

RICARDO AUGUSTO DOS SANTOS HORTA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E REOLÓGICAS DE PASTAS
DE CIMENTO COM ADIÇÃO DE ÓXIDO DE
GRAFENO**

Dissertação de Mestrado

Departamento de Engenharia Civil

Belo Horizonte, dezembro de 2020



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



PPGEC – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil

RICARDO AUGUSTO DOS SANTOS HORTA

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PASTAS DE CIMENTO
COM ADIÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do CEFET-MG como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil

Júnia Nunes de Paula
Orientador
Departamento de Engenharia Civil, CEFET-MG

José Márcio Fonseca Calixto
Co-Orientador
Departamento de Engenharia de Estruturas, UFMG

Conrado de Souza Rodrigues
Departamento de Engenharia Civil, CEFET-MG

Manuel Noel Paul Georges Houmard
Departamento de Engenharia Química, UFMG

Belo Horizonte, 26 de janeiro de 2021

H821a Horta, Ricardo Augusto dos Santos
Avaliação do comportamento reológico e propriedades mecânicas de pastas de cimento com adição de óxido de grafeno / Ricardo Augusto dos Santos Horta. – 2020.
117 f. : il., gráfs, tabs., fotos.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Civil.

Orientadora: Júnia Nunes de Paula.

Coorientador: José Marcio Fonseca Calixto.

Bibliografia: f. 99-103.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Civil

1. Grafeno – Oxidação – Teses. 2. Nanotecnologia – Teses.
3. Reologia – Teses. 4. Cimento – Propriedades mecânicas – Teses.
5. Compósitos de cimento – Teses. I. Paula, Júnia Nunes de.
II. Calixto, José Marcio Fonseca. III. Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Civil.
IV. Título.

CDD 620.136

Dedico este trabalho aos meus amados e queridos pais,

Mauricio e Stella.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus por me conceder uma excelente oportunidade de ampliar meu conhecimento e poder aplicá-lo na investigação de materiais e processos construtivos sustentáveis, capazes de reduzir o impacto da engenharia civil sobre o meio ambiente.

Agradeço aos meus pais, por todo o incentivo que me deram para superar as dificuldades encontradas durante o curso.

À minha orientadora Júnia Nunes de Paula e ao meu coorientador José Marcio Fonseca Calixto, pela paciência, conhecimento técnico e proatividade, que foram fundamentais para que eu concluísse este trabalho.

Agradeço à minha noiva Lorryne, com quem pude receber todo o apoio e confiança para chegar até esta etapa final.

À toda a equipe do CTNano/UFMG, agradeço pela receptividade e permissão de uso das estruturas e laboratórios para a realização da pesquisa e ensaios experimentais, bem como no fornecimento da solução de óxido de grafeno.

Agradeço também à aluna de iniciação científica Júlia Murta, pelo apoio na execução dos experimentos, e à empresa Intercement, por contribuir com o fornecimento do cimento utilizado na pesquisa.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro e à toda equipe de docentes, técnicos de laboratório, estagiários, equipe administrativa e profissionais do CEFET-MG, principalmente do PPGEC: obrigado por transformarem esta instituição em um centro de pesquisa tecnológico de alto nível, me oferecendo todo o suporte técnico necessário à realização deste trabalho.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

RESUMO

A adição de óxido de grafeno (OG) em materiais cimentícios permite a obtenção de compósitos mais resistentes e duráveis, com menor carga de poluentes associada à sua produção. Pesquisas anteriores demonstraram que a adição de nanomateriais à pasta de cimento pode provocar o aumento de parâmetros reológicos tais como viscosidade plástica e limite de escoamento. Este estudo teve como objetivo investigar o comportamento reológico, perfil térmico na hidratação e propriedades mecânicas de pastas de cimento com adição de OG. De forma a cumprir este objetivo, foram realizados testes com OG produzido e patenteado no CTNano/UFMG (Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais) nos teores de 0,03% e 0,05%, sobre pastas de cimento de classe CP-III-40-RS. Foram utilizados dois métodos de análise do comportamento reológico, o mini-*slump* e a reometria rotacional de fluxo. No ensaio de mini-*slump*, foram obtidas reduções no raio de espalhamento de 20,88% (0,03%OG) e de 42,94% (0,05%OG). Na reometria rotacional de fluxo, foram obtidos aumentos na viscosidade plástica de 60,78% (0,03%OG) e 125,49% (0,05%OG), e no limite de escoamento de 49,77% (0,03%OG) e 82,24% (0,05%OG). No ensaio de calorimetria, foram observados aumentos na temperatura máxima e no calor de hidratação inicial das pastas de cimento devido à adição de OG, o que indica que este nanomaterial altera a cinética da reação de hidratação do cimento. No ensaio de flexão em três pontos, foi utilizado o método de Correlação Digital de Imagens (DIC) para correlacionar os estágios de deformação dos corpos de prova, sendo obtidas as curvas de carga *versus* deslocamento vertical. A partir das curvas de carregamento, foram determinadas as propriedades mecânicas e parâmetros de fratura para os corpos de prova analisados. Dentre os teores de OG analisados, o teor de adição de 0,05% permitiu a obtenção dos melhores resultados aos 28 dias de cura. Foram obtidos aumentos de 19,40%, 16,86%, 27,37% e 21,55% no módulo de elasticidade, resistência à tração na flexão, tenacidade à fratura e energia de fratura, respectivamente. Diante destes resultados, pode-se inferir que o OG tem potencial para ser aplicado na construção civil, visando a melhoria das propriedades mecânicas e parâmetros de fratura de pastas de cimento.

PALAVRAS-CHAVE: Óxido de grafeno. Nanomateriais Comportamento reológico. Propriedades mecânicas. Compósitos cimentícios.

ABSTRACT

The addition of graphene oxide (GO) in cementitious materials allows to obtain more resistant and durable composites, with less pollutant load associated with their production. Previous research has shown that the addition of nanomaterials to the cement paste can cause an increase in rheological parameters such as plastic viscosity and yield stress. This study aimed to investigate the rheological behavior, thermal profile in hydration and mechanical properties of cement pastes with the addition of GO. In order to fulfill this objective, tests were carried out with GO produced and patented at CTNano / UFMG (Technology Center for Nanomaterials and Graphene at the Federal University of Minas Gerais) in the contents of 0.03% and 0.05%, on cement pastes classe CP-III-40-RS. Two methods of analysis of rheological behavior were used, the mini-slump and the rotational flow rheometry. In the mini-slump test, reductions in the spreading radius of 20.88% (0.03%GO) and 42.94% (0.05%GO) were obtained. In the rotational flow rheometry, increases in plastic viscosity of 60.78% (0.03%GO) and 125.49% (0.05%GO) were obtained, and in the yield stress of 49.77% (0.03%GO) and 82.24% (0.05%GO). In the calorimetry test, increases were observed in the maximum temperature and in the initial hydration heat of the cement pastes due to the addition of GO, which indicates that this nanomaterial alters the kinetics of the cement hydration reaction. In the three-point flexion test, the Digital Image Correlation (DIC) method was used to correlate the deformation stages of the specimens, obtaining the load versus vertical displacement curves. From the loading curves, the mechanical properties and fracture parameters of the specimens were determined. Among the analyzed GO contents, the 0.05% addition allowed the obtainment of the best results after 28 days of curing. Increases of 19.40%, 16.86%, 27.37% and 21.55% were obtained in the modulus of elasticity, tensile strength in flexion, fracture toughness and fracture energy, respectively. Given these results, it can be inferred that GO has the potential to be applied in civil construction, aiming at improving the mechanical properties and fracture parameters of cement pastes.

KEYWORDS: Graphene oxide. Nanomaterials. Rheological behavior. Mechanical properties. Cement composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Grafeno (a) e nanomateriais derivados: fulereno (b); nanotubo (c) e óxido de grafeno (d).	18
Figura 2 – Método de Hummers para a obtenção de OG e óxido de grafeno reduzido.	20
Figura 3 – Representação molecular da conversão do grafite em óxido de grafeno.	21
Figura 4 – Estrutura molecular do óxido de grafeno (A: Grupo epoxílico, B: Grupo hidroxílico, C: Grupo carboxílico).	22
Figura 5 – Possível mecanismo de ação do OG sobre o processo de hidratação do cimento.	22
Figura 6 – Deformação de um elemento fluido.	26
Figura 7 – Comportamento reológico de fluidos independentes do tempo.	27
Figura 8 – Curva de fluxo de uma pasta de cimento no estado fresco (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento).	28
Figura 9 - Curva de fluxo de um fluido Newtoniano e outro Binghamiano.	29
Figura 10 – Evolução do calor de hidratação de pastas de cimento Portland.	30
Figura 11 – Ensaio de flexão em três pontos à esquerda; ensaio de flexão em quatro pontos à direita.	32
Figura 12 – Curva de carregamento ($P \times \delta$).	35
Figura 13 – Corpo de prova com entalhe à esquerda e área do ligamento (A_L) à direita.	35
Figura 14 - Ilustração da detecção de subconjuntos coincidentes de <i>pixels</i> para cálculo do deslocamento.	37
Figura 15 – Solução de OG utilizada nos experimentos.	43
Figura 16 - Análise termogravimétrica (TGA) do OG sólido.	44
Figura 17 (a-b) - Microscopia eletrônica de transmissão (MET), obtida pela deposição da dispersão de OG em grades de cobre/carbono. Escalas de magnitude de 5 μ m (Figura 17-a) e 10nm (Figura 17-b).	45
Figura 18 - Misturador de palhetas <i>Chandler Engineering</i> ™.	48
Figura 19 - Consistômetro atmosférico utilizado na homogeneização das pastas: à esquerda o perfil do equipamento e à direita o painel de controle.	49
Figura 20 - Execução do ensaio de <i>mini-slump</i> (moldagem à esquerda, retirada do molde no centro e medição do raio médio de espalhamento à direita).	50
Figura 21 - <i>Rheotest Medingen GmbH</i> , modelo RN 4.1, disponível no CTNano/UFGM: (a) Detalhes do equipamento – (I) spindle e (II) porta amostra. (b) Equipamento montado.	51

Figura 22 - Representação gráfica da evolução da taxa de cisalhamento imposta sobre as pastas de cimento no reômetro.	52
Figura 23 - Calorímetro utilizado nos experimentos.	54
Figura 24 - Corpo de prova após a realização do entalhe e pintura.	56
Figura 25 - Ensaio de flexão em três pontos, à esquerda. Realização de imagens para aplicação do método DIC, à direita.	58
Figura 26 - Posicionamento da <i>webcam</i> sobre o monitor, à esquerda. Indicador digital de força, à direita.	58
Figura 27 – Ponto de faceta criado para a medição do deslocamento vertical sofrido pelo corpo de prova durante o carregamento.	60
Figura 36 – Perfis térmicos das réplicas de CP-III-REF, além do perfil térmico médio.	72
Figura 37 – Perfis térmicos das réplicas de CP-III-0,03%OG, além do perfil térmico médio.	72
Figura 38 – Perfis térmicos das réplicas de CP-III-0,05%OG, além do perfil térmico médio.	73
Figura 39 – Perfil térmico mais representativo do CP-III-REF e perfil térmico médio.	74
Figura 40 – Perfil térmico mais representativo do CP-III-0,03%OG e perfil térmico médio.	74
Figura 41 – Perfil térmico mais representativo do CP-III-0,05%OG e perfil térmico médio.	75
Figura 42 – Perfis térmicos mais representativos para cada traço analisado.	75
Figura 43 – Curvas do calor acumulado (MJ) em função do tempo (h) para as pastas de cimento mais representativas do CP-III.	79
Figura 44 – Imagens dos estágios de deformação durante o processamento no software GOM correlate. Medição do deslocamento vertical dos pontos contidos no interior da superfície de análise durante o carregamento. No centro da figura lê-se: ‘Componente de Superfície dy’ .	82
Figura 45 - Curvas de carregamento das réplicas analisadas para o CP-III-REF-7D.	84
Figura 46 - Curvas de carregamento das réplicas analisadas para o CP-III-0,03%OG-7D. ...	85
Figura 47 - Curvas de carregamento das réplicas analisadas para o CP-III-0,05%OG-7D. ...	85
Figura 48 - Curvas de carregamento das réplicas analisadas para o CP-III-REF-28D.	86
Figura 49 - Curvas de carregamento das réplicas analisadas para o CP-III-0,03%OG-28D. .	86
Figura 50 - Curvas de carregamento das réplicas analisadas para o CP-III-0,05%OG-28D. .	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Modelos reológicos que relacionam a tensão e a taxa de cisalhamento dos fluidos.	26
Tabela 2 - Coeficientes para o cálculo da função adimensional de dependência, $f\alpha$	36
Tabela 3 - Coeficientes para o cálculo da função adimensional de dependência, $v\alpha$	36
Tabela 4 - Resumo dos principais resultados obtidos na literatura.	40
Tabela 5 – Resultados dos ensaios físicos e químicos do cimento Intercement e limites normativos.	42
Tabela 6 – Medições do pH da pasta de cimento de referência e da pasta de cimento com adição de OG.....	46
Tabela 7 – Composição das pastas de cimento.....	47
Tabela 8 - Comparativo entre os métodos de ensaio de mini- <i>slump</i> e reometria rotacional de fluxo.....	53
Tabela 9 - Dados técnicos do ensaio de flexão em três pontos realizado.....	57
Tabela 10 – Resultados do ensaio de mini- <i>slump</i>	62
Tabela 11 – Viscosidade plástica (μ) e dados estatísticos correspondentes, referentes às curvas de fluxo ajustadas pelo modelo de Bingham.	70
Tabela 12 - Limite de escoamento (τ_0) e dados estatísticos correspondentes, referentes às curvas de fluxo ajustadas pelo modelo de Bingham.	70
Tabela 13 – Variações máximas de temperatura ($\Delta t_{m\acute{a}x}$) em relação às amostras inertes, e parâmetros estatísticos relacionados.....	76
Tabela 14 – Tempo para registro das variações máximas de temperatura ($\Delta t_{m\acute{a}x}$) e parâmetros estatísticos relacionados.	77
Tabela 15 - Equações para o cálculo do calor acumulado das pastas de cimento analisadas..	79
Tabela 16 – Calor acumulado (MJ) gerado pelo CP-III-REF ao longo do ensaio.	80
Tabela 17 - Calor acumulado (MJ) gerado pelo CP-III-0,03% OG ao longo do ensaio.	80
Tabela 18 - Calor acumulado (MJ) gerado pelo CP-III-0,05% OG ao longo do ensaio.	80
Tabela 19 - Módulo de elasticidade dos teores analisados aos 7 e 28 dias.	88
Tabela 20 - Resistência à tração na flexão dos teores analisados aos 7 e 28 dias.	89
Tabela 21 – Tenacidade à fratura dos teores analisados aos 7 e 28 dias.	90
Tabela 22 – Energia de fratura aos 7 e 28 dias.	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C₂S – Silicato dicálcico

