



UNIVERSIDADE SÃO JUDAS

Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Civil

**A influência do óxido de grafeno e da sílica
coloidal nas propriedades químicas e
mecânicas de matrizes cimentícias**

Roberto Munhoz Bueno

SÃO PAULO

2020



UNIVERSIDADE SÃO JUDAS

Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Civil

A influência do óxido de grafeno e da sílica coloidal nas propriedades químicas e mecânicas de matrizes cimentícias

Roberto Munhoz Bueno

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade São Judas Tadeu como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Renan Pícolo Salvador

SÃO PAULO

2020

Ficha catalográfica

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Universidade São Judas Tadeu

Bibliotecária: Cláudia Silva Salviano Moreira - CRB 8/9237

B928i Bueno, Roberto Munhoz.
A influência do óxido de grafeno e da sílica coloidal nas propriedades químicas e mecânicas de matrizes cimentícias / Roberto Munhoz Bueno. - São Paulo, 2020.
f. 88: il.; 30 cm.

Orientador: Renan Pícolo Salvador.
Dissertação (mestrado) – Universidade São Judas Tadeu, São Paulo, 2020.

1. Óxido de grafeno. 2. Sílica coloidal. 3. Cinética de hidratação. 4. Propriedades mecânicas I. Salvador, Renan Pícolo. II. Universidade São Judas Tadeu, Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Civil. III. Título.

CDD 22 – 624



UNIVERSIDADE SÃO JUDAS

Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Civil

Defesa da dissertação de mestrado do “**Roberto Munhoz Bueno**”, intitulada: “**A influência do óxido de grafeno e sílica coloidal nas propriedades químicas e mecânicas de matrizes cimentícias**”, orientado pelo professor “**Renan Pícolo Salvador**”, apresentado à banca examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, 20 de abril de 2020.

Os membros da Banca Examinadora consideraram o candidato _____.

Banca examinadora

Professor Doutor Renan Pícolo Salvador - Universidade São Judas Tadeu

Professor Doutor Sandro Martini - Universidade São Judas Tadeu

Professor Doutor Ricardo Pieralisi - Universidade Federal do Paraná

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha mãe Aparecida Gimenez Munhoz, pelo incondicional apoio aos meus estudos, pela força e carinho que sempre me ofereceu. Principalmente apoiar-me nos momentos mais difíceis desta jornada.

Agradeço ao meu orientador professor Renan Pícolo Salvador, por me apoiar, orientar e me ajudar a atingir meu potencial. Pelo seu tempo e conhecimentos desprendidos em me conduzir nesta jornada. Pelas fortes palavras de ajuda, dedicatória, cobrança e amizade.

Agradeço aos professores Sandro Martini e Flavio Maranhão por não permitirem que desistisse deste projeto, acreditar em meu potencial e me incentivar a alcançar meus objetivos. Especialmente ao professor Sandro que iniciou minha orientação e me ajudou na trajetória desta jornada.

Agradeço aos meus amigos José Yter, Igor Brito e Samantha Martins pelo apoio, incentivo, compreensão e força. As longas conversas, pensamentos e risadas, além da troca de conhecimento técnico e da vida.

Agradeço aos graduandos Pedro e Juliana, pelo auxílio e aprendizado em nossos experimentos, pelo tempo desprendido, pela diversão, conversas e pela troca de conhecimento.

Agradeço aos técnicos responsáveis pelos laboratórios de construção civil, química e farmácia da universidade São Judas Tadeu, que forneceram tempo e equipamentos necessários para alcançar meus objetivos neste estudo.

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro”.

(Albert Einstein)

RESUMO

Os nanomateriais têm sido amplamente empregados em indústrias de equipamentos computacionais, componentes eletrônicos, elétricos e químicos. Entretanto, ainda existem poucos estudos sobre seus impactos na construção civil, principalmente em concretos convencionais. Amplamente empregado na construção civil, concreto sempre foi objeto de estudos, principalmente voltado a adições para melhorar sua resistência, porosidade e durabilidade. As atuais adições empregadas no concreto influenciam em uma escala micro, atuando como partículas inertes ocupando espaços vazios ou com função pozolânica. O presente estudo avaliou a influência da adição de óxido de grafeno e de sílica coloidal nas propriedades químicas e mecânicas de matrizes cimentícias. Primeiramente, foi avaliado como o processo de produção de pastas de cimento influencia a dispersão de óxido de grafeno na matriz. Então, foi avaliado como as adições de óxido de grafeno e de sílica coloidal influenciam a cinética, os mecanismos de hidratação e a microestrutura de pastas de cimento. Finalmente, foi avaliado como esses compostos influenciam o desenvolvimento de resistência mecânica de concretos em idades iniciais e avançadas. Os resultados demonstraram que a adição do óxido de grafeno e de sílica coloidal aceleram as reações de hidratação de cimento, promovem a formação de C-S-H e densificam a microestrutura dos compósitos cimentícios. Além disso, tais compostos promoveram ganhos significativos na resistência à compressão de concreto. Com isso, foi possível recomendar reduções de 14% no consumo de cimento em concretos que contêm esses compostos, com o intuito de manter a resistência mecânica. O estudo realizado pode promover uma melhora significativa na tecnologia de concretos e na sustentabilidade do ambiente construído.

Palavras-chave: Óxido de grafeno, sílica coloidal, cinética de hidratação, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Nanomaterials have been widely used in industries of electronic, electrical and chemical components. However, there are still few studies on their impacts on civil construction, mainly on conventional concretes. Concrete has always been the subject of researches, mainly aimed at the improvement of its strength, porosity and durability. The current additions used in concrete influence on a micro scale, either acting as inert particles occupying empty spaces or as pozzolanic materials. The present study evaluated the influence of the addition of graphene oxide and colloidal silica on the chemical and mechanical properties of cementitious matrices. First, the influence of the production process on the dispersion of graphene oxide in cement pastes was evaluated. Then, the influence of graphene oxide and colloidal silica on the kinetics and mechanisms of hydration and microstructure of cement pastes was analyzed. Finally, the influence of these compounds on the development of mechanical strength in concretes at short and advanced ages was characterized. Results showed that the addition of graphene oxide and colloidal silica accelerate cement hydration reactions, promote the formation of C-S-H and densify the microstructure of cementitious composites. In addition, such compounds promoted significant gains in the compressive strength of concretes. As a result, it was possible to recommend 14% reductions in cement consumption in concretes containing these compounds, to maintain mechanical strength. The study performed may promote a significant improvement in the technology of concretes and in the sustainability of the built environment.

Keywords: Graphene oxide, colloidal silica, hydration kinetics, mechanical properties.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
1.1. Prólogo.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Justificativa.....	2
1.4. Estrutura do trabalho.....	3
2. Revisão bibliográfica.....	4
2.1. Introdução.....	4
2.2. Cimento.....	5
2.3. Hidratação do cimento.....	7
2.4. Nanotecnologia aplicada à construção civil.....	9
2.5. Nanomateriais aplicados em compósitos cimentícios.....	11
2.5.1. Óxido de grafeno.....	11
2.5.2. Sílica coloidal.....	14
2.5.3. Nanotubo de carbono.....	14
2.6. Influência de nanomateriais nas propriedades de matrizes cimentícios.....	16
2.6.1. Trabalhabilidade.....	16
2.6.2. Hidratação do cimento.....	16
2.6.3. Propriedades mecânicas.....	17
2.6.4. Porosidade e distribuição do tamanho dos poros.....	19
3. Otimização do processo de mistura de pastas de cimento com óxido de grafeno.....	21
3.1. Introdução.....	21
3.2. Metodologia experimental.....	21
3.2.1. Materiais.....	22
3.2.2. Dosagem e preparação de pastas de cimento.....	25
3.2.3. Ensaio realizados.....	25
3.3. Resultados e discussão.....	26
3.4. Conclusões parciais.....	27
4. Análise da influência do óxido de grafeno nas propriedades de misturas cimentícias.....	28
4.1. Introdução.....	28
4.2. Metodologia experimental.....	28
4.2.1. Materiais.....	29
4.2.2. Dosagem e preparação de pasta de cimento.....	31

4.2.3.	Dosagem e preparação de concreto	31
4.2.4.	Ensaio realizado.....	33
4.3.	Resultados e discussão	36
4.3.1.	Calorimetria	36
4.3.2.	DRX.....	41
4.3.3.	TGA	42
4.3.4.	MEV	44
4.3.5.	Resistência à compressão	46
4.4.	Conclusões parciais.....	50
5.	Análise da influência da sílica coloidal nas propriedades de misturas cimentícias	52
5.1.	Introdução	52
5.2.	Metodologia experimental	52
5.2.1.	Materiais	53
5.2.2.	Dosagem e preparação de pasta de cimento	53
5.2.3.	Dosagem e preparação de concreto	53
5.2.4.	Ensaio realizado.....	54
5.3.	Resultados e discussões	55
5.3.1.	Calorimetria isotérmica	55
5.3.2.	DRX.....	59
5.3.3.	Resistência à compressão	60
5.4.	Conclusões parciais.....	62
6.	Comentários finais e perspectivas futuras	63
6.1.	Comentários finais	63
6.2.	Perspectivas futuras	64
7.	Referências Bibliográficas	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Curva de calor de hidratação de uma pasta de cimento (BULLARD et al., 2011; CINCOTTO, 2011; GARTNER et al., 2002).....	8
Figura 2.2 – Escala das de partícula de alguns materiais (CHUAH et al., 2014).....	10
Figura 2.3 – Reprodução esquemática da estrutura do óxido de grafeno (MOVAHED et al., 2014).....	12
Figura 2.4 – Representação das estruturas de nanotubos de carbono de parede simples (A) e de parede múltipla (B) formadas através de folhas de grafeno (VIDU et al., 2014).....	15
Figura 3.1 – Esquema do programa experimental conduzido neste capítulo.....	22
Figura 3.2 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento produzida com OG e diferentes velocidades e tempos de mistura.	26
Figura 4.1 – Esquema do programa experimental conduzido neste capítulo.....	29
Figura 4.2 – Curva granulométrica do agregado miúdo.....	30
Figura 4.3 – Curva granulométrica do agregado graúdo.....	30
.Figura 4.4 – Esquema de mistura do concreto com a adição de óxido de grafeno.....	32
Figura 4.5 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento sem adição mineral: (a) a/c 0,30; (b) a/c 0,45.....	36
Figura 4.6 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 15% de FC: (a) a/c 0,30; (b) a/c 0,45	37
Figura 4.7 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 30% de FC: (a) a/c 0,30; (b) a/c 0,45.	38
Figura 4.8 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 15% de MS: (a) a/c 0,30; (b) a/c 0,45.	39
Figura 4.9 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 30% de MS: (a) a/c 0,30; (b) a/c 0,45.	40
Figura 4.10 – Resultados da quantificação de fases por DRX em pastas de cimento: (a) pasta sem adição mineral; (b) pasta com 30% de filer calcário; e (c) pasta com de 30% microsilica.	41
Figura 4.11 – Curvas de perda de massa de pastas de cimento com diferentes adições minerais e OG.....	43
Figura 4.12 – Curvas da derivada da perda de massa pela temperatura de pastas de cimento com diferentes adições minerais e OG.	43
Figura 4.13 – Imagens obtida por MEV da pasta P_CP V_0,45_REF_SP.	44
Figura 4.14 – Imagens obtida por MEV da pasta P_CP V_0,45_0,20.....	44

Figura 4.15 – Imagens obtida por MEV da pasta P_FC 30%_0,45_0,20.....	45
Figura 4.16 – Imagens obtida por MEV da pasta P_MS 30%_0,45_0,20.....	45
Figura 4.17 – Resultados de resistência à compressão dos traços C_581_0,35 e C_509_0,40 com e sem adição de OG.	46
Figura 4.18 – Resultados de resistência à compressão dos traços C_385_0,55 e C_333_0,55 com e sem adição de OG.	48
Figura 5.1 – Esquema do programa experimental conduzido neste capítulo.	52
Figura 5.2 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento sem adição mineral: (a) a/c 0,30; (b) a/c 0,45.....	55
Figura 5.3 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 15% de FC: (a) a/c 0,30; (b) a/c 0,45.	56
Figura 5.4 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 30% de FC: (a) a/c 0,30; (b) a/c 0,45.	56
Figura 5.5 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 15% de MS: (a) a/c 0,30; (b) a/c 0,45.	57
Figura 5.6 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 30% de MS e a/c 0,45.	58
Figura 5.7 – Resultados da quantificação de fases por DRX em pastas de cimento: (a) pasta sem adição mineral; (b) pasta com 30% de filer calcário; e (c) pasta com de 30% microssílica.	59
Figura 5.8 – Resultados de resistência à compressão dos traços C_581_0,35 e C_509_0,40 com e sem adição de SC.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Fases constituintes do cimento Portland sem adições (CINCOTTO, 2011).	6
Tabela 2.2 – Processos químicos e físicos que ocorrem em cada estágio durante a hidratação de uma pasta (SALVADOR et al., 2016a).	8
Tabela 2.3 – Produtos de hidratação do cimento Portland comum (CINCOTTO, 2011).	8
Tabela 2.4 – Resumo das aplicações dos nanomateriais na construção civil (GOUVEIA, 2017).	11
Tabela 3.1 – Composição química do cimento determinada por FRX.	23
Tabela 3.2 – Composição mineralógica do cimento determinada por DRX.	23
Tabela 3.3 – Propriedades químicas e físicas do cimento.	23
Tabela 3.4 – Análise elementar do óxido de grafeno (GRAPHENEA, 2015).	24
Tabela 3.5 – Propriedades da dispersão aquosa de óxido de grafeno (GRAPHENEA, 2015).	24
Tabela 3.6 – Teores de óxido de grafeno, velocidade e tempo de mistura da pasta.	25
Tabela 3.7 – Parâmetros de análise das curvas de calor de hidratação de pastas de cimento.	26
Tabela 3.8 - Resultados dos parâmetros do ensaio de calorimetria.	27
Tabela 4.1 – Composição unitária dos traços de concreto estudados.	31
Tabela 4.2 – Ensaio realizados em compósitos cimentícios com óxido de grafeno.	33
Tabela 4.3 – Modelos estruturais utilizados para o refinamento de Rietveld.	34
Tabela 4.4 – Resultados dos parâmetros da calorimetria das pastas de cimento sem adição.	36
Tabela 4.5 – Resultados dos parâmetros da calorimetria do óxido de grafeno.	37
Tabela 4.6 – Resultados dos parâmetros da calorimetria do óxido de grafeno.	38
Tabela 4.7 – Resultados dos parâmetros da calorimetria do óxido de grafeno.	39
Tabela 4.8 – Resultados dos parâmetros da calorimetria do óxido de grafeno.	40
Tabela 4.9 – Resultados da análise de termogravimetria.	43
Tabela 4.10 - Resultados da aplicação dos métodos estatísticos da ANOVA e de TUK do concreto traço C_581_0,35.	47
Tabela 4.11 – Resultados da aplicação dos métodos estatísticos da ANOVA e de TUK do concreto traço C_509_0,40.	48
Tabela 4.12 – Resultados da aplicação dos métodos estatísticos da ANOVA e de TUK do concreto traço C_385_0,55.	49
Tabela 4.13 – Resultados da aplicação dos métodos estatísticos da ANOVA e de TUK do concreto traço C_333_0,55.	50
Tabela 5.1 – Traços de concreto desenvolvidos com sílica coloidal.	54

Tabela 5.2 – Ensaio realizados em compósitos cimentícios com sílica coloidal.	54
Tabela 5.3 – Resultados dos parâmetros da calorimetria da sílica coloidal.	55
Tabela 5.4 – Resultados dos parâmetros da calorimetria da sílica coloidal.	56
Tabela 5.5 – Resultados dos parâmetros da calorimetria da sílica coloidal.	57
Tabela 5.6 – Resultados dos parâmetros da calorimetria da sílica coloidal.	57
Tabela 5.7 – Resultados dos parâmetros da calorimetria da sílica coloidal.	58
Tabela 5.8 – Resultados da aplicação dos métodos estatísticos da ANOVA e de TUK.	61

1. Introdução

1.1. Prólogo

A pesquisa desta dissertação de mestrado foi realizada no laboratório de Engenharia Civil da Universidade São Judas Tadeu (USJT), em São Paulo, Brasil. O trabalho foi dirigido pelo Professor Doutor Renan Pícolo Salvador membro e coordenador do programa de Mestrado Profissional *Stricto Sensu* em Engenharia Civil desta universidade.

O programa experimental foi maioritariamente realizado no laboratório de Materiais de Construção Civil da Universidade São Judas Tadeu. Análises químicas por fluorescência de raios-X e Termogravimetria e mineralógicas por difração de raios-X foram realizadas no Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo. Análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

O estudo tem como finalidade avaliar as propriedades químicas, físicas e mecânicas de matrizes cimentícias produzidas com aditivos compostos por nanomateriais de óxido de grafeno e sílica coloidal. A primeira etapa do estudo se concentra na otimização do processo de fabricação de pastas de cimento, com o intuito de dispersar os aditivos adequadamente na matriz. A segunda etapa do estudo focou na avaliação da cinética de hidratação, microestrutura e propriedades mecânicas de matrizes cimentícias produzidas com óxido de grafeno e sílica coloidal. Para finalizar, foram elaborados traços de concretos convencionais com redução no consumo de cimento sem reduções de resistência mecânica, por meio do emprego dos aditivos.

O assunto estudado apresenta interesses acadêmicos e práticos. Do ponto de vista acadêmico, o emprego de nanomateriais em matrizes cimentícias e a caracterização de suas propriedades químicas e mecânicas é bastante complexa porque ocorrem fenômenos interdependentes. Portanto, a pesquisa oferece desafios científicos significativos que requerem esforços substanciais na durante a campanha experimental.

Do ponto de vista prático, compreender a influência dos aditivos compostos por óxido de grafeno e sílica coloidal em concretos pode levar à melhoria da composição de concretos

com propriedades do estado fresco e endurecido otimizadas para determinadas aplicações. Além disso, pode servir de referência para fabricantes de aditivos para a formulação de produtos com melhor eficiência com cimentos de diferentes fontes. Como resultado, uma melhoria na tecnologia de materiais cimentícios e aditivos pode ser obtida.

1.2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a influência de aditivos compostos por óxido de grafeno e sílica coloidal em matrizes cimentícias. Para isso, foram elaborados os 5 objetivos específicos descrito subsequentemente:

- Otimizar o processo de produção de pastas de cimento, com o intuito de obter uma dispersão adequada dos aditivos na matriz.
- Avaliar como os aditivos influenciam a cinética de hidratação e a microestrutura de pastas de cimento CP V ARI e de cimentos compostos.
- Caracterizar as propriedades mecânicas de concretos produzidos com óxido de grafeno e sílica coloidal.
- Desenvolver concretos com redução no consumo de cimento sem reduções de resistência mecânica, por meio do emprego dos aditivos.

1.3. Justificativa

O uso de nanomateriais no segmento de engenharia de construção vem aumentando nos últimos anos. O óxido de grafeno e a sílica coloidal como aditivo para misturas cimentícias já são bastante estudados no mercado asiático. Mesmo sendo utilizadas em teores bastante menores em relação a outros aditivos, diversas propriedades podem ser melhoradas, como a trabalhabilidade, a cinética de hidratação e o aumento da resistência à compressão e à tração.

Essas propriedades abrem a possibilidade para o emprego desses aditivos em diversos setores de produção de concreto, principalmente na área de elementos pré-moldados. Nesse caso específico, é possível a redução do tempo necessário para a desforma de peças, que aumentaria a produtividade industrial. Outro ponto importante seria a redução no consumo de cimento para obtenção da mesma resistência de concretos sem aditivos, o que levaria a uma redução da geração de CO₂ e a um aumento da sustentabilidade do processo construtivo.

Por esses motivos, é necessário um estudo para verificar a viabilidade de utilização de aditivos compostos por óxido de grafeno e sílica coloidal em compósitos cimentícios empregados em processos construtivos no Brasil. Esse estudo visa avaliar as propriedades químicas e mecânicas da matriz cimentícia, verificando a influência no seu desempenho. Essa abordagem pode proporcionar informações importantes para definir potenciais aplicações desses compostos em diversos segmentos da engenharia de construção.

1.4. Estrutura do trabalho

O capítulo 1 apresenta o trabalho, os objetivos e a justificativa da pesquisa. O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre materiais cimentícios, contendo um breve histórico sobre o uso de cimentos compostos e aditivos compostos por óxido de grafeno e sílica coloidal. Neste capítulo, também são apresentadas as propriedades químicas e físicas desses materiais.

O capítulo 3 aborda a definição do método de mistura para a fabricação de pastas de cimento com óxido de grafeno, visto que a dispersão desse composto em matrizes cimentícias necessita ser homogênea. Daí, o capítulo 4 apresenta a caracterização das propriedades químicas de pastas de cimento produzidas conforme o procedimento estabelecido no capítulo 3, além de apresentar o comportamento mecânico de concretos produzidos com esse aditivo.

O capítulo 5 trata da análise do comportamento químico e mecânico de misturas cimentícias produzidas com sílica coloidal. Para concluir o documento, as conclusões finais e as referências bibliográficas são apresentadas nos capítulos 6 e 7, respectivamente.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Introdução

O cimento é um dos materiais mais empregados na indústria da construção civil e no mundo, constituindo o principal insumo na produção de concretos. Apresenta grande versatilidade devido à sua elevada resistência à compressão, podendo ser empregado desde pequenas a grandes estruturas, em peças pré-fabricadas ou moldadas *in loco*. A elaboração de projetos ousados e a necessidade de soluções inovadoras exigem materiais com propriedades superiores, exigindo compósitos com elevada resistência à compressão e durabilidade (TUTIKIAN; ISAIA; HELENE, 2011).

Os produtos à base de cimento, apesar de apresentarem boa resistência à compressão, são materiais frágeis com baixa resistência à tração, além de porosos. A incorporação de fibras, vergalhões e adições minerais são atualmente os métodos empregados para obter materiais mais resistentes e mitigar a porosidade, entretanto estes procedimentos não apresentam influência sobre a microestrutura da pasta de cimento endurecida (LV et al., 2013).

O estudo e desenvolvimento no âmbito dos nanomateriais podem apresentar possibilidades significativas nas propriedades dos compósitos cimentícios, conseguindo atuar diretamente na microestrutura das pastas de cimento. Proporcionando melhora na hidratação por meio da produção de pontos de nucleação, alguns nanomateriais podem constituir a formação de novos compostos secundários de hidróxido de cálcio hidratado (C-S-H). A incorporação de materiais nanométricos ainda promove o preenchimento dos vazios, formando materiais endurecidos com maior coesão, resistentes e quase impermeáveis (DE ABREU et al., 2017).

Os estudos relacionados à aplicação de nanomateriais em compósitos cimentícios são limitados principalmente no Brasil. As literaturas encontradas geralmente abrangem aplicações em pastas e argamassas. A fraca aplicação de nanomateriais ao setor da construção civil pode ser expressa pela restrita oferta de produtos com nanomateriais, a falta de

conhecimento sobre seu comportamento, baixa informação sobre a composição dos materiais, riscos ambientais e altos custos (OLAR, 2011).

Mesmo com influências significativas nas propriedades cimentícias, os nanomateriais têm como principal obstáculo a sua dispersão no processo de mistura. A dispersão efetiva das nanopartículas pode ser classificada como o maior obstáculo no emprego em concretos. De acordo com Vera-Agullo et. al. (2009), o emprego de pequenas partículas nas misturas cimentícias pode proporcionar elevado grau de hidratação do cimento. Entretanto, para que isso ocorra é preciso que haja uma dispersão efetiva dos nanomateriais.

A dispersão efetiva pode ser considerada a maior dificuldade no emprego de nanopartículas. Para alcançar esta dispersão muitos autores empregam diversos métodos, porém é necessário aprimorar este processo (PACHECO-TORGAL et al., 2013). Nanomateriais tendem a se aglomerar, devido a forças de atração de van der Waals (HORSZCZARUK et al., 2015; XIE; MAI; ZHOU, 2005).

