tem apresentado melhores desempenhos nessa missão (ZHAO et al., 2018a).

Os SF, especialmente os aditivos à base de policarboxilato (PC), são superplastificantes de terceira geração, tendo como dinâmica funcional a repulsão estérica. Aditivos desta classe promovem uma otimização na dispersão das partículas, através da diminuição na tensão superficial, que ocorre devido a presença dos grupos funcionais. Com isso, quanto melhor a dispersão das partículas de OG na matriz cimentícia melhor será a hidratação da mistura (ŁAŻNIEWSKA-PIEKARCZYK, 2018). Zhao et al. (2016), testaram o comportamento da pasta de cimento com a adição de OG combinado com diferentes tipos de surfactantes, dentre eles o de base PC. Em resposta, as dispersões com surfactantes a base de PC foram os mais eficazes. LV et al. (2016), mostraram que os surfactantes a base de PC podem ser utilizados como dispersante para elevar a ação de repulsão e impedimento estérico entre as partículas de cimento e entre as folhas de OG. O autor ainda concluiu que o surfactante pode reduzir a concentração de íons de cálcio, e fazer com que OG se disperse uniformemente.

Com isso, este trabalho, tem como principal intuito, estudar o comportamento e as propriedades de OG, através da inserção de diferentes porcentagens do nanomaterial na matriz cimentícia. Esta pesquisa, ainda, pode nos mostrar de que forma a adição de OG se comporta

na pasta de cimento tanto em seu estado fresco, quanto em seu estado endurecido. O nanomaterial foi fabricado pelo Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) do departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). OG foi sintetizado por rota química própria, criada e modificada por pesquisadores do LEMA. Os testes foram executados embasando-se nas diretrizes da literatura atual e foram desenvolvidos no Laboratório de aplicação de Nanotecnologia em Construção Civil (Nanotec) do Departamento de Engenharia Civil (ECV) da mesma instituição. Como o material foi sintetizado por rota química própria, era esperada a apresentação de particularidades, e, por isso, foram necessários testes preliminares, para a averiguação de diferentes proporções entre os materiais que foram utilizados nos testes, para que possa ser avaliado de forma lógica e assertiva.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar as propriedades da pasta de cimento no estado fresco e no estado endurecido, quando aditivada com diferentes porcentagens de OG.

1.1.2. Objetivos específicos

- Produzir suspensões contendo água/aditivo/OG para análise de dispersão do OG.
- Produzir pastas de cimento com diferentes porcentagens da adição de OG, além de variar o teor de surfactante e a relação a/c;
- Avaliar os efeitos sofridos pelas pastas de cimento, analisando as propriedades micro estruturais, reológica, térmicas e mecânicas;

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. NANOTECNOLOGIA NA CONSTRUÇÃO CIVIL

A nanotecnologia é uma área de estudos focada na ciência, modificação e utilização das propriedades de diversos materiais em escala nanométrica, os quais compreende a mensuração de 1×10^{-9} m. São considerados nanomateriais, todo material que possui ao menos uma de suas dimensões em escala nano e que apresentam propriedades e características diferentes dos materiais convencionais, que podem ser utilizados em diversas aplicações dentro da tecnologia de cada área (MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, 2019).

O grande interesse em nanotecnologia e a sua aplicação para diversos campos de estudo está diretamente relacionado ao melhor desempenho ofertado pelos materiais aditivados com nanomateriais em sua composição, quando se comparados com os mesmos materiais sem essa adição. A nanotecnologia, desde seu surgimento, tem mostrado que o segmento da construção civil tem sido um setor com grande potencial de crescimento tecnológico (ZHOU et al., 2020)

Materiais modificados pela aplicação da nanotecnologia, que apresentam propriedades como a de alta reação química, elevada resistência a corrosão, elevada resistência mecânica e alta estabilidade, são de extremo interesse, do ponto de vista tecnológico, para a sua inserção na área da construção civil. O uso de materiais nanoestruturados na construção civil também poderá modificar a forma de trabalho no setor, que compreende desde a seleção do material de construção, a ser utilizado nos projetos, até aos métodos e técnicas de execução no ambiente que será construído com a aplicação desta tecnologia (CRUCHO et al., 2019).

Dentre os nanomateriais que vem sendo estudados e aplicados na área da construção civil, e que apresentam um grande potencial, são as nanopartículas de prata (FERNANDES, 2014), dióxido de titânio (ZHANG et al., 2021), além de nanoestruturas de carbono, como destaque temos os nanotubos (DU et al., 2020), grafeno e óxido grafeno (SUN et al., 2020).

A adição de nanomateriais nos materiais de construção civil, especificamente em pastas de cimento, concretos, argamassas e aço, resultam na alteração das propriedades dos materiais de construção de forma positiva. Em consequência a essa adição, tem sido observada um aumento nos valores de resistência mecânica e na otimização da durabilidade com a diminuição de poros e propagação de fissuras na nanoestrutura. Além disso, tem se observado ao somatório de novas funções, como, por exemplo, a propriedade autolimpante e antimicrobiana, as quais são de extrema importância na construção civil (NAM, 2017).

Como exemplos da aplicação da nanotecnologia em materiais de construção civil, podemos citar diferentes técnicas e tecnologias. Dentre elas a hibridização entre materiais convencionais e nanomateriais através de copolimerização (WANG et al., 2018 , LI et al., 2021), funcionalização (DELA VEGA; VASQUEZ, 2018), hibridização entre nanomateriais (DU et al., 2020, ZHANG et al., 2021), revestimento de materiais convencionais com o uso de nanomateriais (LU; YAO; LEUNG, 2019, YAO et al., 2020), inserção de nanopartículas diretamente nas misturas cimentícias (GAO et al., 2019, ZHAI et al., 2021), entre outras inúmeras aplicações da nanotecnologia que podem ser adotadas pelo grande campo da construção civil.

2.2. MATERIAIS CIMENTÍCIOS E NANOTECNOLOGIA

2.2.1. Materiais cimentícios nanoestruturados

Materiais cimentícios são materiais compósitos de microestrutura desordenada e formada por componentes microestruturais em diferentes escalas (ZHAO et al., 2020). Estes materiais são compósitos de natureza considerada frágil e de baixa resistência à formação de fissuras, o que é uma desvantagem para sua finalidade. Muitas pesquisas têm sido realizadas com análises voltadas para a adição de nanopartículas nos compósitos cimentícios para aprimorar a composição de sua microestrutura e otimizar suas propriedades (XU; LIU; LI, 2015).

A nanotecnologia provou ser uma ferramenta altamente eficaz pois disponibiliza uma diversidade de opções de nanopartículas disponíveis, que desenvolvem novos materiais cimentícios com melhores desempenhos (RECHES, 2018). A inserção de nanomateriais na composição dos materiais cimentícios tem conseguido modificar compósitos tradicionais, os quais possuem capacidade de carga e propriedades comuns, em compósitos cimentícios sustentáveis, com alto desempenho e multifuncionais (HAN et al., 2015, KIM et al., 2019).

Existe diversos materiais nanoestruturados que podem ser utilizados como componentes na estrutura dos materiais cimentícios. Destes, os nanomateriais mais estudados e aplicados na construção civil são as nanopartículas de óxidos, tais como Dióxido de Silício (CAI et al., 2017), Óxido de Alumínio (MUZENSKI; FLORES-VIVIAN; SOBOLEV, 2019), Óxido de Ferro, Óxido de Zinco (ABO-EL-ENEIN et al., 2018) e o Dióxido de Titânio (ZHANG et al., 2021). Além dos óxidos nanoestruturados citados, os materiais a base de carbono também ganharam espaço e são extremamente estudados e aplicados. Como exemplos

de alguns destes materiais, podemos citar os nanotubos, as nanofibras de carbono, grafeno e o OG (RIBEIRO; LENCIONI; SANTOS, 2021).

Para Öztürk *et al.*, 2020), dos nanomateriais a base de carbono, nanomateriais unidimensionais e bidimensionais, destacam-se, pois podem alcançar uma melhor resposta de otimização das propriedades dos compósitos cimentícios. Os nanotubos e as nanofibras são nanomateriais unidimensionais, e, o grafeno e OG são nanomateriais de topologia bidimensional, ambos têm propriedades mais especiais em comparação com quaisquer outras nanopartículas de dimensão zero, principalmente no quesito propriedades mecânicas (PAN *et al.*, 2015, SHI *et al.*, 2019).

O OG tem sido destaque nas pesquisas devido as suas características únicas presentes em sua estrutura. Autores pesquisaram em seus trabalhos, a inserção de OG como nanoreforço na matriz cimentícia e obtiveram excelentes resultados na otimização das propriedades mecânicas. Li e Zhang (2018), adicionaram 0,03% de OG na pasta de cimento e obtiveram um aumento de 42,5% na resistência a compressão e 55% na flexão. Luo *et al.* (2019), inseriram 0,05 % de OG na pasta de cimento e obtiveram um aumento de 59% na resistência a compressão e 33% na resistência a flexão em seu compósito cimentício. Chu *et al.* (2020), utilizaram 0,05 % de OG em seus testes, e alcançaram 57% e 48% de aumento nas resistências a compressão e a flexão, respectivamente, na pasta de cimento.

Nos próximos tópicos conheceremos mais, especificamente, sobre OG, sua inserção em materiais de construção, e seu comportamento em micro e macroestrutura. Será abordado sua definição, estrutura, propriedades e aplicação como componente de materiais cimentícios na construção civil.

2.3. ÓXIDO DE GRAFENO

2.3.1. Definição

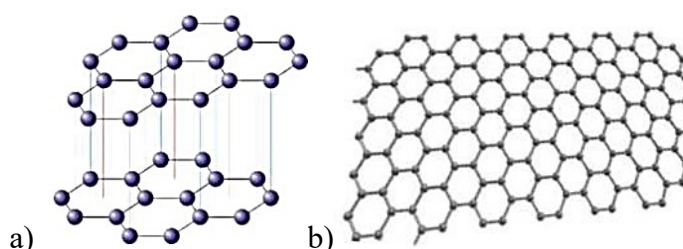
Inicialmente, antecedendo a dissertação da aplicação de OG em materiais cimentícios, é necessário fazer uma breve abordagem sobre o nanomaterial e sua origem. Assim sendo, o grafite é um material de estrutura tridimensional (3D) que consiste em folhas dispostas, em camadas, formadas por átomos hibridizados de carbono, em formato hexagonal, interligados por ligação covalente de alta energia (Figura 1a). Uma única folha de grafite é nomeada de grafeno (CHUAH *et al.*, 2014).

O grafeno, derivado da esfoliação do grafite, é um nanomaterial bidimensional (2D), com as mesmas características químicas do grafite (Figura 1b). Por portar de propriedades

excepcionais, o grafeno, atraiu muito a atenção de pesquisadores desde sua descoberta, especificamente, no final do ano de 2004 (SANTOS; THIELMANN DE ARAÚJO, 2022). O grafeno possui propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas, e, devido a sua gama de aplicações, pode ser utilizado em diversos campos, inclusive em materiais de construção (BELLUCCI; VASQUEZ; CONTI, 2021).

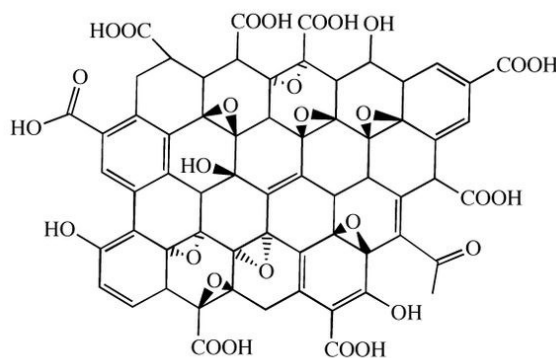
Dentre as derivações do grafeno podemos citar as nanoplaquetas de grafeno, o óxido de grafeno reduzido (OG-r) e o OG (SHAMSAEI et al., 2018). O OG é uma derivação do grafeno que sofre modificações químicas, resultando em um novo nanomaterial, com propriedades químicas e físicas diferenciadas, e, ainda sim significativas para aplicações tecnológicas. O OG, pode ser comparado a uma folha ou camada única de grafeno, com a adição de grupos funcionais de oxigênio ligados, covalentemente, em sua superfície e extremidades. Os grupos funcionais de oxigênio presentes nas folhas de OG são a hidroxila (-OH), epóxido (-O-), carboxila (-COOH) e carbonila (C=O), conforme figura 2 (ANWAR; LIU; ZHANG, 2023).

Figura 1. Esquema estrutural das amostras do grafite com ligações de Van der waals e uma folha de Grafeno. a) Grafite e b) Folha de Grafeno



Fonte: Fonte: Adaptado de Tiwari *et al.* (2016)

Figura 2. Estrutura da Folha de Óxido de grafeno sintetizado, contendo grupos funcionais de oxigênio aderidos a sua estrutura.



Fonte: Jerew (2013)

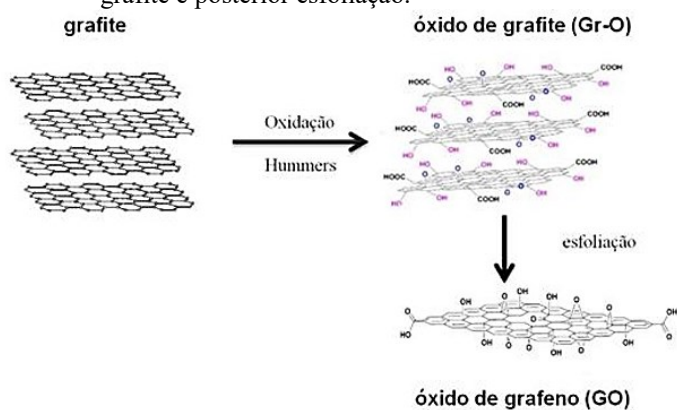
Os grupos funcionais aderidos a estrutura de OG podem reduzir as forças de van der Waals entre as folhas de OG e torna-lo hidrofílico, o que o torna um material ainda mais aplicável. Além disso, OG pode participar de interações químicas ou físicas, fornecendo, assim, um grande número de sítios ativos para conectar outros grupos funcionais e moléculas orgânicas (CHINTALAPUDI; PANNEM, 2019, DU et al., 2020).

Uma folha de OG pode ter finura com dimensões entre 0,7 nanômetros e 1 nanômetros (nm) e sua dimensão lateral pode ficar em torno de 100 nm e 100 micrômetros, fazendo com que o material tenha uma grande área superficial específica (DIKIN et al., 2007).

2.3.2. Síntese

Para a obtenção de grafeno e posteriormente OG, existem diferentes rotas disponíveis na literatura. Dentre as rotas, temos a esfoliação mecânica, deposição química a vapor (CVD), crescimento epitaxial em carbeto de silício (SiC) ou em metal, esfoliação eletroquímica, oxidação do grafite com formação de OG e redução para formação de óxido de grafeno reduzido, esfoliação química direta do grafite com uso de ultrassom ou forças cisalhantes (NIU et al., 2016). Dentre estas rotas, destaca-se a rota de oxidação do grafite comercial, que consiste nas repetidas etapas de oxidação, esfoliação e redução do grafite em meios de agentes oxidantes. A rota possui vantagens, tais como o elevado rendimento, a possibilidade de obter grafeno em multicamadas, em camada única (OG) ou óxido de grafeno reduzido (OG-r), a fácil processabilidade do material final e o custo é relativamente baixo (KRISHNAMOORTHY et al., 2013). A figura 3, mostra como ocorre o processo de transformação do grafite em OG pela rota de oxidação do grafite comercial.

Figura 3. Ilustração do processo de obtenção de Óxido de grafeno através da oxidação da folha do grafite e posterior esfoliação.



Fonte: Adaptado de Domingues (2013)

A rota de síntese de OG a partir da oxidação do grafite comercial, realizada em laboratório, envolvem 2 etapas principais, sendo elas a oxidação do grafite, tornando-o óxido de grafite e posteriormente a esfoliação do óxido de grafite obtendo-se o material desejado, OG (Figura 3). A etapa da oxidação do grafite é realizada através de métodos químicos, térmicos e/ou o conjunto entre os dois métodos. Nesta etapa é onde os átomos de carbono, que eram hibridizados do tipo sp^2 , são oxidados e passam a ser hibridizados do tipo sp^3 , e os grupos funcionais de oxigênio passam a fazer parte das folhas de grafeno (figuras 2 e 3). Os Métodos de Brodie (1859), Staudenmaier (1898) e de Hummers e Offeman (1958), podem ser utilizados nesta fase. O método de Hummers modificado, que é a utilização do método tradicional de Hummers e Offeman com a modificação na utilização ou não de algum reagente oxidante e/ou parâmetros, em parte do processo de produção, é o método mais utilizado, devido ao leque de modificações que podem ser realizadas (MARCANO et al., 2010, GUERRERO-CONTRERAS e CABALLERO-BRIONES, 2015, ZAABA et al., MUZYKA et al., 2017).

Na etapa de esfoliação do grafite oxidado, o material é disperso por meio da separação de suas folhas. Essa etapa é normalmente realizada através do uso de ultrassom o que leva a separação e dispersão das folhas de grafeno com seus grupos funcionais obtendo-se assim OG (SINCLAIR, SUTER e COVENEY, 2018).

No tópico seguinte serão abordados os métodos de dispersão mais utilizados na literatura, em preparação para sua aplicação, especificamente, na construção civil.

2.3.3. Dispersão mecânica e dispersão química

Após a síntese de OG, a dispersão em água torna-se possível. Diferente do grafeno, que tem comportamento hidrofóbico, OG torna-se um nanomaterial hidrofílico, devido aos grupos funcionais de oxigênio aderidos em sua superfície e extremidades (ALAM, SHARMA e KUMAR, 2017). A existência desses grupos funcionais modifica significativamente as interações de van der Waals entre as folhas de OG e aumenta o espaçamento entre elas na proporção entre 0,335 a 0,625 nanômetros (SUN et al., 2020).

Em materiais cimentícios, os nanomateriais a base de carbono, possuem grande potencial para otimização das propriedades, no entanto, os nanoaditivos tem a tendência a se aglomerarem, devido a atuação das fortes forças de atração de van der Waals, o que é indesejável. A aglomeração do nanomaterial na pasta de cimento, causa o aumento de tensões concentradas o que pode enfraquecer o sistema como um todo. Tentativas têm sido estudadas

para dispersar esses nanomateriais com o auxílio de dispersão física e/ou mecânica, dispersão química por surfactantes ou a combinações destes métodos (VILELA ROCHA et al., 2021)

A dispersão física e/ou mecânica ocorre por meio da utilização de ondas de ultrassom ou energia mecânica de cisalhamento de alta velocidade. A energia fornecida por essa técnica quebra as interações químicas que acontecem entre os nanomateriais, diminuem a atuação das forças de van der Waals e conseqüentemente aumentam a dispersão do material em um sistema. Esse método de dispersão de nanomateriais em um sistema, pode acarretar alterações ao nanomaterial devido as configurações do equipamento que é utilizado e ainda pelos diversos métodos de uso dos pesquisadores (LIU et al., 2021a).

Lu *et al.* (2017), em seus estudos, concluíram que o aumento no tempo de sonicação não altera o efeito de dispersão de OG quando foi aplicada uma potência de sonicação muito baixa. Os autores ainda concluíram que, quando essa potência de sonicação foi muito alta não surtiu efeito benéfico as folhas de OG podendo danificá-las. Chuah *et al.* (2018), testaram a dispersão de OG em água utilizando diferentes tempos de sonicação e através das absorbâncias observadas em Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis), concluíram que os tempos de sonicação maiores que 10 minutos, foram irrelevantes para a dispersão de OG em água. A suspensão de OG esteve estável por 2 horas e após esse tempo a força de van der Waals voltou a atuar e aglomerou o nanomaterial. Gao *et al.* (2019), observaram que o efeito da quantidade de energia de ultrassonicação pode variar consideravelmente quando diferentes tempos de ultrassonicações ou potência são adotados.

Já a dispersão por modificação química é considerada flexível, o que permite com que OG seja modificado conforme sua estrutura e finalidade a qual será aplicado. A utilização de surfactantes, também conhecidos como tensoativos, é fundamental para a dispersão de diferentes nanomateriais de carbono. Esse processo envolve a adsorção física do tensoativo na superfície do nanomaterial, resultando na redução da tensão superficial e prevenindo a formação de agregados. A eficácia desse método depende diretamente das propriedades do tensoativo e da matriz cimentícia (Ma et al., 2010; Liew, Kai e Zhang, 2016).

Nesse sentido, os surfactantes são utilizados, pois estes adsorvem na superfície das folhas de OG diminuindo consideravelmente a energia da superfície do nanomaterial e a dispersão ocorre por meio do fenômeno de repulsão eletrostática. Além disso, os surfactantes possuem grupos funcionais que se ligam a superfície de OG e conseguem aumentar a ação hidrofílica. Porém, para que se tenha uma boa eficácia na dispersão em pasta de cimento, os surfactantes devem conter afinidade com o cimento, assim garantindo uma boa dispersão do nanomaterial na matriz (WANG et al., 2021).

Pesquisas utilizaram diversos tipos de surfactantes, especificamente, aditivos superplastificantes dos diversos grupos existentes. Dentre os utilizados, os superplastificantes a base de policarboxilato (PC) apresentaram melhor eficácia na dispersão de OG na pasta de cimento (ZHAO et al., 2018a).

Lu *et al.* (2017), concluíram que os compósitos que utilizaram surfactante a base de PC promoveram o aumento da resistência mecânica da pasta de cimento, se comparada a amostra referência. Concluíram ainda que o surfactante a base de PC entrega uma melhor dispersão do OG na pasta de cimento endurecida. Zhao *et al.* (2018), concluíram que o método de dispersão utilizando surfactante a base de PC apresentaram melhoria na resistência mecânica para todas as dosagens de OG utilizadas na composição do compósito cimentício.

A combinação entre os dois métodos de dispersão também foi pesquisada e apresentada por diversos autores na literatura. Lu *et al.* (2017), concluíram que um baixo tempo de sonicação e utilização de surfactante a base de PC promoveram o aumento da resistência a flexão e a compressão dos compósitos cimentícios testados. Zhao *et al.* (2018), também concluíram que a utilização do método de dispersão combinado aumentou as resistências mecânicas dos compósitos de cimento testados. E, finalmente, Yan et al. (2020), concluíram que a proporção de 1:1 entre OG e surfactante PC, combinado com sonicação, aumentaram as resistências mecânicas da matriz cimentícia nas idades iniciais.

O comportamento de OG em nanoescala é um fator de extrema importância para que possamos entender a dinâmica do nanomaterial na pasta de cimento. O tópico seguinte abordará o comportamento do nanomaterial frente ao ambiente alcalino da pasta de cimento, e como esse comportamento na nanoescala pode afetar a matriz cimentícia na macroescala.

2.4. MATERIAIS CIMENTÍCIOS E ÓXIDO DE GRAFENO

O OG é um dos nanomateriais que mais atraem a atenção para sua utilização como aditivo para reforçar os compósitos cimentícios, isso devido ao seu alto grau de dispersão em água, elevada relação de aspecto e excelentes propriedades intrínsecas. A proporção entre o tamanho lateral e a espessura, corroboram para o bom contato de interface com a matriz de cimento, o que o torna um substrato potencialmente adequado para utilização. Essa característica potencializa o desenvolvimento de considerável quantidade de produtos de hidratação na pasta de cimento que ocorre através da reação, preferencialmente, entre os grupos funcionais aderidos a folha de OG e C_2S , C_3S e C_3A . Quanto menor a dimensão de uma partícula, maior é sua área superficial específica e, então, maior é a energia superficial do

material. Com uma área superficial específica elevada, o nanomaterial passa a consumir maior quantidade de água na matriz cimentícia, fazendo com que se tenha menor quantidade de água livre para que outras partículas, ocasionando a aglomeração entre as mesmas (PAN et al., SHANG et al., 2015)

O OG pode desempenhar um papel importante no controle da microestrutura dos cristais de cimento hidratados, diminuindo a porosidade do sistema e aumentando consideravelmente as resistências mecânicas dos materiais. Segundo Pan *et al.* (2015), OG atua ativamente na integração entre os componentes da mistura cimentícia, por ser um material de morfologia rugosa. Além disso, OG pode atuar com efeito filler entrando em espaços entre as partículas de cimento e os produtos de hidratação (como C-S-H). Ao agir dessa forma, OG ocupa micro e mesoporos que normalmente estariam vazios, tornando-o mais denso e formando uma estrutura com menor porosidade, se comparado ao convencional, o que proporciona uma maior resistência mecânica e durabilidade (MOHAMMED et al., 2015).

O OG acelera a hidratação do cimento, e os grupos funcionais de oxigênio das folhas de OG, destacando-se Hidroxila (-OH) e Carboxila (-COOH), atuam como sítios de adsorção para as moléculas de água, que reagem com os componentes do cimento, sendo eles Silicato Dicálcio (C₂S), Silicato tricálcio (C₃S), Aluminato tricálcio (C₃A) e Ferro Aluminato Tetracálcio (C₄AF), facilitando as reações de hidratação do cimento e favorecendo a nucleação do Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H). Além disso, a adsorção de água na superfície de OG reduz a quantidade de água livre, o que proporciona a diminuição da porosidade e aumenta a compactação do sistema (LV et al., 2013, LIN; WEI; HU, 2016). O nanoaditivo ainda funciona como regulador na formação dos cristais de C-S-H, de forma regular e alinhada, colaborando também com a redução da porosidade e a formação de uma estrutura cristalina compacta (WANG et al., 2015).

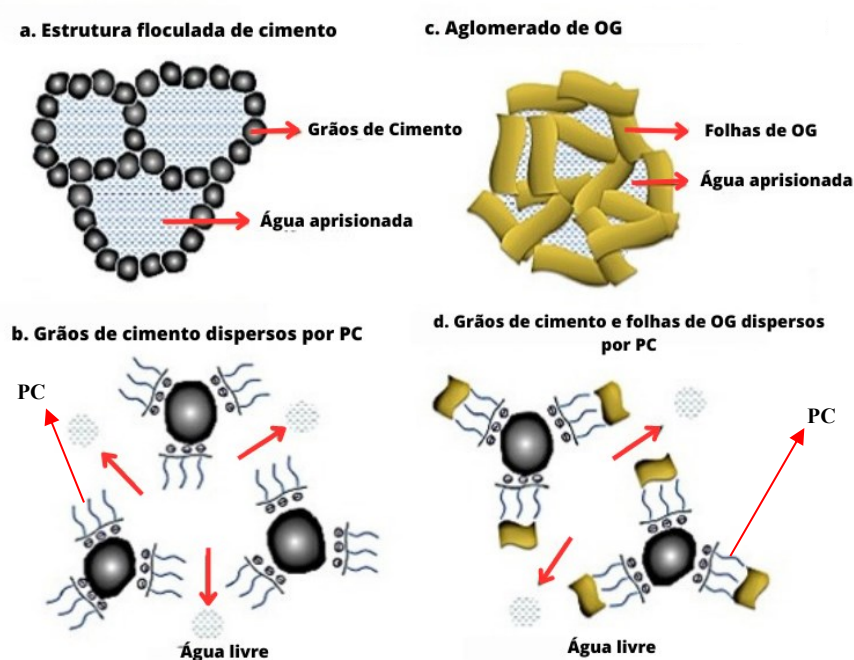
Apesar de seus inúmeros benefícios, conseguir uma dispersão uniforme e estabilização de OG em bases cimentícias é o principal desafio para seu bom comportamento nos materiais os quais este nanomaterial é adicionado. A floculação de OG, faz com que a superioridade do nanomaterial possa não ser totalmente reproduzido, e este fator pode até mesmo enfraquecer o desempenho de materiais à base de cimento (WU et al., 2013, CHUAH et al., 2018).