C₃S – Silicato tricálcico

C₃A – Aluminato tricálcico

C₄AF – Ferroaluminato de cálcio

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

Ca(OH)₂ - Hidróxido de cálcio

C₆AS₃H₃₂ – Etringita

C₄ASH₁₈ – Monossulfoaluminato hidratado

COPASA – Companhia de Saneamento de Minas Gerais

CTNano/UFMG – Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais

DIC – *Digital Image Correlation*

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NA – Não se aplica

NR – Não realizado

OG – Óxido de grafeno

REF – Amostra de referência

LISTA DE UNIDADES

cm – Centímetros

GPa – Giga Paschal

Hz – Hertz

J - Joule

kN – Quilonewton

kV – Quilovolt

m – Metro

min - Minutos

MJ – Mega Joule

mL – Mili-litro

mm – Milímetros

mm² – Milímetro quadrado

mN – Mili-Newton

ms - Milissegundos

MPa – Mega Pascal

nm – Nanômetros

rpm – Rotações por minuto

s - Segundos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	14
1.2. OBJETIVOS	16
1.2.1. Objetivo Geral	16
1.2.2. Objetivos Específicos	16
2. REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1. NANOTECNOLOGIA	17
2.1.1. Conceito	17
2.1.2. Nanomateriais	17
2.2. ÓXIDO DE GRAFENO	19
2.2.1. Origem	19
2.2.2. Processo de síntese	19
2.2.3. Estrutura Molecular	21
2.2.4. Mecanismo de ação sobre a hidratação do cimento	22
2.2.5. Vantagens de sua aplicação em materiais cimentícios	23
2.2.6. Limitações da sua aplicação em materiais cimentícios	24
2.3. MATERIAIS CIMENTÍCIOS	25
2.3.1. Comportamento reológico	25
2.3.2. Calor de hidratação	29
2.3. ENSAIOS DE FLEXÃO	32
2.3.1. Resistência à tração na flexão	32
2.3.2. Módulo de elasticidade	33
2.3.3 Tenacidade à fratura	34
2.3.4. Energia de fratura	34
2.4. DIGITAL IMAGE CORRELATION (DIC)	36
2.5. SÍNTESE DOS TRABALHOS QUE REALIZARAM A ADIÇÃO DE OG EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS	38
3. METODOLOGIA	42
3.1. MATERIAIS	42
3.1.1. Cimento Portland	42
3.1.2. Solução de óxido de grafeno	43

3.1.3. Água	45
3.2. PROCEDIMENTOS.....	45
3.2.1. Verificação de alterações no pH da pasta de cimento pela adição da solução de OG	45
3.2.2. Dosagem dos materiais.....	47
3.2.3. Preparo das pastas de cimento	47
3.2.4. Homogeneização das pastas.....	48
3.2.5. Ensaio de mini-slump	49
3.2.6. Ensaio de reometria rotacional de fluxo (reômetro)	50
3.2.7. Ensaio de calorimetria semi-adiabática diferencial	54
3.2.8. Moldagem e cura dos corpos de prova	55
3.2.9. Preparo dos corpos de prova	56
3.2.10. Ensaio de flexão em três pontos e aplicação do método de Correlação Digital de Imagens.....	57
3.2.11. Leitura dos deslocamentos.....	59
3.2.12. Elaboração das curvas de carregamento e cálculo das propriedades mecânicas e parâmetros de fratura	60
3.3.13. Medição da área da seção fraturada.....	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1. ENSAIOS DE REOLOGIA	62
4.1.1. Mini-slump	62
4.1.2. Reometria rotacional de fluxo (reômetro).....	64
4.2. ENSAIO DE CALOR DE HIDRATAÇÃO.....	71
4.2.1. Perfis térmicos obtidos no ensaio de calorimetria	71
4.2.2. Variações máximas de temperatura ($\Delta t_{m\acute{a}x}$) e tempo de ocorrência.....	76
4.2.3. Calor acumulado	78
4.3. ENSAIO DE FLEXÃO EM TRÊS PONTOS	81
4.3.1. Relação carga <i>versus</i> deslocamento no meio do vão.....	84
4.3.2. Módulo de elasticidade – E (GPa).....	87
4.3.3. Resistência à tração na flexão – $\sigma_{t,f}$ (MPa).....	88
4.3.4 Tenacidade à fratura – KIC (MPa $\sqrt{\text{mm}}$)	90
4.3.5. Energia de fratura – G_f (J/mm ²).....	91

4.3.6. Síntese dos resultados mecânicos	92
5.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS	95
5.1.1. Ensaio de reologia	95
5.1.2. Ensaio de calorimetria	96
5.1.3. Ensaio de flexão em três pontos	97
5.2. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
APÊNDICE	104

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Nos últimos anos tem havido um interesse crescente da indústria da construção e de órgãos do governo ligados à infraestrutura no desenvolvimento de materiais mais resistentes e de maior durabilidade, capazes de reduzir o impacto ambiental das edificações.

Estima-se que a construção civil seja responsável pelo consumo de 40-75% de toda a matéria prima produzida no planeta, além de contribuir com 40-50% de todas as emissões globais de gases de efeito estufa e chuva ácida na atmosfera. Além disso, o ciclo de vida das edificações representa cerca de 40% da demanda global de energia. Ao longo dos anos, estes impactos resultaram em alterações no meio ambiente e no clima, a ponto da qualidade de vida no planeta estar ameaçada. Eventos climáticos extremos como ondas de calor, tempestades e inundações têm aumentado de intensidade e atingido os grandes centros urbanos com bastante frequência. Frente à emergência da crise ambiental, o setor da construção civil é convocado a adequar seus processos produtivos a este novo paradigma (YEPES, 2014).

Os materiais compósitos de base cimentícia, incluindo pasta de cimento, argamassa e concreto, são os materiais mais comumente utilizados na construção civil. No entanto, a sua natureza frágil, elevada dureza, baixa resistência à tração e propensão às fissuras são fatores-chave que comprometem a durabilidade e resultam em altos custos de manutenção das estruturas. Neste sentido, diversos trabalhos de pesquisa têm sido desenvolvidos, com o objetivo de encontrar materiais que possam limitar o desenvolvimento de fissuras nos compósitos cimentícios, e, dessa forma, possibilitar o aumento do tempo de vida útil das edificações e reduzir a frequência dos ciclos construtivos, o que, por si só, já representa um grande avanço do ponto de vista ambiental (YANG *et al.*, 2017).

Materiais de reforço como barras de aço, fibras de aço, fibras de carbono, fibras de vidro e polímeros foram extensivamente aplicados em concretos nos últimos anos. Embora estes materiais possam melhorar bastante a tenacidade do concreto, solucionando bem os defeitos que ocorrem na micro escala inerentes aos materiais cimentícios, as fraturas nestes materiais persistem. Os nanomateriais (nanosílica, nanotubos de carbono e derivados do grafeno) podem atuar complementarmente às fibras tradicionais, reforçando ainda mais os materiais cimentícios fibrosos, por meio dos mecanismos de restrição à iniciação e à propagação das fissuras na escala nanométrica, bem como disponibilização de uma área de superfície específica extremamente elevada para interação com os produtos de hidratação do cimento (LV *et al.*, 2013).

Dentre os nanomateriais, o óxido de grafeno (OG) apresenta um enorme potencial para aplicação nos compósitos cimentícios. O OG é tipicamente produzido a partir da oxidação do grafite, esfoliação e purificação em um processo conhecido como método de Hummers (PAN *et al.*, 2015).

Como uma nova classe de nanomaterial em escala bidimensional, o OG tem recebido grande atenção em vários campos de aplicação na área de engenharia civil, devido à sua elevada superfície específica, boa dispersão em água, elevada condutividade térmica e elétrica, elevado módulo de elasticidade, além de elevada resistência à tração (LIN; WEI e HU, 2016; HOU *et al.*, 2017; ZHAO *et al.* 2017; YANG *et al.*, 2017).

Segundo Yang *et al.* (2017), a incorporação do óxido de grafeno aos materiais cimentícios ajuda a promover a sustentabilidade na construção civil com o seguinte potencial de contribuições:

- aumento da capacidade de carga das estruturas em concreto, principalmente a resistência à tração, reduzindo a fragilidade destes materiais;
- aumento da durabilidade das estruturas em concreto, por meio da redução da porosidade e da permeabilidade da matriz cimentícia;
- possibilidade de redução do consumo de cimento na fase de produção de estruturas em concreto;
- promoção de arquiteturas com *design* inovador, a partir da elaboração de estruturas com menor peso próprio;
- alta resistência inicial das estruturas, podendo reduzir o tempo dos ciclos construtivos.

Contudo, tem-se conhecimento de que a adição de nanomateriais em matrizes cimentícias provoca a redução de parâmetros reológicos destes materiais, tais como fluidez e trabalhabilidade. Isso ocorre devido à elevada superfície específica dos nanomateriais, que requer grande quantidade de água para molhar a sua superfície reduzindo assim o conteúdo de água disponível para a lubrificação. Além disso, os nanomateriais possuem a tendência de reaglomerar, devido às interações de Van der Waals existentes entre átomos superficiais presentes em grande quantidade, resultando na menor fluidez dos materiais cimentícios (GONG *et al.*, 2015; PAN *et al.*, 2015; SHANG *et al.*, 2015).

Com base nisto, buscou-se, neste trabalho, aprofundar a seguinte pergunta de pesquisa: quais os efeitos da adição do óxido de grafeno sobre o comportamento reológico e mecânico de pastas de cimento Portland?

A primeira etapa de resolução deste problema de pesquisa consistiu na revisão sistêmica da literatura, que possibilitou a identificação das melhores práticas adotadas no meio científico bem como oportunidades de pesquisa relacionadas à obtenção de compósitos de cimento com adição de OG. Para isso, analisou-se um portfólio bibliográfico relevante e de prestígio científico sob a ótica de sete lentes de pesquisa: técnicas de dispersão de OG, meio de dispersão, testes de caracterização, teor ótimo de adição visando a maximização do desempenho mecânico, relação a/c, comportamento reológico e propriedades mecânicas.

Já com o suporte da literatura, seguiu-se para a segunda etapa do trabalho: programa experimental. Nesta etapa foram realizados testes com adição de óxido de grafeno produzido e patenteado no CTNano/UFMG¹ em pastas de cimento Portland, de classe CP-III-RS-40. Objetivou-se avaliar o comportamento reológico, perfil térmico durante a hidratação e propriedades mecânicas de pastas de cimento com adição de OG, nos teores de 0,03% e 0,05%, em relação à amostra de referência. Os resultados obtidos são analisados e, ao final, discutidos.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

Avaliar as propriedades de pastas de cimento Portland com adição de OG para aplicação na construção civil.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar o comportamento reológico de pastas de cimento produzidas com adição de diferentes teores de OG;
- Avaliar o perfil térmico durante a reação de hidratação de pastas de cimento com adição de OG;
- Analisar a influência da adição de OG sobre a resistência à tração, módulo de elasticidade e parâmetros de fratura de pastas de cimento.

¹ CTNano/UFMG: Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da UFMG (Universidade Federal de Minas Gerais).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. NANOTECNOLOGIA

2.1.1. Conceito

A nanotecnologia é um campo da ciência em rápida expansão e de alto impacto no desenvolvimento tecnológico, focado na criação de materiais, dispositivos e sistemas funcionais através do entendimento, controle e reestruturação da matéria em escala nanométrica (dimensões entre 1 e 100 nanômetros), bem como a exploração de novos fenômenos e propriedades nessa escala de comprimento (SANCHEZ E SOBOLEV, 2010; SILVESTRE; SILVESTRE; DE BRITO, 2016).

Segundo Sanchez e Sobolev (2010), a nanotecnologia pode ajudar a melhorar o desempenho do concreto e conduzir ao desenvolvimento de novos compósitos mais sustentáveis à base de cimento com propriedades mecânicas, térmicas e elétricas exclusivas. Além disso, a nanotecnologia permite a compreensão dos fenômenos básicos do cimento na nano-escala, como, por exemplo, origens da coesão entre os seus componentes, estrutura e propriedades mecânicas dos produtos de hidratação, interfaces e mecanismos de degradação.

Apesar de todos esses benefícios, a exploração da nanotecnologia em concretos em escala comercial permanece limitada, com poucos resultados convertidos em produtos comercializáveis. Muitos desafios atuais precisam ser resolvidos para que todo o potencial da nanotecnologia possa ser aproveitado em aplicações concretas, incluindo dispersão adequada, compatibilidade dos nanomateriais em cimento, questões de processamento, fabricação, segurança, manuseio, produção em larga escala e custo (SANCHEZ E SOBOLEV, 2010).

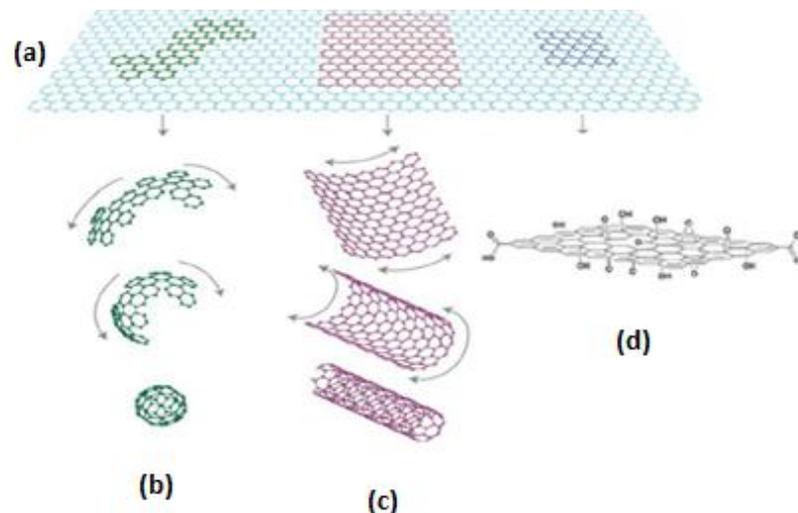
2.1.2. Nanomateriais

Os métodos de fabricação dos nanomateriais são essencialmente divididos em duas categorias principais: métodos “*top-down*” e “*bottom-up*” de acordo com os processos envolvidos na criação de estruturas em nano-escala. A via descendente (*top-down*) é essencialmente um processo físico, que consiste na fragmentação de estruturas de maior tamanho em suas menores partes compostas, em dimensões consideradas nanométricas. A via ascendente (*bottom-up*), por outro lado, é um processo químico que consiste na ligação de átomos ou pequenas moléculas, utilizadas como blocos de construção de estruturas multi-nível (SANCHEZ E SOBOLEV, 2010).