Dentre estes processos a utilização de misturadores mecânicos de alta velocidade podem apresentar bons resultados na dispersão de nanomateriais. Naji Givi et. al. (2010) conseguiram uma dispersão efetiva de partículas de nanoSiO₂ em água, empregando agitação com velocidade de 120 rpm durante um minuto, posteriormente adicionado à mistura. Tobón et. al. (2015) ainda obtiveram bons resultados utilizando misturador mecânico na dispersão de nanopartículas.

A mistura é um importante processo para qualquer compósito cimentício (WILLIAMS; SAAK; JENNINGS, 1999). De acordo com Juilland et. al. (2012), o efeito principal de uma mistura efetiva indica ser a produção de maiores quantidades de núcleos de C-S-H após o fim do período de indução, em consequência ao possível descolamento da C-S-H primário (metaestável) pela atuação mecânica. A ocorrência de nucleação superior conduz a microestruturas mais densas para sistemas mistos em altas intensidades.

2.2. Cimento

O cimento Portland é um material inorgânico finamente moído que reage com a água, formando uma pasta que endurece e desenvolve resistência mecânica (NEVILLE, 2016). É conhecido como aglutinante hidráulico porque os produtos formados pelas reações químicas têm propriedades resistentes à água e são capazes de ligar várias partículas, como agregados (CINCOTTO, 2011). É o principal material usado na engenharia de construção para produzir concreto estrutural.

Os principais constituintes do cimento Portland estão descritos na tabela 2.1. É um composto policristalino composto por um clínquer e uma fonte de sulfato de cálcio. Como as matérias-primas estão em fusão incipiente durante o processo de clínquer, as fases formadas não são puras e contêm certas quantidades de elementos substituintes em sua estrutura, alterando sua composição. Alita e belita são a denominação de silicatos tricálcico e bicálcico com óxidos substituintes, respectivamente (CINCOTTO, 2011).

Tabela 2.1 – Fases constituintes do cimento Portland sem adições (CINCOTTO, 2011).

Fase	Composição, em óxidos	Representação	Óxidos substituintes
Alita	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	$\alpha\text{-C}_3\text{S}$	MgO, Al_2O_3 , Fe_2O_3
Belita	$2\text{CaO}.\text{SiO}_3$	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 , K_2O , MgO
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , SiO_2
Ferroaluminato tetracálcico	Série ($x = 0-1$) $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$	C_4AF ($x = 0,5$)	MgO, SiO_2 , TiO_2
Periclásio	MgO	M	-
Cal livre	CaO	C	-
Arcanita	K_2SO_4	$\text{K}\overline{\text{S}}$	-
Tenardita	Na_2SO_4	$\text{N}\overline{\text{S}}$	-
Langbeinita cálcica	$\text{K}_2\text{O}.\text{2CaO}.\text{3SO}_3$	$\text{KC}_2\overline{\text{S}}_3$	-
Aftitalita	$3\text{K}_2\text{O}.\text{Na}_2\text{O}.\text{2SO}_3$	$\text{K}_3\text{N}\overline{\text{S}}_2$	-

Notação simplificada adotada em química do cimento: S = SiO_2 ; C = CaO; A = Al_2O_3 ; F = Fe_2O_3 ; M = MgO; N = Na_2O ; K = K_2O ; $\overline{\text{S}}$ = SO_3 .

A fonte de sulfato mais comum (expressa como SO_3) nos cimentos Portland comuns é a gipsita ($\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$), que é adicionado ao clínquer durante a moagem. Devido à temperatura elevada nesta operação, a gipsita pode desidratar, formando hemi-hidrato ($\text{CaSO}_4.0,5\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4) (CINCOTTO, 2011). Hemi-hidrato é a forma de sulfato mais solúvel, enquanto anidrita é a menos solúvel. O sulfato de cálcio atua como um regulador fixo, retardando a tendência de presa rápida atribuída à fase C_3A altamente reativa (NEVILLE, 2016).

O uso do cimento Portland tipo I vem diminuindo nos últimos anos devido à sua substituição por cimentos compostos. Adições, como filer de calcário, pozolanas (cinzas volantes, sílica ativa e cinzas de casca de arroz) e escória de alto-forno são alguns exemplos de compostos inorgânicos que apresentam um grande potencial como materiais cimentícios suplementares (ANTONI et al., 2012; SCHNEIDER et al., 2011; SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011; SIDDIQUE; KHAN, 2011). Esses compostos começaram a ser usados em concretos na

tentativa de fornecer um destino para resíduos ou subprodutos gerados por outras indústrias (SIDDIQUE; KHAN, 2011). No entanto, eles melhoram a durabilidade, a resistência e a permeabilidade de concretos e ajudam a diminuir o consumo geral de energia e as emissões de CO₂ pela fabricação de cimento (GARTNER; HIRAO, 2015; SCHNEIDER, 2015).

2.3. Hidratação do cimento

Hidratação é o processo pelo qual uma suspensão fluida é transformada em um sólido rígido, à temperatura ambiente, sem a necessidade de agentes de processamento externos. Isso acontece com uma alteração mínima do volume e leva ao desenvolvimento de resistência mecânica. A química do concreto é essencialmente a química subjacente à reação entre cimento e água. Portanto, entender os mecanismos que governam a hidratação pode fornecer os meios para desenvolver materiais e processos mais baratos, eficientes e sustentáveis (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015; SCRIVENER; NONAT, 2011).

Como o cimento Portland é um material polifásico complexo, muitos estudos foram realizados em fases puras, com o objetivo de elucidar sua química de hidratação antes de continuar os estudos em cimentos reais. Como a alita é o principal componente do cimento e domina a evolução inicial da resistência, o C₃S puro e o próprio alita têm sido amplamente utilizados em pesquisas (BISHNOI; SCRIVENER, 2009; JUILLAND et al., 2012; RHEINHEIMER; CASANOVA, 2012). O aluminato tricálcico também tem sido empregado em estudos sobre sua interação com sulfatos de cálcio (MINARD et al., 2007; POURCHET et al., 2009; QUENNOZ, 2011). Belita e ferroaluminato de cálcio não são assuntos comuns para investigação sobre hidratação precoce devido à sua menor reatividade.

No contato do cimento com a água, a hidratação inicia e vários fenômenos ocorrem durante todo o processo. É uma sequência de reações químicas entre componentes de clínquer, sulfato de cálcio e água, com cinética e entalpias correspondentes, que levam ao endurecimento. As principais etapas que governam a hidratação são a dissolução das fases do clínquer, nucleação das fases hidratadas, difusão das espécies e crescimento de cristais.

A Figura 2.1 mostra uma curva geral de fluxo de calor monitorada por calorimetria isotérmica de uma pasta de cimento tipo I. Os principais estágios de hidratação são descritos na tabela 2.2 (BULLARD et al., 2011; CINCOTTO, 2011; GARTNER et al., 2002).

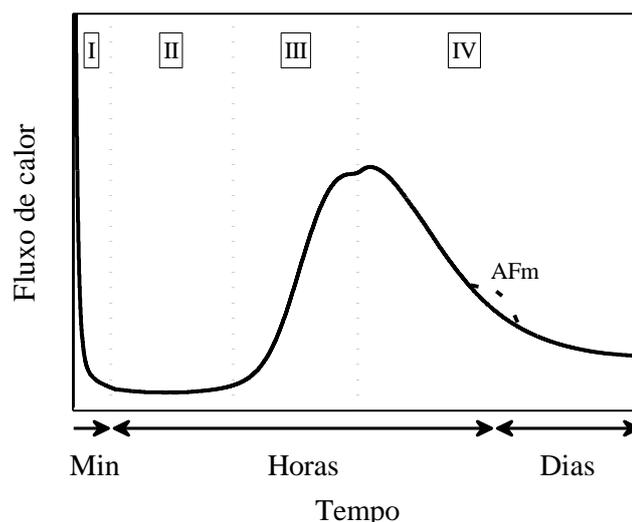


Figura 2.1 – Curva de calor de hidratação de uma pasta de cimento (BULLARD et al., 2011; CINCOTTO, 2011; GARTNER et al., 2002).

Tabela 2.2 – Processos químicos e físicos que ocorrem em cada estágio durante a hidratação de uma pasta (SALVADOR et al., 2016a).

Período	Designação	Processo químico	Processo físico
I	Período pré-indução	Rápida dissolução dos sulfatos alcalinos, gipsita, alita e aluminato. Formação inicial de etringita.	Grande liberação de calor.
II	Período de indução	Baixa atividade durante este estágio. A alita e a gipsita dissolvem-se para equilibrar as concentrações de Ca^{2+} e SO_4^{2-} na fase líquida.	Baixa evolução do calor. A formação contínua de etringita aumenta a viscosidade da pasta.
III	Período de aceleração	A taxa de hidratação da alita aumenta, com a consequente formação de portlandita e C-S-H. A hidratação de C_3A continua (formando etringita, quando sulfatos estão presentes, ou monossulfoaluminato, na ausência de sulfatos).	Alta taxa de liberação de calor. A matriz endurece, a resistência mecânica aumenta e a porosidade diminui.
IV	Período de desaceleração	A taxa de hidratação diminui. A hidratação de C_3A consome a etringita, formando monossulfoaluminato.	A resistência mecânica aumenta a taxas mais baixas, diminuindo a porosidade. Retração pode ocorrer.

Os produtos de hidratação identificados em pastas endurecidas são apresentados na Tabela 2.3 (CINCOTTO, 2011). Normalmente, um cimento Portland comum é aproximadamente 30 a 50% hidratado em 1 dia. O grau de hidratação aumenta até 80% até 28 dias e a matriz atinge cerca de 75% da resistência do projeto. Após esse período, a maior parte do material não hidratado restante é a fase de belite de reação lenta (SCRIVENER; NONAT, 2011).

Tabela 2.3 – Produtos de hidratação do cimento Portland comum (CINCOTTO, 2011).

Espécie química	Fórmula	Representação	Observações
Silicato de cálcio hidratado	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	C-S-H	Forma-se com substituintes na estrutura (Al^{3+} , SO_4^{2-}). O importante é a relação C/S que varia com a composição do cimento e condições de hidratação.
Portlandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH	É produto de hidratação dos silicatos; um pequeno teor pode provir da cal livre, hidratada no armazenamento.
Brucita	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MH	Forma-se do MgO nas idades iniciais. Transforma-se em seguida na hidrotalcita.
Hidrogranada	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	C_3AH_6	Produto estável de hidratação do C_3A . O Al^{3+} é em parte substituído pelo Fe^{3+} na hidratação do C_4AF .
Aluminato tetracálcico hidratado	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	C_4AH_{13}	Produtos metaestáveis de hidratação do C_3A ; transforma-se no C_3AH_6 . O Fe^{3+} substitui o Al^{3+} na estrutura, quando formado do C_4AF .
Aluminato dicálcico octahidratado	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	C_2AH_8	
Etringita (AFt)	$6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$	Produto de reação entre o C_3A e a gipsita ou anidrita, formado nas primeiras idades. O Fe^{3+} substitui o Al^{3+} quando formado do C_4AF . Pode incorporar também Si^{4+} na estrutura.
Monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm)	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_4\text{ASH}_{12}$	Forma-se a partir da etringita. O Fe^{3+} substitui o Al^{3+} quando formado do C_4AF .
Hidrotalcita	$[\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2]$	$[\text{M}_{0,75}\text{A}_{0,25}(\text{OH})_2]$	Os íons Mg^{2+} são substituídos por Al^{3+} e Fe^{3+} e as cargas positivas são balanceadas por ânions, como o CO_3^{2-} . As moléculas de H_2O ocupam pontos interlamelares.

2.4. Nanotecnologia aplicada à construção civil

O emprego dos nanomateriais possibilitou a concepção de novas tecnologias em diversas áreas da ciência, viabilizando o desenvolvimento e a evolução de novos produtos. A nanotecnologia pode ser definida como sendo a escala nanométrica entre a faixa de 1 a 100 nm. A palavra “nano” representa um bilionésimo (10^{-9}), assim um nanómetro corresponde a um bilionésimo de um metro, isto é $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$. Deste modo à nanotecnologia é compreendida como a escala da matéria composta entre a faixa 1 a 100 nm. Na Figura 2.2 apresenta-se uma escala ampla com diversos materiais (CHUAH et al., 2014).

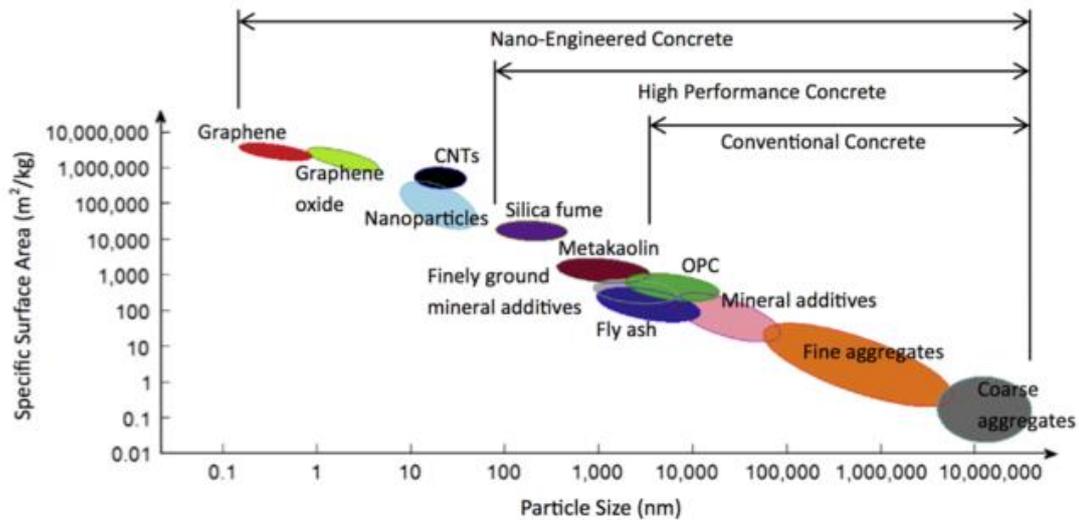


Figura 2.2 – Escala das de partícula de alguns materiais (CHUAH et al., 2014).

Podem ser denominados como nanomateriais qualquer elemento constituído com dimensões menores inferiores a 100 nm. Além disso, podem ser divididos de acordo com sua morfologia estrutural. Os nanomateriais podem ser constituídos por arranjos espaciais diferentes, como partículas de dimensão zero (0D), fibras de uma dimensão (1D) ou folhas bidimensionais (2D) (MOSTOFIZADEH et al., 2011).

A escala de um nanomaterial é tão primordial quanto a sua capacidade de alterar as próprias propriedades ao atingir a escala nanométrica, essas alterações consistem na relação entre a área superficial e o volume de uma amostra. Conforme a dimensão das partículas diminui aumenta o efeito de superfície do material, deste modo à nanotecnologia apresenta eficiência na influência na estrutura atômica dos materiais, apresentando novas características e aprimoramentos. A perspectiva de novos atributos proporcionou novas oportunidades em inúmeras áreas de conhecimento como a medicina, eletrônica, computação, física quântica, química e a engenharia de materiais (CHUAH et al., 2014).

Recentemente os nanomateriais estão sendo introduzidos em materiais para a construção civil com o intuito de aprimorar a qualidade, resistência e durabilidade. No decorrer dos últimos anos, muitos materiais estão sendo estudados para modificar o desempenho de materiais a base de cimento, dentre estes materiais estão as nanopartículas, como a nanosílica (nanoSiO_2), nanoóxido de alumínio ($\text{nanoAl}_2\text{O}_3$), nanoóxido de ferro ($\text{nanoFe}_2\text{O}_3$), nanocarbonato de cálcio (nanoCaCO_3) e nanodióxido de titânio (nanoTiO_2). Na Tabela 2.4, são resumidos os principais materiais estudados e as suas aplicações (GOUVEIA, 2017).

Tabela 2.4 – Resumo das aplicações dos nanomateriais na construção civil (GOUVEIA, 2017).

Material	Propriedades	Aplicações
Nanotubos de carbono	Condutores elétricos. Exibem resistência superior à do aço.	Tratamento de superfície.
Nanopartículas de TiO ₂	Pigmento branco para revestimentos reflexivo; material hidrófilo; capacidade fotocatalítica	Concretos; tintas; cimentos; plásticos e cerâmicas.
Nanopartículas de SiO ₂	Reduz segregação; melhora da coesão entre partículas; elevada área específica.	Argamassas e Concretos.
Nanopartículas de ZnO	Propriedade piezoelétricas.	Plásticos; cerâmica; vidro; cimento; tintas; adesivos; retardadores de fogo.
Nanopartículas de Ag	Evita a proliferação e multiplicação de microrganismos.	Revestimento de superfícies.
Nanopartículas de WO ₃	Proporciona controle da quantidade de calor e luz passante.	Janelas eletrônicas ou inteligentes.
Óxido de grafeno nano estruturado	Elevada área superficial.	Argamassas de cimento ou de cal hidráulica natural.

A aplicação de porcentagens apropriadas de nanomateriais em concretos promove a redução significativa de cimento na matriz e aumento da resistência, proporcionando a fabricação de peças estruturais mais esbeltas e com menores dimensões, assim gerando economia de recursos naturais na produção dos materiais como o aço, agregados, água e especialmente o cimento (DE ABREU et al., 2017).

2.5. Nanomateriais aplicados em compósitos cimentícios

2.5.1. Óxido de grafeno

O óxido de grafeno é constituído por uma folha de grafeno com vários grupos funcionais oxigenados (GFOs) ligados covalentemente em sua superfície, sendo estes os responsáveis pela hidrofiliabilidade do material (CHEN; FENG; LI, 2012). O primeiro estudo relacionado ao OG analisou a intercalação e exfoliação das camadas de grafite com moléculas de ácido sulfúrico e nítrico, esta pesquisa ocorreu em 1840 pelo cientista alemão Schafhaeuti (DREYER; RUOFF; BIELAWSKI, 2010).

Em 1959 em um estudo sobre as propriedades do grafite, ocorreu a mistura deste com HNO₃ e KClO₃, assim acontecendo a exfoliação do grafite e a oxidação química de suas superfícies, resultando assim no óxido de grafeno (OG) (BRODIE, 1859).

O grafeno é um material composto por uma rede bidimensional que forma uma estrutura hexagonal de átomos de carbono, sendo um nanomaterial proveniente da oxidação do grafite por meio das muitas adaptações do método de Hammer original (CHUAH et al., 2014). O óxido de grafeno deriva do grafite com a inserção de oxigênio aos grupos funcionais em sua superfície, assim como ácidos carboxílicos, hidroxilas e epóxidos (HORSZCZARUK et al., 2015).

A síntese mais empregada na produção do OG consiste no processo químico composto pela exfoliação das folhas de grafite com o emprego dos seguintes oxidantes HNO_3 e KMnO_4 , como resultado as folhas de carbono resultantes do processo contêm grupos funcionais, como ácidos carboxílicos, hidroxilos e epóxidos (PASTRANA-MARTÍNEZ et al., 2013). Na Figura 2.3 observa-se o esquema estrutural de uma folha de óxido de grafeno.

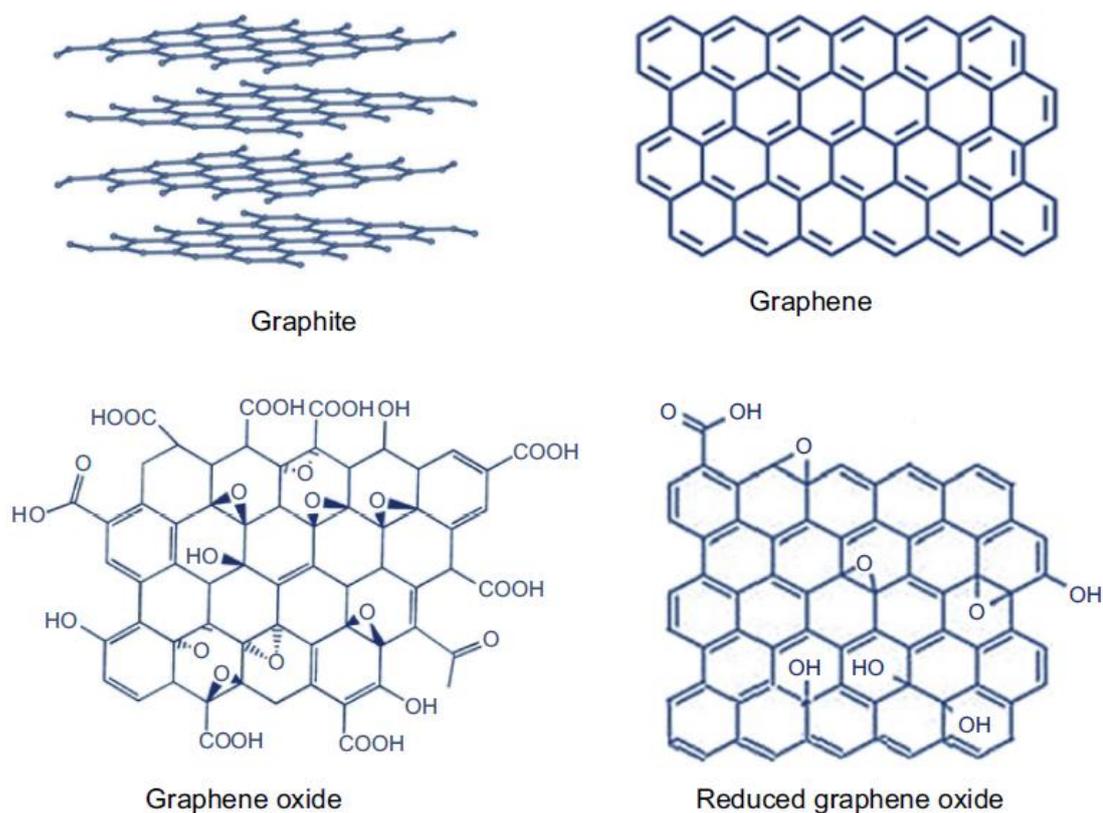


Figura 2.3 – Reprodução esquemática da estrutura do óxido de grafeno (BAI et al., 2019).

Várias condições e reagentes são estudados para a oxidação da grafite, como o método desenvolvido por Brodie, Staudenmaier e Hofmann a base de clorato e o método elaborado por Hummers e Offeman a base de permanganato (WONG et al., 2014). Quimicamente semelhante ao grafite oxidado o óxido de grafeno é constituído de estruturas gráficas de uma

camada de grafeno funcionalizada, com maior espaçamento interlamelar que propicia a exfoliação completa do material. A fase de oxidação ocorre a adição de muitos grupos funcionais, como carbonilas, carboxílicos, hidroxilas e grupos epóxi, quase sempre acompanha a mudança de hibridização de átomos de carbonos para sp^3 na estrutura interna do grafeno (HORSZCZARUK et al., 2015).

A quebra das ligações de van der Waals são realizadas pela ação dos grupos intercalados que tem como consequência da oxidação a mudança da cor cinza para a marrom (GAO, 2015). O óxido de grafeno é uma forma de grafeno com oxigênio contido em seus grupos funcionais na sua superfície. A preparação consiste é realizada pela oxidação de flocos de grafite, promovendo a características de hidrofiliçidade, dispersibilidade e compatibilidade com diversas matrizes poliméricas ao OG (NANDA; PAPAETHYMIU; YI, 2015).

A quantidade, tipo e localização dos grupos funcionais podem alterar de acordo com as condições de obtenção, visto que as propriedades do OG estão relacionadas com a natureza dos grupos funcionais e a morfologia do óxido obtido. É importante salientar que a quantidade, tipo e localização dos grupos funcionais podem variar de acordo com as condições de obtenção, pois as propriedades do OG estão associadas com a natureza dos grupos funcionais e a morfologia do óxido obtido. Assim o grafite, o tempo de oxidação, a temperatura e os agentes oxidantes apresentam forte influência em suas reatividades (SHAMAILA; AKL; IQBAL, 2016).

Devido a sua alta condutividade elétrica, resistência, flexibilidade e transparência, fazem com que o grafeno seja empregado em dispositivos elétricos, fabricação de transístores de alta frequência, fixação de nanopartículas metálicas e ou semicondutoras e utilização em placas fotovoltaicas. A sua excelente dispersibilidade em água e excelentes propriedades mecânicas, sugerem que o OG apresente grande potencial em uso como adição em compósitos cimentícios (PAN et al., 2015).