A pasta de cimento forma um ambiente de alta alcalinidade, devido a rica quantidade hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), apresentando potencial de Hidrogênio (pH) com valores entre 11 a 12,5, e, este valor pode chegar a 13,5 em pastas de cimento recém misturada (CHUAH et al., 2018). OG tem tendência a aglomerar-se em ambientes de pasta de cimento e, segundo estudos, a principal causa é alta alcalinidade e a alta concentração de íons de cálcio que é natural

neste ambiente. Devido à afinidade entre OG e Ca^{2+} , o fenômeno de aglomeração ocorre por ponte de Ca^{2+} , quando a concentração deste elemento for muito alta (REDDY; RUBEN; MADDURU, 2021).

A adição de surfactantes tem se apresentado como a maneira mais eficaz de obter nanofolhas de OG dispersas em ambiente alcalino, diminuindo consideravelmente a aglomeração, durante a hidratação do cimento (ZHAO et al., 2018a). Surfactantes a base de PC são os aditivos superplastificantes mais utilizados para materiais à base de cimento (LU et al., 2017). A figura 4 mostra o comportamento tanto das partículas presente no cimento quanto das folhas de OG sem a adição de surfactante e com a adição de surfactante a base de PC, nos sistemas cimentícios.

Figura 4. Comportamento das partículas de cimento e OG na matriz cimentícia sem a presença de SF PC com a presença de SF PC.



Fonte: Adaptado de Zhao *et al.* (2018)

O uso de PC em diversos estudos, têm apresentado uma abordagem tanto de sua função como aditivo superplastificante para dispersar partículas de cimento quanto para dispersar OG, devido as suas interações com ambos os materiais. PC se destaca como excelente dispersante, em boas dosagens, fazendo com que a matriz cimentícia alcance melhores desempenhos (BABAK et al., 2014, METAXA, 2015, LV et al., 2016).

Além do uso de surfactantes para um bom espalhamento de OG na matriz cimentícia, o cuidado na dosagem de OG é extremamente importante para que se obtenha bons resultados.

Liu *et al.* (2021), afirmaram que diferentes estudos reportam diferentes dosagens ideais de adição de OG nas misturas cimentícias. Apesar de a quantidade de OG não ter um valor pontual ótimo definido, os melhores resultados estão concentrados, principalmente, entre os valores de 0,01% a 0,1% de OG em massa de cimento. Os autores ainda afirmaram ter observado que o excesso de OG pode danificar a eficácia do compósito cimentício, já pequenas doses de OG melhoram significativamente suas resistências mecânicas.

A ordem de mistura dos componentes da matriz cimentícia também pode interferir na qualidade final do desempenho do compósito. Em testes realizados, Zhao *et al.* (2018), mostraram que a ordem de mistura de OG, PC e cimento pode interferir no resultado da dispersão do nanomaterial na matriz cimentícia. Isso ocorre, devido a interação de PC tanto com OG quanto com partículas de cimento, especialmente Ca^{2+} . Segundo os autores, quando água, OG e cimento são misturados, nesta ordem, antes da inserção de PC, as folhas de OG podem interagir com os hidratos de cimento, por ligação química, entre o grupo carboxila em OG e Ca^{2+} liberado da hidratação do cimento, o que leva à aglomeração e precipitação entre partículas de cimento e OG. Ainda, essa aglomeração não pode ser revertida pela posterior adição de PC. Porém, quando água, OG e PC são primeiramente misturados, PC adsorve a superfície de OG, com a cadeia que tem afinidade com os grupos funcionais, e estabiliza-o por efeito estérico, o que significa que o OG não terá mais grupos funcionais livres para interagir com Ca^{2+} proveniente da hidratação do cimento. Isso devido ao efeito pré-estérico de estabilização entre o OG e PC. Na tabela 1, apresentam-se diferentes misturas cimentícias contendo diversificados teores de OG e cada trabalho apresenta sua efetividade e não efetividade nas resistências mecânicas da matriz cimentícia. As proporções de porcentagem de OG, SF e relação a/c são fatores variáveis e particulares para cada mistura cimentícia, conforme pode-se observar. Os valores apresentados referem-se a valores comparativos entre a amostra referência e amostras contendo OG.

Tabela 1. Resistência mecânica das pastas de cimento com diferentes % de OG, relação a/c, dosagem de Surfactante (SF) e método de dispersão. Todos os resultados aos 28 dias de idade.

¹NE: Não Especificado. ²DPAS: Dispersão preliminar em água e surfactante. ³DPA: Dispersão preliminar em água. ⁴MD: Mistura direta. ⁵S = Ultrassonicação. ⁶MM = Mistura mecânica. PUL = Pulsção

Autor	%OG massa cimento	Relação a/c	% SF	Dispersão OG	Rest. Comp. (MPa)/ Taxa aumento(%)	Rest. Traç-Flex (MPa)/ Taxa aumento (%)
	REF				59,31 / 0	3,83/ 0
Lv et al., 2013	0,01	0,4	0,1	² DPAS	67,24 / 13,4	5,63/ 47,0
	0,02				75,66/ 27,6	6,11/ 59,5
	0,03				82,36/ 38,9	6,84/ 78,6
	0,04				84,35/ 42,2	5,23/ 36,6

	0,05				87,69/ 47,9	5,20/ 35,8
	REF				59,31/ 0	8,84/ 0
	0,01				69,65/ 17,4	12,34/ 39,6
	0,02				77,82/ 31,2	13,68/ 54,8
Lv et al., 2014	0,03	¹ NE	0,1	DPAS	86,62/ 46,1	14,72/ 66,5
	0,04				92,36/ 55,7	14,74/ 67,1
	0,05				93,38/ 57,4	13,53/ 53,1
	0,06				94,26/ 58,5	12,63/ 42,9
Kang et al., 2017	REF				29/ 0	-
	0,005				42/ 44	-
	0,05	0,5	NE	³ DPA	43/ 48,2	-
	0,25				34/ 17,2	-
	1				32/ 10,3	-
Lu et al., 2017						
SF>C	-	0,35	0,02	-	22/ 0	9,6/ 0
OG>C	0,14	0,35	-	DPA	25,5/ 15,9	11,5/ 19,7
OG>C>SF	0,14	0,35	0,02	DPAS	24/ 9,09	11,2/ 16,6
OG>SF>C	0,14	0,35	0,02	DPAS	27,3/ 24	14,5/ 51,0
Wang, Yang e Ouyang 2019	REF				48/ 0	11/ 0
	0,01	0,2	2	DPAS	52/ 8,33	13/ 4,6
	0,03				61/ 17,3	15/ 36,3
	0,05				48/ 0	14/ 27,2
	REF				56/ 0	-
Chintalapudi e Pannem, 2019b	0,01				61/ 8,9	--
	0,02	NE	-	DPA	72/ 28,5	-
	0,03				82/ 46,4	-
	0,04				71/ 26,7	-
	0,05				64/ 14,2	-
	REF				9/ 0	1,2/ 0
Janjaron et al., 2022	0,01				9,5/ 5,55	1,25/ 4,16
	0,03	0,5	-	DPA	10,5/ 16,6	1,5/ 25
	0,05				12/ 33,3	1,45/ 20,8
	0,1				11/ 22,2	1,3/ 8,3
Shang et al., 2023	REF				39,27/ 0	-
	0,02				43,12/ 9,8	-
	0,04	0,4	1,5	DPA	45,20/ 15,1	-
	0,06				44,14/ 12,4	-
	REF				45,82/ 0	7,6/ 0
Vasudevareddy & Reddy, 2022	0,03				49,10/ 7,1	7,8/ 2,6
	0,05	0,45	-	¹ NE	54,2/ 18,2	8,4/ 10,5
	0,07				58,24/ 27,1	8,6/ 13,1
	0,09				55,25/ 20,5	8,3/ 10,9
Xiong et al., 2023	REF				62,8/ 0	6,7/ 0
C>SF	0,05	0,4		⁶ MM	70,7/ 12,5	8,3/ 23,8
C>PUL	0,05		0,6	MM	68,9/ 9,7	8,1/ 20
C>SF>PUL	0,05		-	⁵ S	71,8/ 14,3	8,5/ 26,8
	REF				35/ 0	7/ 0
	0,01				53/ 51,4	9/ 28,5
Bagheri et al., 2022	0,03				38/ 8,57	9/ 28,5
	0,05	0,45	-	S	39/ 11,4	9/ 28,5
	0,1				41/ 17,4	11/ 57,1
	0,3				44/ 25,7	11/ 57,1

	0,5				44/ 25,7	7/ 0
	REF				52/ 0	
Djenaoucine et al., 2024	MG1	0,5	-	DPA +	55/ 5,7	-
	MG2				56/ 7,6	-
	MG3				57/ 9,6	-
	REF				77/ 0	
(Dosagens não divulgadas)	MGS1	0,35	NE	DPAS +	85/ 10,3	-
	MGS2				84/ 9	-
	MGS3				82/ 6,4	-

Fonte: Autor, 2024

É possível observar, na tabela 1, os diferentes teores de OG, metodologias de mistura do nanomaterial na matriz cimentícia e diferentes comportamentos da resistência mecânica das matrizes. Teores que variam entre 0,005 a 1%, onde é possível perceber que os teores de maior porcentagem não são tão eficazes como teores mais baixos do nanomaterial. Já na maneira de inserção do nanomaterial na matriz cimentícia, quando OG é primeiro dispersado em meio líquido e depois misturando ao cimento, apresentou-se como uma maneira mais utilizada e que reportaram melhores resultados dentro dos artigos analisados. A relação a/c mais utilizadas ficaram em torno de 0,4 e 0,5, e o uso de dosagens de surfactante também foi recorrente em diferentes porcentagens. Ainda foi possível observar que em algumas dosagens, os resultados de resistência mecânica não trouxeram um comportamento desejável para a matriz cimentícia, o que nos leva a voltar os olhares para as dosagens mais frequentemente ótimas reportadas pela literatura.

Por mais que existam diferentes pesquisas de dosagens, metodologias de mistura e utilização de OG, existem diferenças no comportamento do material na matriz cimentícia e isso pode estar relacionado a diferentes fatores. Esses fatores podem estar ligados à natureza do OG, rota de síntese, teor de oxigênio das folhas, dimensões e outras características. Além do grau de dispersão do OG na matriz cimentícia, tipo de cimento utilizado, processo de produção, condições de cura, entre outros fatores (GLADWIN ALEX; KEDIR; GEBREHIWET TEWELE, 2022). Com isso, é necessário que se proceda com testes dos materiais junto a OG e metodologias para que possam ser aplicadas conforme características que o nanomaterial poderá apresentar, trazendo assim a efetividade de sua aplicação.

2.5. SINTESE DO REFERENCIAL TEÓRICO

As técnicas de síntese para obtenção de OG são diversificadas e cada técnica tem seus prós e cons. A técnica mais viável para utilização é pelo método de Hummers modificado devido a sua flexibilidade.

As características, propriedades e efeitos de OG podem entregar um excelente reforço aos compósitos de cimento quando o nanomaterial é adicionado à matriz cimentícia. Apesar de apresentar comportamento hidrofílico, OG pode se aglomerar devido a forças atuantes em sua superfície, mas tem mais propensão a se aglomerar em ambientes altamente alcalinos. Quando inserido na matriz cimentícia é necessária uma boa dispersão do nanomaterial, o que colabora para um bom comportamento final dos compósitos cimentícios. O uso de surfactantes a base de PC tem se apresentado como a alternativa mais eficaz para a dispersão de OG em ambientes alcalinos. Cuidados devem ser tomados com a dosagem do aditivo, a fim de evitar um mal comportamento das propriedades da matriz cimentícia no estado fresco e no estado endurecido.

Existem diferenças no comportamento de OG devido a seus meios de obtenção, síntese, nível de oxidação, dimensões da folha de OG, entre outras variáveis. A ordem de inserção dos materiais na mistura cimentícia, assim como a quantidade de OG também podem influenciar no comportamento de OG em micro e macroestrutura. Testes preliminares devem ser realizados a fim de encontrar as proporções adequadas entre OG e os materiais os quais terá interação.

É importante ressaltar que a aplicação, em campo, de estudos realizados em laboratório é um dos principais objetivos em pesquisas na construção civil. Com isso, estudar a influência da adição de OG na pasta de cimento, apenas dispersando o nanomaterial por agitação manual e dispersão química, por surfactante, sem a utilização de equipamento de ultrassonicação, é uma vertente que pode se tornar viável, uma vez que não necessitará do equipamento laboratorial para realizar parte dos procedimentos de misturas.

Assim, baseando-se nas diversas linhagens apresentadas na literatura e as lacunas também nela existentes, foram testados, preliminarmente, 6 porcentagens de adição de OG sobre a massa de cimento, além do uso de dispersante químico surfactante (SF) e variação da relação a/c. Após a ciência do comportamento do nanomaterial, seguiram-se testando apenas com algumas das porcentagens com as análises avançadas, a fim de otimizar o tempo de pesquisa e a assertividade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Este trabalho foi dividido em quatro etapas, sendo que na etapa 1 procedeu-se com a realização de ensaios para a caracterização do nanomaterial sintetizados. A etapa 2 consistiu nos ensaios de dispersão do OG em solução de água e teores de SF. Na etapa 3, foram preparadas pastas de cimento com diferentes teores de OG, relação A/C e surfactante. Primeiramente fixou-se a porcentagem de OG em 0,1% e relação a/c em 0,4 e variou-se os teores de SF sendo eles: 0% (Referência), 0,3%, 0,6%, 2,2%, 2,5% e 2,8%, em relação a massa de cimento. Após isso, foi realizada a fixação do teor de OG em 0,1% e SF em 2,5% e a variou-se a relação a/c em 0,32; 0,34; 0,36; 0,38 e 0,40, em relação a massa de cimento. Em um terceiro momento, ainda na etapa 3, fixou-se os teores de SF e relação a/c e variou-se a porcentagem de OG em 0% (Referência), 0,1%, 25% e 0,50%, em relação a massa de cimento. Finalmente, na etapa 4 foram realizados os ensaios nos estados fresco e endurecido. O programa experimental proposto está organizado na arte apresentada na Figura 5. Grande parte dos procedimentos foram realizados no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NanoTec), localizado no bloco da Engenharia Civil, na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Figura 5 - Programa experimental utilizado e divisão das etapas que foram seguidas para a realização e eficiência do trabalho.



Fonte: Autor, 2024

Para uma melhor delimitação e organização dos procedimentos metodológicos e teores utilizados em cada um deles, a tabela 2 apresenta os ensaios que foram realizados e quais porcentagens de OG foram utilizadas para cada ensaio e suas respectivas etapas em concordância com o programa experimental.

Tabela 2: Conteúdo dos ensaios realizados, etapas da realização do ensaio e respectivos teores de OG utilizados para cada uma destas etapas.

Ensaio	Etapas	Porcentagens de OG
Caracterização		
DRX		-
FTIR	1	-
MET		-
Dispersão e Comportamento		
Uv-vis	2	-
Testes preliminares		
Estado Fresco		
Reometria rotacional	3	Ref, 0,05%; 0,1%
Calorimetria isotérmica		Ref, 0,05%; 0,1%
Estado Endurecido		
Módulo de Elasticidade		Ref; 0,1%
Condutividade Térmica		Ref; 0,01%; 0,025%; 0,05%; 0,1%
Absorção e Índices de Vazios		Ref; 0,025%; 0,05%; 0,1%
Resistência a Compressão		Ref; 0,1%; 0,25%; 0,5%
Resistência a tração na Flexão	4	Ref; 0,1%
DRX		Ref; 0,05%; 0,1%
FTIR		Ref; 0,05%; 0,1%
MEV		Ref; 0,1%
TG		Ref; 0,1%

Fonte: Autor, 2024.

A próxima sessão abordará sobre os materiais utilizados e suas respectivas informações e características.

3.2. MATERIAIS

A escolha dos materiais é uma parte extremamente importante para a realização de pesquisas, pois dependem da viabilidade técnica e econômica e da disponibilidade do fornecimento dos mesmos. Sendo assim, os próximos sub tópicos apresentam os materiais que foram utilizados no desenvolvimento desta pesquisa.

3.2.1. Água

Á água utilizada foi água deionizada e estava disponível no Nanotec.

3.2.2. Cimento

O cimento utilizado foi o Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CPV – ARI). Com o objetivo de evitar qualquer tipo de interferência nos resultados. O CPV-ARI foi escolhido como componente das pastas cimentícias, pois a composição do mesmo é reduzida em adições em sua formulação e sua moagem é mais fina.

3.2.3. Óxido de Grafeno (OG)

O OG utilizado neste trabalho foi sintetizado pelo laboratório LEMA – UFSC, em rota química própria, tendo como matéria prima o grafite comercial fornecido pela Empresa Nacional Grafite LTDA. A síntese foi realizada através de método de esfoliação química seguido de esfoliação térmica e será especificado no capítulo de metodologia.

3.2.4. Surfactante (SF)

O SF utilizado foi o superplastificante da empresa SIKA, linha Sika ViscoCrete com base química em solução de policarboxilato em meio aquoso, que, anteriormente a migração de títulos empresariais, era nomeado como MGLENIUM 7300, da empresa BASF. Segundo o fabricante, o aditivo é isento de cloretos e o mesmo age através da adsorção superficial e do efeito estérico promovendo a separação das partículas de aglomerante. A escolha do surfactante foi em função de esta família de aditivos serem os mais frequentemente utilizados na literatura e serem também os segmentos mais eficazes na dispersão de OG devido a sua ação de adsorção superficial e efeito estérico.

3.3. COMPOSIÇÕES ANALISADAS

Conforme descrito no programa experimental, que teve como objetivo principal o estudo das propriedades da pasta de cimento com a adição de OG, foi necessário primeiramente, proceder com a caracterização do nanomaterial que foi utilizado no experimento. Antes do

início do experimento foram realizados testes de DRX, FTIR e MET para confirmar a composição, características e tamanho do nanomaterial. Os resultados desta primeira etapa estão expostos nos sub tópicos do tópico 4.1.

Com o intuito de conhecer o comportamento do nanomaterial, no que diz respeito a sua dispersão, foi realizado a segunda etapa do programa experimental. Após diversos testes preliminares, procedeu-se com a análise da dispersão do nanomaterial em água com teores de SF. Os teores utilizados nesta etapa poderão ser visualizados no item 3.3.1. Além disso, para fins de assertividade, foram realizados testes preliminares, para conhecer também o comportamento inicial do nanomaterial dentro da matriz cimentícia.

Após a realização da segunda etapa, e conhecendo um pouco mais do comportamento do nanomaterial, foi possível iniciar a terceira etapa do programa experimental. Nesta etapa foram preparadas pastas de cimento, onde foi possível trabalhar com três fatores, que foram detectados na etapa anterior e foram consideradas importantes na realização das análises. Sendo estes, o fator 1 – teores de SF, o fator 2 - relação a/c e finalmente o fator 3 – teores de OG. No item 3.3.2. será possível conhecer os níveis utilizados para cada um dos fatores assim como as composições das pastas de cimento testadas.

Já na etapa de número quatro, foram realizados ensaios no estado fresco e endurecido utilizando alguns dos teores mencionados. Estes ensaios foram importantes para a comparação do comportamento das pastas de cimento referência com as pastas de cimentos que tinham alguma porcentagem de adição de OG. Esta etapa está descrita nos sub tópicos do tópico 3.4. Neste sub tópico serão abordados de forma detalhada, todo o procedimento para a realização de cada etapa deste trabalho.

3.3.1. Composições das suspensões para o ensaio de Espectrofotometria no Ultravioleta Visível (Uv-vis)

Para o ateste da composição de OG e da sua dispersão química em água com a ajuda de SF, na etapa 2 dos procedimentos metodológicos, foram criadas suspensões com os teores da tabela 3.

Tabela 3 – Suspensões de OG utilizadas para ensaio de espectrofotometria no Ultravioleta Visível (Uv-Vis) – A
Concentração da suspensão raiz foi de 4mg/ml.

Suspensões	Cocentrado de OG (ml)	SF (ml)	Diluição 100x (ml)
S1	2	0,5	100
S2	2	1	100
S3	2	1,5	100
S4	2	2,0	100

S5	2	2,5	100
S6	2	3,0	100
S7	2	3,5	100
S8	2	8	100
S9	2	9	100
S10	2	10	100
S11	2	11	100

Fonte: Autora, 2024.

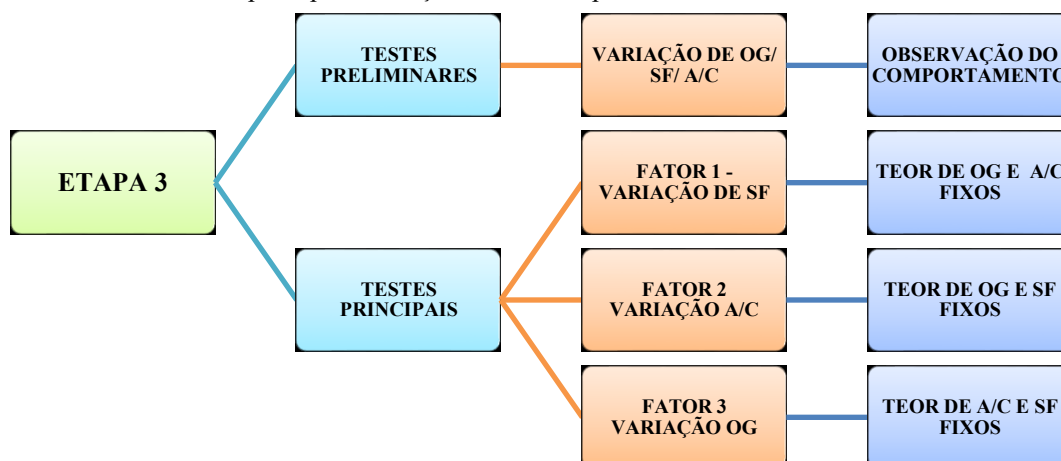
Os teores utilizados na tabela 3 para observar a dispersão e composição de OG, foram baseados na observação dos gráficos de absorvância exibidos pelo Espectrofotômetro Uv-vis a cada análise realizada. Os teores introduzidos foram o primeiro sem a adição de SF, os teores S1 a S7 que são os teores utilizados para a investigação com a adição de SF em baixos níveis e os teores S8 a S11 que são os teores utilizados para a investigação com a adição de SF em níveis mais elevados. Leituras com teores entre 4 e 7 ml não foram realizadas devido a percepção da pequena diferença entre um espectro e outro observado entre os teores menores. Por este motivo, optou-se por aumentar de forma abrupta o teor de SF a fim de identificar os picos de leitura que estavam sendo investigados. Desta forma, foi possível correlacionar a relação entre o comportamento da absorvância junto a variação dos teores de SF nas suspensões, assim como detectar as bandas características da composição do nanomaterial. No sub tópico 4.2.1 serão apresentados os resultados das suspensões e será possível fazer a caracterização do nanomaterial em termos de grupos funcionais aderidos, assim como observar a sua dispersão.

3.3.2. Composições para as pastas de cimento

Para a delimitação da pesquisa e a escolha dos fatores e seus respectivos níveis, na parte preliminar desta pesquisa, foram realizados dezenas de testes, seguindo diversos teores da literatura até que se conhecesse o nanomaterial em estudo e só assim pudessem ser escolhidas as variáveis. Nesta etapa foram observados que o comportamento de 3 fatores seria crucial para o desenvolvimento da pesquisa.

Após estes testes preliminares, na parte principal desta pesquisa, foram fixados estes 3 fatores e escolhidos seus respectivos níveis para a formação do design do experimento. Os fatores para a delimitação desta pesquisa foram o fator 1, das porcentagens de SF, o fator 2, a relação a/c e o fator 3, da variação da porcentagem de OG, já supracitados. A figura 6 exibe o design do experimento utilizado e os sub tópicos seguintes, mostram os teores de cada uma das pastas de cimento utilizadas para esta pesquisa.

Figura 6: *Design* do experimento para a etapa 3 - Testes preliminares: Variação aleatórias do teor dos materiais - Testes principais: variações escolhidas para os teores dos materiais.



Fonte: Autor, 2024.

3.3.2.1. Composições para testes preliminares - Pastas para testes iniciais com variação de OG

Para os testes preliminares da inserção de OG na pasta de cimento, foram realizadas misturas com teores diversificados baseado nos diversos autores citados na tabela 1 deste trabalho. Teores como 0,01%, 0,025%, 0,05% e 0,1%, em massa de cimento, foram utilizados para estes testes. Estes teores serviram como base para ajustar as configurações futuras de cada um dos componentes da pasta de cimento e, finalmente, prosseguir com os testes utilizando apenas pastas de cimento com os 3 fatores já mencionados anteriormente, que foram subjugados importantes, para o desenvolvimento da pesquisa.

Conforme exposto na revisão de literatura, OG tem particularidades no comportamento levando em consideração a rota de sintetização, teores de oxigenação das folhas, defeitos, entre outras características, que fazem com que o nanomaterial seja preliminarmente testado para conhecimento de sua ação nos meios o quais sejam inseridos.

Com isso, nos próximos sub tópicos será possível conhecer os fatores e os níveis utilizados em cada mistura, assim como os teores de cada material que foi utilizado para a realização dos ensaios.

3.3.2.2. Composições para testes principais - FATOR 1 – Pastas de cimento com variação do teor de SF

Após os testes preliminares, pôde-se fixar teores de cada um dos elementos da pasta de cimento e observar o comportamento das propriedades da mesma. Com isso, para as misturas deste fator, procedeu-se com a fixação da porcentagem de OG e da relação A/C, e variou-se apenas o teor de SF, em 6 níveis. Baseado nas observações nos testes preliminares, para as pastas de cimento deste tópico, foi escolhida a fixação da porcentagem de OG em 0,1% sobre a massa de cimento e para a relação a/c foi escolhido a fixação de 0,4 sobre a massa de cimento. Assim, variou-se o teor de SF em 0% (REF), 0,3% (SF0,3), 0,6% (SF0,6), 2,2% (SF2,2), 2,5% (SF2,5) e 2,8% (SF2,8), sobre a massa de cimento.

Os teores de SF escolhidos, seguiram o delineamento dos ensaios de dispersão de OG em água e SF. Optou-se por escolher níveis mais baixos em contraste com níveis mais altos de teor de SF a fim de também identificar a diferença entre o comportamento das misturas aditivadas com OG, contendo baixos e altos teores de SF.

Os resultados dos ensaios realizados com estas misturas poderão ser analisados no capítulo 4, especificamente no tópico 4.4.4, sub tópico 4.4.4.1.

3.3.2.3. Composições para testes principais - FATOR 2 – Pastas de cimento com variação da relação a/c

A variação da relação A/C também foi julgada importante na composição das pastas de cimento assim como na influência do comportamento do nanomaterial utilizado. Por isso, a tabela 4 apresenta os níveis de cada material para as misturas na investigação da influência de OG, quando há variação do fator de número 2. Foram comparadas as amostras referência com amostras com a adição de OG para cada variação da relação A/C. Dessa forma foi possível estudar se esse fator interage de alguma forma, trazendo alguma variabilidade a matriz cimentícia com o valor da porcentagem de OG e SF fixos.

Tabela 4: Fator 2 – Relação da quantidade de cada material utilizado. Misturas com a variação da relação A/C e fixação do teor de SF e da porcentagem de OG.

Composições	A/C (g)	Cimento (g)	SF (%)	OG 0,1 % (g)
REF0,32	0,32			0
A/C0,32	0,32			0,1
REF0,34	0,34			0
A/C0,34	0,34	100	2,5	0,1
REF0,36	0,36			0

A/C0,36	0,36	0,1
REF0,38	0,38	0
A/C0,38	0,38	0,1
REF0,40	0,40	0
A/C0,40	0,40	0,1

Fonte: Autor, 2024.