Na última década, o uso dos nanomateriais em compósitos de cimento tem recebido considerável atenção de muitos pesquisadores. Diversas pesquisas foram realizadas de forma a encontrar maneiras para controlar o crescimento de fissuras nos compósitos cimentícios. Chegou-se à conclusão de que os nanomateriais, quando incorporados à matriz do cimento, agem logo nos estágios iniciais de desenvolvimento das tensões, controlando a iniciação das fissuras em uma escala nanométrica e impedindo a sua propagação para o nível micro. Esta característica torna os nanomateriais elementos complementares às estruturas convencionais, tais como barras e fibras de aço, no efetivo controle da fissuração do concreto tanto na micro quanto na nano escala (HORSZCZARUK *et al.*, 2015).

Os nanomateriais são classificados, de acordo com a sua morfologia, em três diferentes tipos: partículas de dimensão zero (0D), fibras unidimensionais (1D) e folhas bidimensionais (2D). O fulereno (C_{60}), a nanosílica (nano SiO_2), o nano óxido de titânio (nano TiO_2) e o nano óxido de ferro (nano Fe_2O_3) são exemplos de nanomateriais de dimensão zero. Já os nanotubos de carbono são os principais representantes do grupo das fibras unidimensionais. O grafeno e o óxido de grafeno representam o grupo dos nanomateriais em escala bidimensional (CHUAH *et al.*, 2014). A Figura 1 apresenta, de maneira esquemática, a morfologia do grafeno e principais formas gráficas dele derivadas:

Figura 1 – Grafeno (a) e nanomateriais derivados: fulereno (b); nanotubo (c) e óxido de grafeno (d).



Fonte: Adaptado de (Zheng *et al.*, 2017).

Na Figura 1 temos, na parte superior, o grafeno, que consiste em uma estrutura plana com menos de 10 *nm* de espessura composta por átomos de carbono dispostos em formato

hexagonal, do qual são obtidas todas as formas grafíticas (ZHENG *et al.*, 2017). O grafeno (2D) pode ser envolto em uma forma esférica, dando origem ao fulereno (0D). Pode também ser enrolado na forma de nanotubos de carbono (1D) ou passar por um processo de oxidação química, dando origem ao óxido de grafeno (2D), material que será objeto de análise neste trabalho.

2.2. ÓXIDO DE GRAFENO

2.2.1. Origem

Segundo Zheng *et al.* (2017), o OG foi preparado pela primeira vez pelo químico britânico Brodie, em 1895. No entanto, o processo de preparação envolvia muitos riscos e o produto final não apresentava um nível de qualidade satisfatório.

Foi apenas em 1958 que Hummers e Staudenmaier desenvolveram um método mais eficiente e seguro de produção do OG de alta qualidade. A partir de então, diversos pesquisadores realizaram tentativas de incorporação deste nanomaterial em materiais cimentícios. Atualmente, o OG se tornou um nano *filler* bastante aplicado em compósitos de cimento, gerando resultados expressivos (ZHENG *et al.*, 2017).

Já o grafeno foi sintetizado pela primeira vez por Andre Geim e Konstantin Novoselov em 2004, ou seja, após o próprio óxido de grafeno. Foi obtido por meio da esfoliação mecânica do grafite em massa, o que rendeu um prêmio Nobel da física em 2010, devido às suas notáveis propriedades intrínsecas, tais como elevada resistência à tração (130Gpa), elevado módulo de elasticidade (1Tpa), elevada superfície específica ($2600\text{m}^2\text{g}^{-1}$), boa condutividade térmica ($5000\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$) e mobilidade eletrônica de $2.10^5\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 100 vezes superior à do silício (MACIEIRA, 2013; VIEIRA SEGUNDO E VILAR, 2016).

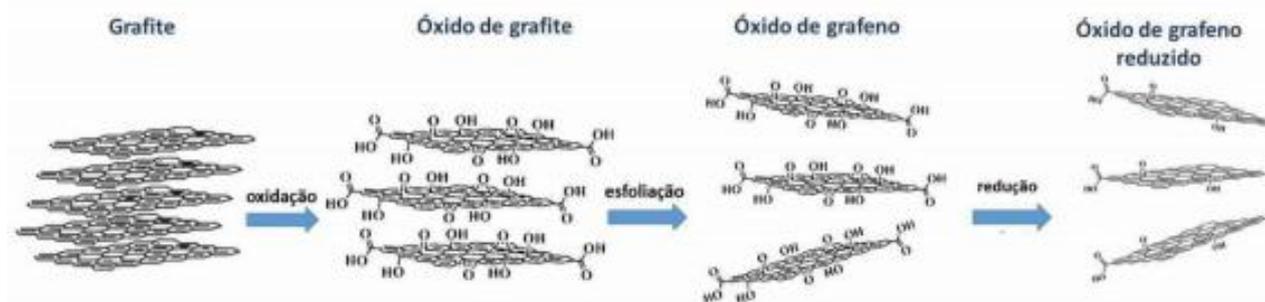
2.2.2. Processo de síntese

Existem três métodos para obtenção de grafeno e óxido de grafeno. Um deles é conhecido como micro esfoliação mecânica, que consiste no uso de fitas adesivas para retirada de camadas do grafite. Outro é através da deposição química a vapor, em temperaturas elevadas, sobre substratos metálicos. Por último, e o mais utilizado, a micro esfoliação química. Este método, proposto por Hummers e Hoffman em 1958, é baseado na oxidação do grafite para óxido de grafite e, posteriormente, na esfoliação do óxido de grafite para obtenção do óxido de grafeno

(OG), o qual passa por um processo de purificação e redução química para a obtenção do óxido de grafeno reduzido (OLIVEIRA, 2018).

A Figura 2 apresenta, de maneira esquemática, o método de Hummers para a obtenção do OG:

Figura 2 – Método de Hummers para a obtenção de OG e óxido de grafeno reduzido.



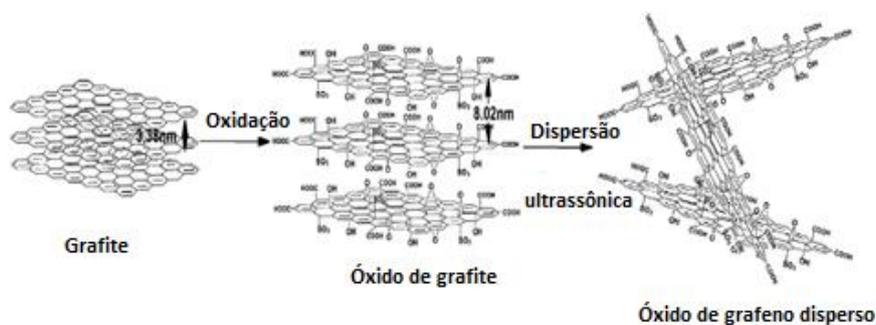
Fonte: Singh, 2011.

Os autores Pan *et al.* (2015) descrevem as etapas do método de Hummers da seguinte maneira:

- 1) oxidação: o grafite, material composto por várias folhas de grafeno interligadas por meio de forças de Van der Waals, é submetido à oxidação por meio de agentes químicos oxidantes em meio ácido (utilizam-se KMnO_4 e H_2SO_4). Neste processo, grupos funcionais de oxigênio como hidroxila (-OH), carboxila (-COOH) e carbonila (C=O) são inseridos na estrutura molecular do grafite convertendo-o em óxido de grafite. A inserção destes grupos funcionais de oxigênio, processo denominado funcionalização, provoca o distanciamento entre as folhas de grafeno e consequentemente enfraquece as ligações intermoleculares, tornando o óxido de grafite um material hidrofílico (boa dispersão em meio aquoso);
- 2) esfoliação: a solução de óxido de grafite é submetida à ultrassonificação para esfoliação e obtenção de camadas singulares, dando origem à solução de OG;
- 3) purificação: a solução de OG obtida apresenta íons remanescentes do ácido e dos agentes oxidantes, que são removidos por meio da purificação utilizando água destilada e filtragem a vácuo.
- 4) redução: utilização de agentes químicos redutores para a conversão do OG em óxido de grafeno reduzido.

As transformações que ocorrem no nível molecular durante a conversão do grafite em OG podem ser visualizadas na Figura 3:

Figura 3 – Representação molecular da conversão do grafite em óxido de grafeno.



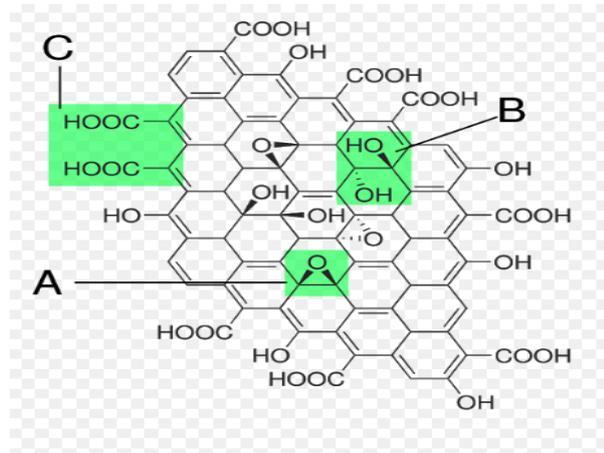
Fonte: Lv *et al.*, 2013.

Como se pode ver, a oxidação do grafite produz um distanciamento entre as camadas constituintes, tendo em vista o enfraquecimento das ligações intermoleculares. O processo de dispersão realizado por ultrassonificação, centrifugação ou aditivos químicos termina de separar as camadas produzindo óxido de grafeno disperso em solução.

2.2.3. Estrutura Molecular

O OG consiste em uma estrutura plana de átomos de carbono interligados em formato hexagonal, com orbitais hibridizados sp^2 e sp^3 (MOHAMMED *et al.*, 2015). Segundo Lu *et al.* (2016), o OG é um material hidrofílico devido à presença de grupos funcionais de oxigênio no plano basal e bordas de sua estrutura molecular, como pode ser visto na Figura 4.

Figura 4 – Estrutura molecular do óxido de grafeno (A: Grupo epoxílico, B: Grupo hidroxílico, C: Grupo carboxílico).



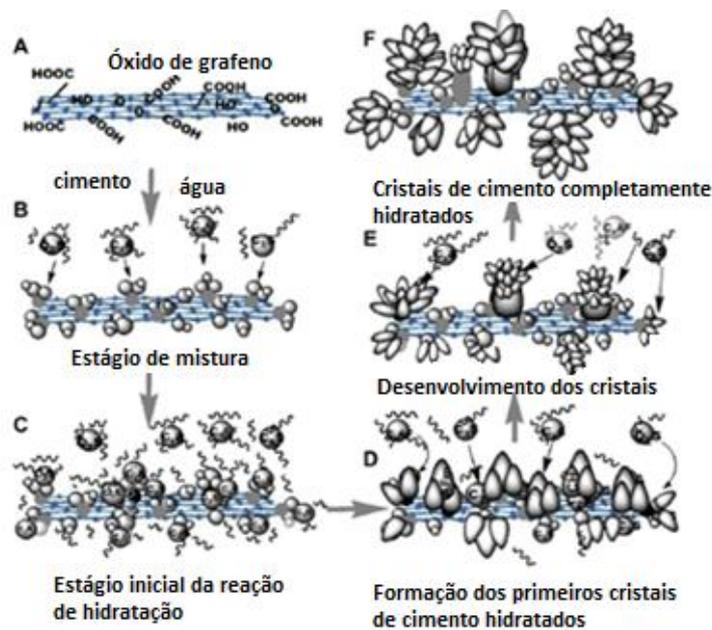
Fonte: Lv *et al.*, 2013.

2.2.4. Mecanismo de ação sobre a hidratação do cimento

Embora o OG tenha sido objeto de inúmeras pesquisas nos últimos anos, a sua exata relação com o mecanismo de hidratação do cimento ainda não é totalmente compreendida.

A Figura 5 apresenta, de maneira esquemática, um possível mecanismo de ação do óxido de grafeno sobre o processo de hidratação do cimento.

Figura 5 – Possível mecanismo de ação do OG sobre o processo de hidratação do cimento.



Fonte: Lv *et al.*, 2013.

Segundo Lv *et al.* (2013) a superfície do OG possui vários grupos funcionais de oxigênio, entre eles $-OH$, $-COOH$ e $-C=O$ (Fig. 6a). Esses grupos funcionam como sítios de adsorção tanto para moléculas de água como para componentes do cimento (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF), que reagem e formam pontos de nucleação para os produtos de hidratação (Fig. 6b). Os pontos de nucleação se desenvolvem e formam os primeiros cristais de cimento hidratados em formato de bastonetes (Fig. 6c e 6d). Os cristais se desenvolvem e adquirem formato de colunas (Fig. 6e). Os cristais de cimento completamente hidratados, em formato de flor (Fig. 6f), se separam das folhas de OG e preenchem poros e fissuras na matriz de cimento, funcionando como material de enchimento e retardando a propagação das fissuras.

Os cristais de cimento hidratados em formato de flor consistem em estruturas entrelaçadas com disponibilidade de espaço para absorver o movimento, de modo que a resistência à tração é elevada. Quando são utilizadas dosagens elevadas de OG na matriz do cimento, os cristais em formato de flor tendem a ficar mais densos e agregar, formando poliedros. Devido à estrutura compacta, os cristais de C-S-H em forma de poliedros apresentam maior resistência à compressão (LV *et al.*, 2013).

Este mecanismo de ação permite inferir que as nano folhas de OG desempenham um papel efetivo na regulação da microestrutura dos cristais de cimento hidratados, reduzindo a fragilidade e aumentando significativamente as resistências à tração e à compressão dos materiais cimentícios (LV *et al.*, 2013).

2.2.5. Vantagens de sua aplicação em materiais cimentícios

O OG é um material capaz de proporcionar um elevado nível de reforço aos materiais cimentícios, mesmo quando adicionado em pequenos percentuais. Existem várias razões para isso, descritas na literatura, como pode ser observado nos tópicos seguintes:

- O OG possui elevada superfície específica para interação com os produtos de hidratação do cimento (LIN; WEI e HU, 2016);
- Efeito nano *filler*. O OG é capaz de preencher os poros na microestrutura do compósito cimentício, proporcionando a densificação e uma estrutura com menos defeitos, proporcionando maior resistência mecânica e durabilidade (MOHAMMED *et al.*, 2015);
- O OG catalisa a reação de hidratação do cimento. Grupos funcionais de oxigênio (principalmente $-OH$ e $-COOH$) presentes na estrutura molecular do OG funcionam

como sítios de adsorção tanto para moléculas de água como para componentes do cimento (C_2S e C_3S , C_3A e C_4AF), facilitando a reação de hidratação e favorecendo a nucleação dos cristais de C-S-H. Além disso, o mecanismo de adsorção de água na superfície das moléculas de OG permite a redução no conteúdo de água livre, o que também favorece a redução da porosidade e aumento na resistência mecânica (LIN; WEI e HU, 2016);

- O OG regula a formação dos cristais de C-S-H em um arranjo regular e alinhado, permitindo a redução da porosidade e a obtenção de um maior grau de compactação da estrutura cristalina (WANG Q. *et al.*, 2015);
- O OG proporciona o intertravamento da matriz do cimento, devido à sua morfologia rugosa (PAN *et al.*, 2015);
- O OG possui elevada resistência à tração e elevado módulo de elasticidade, características que tornam este material capaz de restringir a iniciação e a propagação das fissuras no compósito cimentício em uma escala nanométrica. As fissuras passam a ocorrer de maneira tortuosa e com menor espessura, reduzindo a possibilidade de falha (ruptura) do material (ZHAO *et al.* 2017; PAN *et al.*, 2015);
- A adição de OG permite a condução mais eficiente de tensões devido às variações térmicas na estrutura do compósito cimentício (ALVES e SILVA *et al.*, 2017).