O OG é a nanoestrutura de carbono recentemente mais empregadas em novos estudos, sobretudo na produção de materiais cimentícios (BARBOSA, 2015). A elevada área superficial específica e sua dimensão proporciona melhora na hidratação das partículas de cimento promovendo pontos de nucleação, bem como a mitigação dos vazios, apresentando efeitos positivos na durabilidade dos compósitos cimentícios (MOHAMMED et al., 2015).

2.5.2. Sílica coloidal

São formadas por partículas de dióxido de silício amorfo (SiO_2) e estabilizadas em suspensão aquosa. A solução mantém as partículas em movimento browniano constante sem a ocorrência de precipitação (SALINAS, 2005). As cargas negativas na superfície das partículas e a repulsão eletrostática inibem a aglomeração das partículas, mantendo-as estáveis. A sílica coloidal apresenta dimensões médias variando entre 2 e 20 nm e área superficial específica variando entre 300 e 900 m^2/g .

A sílica coloidal é constituída em meio aquoso em reatores químicos por meio da polimerização controlada de silicato $\text{Si}(\text{OH})_4$ e do ácido silícico, formando partículas esféricas do tamanho pretendido. A fabricação eleva o pH entre 9 e 10, provocando ausência de H^+ , assim formando novos compostos químicos (Si-OH) em (Si-O^-) proporcionando repulsão eletrostática além da estabilidade da solução aquosa, pois o novo composto possui carga elétrica negativa intensa (BRITZ; VINICIUS; HELENE, 2018).

A adição da SC em compósitos cimentícios proporciona impactos importantes na microestrutura do compósito. As nanopartículas promovem o preenchimento dos vazios encontrados na matriz, diminuindo sua porosidade no estado sólido. Além disso, proporcionam efeito de nucleação nas partículas de cimento, promovendo a aceleração da hidratação. Promovem reações pozolânicas, proporcionando melhora na resistência por meio da formação de C-S-H (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010; MARUSHCHAK et al., 2016).

2.5.3. Nanotubo de carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) possuem dimensão de aproximadamente 3 nm de diâmetro por 1000 nm de comprimento visto que um nanômetro equivale a um bilionésimo do metro (COUTO, 2006). Constituem arranjos hexagonais aos quais se enrolam em forma cilíndrica, formando ligações carbono-carbono que são consideradas as mais fortes na natureza segundo o CDTN (Centro de desenvolvimento de tecnologia nuclear) (MARCONDES, 2012).

São estruturas únicas que apresentam propriedades eletrônicas e mecânicas importantes, decorrente de sua ligação ou de seu aspecto unidimensional. Os nanotubos de carbono são classificados segundo sua estrutura, o arranjo com uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNTs) e o arranjo com um conjunto de folhas concêntricas estabilizadas pelas forças de

van der Waals (*multi-walled carbon nanotubes*, MWCNTs) (DAI; MAU, 2001). A Figura 2.4 apresenta a estrutura esquemática dos nanotubos.

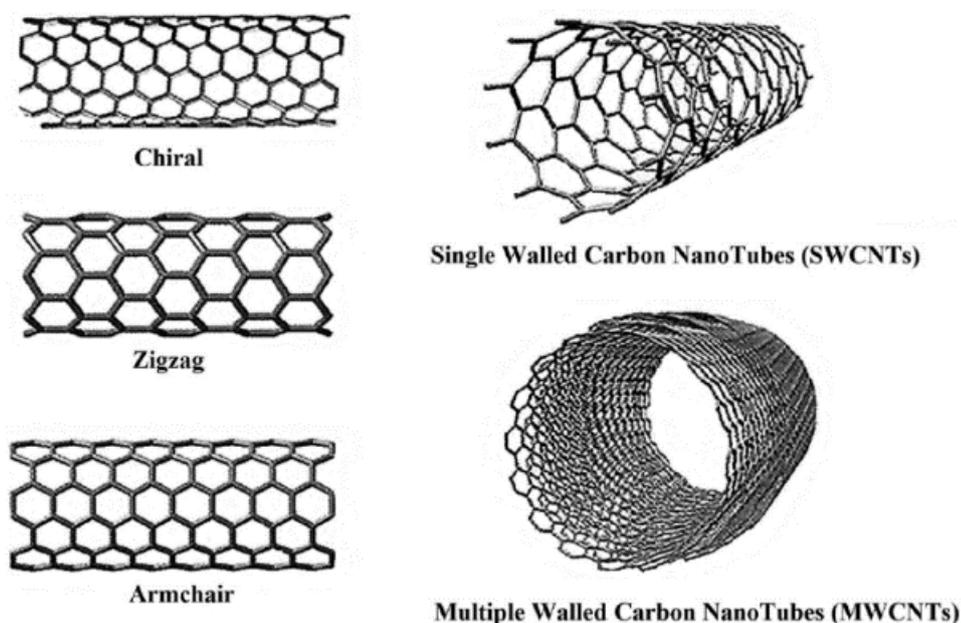


Figura 2.4 – Representação das estruturas de nanotubos de carbono de parede simples - SWCNTs (A) e de parede múltipla - MWCNTs (B) formadas por arranjos de folhas de grafeno (LAMBERTI et al., 2015).

Existem diversos métodos de síntese dos nanotubos de carbono, sendo duas técnicas principais. A primeira técnica emprega altas temperaturas e inclui descargas por arco elétrico para a formação das estruturas de carbono (IIJIMA; ICHIHASHI, 1993). A segunda técnica emprega temperaturas moderadas e a deposição química em fase vapor assistida por um catalisador para a formação das estruturas de carbono (LASORSA et al., 2012). Devido à sua divulgação e otimização o processo com temperaturas moderadas e vapor químico tem sido a síntese mais empregada na produção em grande escala (BIERDEL et al., 2007).

As propriedades mecânicas, eletrônicas e químicas tornam os nanotubos de carbono um material notável, a sua excelente resistência a tração e alta condutividade elétrica proporcionam aplicações em diversas tecnologias. Devido à sua área superficial elevada e baixa resistividade proporcionam o desenvolvimento de supercondutores (PAN; LI; FENG, 2010). Utilização na fabricação de equipamentos e dispositivos de armazenamento de hidrogénio (PAN; LI; FENG, 2010). Os nanotubos de carbono também podem ser empregados na produção de células fotovoltaicas (KIM et al., 2012).

As excelentes propriedades mecânicas possibilitaram a adição como nano compósitos de concreto, mitigando o desenvolvimento de microfissuras nos compósitos cimentícios, melhora da densidade e desempenho mecânico (PEYVANDI et al., 2013).

2.6. Influência de nanomateriais nas propriedades de matrizes cimentícios

2.6.1. Trabalhabilidade

Pesquisadores argumentam que a forte ligação do nanomaterial, quando adicionados ao cimento produzem substâncias livres que reduzem sua consistência. Matrizes cimentícias produzidas com MWCNTs apresentam modificação em sua trabalhabilidade (CWIRZEN; HABERMEHL-CWIRZEN; PENTTALA, 2008).

A incorporação de nanomateriais a base de carbono em compósitos cimentícios ocasiona a redução da consistência, reduzindo a trabalhabilidade quando comparada à misturas sem OG (PAN et al., 2015). As grandes áreas superficiais dos nanomateriais são uma das possíveis causas da modificação da consistência dos produtos cimentícios, pois absorvem parte da água disponível reduzindo assim a trabalhabilidade dos compósitos. O OG apresenta grupos hidrofílicos em sua superfície contribui para a perda de consistência (BARBOSA, 2015).

2.6.2. Hidratação do cimento

De acordo com Xu et. al. (2015) a incorporação de MWCNTs propicia pontos de nucleação nas partículas de cimento promovendo melhora em sua hidratação. Por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), podem ser observados os MWCNTs orientados de forma aleatória assim como a dos produtos hidratados de cimento. Foi constatado que dosagens com elevada quantidade de MWCNTs de 0,2% sobre a massa de cimento ocasionam à formação de aglomerados de nanotubos, possivelmente devido a forças de van der Waals existente entre eles. Em pesquisa realizada por Peyvandi et. al. (2013) por meio de imagens em MEV, observou se uma boa ligação dos compostos de C-S-H às fibras de aço, além das fibras de PVA.

Em estudo realizado por Li et. al. (2005), foi observado por meio da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) que a fase sólida dos compostos de C-S-H das pastas com a adição de MWCNTs é diferente das amostras de referência, devido à

interação entre os grupos de carboxílicos presentes nas superfícies dos nanotubos e a referida fase da matriz de cimento. A interação entre as interfaces proporciona forte ligação covalente, resultando em aumento nas propriedades mecânicas. A incorporação de MWCNTs funcionalizados dispersos na presença de PAA em pastas cimentícias proporcionou aumento em suas propriedades mecânicas (CWIRZEN; HABERMEHL-CWIRZEN; PENTTALA, 2008).

Produtos cimentícios com a incorporação de OG tem a capacidade de controlar o crescimento e o rearranjo dos produtos de hidratação do cimento, contribuindo para o aumento das propriedades mecânicas desses produtos. Dependendo do teor da adição de OG incorporados em produtos cimentícios podem controlar os produtos hidratados do cimento como a portlandita, etringita e monosulfoaluminato, assim formando cristais em forma de flor ou poliedro afetando suas propriedades mecânicas (LV et al., 2013).

Para concentrações de OG com teores entre 0,01% e 0,03% sobre a massa de cimento, observa-se a predominância na formação de cristais em forma de flor, melhorando as resistências a tração, possivelmente devido a existência de espaços entre os cristais que podem absorver os movimentos (LV et al., 2014). Com o aumento dos teores de OG, foi verificado a formação de cristais poliedros que, apresentam estruturas mais densas, formando produtos mais compactos aumentando a resistência mecânica à compressão. Deste modo, é possível afirmar que o OG se deposita sobre a superfície do cimento por meio da sua elevada atração superficial e da presença de grupos hidrofílicos, funcionando assim como pontos de nucleação.

2.6.3. Propriedades mecânicas

As características que despertam maior interesse em produtos cimentícios com a incorporação de nanomateriais são suas propriedades mecânicas, sendo avaliadas no estado endurecido do material. As propriedades estudadas pelos pesquisadores são fundamentalmente o módulo de elasticidade, a resistência à tração, a resistência à compressão e a porosidade.

Modulo de elasticidade

Pastas cimentícias com adição de OG de 0,05% sobre a massa de cimento apresentam aumento do módulo de elasticidade de 3,48 GPa para 3,70 GPa. Estes parâmetros foram

determinados a partir da tangente à curva tensão-deformação obtida pelo ensaio de compressão (PAN et al., 2015). Uma das possíveis causas deste pequeno aumento pode ser devido à diminuição do número de poros.

A incorporação de OG a 3% sobre a massa de cimento em pastas cimentícias proporciona valores de módulo de elasticidade para as amostras sem adição entre 1-10 GPa. As amostras com adição de OG apresentam módulo entre 5-20 GPa (HORSZCZARUK et al., 2015). Tais estudos mostram que a adição de OG em compósitos cimentícios resulta no aumento do módulo de elasticidade.

Resistência à tração por flexão

Pastas cimentícias com a adição de MWCNTs funcionalizados a 0,15% sobre a massa de cimento apresentam ganhos de resistência à flexão de 16% se comparados a referências (CWIRZEN; HABERMEHL-CWIRZEN; PENTTALA, 2008). Em estudo realizado por (XU; LIU; LI, 2015), foi constatado que o aumento no teor das dosagens de MWCNTs em matriz cimentícia proporcionou aumento de 40% na resistência à flexão, correspondente à quantidade máxima de nanomaterial de 0,2 % sobre a massa de cimento. As pastas produzidas nos estudos de (LV et al., 2014) e (LV et al., 2013) com incorporação de teores de OG entre 0,01 e 0,06 % sobre a massa de cimento apresentaram a mesma tendência no aumento da resistência à flexão.

A incorporação de nanofibras de carbono com teores entre 0,25 e 2 % sobre a massa de cimento apresentou aumento não linear de resistência à flexão, sendo observado o maior resultado com o teor de 2 % sobre a massa de cimento (GALAO et al., 2014). Estudos realizados por (LI; WANG; ZHAO, 2005) exibiram aumento na resistência a flexão de 25% em compósitos cimentícios com teores de 0,5 % sobre a massa de cimento de MWCNTs. Os compósitos cimentícios com adição de nanomateriais apresentaram resultados promissores no aumento da resistência à flexão, principalmente os com adição de OG.

Resistência à compressão

Pelos resultados obtidos em (CWIRZEN; HABERMEHL-CWIRZEN; PENTTALA, 2008), aumentos de 50% na resistência à compressão foram obtidos com a adição de MWCNTs funcionalizados a 0,045 % sobre a massa de cimento. Neste estudo, observou-se que as pastas com elevado teor de nanomaterial obtiveram resistências mais baixas, provavelmente por conta de uma má dispersão. Em pesquisa elaborada por (XU; LIU; LI,

2015), verificou-se que a adição de 0,12 % sobre a massa de cimento de MWCNTs em pastas cimentícias causou ganhos de 15% na resistência à compressão. O método de dispersão pode ter influenciado os resultados positivos atingidos.

Em pesquisa realizada por (LV et al., 2014), pastas cimentícias com teores de OG entre 0,1 e 0,6 % sobre a massa de cimento também obtiveram aumentos na resistência à compressão. Estudos realizados por (GALAO et al., 2014; LV et al., 2013) constataram que o aumento das dosagens de nanomateriais (CNFs e de OG, respectivamente) em argamassas cimentícias proporcionou aumento na resistência à compressão, sendo os melhores resultados obtidos com as dosagens de 2% de nanofibras de carbono e de 0,05% de OG.

2.6.4. Porosidade e distribuição do tamanho dos poros

Os compósitos cimentícios são materiais que apresentam grande quantidade de poros capilares e espaços vazios, podendo diminuir sua resistência mecânica e durabilidade. (LI; WANG; ZHAO, 2005) verificaram que a adição de MWCNTs a 2 % sobre a massa de cimento em pastas cimentícias demonstrou a diminuição da porosidade, além da redução do diâmetro dos poros. Estudos realizados por (GALAO et al., 2014; XU; LIU; LI, 2015) também demonstram que a adição de MWCNTs e de CNFs promoveu a diminuição da porosidade bem como no diâmetro dos poros.

Os resultados obtidos por Lv et al (2013, 2014) demonstram que quanto maiores teores de OG menores a área total, diâmetro e porosidade das pastas cimentícias. O OG pode promover a formação de produtos hidratados mais regulares nas zonas dos vazios e nas fissuras, pois proporcionam espaços para o crescimento dos cristais de hidratação diminuindo desta forma o tamanho dos poros. A introdução de nanomateriais em compósitos cimentícios favorece a ocupação dos vazios diminuindo a porosidade, assim como a formação de compostos mais regulares promovendo aumento na resistência mecânica e durabilidade.

3. Otimização do processo de mistura de pastas de cimento com óxido de grafeno

3.1. Introdução

Os nanomateriais apresentam grandes dificuldades de dispersão em misturas cimentícias devido às forças de atração de Van der Waals. Portanto, é necessário otimizar o processo de produção das misturas, para garantir sua dispersão eficiente. Nanopartículas de óxido de grafeno quando bem dispersas em pastas de cimento podem acelerar a velocidade de hidratação, pois funcionam como pontos de nucleação para a formação de C-S-H. Tal processo pode ser avaliado por calorimetria isotérmica, pela redução do tempo de indução e pela maior taxa de reação no período de aceleração.

Este capítulo tem como finalidade definir o melhor tempo e a melhor velocidade de mistura de pastas de cimento produzidas com óxido de grafeno. A dispersão foi avaliada pela cinética de hidratação de pastas de cimento por calorimetria isotérmica. No final deste capítulo, foi possível determinar o melhor procedimento de mistura para a obtenção de pastas de cimento com dispersão adequada de nanopartículas de óxido de grafeno.

3.2. Metodologia experimental

O esquema do programa experimental conduzido neste capítulo está na Figura 4.1.

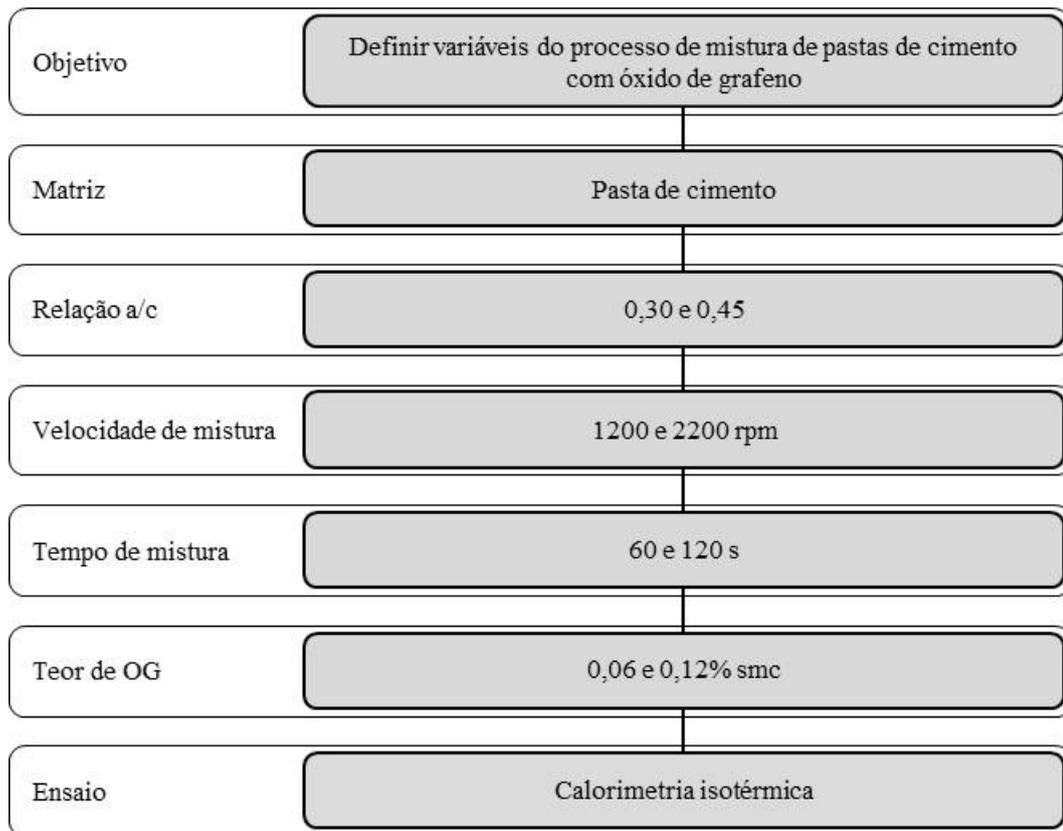


Figura 3.1 – Esquema do programa experimental conduzido neste capítulo.

3.2.1. Materiais

Cimento

Foi utilizado o cimento CP V ARI Plus da Lafarge Holcim. A Tabela 3.1 mostra sua composição química determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), a Tabela 3.2 apresenta a composição mineralógica determinada por difração de raios-X (DRX) com refinamento de Rietveld e as propriedades químicas e físicas estão resumidas na Tabela 3.3.

Tabela 3.1 – Composição química do cimento determinada por FRX.

Composto	Quantidade (% em massa)
LOI	3,08
CaO	64,30
SiO ₂	19,76
Al ₂ O ₃	4,68
Fe ₂ O ₃	3,01
SO ₃	2,49
MgO	1,33
K ₂ O	0,86
Na ₂ O	0,32
Componentes minoritários	0,17
Total	100,0

Tabela 3.2 – Composição mineralógica do cimento determinada por DRX.

Composto	Quantidade (% em massa)
C ₃ S	66,4
C ₂ S	8,9
C ₃ A _C	3,4
C ₃ A _O	0,7
C ₄ AF	10,8
CaO	0,4
CaCO ₃	5,4
CaSO ₄ .2H ₂ O	1,1
CaSO ₄ .0,5H ₂ O	2,9
Total	100,0

Tabela 3.3 – Propriedades químicas e físicas do cimento.

Propriedades	Resultados
Calor total de hidratação (J/g)	451,2
C ₃ A / SO ₃ razão molar	0,58
Resíduos insolúveis (%)	0,80
Área específica BET (m ² /g)	1,39
d ₁₀ (µm)	2,34
d ₅₀ (µm)	15,71
d ₉₀ (µm)	41,49

Água

A água utilizada era deionizada (Milli-Q, condutividade igual a 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$, resistividade igual a 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ e teor de carbono orgânico a 10 ppb).

Superplastificante

O utilizado foi o ADVA 525 da GCP, composto à base de éter de policarboxilato. Apresenta teor de sólidos igual a 67% e massa específica igual a 1,05 g/cm^3 .

Óxido de Grafeno

Foi utilizada uma dispersão aquosa de nanopartículas de óxido de grafeno (OG) com concentração igual a 0,40% em massa, cuja morfologia é de flocos de monocamada. A

Tabela 3.4 apresenta a análise química elementar do OG e a Tabela 3.5 apresenta as propriedades químicas e físicas da dispersão aquosa (dados fornecidos pelo fabricante).

Tabela 3.4 – Análise elementar do óxido de grafeno (GRAPHENEA, 2015).

Elementos	Quantidade (% em massa)
Carbono	49 – 56
Hidrogênio	0 – 1
Nitrogênio	0 – 1
Enxofre	2 – 4
Oxigênio	41 – 50

Tabela 3.5 – Propriedades da dispersão aquosa de óxido de grafeno (GRAPHENEA, 2015).

Propriedades	Resultado
Forma	Dispersão de folhas de óxido de grafeno
Tamanho das partículas	< 10 μm
Coloração	Amarelo-marrom
Odor	Inodoro
Dispersibilidade	Solventes polares
Solvente	Água
pH	2,2 – 2,5
Concentração	0,40 % em massa

3.2.2. Dosagem e preparação de pastas de cimento

Foram elaboradas pastas com cimento CP V ARI, relação água/cimento (a/c) igual a 0,45 e superplastificantes a 0,30 % sobre a massa de cimento (% smc). A dispersão aquosa de OG foi adicionada nos teores de 0,06 e 0,12 % smc. O teor de água de cada aditivo foi reduzido do teor de água adicionado à pasta, para manter a relação a/c constante. Pastas sem OG também foram produzidas, denominadas de pastas referência (MRef).

200 g de pasta foram produzidos pela adição do cimento à água e sua posterior mistura em um misturador IKA RW 20 acoplado com uma hélice de 4 pás modelo R1342 a 800 rpm por 30 s. O misturador foi paralisado por 30 s e as paredes do recipiente foram limpas com uma espátula. A pasta foi novamente misturada a 1200 rpm por 60 s. Então, foi adicionado o superplastificante, homogeneizando a pasta a 1200 rpm por mais 60 s. A última etapa consistiu na adição e na mistura do OG, cujos teores, velocidade e tempo de mistura estão descritos na Tabela 3.6. Após finalização da fabricação, as pastas foram destinadas aos ensaios imediatamente.

Tabela 3.6 – Teores de óxido de grafeno, velocidade e tempo de mistura da pasta.

Matriz	Teor de OG (% smc)	Velocidade de mistura (rpm)	Tempo de mistura (s)
MRef	0	1200	60
M06-1200-60	0,06	1200	60
M06-2200-60	0,06	2200	60
M06-1200-120	0,06	1200	120
M12-1200-60	0,12	1200	60
M12-2200-60	0,12	2200	60
M12-1200-120	0,12	1200	120

3.2.3. Ensaio realizados

O único ensaio realizado nesta campanha foi a calorimetria isotérmica, com a finalidade de avaliar o comportamento de hidratação a curta idade das pastas de cimento e definir as variáveis otimizadas para a preparação das pastas. As pastas foram analisadas por 24 h a 23°C em um calorímetro isotérmico TAMAir. As curvas de fluxo de calor obtidas foram analisadas conforme os parâmetros descritos na Tabela 3.7 (SALVADOR et al., 2016a).

Tabela 3.7 – Parâmetros de análise das curvas de calor de hidratação de pastas de cimento.