Os resultados dessa sessão serão exibidos no sub tópico 4.4.4.2, onde será possível analisar a influência da relação a/c nas pastas de cimento.

3.3.2.4. Composições para testes principais - FATOR 3 - Pastas de cimento com variação da porcentagem de OG

Após observação dos testes anteriores, nesta composição, trabalhou-se com a variação do fator 3, porcentagem de OG, em 4 níveis, e a fixação dos fatores 1 e 2, sendo o teor de SF em 2,5% e relação A/C em 0,4. Assim sendo, variou-se o teor de OG em 0% (REF) 0,1% (OG0,1%), 0,25% (OG0,25%) e 0,50% (OG0,50%).

Os resultados para as pastas de cimento com esta variação nas dosagens de OG serão expressos no tópico 4.4.4.3.

3.4. MÉTODOS

Nesta sessão serão apresentadas as metodologias utilizadas para a realização de cada um dos ensaios. Todos os ensaios foram baseados em normas, artigos, procedimentos internos laboratoriais e metodologias conhecidas.

3.4.1. Síntese de OG

A síntese de OG, foi realizada pelo Laboratório de Energia e Meio Ambiente do departamento de Engenharia Química e Alimentos (LEMA - EQA - UFSC), laboratório parceiro do projeto, e procedeu-se da seguinte maneira.

Para a síntese do OG procedeu-se da seguinte maneira: Uma amostra conhecida de grafite foi misturada com ácido sulfúrico (H₂SO₄ P.A.; NEON) e deixada em contato por 24 h. Após este período, procedeu-se com a esfoliação térmica a 900°C em atmosfera inerte de Nitrogênio (N₂). Posteriormente, o material foi dispersado em água destilada e a suspensão foi mantida sob agitação magnética constante e, sequencialmente foi borbulhado ozônio (O₃) na

suspensão por 18 h (46,8 mg/min; O₃R Philozon). Por fim, o material foi filtrado e secado a 60 °C por 24 h para remover a umidade.

Entrando na primeira etapa dos procedimentos metodológicos procedeu-se com a caracterização do OG sintetizado onde obtiveram-se os dados dos ensaios de Difractometria de Raios X (DRX), Espectrofotometria Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Através do ensaio de DRX, é possível calcular a distância interplanar por meio de informações facilmente extraídas do padrão de raios x. Para calcular a distância interplanar (d) em uma rede cristalina, utiliza-se da fórmula disponibilizada pela lei de Bragg. Com isso, a lei de Bragg foi usada para esta análise de DRX e foi possível calcular a distância interplanar através da equação 1 (CULLY & STOCK, 2001).

$$\text{Equação 1} \quad n\lambda=2d\sin\theta$$

Onde n é o número de ordem de difração (geralmente $n=1$), λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração. Todos os resultados das análises supracitadas serão apresentados nos sub tópicos do tópico 4.1.

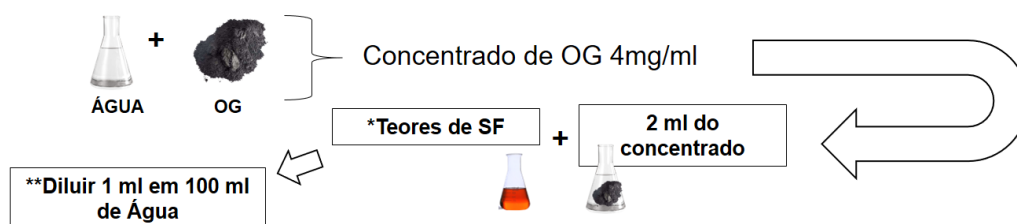
3.4.2. Suspensões de OG

Na etapa 2 foram criadas suspensões de OG com água e SF. Foi utilizado o método de dispersão realizado por Lu *et al.* (2017), modificado. Os autores criaram suspensões concentradas com água e OG a uma concentração de 4mg/ml. Após isso foram criadas novas suspensões, para cada qual havia uma mistura de 2 ml do concentrado de OG e cinco teores de SF a base de policarboxilato eter. Cada uma das cinco novas suspensões foi diluída 100 vezes e procedeu-se com a sonicação a 750w por 15 minutos, posteriormente submetendo as amostras ao ensaio de Espectrofotometria no Uv-vis.

Neste trabalho as suspensões seguiram o método de Lu et al (2017) e o método de agitação foi modificado. Além disso, optou-se pela dispersão físico-química e, por isso, foram utilizados 11 teores de SF, onde cada um desses teores foram misturados com 2ml fixos do concentrado de OG e posteriormente diluídos 100 vezes. A sonicação foi descartada. Pois, conforme já citado na revisão de literatura, o uso de sonicação pode danificar as folhas de OG. Com isso, para substituir a etapa de agitação mecânica por sonicação, optou-se para que as suspensões fossem agitadas de forma manual, com a ajuda de uma vara de vidro, disponível em laboratório, pelo tempo de aproximadamente 1 minuto. Após esse tempo, as misturas foram

imediatamente colocadas nos cubetes de quartzo e submetidas a análise em equipamento de Espectrofotometria no Ultravioleta visível. Para a calibração do equipamento, utilizou-se apenas água deionizada como “branco”. Ressalta-se que, em testes já realizados no NANOTEC, constatou-se que o SF não influencia, altera ou modifica as leituras de composição dos materiais pelo espectrofotômetro UV-Vis e por isso foi utilizado para as leituras de dispersão neste ensaio. A figura 7 mostra a metodologia utilizada na preparação das suspensões.

Figura 7 – Imagem ilustrativa do método para criação de suspensões de água, OG e SF.* As quantidades de SF foram citadas no item 3.3.1. ** O método de agitação foi manual (vara de vidro).



Fonte: Autor, 2024.

No próximo sub tópico será detalhado a metodologia utilizada para a realização do ensaio de espectrofotometria no ultravioleta visível.

3.4.2.1. Espectrofotometria no Ultravioleta Visível (Uv-vis)

A espectrofotometria Uv-Vis é utilizada para a análise de compostos orgânicos e inorgânicos, e acontece através da incidência de um feixe de luz na amostra, que por sua vez separa a luz refletida de acordo com o comprimento de onda, medindo a quantidade de luz recebida, conforme a Lei de Beer (Robinson, 2023).

Para a realização dos testes nas suspensões preparadas na etapa anterior, o espectrofotômetro foi configurado para uma leitura em uma faixa de comprimento de onda entre 500 a 190 nm. É conhecido que o nanomaterial revela picos de absorbância entre 200 e 350 nm, picos estes exclusivamente característicos de OG com grupos funcionais aderidos a sua superfície e extremidades. A forma do espectro assim como os sinais de comprimento de onda apresentados no ensaio, são característicos do nanomaterial (ZÜGE; JAURIS, 2022).

Após a diluição de 1 ml de cada nova suspensão criada em 100 ml de água, foi retirado, com o auxílio de uma pipeta Pasteur, a quantidade da suspensão suficiente para preencher os cubetes de quartzo e submeter as suspensões ao ensaio de espectrofotometria no Uv-Vis. Conforme citado anteriormente, foi importante proceder com a calibração do equipamento,

utilizando água deionizada como amostra base (branco). E somente após a calibração, as suspensões foram submetidas ao ensaio.

A utilização do ensaio de Espectrofotometria no Uv-vis foi importante para, primeiro, mostrar os níveis de dispersão do nanomaterial em uma suspensão apenas com água em comparação com a dispersão do mesmo nanomaterial em outras suspensões contendo água e diferentes teores de SF. Este teste foi necessário para conhecer o comportamento do nanomaterial que, apesar de ser hidrofílico, pode ser otimizado, nesta propriedade, com a utilização de SF para dispersão química e auxílio de agitação manual. Além disso, este ensaio, também foi importante para apontar as bandas características do material e revelar as ligações químicas características entre os grupos funcionais de oxigênio que estão fixados nas superfícies das folhas de OG. O resultado deste ensaio será apresentado no tópico 4.2.1.

3.4.3. Incorporação de OG na pasta de cimento

OG foi incorporado na matriz cimentícia seguindo o método realizado por Lu *et al.* (2017). Procedeu-se com a preparação de suspensões de água já na quantidade que seria utilizada para a mistura. As suspensões continham a água da relação a/c atribuído a cada mistura, junto ao teor de SF e a porcentagem de OG. Cada material foi devidamente pesado em suas proporções conforme explanado nos itens 3.3.2.2, 3.3.2.3 e 3.3.2.4.

Procedeu-se com a inserção, primeiramente do SF na água e logo após uma simples mistura, verteu-se a água com SF em um béquer contendo OG. A suspensão foi agitada manualmente, por 1 minuto, com o auxílio de uma vara de vidro, a fim de diminuir ao máximo a danificação das folhas de OG e simular uma mistura comum e facilitada em campo. Em seguida, foram despejadas imediatamente ao cimento, que foi anteriormente pesado, em sua devida proporção. Neste primeiro momento, o cimento e a suspensão vertida, foram misturados por 30 segundos, com o auxílio de uma colher de mistura, a fim de obter uma homogeneidade. Logo após, foi misturado mecanicamente em um misturador de baixa potência, da marca Tedemix Ind. e Com. Ltda, modelo ML-03, em uma velocidade de 750 rpm, por aproximadamente 3 minutos, que garantiram uma mistura da pasta de cimento totalmente homogênea.

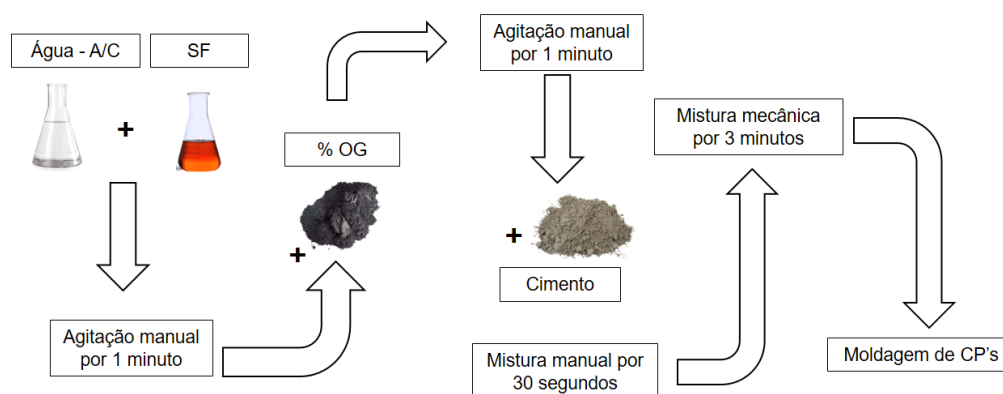
O tempo de mistura é utilizado em diversas pesquisas no Nanotec e, por esse motivo, foi empregado neste trabalho. Além disso, o tempo de mistura escolhido foi satisfatório e pode contribuir para diminuir ao máximo a probabilidade de danificação das folhas de OG que poderiam ser proporcionados pelo atrito da hélice do misturador com o fundo e laterais do copo

metálico utilizado para misturar as pastas. Outro ponto importante que foi observado nos testes preliminares foi que a utilização do misturador de alta potência por longos tempos de mistura, danificavam o desempenho das pastas de cimento. Por este motivo, ainda na fase de testes preliminares, foi utilizado o misturador de baixa potência e observou-se uma melhora nos parâmetros das pastas.

Em sequência, as pastas de cimento, foram submetidas aos ensaios no estado fresco e, para os ensaios no estado endurecido, as amostras foram moldadas em moldes acrílicos, de formato cilíndrico com dimensões de 20mm de diâmetro x 40mm de altura. As curas dos corpos de provas foram em idades de 7 e 28 dias e neste período as amostras foram submetidas a cura ambiente envelopadas com plástico filme, afim de evitar a perda de água, até a idade de submissão dos ensaios.

A figura 8 mostra o esquema de fabricação das pastas de cimento.

Figura 8 - Metodologia utilizada para a fabricação das pastas de cimento. Água e SF misturados primeiramente seguidos da adição de OG e posterior mistura ao cimento.



Fonte: Autor, 2024.

3.4.4. Ensaios no estado fresco

Após o processo de mistura dos materiais, foram avaliadas as propriedades no estado fresco da pasta de cimento, onde foram realizados os ensaios de reometria rotacional e calorimetria isotérmica. Os testes foram realizados para analisar a fluidez e o grau de liberação de calor das reações exotérmicas das pastas de cimento contendo adições de OG em comparação com as amostras referência. Ressalta-se que os ensaios só foram realizados para as pastas de cimento citadas na tabela 2.

3.4.4.1. Reometria rotacional

O ensaio de reometria rotacional teve como intuito analisar a força que necessitaria ser aplicada a pasta de cimento para que esta escoe ou deforme-se e, de maneira análoga, analisou-se a deformação ou o escoamento decorrente da aplicação de um sistema de forças. Foi realizada a reometria rotacional nas pastas de cimento referência e nas amostras contendo 0,05% e 0,1% de OG, com o intuito de comparar os resultados na influência do comportamento reológico da pasta de cimento quando é adicionado OG em sua composição.

Nazar et al, 2020, afirma que a ciência da fluidez das pastas de cimento pode ser alcançada por meio de curvas de fluxo, que correlacionam a tensão de escoamento, a taxa de cisalhamento e a viscosidade plástica. Ao estudar essas propriedades é possível fazer uma avaliação quantitativa e objetiva, utilizando parâmetros reológicos e fornecendo informações apropriadas sobre o comportamento dos materiais.

Com isso, para a realização do ensaio procedeu-se com leituras de reometria rotacional, utilizando um equipamento da marca Thermo Scientific, de modelo Haake Mars III. Neste ensaio, foi possível observar os parâmetros comportamentais reológicos, dentre estes, a viscosidade e a tensão de escoamento dos materiais. Foi utilizado um misturador de geometria cilíndrica (CC24 Ti) e um recipiente com diâmetro de aproximadamente 27,2 mm. O *gap* entre o misturador e o fundo do recipiente foi configurado em 5 mm, com um volume de amostra equivalente a aproximadamente 25 gramas.

O software utilizado para a escolha dos parâmetros e execução do ensaio foi o *RheoWin Job Manager*, software o qual está disponível no computador de ensaios do Nanotec. Procedeu-se com uma rotina de platô, onde a taxa fica estável por 20 segundos a cada ponto de leitura avaliado e a leitura só é feita pelo equipamento nos 3 segundos finais (SILVESTRO *et al.* 2023).

Na realização do ensaio, foi programado um ciclo de histerese composto por duas rampas. Na primeira rampa, nomeada como rampa de aceleração, foi aplicada uma taxa de cisalhamento crescente de 0,1 até o alcance de 100 s^{-1} em 12 pontos, a qual deu origem a curva de fluxo ascendente. Em sequência foi aplicada uma taxa de cisalhamento de desaceleração de 100 a $0,1 \text{ s}^{-1}$, dando origem à segunda rampa, nomeada, curva de fluxo descendente.

Quando se varia a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento no ensaio de reometria, é possível traçar a curva de fluxo, e a partir de modelos matemáticos apropriados existentes, pode-se determinar as propriedades reológicas da amostra analisada. Com isso, foi utilizado o programa *RheoWin Data Manager* para manipulação dos dados, e foi possível

definir a curva de fluxo que mais se assemelharam ao das amostras analisadas e então estes foram selecionados como resultados apropriados para o modelo.

Para modelar matematicamente o comportamento reológico das pastas de cimento, podemos utilizar modelos reológicos que descrevem a relação entre a tensão de cisalhamento, a viscosidade e a taxa de cisalhamento. Os modelos mais comuns que podem ser aplicados são o modelo de Bingham, o modelo de Herschel-Bulkley e o modelo de Ostwald-de Waele (Lei da Potência). Diferente dos outros modelos, o modelo de Herschel-Bulkley é uma generalização do modelo de Bingham e é útil para descrever fluidos que apresentam um comportamento não-newtoniano (Mezger, 2020). A equação 2 é apresentada como a equação matemática deste autor.

$$\text{Equação 2} \quad \tau = \tau_0 + k * \gamma^n$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa), τ_0 é a tensão de escoamento dinâmica (Pa), γ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}), k é a consistência do fluido, n é o índice de comportamento, na qual se $n=1$ o fluido é newtoniano; se $n < 1$, é pseudoplástico; se $n > 1$, é dilatante (Mezger, 2020).

RUCCI *et al.* (2018), afirma que os resultados obtidos nos ensaios realizados no reômetro são mais precisos do que os realizados por um ensaio de *mini-slump*. Isso devido, a reometria rotacional ser um ensaio multiponto e é aplicável para várias condições de cisalhamento, além de ser capaz de nos entregar resultados mais confiáveis e robusto. Os resultados dessa sessão serão discutidos no item 4.3.1.

3.4.4.2. Calorimetria isotérmica

O ensaio de calorimetria, teve como principal objetivo a observação da influência do nanomaterial no estado fresco da matriz cimentícia. Neste ensaio foi realizada a medição da quantidade de calor liberado durante o processo de hidratação das misturas. Essas medições foram acompanhadas através de curvas de evolução do fluxo de calor emitido pelos materiais a base de cimento.

O procedimento foi realizado conforme a norma ASTM C1679:2014, onde foram pesados aproximadamente 10g da amostra em um recipiente de 20ml, que foi lacrado. Posteriormente, e após calibração prévia do equipamento por 30 minutos, o recipiente foi introduzido em um dos canais do calorímetro de condução isotérmica *Thermometric AB* da TAM Air (*TA Instruments*) contendo oito canais, disponível no Nanotec. Durante o ensaio

foram realizadas leituras, a cada 30 segundos, por 72 horas, os quais através dos dados, foram geradas curvas para posterior análise.

No sub tópico 4.3.2 estão apresentados os resultados contendo a análise de dados obtidos do calorímetro. Ainda as amostras referência foram comparadas com as amostras contendo 0,05 e 0,1% de OG.

3.4.5. Ensaio no estado endurecido

No estado endurecido foram avaliadas as propriedades de módulo de elasticidade, condutividade térmica, ensaio de absorção e índice de vazios, resistência à compressão, resistência à tração na flexão, DRX, FTIR, MEV e termogravimetria (TG), para as pastas de cimento referência e contendo nanomaterial.

3.4.5.1. Módulo de Elasticidade

O ensaio de módulo de elasticidade teve como objetivo a verificação da rigidez das pastas de cimento. As normas que apoiaram o ensaio são as Normas NBR 8522 e ASTM E1876

O módulo de elasticidade pode ser verificado por diferentes métodos. Neste trabalho foi utilizado o método dinâmico onde, o módulo elasticidade foi mensurado a partir de um equipamento que detecta o tempo de propagação de ondas ultrassônicas. Esse método foi capaz de identificar o módulo elástico e velocidade do som, emitidos por uma leve impulsão nos corpos de prova, sem danificar sua estrutura (Buyukozturk & Tasdemir, 2012).

Para a realização deste ensaio foi utilizado o método da frequência natural de impulso que foram detectados pelo equipamento Sonelastic 2.8, ATCP, disponível no Nanotec. As amostras eram de formato prismáticos e foram submetidas a um impacto pontual em uma de suas faces. O som resultante do impacto foi capturado por um microfone ligado ao software, operando em uma frequência específica. Cada uma das amostras foi submetida a 3 leituras distintas em cada face, durante uma rotação de 360° da amostra. Foram calculadas as médias das leituras em cada face.

Os resultados estão presentes no sub tópico 4.4.1 onde foram comparados os módulos das amostras referência e as amostras contendo 0,05 e 0,1% de OG, discutindo-se sobre o comportamento do material endurecido.

3.4.5.2. *Condutividade térmica*

O ensaio de condutividade térmica teve como objetivo a determinação da capacidade de o material transferir calor de regiões de alta temperatura para regiões de baixa temperatura. O Condutímetro *C-Therm TCI* do Nanotec foi utilizado, e porta de uma faixa de condutividade térmica de 0 a 500 W/mK e temperatura de medida a 23 ± 2 °C.

Para a realização do ensaio, os corpos de provas selecionados foram retificados para que a superfície que entraria em contato com o sensor estivesse o mais plano possível para que a sessão transversal do espécime tocasse em sua maior porção o sensor. Além disso, cada espécime, recebeu uma pasta térmica superficial na sessão transversal a qual entraria em contato com o sensor do equipamento.

O equipamento procede aplicando uma corrente conhecida ao elemento de aquecimento em espiral do sensor, fornecendo uma pequena quantidade de calor. Isso resulta em um aumento na temperatura na interface entre o sensor e o corpo de prova, o que induz uma mudança na queda de tensão do sensor do equipamento. A taxa de aumento na tensão do sensor é usada para determinar as propriedades termo físicas de cada corpo de prova testado.

No tópico 4.4.2 serão apresentados os resultados desta análise comparando e analisando as diferenças entre a amostra referência e as amostras contendo alguma porcentagem de OG.

3.4.5.3. *Absorção e Índice de Vazios*

Para a realização do ensaio de absorção e índice de vazios foram realizados os procedimentos padrões descritos na norma NBR 9778:2009. Foram utilizados corpos de prova cilíndricos com dimensões de 20mmx40mm, que foram fabricados para o ensaio de resistência a compressão.

Para proceder com a análise dos resultados, os corpos de prova foram deixados em uma estufa a 105 ± 5 °C por 72 horas para a completa secagem. Posteriormente, os CP's foram pesados e a massa seca foi anotada. Após isso, os CP's foram submergidos em água a 23 ± 2 °C por 72 horas. Em descrição normativa, segue o procedimento de submersão em água em ebulição por um período de 5 horas, porém esta etapa não foi realizada para que pudessemos chegar a uma situação mais realista das vivenciadas em campo. Depois do tempo de imersão, os corpos de prova foram pesados enquanto ainda estavam imersos em água, com o auxílio de uma cesta de suporte disponível no Nanotec.

Anotadas as massas, foi possível calcular a absorção, o índice de vazios, a massa específica da amostra seca (ρ_s), a massa específica da amostra saturada (ρ_{sat}) e a massa específica real (ρ_r) com as equações 3, 4, 5, 6 e 7, respectivamente. Todas as fórmulas estão disponibilizadas na NBR 9778:2009.

$$\text{Equação 3} \quad A = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \times 100$$

$$\text{Equação 4} \quad I_v = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_i} \times 100$$

$$\text{Equação 5} \quad \rho_s = \frac{m_s}{m_{sat} - m_i}$$

$$\text{Equação 6} \quad \rho_{sat} = \frac{m_{sat}}{m_{sat} - m_i}$$

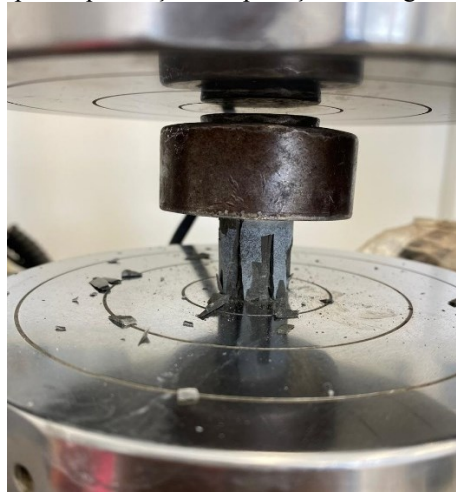
$$\text{Equação 7} \quad \rho_r = \frac{m_s}{m_s - m_i}$$

Onde m_{sat} é a massa da amostra saturada em água após 72 horas de imersão, em gramas, m_s é a massa da amostra seca após o tempo de secagem na estufa, em gramas e m_i é a massa da amostra saturada que foi pesada imersa em água, em gramas. Os resultados desta análise serão apresentados no tópico 4.4.3.

3.4.5.4. Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão seguiu as diretrizes da norma NBR 7215:2019. Foram moldados 5 corpos de prova cilíndricos, para cada mistura, com dimensões de, aproximadamente, 20 mm de diâmetro e 40 mm de altura. Todos os espécimes foram submetidos a testes de compressão após 7 e 28 dias de cura, com o auxílio de uma prensa de marca *Instron*, modelo 5569 (Figura 9). Os corpos de prova (CP) foram retificados em suas duas sessões transversais para garantir uma aplicação de carga isonômica. Além disso, os CP's foram auxiliados por uma peça rotular de 30 mm, que foi posicionada na parte superior do mesmo, a fim de garantir a estabilidade do CP e manter a uniformidade na aplicação da carga (Figura 9). A aplicação de carga se deu pela proporção de 0,50 MPa/s. Todos os corpos de prova foram medidos com um paquímetro digital de precisão e as medidas foram anotadas.

Figura 9: Ensaio de Resistência a compressão das pastas de cimento em prensa Instron disponível no laboratório Nanotec contendo peça para equalização da aplicação de carga. Amostra pós rompimento.



Fonte: Autor, 2024

Para calcular a resistência a compressão das amostras utilizou-se a seguinte equação:

$$\text{Equação 8} \quad \mathbf{R_{comp}} = \frac{F}{A}$$

Onde R_{comp} é a resistência a compressão em Newtons por milímetros quadrados (N/mm^2), F é a força da carga máxima aplicada no espécime (N) e A é a área do espécime (mm^2).

No tópico 4.4.4 estão apresentados os resultados obtidos para este ensaio. Os dados foram analisados e uma análise descritiva e comparativa foi realizada. Foi possível comparar as amostras referência com as amostras contendo OG.

3.4.5.5. Resistência a tração na flexão

O ensaio de resistência à tração na flexão teve por finalidade a análise de durabilidade e momento de fissuração do material. Assim, foram fabricados 4 CP's prismáticos, para cada mistura, com dimensões aproximadas de 100x20x20cm. As amostras foram submetidas ao teste de flexão após 28 dias de cura. Todo o procedimento teve como base a norma NBR 13279:2005. O ensaio também foi realizado em equipamento *Instron*, modelo 5569 disponível no Nanotec. A taxa de aplicação de carga foi a uma proporção de 0,5Mpa/s e foi utilizada a seguinte equação para o cálculo dos esforços:

Equação 9
$$Rtflex = \frac{1,5xFtxL}{bxh^2}$$

A análise foi realizada apenas aos 28 dias de cura em amostras referência e em amostras contendo 0,1% de OG, conforme tabela 2. Os resultados desta análise serão abordados no sub tópico de número 4.4.5.

3.4.5.6. Difractometria de raios-X (DRX)

Os testes de DRX foram realizados a fim de obter as informações sobre a estrutura atômica e molecular detalhada das amostras curadas das misturas cimentícias com adição de OG em comparação com a referência. O difratômetro está disponível no Nanotec de modelo *Miniflex* (Rigaku), com 30kV/15 mA, radiação Cu K α , intervalo de análise de 10-70° 2 θ e passo de 0.02° 2 θ . Foram analisadas amostras em forma de pó, retiradas pós compressão aos 28 dias de idade de amostra referência e amostras contendo 0,05% e 0,1% de OG. As amostras foram moídas manualmente em almofariz de ágata e peneiradas em peneira com abertura de 45 μ m. Os resultados estão expressos no tópico 4.4.6.

3.4.5.7. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

FTIR teve como objetivo o fornecimento de evidências da presença de grupos funcionais na estrutura de uma substância, podendo ser utilizada na identificação de um composto ou para a investigação de sua composição química.

Para o ensaio, foi utilizado um espectrofotômetro de refletância difusa, modelo *Cary 660*, fabricado pela *Agilente Technologies*®, equipado com um cristal de ZnSe, disponível no Nanotec.

Uma pequena porção de cada amostra ensaiada foi misturada com KBr da marca *NEON* e comprimida em forma de pastilha circular, a qual posteriormente foi inserida no equipamento de FTIR. Essa técnica pode complementar a identificação de fases minerais por meio do DRX, exibindo picos em uma faixa de número de onda entre 400 e 4000 cm⁻¹, que correspondem às vibrações das ligações atômicas.