Além de todas as características potenciais do OG descritas acima, outro fator que contribui favoravelmente à utilização deste nanomaterial é a sua facilidade de obtenção, uma vez que ele é sintetizado a partir do grafite, encontrado na natureza na forma de flocos ou em pó. O grafite apresenta como características principais uma boa condutividade elétrica e uma elevada resistência mecânica (PAN *et al.*, 2015).

2.2.6. Limitações da sua aplicação em materiais cimentícios

Apesar de suas características potenciais, o OG apresenta as seguintes limitações quanto ao seu uso em materiais cimentícios:

- Em função de sua elevada superfície específica, a adição de OG provoca um aumento na demanda por água livre e conseqüentemente reduz a fluidez e a trabalhabilidade de pastas de cimento (CHUAH *et al.*, 2014; GONG *et al.*, 2015; PAN *et al.*, 2015; SHANG *et al.*, 2015).

- Embora o OG apresente boa dispersão em água, não há garantias de sua dispersão em matrizes cimentícias. Logo, existe o risco de aglomeração das folhas de OG, o que pode prejudicar o comportamento mecânico e a fluidez dos materiais cimentícios (CHUAH *et al.*, 2014; GONG *et al.*, 2015; PAN *et al.*, 2015; SHANG *et al.*, 2015).

2.3. MATERIAIS CIMENTÍCIOS

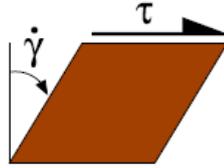
2.3.1. Comportamento reológico

Reologia é o campo da ciência que estuda a deformação e o fluxo da matéria (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989). Segundo Castro (2007) e Lima (2007), o termo foi definido em 1929 por Eugene Cook Bingham e tem sua origem na palavra grega *rheos* que significa fluir e *logos* que significa estudo ou ciência.

Do ponto de vista reológico, o concreto fresco pode ser entendido como uma concentração de partículas sólidas (agregados) em um líquido viscoso (pasta de cimento). As principais características do concreto moderno, segundo Wang Q. *et al.* (2017) e Banfill (2006), são a sua alta fluidez e sua boa homogeneidade. A viscosidade plástica da pasta de cimento é importante para assegurar alguns fatores específicos: (i) conter a segregação dos agregados; (ii) manter a estabilidade da pasta de cimento até o seu endurecimento; (iii) fluxo e resistência ao atrito contra superfícies; (iv) resistência à fluidez sob o peso próprio em uma parede ou superfície inclinada; (v) baixo teor de água, de forma a proporcionar elevada resistência mecânica.

Termos importantes, tais como trabalhabilidade, consistência, capacidade de bombeamento, capacidade de escoamento, injeção, pulverização, espalhamento, auto nivelamento, moldagem e adensamento, dependem diretamente dos fatores específicos supracitados e são explicados pela reologia da pasta cimentícia. Estes termos são usados para descrever o comportamento do concreto no estado fresco (BANFILL, 2006).

Quando uma tensão de cisalhamento τ é aplicada em um elemento fluido, o resultado é uma deformação como mostrada na Figura 6, onde $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação, também designada como taxa de cisalhamento.

Figura 6 – Deformação de um elemento fluido.

Fonte: Wallevik; Wallevik, 2011.

A relação entre a tensão de cisalhamento (τ) que é aplicada em um elemento fluido e sua taxa de cisalhamento resultante ($\dot{\gamma}$) é denominada viscosidade aparente (η) (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989). Quando η é uma constante, o material é denominado fluido Newtoniano. Neste caso, a tensão de cisalhamento é dada pela equação 1.

$$\tau = [\text{constante}] \cdot \dot{\gamma} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{(Equação 1)}$$

No entanto, para fluidos em geral, a variável η não é constante, mas sim uma função de $\dot{\gamma}$ ($\eta \cdot \dot{\gamma}$). Nestes casos, o fluido é denominado não Newtoniano e a tensão de cisalhamento é dada pela equação 2.

$$\tau = (\eta \cdot \dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \quad \text{(Equação 2)}$$

Na forma tensorial, a Eq. (2) é chamada de modelo Newtoniano Generalizado (GNM) (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989, TANNER E WALTERS, 1998). As equações que relacionam a tensão e a taxa de cisalhamento, comumente usadas para descrever o comportamento no escoamento de um fluido, são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Modelos reológicos que relacionam a tensão e a taxa de cisalhamento dos fluidos.

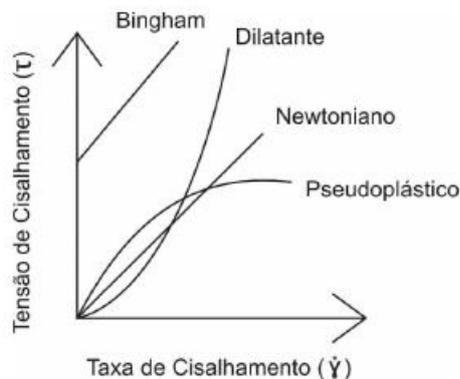
Modelo Reológico	Equação do modelo
Newton	$\tau = \mu \dot{\gamma}$
Bingham	$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma}$
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$
Lei das potências	$\tau = A \dot{\gamma}^n$
	(n=1 para fluido newtoniano, n>1 para fluido dilatante e n<1 para fluido pseudoplástico)
Vom Berg, Ostwald-de-Waele	$\tau = \tau_0 + B s e n^{-1} (\dot{\gamma}/C)$
Robertson-Stiff	$\tau = a(\dot{\gamma} + C)^b$
Eyring	$\tau = a \dot{\gamma} + B s e n^{-1} (\dot{\gamma}/C)$
Atzeni <i>et al.</i>	$\dot{\gamma} = \alpha \tau^2 + \beta \tau + \delta$

$\tau =$ tensão de cisalhamento; $\tau_0 =$ limite de escoamento; $\mu =$ viscosidade; $\dot{\gamma} =$ taxa de cisalhamento; $A, a, B, b, C, K, \alpha, \beta, \delta =$ constantes.

Fonte: Castro; Liborio; Pandolfelli, 2017.

A Figura 7 apresenta o diagrama reológico de fluidos independentes do tempo, de acordo com os modelos reológicos apresentados na Tabela 1.

Figura 7 – Comportamento reológico de fluidos independentes do tempo.



Fonte: Schramm, 2006.

Na literatura, devido a uma vasta evidência experimental das propriedades reológicas do concreto no estado fresco, concluiu-se que o material se comporta como um fluido plástico ou binghamiano, para o intervalo das taxas de cisalhamento envolvidas no uso do material (TATTERSALL e BANFILL, 1983, HU e DE LARRARD, 1996, FERRARIS, 2012). Assim, a tensão de cisalhamento (τ) é igual à soma da tensão/limite de escoamento (τ_0) e de outro termo proporcional à taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) denominado viscosidade plástica (μ), conforme mostra a equação 3:

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} \quad \text{(Equação 3)}$$

A explicação para o comportamento de um fluido plástico ou binghamiano é que o material, em repouso, apresenta uma estrutura tridimensional com rigidez suficiente para resistir a qualquer tensão inferior ao limite de escoamento e se comporta como um sólido elástico rígido. Caso o limite de escoamento seja excedido, a estrutura é rompida e o sistema se comporta como um fluido newtoniano. Quando a tensão de cisalhamento aplicada for reduzida e atingir valores inferiores ao limite de escoamento, a estrutura tridimensional é recuperada (TANNER, 1988).

De maneira resumida, o limite de escoamento está relacionado com o valor de abatimento do concreto. Já a viscosidade plástica é associada às capacidades de aplicação, bombeamento, acabamento e segregação do material, diferenciando um concreto facilmente trabalhável de um que apresenta elevada consistência, difícil de ser bombeado e com vazios na superfície do

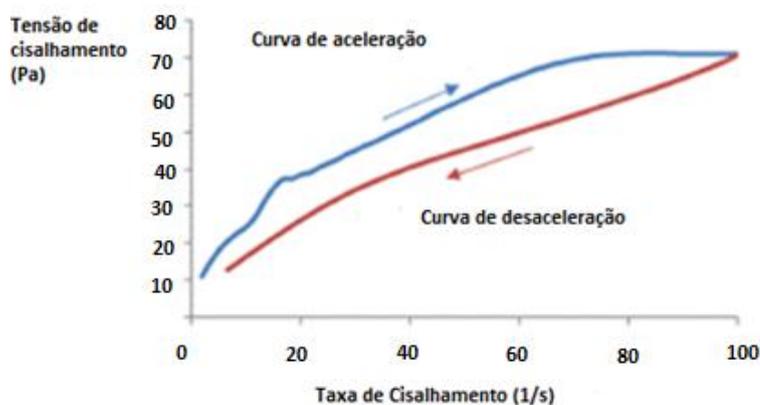
elemento estrutural quando a fôrma é retirada (DE LARRARD e SEDRAN, 2002, PARK; NOH; PARK, 2005).

Dessa forma, pode-se considerar que o limite de escoamento resulta do atrito intergranular durante o cisalhamento do concreto, enquanto a viscosidade plástica é uma assinatura macroscópica do escoamento da água nos poros de um sistema granular (DE LARRARD e SEDRAN, 2002). A interpretação física do limite de escoamento é que ela corresponde à tensão que precisa ser aplicada sobre um material a fim de que seu escoamento se inicie. Quando a tensão de cisalhamento é maior que o limite de escoamento, a mistura esco e sua resistência ao escoamento depende da viscosidade plástica (GOLASZEWSKI e SZWABOWSKI, 2004).

Nos últimos anos, a reologia dos concretos tem sido estudada com determinações que variam entre métodos de ensaio simples e práticos, como o ensaio de abatimento de tronco de cone (teste de *slump*), até equipamentos mais sofisticados que determinam as curvas de cisalhamento do material, como os reômetros (CASTRO; LIBORIO; PANDOLFELLI, 2017).

A Figura 8 apresenta uma típica curva de fluxo de uma pasta de cimento, obtida por meio do ensaio de reometria rotacional de fluxo (reômetro).

Figura 8 – Curva de fluxo de uma pasta de cimento no estado fresco (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento).



Fonte: Adaptado de Jiang *et al.*, 2018.

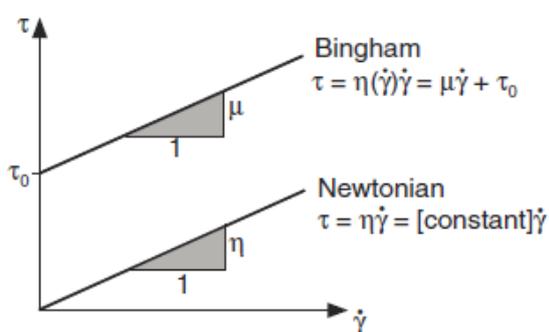
Na Figura 8, pode-se observar que a curva de fluxo de uma pasta de cimento é composta de duas curvas: uma ascendente (de aceleração) em que a taxa de cisalhamento varia de 0 a 100 s^{-1} , e outra descendente (de desaceleração) em que a taxa de cisalhamento varia de 100 a 0 s^{-1} .

O ensaio de fluxo gera uma área de histerese formada pelas curvas de aceleração e desaceleração. Essa área indica uma quebra microestrutural (micro ligações já formadas) no

compósito sob a ação do cisalhamento aplicado. Este fenômeno promove uma redução da tensão de cisalhamento sob a mesma taxa de cisalhamento, em outras palavras, os parâmetros reológicos diminuem com a manutenção da taxa aplicada ao longo do tempo. Os valores mais baixos da tensão de cisalhamento na curva de desaceleração (curva descendente) em relação à curva de aceleração (curva ascendente) indicam um comportamento tixotrópico dos materiais cimentícios, que é a mudança da consistência gelatinosa para uma consistência mais fluida à medida que a pasta é colocada em movimento (KANTRO, 1980; PAULA, 2014; WANG *Q. et al.*, 2017; JIANG *et al.*, 2018; RAUCCI *et al.*, 2018).

Para um fluido plástico ou binghamiano, como é o caso dos compósitos cimentícios, a curva de fluxo descendente apresenta uma tendência de linearização, sendo que o limite de escoamento (τ_0) é dada pela intersecção da reta com o eixo tensão de cisalhamento (coeficiente linear), enquanto a viscosidade plástica (μ) é dada pelo coeficiente angular dessa reta, conforme mostra a Figura 9.

Figura 9 - Curva de fluxo de um fluido Newtoniano e outro Binghamiano.



Fonte: Wallevik; Wallevik, 2011.

2.3.2. Calor de hidratação

O processo de hidratação do cimento consiste na reação entre os grãos de cimento (principalmente C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) e a água para a formação dos produtos de hidratação, como silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), etringita ($C_6AS_3H_{32}$) e monossulfoaluminato hidratado (C_4ASH_{18}). Esse processo provoca um aumento da temperatura da massa de cimento, cujo calor é liberado para o ambiente (TAYLOR, 1997).