Parâmetros	Método de análise
Período de indução	Tempo entre o início da mistura e o início do período de aceleração
Taxa de hidratação do cimento	Inclinação da parte ascendente do período de aceleração
Energia liberada durante o pico principal de hidratação	Área sob a curva entre o final do período de indução e o momento em que o fluxo de calor atinge 1,0 mW/g de cimento no período de desaceleração
Energia liberada até 24 h	Área sob a curva entre 0 e 24 h

3.3. Resultados e discussão

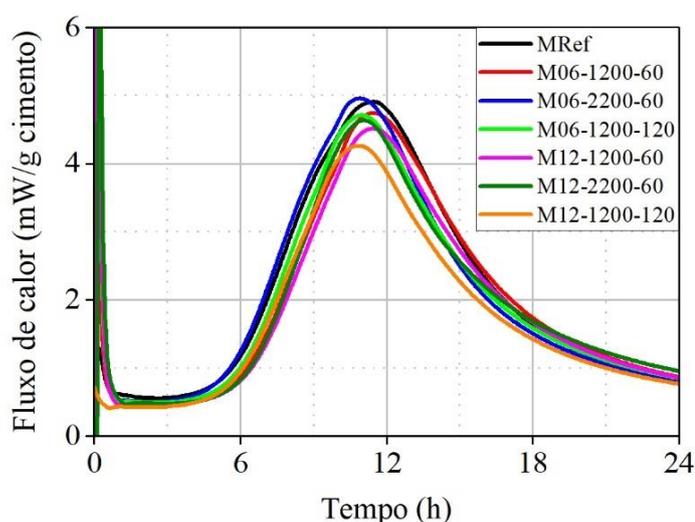


Figura 3.2 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento produzida com OG e diferentes velocidades e tempos de mistura.

A Figura 3.2 apresenta as curvas de fluxo de calor obtidas com pastas de cimento produzidas com OG e misturadas a diferentes tempos e velocidades.

A Tabela 3.8 mostra os pontos característicos dessas curvas, determinados de acordo com (SALVADOR et al., 2016a). As conclusões derivadas dessa análise estão apresentadas subsequentemente.

Tabela 3.8 - Resultados dos parâmetros do ensaio de calorimetria.

Matriz	Período de Indução (h)	Taxa de hidratação do cimento (mW/g.h)	Fluxo de calor máximo (mW/g)	Energia liberada até 24 h (J)
MRef	5,60	0,97	4,91	180,4
M06-1200-60	5,98	0,90	4,74	176,8
M06-2200-60	5,43	0,98	4,95	193,7
M06-1200-120	5,77	0,93	4,71	181,5
M12-1200-60	6,17	0,89	4,51	180,9
M12-2200-60	6,12	1,04	4,63	170,7
M12-1200-120	5,64	0,86	4,26	150,2

As pastas produzidas com o teor de OG igual a 0,06% smc apresentaram tempos de indução mais curtos que as pastas contendo a dosagem de 0,12% smc. Além disso, a taxa de hidratação do cimento, o máximo fluxo de calor alcançado no pico principal e a energia liberada até 24 h também foram maiores. Por esses motivos, o teor de OG de 0,06% smc foi o selecionado para a avaliação das variáveis referentes ao processo de mistura.

No conjunto de pastas preparadas com o teor de OG igual a 0,06% smc, observa-se que a cinética de hidratação é melhorada com o processo de mistura realizado a 2200 rpm por 60 s. Com essas variáveis, foram obtidos tempo de indução mais curto, maior taxa de hidratação, maior fluxo de calor e maior energia liberada até 24 h. Portanto, foi estabelecido que o processo de produção de pastas para futuros ensaios será realizado na velocidade de 2200 rpm pelo tempo de 60 s, para a obtenção de misturas mais homogêneas.

3.4. Conclusões parciais

Com os resultados obtidos nesse capítulo, pode ser concluído que:

- O processo de mistura mecânica com o misturador e pás empregadas foram adequados para a preparação das pastas de cimento com OG.
- A otimização da cinética da hidratação foi obtida quando o processo de mistura do OG foi realizado a 2200 rpm por 60 s. Nessas condições, a homogeneização da pasta foi mais adequada comparando-se aos outros procedimentos de mistura.
- Devido a sua dimensão e formato o OG apresenta grande dificuldade na dispersão em compósitos cimentícios. Por este motivo a metodologia elaborada pode ser empregada na dispersão de qualquer nanomaterial.

4. Análise da influência do óxido de grafeno nas propriedades de misturas cimentícias

4.1. Introdução

A elaboração de projetos de construção arrojados e a necessidade de se utilizar menores quantidades de materiais visando à preservação do meio ambiente gera maior necessidade de utilizar compósitos cimentícios com alta resistência mecânica e excelente durabilidade. Estudos demonstram que o emprego de nanomateriais contribui para melhorar a resistência e a durabilidade de compósitos cimentícios. Para o caso do óxido de grafeno, é necessário analisar como esse material influencia a cinética de hidratação e o desenvolvimento de resistência mecânica de misturas cimentícias contendo cimentos compostos.

Este capítulo trata dessa análise em pastas de cimento e concretos produzidos com diferentes cimentos e adições. O comportamento químico foi avaliado em pastas de cimento pelos ensaios de calorimetria isotérmica, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O comportamento mecânico foi avaliado em concretos por meio da determinação da resistência à compressão e da porosidade acessível à água de corpos de prova cilíndricos.

4.2. Metodologia experimental

O esquema do programa experimental conduzido neste capítulo está na Figura 4.1.

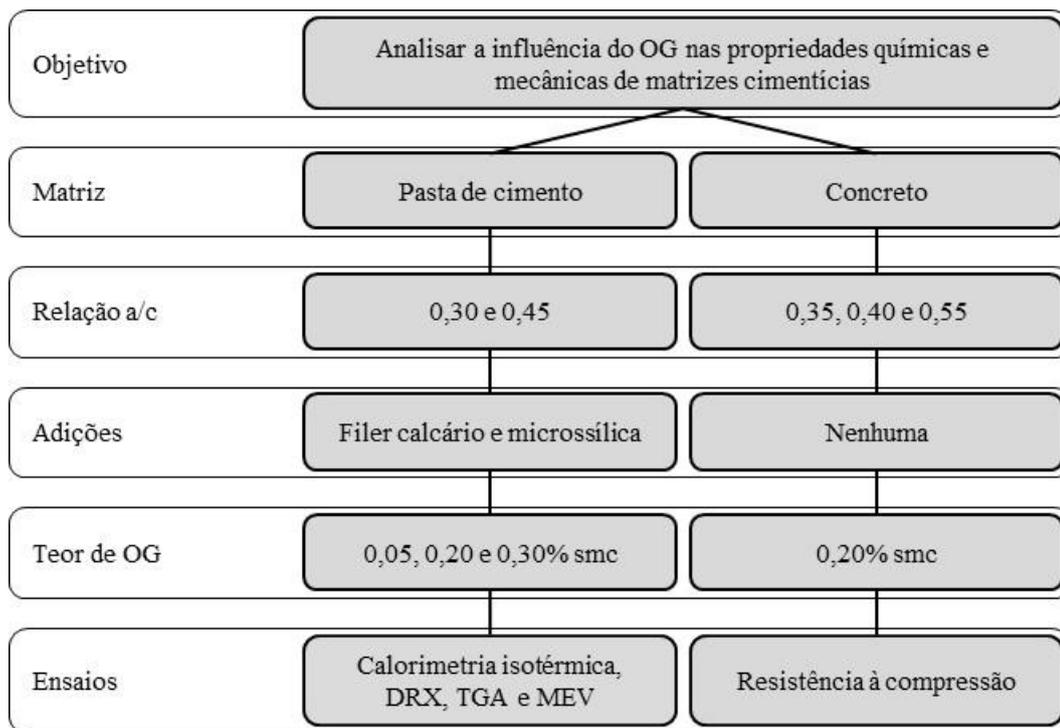


Figura 4.1 – Esquema do programa experimental conduzido neste capítulo.

4.2.1. Materiais

O cimento CP V ARI, água, superplastificante e óxido de grafeno são os mesmos utilizados no capítulo 3, cujas descrições estão apresentadas no item 3.2.1. Os demais materiais utilizados nesta campanha experimental estão descritos subsequentemente.

Filer Calcário

O filer calcário (FC) foi fornecido pela Lafarge-Holcim do Brasil e já estava pronto para utilização. Era composto por 96% em massa de CaCO_3 e sua área específica (BET) era igual a $0,64 \text{ m}^2/\text{g}$.

Microssilica

A microssilica (MS) foi fornecida pela Tecnosil e já estava pronta para utilização. Era composta por 98% em massa de SiO_2 e sua área específica (BET) era igual a $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

Agregado miúdo

O agregado miúdo era composto de areia natural com módulo de finura igual a 2,23. Sua massa específica era igual a $2,60 \text{ g/cm}^3$ e sua massa unitária igual a $1,42 \text{ g/cm}^3$ (ABNT, 2009a). A dimensão máxima de partícula era de 4,75 mm e sua curva granulométrica está apresentada na Figura 4.2 (ABNT, 2009b).

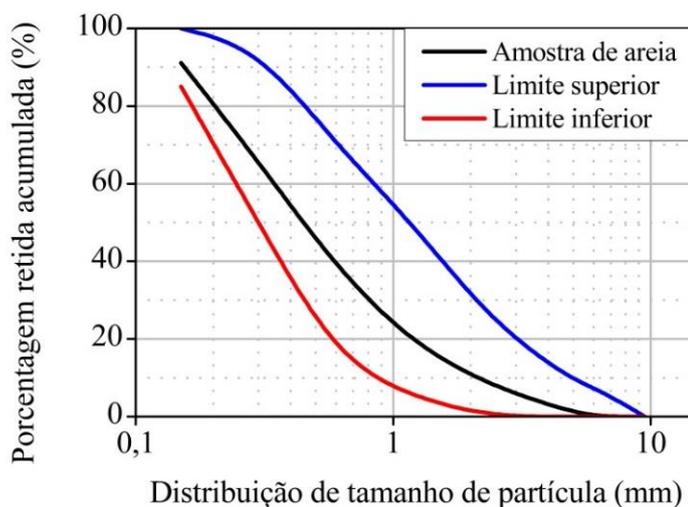


Figura 4.2 – Curva granulométrica do agregado miúdo.

Agregado graúdo

Foi utilizado agregado graúdo proveniente de pedra britada. Sua massa específica era $2,66 \text{ g/cm}^3$ e sua massa unitária igual a $1,47 \text{ g/cm}^3$ (ABNT, 2009c). A dimensão máxima de partícula era de 9,0 mm e sua curva granulométrica está na Figura 4.3 (ABNT, 2009b).

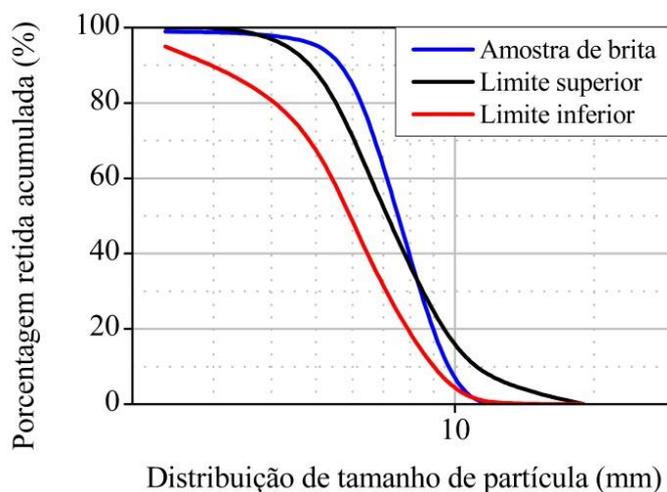


Figura 4.3 – Curva granulométrica do agregado graúdo.

4.2.2. Dosagem e preparação de pasta de cimento

As pastas de cimento foram produzidas com cimento CP V ARI e com cimentos compostos produzidos em laboratório com adições de MS e FC nos teores de 15 e 30% em substituição à massa de cimento. As pastas foram produzidas com as relações a/c iguais a 0,30 e 0,45. A dosagem de superplastificante foi igual a 0,30% smc nas pastas contendo CP V ARI e FC e 0,70% nas pastas contendo MS. Os teores de OG foram iguais a 0,05, 0,20 e 0,30% smc. As pastas foram denominadas pela sigla $P_{\text{'cimento, tipo e teor de adição'}}$ $_{\text{'relação a/c'}}$ $_{\text{'teor de OG'}}$. As pastas sem OG foram denominadas como *REF*. As pastas REF foram produzidas com e sem superplastificante. Quando o superplastificante foi utilizado, o sufixo *SP* foi adicionado à nomenclatura da pasta.

As pastas foram produzidas conforme procedimento descrito no item 3.2.2. A dispersão de OG foi adicionada à pasta e misturada a 2200 rpm por 60 s, conforme conclusões obtidas no capítulo 3 (item 3.4). Após a finalização, amostras de pastas de cimento foram preparadas para os ensaios de calorimetria isotérmica, DRX, TGA e MEV.

4.2.3. Dosagem e preparação de concreto

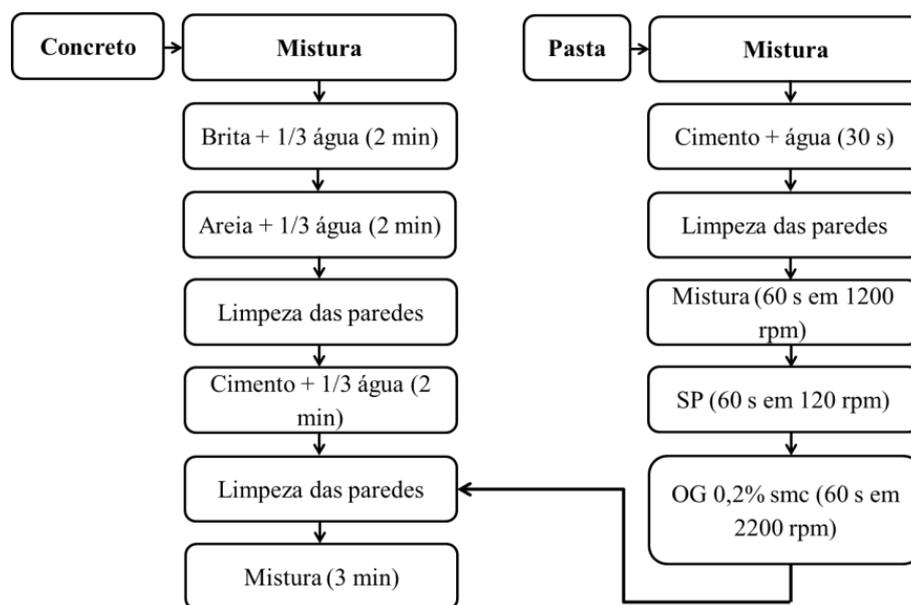
Foram preparados 4 traços de concreto, cujas composições unitárias estão na Tabela 4.1. Foi utilizado apenas o cimento CP V ARI nessa avaliação. Os traços foram denominados como $C_{\text{'consumo de cimento'}}$ $_{\text{'relação a/c'}}$ $_{\text{'teor de OG'}}$. Os concretos sem OG foram denominadas como *REF*. Todos os concretos apresentaram abatimento igual a (100 ± 20) mm.

Tabela 4.1 – Composição unitária dos traços de concreto estudados.

Materiais	C_581_0,35	C_509_0,40	C_358_0,55	C_333_0,55
Cimento	1,00	1,00	1,00	1,00
Agregado miúdo	0,94	1,20	2,25	2,50
Agregado graúdo	1,67	1,90	2,56	2,84
Água	0,35	0,40	0,55	0,55
Superplastificante	0,007	0,007	0,007	0,007
Óxido de grafeno	0 / 0,0020	0 / 0,0020	0 / 0,0020	0 / 0,0020
Consumo de cimento (kg/m³)	581	509	358	333

Primeiramente, para garantir homogeneização adequada do OG no concreto, este material foi disperso em uma pasta de cimento antes de ser adicionado ao concreto. A pasta de cimento foi preparada utilizando 2,0 kg do cimento, relação a/c igual a 0,45 e superplastificante a 0,7% smc. A massa total da dispersão de OG foi adicionada a essa pasta. Seu processo de preparação seguiu o procedimento descrito no item 4.2.2. É importante salientar que as quantidades de material utilizadas na preparação da pasta foram descontadas das massas de materiais utilizadas na preparação do concreto.

O concreto foi produzido em uma betoneira com capacidade de 250 L. O processo iniciou com a mistura da brita com a adição de 1/3 da água por 2 min. Em seguida, foram adicionados o cimento e mais 1/3 da água, que foram misturados por 2 min. Depois disso, foram adicionados A o agregado miúdo e o restante da água, que foram misturados por 2 min. Daí, houve a limpeza das paredes da betoneira, em seguida foi adicionado o superplastificantes e adição da pasta de cimento contendo a dispersão de OG e a mistura final por 3 min. A.Figura 4.4 – Esquema de mistura do concreto com a adição de óxido de grafeno..Figura 4.4 apresenta o esquema de mistura do concreto.



.Figura 4.4 – Esquema de mistura do concreto com a adição de óxido de grafeno.

Após a finalização da preparação, o concreto fresco foi utilizado para a moldagem de corpos de prova cilíndricos de 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura, seguindo os procedimentos da norma (NBR 5738, 2015).

4.2.4. Ensaios realizados

Foram realizados ensaios para caracterizar o comportamento químico e mecânico de matrizes cimentícias contendo OG. A Tabela 4.2 apresenta os ensaios conduzidos.

Tabela 4.2 – Ensaios realizados em compósitos cimentícios com óxido de grafeno.

Matriz	Ensaio	Período / idade	Referência
Pasta	Calorimetria isotérmica	0-24 h	(SALVADOR et al., 2016b)
	DRX	24 h	(SNELLINGS, 2015)
	TGA	24 h	(LOTHENBACH; DURDZINSKI; WEERDT, 2015)
	MEV	24 h	(SCRIVENER et al., 2015)
Concreto	Compressão	1, 3, 7, 28 e 90 dias	(NBR 5739, 2011)

Calorimetria

A calorimetria isotérmica foi realizada a 23 °C durante 24 h com 8,0 g de pasta de cimento, utilizando um calorímetro isotérmico TAMAir. Esse ensaio foi realizado para analisar como o OG influencia a cinética de hidratação de pastas de cimento produzidas com diferentes adições.

DRX

DRX foi realizada em um difratômetro PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha1 em geometria de reflexão Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ equipado com um detector Pixel (comprimento ativo de 3,347 °) e uma fenda divergente fixa de 0,5 °. Esse equipamento opera com radiação $\text{CuK}\alpha$ radiation filtrada por Ni ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) na voltagem de 45 kV e corrente de 40 mA. Os porta-amostras eram cilíndricos, com diâmetro igual a 16 mm e profundidade de 2,5 mm. Foram carregados por *backloading* e girados a 2 rps.

Os difratogramas foram obtidos de 5 °2 θ a 80 °2 θ , com passo de 0,013 °2 θ e 100 s/passos. Foram analisados quantitativamente pelo método de Rietveld utilizando o programa X'Pert HighScore Plus com os modelos estruturais apresentados na Tabela 4.3. O conteúdo de fases amorfas foi determinado pelo método do padrão externo (SNELLINGS, 2015) utilizando alumina em pó (SRM 676a, NIST) como uma referência padrão.

Tabela 4.3 – Modelos estruturais utilizados para o refinamento de Rietveld.

Fase	Sistema cristalino	Número PDF	Código ICSD	Referência
Alita	Monoclínico	01-070-8632	94742	(DE LA TORRE et al., 2002)
Belita _m	Monoclínico	01-083-0460	79550	(T. TSURUMI, Y. HIRANO, 1994)
Belita _o	Ortorrômbico	01-086-0399	81097	(MUMME et al., 1995)
Aluminato de cálcio	Cúbico	00-038-1429	1841	(MONDAL; JEFFERY, 1975)
Aluminato de cálcio	Ortorrômbico	00-032-0150	1880	(NISHI; Y, 1975)
Ferroaluminato de cálcio	Ortorrômbico	01-071-0667	9197	(COLVILLE; GELLER, 1971)
Gipsita	Monoclínico	00-033-0311	151692	(DE LA TORRE et al., 2004)
Calcita	Romboédrico	01-083-0577	79673	(WARTCHOW, 1989)
Dolomita	Trigonal	01-075-1761	31335	(EFFENBERGER; KIRFEL; WILL, 1983)
Óxido de cálcio	Cúbico	00-043-1001	75785	(CHMAISSEM et al., 1993)
Portlandita	Romboédrico	01-072-0156	15741	(PETCH, 1961)
Etringita	Hexagonal	00-041-1451	155395	(GOETZ-NEUNHOEFFER; NEUBAUER, 2006)
Monosulfoaluminato de cálcio	Romboédrico	-	24461	(ALLMANN, 2019)
Hemicarboaluminato de cálcio	Romboédrico	00-041-0221	263124	(RUNČEVSKI et al., 2012)
Alumina (padrão)	Romboédrico	01-081-2267	73725	(MASLEN et al., 1993)

O ensaio foi empregado para verificar a evolução do consumo e formação de fases durante o processo de hidratação de pastas de cimento (SNELLINGS, 2015). A hidratação das pastas foi paralisada 24 h após sua preparação pelo método da troca de solvente. Esse método foi empregado porque não afeta a estabilidade e a cristalinidade de aluminatos hidratados (MACIEL et al., 2019). O procedimento de troca de solvente consiste em 6 passos: primeiramente, a pasta foi imersa em isopropanol (razão solvente/pasta igual a 10) por 1 h a -4 °C. Em segundo lugar, o solvente foi substituído por um novo volume de isopropanol (razão solvente/pasta igual a 10) e a pasta foi mantida imersa por 1 h a -4 °C. Em terceiro lugar, o solvente foi substituído por um novo volume de isopropanol (razão solvente/pasta igual a 50) e a imersão ocorreu por 24 h a -4 °C. Em quarto lugar, o isopropanol foi substituído por éter dietílico (razão solvente/pasta igual a 25) e a pasta foi mantida imersa por 24 h a -4 °C. Em seguida, o solvente foi removido e a amostra foi seca por 30 min a 40 °C. Finalmente, a pasta foi triturada e moída até um tamanho máximo de 63 µm em um almofariz de ágata.

TGA

TGA foi realizada para quantificar os hidratos formados em pastas de cimento produzidas com GO. O ensaio foi conduzido de 25 a 1100 °C com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min com fluxo de N₂ igual a 60 mL/min utilizando uma termobalança Netzsch Libra 209 F1 (LOTHENBACH; DURDZINSKI; WEERDT, 2015). Em cada análise, aproximadamente 30 mg de amostra foram ensaiadas em cadinhos de alumina abertos de 90 µL. Ensaios foram realizados com as mesmas amostras que as produzidas para DRX.

A quantidade de portlandita (Ca(OH)₂) foi determinada por sua desidratação, calculando a perda de massa no intervalo de temperatura de 350 a 500 °C. A quantidade de água quimicamente combinada foi calculada de 25 a 1000 °C, corrigindo o valor obtido pela perda de massa correspondente à desidratação da portlandita e à descarbonatação da calcita (PANE; HANSEN, 2005). A perda ao fogo foi determinada pela massa obtida a 1100 °C.

MEV

MEV foi utilizada para avaliar como o óxido de grafeno influencia a microestrutura das pastas de cimento. Os testes foram executados em um microscópio JEOL JSM 7100F na tensão de 20 kV, com as mesmas pastas utilizadas para DRX e TGA. A superfície das amostras foi revestida com carbono. A morfologia dos hidratos precipitados foi avaliada por imagem eletrônica secundária de superfícies de fratura e sua composição química foi avaliada por análise de dispersão de raios-X a energia.

Determinação da resistência à compressão

A resistência à compressão foi determinada a partir do ensaio de compressão direta em corpos de prova cilíndricos medindo 100 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento. Os testes foram realizados em uma máquina de ensaio universal Solotest, com capacidade de 100 t, a uma velocidade de aplicação de pressão igual a 0,45 MPa/s, de acordo com NBR 5739 (ABNT, 2018). Três corpos de prova foram ensaiados em cada idade (24 h, 3 dias, 7 dias, 28 dias e 91 dias).