Neste ensaio foram analisadas as amostras contendo OG e comparadas com amostras referência, para detectar se existem alterações significativas no padrão de difração da amostra referência e das amostras contendo 0,05% e 0,1% de OG. O tópico 4.4.7 discutirá os resultados desta análise.

3.4.5.8. *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

O ensaio de MEV analisou, de forma qualitativa, o comportamento superficial e microestrutural das amostras. Para observar e analisar as características microestruturais das pastas de cimento pós 28 dias de cura, foi utilizado o MEV disponível no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Na análise foi utilizado o equipamento *JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope*, com voltagem de aceleração entre 0,5 e 30 Kv, magnificação de 25 a 300.000 x, Resolução a alta tensão de 3nm e a baixa tensão de 4nm.

Par fins de justificativa, o EDS do equipamento não estava em funcionamento e por isso não foi possível executar o ensaio juntamente com as imagens MEV para uma melhor identificação dos elementos visualizados e comprovação da composição.

Para preparação das amostras foram utilizados fragmentos dos CP's que foram submetidas aos testes de resistência a compressão. Esses fragmentos foram retificados até que alcançassem a dimensão 1x1x1 (cm) e foram mantidos em recipiente com nitrogênio líquido para que se paralise o processo de hidratação do cimento. Por fim, os fragmentos foram submetidos a uma bomba a vácuo, por um período de 24 horas e cobertos por uma fina camada de ouro. Após isso foram inseridos no porta amostras do equipamento e inseridas no mesmo.

As imagens obtidas foram de amostras contendo 0,1% de OG e amostras referência e as observações serão apresentadas no sub tópico 4.4.8.

3.4.5.9. *Termogravimetria (TG)*

O ensaio de TG é uma técnica de análise onde é possível mensurar a variação de massa de uma amostra em função da temperatura e/ou do tempo, isso, sob uma atmosfera interna do equipamento, controlada geralmente de nitrogênio, ar, ou outros gases considerados gases inertes (SKOOG et al, 2017).

Para realizar o ensaio foi utilizado uma pequena quantidade de aproximadamente 15mg de cada amostra. A amostra foi inserida no porta amostras do equipamento *SDT Q600 V20.9 Build 20*, disponível no Nanotec. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 20°C/min variadas de 20° a 950° A perda de massa da amostra foi continuamente monitorada e registrada pelo equipamento a medida em que a temperatura aumentava. As perdas de massa das amostras foram analisadas para determinar processos como desidratação da amostra, decomposição,

oxidação, redução e outras reações químicas que envolvem mudança de massa em relação a temperatura. A análise completa será abordada no item 4.4.9.

3.4.6. Análise de Variância

A Análise de Variância (ANOVA) é uma técnica estatística essencial utilizada para comparar as médias de três ou mais grupos, a fim de determinar se existem diferenças estatisticamente significativas entre eles. Essa técnica é amplamente aplicada em diversos campos científicos para testar hipóteses sobre variáveis dependentes contínuas.

A ANOVA baseia-se na decomposição da variabilidade total observada nos dados em componentes atribuíveis a diferentes fontes de variação. Primeiramente, considera-se a variação entre grupos, que se refere às diferenças nas médias dos grupos. Se os grupos apresentarem médias significativamente diferentes, isso sugere que pelo menos um grupo difere dos outros. Em segundo lugar, analisa-se a variação dentro dos grupos, que se refere à variação dos dados dentro de cada grupo, atribuída a variações aleatórias ou fatores não controlados. A razão entre a variabilidade entre grupos e a variabilidade dentro dos grupos é calculada como a estatística F. Quando essa razão é suficientemente grande, rejeita-se a hipótese nula de que todas as médias dos grupos são iguais, como descrito por Montgomery (2017).

Foram realizadas análises estatísticas nos ensaios para que se investigasse a significância da adição de OG nas pastas de cimentos. Os resultados estão expressos ao final de cada discussão de resultados que serão expressos no próximo capítulo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados obtidos dos ensaios realizados, conforme descrito no tópico de materiais e métodos. O capítulo se dividirá primeiramente apresentando as análises do nanomaterial sintetizado. Em seguida serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios no estado fresco e endurecido. E finalmente, no capítulo seguinte as considerações finais.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

Após a síntese de OG, o material foi submetido a ensaios de DRX, FTIR e MET, para que fosse possível comprovar as características do nanomaterial sintetizado.

4.1.1. Difratomia de Raios X (DRX)

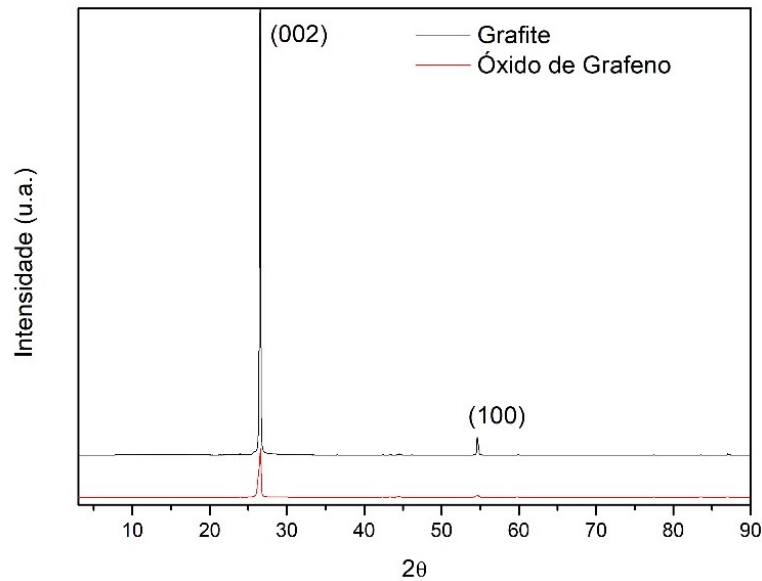
Após análise das amostras, na Figura 10, pode-se observar os padrões de difração do grafite e do OG. É possível observar que, em $2\theta = 26,5^\circ$, o padrão de difração do grafite apresentou um primeiro pico intenso e de largura meia altura estreitos, o que submete a um padrão característico da refração (002). Em seguida, aproximadamente em $2\theta = 54,6^\circ$, é possível observar um segundo pico pouco intenso (100) que indica uma menor intensidade de difração nesta orientação, geralmente relacionada com a periodicidade entre camadas de grafeno em direções perpendiculares. Os picos de difração observados para o grafite analisado são picos característicos de sua estrutura que se apresenta de forma ordenada, resultando em picos intensos e bem definidos (Kacem et al., 2023).

Na figura 10, ainda é possível observar que, diferente do padrão de difração do grafite, os picos de difração para o OG geralmente se apresentam de forma mais largas e de com intensidade muito menor, refletindo a estrutura desordenada do material (Sharma et al., 2018). Isto ocorre porque OG é uma forma modificada das folhas de grafite pois grupos funcionais de oxigênio foram introduzidos em sua superfície e laterais, causando perceptíveis distorções e defeitos em sua estrutura.

No padrão de DRX é possível extrair o ângulo de difração de maior intensidade, e calcular a distância interplanar do elemento. Para calcular a distância interplanar (d) do OG a partir do difratograma de Raios-X, podemos usar a Equação I de Bragg, considerando um $\lambda=1,5418$, do equipamento e o pico característico em $2\theta = 26,548$. A distância interplanar (d)

calculada do OG é aproximadamente $3,35\text{\AA}$ ou $0,335\text{ nm}$. Faria *et al.* (2017), testaram diferentes tempos de oxidação de OG e em análise de DRX correlacionou o grau de oxidação das amostras, com a distância interplanar. Quanto mais tempo a amostra era oxidada, maior era a distância interplanar, fazendo assim uma assimilação entre a distância interplanar calculada e a possível quantidade de grupos de oxigênio aderidos a folha de OG.

Figura 10 – Difratrogramas do ensaio de Difractometria de Raios X de uma amostra de Grafite (preto) e de uma amostra do Óxido de Grafeno (vermelho claro) logo após sintetização.



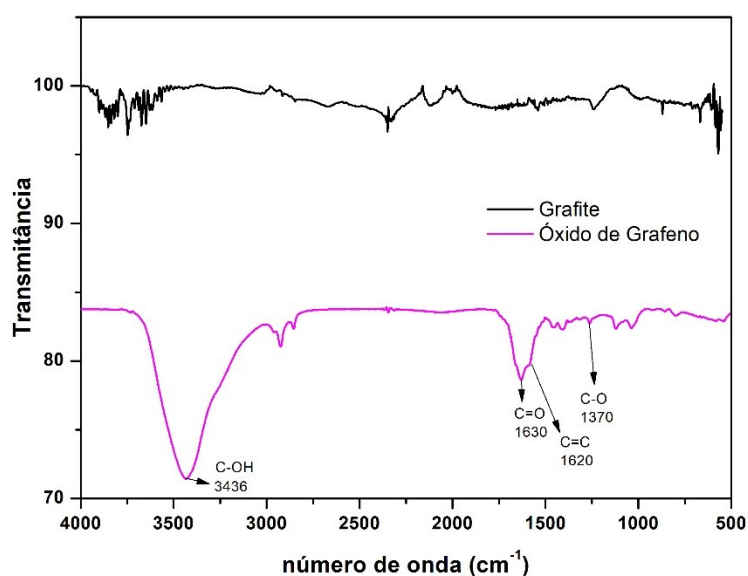
Fonte: Autor, 2024.

4.1.2. Espectroscopia Infravermelho na Transformada de Fourier (FTIR)

A fase de oxidação na síntese de OG, é a fase a qual são inseridos grupos funcionais que se aderem entre os espaços das folhas de grafite empilhadas e ligadas podendo ocasionar a diminuição do tamanho médio dos cristais de grafite. Isto acontece devido a inserção desses grupos contendo oxigênio (grupos epóxi, hidroxil e carbonil) diminuir a força de Van der Waals entre as lamina de grafite propiciando a separação destas camadas e posteriormente acarretando a diminuição do tamanho médio dos cristais. Mombeshora & Muchuweni (2023) destacam que a modificação estrutural do grafite durante a oxidação é essencial para obter OG com as propriedades desejadas para diversas aplicações. A figura 11, mostra, através da análise de FTIR, o espectro comparativo entre o grafite comercial e o OG sintetizado.

Na curva do grafite, a de coloração preta, pode-se observar que a transmitância é praticamente constante em torno de 100% ao longo de toda a faixa do espectro, o que é um comportamento característico esperado do grafite puro devido à ausência de grupos funcionais que absorvem na região do infravermelho. Observa-se que os picos são pouco pronunciados, o que pode indicar a ausência de grupos funcionais que o grafite na faixa de infravermelho lida.

Figura 11 – Resultado do ensaio de FTIR comparativo entre as amostras do Grafite comercial e do OG, após a sintetização, mostrando o comportamento das amostras ao longo de diferentes faixas de número de onda.



Fonte: Autor, 2024.

A curva magenta representa OG e é possível observar uma série de picos significativos que indicam a presença de diversos grupos funcionais, resultado do processo de oxidação do grafite. Entre os grupos identificados temos que para um número de onda 3436 cm^{-1} pode ser atribuído às vibrações de estiramento O-H, que indicam a presença de grupos hidroxila (-OH) (Dreyer et al., 2010). Já em 1630 cm^{-1} é um pico característico das vibrações de estiramento C=O de grupos carbonila (C=O), indicando a oxidação do grafite (Stankovich et al., 2007). 1620 cm^{-1} Pode ser atribuído à vibração de estiramento C=C no anel aromático ou vibrações de deformação H-O-H de moléculas de água adsorvidas (Xu et al., 2008). Picos entre os números de onda de 1220 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} são geralmente atribuídos a vibrações de estiramento C-O de grupos epóxi (C-O-C) e grupos alcoóis (C-OH) (Park & Ruoff, 2009).

Com isso, conclui-se que o grafeno foi devidamente oxidado, transformando-se em OG. Tais grupos funcionais são responsáveis pelas propriedades únicas do OG, como sua maior

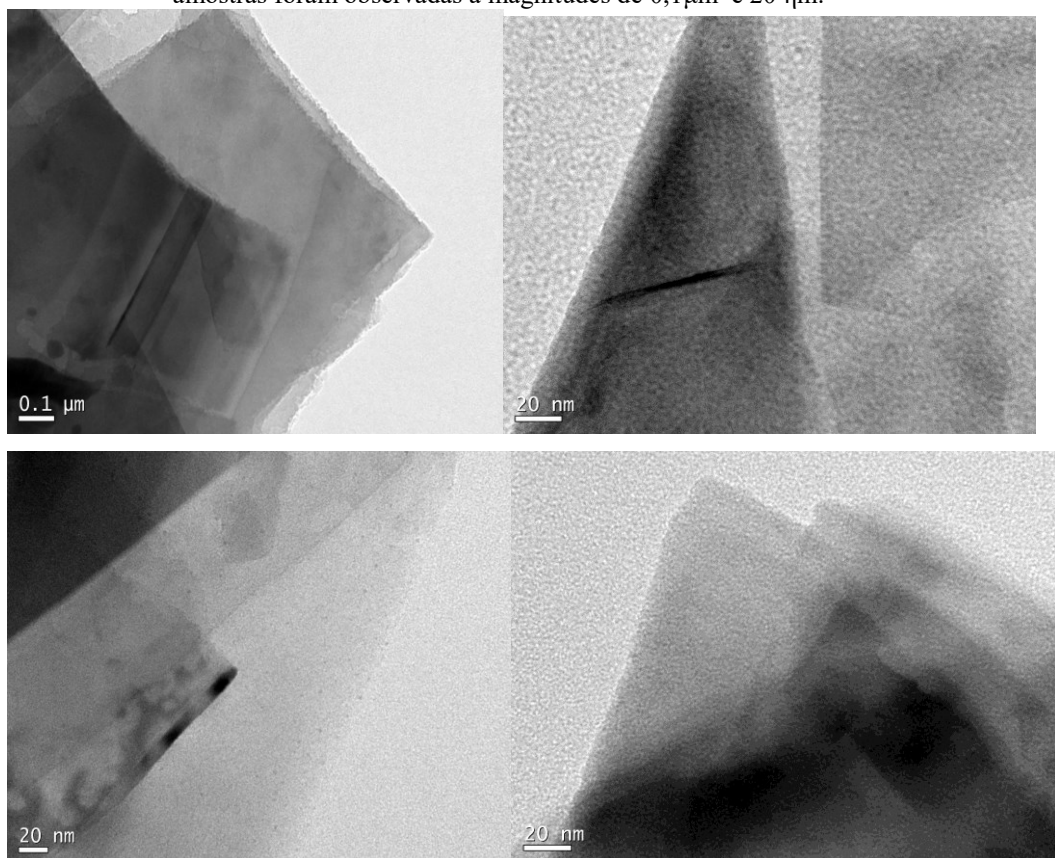
hidrofilicidade e reatividade química em comparação com o grafite (Gómez-Navarro et al., 2008; Pei & Cheng, 2012).

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A figura 12, exibe imagens MET do OG, pós síntese, comprovando a estrutura e tamanho do nanomaterial.

As imagens MET parece apresentar uma estrutura em camadas, que pode ser observado pela variação do contraste. Pode-se observar também uma possível sobreposição de camadas, que originalmente induzem a dedução de uma estrutura lamelar. O contraste em algumas partes das imagens dá a ideia de que há variações na espessura ou na composição do material. A espessura da amostra parece ser variável e pode-se também observar regiões mais escuras, o que sugere uma área de maior densidade ou sobreposição.

Figura 12 - Imagens realizadas no ensaio de MET após a sintetização do Óxido de Grafeno. As amostras foram observadas a magnitudes de $0,1\mu\text{m}$ e 20nm .



Fonte: Autor, 2024.

A estrutura em camadas e características vistas nas imagens, são similares ao que é relatado em estudos de caracterização de OG presentes na literatura. Yang et al. (2017), relataram que a variação de contraste nas imagens MET é atribuída às diferenças na espessura e densidade das camadas do material. O autor ainda afirma que a variação de densidade é muito comum em imagens MET de OG, isso devido à presença de camadas de espessura não uniforme e à distribuição de grupos funcionais de oxigênio. Nos estudos de Zhao et al. (2018), as imagens MET do nanomaterial apresentaram estruturas em camadas com espessuras variáveis, semelhantes às observadas nas imagens da figura 12, isso indica que a síntese do OG resultou em uma morfologia esperada do nanomaterial. Já Houxuan Li et al. (2023), mostraram em seu estudo que o OG sintetizado geralmente apresenta uma morfologia em forma de lamela devido à sua estrutura bidimensional, além da alta área superficial específica, que favorece a formação de camadas empilhadas. Com isso confirma-se que o nanomaterial sintetizado apresenta as características esperadas no pós processo de sintetização.

4.2. DISPERSÃO DE OG

Nesta sessão, serão apresentados os resultados da análise de composição e dispersão do OG em água com diferentes dosagens de SF. O nanomaterial foi disperso em água com surfactante e a suspensão foram analisadas através do ensaio de Espectroscopia no Ultravioleta Visível (Uv-Vis).

4.2.1. Espectrofotometria no Ultravioleta Visível

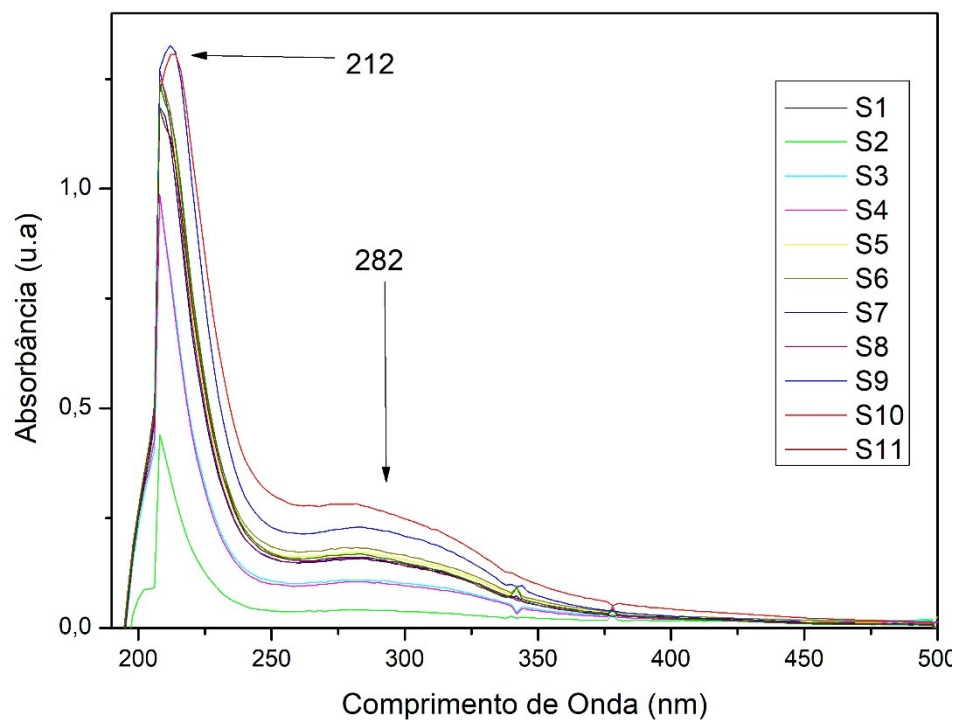
A figura 13, mostra os espectros UV-Vis obtidos conforme as concentrações das suspensões S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10 e S11, as quais foram criadas utilizando 2ml de um concentrado de OG (4mg/ml) e diferentes teores de SF, sendo para cada 'S' supracitado, um valor seguinte em ml, 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 8; 9; 10 e 11, respectivamente.

A análise do espectro revela picos característicos que podem ser associados à OG com seus grupos funcionais oxigenados, grupos tais como epóxi, hidroxila e carboxila. Algumas bibliográficas também reportaram o comportamento do nanomaterial sob o espectro do comprimento de onda analisado.

Analisando a figura 13 é possível perceber um pico em 212 e 282 nm. O primeiro pico tem relação com à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos de C=C que fazem parte da estrutura principal das folhas de OG. No estudo de Eigler e Hirsch (2014), é destacado a importância

deste pico na identificação de estruturas aromáticas no OG. Já o segundo pico, é associado à transição $n \rightarrow \pi^*$, que é característica de grupos funcionais oxigenados tais como epóxi, hidroxila e carboxila que estão presentes na estrutura de OG. Nos estudos de Dreyer et al. (2010) os autores discutiram que a presença de grupos epóxi, hidroxila e carboxila no OG causa a observação de um pico em torno de 280-300 nm devido à esta transição. Park et al. (2016) também confirmaram a presença de picos nesta região do espectro UV-Vis como uma comprovação da adesão de grupos oxigenados as folhas de OG.

Figura 13: Diferenças no espectro UV-VIS das suspensões de OG e SF analisadas.



Fonte: Autor, 2024.

Além disso é possível observar que com o aumento do teor de OG nas suspensões, aumentou-se também a absorvância. No gráfico é possível observar que as maiores absorvâncias estão com as suspensões S9 e S10, associando-se assim a uma suspensão ótima. Os valores diferentes destas dosagens, apesar de apresentarem as bandas características do nanomaterial, não se comportaram com uma boa dispersão se comparados com as suspensões S9 e S10.. Com isso, conforme as análises, pode-se concluir que OG apresenta estruturas com grupos oxigenados através da observação das bandas características do espectro além de uma boa dispersão química através da observação da absorvância.

4.3. ENSAIOS NO ESTADO FRESCO

4.3.1. Reometria rotacional

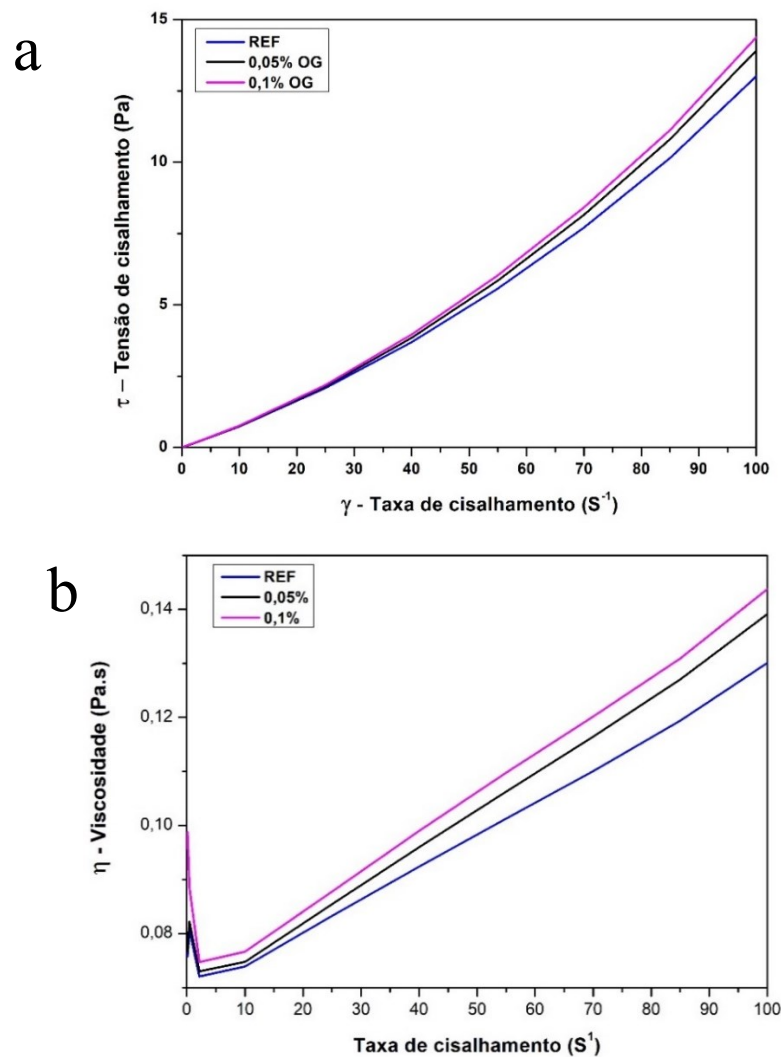
Através dos ensaios de reometria realizadas foram obtidos os resultados esboçados na figura 14.

A curva azul, nas duas figuras representam a amostra referência sem adição de OG. A viscosidade (η) mostra uma tendência de diminuição com o aumento da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) até um certo ponto, o que é típico de um fluido não-newtoniano (pseudoplástico). É possível observar uma relação crescente entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) em taxas mais altas, o que pode indicar um comportamento dilatante. Em taxas de cisalhamento muito baixas ($\dot{\gamma} < 1/s$), a viscosidade aumenta ligeiramente, o que pode indicar uma reestruturação interna da matriz de cimento em baixas taxas de cisalhamento. Pesquisas mostram que a adição de OG tende a aumentar a pseudoplasticidade das pastas de cimento, o que pode ser observado devido a redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (Shao et al., 2018). O aumento da viscosidade em baixas taxas de cisalhamento é uma característica que pode ser atribuída à formação de uma rede de partículas de cimento e aditivos, o que é observado nos estudos de Li et al. (2019).

A curva preta representa a adição de 0,05% de OG na pasta de cimento. A viscosidade apresenta um comportamento semelhante ao da amostra de referência, com uma redução inicial ao aumentar a taxa de cisalhamento, seguida por um aumento em taxas muito baixas de cisalhamento. A viscosidade é ligeiramente maior em todas as taxas de cisalhamento quando comparada à amostra de referência, indicando que a adição de 0,05% de OG adicionadas a matriz cimentícia pode contribuir com uma modificação no comportamento da viscosidade da pasta de cimento. A relação crescente entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento em altas taxas de cisalhamento também é observada, o que pode indicar comportamento dilatante. A adição de OG pode estar influenciando na viscosidade da pasta de cimento devido à interação entre as partículas do nanomaterial e a matriz cimentícia, conforme observado por Shao et al. (2018) e Li et al. (2019). A amostra com 0,05% de OG mostra esse comportamento, com viscosidade ligeiramente maior do que a amostra de referência uma vez que as amostras têm o mesmo teor de SF e a mesma relação A/C. O comportamento inicialmente pseudoplástico é coerente com outros estudos que relatam que a adição de OG promove a formação de uma rede interna na matriz de cimento, resultando em maior resistência ao cisalhamento (Pan et al., 2019).

A curva de coloração magenta, nas figuras 14-a e 14-b, representa a adição de 0,1% de OG na pasta de cimento. Percebe-se que a viscosidade apresenta um comportamento semelhante às amostras analisadas anteriormente, comportando-se com a redução inicial a baixas taxas de cisalhamento, seguida por um aumento repentino em taxas muito baixas de cisalhamento. Já a viscosidade é a maior entre todas as amostras em todas as taxas de cisalhamento, indicando que a adição de 0,1% de OG pode influenciar significativamente o comportamento da pasta de cimento. A relação crescente entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento em altas taxas de cisalhamento é mantida, indicando comportamento dilatante para essas condições.