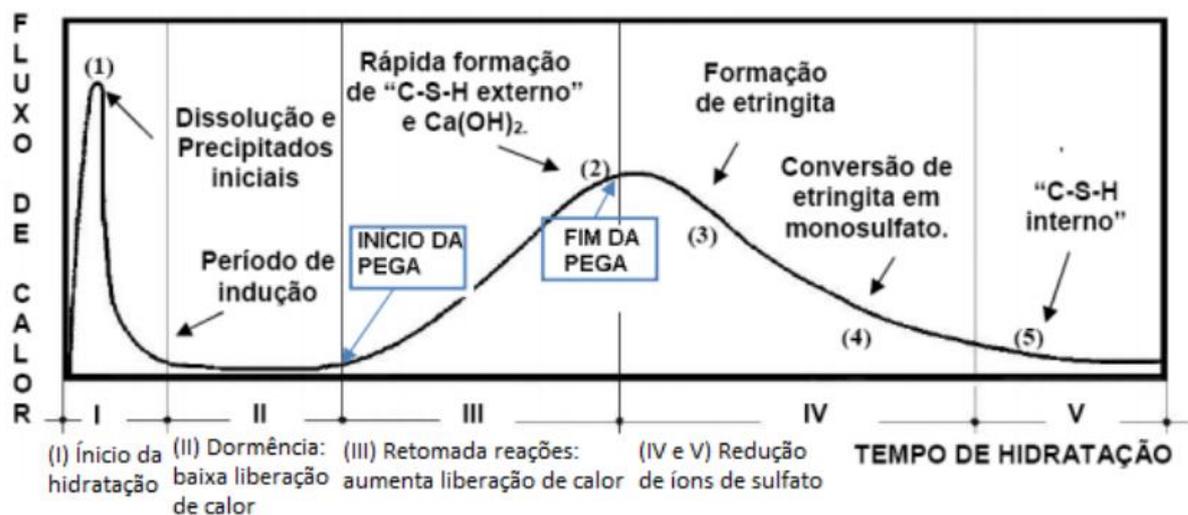
O aumento da temperatura no interior de grandes massas de cimento, devido ao calor liberado no processo de hidratação, pode resultar no aparecimento de fissuras de origem

térmica: enquanto o núcleo do material cimentício ainda está em processo de expansão devido à grande quantidade de calor liberada na hidratação do cimento, a camada mais externa inicia o processo de resfriamento e retração, gerando tensões internas (MEHTA E MONTEIRO, 2008).

As fissuras ocasionadas por elevações de temperatura podem reduzir a capacidade de resistência global da peça estrutural afetada, bem como comprometer a durabilidade do concreto armado, já que permite a entrada de agentes agressivos (dióxido de carbono e íons cloreto, principalmente) com mais rapidez e facilidade, diminuindo a vida útil estrutural. Estas fissuras podem ser evitadas se forem usados cimentos com taxas lentas de evolução de calor, os chamados cimentos Portland de baixo calor de hidratação, identificados pela sigla original (CP) acrescido do sufixo BC (ABCP, 2019).

O cimento Portland de baixo calor de hidratação, de acordo com a *ABNT NBR 16697/2018 - Cimento Portland – Requisitos*, é aquele que desprende até 270 J/g de calor nas primeiras 41 horas de hidratação e pode ser qualquer um dos tipos básicos – para tal, deve atender aos requisitos químicos, físicos e mecânicos dos tipos originais. A Figura 10 apresenta o comportamento típico de pastas de cimento Portland quanto à evolução do calor de hidratação.

Figura 10 – Evolução do calor de hidratação de pastas de cimento Portland.



Fonte: Adaptado de Taylor, 1997.

Pela Figura 10, pode-se inferir que o processo de hidratação do cimento é dividido em cinco estágios distintos. Segundo Taylor (1997), no estágio I o cimento começa a ser dissolvido na água formando uma solução de íons, dentre os quais o Al^{3+} reage instantaneamente com o gesso e a água do sistema, liberando uma grande quantidade de calor em um curto intervalo de

tempo (15 a 20 minutos), caracterizando o 1º pico exotérmico. Desta reação resulta a etringita, composto formado por pequenas agulhas.

No estágio II (2 a 4 horas), período denominado dormência ou indução, ocorre o aumento na concentração de íons cálcio dissolvidos.

O estágio III (4 a 8 horas) é marcado pela concentração crítica de íons cálcio, ocorrendo a hidratação do C_3S e a rápida formação de $Ca(OH)_2$ e C-S-H, dando início ao período de pega. A taxa máxima da reação de hidratação do C_3S ocorre nesse estágio, promovendo uma forte liberação de calor que dá origem ao 2º pico exotérmico.

No estágio IV a pega chega ao final e o endurecimento se inicia. Ocorre a conversão de etringita em monossulfato pela sua reação com os íons Al^{3+} não reagidos, dando origem a um 3º pico exotérmico. Os íons Al^{3+} remanescentes reagem formando novos hidratos que, juntamente com os hidratos precipitados dos íons Ca^{2+} , formam uma proteção em torno do grão de cimento, impedindo o contato da água livre com sua parte não hidratada.

Por último, tem início o estágio V, também chamado de controle de difusão, no qual o processo de enrijecimento da pasta de cimento se intensifica e ocorre o fim da reação de hidratação.

Para a medição do calor acumulado gerado em uma reação de hidratação, utiliza-se a equação proposta por Halliday, Resnick & Walker (2012), onde m é a massa do material, em g; c é o calor específico do material, em $J/(g \cdot ^\circ C)$; ΔT é a variação de temperatura, em $^\circ C$ e Q é o calor total gerado/absorvido, em J.

$$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta T \quad \text{(Equação 4)}$$

A norma ASTM C1679 (2014) apresenta o conceito de massa térmica de um dado material, sendo esta o produto da massa do material pelo seu calor específico ($m \cdot c$). Segundo esta norma, o calor específico de $4,18 J/(g \cdot ^\circ C)$ pode ser adotado para a água.

Empregando a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), Benedetti (2018) investigou o calor específico de cimento Portland CP-III-40-RS fabricado no Brasil pela InterCement. Segundo este estudo, o calor específico obtido é uma função linear da temperatura. No caso do CP-III-40-RS, o calor específico é dado pela equação 5, onde T é a temperatura do cimento em $^\circ C$. :

$$c = 0,0045.T + 0,4807 \quad \text{(Equação 5)}$$

Para que os materiais cimentícios com adição de OG possam ser aplicados em escala industrial, é necessário que a quantidade de calor liberada no processo de hidratação não seja muito elevada. Outro requisito é que a taxa de evolução do calor durante a reação de hidratação do cimento seja lenta, de maneira que o calor gerado possa ser dissipado e o diferencial térmico entre o núcleo e a superfície do material seja mantido em níveis baixos, sendo insuficiente para a geração de tensões de origem térmica.

2.3. ENSAIOS DE FLEXÃO

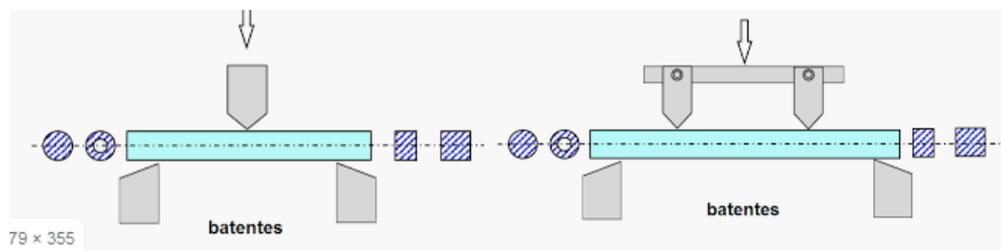
2.3.1. Resistência à tração na flexão

Os ensaios de flexão avaliam a resistência à tração dos materiais quando o ensaio de tração direta é inviável. Os ensaios de flexão usualmente são empregados em materiais cerâmicos (frágeis) que apresentam limitações práticas à realização do ensaio de tração direta, que podem, segundo Callister (2008), ser das seguintes naturezas:

- difícil preparação (usinagem) das amostras com a precisão geométrica exigida;
- fixação das amostras nas garras de ensaio induzem o trincamento;
- materiais frágeis (cerâmicas) falham após deformações da ordem de 0,1%, exigindo perfeito alinhamento das amostras para o ensaio de tração direta.

Nos ensaios de flexão, os corpos de prova, que podem ser prismáticos de seção transversal retangular ou circular, são dispostos sobre dois apoios e a carga é aplicada no centro do vão (flexão em três pontos) ou em dois pontos equidistantes entre os apoios (flexão em quatro pontos), como mostra a Figura 11.

Figura 11 – Ensaio de flexão em três pontos à esquerda; ensaio de flexão em quatro pontos à direita.



Fonte: Callister, 2008.

De acordo com Callister (2008) e Shackelford (2010), nos materiais frágeis, como não há deformação plástica significativa, a ruptura ocorre quando atingida a carga máxima ($P_{m\acute{a}x}$). A

tensão máxima relacionada a esta carga é a resistência do material à flexão (σ_f), ou módulo de ruptura (MDR). No caso de seção retangular, é expressa pela equação 6, onde S: vão livre; B: base da seção retangular e W: altura da seção retangular.

$$\sigma_f = MDR = \frac{3P_{m\acute{a}x} \cdot S}{2BW^2} \quad \text{(Equação 6)}$$

Nos materiais frágeis, em virtude da presença de trincas/defeitos/descontinuidades, o MDR está sempre relacionado à resistência à tração do material, uma vez que o limite de resistência à tração é significativamente inferior ao de compressão nestes materiais.

Ressalta-se que, no caso do ensaio de flexão em três pontos, quando um entalhe é realizado no meio do seu vão útil, a equação 6 é alterada no denominador, ficando, segundo Ferreira (2019), em acordo com a equação 7, onde σ_f : resistência à flexão (MPa); $P_{m\acute{a}x}$: carga máxima aplicada (N); S: vão livre (mm); B: base da seção retangular; W: altura da seção retangular e a_0 : altura do entalhe.

$$\sigma_f = \frac{3P_{m\acute{a}x} \cdot S}{2B(W-a_0)^2} \quad \text{(Equação 7)}$$

2.3.2. Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade (ou módulo de Young) das amostras pode ser determinado a partir de informações obtidas na fase elástica do diagrama P x δ .

Segundo Ferreira (2019), no ensaio de flexão em três pontos, o módulo de elasticidade é dado pela equação 8, onde E: módulo de elasticidade (MPa); P_i : carga aplicada no i-ésimo estágio de deformação (N); S: vão livre (mm); W: altura da viga (mm); a_0 : altura do entalhe; B: base da viga (mm) δ_i : deslocamento vertical da linha de carga (mm) no i-ésimo estágio de deformação e $v(\alpha)$: função adimensional de dependência geométrica e de condições de contorno para deslocamentos (pode ser encontrada ao final do subitem 2.3.4) e $\alpha = a_0/W$, a extensão normalizada da fissura, relativamente à altura do corpo de prova. Considerando-se a adoção de pares (i), quaisquer, de cargas e deslocamentos na fase elástica, tem-se:

$$E = \frac{P_i S^3}{4(W-a_0)^3 B \delta_i} v(\alpha) \quad \text{(Equação 8)}$$

2.3.3 Tenacidade à fratura

Segundo Ferreira (2019), a tenacidade à fratura dos corpos de prova pode ser calculada aplicando-se a equação 9, onde: K_{IC} : tenacidade à fratura ($\text{MPa}\sqrt{\text{mm}}$); $P_{\text{máx}}$: carga máxima aplicada (N); S : vão livre (mm); W : altura da viga (mm); a_0 : altura do entalhe; B : base da viga (mm) e $f(\alpha)$ é uma função adimensional dependente da geometria e do modo de sollicitação do corpo de prova ao faturamento (pode ser encontrada ao final do subitem 2.3.4).

$$K_{IC} = \sigma \sqrt{\pi a_0} f(\alpha) = \frac{3 \cdot P_{\text{máx}} \cdot S}{2B \cdot (W - a_0)^2} \sqrt{\pi a_0} f(\alpha) \quad (\text{Equação 9})$$

2.3.4. Energia de fratura

De acordo com Danoglidis *et al.* (2016), a energia de fratura é definida como a quantidade de energia requerida pelos materiais para que eles falhem. Para a determinação da energia de fratura (G_f) são utilizadas vigas com entalhes centrais, submetidas à flexão em três pontos. A execução do entalhe central tem por objetivo a fragilização da seção transversal nessa região e a criação de um plano preferencial de fraturamento.

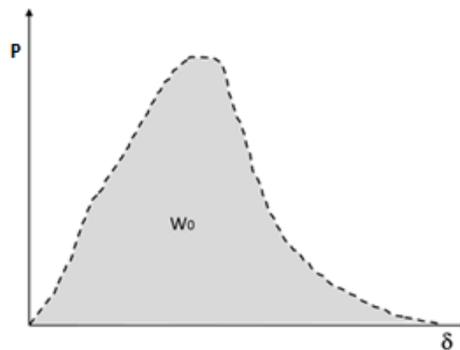
Segundo Ferreira (2019), a ruptura por flexão em três pontos é sempre preferível àquela por flexão em quatro pontos, dado que os níveis de carregamento são inferiores no primeiro caso. Dessa forma, a dissipação energética localizada, que se verifica nas regiões dos apoios e no ponto de transmissão de carga, e que decorre da danificação do corpo de prova, também é minimizada. Por essas razões, optou-se, neste trabalho, pela realização do ensaio de flexão em três pontos.

A energia de fratura (J/mm^2), segundo Ferreira (2019), é obtida dividindo-se o trabalho realizado pela carga externa (J), para total ruptura do corpo de prova, pela área da seção transversal fraturada (mm^2), ou seja, a área do ligamento (A_L) projetada sobre o plano da seção transversal, conforme a equação 10.

$$G_f = \frac{1}{A_L} \int_0^{\delta} P(\delta) d\delta \quad (\text{Equação 10})$$

O trabalho realizado pela força externa é determinado pela área sob a curva de carregamento ($P \times \delta$), conforme a Figura 12.

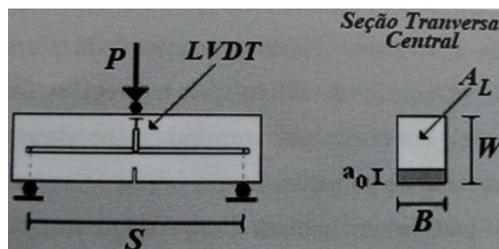
Figura 12 – Curva de carregamento ($P \times \delta$).



Fonte: Ferreira (2019).

A área do ligamento (A_L), ou área da seção fraturada, pode ser vista na Figura 13, sendo determinada pela equação 11.

Figura 13 – Corpo de prova com entalhe à esquerda e área do ligamento (A_L) à direita.



Fonte: Ferreira (2019).

$$A_L = B \cdot (W - a_0) \quad \text{(Equação 11)}$$

Para vigas solicitadas à flexão em três pontos, para diferentes relações S/W , as funções $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ são dadas pela equação 12, sendo $\alpha = a_0/W$.

$$f(\alpha), v(\alpha) = a + b\alpha + c\alpha^2 + d\alpha^3 + e\alpha^4 + f\alpha^5 \quad (0,05 \leq \alpha \leq 0,65) \quad \text{(Equação 12)}$$

Os coeficientes necessários ao uso da equação 12 encontram-se reunidos nas Tabelas 2 e 3.

O cálculo das funções $f(\alpha)$ e $v(\alpha)$ para relações S/W intermediárias, por exemplo, $S/W = 4$, pode ser procedido por meio de interpolações quadráticas entre três valores próximos (2, 3 e 6 ou 3, 6 e 9).