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Calorimetria

As Figura 4.5 a Figura 4.9 apresentam as curvas de fluxo de calor obtidas com pastas de cimento produzidas com OG. A Tabela 4.4 a Tabela 4.8 mostram os pontos característicos dessas curvas, determinados de acordo com a Tabela 3.7, do item 3.2.3. As conclusões derivadas dessa análise estão apresentadas subsequentemente.

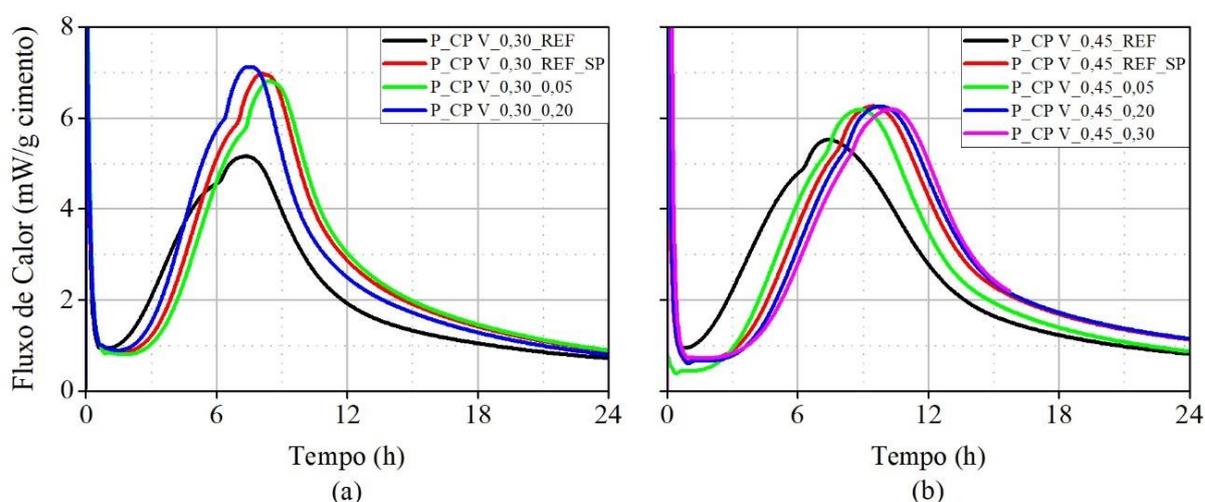


Figura 4.5 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento sem adição mineral: (a) a/c 0,30; (b) a/c 0,45.

Tabela 4.4 – Resultados dos parâmetros da calorimetria das pastas de cimento sem adição.

Pasta	Período de indução (h)	Taxa de hidratação do cimento ([mW/g] *h)	Fluxo de calor máximo (mW/g)	Energia liberada até 24 h (J)
P_CP V_0,30_REF	1,95	1,09	5,15	0,0
P_CP V_0,30_REF_SP	3,20	1,57	6,96	227,8
P_CP V_0,30_0,05	3,45	1,49	6,81	226,8
P_CP V_0,30_0,20	2,84	1,69	7,11	224,5
P_CP V_0,45_REF	1,75	1,01	5,52	218,3
P_CP V_0,45_REF_SP	2,86	1,20	6,26	233,4
P_CP V_0,45_0,05	2,91	1,21	6,18	234,3
P_CP V_0,45_0,20	3,87	1,18	6,25	233,0
P_CP V_0,45_0,30	4,11	1,13	6,19	204,3

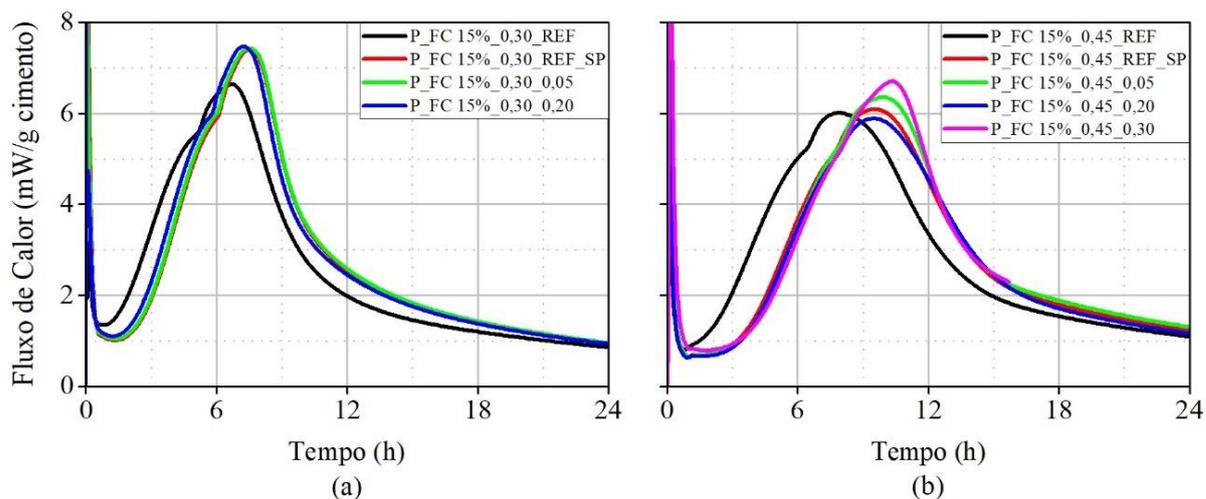


Figura 4.6 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 15% de FC: (a) a/c 0,30; (b) a/c 0,45

Tabela 4.5 – Resultados dos parâmetros da calorimetria do óxido de grafeno.

Pasta	Período de indução (h)	Taxa de hidratação do cimento ([mW/g] *h)	Fluxo de calor máximo (mW/g)	Energia liberada até 24 h (J)
P_FC 15%_0,30_REF	1,58	1,44	6,63	222,2
P_FC 15%_0,30_REF_SP	2,53	1,64	7,38	239,2
P_FC 15%_0,30_0,05	2,48	1,66	7,42	240,4
P_FC 15%_0,30_0,20	2,28	1,66	7,46	236,7
P_FC 15%_0,45_REF	1,85	1,12	6,00	241,8
P_FC 15%_0,45_REF_SP	3,43	1,16	6,08	241,0
P_FC 15%_0,45_0,05	3,56	1,17	6,35	251,4
P_FC 15%_0,45_0,20	3,50	1,15	5,88	237,3
P_FC 15%_0,45_0,30	3,86	1,16	7,30	199,1

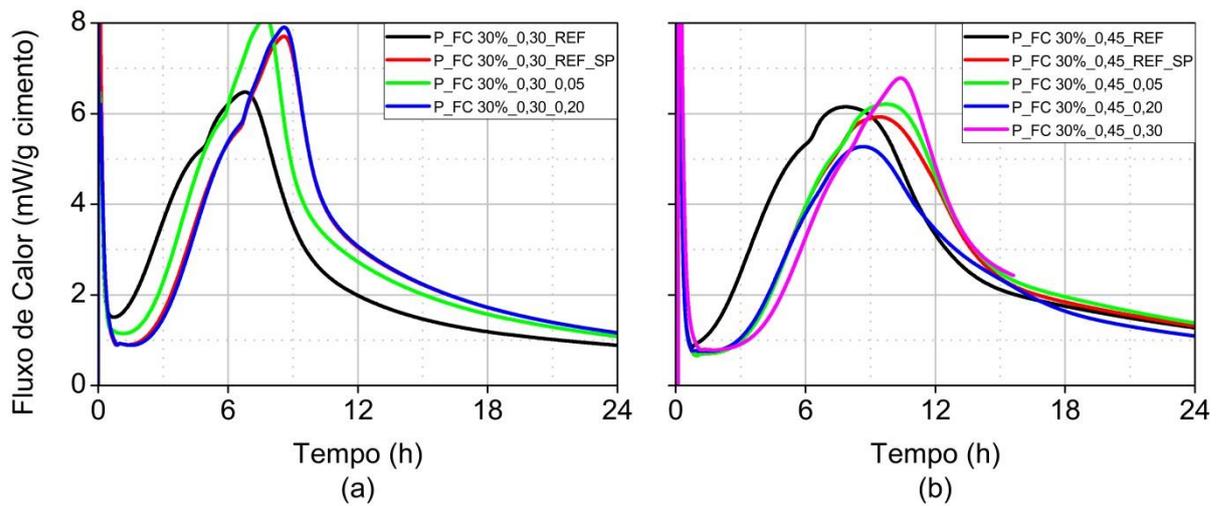


Figura 4.7 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 30% de FC: (a) a/c 0,30; (b) a/c 0,45.

Tabela 4.6 – Resultados dos parâmetros da calorimetria do óxido de grafeno.

Pasta	Período de indução (h)	Taxa de hidratação do cimento ([mW/g] *h)	Fluxo de calor máximo (mW/g)	Energia liberada até 24 h (J)
P_CP V_0,30_REF	1,95	1,09	5,15	0,0
P_CP V_0,30_REF_SP	3,20	1,57	6,96	227,8
P_CP V_0,30_0,05	3,45	1,49	6,81	226,8
P_CP V_0,30_0,20	2,84	1,69	7,11	224,5
P_CP V_0,45_REF	1,75	1,01	5,52	218,3
P_CP V_0,45_REF_SP	2,86	1,20	6,26	233,4
P_CP V_0,45_0,05	2,91	1,21	6,18	234,3
P_CP V_0,45_0,20	3,87	1,18	6,25	233,0
P_CP V_0,45_0,30	4,11	1,13	6,19	204,3

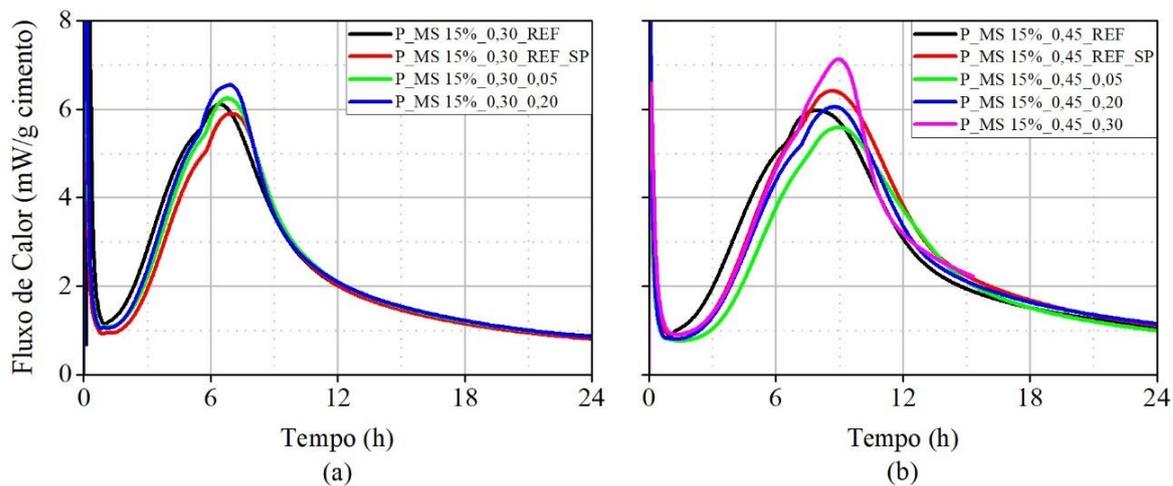


Figura 4.8 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 15% de MS: (a) a/c 0,30; (b) a/c 0,45.

Tabela 4.7 – Resultados dos parâmetros da calorimetria do óxido de grafeno.

Pasta	Período de indução (h)	Taxa de hidratação do cimento ($[mW/g] \cdot h$)	Fluxo de calor máximo (mW/g)	Energia liberada até 24 h (J)
P_MS 15%_0,30_REF	1,83	1,44	6,11	221,9
P_MS 15%_0,30_REF_SP	2,28	1,38	5,89	199,5
P_MS 15%_0,30_0,05	2,25	1,46	6,24	211,4
P_MS 15%_0,30_0,20	2,17	1,54	6,54	218,1
P_MS 15%_0,45_REF	2,15	1,15	5,97	237,5
P_MS 15%_0,45_REF_SP	2,92	1,25	6,41	248,2
P_MS 15%_0,45_0,05	3,20	1,10	5,58	217,2
P_MS 15%_0,45_0,20	2,78	1,15	6,05	233,8
P_MS 15%_0,45_0,30	2,91	1,25	7,13	198,2

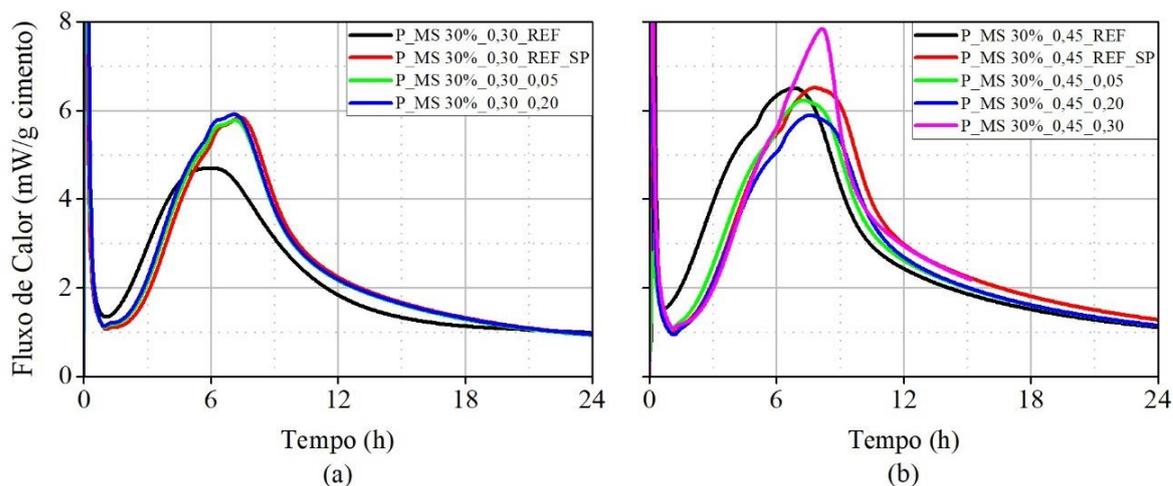


Figura 4.9 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 30% de MS: (a) a/c 0,30; (b) a/c 0,45.

Tabela 4.8 – Resultados dos parâmetros da calorimetria do óxido de grafeno.

Pasta	Período de indução (h)	Taxa de hidratação do cimento ([mW/g] *h)	Fluxo de calor máximo (mW/g)	Energia liberada até 24 h (J)
P_MS 30%_0,30_REF	1,67	1,18	4,69	202,3
P_MS 30%_0,30_REF_SP	2,55	1,40	5,84	215,1
P_MS 30%_0,30_0,05	2,32	1,38	5,77	222,0
P_MS 30%_0,30_0,20	2,24	1,43	5,91	239,7
P_MS 30%_0,45_REF	1,12	1,33	6,50	248,43
P_MS 30%_0,45_REF_SP	2,17	1,34	6,51	260,2
P_MS 30%_0,45_0,05	1,90	1,31	6,22	238,0
P_MS 30%_0,45_0,20	2,08	1,22	5,89	237,6
P_MS 30%_0,45_0,30	2,44	1,43	7,84	210,9

De maneira geral, a adição de OG apresenta maior efeito na cinética de reação de pastas preparadas com relação a/c igual a 0,30. Em todas as pastas com essa relação a/c, observa-se redução no período de indução, aumento da taxa de reação do cimento e aumenta do grau de hidratação da pasta, principalmente quando a dosagem de OG é igual a 0,20% smc. Tal fato pode ser devido às maiores taxas de cisalhamento durante a mistura dessa pasta, já que esta contém maior volume de sólidos em relação à pasta com relação a/c igual a 0,45. A maior taxa de cisalhamento contribui para melhorar a dispersão e a homogeneização OG na pasta.

O uso de adições de filer calcário e microssílica nas pastas contendo OG contribuem para acelerar ainda mais a cinética de reações. Ocorre um efeito sinérgico entre a adição e o OG para otimizar o processo de hidratação do cimento. Como essas adições apresentam maior

área superficial que o cimento (principalmente a microssílica), pode adsorver moléculas do superplastificantes, reduzindo seu efeito retardador. Além disso, essas fases, principalmente o filer calcário, podem servir como pontos de nucleação para a formação de C-S-H, acelerando a velocidade de hidratação do cimento.

As pastas produzidas com relação a/c igual a 0,45 também sofrem influência do OG. Observa-se que a adição da dispersão de OG na dosagem de 0,20% smc é mais efetiva que a dosagem de 0,05% smc para reduzir o tempo de indução, aumentar a taxa de reação e o grau de hidratação da pasta. A dosagem mais baixa não apresenta resultados significativos, pois as nanopartículas podem estar muito diluídas na pasta e não formarem pontos de nucleação em grande quantidade. As adições de filer calcário e microssílica contribuem para acelerar a hidratação nas pastas com relação a/c 0,45, pois apresentam maior absorção de água que o cimento, deixando a concentração de OG no meio líquido mais elevada.

4.3.2. DRX

A figura 4.10 apresenta os resultados da quantificação de fases determinada por DRX em pastas com 24 horas de idade. As pastas ensaiadas foram produzidas com cimento CP V, 30% de filer calcário e 30% de microssílica e relação a/c igual a 0,45. Foram preparadas pastas sem adição de OG (REF) e com adição de OG na dosagem de 0,20% smc.

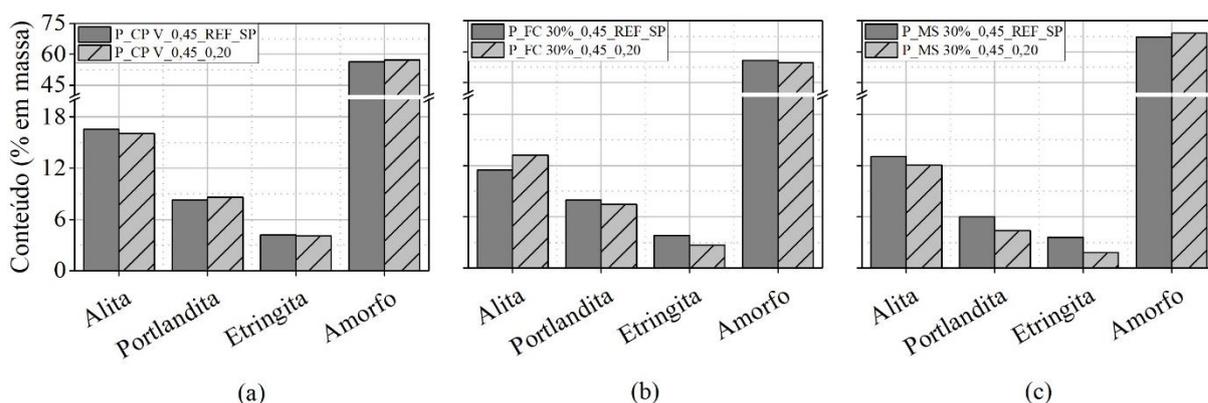


Figura 4.10 – Resultados da quantificação de fases por DRX em pastas de cimento: (a) pasta sem adição mineral; (b) pasta com 30% de filer calcário; e (c) pasta com de 30% microssílica.

A partir dos resultados de DRX das pastas sem adição mineral (

Figura 4.10.a), observa-se uma clara influência do OG na hidratação de alita. O OG leva a um maior consumo de alita, aumentando o conteúdo de portlandita. Como a alita é consumida em maior extensão, é obtida uma quantidade maior de fases amorfas em pastas

produzidas com OG, indicando que a formação de C-S-H é aprimorada. O OG não apresenta influência significativa na hidratação do aluminato, como pode ser observado nas quantidades de etringita, que foram semelhantes nas pastas com e sem GO.

A pasta contendo 30% de filer calcário (

Figura 4.10.b) apresentou tendência oposta ao encontrado na pasta sem adições minerais. Observou-se redução no consumo de alita e na precipitação de portlandita e de fases amorfas. Além disso, etringita foi formada em menores quantidades. Portanto, a utilização conjunta de OG e filer calcário na dosagem de 30% em substituição ao cimento conduziu a uma redução na velocidade de hidratação do cimento. Tal fato está de acordo com os resultados encontrados por calorimetria isotérmica.

A pasta contendo 30% de MS (

Figura 4.10.c) apresentou maior consumo de alita quando OG foi adicionado. Com isso, foram quantificadas maiores concentrações de portlandita e fases amorfas. Etringita foi formada em menores quantidades, pois aumentando a cinética de hidratação dos silicatos, observa-se retardo na hidratação dos aluminatos (SALVADOR et al., 2016a). Portanto, existe um efeito sinérgico entre a MS e o OG, acelerando a hidratação do cimento.

4.3.3. TGA

A figura 4.10 apresenta as curvas de perda de massa das pastas de cimento. A figura 4.11 apresenta as curvas da derivada da perda de massa pela temperatura. A tabela 4.5 apresenta os resultados da quantificação de portlandita e da massa total de água quimicamente combinada (massa de água perdida entre 25 e 1000 °C). As conclusões derivadas dessa análise estão apresentadas subsequentemente.

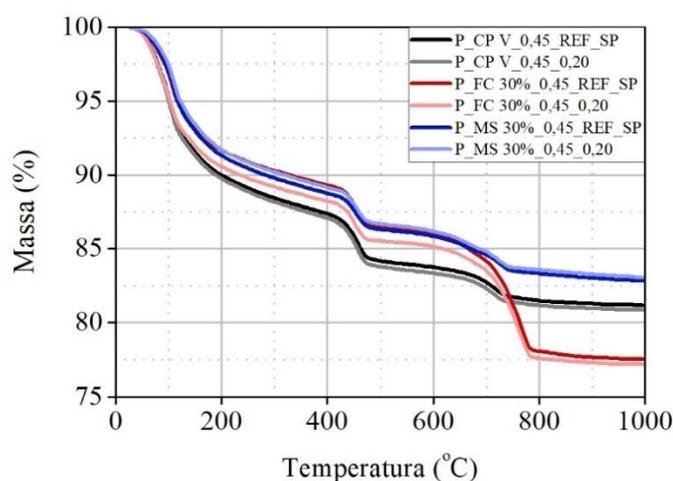


Figura 4.11 – Curvas de perda de massa de pastas de cimento com diferentes adições minerais e OG.

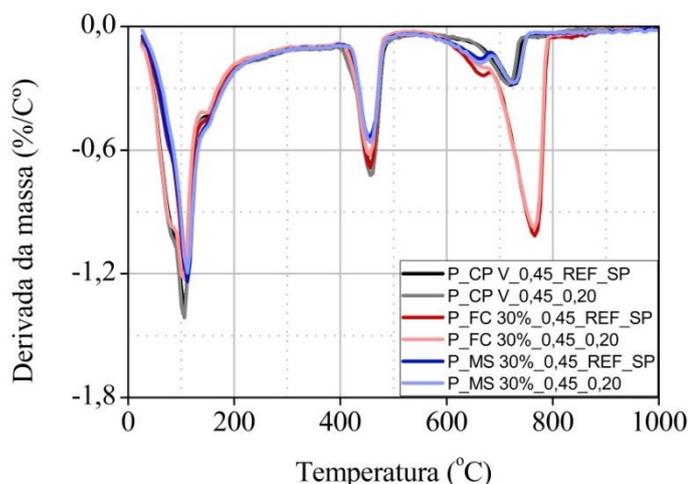


Figura 4.12 – Curvas da derivada da perda de massa pela temperatura de pastas de cimento com diferentes adições minerais e OG.

Tabela 4.9 – Resultados da análise de termogravimetria.

Pasta	Massa de portlandita (% em massa)	Massa de água perdida entre 25 e 1000 °C (% em massa)
P_CP V_0,45_REF_SP	15,23	12,87
P_CP V_0,45_0,20	15,72	13,15
P_FC 30%_0,45_REF_SP	13,56	14,05
P_FC 30%_0,45_0,20	13,07	13,80
P_MS 30%_0,45_REF_SP	12,05	11,62
P_MS 30%_0,45_0,20	12,25	11,91

Os resultados mostrados na tabela 4.5 são similares aos obtidos na análise por DRX (seção 4.3.2). Na pasta sem adição mineral, OG promove maior consumo de alita, que pode ser observado pelo maior conteúdo de portlandita. Além disso, a pasta apresenta maior quantidade de água quimicamente combinada, que significa que a pasta contém maior quantidade de C-S-H e outras fases hidratadas.