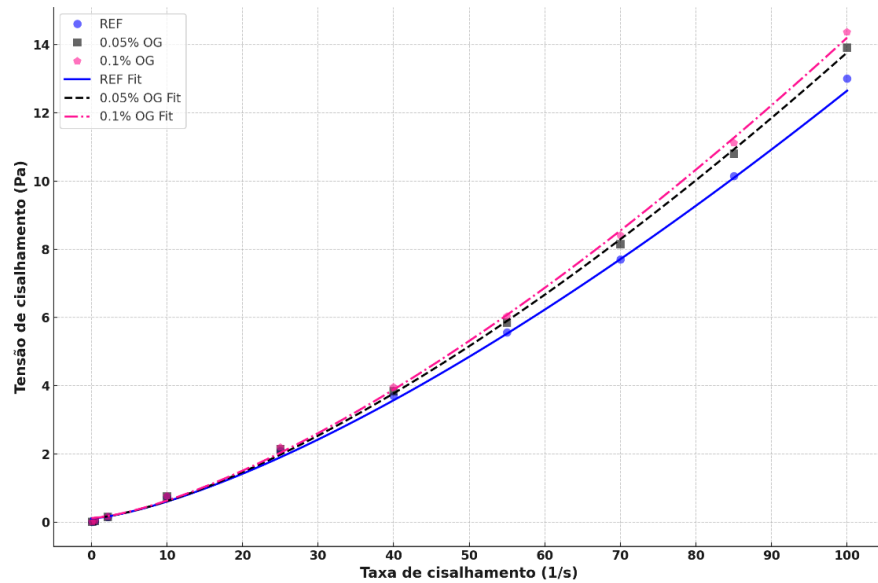
Figura 14: Reometria rotacional – a) Comparativo dos gráfico de Taxa de cisalhamento x Tensão de cisalhamento das amostras contendo 0,05% e 0,1% de OG, e da amostra referência. b) Comparativo dos resultados de Taxa de cisalhamento x Viscosidade, das mesmas amostras.



Fonte: Autor, 2024.

Para apresentar uma análise abrangente do comportamento reológico das três amostras de pastas de cimento os dados foram ajustados matematicamente para o modelo de Herschel-Bulkley e a figura 15 e a tabela 5 exibem os resultados. Outros modelos matemáticos como de Casson, Bingham e Bingham modificados, foram testados e trouxeram resultados de limite de escoamento negativos.

Figura 15: Gráfico comparativo entre as amostras contendo OG e a amostra referência. Tensão de cisalhamento x Taxa de cisalhamento pela modelagem matemática de Herschel-Bukley.



Fonte: Autor, 2024.

Tabela 5: Dados modificados para o modelo Herschel-Bukley para amostras Referência comparada com amostras contendo 0,05% e 0,1% de OG.

Amostra	$\tau_0(\text{Pa})$	$k(\text{Pa}\cdot\text{sn}^n)$	n
REF	0.108	0.020	1.403
0.05% GO	0.116	0.018	1.437
0.1% GO	0.120	0.019	1.439

Fonte: Autor, 2024

Todas as amostras apresentaram limite de escoamento (τ_0) pequeno, com a tensão de cisalhamento aumentando ligeiramente com a concentração de OG. Isso pode indicar que a adição de OG pode estar contribuindo de alguma maneira para a resistência inicial ao escoamento da pasta de cimento. Na consistência do fluido (k) os valores de k são praticamente aproximados entre eles, isso sugere que a consistência do fluido não varia significativamente com a adição de OG. Porém, a consistência é ligeiramente maior na amostra de referência, o

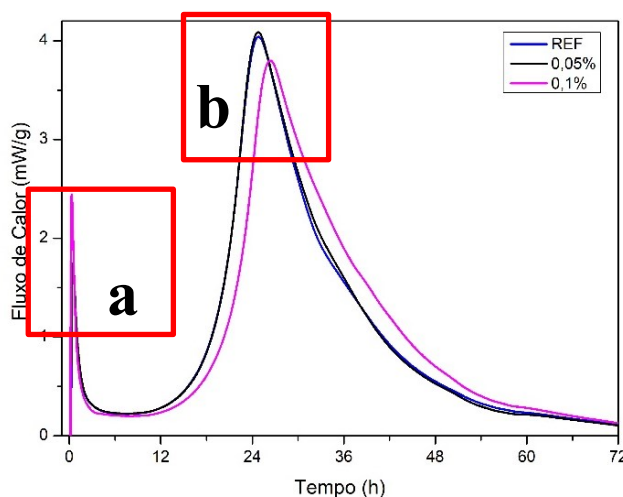
que pode indicar que o OG pode estar agindo de maneira a facilitar o fluxo após o limite de escoamento ser superado. Já o índice de comportamento (n), observa-se que os valores de n indicam um comportamento dilatante para todas as amostras, com um leve aumento de n quando se adiciona porcentagens de OG. Isso significa que a viscosidade pode aumentar mais rapidamente com a taxa de cisalhamento nas amostras com o nanomaterial.

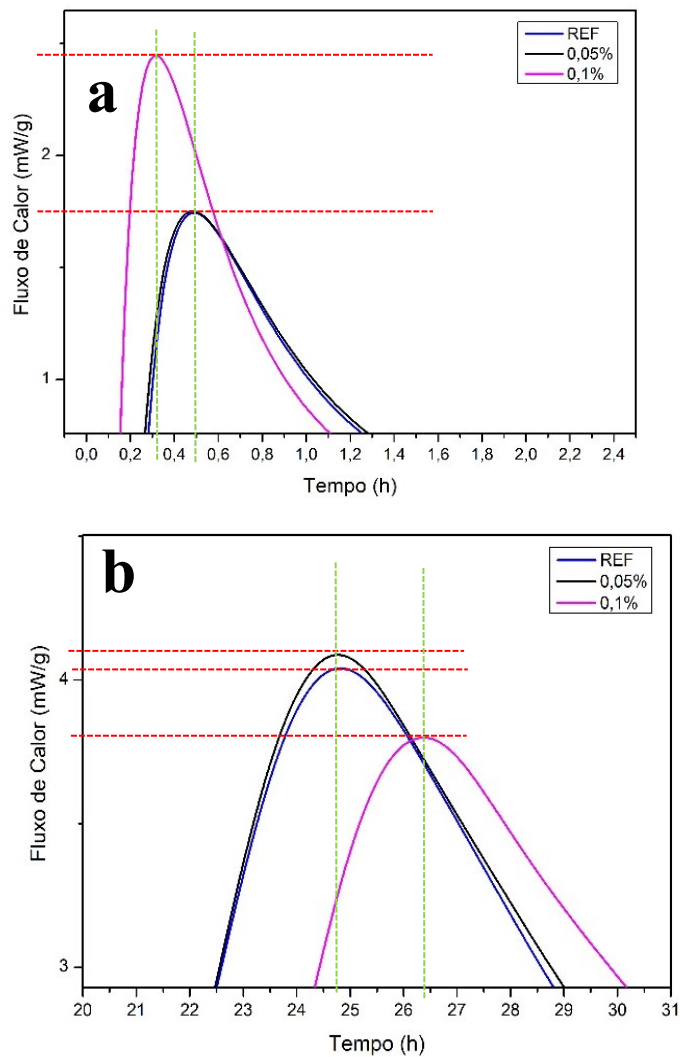
Olhando para a literatura, Kremieniewski *et al.* (2020) em seus estudos, utilizaram modelos reológicos para descrever o comportamento de pastas de cimento com OG e constataram que a adição de OG aumentam o limite de escoamento. Zhao *et al.* (2018) utilizaram o mesmo modelo de *Herschel-Bulkley* para fazer a descrição de relação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento em compósitos cimentícios com OG e confirmou que a adição de OG melhorou significativamente a resistência ao cisalhamento e a viscosidade. Houxuan Li *et al* (2023) destacaram que o modelo de *Herschel-Bulkley* é adequado para analisar e descrever o comportamento reológico de materiais cimentícios com a adição de OG. Os autores também observaram aumentos na tensão de escoamento e no índice de comportamento do fluxo com a adição no nanomaterial.

4.3.2. Calorimetria isotérmica

A figura 16, a seguir, apresenta os resultados da análise de calorimetria isotérmica das pastas de cimento contendo 0,05% (em preto) e 0,1% (em magenta) de OG em comparação com a amostra referência (em azul).

Figura 16: Ensaio de Calorimetria isotérmica realizado para análise de fluxo de calor de amostras referência em comparação com amostras contendo OG. a) primeiro pico nos minutos iniciais. b) segundo pico.





Fonte: Autor, 2024.

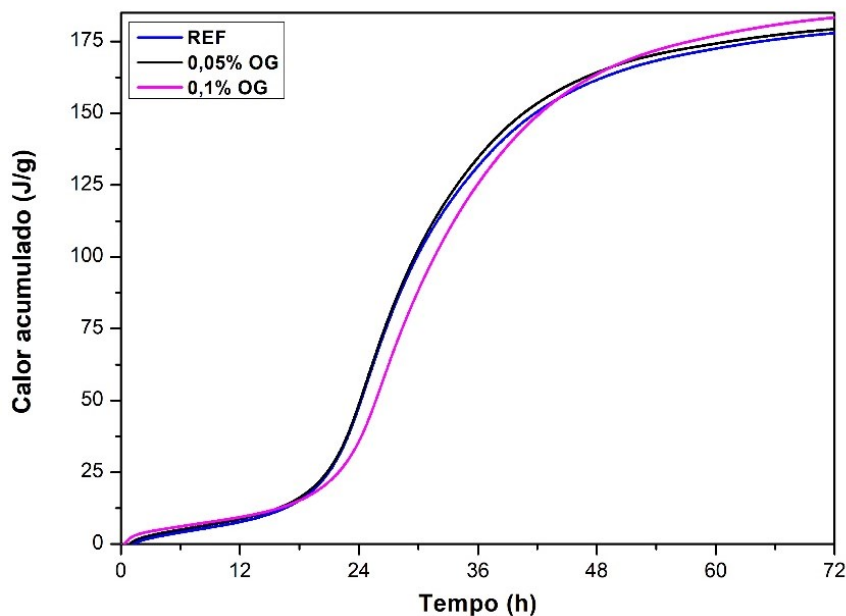
Conforme visto na figura 16 todas as amostras ensaiadas apresentaram um pico de calor inicial de hidratação em torno de 1,5 e 2,5 mW/g, nas primeiras horas do ensaio, que pode estar ligada à hidratação inicial dos aluminatos e ao início da dissolução do silicato tricálcico (C_3S). As pastas com adição de OG apresentaram um ligeiro aumento no fluxo de calor inicial (figura 16-a), especialmente na amostra com 0,1% de OG, indicando uma possível aceleração nas reações iniciais. Após o pico inicial, há um período de baixa atividade térmica que é chamado estágio de indução. Esse período é essencial para a trabalhabilidade do cimento, permitindo o transporte e moldagem antes do início da pega. O segundo pico observado, mais proeminente, ocorreu a cerca de 24 horas após a mistura. Este pico está relacionado principalmente à hidratação dos silicatos de cálcio (C_3S e C_2S) presentes na mistura. É possível observar que a amostra de 0,05% apresenta o pico ligeiramente acima da amostra referência, seguido pela amostra de referência e posteriormente pela amostra com 0,1% (figura 16-b) que

está deslocada a direita, indicando uma reação mais tardia. Após o segundo pico, observa-se um declínio gradual na taxa de calor liberado à medida que a reação de hidratação avança no tempo. A liberação de calor das amostras tende a estabilizar após 72 horas, e isso indica que a maioria das reações de hidratação principais nas misturas foram concluídas.

Alguns estudos observados na literatura, que baseiam o descrito anteriormente, como os de Shao et al. (2018), Li et al. (2019) e Pan et al. (2019), indicam que o OG pode atuar como um catalisador na hidratação do cimento, acelerando as reações iniciais devido ao aumento da área de superfície e à alta reatividade química do OG. A inserção de nanomateriais, incluindo OG, pode alterar a cinética de hidratação do cimento. OG pode influenciar na distribuição e na intensidade dos picos de hidratação, como observado nos resultados dos ensaios. Os autores ainda dissertam que a presença de OG pode influenciar na formação da microestrutura do cimento hidratado, possivelmente levando a uma distribuição mais uniforme dos produtos de hidratação. Isso pode resultar em uma redução na intensidade dos picos de calor, mas uma hidratação mais eficiente ao longo do tempo.

A figura 17, a seguir, mostra de que forma se deu o acúmulo de calor em função do tempo de ensaio.

Figura 17: Calorimetria - Calor acumulado x Tempo em amostras referência e amostras contendo OG.



Fonte: Autor, 2024.

É possível perceber que todas as amostras têm leituras iniciais apresentando valores baixos de calor acumulado, que aumentam gradualmente à medida que a hidratação do cimento

progredir ao longo do tempo. Entre as 12 e 24 horas de ensaio, observa-se uma ligeira diferença entre o acúmulo de calor das amostras, onde a amostra referência apresentou um aumento mais rápido em comparação com as amostras contendo OG. A amostra com 0,1% de OG apresenta uma taxa de acumulação de calor ligeiramente mais alta entre 12 e 24 horas, indicando uma aceleração da hidratação que provavelmente está ligada à adição de OG na mistura. Já a amostra com 0,05% de OG também apresentou uma tendência similar, mas com um efeito menos pronunciado do que a ocorre com 0,1%. Após um tempo aproximado entre 36 e 48 horas, todas as amostras iniciam um estágio de estabilização, indicando que a maioria das reações de hidratação principais foram concluídas. A amostra com 0,1% de OG atinge um valor de calor acumulado ligeiramente superior em comparação com as outras duas amostras, o que sugere uma hidratação mais completa.

Zhang, H., & Yu, J. (2017), em estudo reportou que a adição de OG pode melhorar a resistência, correlacionando isso a aceleração da hidratação observada nas curvas de calorimetria isotérmica. Gao, J., Li, W., & Zhou, Q. (2018), mostraram que adição de OG influencia a microestrutura e a resistência mecânica, fornecendo informações adicionais sobre a melhoria das propriedades físicas e a aceleração da hidratação das misturas.

4.4. ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO

4.4.1. Módulo de elasticidade

Para o ensaio de módulo de elasticidade realizado, segue a tabela 6 com os resultados anotados.

Tabela 6: Resultado do ensaio de módulo de elasticidade da amostra referência e da amostra contendo 0,1% de OG, aos 28 dias de cura.

CP	Módulo de Elasticidade (GPa)	Desvio Padrão	CV (%)
REF	18,46	0,67	3,61
0,1 % OG	20,59	1,35	6,54

Fonte: Autor, 2024.

A adição de 0,1% de OG aumentou o módulo de elasticidade da pasta de cimento de 18,46 GPa (REF) para 20,59 GPa, conforme pode-se conferir nos resultados. Esse aumento de aproximadamente 11,5% indica uma melhoria significativa na rigidez do material devido à

adição de OG. O desvio padrão para a amostra com 0,1% de OG é maior (1,35 GPa) em comparação com a referência (0,67 GPa), sugerindo uma maior variabilidade nos resultados das medições. Já o coeficiente de variação também é maior para a amostra com OG (6,54% contra 3,61%), indicando que a variabilidade relativa dos resultados é maior com a adição de OG. A tabela 7 mostra uma ANOVA para o experimento em questão.

Tabela 7: ANOVA para ensaio de módulo de elasticidade aos 28 dias de idade

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	5,925	1	5,925	6,08	0,69	7,71
Dentro dos grupos	3,895	4	0,974	-	-	-
Total	9.820	5	-	-	-	-

Fonte: Autor, 2024

Um valor F de 6.08 indica que há alguma variabilidade entre os grupos em relação às médias. O valor p de 0.069 sugere que a diferença entre as médias dos módulos de elasticidade não é estatisticamente significativa ao nível de significância de 5%. Apesar do valor p de 0.069 ser maior que o nível de significância de 0.05, ele ainda está próximo, indicando uma tendência de diferença entre os grupos que pode ser significativa com mais dados.

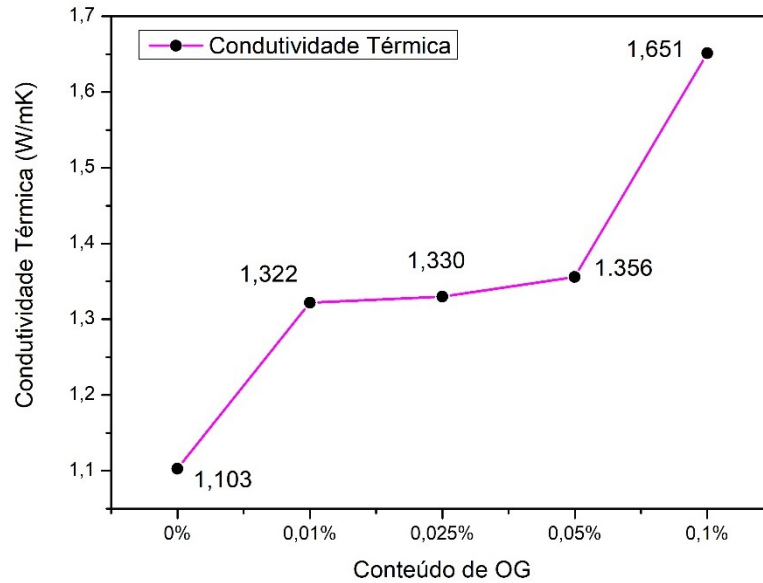
Estudos sugerem que a adição de OG pode melhorar as propriedades mecânicas, incluindo o módulo de elasticidade, mesmo que essa diferença não tenha sido estatisticamente significativa neste experimento com a quantidade de amostra utilizadas. Ainda assim, um estudo destacou que a incorporação de 0,05% de OG resultou em aumentos significativos nas propriedades mecânicas dos compósitos cimentícios. Especificamente, houve um aumento de até 33,9% no módulo de elasticidade, além de melhorias na resistência à compressão e à tração direta (American Institute of Physics, 2023).

4.4.2. Condutividade térmica

A figura 18 apresenta os resultados do ensaio de condutividade térmica de amostras contendo 0,01%, 0,025%, 0,05% e 0,1% de OG, assim como da amostra referência.

Na figura 18, é visível em observação que a condutividade térmica aumenta com a adição de OG. Mesmo que em pequenas quantidades de OG (0,01%) há um aumento de certa de 19% da condutividade térmica em comparação com a amostra referência. A maior concentração testada (0,1%) resulta no maior aumento de condutividade térmica, atingindo 1,651 W/m·K. o que é cerca de 49 % de aumento.

Figura 18: Resultados do ensaio de condutividade térmica de amostras contendo diferentes teores de OG em comparação com a amostra referência.



Fonte: Autor, 2024.

Observa-se um aumento inicial acentuado na condutividade térmica ao passar de 0% para 0,01% de OG. Entre 0,01% e 0,05%, observa-se que a condutividade térmica continua a aumentar, mas a taxa de aumento é relativamente menor. De 0,05% para 0,1%, o aumento é novamente acentuado uma vez que dobrou-se a quantidade de OG. Isso indica que maiores concentrações de OG têm um impacto significativo na condutividade térmica das pastas de cimento.

Estudos recentes demonstram que a adição de materiais à base de grafeno, como o OG, pode aumentar a condutividade térmica dos compostos cimentícios devido à alta condutividade térmica intrínseca do grafeno e de seus derivados. Recentemente, Zhou et al. (2023) demonstraram que a adição de OG pode melhorar a condutividade térmica dos compostos de cimento. Eles observaram que o OG atua como uma ponte térmica, facilitando a transferência de calor através da matriz de cimento. Wang et al. (2022) investigaram o impacto de diferentes quantidades de OG na condutividade térmica de compósitos cimentícios. Os autores encontraram que a condutividade térmica aumenta proporcionalmente à quantidade de OG adicionada até um certo ponto, após o qual o efeito começa a se estabilizar. Liu et al. (2021) compararam a eficácia de diferentes nanomateriais, incluindo OG, nanotubos de carbono e nano-sílica, na melhoria da condutividade térmica de materiais cimentícios. Eles concluíram que o OG apresenta uma das melhores performances devido à sua estrutura e propriedades únicas.

Vale ressaltar que a condutividade térmica de compósitos cimentícios é diretamente influenciada pela porosidade do material. No entanto, medições de absorção de água realizadas neste estudo indicaram que a porosidade variou muito pouco com a adição de óxido de grafeno (OG). Com isso, é possível concluir que o aumento na condutividade térmica observado pode estar ligado, principalmente à presença de OG, e não a uma diminuição da porosidade.

O aumento da condutividade térmica pode ser vantajoso para aplicações que requerem melhor dissipação de calor. No entanto, para aplicações de isolamento térmico, uma alta condutividade térmica pode não ser desejável.

A tabela 8 apresenta uma análise de variância (ANOVA) que foi realizada para avaliar o efeito da na condutividade térmica nas pastas de cimento com a adição de diferentes concentrações de OG. Os dados considerados incluem cinco amostras para cada concentração de OG: 0% (referência), 0,01%, 0,025%, 0,05% e 0,1%.

Tabela 8: Análise de variância dos dados de condutividade térmica

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,77	4	0,19	2873,17	0,000	2,87
Dentro dos grupos	0,001	20	0,000068	-	-	-
Total	0,77	24	-	-	-	-

Fonte: Autor, 2024

Os resultados da ANOVA indicam que há uma diferença estatisticamente significativa entre as médias dos grupos com diferentes concentrações de OG. O valor F muito alto e o valor P tendendo a 0 confirmam que a adição de OG tem um impacto significativo na condutividade térmica dos compósitos cimentícios.

Este resultado está alinhado com a literatura recente, que sugere que a incorporação de OG pode melhorar a condutividade térmica dos materiais cimentícios devido às propriedades únicas do grafeno, como sua alta condutividade térmica e sua capacidade de formar uma rede contínua que facilita a transferência de calor. Assim, a adição de OG pode ser considerada uma estratégia eficaz para melhorar as propriedades térmicas de compósitos cimentícios, contribuindo para o desenvolvimento de materiais de construção mais eficientes.

4.4.3. Absorção e Índices de vazios

A tabela de número 9 mostra os resultados do ensaio de Índice de vazios e absorção de água para amostras referência e amostras contendo 0,025%, 0,05% e 0,1% de OG.

Tabela 9: Ensaio de Absorção e Índice de Vazios em corpos de prova aos 28 dias de idade

CP's	REF	D. Pad	0,025% OG	D. Pad	0,05% OG	D. Pad	0,1% OG	D. Pad
Absorção	15,04	0,04	15,55	0,29	15,53	0,88	15,00	0,89
In de vazios	18,35	0,19	18,59	0,17	18,65	1,34	17,28	0,86
ρ sec	1,22	0,01	1,20	0,01	1,20	0,02	1,15	0,01
ρ sat	1,40	0,01	1,38	0,01	1,39	0,03	1,33	0,00
ρ real	1,49	0,02	1,47	0,01	1,48	0,05	1,39	0,00

Fonte: Autor, 2024.

A adição de OG não afeta significativamente a absorção de água, com pequenas variações observadas. A amostra com 0,1% OG tem uma absorção ligeiramente menor. Como pode-se observar, a amostra com 0,1% de OG mostra uma redução no índice de vazios, sugerindo uma menor porosidade e, potencialmente, uma microestrutura mais compacta.

Autores estudaram as propriedades de absorção e índices de vazio em materiais cimentícios nanoestruturados e reportaram na literatura. Pan, He, Qiu e Shi (2017) examinaram as propriedades mecânicas e a microestrutura de compósitos cimentícios com óxido de grafeno. Os resultados de seu estudo mostraram melhorias na resistência à flexão e compressão. Além disso, a análise microestrutural revelou uma distribuição mais uniforme dos produtos de hidratação e uma redução significativa no tamanho e na quantidade de poros, o que contribui para a redução da absorção de água e do índice de vazios. Zhao, Guo e Sun (2018) investigaram como o OG influencia essas propriedades e descobriram que sua incorporação não apenas aumenta a resistência à compressão, mas também reduz a absorção de água e o índice de vazios. Isso resulta em uma menor permeabilidade e maior resistência à deterioração dos materiais de construção.

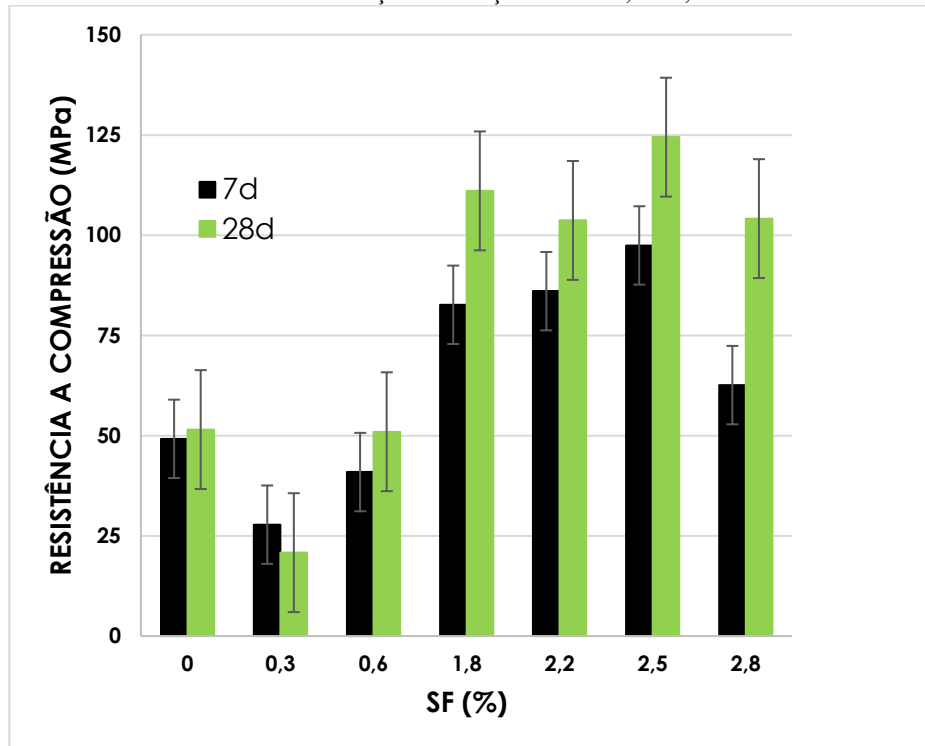
Esses resultados sugeriram que a adição de OG pode melhorar a compactação da pasta de cimento, especialmente na concentração de 0,1%, o que pode resultar em uma matriz mais densa e menos porosa. Isso pode ter implicações positivas para as propriedades mecânicas e durabilidade do material.

4.4.4. Resistência a compressão

4.4.4.1. FATOR 1 – Pastas de cimento com variação do teor de SF

A figura 19, a seguir, apresenta os resultados de resistência a compressão das pastas de cimento contendo variações de SF e a fixação do fator a/c e porcentagem de OG.

Figura 19: Testes principais - Resistência a compressão de amostras com diferentes porcentagens de surfactante e fixação de relação a/c em 0,4 e 0,1% de OG.



Fonte: Autor, 2024.

Conforme observa-se na figura 19 as resistências à compressão para as amostras aos 7 dias de cura apresentaram-se com valores de 49,20 MPa para a amostra referência. A amostra contendo 0,3% de SF apresentou valor de aproximadamente 27,79 MPa de resistência a compressão o que teve uma redução de aproximada de 44% se comparada com a amostra referência. Assim como a amostra contendo 0,6% SF que apresentou resistência de 40,91 MPa e uma redução de cerca de 16% em relação a mistura referência. Já as amostras contendo 1,8%, 2,2% e 2,5% de SF, apresentaram resistências de 82,64; 86,04 e 97,45 MPa, com ganhos de 67,9%, 74,8% e 98%, respectivamente, se comparados com a amostra referência. A amostra que continha 2,8% de SF apresentou resistência a compressão de 62,61 MPa, e, apesar da redução do valor de resistência se comparado a amostra de 2,5% de SF, houve um aumento próximo a 27,25%, em relação a amostra referência.