Tabela 2 - Coeficientes para o cálculo da função adimensional de dependência, $f(\alpha)$.

S/W	A	B	C	D	E	F
1	1,3784151	-2,8339910	6,3744746	-2,9002261	-5,8053333	12,7549070
2	1,0244559	-1,4050530	4,4289807	0,0180668	-8,7581504	13,9282700
3	1,0444201	-1,2557771	4,0220222	1,3056905	-11,1403750	15,6007550
6	1,0771384	-1,0921176	3,5032921	2,5230498	-12,8730870	16,6358800
9	1,0843312	-0,9797652	3,0458388	3,4258041	-13,6221960	16,7970730
12	1,0952824	-1,0798027	3,9783769	0,0532106	-8,2047085	13,5719790
15	1,0985129	-1,0667642	3,9535844	0,0330708	-8,0664448	13,4576870

Fonte: Ferreira, 2019.

Tabela 3 - Coeficientes para o cálculo da função adimensional de dependência, $v(\alpha)$.

S/W	A	B	c	D	E	F
1	8,5333030	6,9221060	-41,1207960	260,6611200	-529,7530500	465,1061600
2	2,1646138	3,5621812	-21,8987350	141,7857100	-291,6215200	263,9509100
3	1,3866763	2,4347404	-14,6668020	98,2475290	-200,8130900	182,1020400
6	1,0502334	1,2447670	-7,2716567	50,9161060	-103,5411300	94,0545970
9	1,0090549	0,8385951	-4,8571279	34,4491510	-69,9004690	63,4776140
12	0,9987721	0,6293423	-3,6192397	25,9222000	-52,5719460	47,7850660
15	0,9954243	0,5043539	-2,8929718	20,8259240	-42,2342320	38,3965440

Fonte: Ferreira, 2019.

2.4. DIGITAL IMAGE CORRELATION (DIC)

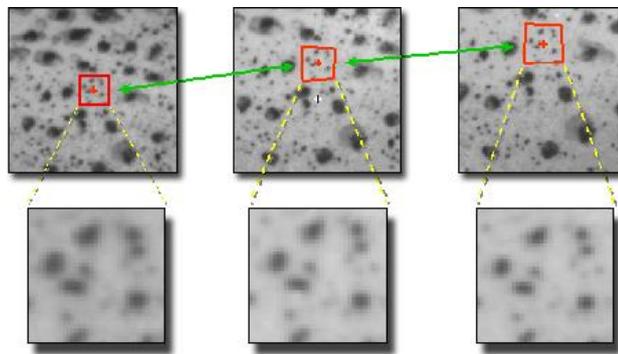
O *Digital Image Correlation* (DIC), ou Correlação Digital de Imagens, é um método da metrologia óptica que torna possível a análise e a determinação de um campo de deslocamentos em uma das superfícies planas de um corpo de prova a partir da comparação de um par de imagens obtidas antes e após a aplicação de cargas sobre a peça (PETERS e RANSON, 1982).

O método DIC compreende três etapas em sequência: (a) preparação das amostras e do experimento; (b) captura e gravação das imagens da superfície plana da amostra durante o ensaio; e (c) processamento das imagens capturadas usando um *software* para obter as informações de deslocamento e deformação desejadas (YONEYAMA e MURASAWA, 2009).

Na primeira etapa, seleciona-se uma das faces da amostra, a mais heterogênea possível, para a captura das imagens. Em seguida, é realizada uma pintura sobre essa face, com a utilização de *spray* branco, seguido pela aplicação de jateamento de *spray* preto, para a obtenção de um padrão estocástico de leitura, o qual facilitará a captura das imagens. O corpo de prova é então posicionado em frente à câmera, podendo ser utilizadas diferentes técnicas de iluminação para dar maior destaque à região de análise. Na segunda etapa, são realizadas imagens contínuas do corpo de prova em intervalos de tempo pré-definidos.

Em posse das imagens, inicia-se a terceira e última etapa. Seleciona-se um pequeno campo de *pixels*, chamado de *subset*, na primeira imagem, assim o *software* busca por este campo nas imagens seguintes, registrando o deslocamento sofrido. Cada área na imagem tem uma identidade própria, possuindo uma escala de cinza única. Ao encontrar o *subset* selecionado, e a partir de uma escala de medição de referência, o *software* realiza os cálculos e dá como resultado o deslocamento nos eixos x e y, relacionando as duas imagens, como se pode ver na Figura 14.

Figura 14 - Ilustração da detecção de subconjuntos coincidentes de *pixels* para cálculo do deslocamento.



Fonte: Optical Measurement Solutions, (2020).

Para a obtenção de imagens de alta qualidade é necessária uma boa iluminação, um ajuste correto da posição da câmera, um sistema de captação de imagens que permita que a câmera permaneça imóvel durante todo o ensaio, além de um ambiente sem ruídos ou movimentação de pessoas (YONEYAMA e MURASAWA, 2009).

A técnica de Correlação Digital de Imagens apresenta boa correlação de resultados quando comparada às técnicas tradicionais de medição, como a extensometria por *strain gauges*. Além disso, o DIC se diferencia pelo fato de ser um ensaio não destrutivo, já que as medições de deformação e deslocamento do subset são realizadas por meio de deflectômetros virtuais, e não

por extensômetros, inexistindo o risco de danificação do equipamento. Dessa forma, o ensaio realizado pelo método DIC permite a realização de investigações nos materiais de maneira mais ampla, abrangendo desde o seu estado indeformado até a captura detalhada de seu colapso (SOUZA, 2019).

2.5. SÍNTESE DOS TRABALHOS QUE REALIZARAM A ADIÇÃO DE OG EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

O método de revisão bibliográfica realizado neste trabalho foi o ProKnow-C (*Knowledge Development Process – Constructivist*), desenvolvido pelo Laboratório de Metodologias Multicritério em Apoio à Decisão da Universidade Federal de Santa Catarina (LabMCDA/UFSC) (ENSSLIN *et al.*, 2010). A aplicação deste método teve como objetivos selecionar artigos de prestígio científico e relevantes sobre o tema: adição de óxido de grafeno em materiais cimentícios. As justificativas para a escolha desse método são a necessidade de se fazer uma seleção de artigos de maneira sistemática, eficiente e imparcial, bem como o amplo reconhecimento deste método pela literatura (CHAVES *et al.*, 2012; LACERDA; ENSSLIN; ENSSLIN, 2012; WAICZYK; ENSSLIN, 2013; AZEVEDO; ENSSLIN; JUNGLES, 2014).

Uma vez selecionados os artigos, realizou-se uma análise sistêmica, sob a ótica de sete lentes de pesquisa: técnicas de dispersão; meio de dispersão; testes de caracterização; teor ótimo de adição visando a maximização do desempenho mecânico; relação a/c; comportamento reológico e propriedades mecânicas, com o objetivo de investigar as melhores práticas, oportunidades de pesquisa e os principais resultados obtidos na literatura referentes à adição de OG em materiais cimentícios. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.

Vale ressaltar que a pesquisa bibliográfica realizada neste trabalho não se limitou aos artigos apresentados nesta tabela, pois novos conhecimentos surgiram e novos conteúdos relacionados ao óxido de grafeno foram publicados durante o período de desenvolvimento da presente dissertação. No entanto, os artigos aqui apresentados serviram de referência para a definição dos percentuais de OG a serem utilizados, métodos de dispersão e relação a/c mais eficientes na busca por melhores propriedades mecânicas e reológicas dos materiais cimentícios.

Para a definição dos parâmetros a serem utilizados na condução do programa experimental deste trabalho, foram definidos os seguintes critérios: (i) técnicas de dispersão mais utilizadas; (ii) relação água/cimento que tornou desnecessário o uso de aditivo; (ii) teores de adição de OG

que permitiram a obtenção dos melhores resultados na resistência à tração na flexão de pastas de cimento.

As condições mais efetivas encontradas na literatura foram a utilização da técnica de ultrassonificação para a dispersão do OG, utilização de relação água/cimento de 0,5 e emprego dos teores de 0,03% e 0,05% de adição de OG.

Tabela 4 - Resumo dos principais resultados obtidos na literatura.

ID	Autores (ano)	Meio de dispersão	Técnica de dispersão	Testes de caracterização	Teor de OG	a/c	Mini-slump Θ espalhamento	Propriedades mecânicas				
								Resist. compressão	Resist. tração na flexão	Módulo de Elasticidade	Tenacidade à fratura	Energia de fratura
1	GONG <i>et al.</i> (2015)	Pasta de cimento	Ultrassom e agitador mecânico	<i>MIP, TGA, mini-slump, X-ray fluorescence</i>	0,03%	0,5	-34,62%	46%	NR	NR	NR	NR
2	HOU <i>et al.</i> (2017)	Pasta de cimento	Agitador mecânico	<i>Calorimetria, Micro-Raman, SEM, XPS, reactive force field MD</i>	0,16%	-	NR	3,21%	11,62%	NR	NR	NR
3	LV <i>et al.</i> (2016)	Pasta de cimento	Ultrassom e aditivo plastificante	<i>FTIR, AFM, SEM, XRD</i>	0,03%	0,29	-44,12%	56,5%	77,6%	NR	NR	NR
4	PAN <i>et al.</i> (2015)	Pasta de cimento	Ultrassom e agitador mecânico	<i>Mini-slump, TEM, SEM, ultrasonic pulse</i>	0,05%	0,5	-41,7%	33%	49%	6,32%	NR	NR
5	WANG Q. <i>et al.</i> (2015)	Pasta de cimento	Aditivo plastificante	<i>SEM, nitrogen adsorption, AFM, X-ray</i>	0,05%	0,5	-70,34%	40,4%	90,5%	NR	NR	NR
6	WANG M. <i>et al.</i> (2016)	Pasta de cimento	Ultrassom, agitador mecânico e aditivo plastificante	<i>FTIR, TEM, AFM, SEM, DSC, TGA, XPS</i>	0,03% / 0,04%	0,33	NR	25,28% (0,04%OG)	56,62% (0,03%OG)	NR	NR	NR

7	LIU <i>et al.</i> (2019)	Pasta de cimento	Ultrassonificação e aditivo surfactante	SEM, EDS, XRD, MIP, Microhardness	0,05%	0,4	NR	Insignificante	12%	NR	10,97%	36,99%
8	Lv <i>et al.</i> (2014)	Pasta de cimento	Ultrassom	SEM, EDS, AFM, FTIR, XRD	0,03% / 0,05%	0,29	NR	127,5% (0,05%OG)	66,5% (0,03%OG), 53,10% (0,05%OG)	NR	NR	NR
9	HORSZCZARUK <i>et al.</i> (2015)	Argamassa	Ultrassom	AFM, Raman, XRD, TEM, SEM	NA	0,57	NR	NR	NR	1-10 para 5-20GPa	NR	NR
10	LU <i>et al.</i> (2016)	Argamassa	Centrifugação e aditivo plastificante	TEM, SEM, Raman, FTIR, XPS	0,08%	0,2	NR	24,8%	80,6%	NR	NR	NR
11	LV <i>et al.</i> (2013)	Argamassa	Ultrassom e aditivo plastificante	SEM, EDS, AFM, FTIR, XRD	0,03%	0,37	NR	38,9%	60,7%	NR	NR	NR
12	TONG <i>et al.</i> (2016)	Argamassa	Ultrassom e aditivo plastificante	SEM, AFM, Raman	0,10%	0,54	NR	13,2%	NR	NR	NR	NR
13	WANG Q. <i>et al.</i> (2015)	Argamassa	Aditivo plastif.	SEM, nitrogen adsorption, AFM, XPS	0,05%	0,37	NR	24,4%	70,5%	NR	NR	NR
14	ZHAO <i>et al.</i> (2016)	Argamassa	Ultrassom e aditivo plastificante	XRD, TEM, SEM, TGA, FTIR	0,022%	0,42	-18,32%	27,64%	26,74%	NR	NR	NR
15	ZHAO <i>et al.</i> (2017)	Argamassa	Ultrassom e aditivo plastificante	SEM, TEM, XRD, XPS	0,022%	0,42	-13,79%	34,10%	30,37%	32,37%	33%	NR

3. METODOLOGIA

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Cimento Portland

Foi utilizado, neste trabalho, o cimento CP-III-RS-40 (cimento com até 70 % de adição de escória de alto forno) fornecido pela empresa Intercement. O cimento CP-III foi escolhido com o objetivo de investigar o efeito da adição do OG em um cimento com adições e o potencial de utilização do OG nas construções *in loco*. Além disso, este cimento foi escolhido em função de ser o cimento mais comumente utilizado em experimentos, permitindo, deste modo, uma comparação mais precisa dos resultados que serão obtidos neste trabalho com os resultados identificados na literatura.

O cimento CP-V, por ser um cimento puro e com elevado grau de finura, seria a melhor opção, porém, como as alterações no comportamento reológico deste tipo de cimento são bastante significativas, além do fato de que neste trabalho foi evitado o uso de aditivos plastificantes, optou-se pelo cimento CP-III.

Os ensaios físicos e químicos do cimento foram realizados na própria fábrica e os relatórios gerados foram disponibilizados pelo fabricante. A Tabela 5 apresenta as principais informações referentes aos ensaios realizados sobre o CP-III-RS-40 e limites normativos da *ABNT NBR 16.697/2018 - Cimento Portland – Requisitos*.

Tabela 5 – Resultados dos ensaios físicos e químicos do cimento Intercement e limites normativos.

Parâmetros	CP-III-RS-40	
	Cimento utilizado	Limites NBR 16.697/2018
Data de ensacamento	13/08/2016	-
Massa específica (g/cm ³)	3,03	-
Finura Blaine (cm ² /g)	4642	-
Retido na peneira n° 200 (#75µm) (%)	0,467	≤8,0
Início de pega (min)	180	≥60
Fim de pega (min)	250	≤720
Água de consistência (%)	29,38	-
SO ₃ (%)	2,38	≤4,5
MgO (%)	3,43	-
SiO ₂ (%)	24,09	-
Al ₂ O ₃ (%)	6,36	-
Fe ₂ O ₃ (%)	3,30	-

CaO (%)	54,81	-
Na ₂ O (%)	0,14	-
K ₂ O (%)	0,67	-
Perda ao fogo (%)	3,47	≤6,5
Resíduo insolúvel (%)	1,40	≤5,0

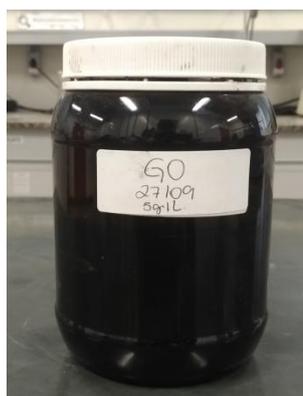
Fonte: ABNT NBR 16.697/2018; Intercement, 2019.