Com a adição de filer calcário, a utilização de OG diminui o grau de hidratação da pasta, visto que uma menor quantidade de portlandita foi determinada. Além disso, a pasta apresenta menor grau de hidratação. Já na pasta contendo microssílica, o efeito sinérgico entre a adição e o OG foi observado. Portlandita foi formada em maior quantidade e o grau de hidratação da pasta aumentou.

4.3.4. MEV

Os resultados obtidos na análise por MEV com as pastas P_CP V_0,45_REF_SP, P_CP V_0,45_0,20, P_FC 30%_0,45_0,20 e P_MS 30%_0,45_0,20 na idade de 24 h estão apresentados nas figuras 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15, respectivamente. As regiões analisadas por EDS estão indicadas por um asterisco na imagem correspondente. Os resultados obtidos nos espectros EDS são as quantidades dos elementos Ca, Si, Al e S em mol na região analisada.

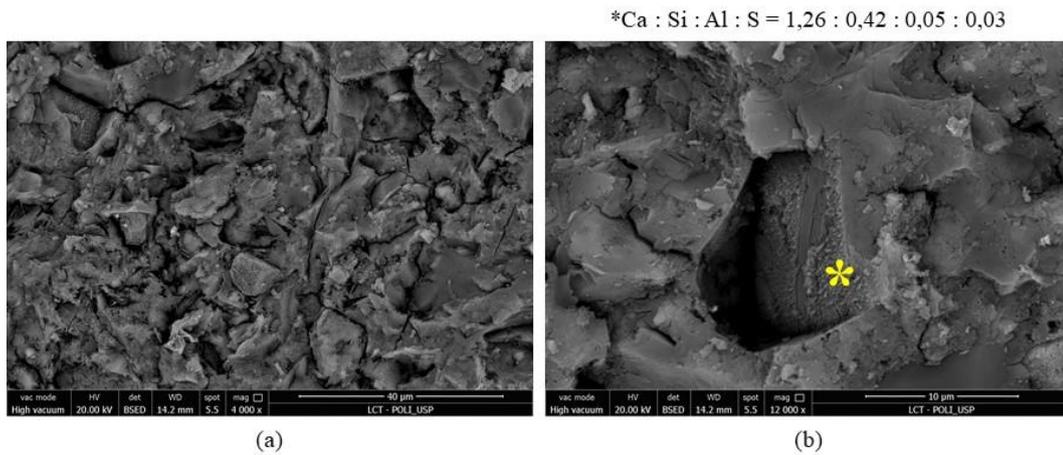


Figura 4.13 – Imagens obtida por MEV da pasta P_CP V_0,45_REF_SP.

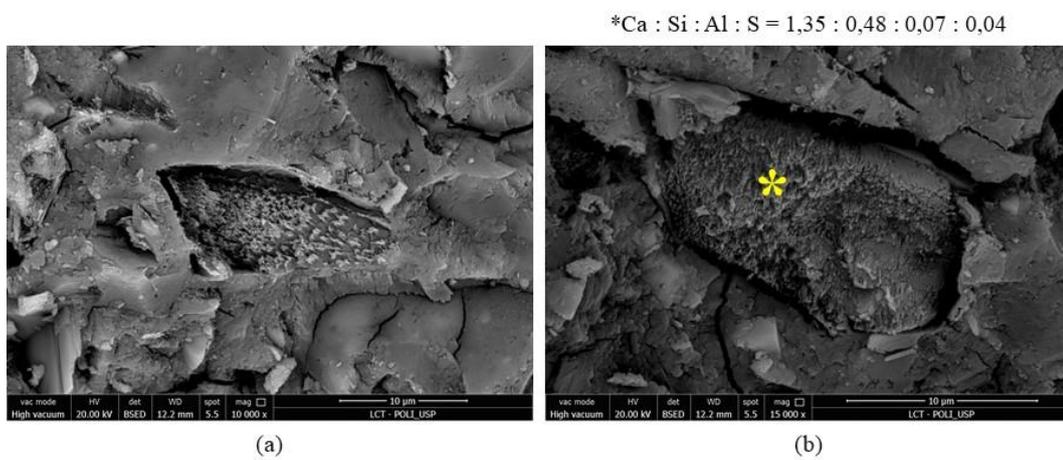


Figura 4.14 – Imagens obtida por MEV da pasta P_CP V_0,45_0,20.

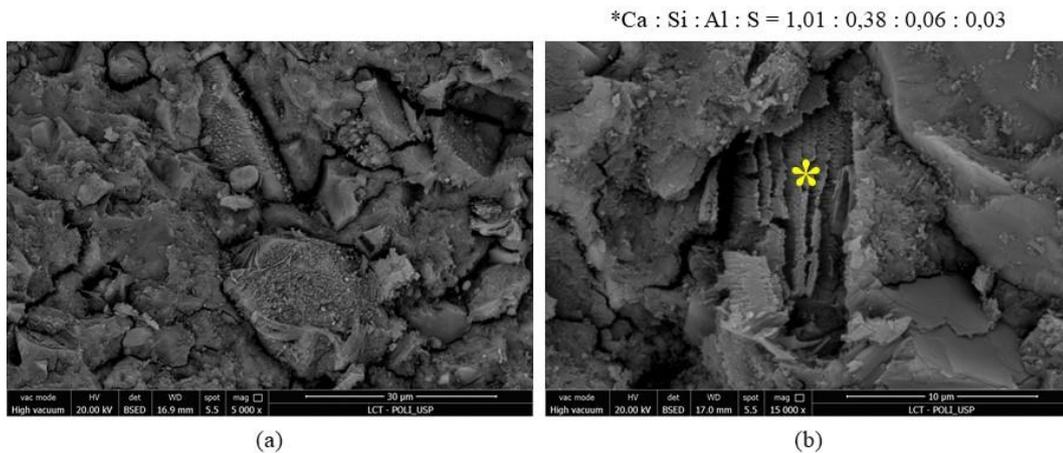


Figura 4.15 – Imagens obtida por MEV da pasta P_FC 30%_0,45_0,20.

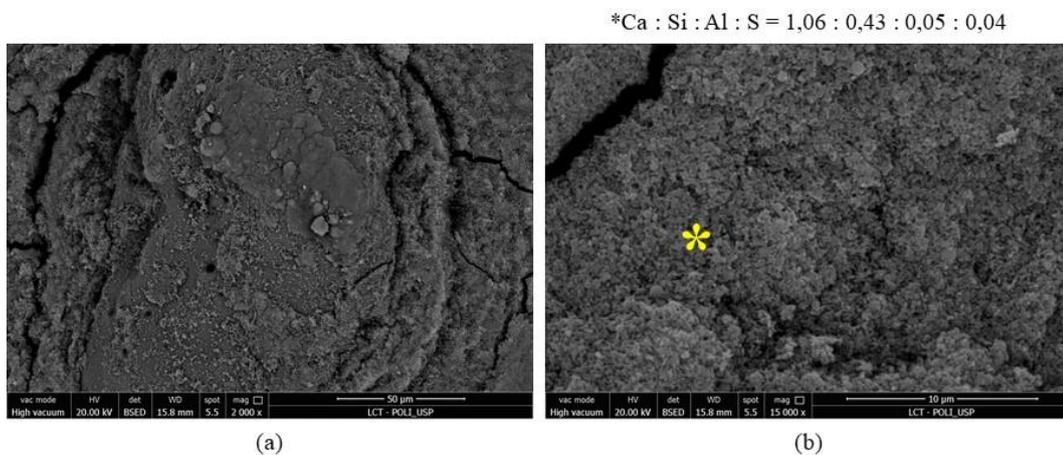


Figura 4.16 – Imagens obtida por MEV da pasta P_MS 30%_0,45_0,20.

A pasta P_CP V_0,45_REF_SP (figura 4.12) apresenta microestrutura heterogênea com precipitação de fases hidratadas na superfície das partículas de cimento. Na figura 4.12.a, podem ser observados cristais com morfologia fibrilar, compostos principalmente pelos elementos cálcio e silício, sem quantidades significativas de alumínio e enxofre. Portanto, pode ser concluído que esses cristais são formados maioritariamente por C-S-H.

A pasta P_CP V_0,45_0,20 (figura 4.13) apresenta maior progresso da hidratação, quando comparada à pasta REF. Observa-se maior densidade de C-S-H precipitado na superfície da partícula de cimento, com composição química bastante similar à dos cristais encontrados na pasta REF. Além disso, os cristais apresentam maior comprimento. Portanto, é possível concluir que a adição de OG favoreceu a precipitação de C-S-H, corroborando os resultados encontrados na calorimetria isotérmica, DRX e TGA.

A pasta P_FC 30%_0,45_0,20 (figura 4.14) contém precipitações localizadas de fases C-S-H. Já a pasta P_MS 30%_0,45_0,20 (figura 4.15) apresenta uma precipitação generalizada de fases hidratadas, compostas principalmente por cálcio e silício. É possível observar que a morfologia desses cristais é bastante diferente de cristais fibrilares. Tal fato pode ser devido à maior superfície específica da microssílica. A precipitação generalizada das fases hidratadas nessa pasta pode ser devido ao efeito sinérgico da microssílica e do OG, corroborando os resultados de DRX e TGA.

4.3.5. Resistência à compressão

Os resultados do ensaio de resistência à compressão dos traços C_581_0,35 e C_509_0,40 estão apresentados na figura 4.16 e os resultados dos traços C_358_0,55 e C_333_0,55 estão na figura 4.17. Em ambas as figuras, os resultados dos concretos sem OG e com a adição de OG a 0,20% smc estão apresentados.

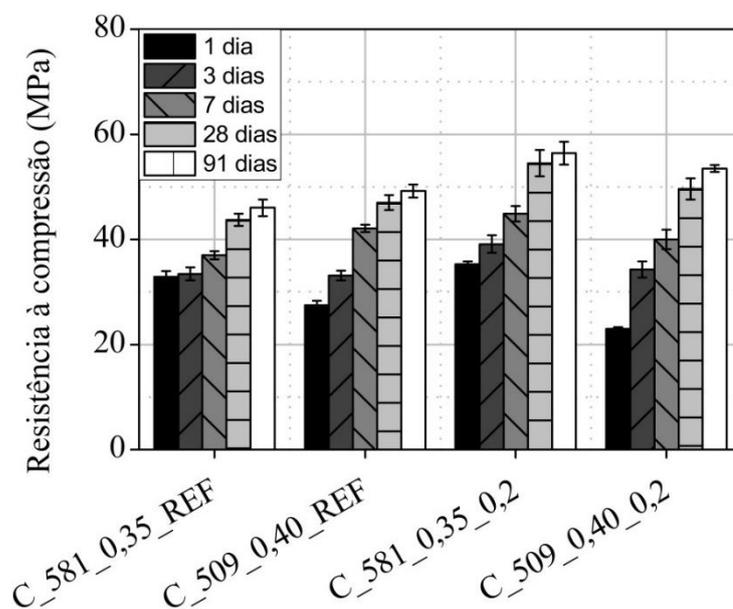


Figura 4.17 – Resultados de resistência à compressão dos traços C_581_0,35 e C_509_0,40 com e sem adição de OG.

Analisando a figura 4.16, todos os traços de concreto apresentam evolução de resistência à compressão com o decorrer da idade. Além disso, o traço C_509_0,40 apresenta menor resistência à compressão que o traço C_581_0,35 em todas as idades, pois apresenta maior consumo de cimento e menor relação a/c. Tais resultados ocorreram como o esperado. Um fato importante são os valores de resistência à compressão obtidos com os concretos

contendo OG. Observa-se que a resistência à compressão dos concretos com OG é sempre superior aos valores encontrados nos concretos REF. Ocorre um aumento significativo de aproximadamente 15% no primeiro dia e de mais de 20% aos 91 dias.

Como observado nos resultados de calorimetria e DRX, o OG aumenta a velocidade de reações do cimento nas idades curtas, promovendo maiores graus de hidratação. Com isso, a resistência à compressão tende a aumentar, pois maiores quantidades de C-S-H são formadas. Isso contribui para aumentar a resistência mecânica da matriz a idades avançadas.

Para avaliar as diferenças significativas entre os concretos, foram empregados dois métodos estatísticos. Os dados da mesma idade foram avaliados pelo método de análise de variância (ANOVA) que visa verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente. A diferença entre a amostra referência e a amostra com 0,2% de OG foi observado pelo método de análise Tukey (TUK), que consiste em comparar todos os possíveis pares de médias e se baseia na diferença mínima significativa (D.M.S.), considerando os percentis do grupo.

O concreto C_581_0,35 apresentou variância estatística significativa conforme a Tabela 4.10. O resultado da ANOVA observou que “ ρ ” é menor que 0,05, significando que existe variância relevante para idades superiores a 1 dia. O modelo de TUK aponta variação significativa entre a referência e as amostras com 0,2% de OG em idades superiores a 1 dia.

Tabela 4.10 - Resultados da aplicação dos métodos da ANOVA e de TUK do concreto C_581_0,35.

Idade (dias)	Causas da Variação	ANOVA					TUK		
		Graus de liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	F	ρ	Amostra	Ref.	0,2%OG
1	Grupos	6,20	1	6,2001	9,198	0,09369	Ref. 0,2%OG	4,29	0,09363
	Resíduo	1,34	2	0,67405					
	Total	7,55	3						
3	Grupos	48,34	1	48,34	22,85	0,00877	Ref. 0,2%OG	6,76	0,00878
	Resíduo	8,46	4	2,11					
	Total	56,80	5						
7	Grupos	94,96	1	94,96	68,71	0,00115	Ref. 0,2%OG	11,72	0,00116
	Resíduo	5,53	4	1,38					
	Total	100,49	5						
28	Grupos	175,18	1	175,18	45,5	0,00252	Ref. 0,2%OG	9,54	0,00252
	Resíduo	15,40	4	3,85					
	Total	190,58	5						
91	Grupos	175,83	1	175,83	48,17	0,00226	Ref. 0,2%OG	9,815	0,00227
	Resíduo	14,60	4	3,65					
	Total	190,43	5						

Tabela 4.11 – Resultados da aplicação dos métodos da ANOVA e de TUK do concreto C_509_0,40.

Idade (dias)	Causas da Variação	Graus de liberdade	ANOVA				TUK		
			Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	F	ρ	Amostra	Ref.	0,2%OG
1	Grupos	29,93	1	29,93	80,26	0,00086	Ref. 0,2%OG	12,67	0,00086
	Resíduo	1,49	4	0,37					
	Total	31,42	5						
3	Grupos	0,28	1	0,28	0,17	0,69940	Ref. 0,2%OG	0,59	0,69940
	Resíduo	6,54	4	1,63					
	Total	6,82	5						
7	Grupos	6,59	1	6,59	3,54	0,13300	Ref. 0,2%OG	2,66	0,13300
	Resíduo	7,45	4	1,86					
	Total	14,04	5						
28	Grupos	10,19	1	10,19	3,373	0,14020	Ref. 0,2%OG	2,60	0,14020
	Resíduo	12,09	4	3,02					
	Total	22,28	5						
91	Grupos	27,78	1	27,78	33,33	0,00447	Ref. 0,2%OG	8,16	0,00447
	Resíduo	3,33	4	0,83					
	Total	31,11	5						

As amostras do concreto C_509_0,40 apresentaram variância relevante conforme Tabela 4.11. O resultado da ANOVA mostrou que “ ρ ” é menor que 0,05, apenas nas idades de 1 e 91 dias, indicando que existe variância estatística significativa. O modelo de TUK indicou que existe variação significativa entre a amostra referência e a amostras com 0,2% de OG apenas nas idades de 1 e 91 dias, nos demais não houve variância significativa.

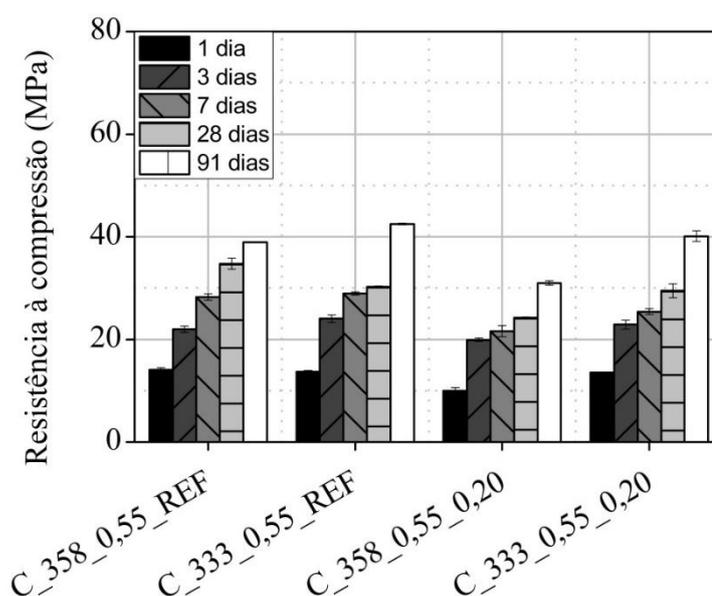


Figura 4.18 – Resultados de resistência à compressão dos traços C_385_0,55 e C_333_0,55 com e sem adição de OG.

Os resultados obtidos com os concretos C_358_0,55 e C_333_0,55 não seguiram a mesma tendência. Os resultados de resistência à compressão dos concretos contendo OG foram inferiores aos valores observados com os concretos REF a curtas idades. Entretanto, a resistência à compressão obtida aos 91 dias com os concretos C_358_0,55_0,20 e C_333_0,55_0,20 foram aproximadamente 15% superior do que os valores obtidos nos respectivos concretos REF.

Conforme observado nos resultados de calorimetria isotérmica, as pastas produzidas com relação a/c 0,45 não apresentaram aumento na cinética de hidratação quando comparadas às pastas com relação a/c 0,30. O mesmo pode ser observado nos concretos com maior relação a/c (C_358_0,55 e C_333_0,55). Como possuem menor conteúdo de sólidos e mais água, a energia de cisalhamento durante a mistura é menor e o OG fica mais diluído na fase líquida.

O ponto principal dessa análise não é apenas o aumento da resistência à compressão ocasionada pelo OG nos traços com menor relação a/c. A grande vantagem da aplicação do OG pode ser para reduzir o conteúdo de cimento do traço de concreto para manter a resistência mecânica. O traço C_509_0,40_0,20 apresenta praticamente a mesma resistência mecânica que o traço C_581_0,35_REF a partir dos 7 dias de idade. Portanto, pode ser reduzido o consumo de cimento para conseguir a mesma resistência mecânica.

Tabela 4.12 – Resultados da aplicação dos métodos da ANOVA e de TUK do concreto C_385_0,55.

Idade (dias)	Causas da Variação	ANOVA					TUK		
		Graus de liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	F	ρ	Amostra	Ref.	0,2%OG
1	Grupos	24,85	1	24,85	229,30	0,00011	Ref.	21,41	0,00012
	Resíduo	0,43	4	0,11					
	Total	25,28	5	0,10					
3	Grupos	10,96	1	10,96	23,2	0,00854	Ref.	6,81	0,00854
	Resíduo	1,89	4	0,47					
	Total	12,85	5						
7	Grupos	64,68	1	64,68	269,2	0,00008	Ref.	23,20	0,00009
	Resíduo	0,96	4	0,24					
	Total	65,64	5						
28	Grupos	109,62	1	109,62	184,4	0,00538	Ref.	19,20	0,00510
	Resíduo	1,19	2	0,59					
	Total	110,81	3						
91	Grupos	63,36	1	63,36	3749,0	0,00027	Ref.	86,59	0,000001
	Resíduo	0,03	2	0,02					
	Total	63,40	3						

As amostras do concreto traço C_385_0,55 apresentou variância relevante conforme Tabela 4.12. O resultado da ANOVA indicou que “ ρ ” é menor que 0,05, apenas nas idades de 1 e 91 dias, indicando que existe variância estatística significativa. O modelo de TUK indicou que existe variação significativa entre a amostra referência e a amostras com 0,2% de OG apenas nas idades de 1 e 91 dias, nos demais não houve variância significativa.

As amostras do concreto traço C_333_0,55 não apresentou variância relevante conforme Tabela 4.13. O resultado da ANOVA observou-se que “ ρ ” apontado na cor laranja é maior que 0,05, apontando que não existe variância significativa nos resultados. O modelo de TUK da mesma forma não apresentou variância significante entre a amostra referência e a amostra com 0,2% de OG.

Tabela 4.13 – Resultados da aplicação dos métodos da ANOVA e de TUK do concreto C_333_0,55.

Idade (dias)	Causas da Variação	ANOVA					TUK		
		Graus de liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	F	ρ	Amostra	Ref.	0,2%OG
1	Grupos	0,08	1	0,08	0,42	0,55060	Ref.	0,2%OG	0,551
	Resíduo	0,75	4	0,19					
	Total	0,83	5						
3	Grupos	3,92	1	3,92	11,69	0,01417	Ref.	0,2%OG	4,84
	Resíduo	2,01	6	0,34					
	Total	5,93	7						
7	Grupos	12,32	1	12,32	16,60	0,05530	Ref.	0,2%OG	5,76
	Resíduo	1,48	2	0,74					
	Total	13,80	3						
28	Grupos	0,40	1	0,40	0,45	0,53970	Ref.	0,2%OG	0,95
	Resíduo	3,57	4	0,89					
	Total	3,97	5						
91	Grupos	5,62	1	5,62	8,61	0,09918	Ref.	0,2%OG	4,15
	Resíduo	1,31	2	0,65					
	Total	6,92	3						

4.4. Conclusões parciais

Com os resultados obtidos nesse capítulo da campanha experimental, pode ser concluído que:

- A adição de OG em pastas de cimento com relação a/c 0,30 contribui para aumentar a cinética de hidratação, diminuindo o tempo de indução e aumentando o grau de hidratação

das pastas. Tal fato ocorre também quando filer calcário e microssílica são utilizados, devido à sinergia entre as adições e o OG.

- A adição de OG otimiza os processos de hidratação do cimento pela formação de pontos de nucleação para a precipitação de C-S-H. Observa-se aumento da velocidade de consumo de alita e de formação de portlandita e C-S-H, sem alteração significativa da formação de aluminatos hidratados.
- A microestrutura das pastas contendo OG apresenta maior densidade de precipitação de fases hidratadas das pastas REF. Além disso, os cristais de C-S-H apresentam maior comprimento.
- A adição de OG em concretos contribui para aumentar a resistência mecânica da matriz em todas as idades, principalmente quando baixas relações *a/c* são empregadas.
- Com o aumento da resistência à compressão ocasionada pelo OG, pode ser reduzido o consumo de cimento do concreto para manter os valores de resistência mecânica.

5. Análise da influência da sílica coloidal nas propriedades de misturas cimentícias

5.1. Introdução

Seguindo a mesma vertente do estudo realizado no capítulo anterior, a campanha deste capítulo teve como finalidade analisar a influência da sílica coloidal nas propriedades de matrizes cimentícias abrangendo a cinética de hidratação, a microestrutura e as propriedades mecânicas. Inicialmente, foram analisadas pastas de cimento contendo sílica coloidal e então concretos com esse aditivo foram caracterizados.

5.2. Metodologia experimental

O esquema do programa experimental conduzido neste capítulo está na Figura 5.1.