Aos 28 dias, observa-se na figura 19 que a amostra referência apresentou uma resistência a compressão de 43,33 MPa, o que representa um declínio de 11,9%, se comparado com a mesma amostra aos 7 dias de cura. A mistura que continha 0,3% de SF apresentou uma resistência de 20,80 MPa, o que representou uma diminuição de cerca de 25,15% em relação a mesma mistura a idade 7 dias, e um declínio de 51,9% em relação a amostra referência de

mesma idade. Já as amostras de 0,6%, 1,8% e 2,2% de SF, apresentaram valores de resistência a compressão de 50,9, 111 e 103,6 Mpa, com diferenças percentuais de 1,04%, 115,6% e 101,3%, respectivamente, comparados com a amostra referência. A resistência a compressão da amostra contendo 2,5% de SF teve um aumento de 141,6% comparada com a amostra referência de mesma idade. Já a amostra contendo 2,8% de SF, apesar de apresentar valores menores que a amostra de 2,5% de SF, também mostrou crescimento, tanto em relação a amostra referência quanto em relação a menor idade da mesma mistura. Uma porcentagem de 102,13% em relação a amostra referência aos 28 dias de idade e a porcentagem de 66,3% em comparação a própria amostra aos 7 dias de cura.

A análise dos dados revela que a inclusão de SF nas pastas de cimento, em conjunto com o OG, teve um impacto perceptível na resistência à compressão tanto aos 7 quanto aos 28 dias. A tendência geral é de que a resistência à compressão aumente com o aumento da quantidade do surfactante, atingindo um pico em 2,5% de SF.

Conforme visto nos resultados, pastas de cimento contendo entre 1,8% e 2,5% de SF apresentaram um aumento considerável na resistência à compressão, indicando que essas concentrações de SF podem ser consideradas eficazes na melhoria das propriedades mecânicas das pastas de cimento.

A literatura embasa este achado quando demonstra que o SF atua como um dispersante eficiente, melhorando a trabalhabilidade e permitindo uma distribuição mais uniforme das partículas no cimento, o que resulta em uma matriz mais densa e resistente (Lv et al., 2020). Vale lembrar que o surfactante por si, melhora a distribuição das partículas de cimento e conseqüentemente aumenta sua resistência mecânica. Por isso, testes com a fixação do teor de SF e variação de OG, se fizeram necessário para compreender se este fator está contribuindo de forma isolada com a resistência mecânica das amostras ou conjuntamente com o nanomaterial em estudo. Pastas contendo 0,3% e 0,6% de SF apresentaram um declínio na resistência à compressão em comparação com a amostra referência. Este resultado pode se relacionar a uma dosagem insuficiente de SF para alcançar uma dispersão eficiente exigidas pelas partículas no cimento e também pelas partículas de OG, resultando em uma microestrutura menos coesa e com maior chance de porosidade (Bentz & Garboczi, 2021). Pastas contendo 2,8% de SF embora tenha mostrado uma resistência à compressão elevada, não superou a amostra com 2,5% de SF. Isto pode ser assimilado a um limite ótimo para a adição de SF, além do qual os benefícios começam a diminuir devido à possível superfluidez da pasta, que pode levar a uma segregação das partículas (Collepari, 2023).

A adição de SF pode melhorar a dispersão das partículas de cimento, resultando em um aumento da resistência mecânica. Li et al. (2016). Alkhateb et al. (2013) em seus estudos mostraram que surfactantes melhoram significativamente a trabalhabilidade e a resistência das pastas de cimento quando usados em quantidades otimizadas. No entanto, o excesso de SF pode levar à criação de porosidade excessiva, o que pode explicar a redução de desempenho observada no teor de 2,8% de SF.

ANOVA foi realizada para as idades de 7 e 28 dias e as tabelas 10 e 11 apresentam os resultados.

Tabela 10: ANOVA para amostras com idade de 7 dias.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	15066,8	5	3013,36	87,45	0,00	2,77
Dentro dos grupos	620,18	18	34,45			
Total	15686,98	23				

Fonte: Autor 2024

Tabela 11: ANOVA para amostras com idade de 28 dias.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	38513,23	5	7702,64	108,534	0,00	2,77
Dentro dos grupos	1277,45	18	70,96			
Total	39790,69	23				

Fonte: Autor, 2024.

Observa-se que nas duas tabelas, tem-se um valor-P tendendo-se a 0,00, e com isso podemos concluir que há diferenças estatisticamente significativas entre as médias dos grupos tanto aos 7 como aos 28 dias de cura. Portanto a adição de diferentes quantidades do SF também afeta significativamente a resistência à compressão das pastas de cimento nas idades analisadas.

4.4.4.2. FATOR 2 – Pastas de cimento com variação de relação A/C

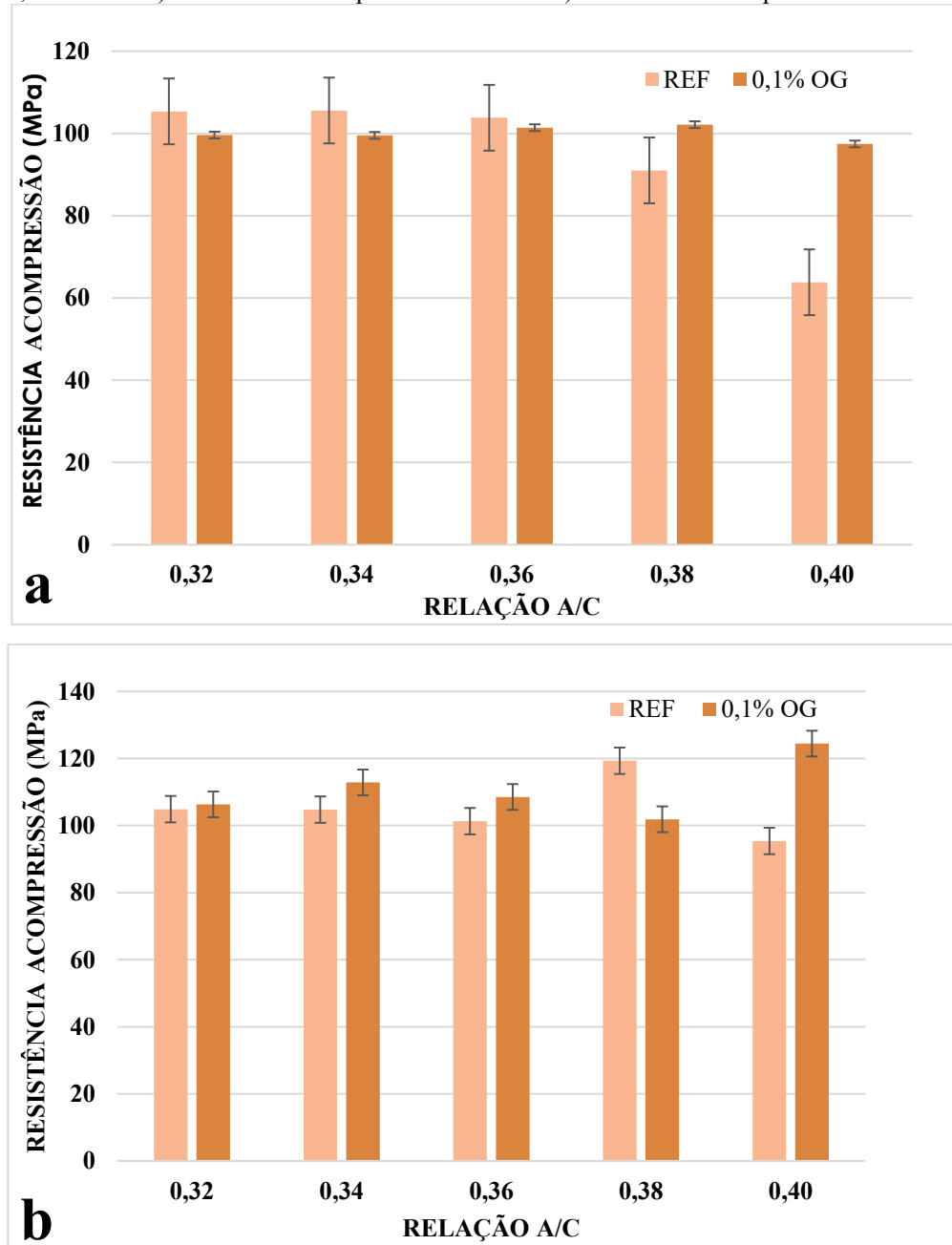
A análise das resistências à compressão das amostras de cimento com diferentes relações A/C revelou um comportamento interessante na presença de 0,1% de OG. Os dados mostrados na figura 20-a indicam que a resistência à compressão das amostras contendo OG se mantém relativamente constante, apesar das variações na relação A/C.

Na figura 20-a, pode-se observar que a resistência à compressão das amostras com OG varia de forma sutil entre aproximadamente 99,53 MPa e 102,14 MPa para as relações A/C de 0,32 a 0,38, mostrando uma variação muito pequena. A maior variação ocorre na relação A/C 0,40, onde a resistência diminui para 97,45 MPa, mas ainda está dentro de uma faixa relativamente estreita. Em contraste, as amostras de referência (sem OG) exibiram variações mais pronunciadas na resistência à compressão com diferentes relações A/C. Este comportamento mais estável das amostras contendo OG pode ser atribuído à capacidade do nanomaterial de melhorar a dispersão e a interação dentro da matriz de cimento, resultando em propriedades mecânicas mais uniformes. O OG promove uma dispersão uniforme das partículas de cimento, resultando em uma hidratação mais homogênea. Estudos recentes confirmam que o OG melhora a microestrutura do cimento, reduzindo defeitos e aumentando a densidade (Wang et al., 2020)

Aos 28 dias (figura 20-b) para a relação A/C de 0,32, as amostras com OG apresentaram uma resistência de 106,33 MPa, comparada a 104,90 MPa da amostra referência, uma diferença de aproximadamente 1,36%. Na relação A/C de 0,34, a resistência das amostras com OG foi de 112,87 MPa, contra 104,77 MPa da referência, representando um aumento de 7,73%. A relação A/C de 0,36 mostrou uma resistência de 108,55 MPa para as amostras com OG, em comparação com 101,32 MPa para a referência, uma diferença de 7,13%. Na relação A/C de 0,38, a resistência da amostra referência foi de 119,34 MPa, enquanto a amostra contendo OG foi de 101,89 MPa, uma diferença de 17,13%. Por fim, para a relação A/C de 0,40, a resistência das amostras com OG foi de 124,46 MPa, comparada a 95,41 MPa para a referência, mostrando uma diferença notável de 30,46%.

Em comparação com as amostras de idade de 7 dias, amostras com OG inicialmente apresentaram resistências inferiores às amostras de referência para as relações A/C de 0,32, 0,34 e 0,36. No entanto, aos 28 dias, essas mesmas amostras mostraram resistências superiores às de referência, indicando que o OG contribui para um aumento contínuo na resistência ao longo do tempo. Para a relação A/C de 0,38 e 0,40, a resistência era maior aos 7 dias e, aos 28, ela foi menor. Porém a relação as 0,40 já mostrava superioridade a amostra referência aos 7 dias e essa diferença se ampliou aos 28 dias.

Figura 20: Testes principais - Resistência a compressão x relação A/C. Fixação de porcentagens de SF em 2,5% e 0,1% de OG. a) Resistência a compressão aos 7 dias. b) Resistência a compressão aos 28 dias.



Fonte: Autor, 2024.

A melhoria contínua na resistência à compressão das amostras com OG, especialmente em relações A/C mais altas, pode ser atribuída às propriedades do SF e OG de contribuírem com a dispersão das partículas de cimento, com o aumento da retenção de água por OG e fornecimento de sítios nucleares adicionais para a formação de produtos de hidratação. Estudos recentes apoiam essas observações, como relatado por Wang et al. (2020) e Chen et al. (2017) que relataram que o OG melhora a retenção de água e SF melhora a dispersão das partículas de

cimento de OG, resultando em uma hidratação mais uniforme e uma matriz de cimento mais densa.

ANOVA foi realizada para identificar se há significância na mudança da relação A/C nas pastas de cimento, para 7 e 28 dias de cura, e os resultados estão apresentados nas tabelas 12 e 13.

Tabela 12: ANOVA - Variação de fator a/c aos 7 dias de cura

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	3995,377	9	443,93	12,03143	0,000	2,21
Dentro dos grupos	1106,928	30	36,89			
Total	5102,305	39				

Fonte: Autor, 2024

Tabela 13: ANOVA - Variação a/c aos 28 dias

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	40703,3	9	4522,58	65,050	0,000	2,21
Dentro dos grupos	2085,738	30	69,52			
Total	42789,03	39				

Fonte: Autor, 2024

Como observado nas tabelas 12 e 13, os valores-p tendem totalmente a 0 e por isso a variação a/c afeta de alguma forma os valores de resistência a compressão das pastas de cimento contendo OG e teor de SF fixos.

4.4.4.3. FATOR 3 – Pastas de cimento com Variação da porcentagem de OG

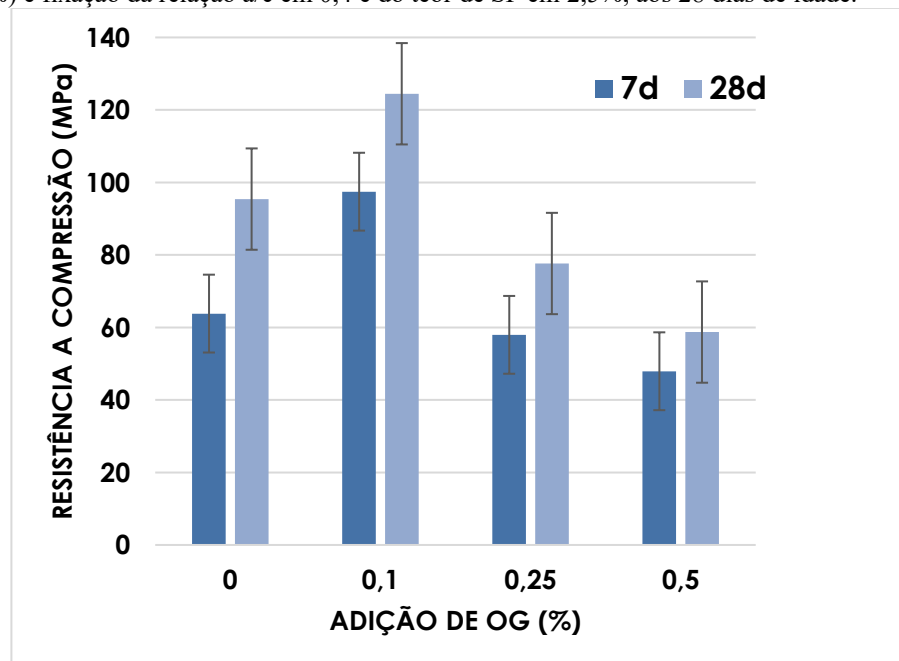
A figura 21 mostra uma visão abrangente sobre como diferentes concentrações de OG afetam a resistência à compressão de pastas de cimento ao longo de 7 e 28 dias de cura. A análise dos dados revela tendências que podem influenciar o desenvolvimento de materiais aditivados com nanomaterial.

Conforme pode-se observar na figura 21, aos 7 dias de cura, a concentração de 0,1% de OG mostra-se a mais eficaz, resultando em um aumento substancial da resistência à compressão em ambos os períodos de cura. Este aumento pode ser atribuído à capacidade do OG de melhorar a microestrutura da matriz de cimento, promovendo uma melhor distribuição das tensões internas e impedindo a propagação de microfissuras. A adição de 0,1% de OG resulta em um aumento de 52,7% na resistência à compressão em comparação com a amostra

de referência. Este aumento pode ser associado à formação de uma rede de nanomateriais que reforça a matriz de cimento, proporcionando uma resistência inicial significativa. Em concentrações contendo 0,25% e 0,5% de OG, é possível observar uma redução na resistência à compressão. Isto pode indicar que concentrações muito altas de OG não são ideais para melhorar a resistência inicial do material. Na adição de 0,5%, pode ter ocorrido uma possível aglomeração de partículas de OG e isso pode ter prejudicado a homogeneidade da matriz cimentícia impactando diretamente a resistência mecânica.

Ainda na figura 21, observa-se que aos 28 dias de idade de cura a resistência à compressão continua sendo maior do que a da amostra referência na concentração de 0,1% de OG, com uma diferença de 30,4% na resistência entre as duas amostras. Este resultado sugere que os efeitos benéficos do OG não são apenas imediatos, mas também perduram ao longo do tempo, possivelmente devido à melhoria contínua da microestrutura e da redução das fissuras internas. Concentrações de 0,25% e 0,5% de OG, apesar de aumentarem suas resistências aos 28 dias, mostram ainda resistência reduzidas se comparados a amostra referência, sugerindo que a otimização da concentração de OG é crucial para obter melhorias substanciais nas propriedades mecânicas do material.

Figura 21: Ensaio de resistência a compressão de amostras contendo teores de OG (0,1%, 0,25% e 0,5%) e fixação da relação a/c em 0,4 e do teor de SF em 2,5%, aos 28 dias de idade.



Fonte: Autor, 2024.

A adição de uma dosagem fixa de surfactante nas amostras pode ter contribuído para a trabalhabilidade e a distribuição homogênea dos componentes, permitindo uma melhor

dispersão do OG e partículas de cimento e, conseqüentemente, otimizando o efeito na resistência à compressão. No entanto, a eficácia do OG ainda depende fortemente da concentração utilizada.

Fazendo uma breve passagem por abordagens da literatura, temos que Liu et al. (2016) investigaram, em seu trabalho, a adição de diferentes porcentagens de OG em pastas de cimento e observaram que uma concentração de 0,05% de OG resultou em um aumento significativo na resistência à compressão aos 28 dias, atingindo cerca de 20% de melhoria em relação à amostra de referência. Ranjbar et al. (2015), mostraram que a adição de 0,03% a 0,06% de OG aumentou a resistência à compressão do cimento Portland comum em até 30% aos 28 dias. Porém, concentrações acima de 0,06% resultaram em uma diminuição na resistência devido à aglomeração do OG. Pan et al. (2018) estudaram a influência do OG em cimentos com diferentes aditivos e mostraram que a concentração de 0,1% de OG proporcionou o maior aumento na resistência à compressão, alinhando-se com os resultados do estudo atual. Chuah et al. (2014) exploraram a ligação entre OG e superplastificantes em pastas de cimento. Os autores reportaram que o superplastificante melhora a dispersão do OG, resultando em um aumento significativo na resistência à compressão. A presença de superplastificante nas amostras do estudo atual provavelmente contribuiu para a dispersão eficiente do OG, maximizando seu efeito positivo na resistência à compressão. Sanchez et al. (2016), estudaram os efeitos de superplastificantes em conjunto com nanomateriais e relataram que a combinação otimizada de superplastificante e OG pode melhorar substancialmente as propriedades mecânicas do cimento.

Os resultados do estudo atual, mostrando aumentos significativos na resistência à compressão com 0,1% de OG, e são consistentes com a literatura, destacando a importância de otimizar as proporções de superplastificante e OG para obter melhorias mecânicas.

Uma análise de variância (ANOVA) foi realizada para atestar a significância da adição de OG na matriz cimentícia aos 7 e aos 28 dias e a tabela 14 apresenta os resultados.

Tabela 14: ANOVA para amostras de resistência a compressão aos 7 dias de cura.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	5589,89	3	1863,30	43,29	0,000	3,49
Dentro dos grupos	516,45	12	43,04			
Total	6106,35	15				

Fonte: Autor, 2024.

É possível observar que o valor de F de 43,29 é muito maior do que o valor crítico de 3,49 e o valor-P tendendo a 0, podemos concluir que há diferenças estatisticamente significativas entre as médias dos grupos aos 7 dias de cura. Isso significa que a adição de diferentes quantidades de OG afeta significativamente a resistência à compressão das amostras nesta idade.

A tabela 15 apresenta ANOVA para as amostras testadas a idade de 28 dias de cura.

Tabela 15: ANOVA para amostras de resistência a compressão aos 28 dias de cura.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	3292,44	3	1097,48	22,01	0,00	3,49
Dentro dos grupos	598,28	12	49,85			
Total	3890,72	15				

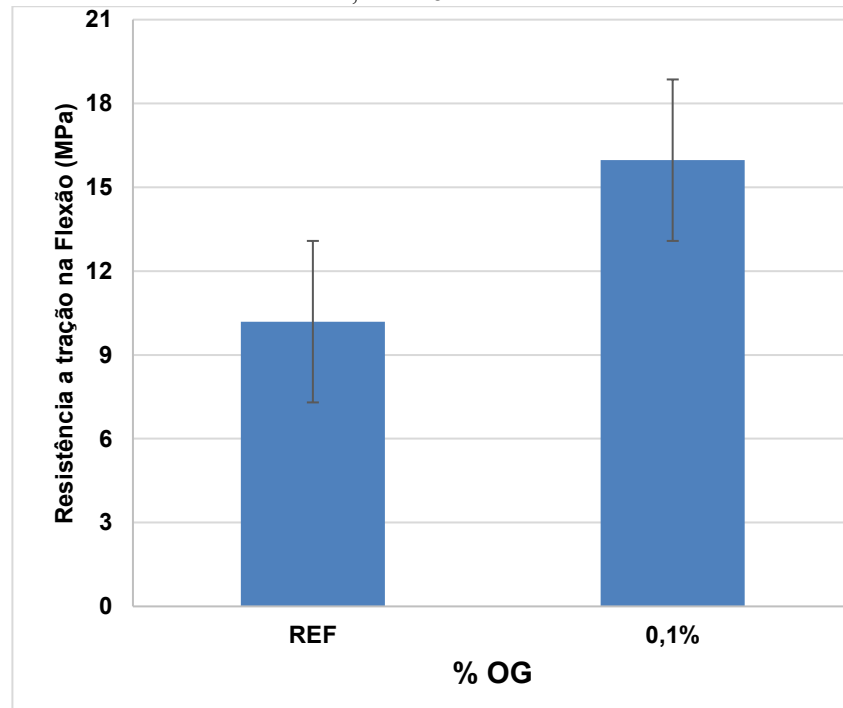
Fonte: Autor, 2024.

Com um valor de F de 22,01 que é muito maior do que o valor crítico de 3,49 e um valor-P de 0,00, podemos concluir que também há diferenças estatisticamente significativas entre as médias dos grupos aos 28 dias de cura. Portanto a adição de diferentes quantidades do nanomaterial também afeta significativamente a resistência à compressão das pastas de cimento aos 28 dias.

4.4.5. Resistência à tração na flexão

A figura 21 apresenta os resultados de resistência a tração na flexão da amostra referência e amostra contendo 0,1% de OG. As amostras com 0.1% de OG apresentaram uma resistência à tração na flexão significativamente maior do que as amostras de referência. A média da resistência à tração das amostras com OG foi aproximadamente 56.8% maior do que a das amostras de referência. A adição de OG pode ter ajudado no aumentando a resistência à tração na flexão, possivelmente devido às suas propriedades mecânicas superiores e à sua capacidade de melhorar a microestrutura da matriz de cimento. Além disso, a utilização de SF para melhor dispersar tanto as partículas de OG quanto as partículas do cimento também deve ser levado em consideração.

Figura 22: Ensaio de resistência a flexão em amostras contendo 0,1% de OG em comparação com amostra referência, com 28 dias de idade.



Fonte: Autor, 2024.

Estudos na literatura também corroboram esses resultados, mostrando que a incorporação de nanomateriais como o OG pode aumentar a resistência mecânica e durabilidade dos materiais cimentícios. Lv et al (2013) mostrou que a adição de 0,03% de OG em pastas de cimento resultou em aumentos de 56,5% na resistência à compressão e 77,6% na resistência à tração na flexão aos 28 dias. Os autores concluíram que a adição de OG, juntamente com um SF, pode controlar a forma de agregação dos cristais de hidratação do cimento, melhorando significativamente a microestrutura. Gong et al. (2015), investigaram os efeitos de reforço do OG em pastas de cimento Portland. A adição de 0.03% de OG resultou em um aumento de 60.7% na resistência à tração na flexão, devido à distribuição uniforme do nanoaditivo que ajuda a evitar a propagação de fissuras. No estudo de Lu et al (2019), o teor ótimo de adição foi 0,08%, com aumentos de 24,8% na resistência à compressão, 37,7% na resistência à tração direta e 80,6% na resistência à tração na flexão aos 28 dias.

Uma ANOVA foi realizada para atestar a significância dos valores de resistência a tração na flexão das amostras ensaiadas, e os resultados estão expostos na tabela 16.

Tabela 16: ANOVA - Ensaio de Resistência a tração na flexão

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	60,610817	1	60,610817	12,0434	0,0256	7,71
Dentro dos grupos	20,13067	4	5,032717	-	-	-
Total	80,741684	5	-	-	-	-

Fonte: Autor, 2024.

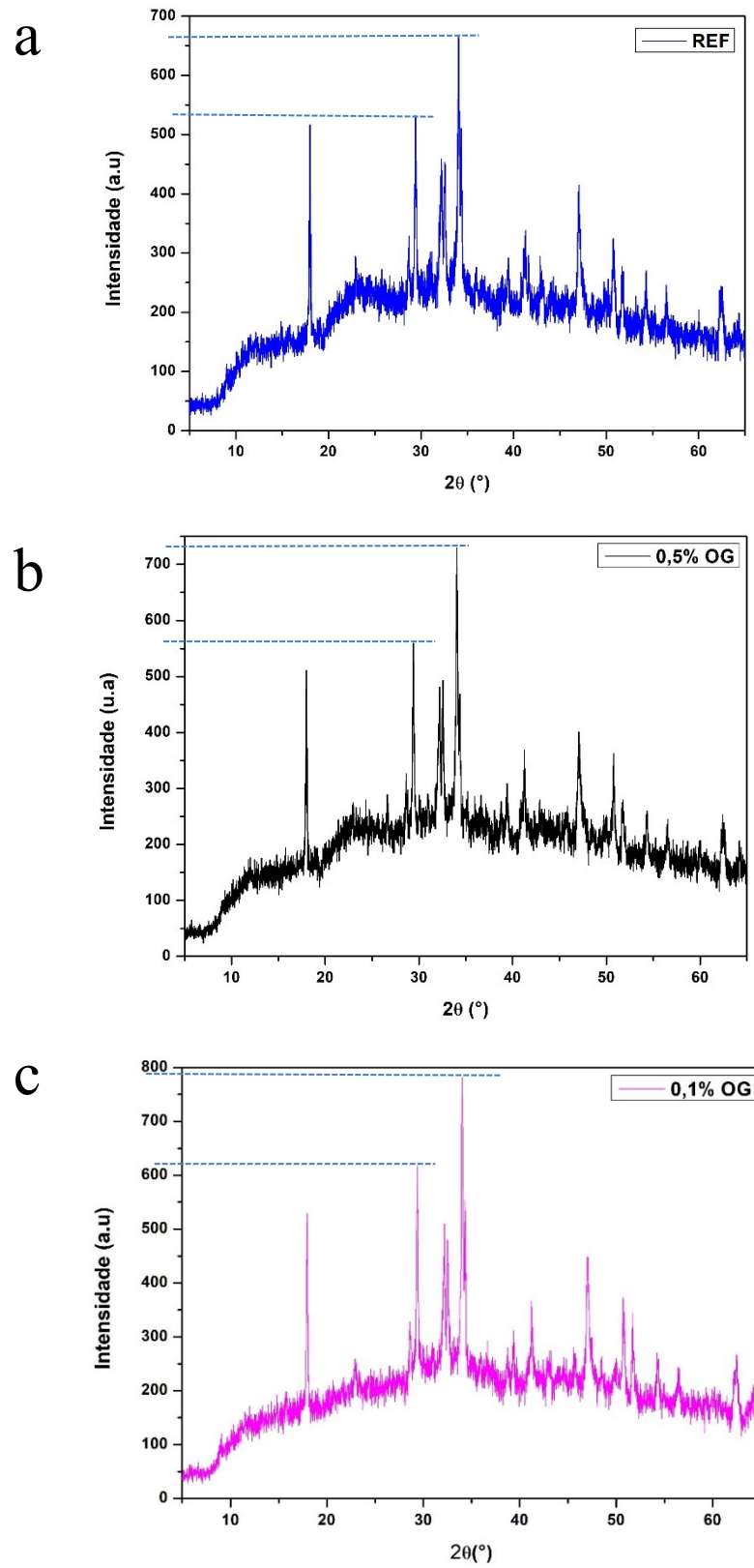
A análise ANOVA resultou em uma estatística F de 12.59 e um valor p de 0.0256, indicando que a diferença na resistência à tração na flexão entre as amostras de referência e as amostras com OG é estatisticamente significativa ($p < 0.05$). Comprovando assim a eficácia da adição de OG para a otimização da matriz cimentícia.