Como se pode observar, o cimento utilizado no programa experimental deste trabalho atende aos requisitos técnicos estabelecidos pela norma *ABNT NBR 16697/2018*.

3.1.2. Solução de óxido de grafeno

O óxido de grafeno utilizado neste trabalho foi fornecido pelos laboratórios do CTNano/UFMG na forma de uma solução aquosa com concentração de 5,0 g/L. Em seu processo de obtenção, o OG foi esfoliado por meio de oxidação com ácidos, resultando em estruturas com 1 a 7 folhas de espessura (dimensão lateral de 5µm), quando então foi realizada a lavagem com água destilada para a retirada do ácido. O seu grau de oxidação é de 40% em massa, sendo que o método utilizado é conforme a patente BR 102016005632-2 A2 e inspirado no Método de Hummers. O OG permanece disperso em solução aquosa pelo tempo médio de 90 dias. A Figura 15 apresenta a solução de OG utilizada.

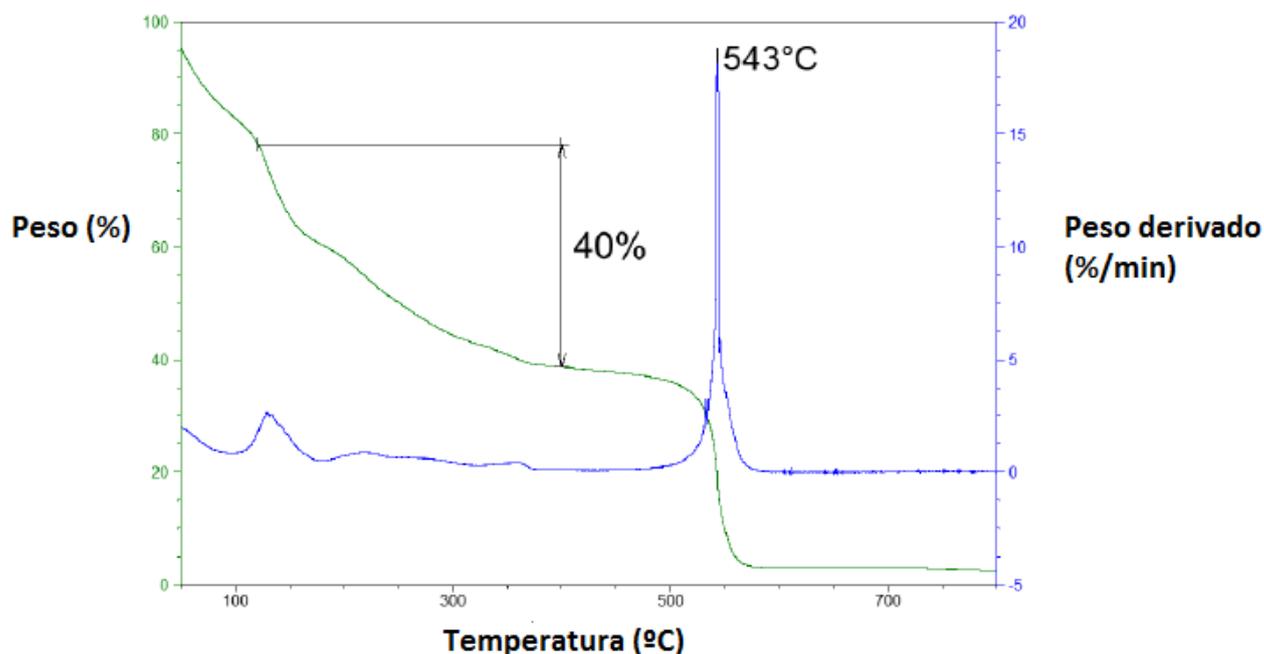
Figura 15 – Solução de OG utilizada nos experimentos.



A equipe técnica do CTNano/UFMG realizou ensaios de caracterização sobre o óxido de grafeno fornecido para a realização desta pesquisa. Os ensaios de caracterização consistiram em análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). No ensaio de TGA (Figura 16), ficou constatado que a amostra de óxido de grafeno sólido perde até 40% de sua massa quando aquecida a uma temperatura de 400°C. Na temperatura de 543°C,

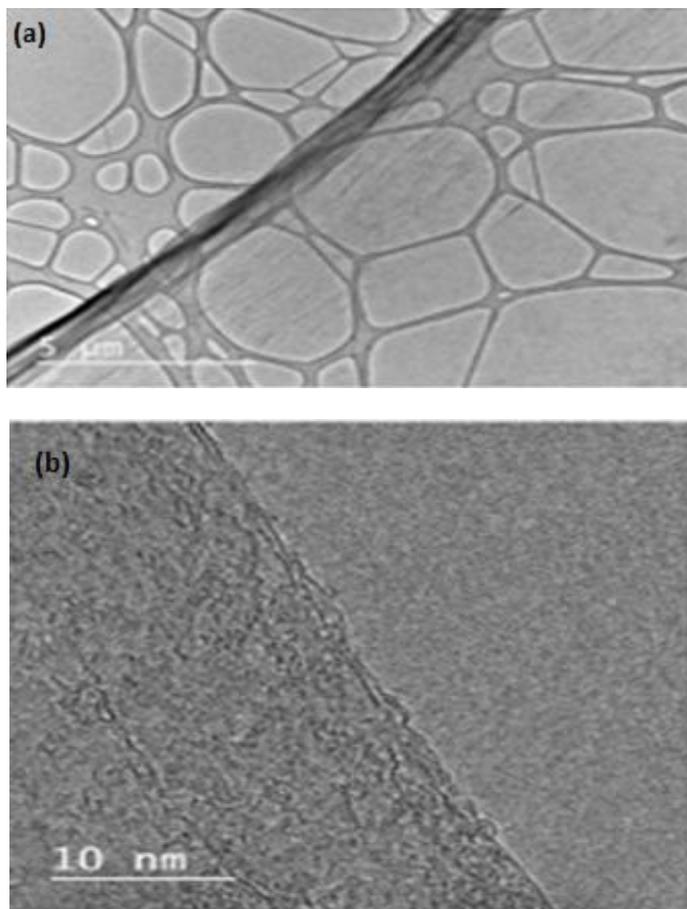
a amostra de OG passa quase que em sua totalidade para o estado gasoso. A razão de aquecimento da amostra foi de 5 °C/min.

Figura 16 - Análise termogravimétrica (TGA) do OG sólido.



Para a realização do ensaio de MET (Figura 17), foram depositadas amostras da solução de OG em grades de cobre/carbono. Por meio deste ensaio, foi possível observar, sob as escalas de magnitude de 5 μm (Figura 17-a) e 10 nm (Figura 17-b), a estrutura bidimensional das folhas de óxido de grafeno. Na Figura 17-a observam-se faixas na cor preta/cinza, que são as folhas de OG interligadas. O que aparentam ser “bolhas” são as grades de cobre/carbono. Na Figura 17-b podemos ver a estrutura do OG e a região de fronteira com o auxílio de uma lente com maior poder de resolução.

Figura 17 (a-b) - Microscopia eletrônica de transmissão (MET), obtida pela deposição da dispersão de OG em grades de cobre/carbono. Escalas de magnitude de 5 μ m (Figura 17-a) e 10nm (Figura 17-b).



3.1.3. Água

Foi utilizada água fornecida pela COPASA aos laboratórios do CTNano/UFMG para completar a água da solução de OG utilizada.

3.2. PROCEDIMENTOS

3.2.1. Verificação de alterações no pH da pasta de cimento pela adição da solução de OG

A solução de OG fornecida pelos laboratórios do CTNano/UFMG apresentava pH igual a 2, medida por meio de fita indicadora. O pH da solução de OG é mais baixo devido à presença de substâncias ácidas remanescentes do processo de oxidação do grafite, durante a fase de síntese.

Dependendo do volume da adição, valores de pH's muito baixos podem prejudicar o processo de hidratação do cimento. Além disso, o pH ácido é responsável pela despassivação do aço em estruturas de concreto armado. A despassivação é a remoção da camada de óxidos que cobrem o aço, tornando-o susceptível a agentes causadores da corrosão, como água, CO₂ e íons cloreto. Este processo se reflete na redução da durabilidade do elemento estrutural.

Como forma de verificar as alterações na alcalinidade da pasta de cimento, realizou-se medições do pH da pasta de cimento com adição de 0,03%OG em relação à massa de cimento, em 5 instantes de tempo: 0, 15, 30, 45 e 60 minutos, cronometrados desde o instante do início da mistura.

O cimento utilizado na análise é o CP-III-RS-40, que, em função do elevado teor de escória de alto forno, apresenta um pH mais baixo, devido a hidrólise ácida de substâncias como Fe₂O₃ e Al₂O₃, presentes em elevada proporção. Ao realizar análises com este tipo cimento, objetivava-se a investigação do pior cenário possível, ou seja, aquele em que o pH da pasta de cimento já é baixo e ainda se adiciona a solução de OG, cujo pH é ácido. Ao final, comparou-se os valores de pH obtidos com o pH da pasta de cimento de referência. O resultado obtido é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Medições do pH da pasta de cimento de referência e da pasta de cimento com adição de OG.

Amostra	Medidas do pH nos instantes de tempo				
	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min
CP-III-REF	12-13	12-13	12-13	12-13	12-13
CP-III-0,03%OG	12-13	12	12	12	12-13

Como se pode observar, a adição de OG não produziu alterações do pH da pasta de cimento, mesmo considerando vários intervalos de tempo cronometrados a partir do instante do início da mistura.

Isto se deve a dois fatores principais: i) o volume de adição da solução de OG é muito pequeno; ii) o pH da pasta de cimento de referência está entre 12 e 13, considerado bastante alcalino, sendo que a acidez proporcionada pela solução de OG é insuficiente para causar alterações do pH.

Vale ressaltar que o conjunto de fitas de pH utilizado para a medição não é um instrumento muito preciso. No entanto, este foi o melhor método encontrado, diante da inviabilidade de

utilização do pHmetro, devido a deterioração do eletrodo causada pelo endurecimento de pastas de cimento.

3.2.2. Dosagem dos materiais

Pela revisão de literatura, foi identificado que os teores de adição de OG que conduzem aos melhores resultados de resistência mecânica foram de 0,03% e 0,05% por massa de cimento, enquanto a relação a/c associada aos melhores resultados é próxima a 0,4. No entanto, neste trabalho será evitado o uso de aditivos plastificantes, como forma de minimizar o número de variáveis que podem influenciar no resultado final, sendo, portanto, utilizada uma relação a/c de 0,5. Com base nestes parâmetros, determinou-se a composição das pastas de cimento a serem submetidas aos ensaios de reologia, calor de hidratação e ensaios mecânicos, conforme mostra a Tabela 7. Os cálculos realizados para a determinação da composição das amostras são demonstrados no Apêndice A.

Tabela 7 – Composição das pastas de cimento.

Identificação	Cimento (g)	Solução de OG 5,0g/L (mL)	Água (mL)
CP-III-REF	720	0	360
CP-III-0,03%OG	720	43,20	316,80
CP-III-0,05%OG	720	72	288

3.2.3. Preparo das pastas de cimento

Foram preparadas pastas com cimento CP-III-RS-40 com 3 teores distintos do nanomaterial: (i) referência (sem OG), (ii) acréscimo de OG na proporção de 0,03% da massa de cimento e (iii) acréscimo de OG na proporção de 0,05% da massa de cimento.

As pastas de cimento foram preparadas em uma cuba de inox com capacidade para 600 mL por meio de um misturador de palhetas, disponível no CTNano/UFMG. A ordem para colocação dos materiais seguiu a seguinte sequência: (i) adição de água; (ii) adição da solução de óxido de grafeno e (iii) adição do cimento. Na Figura 18 é mostrado o misturador de palhetas *Chandler Engineering*TM utilizado.

Figura 18 - Misturador de palhetas *Chandler Engineering*™.



A programação da agitação mecânica consistiu em 2 ciclos de rotação a $5.000 \text{ rpm} \pm 200 \text{ rpm}$ por 30 segundos com uma mistura manual de 15 segundos durante o intervalo entre os ciclos. Esta energia de mistura foi definida com base nos estudos realizados por Raucci *et al.* (2018), Soares (2019) e a partir de calibrações realizadas no Laboratório de Cimento do CTNano/UFMG. Tal procedimento foi definido pelo fato de proporcionar melhor mistura da pasta cimentícia e menor interferência no sistema de hidratação do cimento.

3.2.4. Homogeneização das pastas

Após o preparo das pastas, foi realizada a sua homogeneização utilizando um consistômetro atmosférico (Figura 19), modelo 1200 da marca *Chandler Engineering*™. O equipamento é basicamente um recipiente com um banho de água no qual são alojados dois cilindros que giram a $150 \pm 15 \text{ rpm}$. Cada célula apresenta internamente uma palheta estacionária imersa na pasta de cimento, que por sua vez transmite o torque imposto pela pasta a uma mola acoplada a um dial, indicando a consistência da pasta.

Figura 19 - Consistômetro atmosférico utilizado na homogeneização das pastas: à esquerda o perfil do equipamento e à direita o painel de controle.



O procedimento de homogeneização das pastas foi realizado conforme PROCELAB (2005). Consistiu em verter as pastas de cimento recém-preparadas para o cilindro e condicioná-las por 20 minutos, sendo que a temperatura do banho manteve-se em $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após este período, a palheta é retirada e a pasta de cimento é agitada por mais 5 segundos com o auxílio de uma espátula. O período de 20 minutos de condicionamento no consistômetro foi definido de acordo com Makar *et al.* (2009) e PROCELAB (2005).

Segundo Makar *et al.* (2009), as principais reações de hidratação do cimento Portland ocorrem principalmente pela formação dos compostos aluminato tricálcico (C_3A), silicato tricálcico (C_3S), aluminoferrato tetracálcico (C_4AF) e silicato dicálcico (C_2S). No início do processo de hidratação (primeiro estágio), o C_3A reage instantaneamente com a água e o sulfato de cálcio do sistema, sendo esta uma reação altamente exotérmica e pouco controlada, com duração aproximada de 20 minutos (MAKAR *et al.* 2009). Após este intervalo de tempo a pasta de cimento inicia o estágio de dormência ou de indução, período em que a evolução do calor de hidratação é relativamente baixa e a consistência da pasta é mantida constante até o início da pega. É neste período em que devem ser iniciados os ensaios de reologia e calor de hidratação sobre as pastas de cimento.