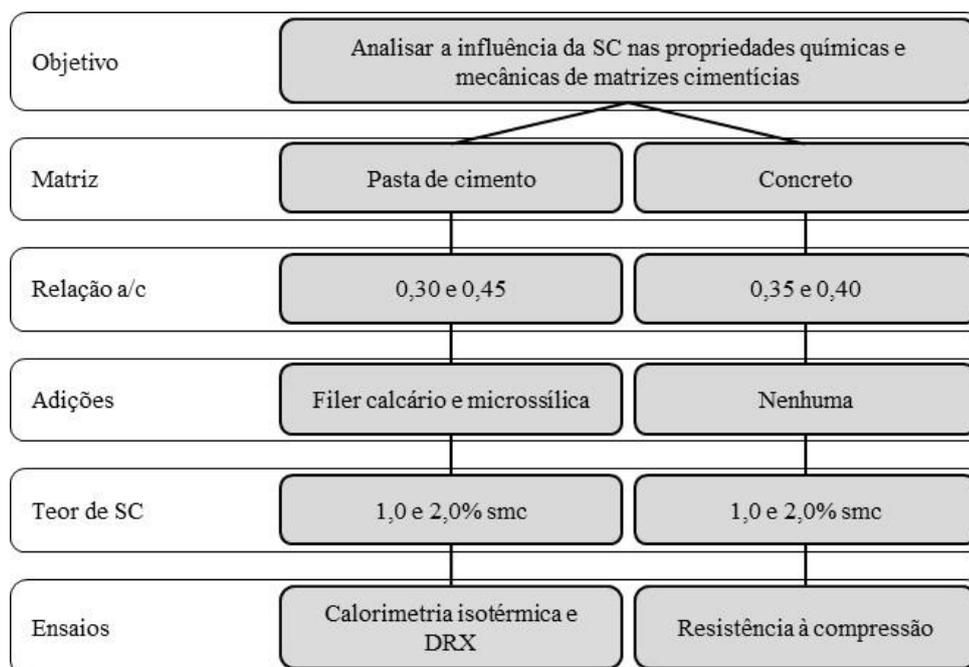


Figura 5.1 – Esquema do programa experimental conduzido neste capítulo.

5.2.1. Materiais

O cimento CP V ARI, água, adições, superplastificantes e agregados foram são os mesmos utilizados no capítulo 4, cujas descrições estão apresentadas no item 4.2.1. Além desses materiais, foi empregada a sílica coloidal (SC) Levasil CB30, fornecida empresa Nouryon. O material é uma dispersão aquosa de sílica coloidal com 30% de materiais sólidos, densidade igual a $1,2 \text{ g/cm}^3$, pH igual a 10,5 e viscosidade de 7 cP (NOBEL, 2019).

5.2.2. Dosagem e preparação de pasta de cimento

As pastas de cimento tinham a mesma composição e foram produzidas da mesma maneira que o descrito no item 4.2.2. Foram utilizados cimento CP V ARI e cimentos compostos produzidos em laboratório com adições de microsílica e filer calcário nos teores de 15 e 30% em substituição à massa de cimento. Todas as pastas foram produzidas com as relações a/c iguais a 0,30 e 0,45, com exceção da pasta contendo 30% de microsílica que foi apenas produzida com a relação a/c 0,45. A dosagem de superplastificante foi igual a 0,30% smc nas pastas contendo CP V ARI e filer calcário e 0,70% nas pastas contendo microsílica. Os teores de SC foram iguais a 1,0 e 2,0% smc.

As pastas foram denominadas pela sigla *P_‘cimento, tipo e teor de adição’_‘relação a/c’_‘teor de SC’*. As pastas sem SC foram denominadas como *‘REF’*. As pastas REF foram produzidas com e sem superplastificante. Quando o superplastificante foi utilizado, o sufixo *‘SP’* foi adicionado à nomenclatura da pasta.

As pastas foram produzidas conforme procedimento descrito no item 3.2.2. A dispersão de SC foi adicionada à pasta e misturada a 2200 rpm por 60 s, conforme conclusões obtidas no capítulo 3 (item 3.4). Após a finalização, amostras de pastas de cimento foram preparadas para os ensaios de calorimetria isotérmica, DRX, TGA e MEV.

5.2.3. Dosagem e preparação de concreto

Foram preparados 2 diferentes traços de concreto, C_581_0,35 e C_509_0,40, cujas composições unitárias estão na Tabela 5.1. Foi utilizado apenas o cimento CP V ARI nessa avaliação. Os teores de SC foram 1,0 e 2,0% smc. Os traços foram denominados como *C_‘consumo de cimento’_‘relação a/c’_‘teor de SC’*. Os concretos sem OS foram

denominados como ‘REF’. Todos os concretos apresentaram abatimento igual a (100 ± 20) mm.

O processo de produção seguiu os mesmos procedimentos para a preparação de concreto do item 4.2.3. Após a finalização da preparação, o concreto fresco foi utilizado para a moldagem de corpos de prova cilíndricos de 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura, seguindo os procedimentos da norma NBR 5738 (ABNT, 2016).

Tabela 5.1 – Traços de concreto desenvolvidos com sílica coloidal.

Materiais	C_581_0,35	C_509_0,40
Cimento	1,00	1,00
Areia	0,94	1,20
Brita	1,67	1,90
Água	0,30	0,40
Aditivo	0,007	0,007
Consumo de cimento (kg/m³)	581	509

5.2.4. Ensaios realizados

Foram realizados ensaios com o objetivo de caracterizar a influência da SC nas propriedades químicas e mecânicas de matrizes cimentícias. Os ensaios conduzidos foram calorimetria isotérmica, DRX e a determinação da resistência à compressão, assim como para a caracterização de matrizes com OG Tabela 5.2. As descrições dos ensaios estão no item 4.2.4.

Tabela 5.2 – Ensaios realizados em compósitos cimentícios com sílica coloidal.

Matriz	Ensaio	Período / idade	Referência
Pasta	Calorimetria isotérmica	0-24 h	(SALVADOR et al., 2016b)
	DRX	24 h	(SNELLINGS, 2015)
Concreto	Compressão	1, 3, 7, 28 e 90 dias	(NBR 5739, 2011)

5.3. Resultados e discussões

5.3.1. Calorimetria isotérmica

As Figura 5.2 a Figura 5.6 apresentam as curvas de fluxo de calor obtidas com pastas de cimento produzidas com OG. A Figura 5.2 a Figura 5.7 mostram os pontos característicos dessas curvas, determinados de acordo com a Tabela 3.7, do item 3.2.3. As conclusões derivadas dessa análise estão apresentadas subsequentemente.

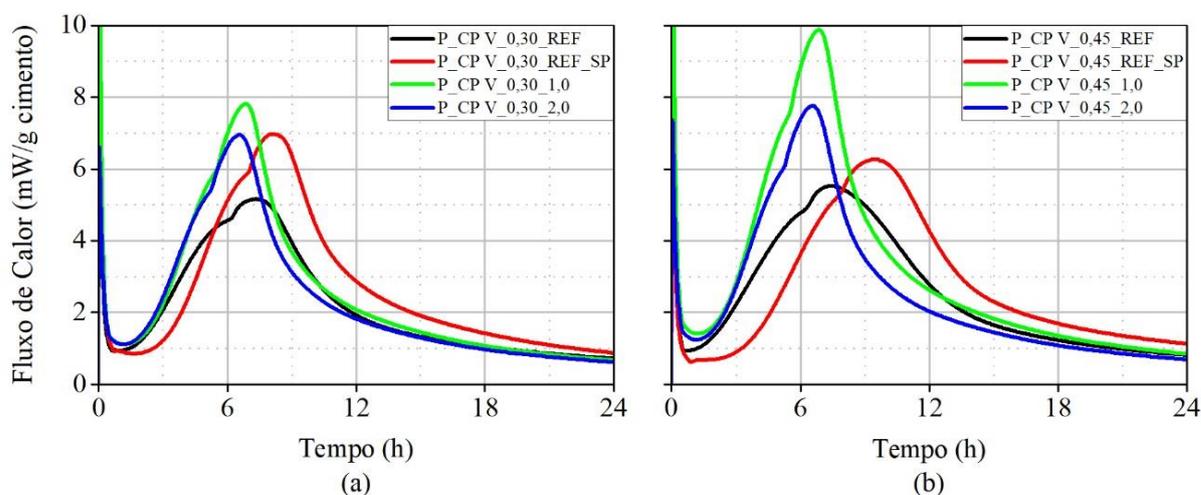


Figura 5.2 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento sem adição mineral: (a) a/c 0,30; (b) a/c 0,45.

Tabela 5.3 – Resultados dos parâmetros da calorimetria da sílica coloidal.

Pasta	Período de indução (h)	Taxa de hidratação do cimento (mW/g.h)	Fluxo de calor máximo (mW/g)	Energia liberada até 24 h (J)
P_CP V_0,30_REF	1,95	1,09	5,15	0,01
P_CP V_0,30_REF_SP	3,20	1,57	6,96	227,78
P_CP V_0,30_1,0	2,45	1,75	7,81	219,08
P_CP V_0,30_2,0	2,15	1,56	6,94	196,09
P_CP V_0,45_REF	1,75	1,01	5,52	218,26
P_CP V_0,45_REF_SP	2,86	1,20	6,26	233,36
P_CP V_0,45_1,0	2,40	2,22	9,88	276,87
P_CP V_0,45_2,0	2,17	1,72	7,75	219,08

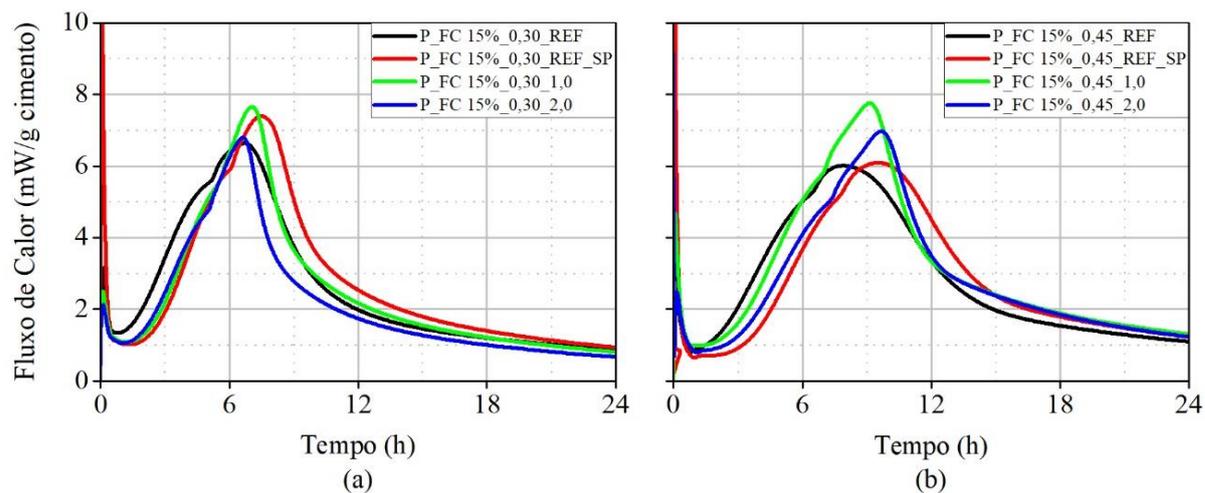


Figura 5.3 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 15% de FC: (a) a/c 0,30; (b) a/c 0,45.

Tabela 5.4 – Resultados dos parâmetros da calorimetria da sílica coloidal.

Pasta	Período de indução (h)	Taxa de hidratação do cimento (mW/g.h)	Fluxo de calor máximo (mW/g)	Energia liberada até 24 h (J)
P_FC 15%_0,30_REF	1,58	1,44	6,63	222,16
P_FC 15%_0,30_REF_SP	2,53	1,64	7,38	239,17
P_FC 15%_0,30_1,0	2,27	1,56	7,64	213,63
P_FC 15%_0,30_2,0	1,88	1,34	6,79	183,72
P_FC 15%_0,45_REF	1,85	1,12	6,00	241,76
P_FC 15%_0,45_REF_SP	3,43	1,16	6,08	241,04
P_FC 15%_0,45_1,0	2,82	1,28	7,74	266,16
P_FC 15%_0,45_2,0	2,87	1,07	6,96	243,26

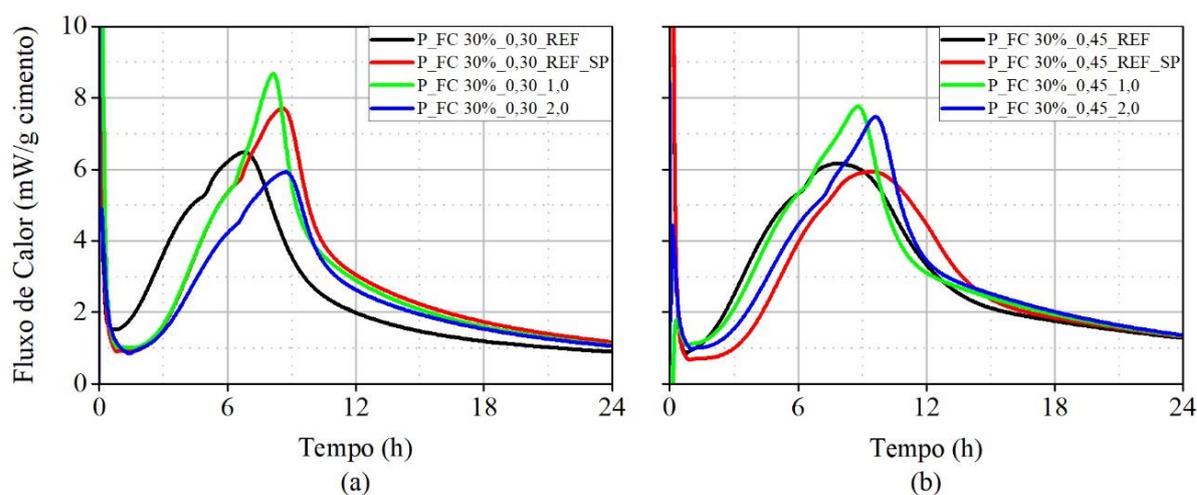


Figura 5.4 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 30% de FC: (a) a/c 0,30; (b) a/c 0,45.

Tabela 5.5 – Resultados dos parâmetros da calorimetria da sílica coloidal.

Pasta	Período de indução (h)	Taxa de hidratação do cimento (mW/g.h)	Fluxo de calor máximo (mW/g)	Energia liberada até 24 h (J)
P_FC 15%_0,30_REF	1,58	1,44	6,63	222,16
P_FC 15%_0,30_REF_SP	2,53	1,64	7,38	239,17
P_FC 15%_0,30_1,0	2,27	1,56	7,64	213,63
P_FC 15%_0,30_2,0	1,88	1,34	6,79	183,72
P_FC 15%_0,45_REF	1,85	1,12	6,00	241,76
P_FC 15%_0,45_REF_SP	3,43	1,16	6,08	241,04
P_FC 15%_0,45_1,0	2,82	1,28	7,74	266,16
P_FC 15%_0,45_2,0	2,87	1,07	6,96	243,26

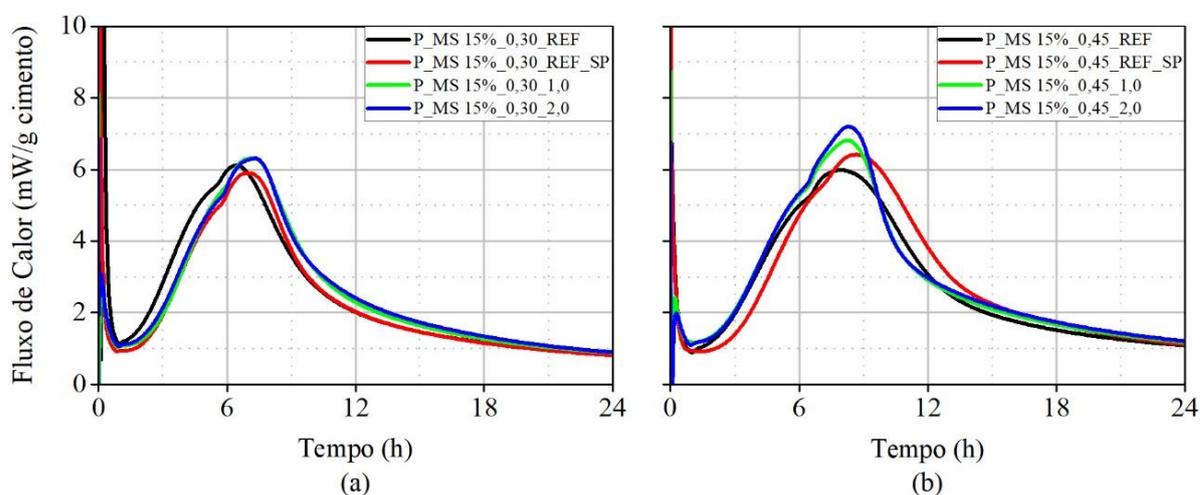


Figura 5.5 – Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 15% de MS: (a) a/c 0,30; (b) a/c 0,45.

Tabela 5.6 – Resultados dos parâmetros da calorimetria da sílica coloidal.

Pasta	Período de indução (h)	Taxa de hidratação do cimento (mW/g.h)	Fluxo de calor máximo (mW/g)	Energia liberada até 24 h (J)
P_MS 15%_0,30_REF	1,83	1,44	6,11	221,86
P_MS 15%_0,30_REF_SP	2,28	1,38	5,89	199,51
P_MS 15%_0,30_1,0	2,27	1,22	6,31	211,75
P_MS 15%_0,30_2,0	2,32	1,24	6,31	211,75
P_MS 15%_0,45_REF	2,15	1,15	5,97	237,50
P_MS 15%_0,45_REF_SP	2,92	1,25	6,41	248,21
P_MS 15%_0,45_1,0	2,40	1,47	6,81	247,25
P_MS 15%_0,45_2,0	2,25	1,37	7,19	251,27

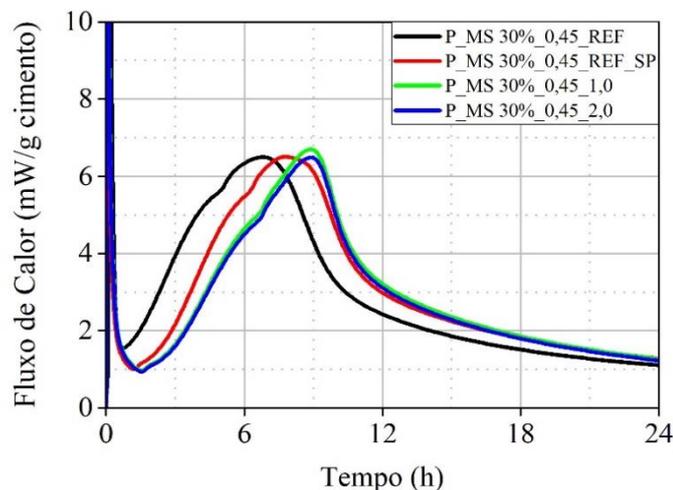


Figura 5.6 – Curvas defluxo de calor de pastas de cimento com 30% de MS e a/c 0,45.

Tabela 5.7 – Resultados dos parâmetros da calorimetria da sílica coloidal.

Pasta	Período de indução (h)	Taxa de hidratação do cimento (mW/g.h)	Fluxo de calor máximo (mW/g)	Energia liberada até 24 h (J)
P_MS 30%_0,45_REF	1,12	1,33	6,50	248,43
P_MS 30%_0,45_REF_SP	2,17	1,34	6,51	260,20
P_MS 30%_0,45_1,0	2,52	1,11	6,70	255,70
P_MS 30%_0,45_2,0	2,58	1,09	6,49	247,62

De maneira geral, a adição de SC OG acelera os processos de hidratação do cimento nas pastas com as relações a/c 0,30 e 0,45, independentemente do tipo de adição utilizada. Observa-se redução no período de indução, aumento da taxa de reação do cimento e aumento do grau de hidratação da pasta, principalmente quando a dosagem de SC é igual a 1,0% smc. Tal fato pode ser devido à criação de pontos de nucleação para a precipitação de cristais de C-S-H. Além disso, a SC apresenta atividade pozolânica, convertendo a portlandita em C-S-H. O consumo de portlandita contribui para o aumento da velocidade de reação do cimento.

O efeito da aceleração do processo de hidratação ocorre principalmente quando o cimento não contém adições. Como a SC consome portlandita, quanto maior o teor de adição que substitui o cimento, menor a quantidade dessa base que é gerada pelo processo de hidratação a curtas idades. Portanto, embora a SC otimize os processos de hidratação dos cimentos compostos, tal otimização ocorre em menor extensão que em cimentos sem adição.

Quando é empregado o teor de SC igual a 1,0% smc, as velocidades de reação e o grau de hidratação são maiores que nas pastas produzidas com SC a 2,0% smc. Com o maior teor de SC, é necessário maior quantidade de portlandita para que a reação pozolânica ocorra por

completo, consumindo todas as nanopartículas de SC. Como a geração de portlandita é limitada pela hidratação do cimento, aumentar o teor de SC com o objetivo de promover a atividade pozolânica pode não ser viável.

5.3.2. DRX

A Figura 5.7 apresenta os resultados da quantificação de fases determinada por DRX em pastas com 24 h de idade. As pastas ensaiadas foram produzidas com cimento CP V, 30% de filer calcário e 30% de microssilica e relação a/c igual a 0,45. Foram preparadas pastas sem adição de SC (REF) e com adição de SC na dosagem de 1,0% smc.

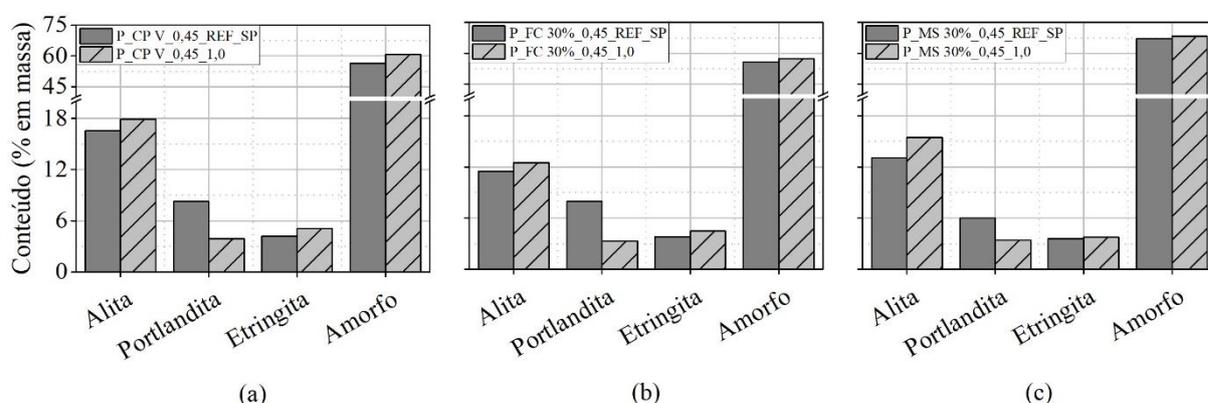


Figura 5.7 – Resultados da quantificação de fases por DRX em pastas de cimento: (a) pasta sem adição mineral; (b) pasta com 30% de filer calcário; e (c) pasta com de 30% microssilica.

Observa-se uma influência significativa da SC na evolução do consumo e de produção de fases do cimento. Na pasta sem adições minerais (figura 5.5.a), verifica-se que a SC diminui a velocidade de hidratação da alita, conseqüentemente reduzindo o teor de portlandita da pasta. Além disso, a SC pode apresentar atividade pozolânica, convertendo a portlandita em C-S-H. Portanto, a adição de SC contribui para a redução do teor de portlandita e para o aumento da quantidade de C-S-H presente na pasta, que é verificado pelo maior teor de fases amorfas na pasta contendo SC.

A SC também apresenta influência na hidratação dos aluminatos. Como a hidratação da alita é inibida, os aluminatos presentes no cimento tendem a apresentar maior velocidade de reação. Isso pode ser observado pela maior concentração de etringita quantificada na pasta com SC. Tal fato pode ser correlacionado com a maior intensidade do ombro após o período de aceleração nas curvas de calor de hidratação das pastas de cimento contendo SC.

A influência da SC na hidratação da alita e dos aluminatos também é observada nas pastas contendo filer calcário (figura 5.5.b) e microssílica (figura 5.5.c). Nessas pastas, como o cimento é diluído pelas adições minerais, existem menores quantidades de alita, portlandita e etringita. Além disso, a diferença nos teores dessas fases em relação às respectivas pastas REF também é menor quando comparada à pasta sem adições minerais.

5.3.3. Resistência à compressão

Os resultados do ensaio de resistência a compressão dos traços C_581_0,35 e C_509_0,40 estão apresentados na figura 5.6. Nessa figura, os resultados dos concretos sem SC e com a adição de SC nos teores de 1,0 e 2,0% smc estão apresentados.