4.4.6. Difratometria de Raios X (DRX)

A figura 22, apresenta os padrões de difração das amostras referência e das amostras aditivadas com 0,05% e 0,1% de OG. Procedendo-se com a sobreposição de difratogramas e análise de intensidades e 2θ entre os padrões de difração, foi observado que a intensidade das amostras contendo 0,05% de OG e 0,1% de OG, em preto e rosa (Figura 22-b e c), apresentaram intensidades sucintamente maiores do que a da amostra referência, em azul (figura 22-a). Isso foi melhor observado nos picos mais intensos, indicando um possível aumento na cristalinidade ou na quantidade de fases cristalinas.

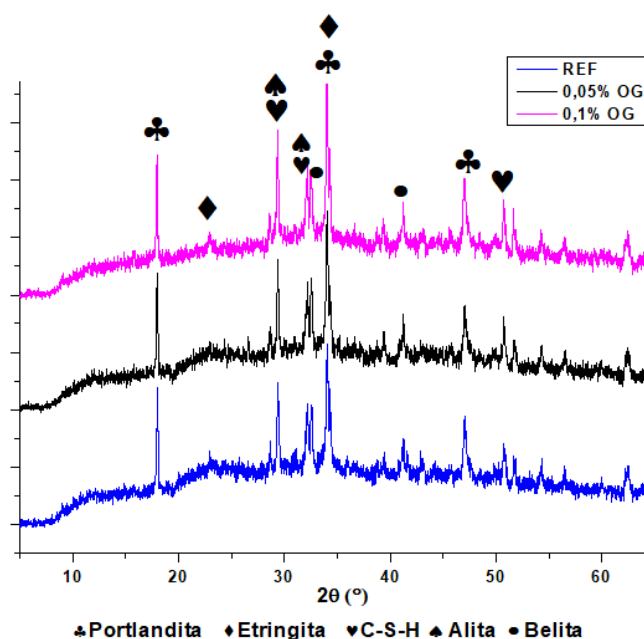
Os principais picos observados no difratograma de raios-X estão localizados em torno de $2\theta = 20^\circ$, 30° e 50° , que são comuns em materiais cimentícios e indicam a possível presença de fases como portlandita (Ca(OH)_2) e produtos de hidratação do cimento, como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (Gartner & Sui, 2018). A amostra com 0,1% de OG apresentou picos com intensidades mais visíveis, o que pode sugerir uma possível interação do OG na matriz cimentícia. Essa interação pode auxiliar na formação dos produtos de hidratação do cimento, potencialmente promovendo a formação de mais fases cristalinas (Gholampour & Ozbakkaloglu, 2020).. O pequeno destaque na intensidade de certos picos nas amostras com OG sugere uma formação de novas fases ou uma maior cristalização das fases existentes (Mohammed et al., 2019).

Figura 23: Difractogramas dos ensaios realizados nas amostras de REF., 0,05%OG e 0,1%OG. 22-a Padrões de DRX da amostra referência; b- Padrão DRX da amostra contendo 0,05% e; c- Padrão DRX da amostra contendo 0,1% de OG.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 24: DRX da amostra referência e amostras contendo 0,05 e 0,1% de OG.



Fonte: Autor, 2024.

A adição de OG, especialmente a 0,1%, parece ter um impacto mais visível na microestrutura do cimento, aumentando a cristalinidade dos produtos de hidratação. Essa alteração na cristalinidade pode melhorar as propriedades mecânicas do cimento, como resistência e durabilidade, embora testes adicionais sejam necessários para confirmar essas melhorias (Zhao *et al.*, 2020).

Na literatura, alguns autores analisaram o DRX de seus experimentos e reportaram os seus estudos. Wu-Jian *et al* (2017), em estudo, mostraram em sua análise de DRX que os compósitos de cimento com OG apresentaram uma estrutura mais densa e produtos de hidratação melhor cristalizados. Já Chen Z. *et al* (2020) mostraram que a adição de OG na mistura cimentícia resultou em uma microestrutura mais cristalina e densa. Os autores afirmaram, que a presença de OG foi associada à formação de produtos de hidratação mais organizados, o que melhora a resistência e durabilidade do cimento.

Em complementação a análise dos resultados do ensaio de DRX, é essencial combinar este com outras técnicas analíticas, Espectroscopia Infravermelho na Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta combinação é fundamental para entender melhor as interações entre o OG e os produtos de hidratação do cimento, conforme

destacado em várias publicações recentes sobre materiais cimentícios modificados com OG (Gholampour & Ozbakkaloglu, 2020; Lin & Du, 2020).

4.4.7. Espectroscopia Infravermelho na Transformada e Fourier (FTIR)

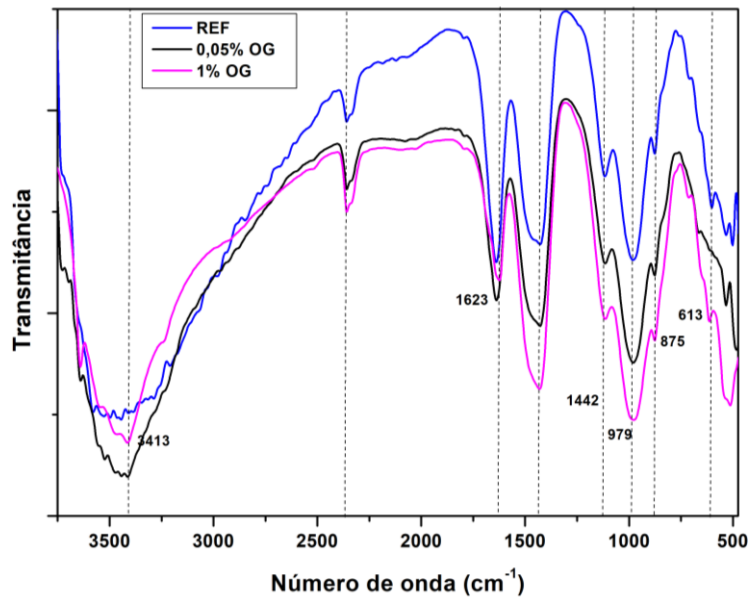
A seguir, a figura 24, apresenta os resultados obtidos no ensaios de FTIR para amostra referência, e amostrando contendo 0,05% de OG e 0,1% de OG, com idades de 28 dias.

As análises de FTIR revelam importantes características dos compósitos de cimento, especialmente na presença de OG. A amostra de referência exhibe as bandas típicas de uma pasta de cimento padrão, com intensidades dentro dos níveis esperados. A adição de 0,05% de OG resulta em uma leve mudança nas intensidades das bandas. Observa-se um aumento nas bandas de O-H (3413 cm^{-1}) e C=O (1623 cm^{-1}), sugerindo que o OG pode ter influenciado a retenção de água e a formação de carbonatos (Gholampour & Ozbakkaloglu, 2020). A amostra com 0,05% de OG apresentou mudanças mais pronunciadas nas bandas em 3413 cm^{-1} (O-H) e 1623 cm^{-1} (C=O). A amostra de 0,1% apresenta maiores intensidade relativamente, e a banda em 975 cm^{-1} (Si-O) também foi a mais intensa, indicando uma possível interação significativa entre o OG e os silicatos na matriz cimentícia (Zhao et al., 2020).

Bandas observadas em torno de 3413 cm^{-1} podem indicar a presença de grupos hidroxila (O-H), e podem ser relacionados possivelmente à água adsorvida e aos produtos de hidratação do cimento, como a portlandita (Ca(OH)_2) (Yu et al., 2019). Já as bandas em torno de 1623 cm^{-1} e 1442 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de estiramento C=O. Essas bandas sugerem a formação de carbonatos ou a presença de compostos orgânicos, potencialmente oriundos de aditivos superplastificantes (Chen et al., 2020). Uma banda em torno de 975 cm^{-1} pode estar associada a vibrações de estiramento Si-O, características dos silicatos na pasta de cimento, como o C-S-H (Zhang et al., 2018). Bandas em torno de 875 cm^{-1} e 613 cm^{-1} correspondem a vibrações de estiramento O-C-O, indicando a possível presença de carbonatos e possível detecção de OG, além de deformações angulares O-Si-O, que são associadas a silicatos (Mohammed et al., 2019).

Dessa forma, pode-se concluir que, maiores teores de OG adicionados a pasta de cimento, podem apresentar maiores efeitos sobre a composição da pasta, sugerindo evidências, através das bandas características dos elementos e picos expressivos nos seus respectivos comprimentos de onda.

Figura 25: FTIR comparativo entre amostra referência e amostras contendo 0,05% e 0,1% de OG



Fonte: Autor, 2024.

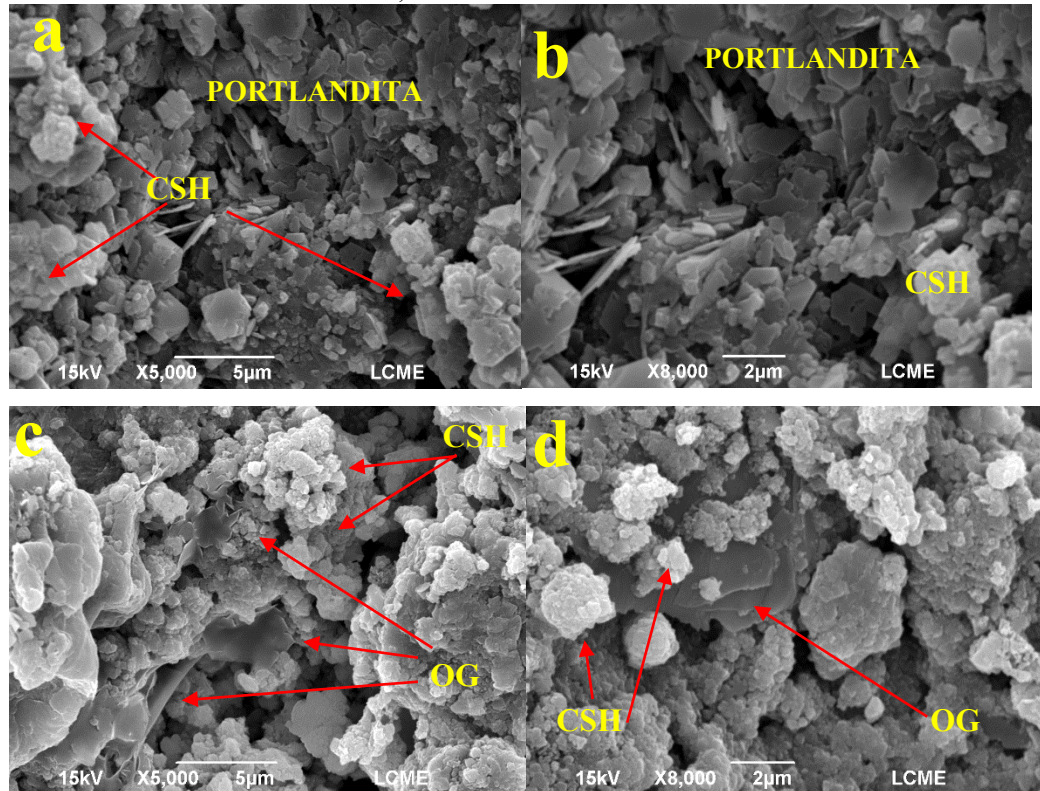
4.4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise de Microscopia eletrônica de varredura, a figura 25 apresenta imagens adquiridas da análise MEV, das amostras referência e contendo 0,1 % de OG aos 28 dias de idade. Para uma melhor caracterização das partículas e composição dos materiais das imagens MEV, é necessária uma técnica complementar de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS), porém o equipamento apresentou defeito no momento do ensaio.

As imagens a e b, da figura 25, sendo 'a' com magnificação de 5000x e 'b' com magnificação de 8000x, são imagens da amostra referência e revelam uma microestrutura com partículas irregulares e variadas em tamanho. Observa-se a presença de estruturas finas e alongadas que são indicativas de produtos de hidratação específicos da pasta de cimento. Partículas finas e irregulares são típicas de compostos de C-S-H, que é um dos principais produtos de hidratação do cimento Portland. Já as partículas maiores e mais definidas podem ser atribuídas à portlandita, que também é um produto comum da hidratação do cimento.

Observando as imagens 'c' e 'd', pertencentes a amostra contendo 0,1% de OG, com magnificações de 5000x e 8000x, respectivamente, é possível observar a presença de folhas de OG. É possível perceber a presença de partículas de C-S-H, mas com uma estrutura potencialmente mais densa e compacta se comparado as imagens 'a' e 'b'.

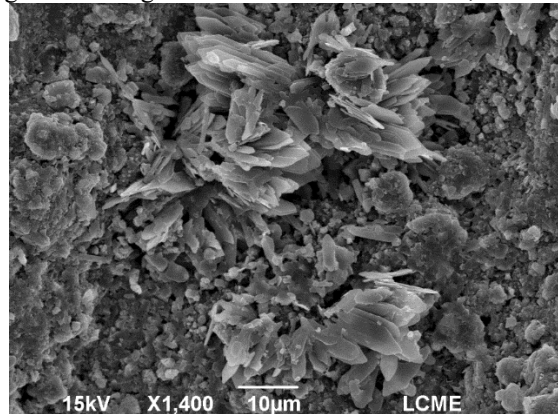
Figura 26: Microscopia Eletrônica de Varredura - a/b: amostra referência - c/d: Amostras contendo 0,1% de OG



Fonte: Autor, 2024.

Fazendo a varredura nas amostras referência e nas amostras contendo 0,1% de OG, foi possível observar uma sugestiva melhora nos produtos de hidratação entre uma amostra e outra. Além disso, foi observado na amostra contendo 0,1% de OG, produtos de hidratação acoplados às folhas do nanomaterial. Se compararmos as imagens 'a' e 'b' com as imagens 'c' e 'd', a adição de 0,1% de OG parece melhorar a distribuição de produtos de hidratação e compactação das partículas no plano das folhas do nanoaditivo. Isso pode resultar em uma microestrutura mais uniforme e possivelmente mais resistente.

Figura 27: Imagem MEV amostra contendo 0,1% de OG.



Fonte: Autor, 2024.

A Figura 26 mostra imagem MEV da amostra contendo 0,1% de OG, com idade de 28 dias, e são semelhantes as imagens MEV de Lv et al (2013). Os autores analisaram amostras contendo 0,03% de OG aos 28 dias de idade e assemelharam os produtos de hidratação vistos nas imagens MEV com “flores”. Os autores afirmaram que os produtos de hidratação, assim como nesta imagem, eram abundantes e distribuídos de forma uniforme na matriz. Os autores ainda afirmaram que a superfície do OG tem muitos grupos funcionais de oxigênio, e estes grupos funcionais ativos reagem preferencialmente com C_3S , C_2S e C_3A e formam os pontos de crescimento dos produtos de hidratação, conforme visto na figura 25 c e d, e na figura 26.

Conforme observado, a adição de 0,1% de OG à pasta de cimento pode ter contribuído para uma distribuição de partículas mais uniforme e uma compactação potencialmente melhorada. Ambas as amostras mostraram uma boa hidratação e uma matriz cimentícia densa, mas a presença do OG parece proporcionar melhor dispersão e compactação das partículas.

4.4.9. Termogravimetria (TG)

Para fins da averiguação do comportamento das amostras, sob o fator perda de massa, em função da variação da temperatura, amostras referência e contendo 0,1% de OG a idade de 28 dias, foram submetidos a ensaio de TG e a figura 27 apresenta os resultados da porcentagem de perda de massa em função da temperatura.

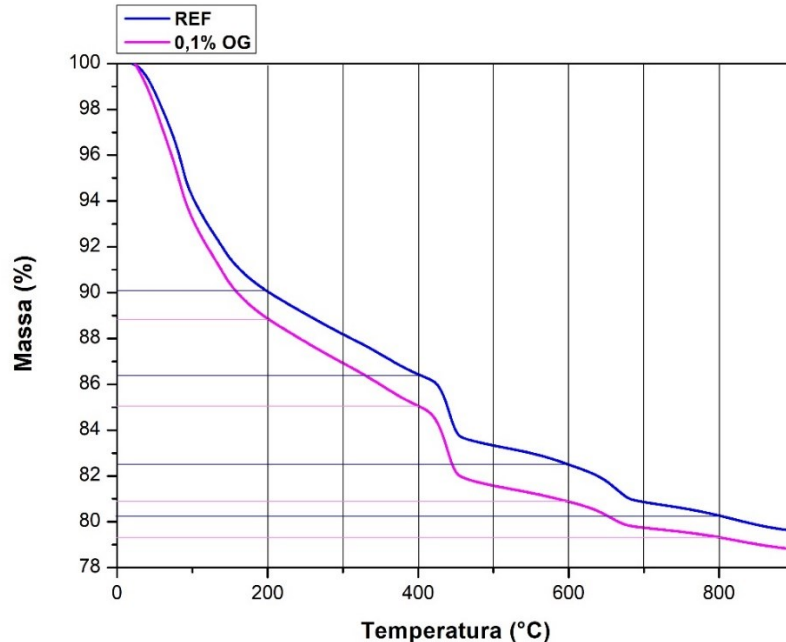
Para entendermos do que se trata cada faixa de temperatura, podemos consultar a literatura e detectar que a uma faixa de 100°C a 200°C a perda de massa é geralmente atribuída à evaporação da água livre e adsorvida (Yang et al., 2017). Entre 200°C a 400°C pode incluir a decomposição de compostos hidratados, como hidróxido de cálcio (portlandita) e outros produtos de hidratação do cimento (Rostami et al., 2020). De 400°C a 600°C ocorre a desidroxilação da portlandita, o que é uma importante característica no estudo de cimentos (Wang et al., 2019). Entre 600°C a 900°C a perda de massa está associada à decomposição de carbonatos e à desidratação residual de compostos de hidratação (Zhang et al., 2021).

Conforme observa-se, a amostra de 0,1% apresenta uma maior perda de massa em comparação com a referência até a faixa de 400°C. Essa perda foi de 14,95% na amostra de 0,1% de OG e de 13,57% na amostra referência. Na faixa entre 400 e 500°C, a perda de massa é relativamente igual, com perda de 3,1% na amostra referência contra 3,4% na amostra contendo 0,1% de OG. Na faixa entre 600 e 700°C, a perda para a amostra referência foi ligeiramente maior, com um valor de 1,63% contra uma perda de 1,13% da amostra contendo

0,1% de OG. A amostra contendo 0,1% de OG apresentou perda de massa total de 21,2%, enquanto na amostra referência essa perda foi de 20,3%. De acordo com Li e Zhang (2018), o CSH, que é o principal responsável pela resistência da matriz cimentícia, começa a perder massa de forma gradual à medida que a temperatura aumenta, geralmente entre 100 °C e 400 °C. A perda de massa nesta faixa de temperatura ocorre devido à liberação da água estrutural e adsorvida. Quanto maior o teor de CSH na matriz, maior será a quantidade de água liberada, resultando em uma perda de massa mais pronunciada nessa faixa, conforme descrito por Wang et al. (2019).

A perda de massa entre as amostras analisadas é mais evidente entre 400°C e 500°C. Liu *et al.* (2020) afirma que para o CH (hidróxido de cálcio), a decomposição ocorre de maneira mais definida entre 400 °C e 500 °C. A decomposição do CH é marcada por um pico acentuado de perda de massa, associado à desidratação da portlandita. Materiais que contêm uma maior quantidade de CH apresentam uma perda de massa mais significativa nessa faixa de temperatura, conforme descrito por Kim et al. (2018).

Figura 28: TG para amostra referência e amostra contendo 0,1% de OG aos 28 dias de idade.



Fonte: Autor, 2024.

A aceleração da hidratação do cimento com a presença de OG foi estudada por autores, e os resultados obtidos por meio da análise TG fornecem evidências substanciais dessa correlação. A TG é uma técnica eficaz para investigar a perda de massa associada à desidratação

e à decomposição dos produtos hidratados, oferecendo *insights* sobre a eficiência do processo de hidratação.

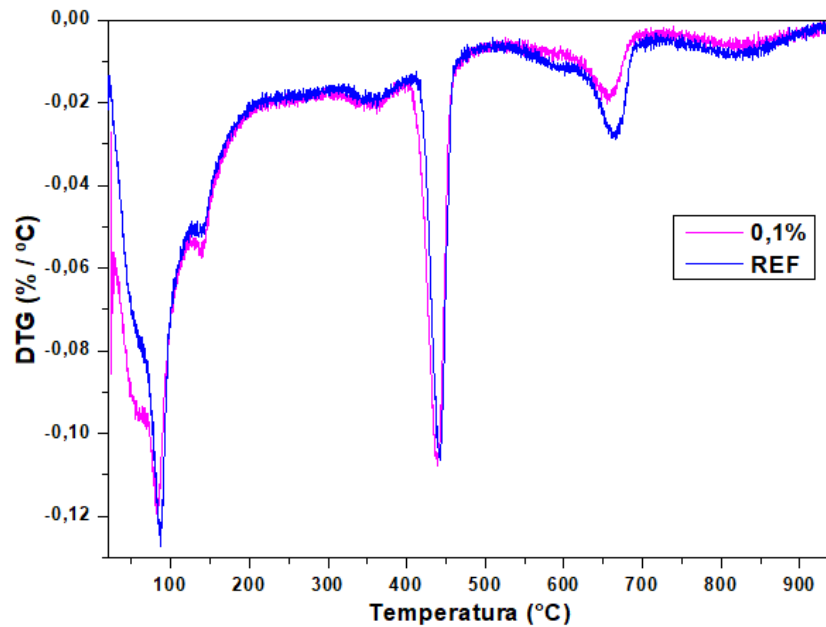
Wang et al. (2019) observaram que a adição de OG não apenas melhorou as propriedades mecânicas da argamassa de cimento, mas também acelerou a hidratação. Os autores relataram que a TG mostrou uma perda de massa significativa em temperaturas correspondentes à desidratação dos produtos de hidratação, o que sugere uma formação mais rápida e eficiente de gel de silicato de cálcio (C-S-H) e outros produtos hidratados. Essa maior taxa de perda de massa indica que o OG atua como um nucleador, facilitando as reações de hidratação do cimento. Além disso, Reddy e Ravi Prasad (2023) destacaram que a presença de OG em compósitos cimentícios resulta em uma maior quantidade de produtos hidratados, conforme evidenciado pela análise TG. Os autores notaram que a perda de massa foi maior nas amostras com OG, correlacionando essa observação com uma hidratação mais eficiente, que se reflete em um aumento na resistência mecânica dos materiais analisados. Por fim, Liu et al. (2020) investigaram a hidratação de sistemas cimentícios modificados com OG, destacando que os resultados da TG mostraram uma perda de massa significativamente maior nas amostras contendo OG. Os autores associaram essa maior perda de massa a uma hidratação mais eficiente, que resulta em uma formação mais intensa de produtos hidratados, corroborando a ideia de que o OG pode acelerar o processo de hidratação do cimento.

A figura 28 mostra as curvas de Termogravimetria Derivada (DTG) para as mesmas amostras em análise. As curvas DTG representam a taxa de variação da perda de massa (%/°C) em função da temperatura (°C).

É possível observar que nas faixas de temperatura entre 50-200°C ambas as curvas mostram uma perda de massa inicial nesta faixa, correspondente à evaporação da água livre e da água fisicamente adsorvida. A curva da amostra com 0,1% de OG (linha rosa) parece apresentar uma ligeira redução na perda de massa comparada com a referência (linha azul). A faixa entre 200 e 400°C é associada à desidratação do gel de C-S-H. As duas amostras mostram uma perda de massa, com comportamentos similares, indicando que a presença de 0,1% de OG não altera significativamente a desidratação do C-S-H. Já na faixa entre 400 e 500° C a perda de massa está relacionada à decomposição da portlandita (Ca(OH)_2). A amostra com OG parece apresentar uma sucinta diferença na taxa de decomposição da portlandita em comparação com a referência, indicando que o OG pode ter alguma influência nas amostras analisadas. E finalmente, na faixa entre 500 e 700° C é a associada a decomposição do carbonato de cálcio

(CaCo₃). E observa-se que a curva referência tem perda de massa significativamente maior que a curva da amostra contendo OG.

Figura 29: DTG x Temperatura. Amostras referência e contendo 0,1% de OG aos 28 dias de idade.



Fonte: Autor, 2024.

Adição de OG pode alterar a microestrutura da matriz cimentícia, influenciando a temperatura de decomposição e a perda de massa nas amostras analisadas. Wang et al. (2016) observaram que o OG influencia positivamente as propriedades e a microestrutura das pastas de cimento, aumentando a estabilidade térmica e a resistência mecânica.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo apresentou uma investigação detalhada sobre a incorporação de OG em pastas de cimento Portland, com foco nas mudanças nas propriedades mecânicas, térmicas e microestruturais. Utilizando uma variedade de técnicas analíticas, foi possível observar os efeitos benéficos da adição de OG nas pastas de cimento. Pastas de cimento testadas contendo diferentes teores de OG, além da variação da relação A/C e teor de SF, foram preparadas e em idades de cura de 7 e 28. Os resultados obtidos mostraram que a adição de OG, especialmente em concentrações de até 0,1%, pode alterar as propriedades das pastas de cimento juntamente com 2,5% de teor de SF e uma relação a/c de 0,4.

A utilização de SF à base de PC mostrou-se particularmente eficaz na estabilização e dispersão do OG, além de uma já conhecida otimização da distribuição e assentamento das partículas do cimento na matriz, minimizando a aglomeração e maximizando os benefícios nas propriedades das pastas.

Análises como DRX, FTIR e MET, trouxeram o ateste das características esperadas do nanomaterial. O ensaio de DRX identificou fases do nanomaterial, além da análise do FTIR que confirmou a composição através do número de onda característico dos componentes esperados. Imagens MET comprovaram a magnitude e características como o formato do nanomaterial, diferentes áreas com diferentes densidades, possível sobreposição de camadas. Ensaios no Uv-Vis detectaram e confirmaram adesão de grupos oxigenados assim como a boa dispersão do material em altos teores de SF.

No estado fresco o ensaio de reometria revelou o comportamento das pastas no que diz respeito a fluidez e a viscosidade. O modelo matemático de Herschel-Bulkley classificou o fluido como dilatante através do índice de comportamento, com maior alteração no limite de escoamento em amostras aditivadas com OG e sem diferença significativa na consistência comparando-se com amostras referência. A calorimetria revelou que as reações de liberação e fluxo de calor tiveram comportamento mais intenso na amostra contendo 0,1% de OG no estágio inicial das reações de hidratação. No segundo pico observou-se uma diminuição da taxa de calor na amostra contendo 0,1% de OG e um pequeno descolamento a direita, o que está ligado a um pequeno atraso no tempo das reações que ocorrem em torno de 24 horas.

No estado endurecido, DRX, FTIR e MEV corroboraram com a hipótese de que o OG pode atuar como um aditivo nanoestruturado que pode estar alterando o comportamento da matriz cimentícia, e ocasionalmente modificando as propriedades das pastas de cimento. Alterações como o sucinto aumento na intensidade dos difratômetros, maiores picos de

intensidade nos diferentes estágios de número de onda do FTIR e maior observância nos produtos de hidratação em MEV, podem estar ligados a adição de nanomaterial e ao fortalecimento da matriz percebidos nos ensaios posteriormente realizados. Ensaios de módulo de elasticidade, condutividade térmica, absorção e índice de vazios foram realizados. A melhoria na rigidez e na condutividade térmica de amostras contendo OG foi pronunciado, ainda que o ensaio de índice de vazios e absorção de água não tiveram diferenças significativas para esta análise. Os ensaios de resistência a compressão mostraram um ganho expressivo nas amostras contendo OG podendo fazer analogias tanto a adição de SF quanto a OG que, mesmo a um teor fixo de SF e relação *a/c*, mostrou que pode contribuir no fortalecimento da matriz. Nos ensaios de TG, amostras contendo OG apresentaram maior perda de massa total, e na maioria das faixas de temperatura analisadas. Além de os ensaios de FTIR apresentarem picos mais pronunciados nas amostras que continham OG, o que pode também estar atribuído a mais produtos de hidratação nessas amostras e assim colaborando para uma maior resistência mecânica.

Em suma, a incorporação de OG em pastas de cimento Portland, juntamente com SF mostrou-se uma estratégia promissora para a otimização de materiais cimentícios, oferecendo melhorias substanciais em termos de resistência mecânica e alterações percebidas nas demais propriedades. A aplicação em larga escala desta tecnologia pode contribuir para o desenvolvimento de materiais de construção mais sustentáveis e de alto desempenho.

6 FUTUROS TRABALHOS

Futuras pesquisas podem explorar ainda mais as diferentes dosagens de OG e a combinação com outros surfactantes para potencializar os efeitos benéficos. Pesquisas na análise do comportamento reológico, micro estrutural e mecânico das pastas de cimento contendo OG, estudando que efeitos surfactantes de diferentes composições e diferentes arranjos podem causar nas propriedades da pasta de cimento, uma vez que este tem influência direta na boa dispersão de OG na matriz cimentícia. Além disso, pode-se pesquisar o efeito da adição de OG em argamassas e concretos, seguindo o mesmo delineamento da presente pesquisa otimizando a utilização dos teores de surfactante.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABO-EL-ENEIN, S. A. et al. Gamma radiation shielding, fire resistance and physicochemical characteristics of Portland cement pastes modified with synthesized Fe₂O₃ and ZnO nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 173, p. 687–706, 10 jun. 2018.

ALAM, S. N.; SHARMA, N.; KUMAR, L. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*. **Graphene**, v. 06, n. 01, p. 1–18, 2017.

American Institute of Physics. (2023). **Effect of graphene oxide on the long-term modulus**. AIP Conference Proceedings, 2711(1), 060012. Disponível em: AIP (American Institute of Physics). Acessado em 02/07/2024.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASMT: C1679: Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry. **ASTM**, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM E1876: Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration; **ASTM**, 2012.

AN, J. et al. Feasibility of using graphene oxide nanoflake (GONF) as additive of cement composite. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 8, n. 3, 12 mar. 2018.

ANWAR, A.; LIU, X.; ZHANG, L. **Nano-cementitious composites modified with Graphene Oxide – a review**. **Thin-Walled Structures** Elsevier Ltd, , 1 fev. 2023.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2009). NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro: ABNT.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 13279: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos. Determinação da resistência a tração na flexão e á compressão. **ABNT**, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 7215: Cimento Portland — Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. **ABNT**, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 8522: Concreto - determinação dos módulos estáticos de elasticidade e de deformação e da curva tensão-deformação. **ABNT**, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NOVAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. **ABNT**, 2019.

BABAK, F. et al. Preparation and mechanical properties of graphene oxide: Cement nanocomposites. **The Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

BAGHERI, Ali; NEGAHBAN, Ehsan; ASAD, Ali; ABBASI, Haider Ali; RAZA, Syed Muhammad. Graphene oxide-incorporated cementitious composites: a thorough investigation. **Materials Advances**, Issue 24, 2022.

BELLUCCI, F.; VASQUEZ, H.; CONTI, J. **Panorama Tecnológico Grafeno Contexto Brasileiro e sua Demanda por Financiamento Brazil Overview and its Demand for Financing**. Rio de Janeiro, 2021.: [s.n.].

BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. **Philos. Trans. R. Soc**, p. 249–259, 1859.
BUYUKOZTURK, Oral; TASDEMIR, Mehmet Ali. *Non-Destructive Testing of Materials and Structures*. Dordrecht: **Springer**, 2012. ISBN 978-9400716496.

CAI, Y. et al. The effects of nanoSiO₂ on the properties of fresh and hardened cement-based materials through its dispersion with silica fume. **Construction and Building Materials**, v. 148, p. 770–780, 1 set. 2017.

Chen Z., Mo L., Song C., Zhang Y., "Impact assessment of graphene oxide, sea sand and water on cement mortar characteristics," **Innovative Infrastructure Solutions**, 2020.

CHINTALAPUDI, K.; PANNEM, R. M. R. **Strength properties of graphene oxide cement composites**. Materials Today: Proceedings. **Anais...Elsevier Ltd**, 2019a.

CHINTALAPUDI, K.; PANNEM, R. M. R. **Strength properties of graphene oxide cement composites**. Materials Today: Proceedings. **Anais...Elsevier Ltd**, 2019b.

CHU, H. et al. Effect of graphene oxide on mechanical properties and durability of ultra-high-performance concrete prepared from recycled sand. **Nanomaterials**, v. 10, n. 9, p. 1–17, 1 set. 2020.

CHUAH, S. et al. Investigation on dispersion of graphene oxide in cement composite using different surfactant treatments. **Construction and Building Materials**, v. 161, p. 519–527, 10 fev. 2018.

CHUAH, S. et al. **Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide**. **Construction and Building Materials**Elsevier Ltd, , 30 dez. 2014.

CRUCHO, J. et al. **A review of nanomaterials' effect on mechanical performance and aging of asphalt mixtures**. **Applied Sciences (Switzerland)**MDPI AG, , 1 set. 2019.

Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). **Elements of X-ray Diffraction** (3^a ed.). Prentice Hall.

DELA VEGA, MA. S.; VASQUEZ, M. Plasma-functionalized exfoliated multilayered graphene as cement reinforcement. **Composites Part B: Engineering**, v. 160, dez. 2018.

DIKIN, D. A. et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. **Nature**, v. 448, n. 7152, p. 457–460, 26 jul. 2007.

Djenaoucine, L.; Picazo, Á.; de la Rubia, M.Á.; Moragues, A.; Gálvez, J.C. Influence of Graphene Oxide on Mechanical Properties and Durability of Cement Mortar. *Materials* 2024, 17, 1445. <https://doi.org/10.3390/ma17061445>

DOMINGUES, S. HUMBERTO. **FILMES FINOS, TRANSPARENTES E CONDUTORES BASEADOS EM GRAFENO.** [s.l: s.n.].

Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240.

DU, M. et al. **Carbon nanomaterials enhanced cement-based composites: Advances and challenges.** *Nanotechnology Reviews* De Gruyter, , 1 jan. 2020a.

DU, Y. et al. Influence of hybrid graphene oxide/carbon nanotubes on the mechanical properties and microstructure of magnesium potassium phosphate cement paste. *Construction and Building Materials*, v. 260, 10 nov. 2020b.

FERNANDES, P. A. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AÇÃO ANTIMICROBIANA DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA.** [s.l: s.n.].

Fernández, R., et al. (2011). Thermal Decomposition of Ettringite and Calcium Sulfoaluminate Phases. *Cement and Concrete Research*, 41(8), 833-840.

Gao, J., Li, W., & Zhou, Q. (2018). Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement. *Journal of Cleaner Production*, 198, 1089-1097.

GAO, Y. et al. Influence of ultrasonication on the dispersion and enhancing effect of graphene oxide–carbon nanotube hybrid nanoreinforcement in cementitious composite. *Composites Part B: Engineering*, v. 164, 2019.

Gartner, E., & Sui, T. (2018). Alternative cement clinkers. *Cement and Concrete Research*, 114, 27-39. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2017.02.002.

Gholampour, A., & Ozbakkaloglu, T. (2020). Performance of sustainable concretes containing very high volume of class-F fly ash and ground granulated blast furnace slag. **Construction and Building Materials**, 257, 119579. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.119579.

GLADWIN ALEX, A.; KEDIR, A.; GEBREHIWET TEWELE, T. **Review on effects of graphene oxide on mechanical and microstructure of cement-based materials. Construction and Building Materials** Elsevier Ltd, , 19 dez. 2022.

Gómez-Navarro, C., Meyer, J. C., Sundaram, R. S., Chuvilin, A., Kurasch, S., Burghard, M., ... & Kaiser, U. (2008). **Atomic structure of reduced graphene oxide**. *Nano letters*, 10(4), 1144-1148.

GUERRERO-CONTRERAS, J.; CABALLERO-BRIONES, F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 153, p. 209–220, 1 mar. 2015.

HAN, B. et al. Enhancing mechanisms of multi-layer graphenes to cementitious composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 101, p. 143–150, out. 2017.

HAN, B. et al. Review of Nanocarbon-Engineered Multifunctional Cementitious Composites. **Composites Part A Applied Science and Manufacturing**, p. 69–81, 1 maio 2015.

HO, V. D. et al. Electrochemically produced graphene with ultra large particles enhances mechanical properties of Portland cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 234, 20 fev. 2020.

Hongyan Ma e Feng Xing, "Dynamic Mechanical Properties and Microstructure of Graphene Oxide Nanosheets Reinforced Cement Composites," **Nanomaterials**, vol. 7, no. 12, p. 407, 2017.

Hongyan Ma, Feng Xing, "Study of Dispersion, Hydration, and Microstructure of Graphene Nanoplates-Modified Sulfoaluminate Cement Paste," **Nanomaterials**, vol. 12, no. 15, p. 2708, 2022.

Hou, P., et al. (2017). Effects of Graphene Oxide on the Mechanical Properties and Microstructure of Cement Pastes. **Construction and Building Materials**, 143, 423-430.

Houxuan Li, Ge Zhao, e Hong Zhang (2023). "Recent Progress of Cement-Based Materials Modified by Graphene and Its Derivatives." **Materials** 16(10), 3783. DOI: 10.3390/ma16103783.

Houxuan Li, Ge Zhao, e Hong Zhang. "Recent Progress of Cement-Based Materials Modified by Graphene and Its Derivatives." **Materials** 16.10 (2023): 3783. DOI: 10.3390/ma16103783 (MDPI).

HUMMERS, W. S. JR.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 80, 1958.

JANJAROEN, T. et al. The Mechanical and Thermal Properties of Cement CAST Mortar/Graphene Oxide Composites Materials. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 16, n. 1, 1 dez. 2022.

JEREW, B. **Graphene Oxide Offers New Hope for Water Decontamination**. Disponível em: <<https://www.greenoptimistic.com/graphene-oxide-offers-new-hope-for-water-decontamination-20130109/>>. Acesso em: 20 mar. 2023.

Kacem, K., Casanova-Chafer, J., Ameer, S., Nsib, M. F., & Llobet, E. (2023). "Gas sensing properties of graphene oxide loaded with SrTiO₃ nanoparticles." **Journal of Alloys and Compounds**, 941, 169011.

KANG, D. et al. Experimental study on mechanical strength of GO-cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 131, p. 303–308, jan. 2017.

KIM, G. et al. Carbon nanotube (CNT) incorporated cementitious composites for functional construction materials: The state of the art. **Composite Structures**, v. 227, 1 jul. 2019.

Kremieniewski, M. (2020). Influence of Graphene Oxide on Rheological Parameters of Cement Slurries. **Energies**, 13(20), 5441. DOI: 10.3390/en13205441.

KRISHNAMOORTHY, K. et al. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38–49, mar. 2013.

ŁAŻNIEWSKA-PIEKARCZYK, B. **Influence of temperature on the properties of non-air-entrained and air-entrained cement mortars modified with different plasticisers and superplasticisers types**. MATEC Web of Conferences. **Anais...EDP Sciences**, 15 jun. 2018.

LI, G.; ZHANG, L. W. Microstructure and phase transformation of graphene-cement composites under high temperature. **Composites Part B: Engineering**, v. 166, 1 nov. 2018.

LI, Q. et al. Effects of polycarboxylate superplasticizer-modified graphene oxide on hydration characteristics and mechanical behavior of cement. **Construction and Building Materials**, v. 272, 22 fev. 2021.

Li, X., Gao, X., & Huang, Q. (2019). Influence of graphene oxide on the rheological properties of cement pastes. **Construction and Building Materials**, 213, 226-235.

LIN, C.; WEI, W.; HU, Y. H. Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 89, p. 128–133, 1 fev. 2016.

Lin, Y., & Du, H. (2020). Graphene reinforced cement composites: a review. **Construction and Building Materials**, 265, 120312.

LIU, C. et al. **Research progress on individual effect of graphene oxide in cement-based materials and its synergistic effect with other nanomaterials**. **Nanotechnology Reviews** De Gruyter Open Ltd, , 1 jan. 2021a.

LIU, C. et al. **Research progress on individual effect of graphene oxide in cement-based materials and its synergistic effect with other nanomaterials**. **Nanotechnology Reviews** De Gruyter Open Ltd, , 1 jan. 2021b.

LIU, C. et al. The effect of graphene oxide on the mechanical properties, impermeability and corrosion resistance of cement mortar containing mineral admixtures. **Construction and Building Materials**, v. 288, p. 123059, jun. 2021c.

LU, Z. et al. Steric stabilization of graphene oxide in alkaline cementitious solutions: Mechanical enhancement of cement composite. **Materials and Design**, v. 127, p. 154–161, 5 ago. 2017a.

LU, Z. et al. Steric stabilization of graphene oxide in alkaline cementitious solutions: Mechanical enhancement of cement composite. **Materials and Design**, v. 127, p. 154–161, 5 ago. 2017b.

Lu, Z., et al. (2019). "**Effects of graphene oxide on the mechanical properties of cement-based composites.**"

Lu, Z., Hou, P., Duan, W., et al. (2023). "Effects of graphene oxide on the properties and microstructures of high performance cement-based composites". **Construction and Building Materials**, 70, 358-367.

LU, Z.; YAO, J.; LEUNG, C. Using graphene oxide to strengthen the bond between PE fiber and matrix to improve the strain hardening behavior of SHCC. **Cement and Concrete Research**, v. 126, dez. 2019.

LUO, J. et al. Influence of graphene oxide on the mechanical properties, fracture toughness, and microhardness of recycled concrete. **Nanomaterials**, v. 9, n. 3, 1 mar. 2019.

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

LV, S. et al. Use of graphene oxide nanosheets to regulate the microstructure of hardened cement paste to increase its strength and toughness. **CrystEngComm**, n. 36, p. 8508–8516, 16 jul. 2014.

LV, S. H. et al. Fabrication of polycarboxylate/graphene oxide nanosheet composites by copolymerization for reinforcing and toughening cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 66, p. 1–9, fev. 2016.

Lv, S., et al. (2013). "Regulation of GO on cement hydration crystals and its toughening effect." **Mag Concr Res** 65(20).

Lv, S., Liu, J., Sun, T., Ma, Y. (2023). "**Graphene oxide for next-generation concrete: Characterizations, applications and challenges**". ScienceDirect.

MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 24 ago. 2010.

METAXA, Z. S. Polycarboxylate Based Superplasticizers as Dispersant Agents for Exfoliated Graphene Nanoplatelets Reinforcing Cement Based Materials. **Journal of Engineering Science and Technology Review**, v. 8, n. 5, p. 1–5, 30 dez. 2015.

Mezger, T. G. (2020). **The Rheology Handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers**. Vincentz Network GmbH & Co KG.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, T. I. E. C. (MCTI). **PLANO DE AÇÃO DE CT&I PARA TECNOLOGIAS CONVERGENTES E HABILITADORAS - NANOTECNOLOGIA**. Brasília: [s.n.]. v. 1. 2019.

MOHAMMED, A. et al. Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties. **Construction and Building Materials**, v. 84, p. 341–347, 1 jun. 2015.

Mohammed, A., Sanjayan, J. G., Nazari, A., & Al-Saadi, N. T. K. (2019). Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties. **Construction and Building Materials**, 224, 679-688. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.07.080.

Mombeshora, E. T., & Muchuweni, E. (2023). Dynamics of reduced graphene oxide: synthesis and structural models. **RSC Advances**, 13, 17633-17655. DOI: 10.1039/D3RA02098C.

Montgomery, D. C. (2017). **Design and Analysis of Experiments**. John Wiley & Sons.
Field, A. (2013). *Discovering Statistics Using IBM SPSS Statistics*. SAGE Publications.

MUZENSKI, S.; FLORES-VIVIAN, I.; SOBOLEV, K. Ultra-high strength cement-based composites designed with aluminum oxide nano-fibers. **Construction and Building Materials**, v. 220, p. 177–186, 30 set. 2019.

MUZYKA, R. et al. Oxidation of graphite by different modified Hummers methods. **New Carbon Materials**, v. 32, p. 15–20, 1 fev. 2017.

NAM, K. Y. Characterization and antimicrobial efficacy of Portland cement impregnated with silver nanoparticles. **Journal of Advanced Prosthodontics**, v. 9, n. 3, p. 217–223, 1 jun. 2017.

NIU, L. et al. Production of Two-Dimensional Nanomaterials via Liquid-Based Direct Exfoliation. **Small**, v. 12, n. 3, p. 272–293, 20 jan. 2016.

ÖZTÜRK, O. et al. Nano-tailored multi-functional cementitious composites. **Composites Part B Engineering**, 30 nov. 2020.

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

Pan, Z., Meng, W., & Huang, Q. (2019). Effect of graphene oxide on the rheological properties of cement pastes. **Journal of Materials in Civil Engineering**, 31(2), 04018373.

Park, S., & Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. **Nature nanotechnology**, 4(4), 217-224.

PARVEEN, S.; RANA, S.; FANGUEIRO, R. **A review on nanomaterial dispersion, microstructure, and mechanical properties of carbon nanotube and nanofiber reinforced cementitious composites. Journal of Nanomaterials**, 2013.

Pei, S., & Cheng, H. M. (2012). The reduction of graphene oxide. **Carbon**, 50(9), 3210-3228.

Pereira-de-Oliveira, L. A., et al. (2012). Effect of Graphene Oxide on the Performance of Cementitious Composites. **Materials and Design**, 35, 791-795.

RECHES, Y. **Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. Construction and Building Materials** Elsevier Ltd, , 30 jun. 2018.

REDDY, I.; RUBEN, N.; MADDURU, S. R. Workability, microstructure, strength properties and durability properties of graphene oxide reinforced cement paste. **Australian Journal of Civil Engineering**, v. 18, p. 1–9, 27 jan. 2021.

Reddy, P. V. R. K., Ravi Prasad, D. (2023). "**Influence of Graphene Oxide on Mechanical Properties and Durability of Cementitious Composites**". MDPI.

REDDY, P. V. R. K.; PRASAD, D. R. Investigation on the impact of graphene oxide on microstructure and mechanical behaviour of concrete. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 7, n. 1, 1 dez. 2022.

RIBEIRO, P. H.; LENCIONI, J. W.; SANTOS, E. B. **Engenharias, Ciências Exatas e da Terra: Pesquisas Básicas e Aplicadas NANOTECNOLOGIA EM MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL: NANOMATERIAIS, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES**. [s.l: s.n.].

Robinson, J. W. (2023). "Handbook of Spectroscopy." **Springer**.

SANTOS, G. A.; THIELMANN DE ARAÚJO, T. Análise do Grafeno Segundo sua Utilização na Construção Civil Seguindo os Conceitos Sustentáveis. **Revista de Ciência e Tecnologia**, v. 8, 2022.

Scrivener, K. L., & Nonat, A. (2011). Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, 41(7), 651-665.

SHAMSAEI, E. et al. **Graphene-based nanosheets for stronger and more durable concrete: A review. Construction and Building Materials** Elsevier Ltd, , 20 set. 2018.

SHANG, Y. et al. Effect of graphene oxide on the rheological properties of cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 20–28, 15 out. 2015.

Shang, Y., Zhang, D., Yang, C., et al. (2023). "Effect of graphene oxide on the rheological properties of cement pastes". **Construction and Building Materials**, 96, 20-28.

Shao, Y., Pan, Z., He, L., & Xu, S. (2018). Rheological behavior of cement paste with graphene oxide. **Construction and Building Materials**, 174, 323-331.

Sharma, B., Shekhar, S., Malik, P., & Jain, P. (2018). "Study of mechanism involved in synthesis of graphene oxide and reduced graphene oxide from graphene nanoplatelets." *Materials Research Express*, 5(6), 065012.

SHI, T. et al. **Research progress on CNTs/CNFs-modified cement-based composites – A review. Construction and Building Materials** Elsevier Ltd, , 30 mar. 2019.

SILVESTRO, L. *et al.* Use of biomass wood ash to produce sustainable geopolymeric pastes. Elsevier B.V: *Construction and Building Materials*, volume 370, p. 130641. 2023.

SINCLAIR, R. C.; SUTER, J. L.; COVENEY, P. V. Graphene–Graphene Interactions: Friction, Superlubricity, and Exfoliation. **Advanced Materials**, v. 30, n. 13, 27 mar. 2018.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of Instrumental Analysis. Cengage Learning.*

SOWMYAM, SS. A Review on Advancements in Concrete Using Nanomaterials. **IJIRST-International Journal for Innovative Research in Science & Technology**, v. 1, 2015.

Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., ... & Ruoff, R. S. (2007). Graphene-based composite materials. **Nature**, 442(7100), 282-286.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **Ber. Dtsch. Chem. Ges.**, v. 80, p. 1481–1487, 1898.

SUN, H. et al. Effect of graphene oxide/graphene hybrid on mechanical properties of cement mortar and mechanism investigation. **Nanomaterials**, v. 10, n. 1, 1 jan. 2020.

TIWARI, S. K. et al. **Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences** Taylor and Francis Inc., , 3 jul. 2016.

TYSON, B. et al. Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers for Enhancing the Mechanical Properties of Nanocomposite Cementitious Materials. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 23, p. 1028–1035, jul. 2011.

VASUDEVAREDDY, Pothala; REDDY, K. Chandrasekhar. Effect of graphene oxide and nano silica on mechanical and durability properties of cement mortar. *Materials Today: Proceedings*, v. 60, p. 1042-1050, 2022.

VENKATANARAYANAN, H. K.; RANGARAJU, P. R. Evaluation of Sulfate Resistance of Portland Cement Mortars Containing Low-Carbon Rice Husk Ash. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 26, n. 4, p. 582–592, abr. 2014.

VILELA ROCHA, V. et al. Theoretical review on the potential of graphene oxide addition in cementitious materials. **Revista Materia**, v. 26, n. 3, 2021.

WANG, L. et al. Effect of graphene oxide on early hydration and compressive strength of Portland cement-copper tailing powder composite binder. **Powder Technology**, v. 386, p. 428–436, jun. 2021.

Wang, P. et al. (2020). "Molecular dynamics simulation of the interfacial bonding properties between graphene oxide and calcium silicate hydrate." **Construction and Building Materials**.

Wang, P., Li, G., Zheng, H. (2023). "Graphene oxide in calcium silicate hydrates: Chemical reactions and mechanical behavior". **Springer**.

WANG, Q. et al. Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement. **New Carbon Materials**, v. 30, p. 349–356, 2015.

WANG, Q. et al. Synthesis and properties of a silane and copolymer-modified graphene oxide for use as a water-reducing agent in cement pastes. **New Carbons materials**, v. 32, n. 2, p. 131–139, abr. 2018.

WANG, Y.; YANG, J.; OUYANG, D. Effect of graphene oxide on mechanical properties of cement mortar and its strengthening mechanism. **Materials**, v. 12, n. 22, 1 nov. 2019.

WU, L. et al. Aggregation Kinetics of Graphene Oxides in Aqueous Solutions: Experiments, Mechanisms, and Modeling. **Langmuir**, v. 29, n. 49, p. 15174–15181, 10 dez. 2013.

XIONG, Guangqi; REN, Yuanliang; WANG, Chong; ZHANG, Zhirui; ZHOU, Shuai; KUANG, Chuan; ZHAO, Ying; GUO, Bumin; HONG, Shuxian. Effect of power ultrasound assisted mixing on graphene oxide in cement paste: Dispersion, microstructure and mechanical properties. *Journal of Building Engineering*, v. 69, p. 106321, 2023.

XU, S.; LIU, J.; LI, Q. Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 76, p. 16–23, 1 fev. 2015.

Xu, Y., Bai, H., Lu, G., Li, C., & Shi, G. (2008). Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets. **Journal of the American Chemical Society**, 130(18), 5856-5857.

YAN, X. et al. Study of optimizing graphene oxide dispersion and properties of the resulting cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 257, p. 119477, out. 2020a.

YAN, X. et al. Study of optimizing graphene oxide dispersion and properties of the resulting cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 257, 10 out. 2020b.

Yang, S., Fan, D., & Saafi, M. "Molecular dynamics simulation of mechanical properties of intercalated GO/CSH nanocomposites." **Computational Materials Science** 186 (2017): 110012. DOI: 10.1016/j.commatsci.2020.110012 (SpringerLink) (MDPI).

YAO, X. et al. Graphene-based modification on the interface in fibre reinforced cementitious composites for improving both strength and toughness. **Carbon**, v. 170, p. 493–502, 1 dez. 2020.

ZAABA, N. I. et al. **Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence**. *Procedia Engineering. Anais...Elsevier Ltd*, 2017.

Zawawi, N. A. W. A., & colaboradores. (2023). Effects of Graphene Oxide on the Properties of Engineered Cementitious Composites: Multi-Objective Optimization Technique Using RSM. **Buildings**, 13(8), 2018. Disponível em: MDPI (MDPI).

ZHAI, S. et al. Investigation on preparation and multifunctionality of reduced graphene oxide cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 275, 15 mar. 2021.

Zhang, H., & Yu, J. (2017). Effect of graphene oxide on mechanical properties of cement mortars. **Construction and Building Materials**, 150, 179-185.

ZHANG, S. L. et al. Effect of a novel hybrid TiO₂-graphene composite on enhancing mechanical and durability characteristics of alkali-activated slag mortar. **Construction and Building Materials**, v. 275, 15 mar. 2021.

Zhang, S., et al. (2020). Effects of Graphene Oxide on the Thermal Properties and Microstructure of Cement Composites. **Construction and Building Materials**, 240, 117905.

Zhao, L. et al. "Hydration kinetics, pore structure, 3D network calcium silicate hydrate, and mechanical behavior of graphene oxide reinforced cement composites." **Construction and Building Materials** 190 (2018): 150-163. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.177 (SpringerNature).

ZHAO, L. et al. Investigation of dispersion behavior of GO modified by different water reducing agents in cement pore solution. **Carbon**, v. 127, p. 255–269, 1 fev. 2018a.

ZHAO, L. et al. Investigation of dispersion behavior of GO modified by different water reducing agents in cement pore solution. **Carbon**, v. 127, p. 255–269, 1 fev. 2018b.

ZHAO, L. et al. Investigation of the effectiveness of PC@GO on the reinforcement for cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 470–478, 15 jun. 2016.

Zhao, L., Guo, X., Song, L., & Wang, P. (2020). Effect of graphene oxide on mechanical properties and durability of cement mortar. **Construction and Building Materials**, 237, 117769. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.117769.

Zhao, Y., et al. (2015). Thermal Stability of Cement-Based Materials: Influence of Graphene Oxide. **Cement and Concrete Composites**, 62, 85-92.

ZHAO, Z. et al. **A review on the properties, reinforcing effects, and commercialization of nanomaterials for cement-based materials.** *Nanotechnology Reviews* De Gruyter, , 1 jan. 2020.

ZHOU, J. et al. **Single-particle spectroscopy for functional nanomaterials.** *Nature* Nature Research, , 5 mar. 2020.

ZÜGE, G.; JAURIS, C. F. DE M. **CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR.** *BagéSIEPE*, , 2 dez. 2022.