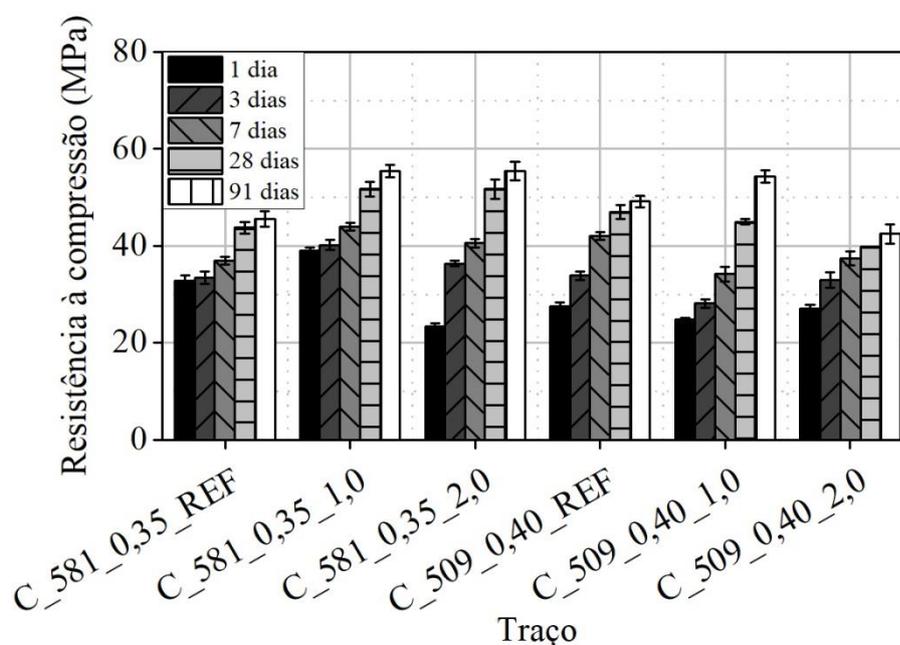


Figura 5.8 – Resultados de resistência à compressão dos traços C_581_0,35 e C_509_0,40 com e sem adição de SC.

Conforme observado nos resultados de resistência à compressão de concretos com OG, ocorre uma evolução crescente de resistência à compressão com o decorrer da idade. O concreto com maior consumo de cimento e menor relação a/c (C_581_0,35) apresenta maior resistência à compressão que o concreto C_509_0,40 em todas as idades. Tais resultados ocorreram como o esperado.

Os dois concretos contendo SC na dosagem de 1,0% smc apresentam maiores valores de resistência à compressão que os concretos REF. Tal fato é devido à atividade pozolânica da

SC, que converte a portlandita em C-S-H. Além disso, a SC contribui para melhorar a trabalhabilidade do concreto fresco, facilitando as operações de moldagem e compactação dos corpos de prova, diminuindo a quantidade de vazios da matriz.

O concreto C_581_0,35_2,0 apresenta menor resistência à compressão que seu respectivo traço REF com 1 dia de idade. Como a reação pozolânica depende da quantidade de portlandita formada pela hidratação do cimento, com 1 dia pode sobrar sílica coloidal sem reagir. Com o decorrer do processo de hidratação, a atividade pozolânica evolui, promovendo aumentos significativos na resistência à compressão a partir dos 7 dias.

Os resultados obtidos com o concreto C_509_0,40_2,0 não seguiram a mesma tendência. Os valores de resistência à compressão desse concreto foram inferiores aos valores observados com o concreto C_509_0,40_REF em todas as idades. Como esse traço de concreto contém maior relação a/c, é possível que a SC tenha se disperso na fase líquida e perdido sua estabilidade devido ao alto pH da matriz. Com isso, podem ter sido formados aglomerados amorfos de SC que não apresentam atividade pozolânica e contribuem para o aumento do número de vazios da matriz, ocasionando redução de sua resistência mecânica.

Para avaliar as diferenças significativas entre as amostras, foram empregados os testes de ANOVA e TUK, conforme discutido na seção 4.3.5. A Tabela 5.8 apresenta os resultados obtidos empregando os dois métodos estatísticos.

Tabela 5.8 – Resultados da aplicação dos métodos estatísticos da ANOVA e de TUK.

Idade (dias)	Causas da Variação	ANOVA					TUK			
		Graus de liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	F	ρ	Amostra	Ref.	1% SC	2% SC
1	Grupos	250,05	2	125,03	195,2	0,00067	Ref.		0,0091	0,00267
	Resíduo	1,92	3	0,64			1%SC	10,98		0,00065
	Total	251,98	5				2%SC	16,76	27,74	
3	Grupos	69,74	2	34,87	45,4	0,00024	Ref.		0,000192	0,01612
	Resíduo	4,61	6	0,77			1%SC	13,43		0,003792
	Total	74,35	8				2%SC	5,71	7,721	
7	Grupos	75,76	2	37,88	86,62	0,00004	Ref.		0,00003	0,00136
	Resíduo	2,62	6	0,44			1%SC	18,61		0,00151
	Total	78,38	8				2%SC	9,394	9,22	
28	Grupos	125,49	2	62,75	28,9	0,00083	Ref.		0,00151	0,00136
	Resíduo	13,02	6	2,17			1%SC	9,22		0,99030
	Total	138,52	8				2%SC	9,41	0,1881	
91	Grupos	195,96	2	97,98	36,6	0,00043	Ref.		0,00077	0,00075
	Resíduo	16,05	6	2,68			1%SC	10,46		0,9996
	Total	212,01	8				2%SC	10,50	0,03883	

Conforme o resultado da ANOVA observou-se que “p” apontado na cor laranja é menor que 0,05, significando que existe variância relevante. O modelo de TUK apontado na cor amarela demonstra que existiu variação significativa entre a amostra referência e as amostras com 1% e 2% de SC em todas as idades. Os resultados ainda demonstram que existe variação significativa entre as amostras com 1% e 2% de SC, entretanto apenas nas primeiras idades, nas idades finais não houve diferença significativa.

5.4. Conclusões parciais

Com os resultados obtidos nesse capítulo da campanha experimental, pode ser concluído que:

- A adição de SC em pastas de cimento contribuiu para aumentar a cinética de hidratação, diminuindo o tempo de indução e aumentando o grau de hidratação das pastas. Esse efeito ocorre para as pastas com ambas relações a/c e mesmo quando são empregadas adições.
- O uso de adições diminuiu a quantidade de portlandita gerada pelo processo de hidratação a curtas idades. Portanto, a atividade pozolânica da SC é diminuída quando são empregados filer calcário ou microsílica.
- A adição de SC influencia tanto a hidratação da alita quanto a hidratação dos aluminatos.
- A adição de SC a 1,0% smc em concretos contribuiu para aumentar a resistência mecânica da matriz em todas as idades. Tal fato é devido à atividade pozolânica da SC, que converte a portlandita em C-S-H. Além disso, a SC contribuiu para melhorar a trabalhabilidade do concreto fresco, reduzindo o índice de vazios da matriz.
- A adição de SC a 2,0% smc em concretos não contribuiu para aumentar a resistência à compressão a curtas idades, pois a atividade pozolânica é limitada pela quantidade de portlandita formada pelo processo de hidratação. Com o decorrer do tempo de hidratação, mais portlandita é formada, contribuindo para a maior geração de C-S-H pela atividade pozolânica, levando a aumentos na resistência à compressão a partir dos 7 dias.

6. Comentários finais e perspectivas futuras

6.1. Comentários finais

Neste trabalho, foi analisada a influência do óxido de grafeno e da sílica coloidal nas propriedades químicas e mecânicas de compósitos cimentícios. A campanha experimental desenvolvida nesta dissertação foi separada em 3 fases. A primeira fase consistiu na definição dos parâmetros do processo de mistura para a produção de pastas de cimento com óxido de grafeno. Foram desenvolvidas pastas com teores de 0,06 e 1,2% smc de óxido de grafeno, empregando velocidade de mistura de 1200 e 200 rpm e tempo de mistura de 60 e 12 s em um misturador mecânico de bancada. Foi constatado que o processo de mistura das pastas influenciou a dispersão do óxido de grafeno. A pasta produzida com mistura em velocidade de 2200 rpm e 60 s apresentou melhores resultados em relação à cinética de hidratação.

A segunda fase da campanha experimental compreendeu a análise da ação do óxido de grafeno e da sílica coloidal por meio de ensaios de calorimetria isotérmica, MEV, DRX e TGA. Ainda foi avaliado o comportamento destes nanomateriais com o emprego de filer calcário e microssílica em substituição de 15 e 30% de cimento e relação a/c iguais a 0,30 e 0,45. As pastas com OG foram elaboradas com teores de 0,05, 0,20 e 0,30% smc e as pastas com sílica coloidal foram elaboradas com teores de 1 e 2% smc.

A adição de OG nas pastas com relação a/c 0,30 proporcionou a aceleração da hidratação, diminuição do tempo de indução e aumento do grau de hidratação das pastas, compreendendo as pastas com filer calcário e microssílica. O OG contribuiu para o processo de hidratação do cimento pelo desenvolvimento de pontos de nucleação, favorecendo a precipitação de C-S-H. As pastas com OG proporcionaram maior densidade de precipitação das fases hidratadas.

A adição de SC proporcionou a aceleração de hidratação, diminuição do tempo de indução e aumento do grau de hidratação das pastas, incluindo as pastas com adições de filer calcário e microssílica, além das duas relações a/c. O emprego de adições diminuiu a quantidade de portlandita, diminuindo a atividade pozolânica da SC quando são utilizados filer calcário e microssílica.

A terceira fase da campanha experimental consistiu no emprego do OG e de SC em concretos. A adição de OG contribuiu para o aumento da resistência mecânica da matriz em todas as idades, especialmente em relações a/c mais baixas. Com o ganho de resistência é possível reduzir em 14% o consumo de cimento para manter o mesmo valor de resistência.

A adição de SC a 1% smc em concretos proporcionou aumento na resistência mecânica em todas as idades, devido a sua ação pozolânica e na redução de vazios da matriz, além de melhorar a trabalhabilidade no estado fresco. A adição de SC a 2% smc não contribuiu para aumentar a resistência mecânica a curtas idades, pois sua ação pozolânica depende da quantidade de portlandita formada pelo processo de hidratação do cimento.

A adição de OG e SC proporcionaram melhora na microestrutura da matriz, por meio de pontos de nucleação, que proporcionaram uma hidratação mais eficiente do cimento. A adição destes nanomateriais em concretos ainda promoveram ganhos de resistência mecânica. Os resultados dos ensaios mostram que os nanomateriais podem proporcionar efeitos positivos não apenas em pastas e argamassas, mas também em concretos.

6.2. Perspectivas futuras

Os resultados obtidos neste trabalho foram promissores, demonstrando que a ação do óxido de grafeno e sílica coloidal são eficientes. Deste modo, será importante dar continuidade à investigação do comportamento do OG e da SC em concretos, pois é o material mais empregado na construção de estruturas. São sugeridos os seguintes tópicos para trabalhos futuros:

- Avaliar a elaboração de traços para concretos de alto desempenho com menor quantidade de cimento empregando OG e SC.
- Analisar a ação de nanomateriais em concretos com fibras.
- Avaliar a ação de agentes agressivos em concretos produzidos com OG e SC.
- Avaliar a resistência à flexão de concretos com o emprego de OG e da SC.

7. Referências Bibliográficas

ALLMANN, R. Die Doppelschichtstruktur der plattchenfoermigen Calcium-Aluminium-H Salze am Beispiel des $(\text{CaO})_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}$. **Neues Jahrbuch fuer Mineralogie**, v. 4, n. 1968, p. 140–144, 2019.

ANTONI, M. et al. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1579–1589, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738**: Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, p. 8. 2016.

_____. **NBR 7211**: Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro, p. 9. 2009.

_____. **NBR NM 52**: Agregado miúdo – Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, p. 6. 2009.

_____. **NBR NM 53**: Agregado graúdo – Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro, p. 8. 2009.

_____. **NBR 5739**: Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, p. 9. 2018.

BAI, R. G. et al. Graphene-based 3D scaffolds in tissue engineering: Fabrication, applications, and future scope in liver tissue engineering. **International Journal of Nanomedicine**, v. 14, p. 5753–5783, 2019.

BARBOSA, D. F. **Influência do óxido de grafeno em argamassas de cal hidráulica natural**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia civil. Universidade Nova Lisboa, 2015.

BIERDEL, M. et al. Industrial production of multiwalled carbon nanotubes. **Physica status**

solidi, v. 244, n. 11, p. 3939–3943, 2007.

BISHNOI, S.; SCRIVENER, K. L. Cement and Concrete Research Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μc . **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 10, p. 849–860, 2009.

BRITEZ, C.; VINICIUS, M.; HELENE, P. Nanotecnologia aplicada a concretos : estudo da influência da sílica coloidal nas propriedades no estado fresco e endurecido. *In*: 60º Congresso Brasileiro do Concreto, 2018, Foz do Iguaçu. **Anais [...]** n. 1, p. 1–16, 60CBC1637, 2018.

BRODIE, B. C. XIII. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 249–259, 1 jan. 1859.

BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 2011.

CHEN, D.; FENG, H.; LI, J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 6027–6053, 14 nov. 2012.

CHMAISSEM, O. et al. Neutron powder diffraction study of the crystal structures of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ and HgBaO_2 . **Physica C: Superconductivity**, v. 212, n. 3–4, p. 259–265, 1993.

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

CINCOTTO, M. A. **Reações de Hidratação e Pozolânicas**. *In*: Concreto: Ciência e Tecnologia. Editor: ISAIAS, G. C; p. 381–413. Cap 11. 2º ed. IBRACON. São Paulo, 2011.

COLVILLE, A. A.; GELLER, S. The crystal structure of brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 27, n. 12, p. 2311–2315, 1971.

COUTO, G. G. DO. **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono**. 2006.

Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Química. Universidade Federal do Paraná, 2006.

CWIRZEN, A.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; PENTTALA, V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. **Advances in Cement Research**, v. 20, n. 2, p. 65–73, 2008.

DAI, L.; MAU, A. W. H. Controlled Synthesis and Modification of Carbon Nanotubes and C60: Carbon Nanostructures for Advanced Polymeric Composite Materials. **Advanced Materials**, v. 13, n. 12-13, p. 899–913, 2001.

DE ABREU, G. B. et al. Mechanical properties and microstructure of high performance concrete containing stabilized nano-silica. **Revista Matéria**, v. 22, n. 2, 2017.

DE LA TORRE, Á. G. et al. The superstructure of C3S from synchrotron and neutron powder diffraction and its role in quantitative phase analyses. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 9, p. 1347–1356, 2002.

DE LA TORRE, Á. G. et al. Structure and microstructure of gypsum and its relevance to Rietveld quantitative phase analyses. **Powder Diffraction**, v. 19, n. 3, p. 240–246, 2004.

DREYER, D. R.; RUOFF, R. S.; BIELAWSKI, C. W. From Conception to Realization: An Historical Account of Graphene and Some Perspectives for Its Future. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 49, p. 9336–9344, 3 dez. 2010.

EFFENBERGER, H.; KIRFEL, A.; WILL, G. Untersuchungen zur Elektronendichteverteilung im Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. **TMPM Tschermaks. Mineralogische und Petrographische Mitteilungen**, v. 31, n. 1–2, p. 151–164, 1983.

GALAO, O. et al. Self-heating function of carbon nanofiber cement pastes. **Materiales de Construcción**, v. 64, n. 314, p. e015, 2014.

GAO, W. The Chemistry of Graphene Oxide. **Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications**, p. 61–95, 1 jan. 2015.

GARTNER, E.; HIRAO, H. A review of alternative approaches to the reduction of CO² emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 126–142, 2015.

GARTNER, E. M. et al. **Hydration of Portland cement**. In: BARNES, P.; BENSTED, J. (Eds.). . Structure and Performance of cements. 2. ed. London: Spon Press,, p. 57–113, 2002.

GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. Refined ettringite (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂.26H₂O) structure for quantitative X-ray diffraction analysis. **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 4–11, 2006.

GOUVEIA, T. M. C. **Grouts de injeção com nanopartículas de sílica na consolidação de alvenarias antigas**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia civil. Universidade Nova Lisboa, 2017.

Folder: GRAPHENEA. **Product Datasheet Graphenea Graphene Oxide (GO)**, 2015.

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

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 603–605, 1993.

JUILLAND, P. et al. Effect of mixing on the early hydration of alite and OPC systems. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 9, p. 1175–1188, 2012.

KIM, Y. H. et al. Semi-transparent small molecule organic solar cells with laminated free-standing carbon nanotube top electrodes. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 96, p. 244–250, 2012.

LAMBERTI, M. et al. Carbon nanotubes: Properties, biomedical applications, advantages and risks in patients and occupationally-exposed workers. **International Journal of Immunopathology and Pharmacology**, v. 28, n. 1, p. 4–13, 2015.

LASORSA, C. et al. Optimization of a Carbon Nanotubes Manufacturing Process by the Technique of PECVD. **Procedia Materials Science**, v. 1, p. 558–563, 2012.

LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, n. 6, p. 1239–1245, 2005.

LOTHENBACH, B.; DURDZINSKI, P.; WEERDT, K. D. E. **Thermogravimetric analysis**. In: A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials. CRC Press, OXFORD, 2015. p. 177–212.

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. Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process. **Construction and Building Materials**, v. 64, p. 231–239, 2014.

MACIEL, M. H. et al. Monitoring of Portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 136, n. 3, p. 1269–1284, 2019.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Características da sílica coloidal e seus efeitos em concretos refratários. **Cerâmica**, v. 56, n. 338, p. 141–147, 2010.

MARUSHCHAK, U. et al. Research of nanomodified portland cement compositions with high early age strength. **Eastern-European Journal of Enterprise Technologies**, v. 6, n. 6–84, p. 50–57, 2016.

MASLEN, E. N. et al. Synchrotron X-ray study of the electron density in α -Al₂O₃. **Acta**

MARCONDES, C. G. N. **Adição de nanotubos de carbono em concretos de cimento portland – absorção, permeabilidade, penetração de cloretos e propriedades mecânicas**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil. Universidade Federal do Paraná, 2012.

Crystallographica Section B Structural Science, v. 49, n. 6, p. 973–980, 1993.

MINARD, H. et al. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**. v. 37, p. 1418–1426, 2007.

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

MONDAL, P.; JEFFERY, J. W. The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 689–697, 1975.

MOSTOFIZADEH, A. et al. Synthesis, Properties, and Applications of Low-Dimensional Carbon-Related Nanomaterials. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, p. 685081, 2011.

MOVAHED, S. K. et al. Gold nanoparticle decorated reduced graphene oxide sheets with high catalytic activity for Ullmann homocoupling. **RSC Advances**, v. 4, n. 10, p. 5243–5247, 2014.

MUMME, W. G. et al. **Summary for Policymakers**. In: INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (Ed.). . Climate Change 2013 - The Physical Science Basis. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. v. 169p. 1–30.

NAJI GIVI, A. et al. Experimental investigation of the size effects of SiO_2 nano-particles on the mechanical properties of binary blended concrete. **Composites Part B: Engineering**, v. 41, n. 8, p. 673–677, 2010.

NANDA, S. S.; PAPAETHYMIU, G. C.; YI, D. K. Functionalization of Graphene Oxide and its Biomedical Applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 40, n. 5, p. 291–315, 3 set. 2015.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman Editora, 2016.

NISHI, F.; Y, T. C3Ao - The Al_6O_{18} rings of tetrahedral in the structure of $\text{Ca}_8.5\text{NaAl}_6\text{O}_{18}$.

Acta Cryst. B, v. 31, p. 1169–1173, 1975.

Folder: NOBEL, A. **Levasil Colloidal Silica**. 2019.

OLAR, R. Nanomaterials and Nanotechnologies for Civil Engineering. “**Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi - Construction & A**”, v. 61, n. 4, p. 109–117, 2011.

PACHECO-TORGAL, F. et al. 3 - **Nanoparticles for high performance concrete (HPC)**. In: PACHECO-TORGAL, F. et al. (Eds.). . Nanotechnology in Eco-Efficient Construction. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. [s.l.] Woodhead Publishing, 2013. p. 38–52.

PAN, H.; LI, J.; FENG, Y. P. Carbon nanotubes for supercapacitor. **Nanoscale Research Letters**, v. 5, n. 3, p. 654–668, 2010.

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

PANE, I.; HANSEN, W. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 6, p. 1155–1164, 2005.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. et al. Nanotubos e Grafeno: Os primos mais jovens na família do carbono. **Química**, p. 21–27, 2013.

PETCH, H. E. The hydrogen positions in portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, as indicated by the electron distribution. **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 9, p. 950–957, 1961.

PEYVANDI, A. et al. Effect of the cementitious paste density on the performance efficiency of carbon nanofiber in concrete nanocomposite. **Construction and Building Materials**, v. 48, p. 265–269, 2013.

POURCHET, S. et al. Early C3A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 11, p. 989–996, 2009.

QUENNOZ, A. **Hydration of C₃A with Calcium Sulfate Alone and in the Presence of**

Calcium Silicate. Tese (Doutorado em ciência dos materiais) – Faculdade de ciência dos materiais. ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE. v. 5035, 2011.

RHEINHEIMER, V.; CASANOVA, I. Hydration of C_3S thin films. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 593–597, 2012.

RUNČEVSKI, T. et al. Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated calcium hemicarboaluminate from synchrotron powder diffraction data. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 68, n. 5, p. 493–500, 1 out. 2012.

SALINAS, S. R. A. Einstein e a teoria do movimento browniano. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, n. 2, p. 263–269, 2005.

SALVADOR, R. P. et al. Parameters controlling early age hydration of cement pastes containing accelerators for sprayed concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 230–248, 2016a.

SALVADOR, R. P. et al. Early age hydration of cement pastes with alkaline and alkali-free accelerators for sprayed concrete. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 386–398, 2016b.

SCHNEIDER, M. et al. Sustainable cement production-present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 642–650, 2011.

SCHNEIDER, M. Process technology for efficient and sustainable cement production. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 14–23, 2015.

SCRIVENER, K. et al. **Electron microscopy. In: A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials.** Boca Raton. CRC Press. p. 351–418, 2015.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, 2015.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651–665, 2011.

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

SHI, C.; JIMÉNEZ, A. F.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 750–763, 2011.

SIDDIQUE, R.; KHAN, M. I. **Supplementary cementing materials**. Springer Science & Business Media, 2011. v. 53

SNELLINGS, R. **X-ray powder diffraction applied to cement**. In: A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials. Boca Raton, CRC Press. p. 107–176, 2015.

T. TSURUMI, Y. HIRANO, H. K. Crystal structure and hydration of belite. **Ceram. Trans.**, v. 40, p. 19–25, 1994.

TOBÓN, J. I.; PAYÁ, J.; RESTREPO, O. J. Study of durability of Portland cement mortars blended with silica nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 80, p. 92–97, abr. 2015.

TUTIKIAN, B. F.; ISAIA, G. C.; HELENE, P. **Concreto de Alto e Ultra-Alto Desempenho**. In: Concreto: Ciência e Tecnologia. Editor: ISAIAS, G. C.; Cap 36. 2º ed. IBRACON. São Paulo, 2011.

VERA-AGULLO, J. et al. Mortar and Concrete Reinforced with Nanomaterials. (Z. Bittnar et al., Eds.) Nanotechnology in Construction 3. **Anais [...]** Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009

VIDU, R. et al. Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation. **Frontiers in Systems Neuroscience**, v. 8. p. 91, 2014.

WARTCHOW, R. Datensammlung nach der “learnt profile”-methode(LP) für calcit und vergleich mit der “background peak background”-methode (BPB). **Z. Kristallogr**, v. 186, p. 300–302, 1989.

WILLIAMS, D. A.; SAAK, A. W.; JENNINGS, H. M. The influence of mixing on the rheology of fresh cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 9, p. 1491–1496, 1999.

WONG, C. et al. Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 111, 8 set. 2014.

XIE, X.-L.; MAI, Y.-W.; ZHOU, X.-P. Dispersion and Alignment of Carbon Nanotubes in Polymer Matrix: A Review. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 49, p. 89–112, 2005.

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, 2015.