3.2.5. Ensaio de mini-slump

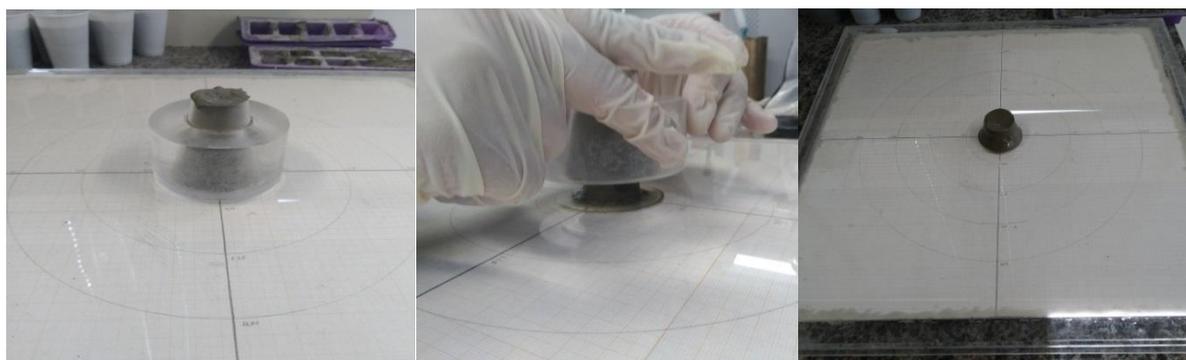
O ensaio de mini-slump foi realizado após 30 minutos do início da mistura do cimento com a água e a solução de OG, sendo utilizado para avaliar a propagação do raio de espalhamento e a fluidez das pastas de cimento no estado fresco. Embora seja considerado um ensaio

monoponto (aplicação de um único par de valores de tensão e taxa de cisalhamento), seus resultados são bem relevantes na ausência de métodos de ensaio mais sofisticados.

O método de ensaio de *mini-slump* ainda não é normatizado e o procedimento foi executado conforme Kantro (1980), Pashias *et al.* (1996), Castro e Liborio (2004), Roussel *et al.* (2005), Mebrouki *et al.* (2009), Bouvet *et al.* (2010), Gao e Fourie (2015), Tan *et al.* (2017), Raucci *et al.* (2018) e Soares (2019).

Aproximadamente 80ml da pasta de cimento foram vertidos no *mini-slump* de Kantro, que por sua vez já estava posicionado sobre o centro da mesa de medição do ensaio (base de vidro sobre um papel milimetrado previamente demarcado). Em seguida, foram empregados dez golpes na pasta, com o auxílio de uma vareta de vidro de diâmetro muito menor do que a abertura superior do molde acrílico, para evitar a formação de bolhas de ar dentro do cone e de forma a compactar a maior quantidade de pasta quanto possível. O excesso de pasta no topo do molde foi, então, removido. O molde foi levantado com velocidade adequada para assegurar uma mínima perturbação lateral e minimizar os efeitos inerciais (TAN *et al.* 2017). Após a completa parada da pasta, os raios de espalhamento foram anotados, em milímetros, nas seguintes direções: direita, esquerda, acima e abaixo. Por fim, foi determinado o raio médio de espalhamento das pastas. A execução do ensaio é apresentada na Figura 20, tendo sido realizadas três repetições para cada traço analisado.

Figura 20 - Execução do ensaio de *mini-slump* (moldagem à esquerda, retirada do molde no centro e medição do raio médio de espalhamento à direita).



3.2.6. Ensaio de reometria rotacional de fluxo (reômetro)

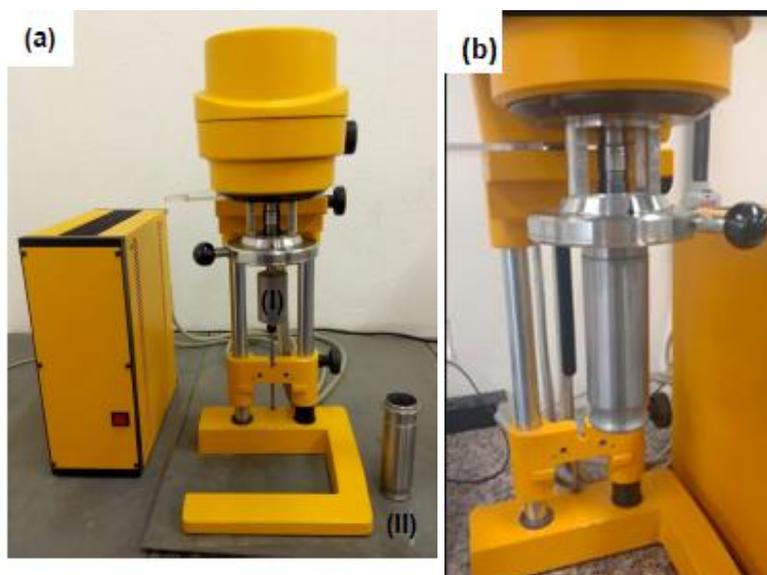
O ensaio de reometria rotacional de fluxo foi realizado após 30 minutos do início da mistura do cimento com a água, e consistiu em submeter a pasta de cimento recém preparada a um

movimento rotacional, variando a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento impostas pelo reômetro.

Durante o ensaio, o reômetro permanece conectado a um computador, que, com o auxílio do *software RHEOTEST® RN4 Manager*, obtém um conjunto de dados para analisar o comportamento reológico das amostras. Este *software* também foi responsável pelo controle do equipamento e pelas características do ensaio. Ele permitiu controlar a intensidade da taxa de cisalhamento aplicada, os tempos em que a taxa de cisalhamento levou para chegar a seus valores máximo (aceleração) e mínimo (desaceleração), bem como a quantidade de leituras realizadas e a duração total do ensaio.

A Figura 21 ilustra o reômetro utilizado nos experimentos. Este equipamento possui um cilindro interno, denominado *spindle*, que gira enquanto o cilindro externo (porta amostra) fica estático, conforme Figura 21-a. O equipamento montado no momento do ensaio é mostrado na Figura 21-b.

Figura 21 - Rheotest Medingen GmbH, modelo RN 4.1, disponível no CTNano/UFG: (a) Detalhes do equipamento – (I) spindle e (II) porta amostra. (b) Equipamento montado.



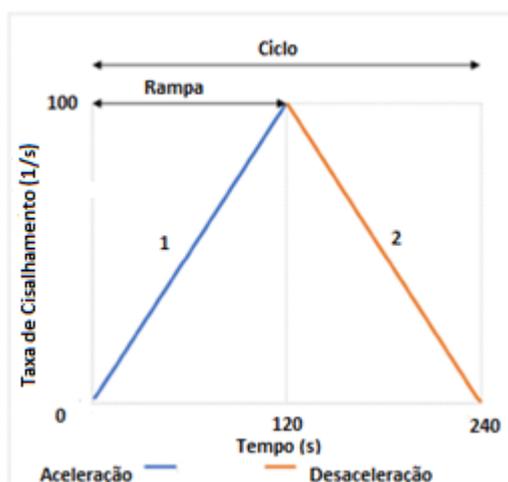
Aproximadamente 55ml da pasta de cimento foram vertidos no porta amostra, em seguida este foi fixado no suporte do equipamento, que por sua vez já estava com o spindle acoplado no rotor do reômetro. O spindle vaza a pasta de cimento, fazendo com que um espaço de cerca de $1,5\text{mm}$ de largura entre a face externa do cilindro e o porta amostra seja preenchido com o fluido. O atrito intrínseco das camadas de pasta de cimento ocorre entre o porta amostra e o

spindle. Os dados de teste são gravados quando o rotor do cilindro faz uma curva devido à sua conexão com a escala de medição.

Todos os ensaios reológicos foram realizados de forma padronizada para reduzir a influência do meio externo, no Laboratório de Cimento do CTNano/UFMG em Belo Horizonte. Visando minimizar a influência do ambiente, o ensaio foi realizado em sala climatizada com temperatura de 20 °C (± 2 °C) e umidade relativa do ar de 30% ($\pm 20\%$). Foram realizadas três repetições para cada traço.

Foram realizadas várias calibrações e estudos para determinação da melhor metodologia de ensaio para as pastas de cimento CPIII-40 RS. A metodologia escolhida foi programada em um ciclo de histerese composto por duas rampas, conforme a Figura 22. Na primeira rampa, conhecida como rampa de aceleração, foi aplicada uma taxa de cisalhamento crescente de 0 a 100 s^{-1} durante 120 segundos, a qual deu origem a curva de fluxo ascendente. Imediatamente depois, uma taxa de cisalhamento de desaceleração de 100 a 0 s^{-1} foi aplicada durante outros 120 segundos, dando origem à segunda rampa (curva de fluxo descendente). Foram coletados 60 pontos por rampa, ou seja, um ponto a cada 2 segundos. Assim, cada ciclo foi executado em quatro minutos, gerando um total de 120 pontos.

Figura 22 - Representação gráfica da evolução da taxa de cisalhamento imposta sobre as pastas de cimento no reômetro.



Este método foi escolhido por ser o mesmo utilizado nos trabalhos de Betioli *et al.* (2009), Senff *et al.* (2010), Sato *et al.* (2013), Wang Q. *et al.* (2016), Raucci *et al.* (2018), Jiang *et al.* (2018) e Soares (2019). Variando-se a taxa e a tensão de cisalhamento no reômetro, a curva de fluxo é traçada, e a partir de modelos matemáticos apropriados, as propriedades reológicas são determinadas. A curva de fluxo que mais se assemelha ao comportamento médio das três

réplicas analisadas é então selecionada como resultado. O objetivo deste ensaio é verificar se a adição de OG altera o comportamento reológico da pasta de cimento no estado fresco, em termos do limite de escoamento e da viscosidade plástica.

Os resultados obtidos no reômetro são muito mais precisos do que aqueles obtidos no ensaio de mini-*slump*. Isso ocorre pois a reometria rotacional de fluxo consiste em um ensaio multiponto, aplicável para várias condições de cisalhamento e capaz de produzir um relatório de resultados mais completo, sendo o mais indicado para pesquisa científica e controle de qualidade, segundo RAUCCI *et al.* (2018).

Neste trabalho, os dados para o ensaio de reometria rotacional de fluxo foram calculados a partir da curva de desaceleração, devido a dois motivos principais: i) os valores da tensão de cisalhamento necessária ao escoamento da pasta são mais precisos devido à homogeneização da amostra; ii) esta curva se adequa melhor ao modelo matemático de Bingham.

A Tabela 8 apresenta, de forma comparativa, as principais características dos dois métodos de análise do comportamento reológico de pastas de cimento.

Tabela 8 - Comparativo entre os métodos de ensaio de mini-*slump* e reometria rotacional de fluxo.

Mini-<i>slump</i>		Reometria rotacional de fluxo	
Características	Resultados	Características	Resultados
Ensaio monoponto	Medição indireta da fluidez da pasta de cimento	Ensaio multiponto	Medição direta da fluidez da pasta de cimento
Um único par de valores de tensão e taxa de cisalhamento aplicado	Média precisão	Várias condições de tensão e taxa de cisalhamento	Alta precisão
Ensaio não é normatizado (mais aplicado em canteiros de obras)	Interferências pelos efeitos de atrito entre a placa de vidro e a pasta de cimento	Ensaio normatizado	Não há interferências externas
Visualização da consistência da pasta de cimento	Obtenção do raio médio de espalhamento	Não há visualização durante o ensaio	Obtenção da viscosidade plástica e limite de escoamento
Rapidez e praticidade	Não há obtenção das curvas de fluxo	Ensaio mais lento	Obtenção das curvas de fluxo

3.2.7. Ensaio de calorimetria semi-adiabática diferencial

Para avaliar o calor liberado no processo de hidratação de pastas de cimento com adição de OG e das pastas de cimento de referência, foi utilizado um calorímetro, denominado *Calorimètre de Langavant*, da fabricante francesa *Ateliers Dyé Méca*, disponível no CTNano/UFGM. O equipamento pode ser visto na Figura 23.

Figura 23 - Calorímetro utilizado nos experimentos.



Este ensaio foi realizado também após 30 minutos do início da mistura do cimento com a água e a solução de OG, e consistiu em transferir 270g da pasta de cimento (180g de cimento + 90g de água) para um recipiente cilíndrico tampado e isolado termicamente com a passagem de um termoresistor em seu centro. Este sistema foi introduzido no interior do calorímetro, que consiste em um invólucro rígido metálico de paredes semi-adiabáticas. O termoresistor é conectado a um sistema de aquisição de dados (*software* PicoLog), enviando sinais de tensão ao longo do tempo. Estes sinais, com uma conversão adequada, permitem que o *software* determine as variações de temperatura decorrentes do calor liberado no processo de hidratação do cimento.

Em um único ensaio, são realizadas medições da variação de temperatura de três réplicas da pasta de cimento analisada, bem como medições em uma amostra inerte (preenchida com areia) e uma amostra ambiente (preenchida com ar). Visando minimizar a influência do ambiente, o ensaio foi realizado em sala climatizada com temperatura de 20°C (\pm 2°C) e umidade relativa do ar de 30% (\pm 20%). O tempo de duração do ensaio é de 72 horas. Os gráficos de saída representam a diferença entre o fluxo de calor das amostras com pasta de cimento e da amostra inerte ao longo do ensaio. A curva de evolução do calor de hidratação que

mais se assemelha ao comportamento médio das três réplicas analisadas é selecionada como resultado.

O teste de calorimetria teve como objetivo analisar o perfil térmico durante a reação de hidratação de pastas de cimento, obter a curva do calor acumulado e determinar se a adição de OG acelera a reação de hidratação do cimento e/ou aumenta a quantidade de calor liberado no processo.

Este ensaio foi executado com base nos procedimentos técnicos descritos na norma norte-americana *ASTM C1679-17 - Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry*.

O ensaio de calorimetria é um ensaio bem controlado, sujeito a poucos fatores de erros. No entanto, é necessário que o ambiente em que o calorímetro se localiza esteja em condições de temperatura controlada, evitando-se a abertura de janelas, bem como o ligar e o desligar do ar condicionado. Além disso, deve-se assegurar que o computador fique em modo *standby* durante todo o ensaio, cancelando atualizações de *softwares* que eventualmente possam ocorrer. Um gerador de energia externo também é aconselhável para que o ensaio não seja comprometido em situações de pico ou queda de energia na rede elétrica.

3.2.8. Moldagem e cura dos corpos de prova

Após os ensaios de reologia e calor de hidratação, foram preparadas mais pastas de cimento e, após a colocação no consistômetro, foi executada a moldagem dos corpos de prova.

Foram utilizados moldes prismáticos de dimensões 25mm x 25mm x 280mm, previamente lubrificados com óleo queimado, preenchidos com pasta de cimento em duas camadas, cada camada sendo adensada por meio de vibração manual durante 15 segundos. Os moldes foram mantidos em uma câmara isolada com temperatura ambiente e umidade controlada por climatizador de ar durante 24 horas. Após este período, os corpos de prova foram desmoldados e divididos na metade do seu comprimento por meio de um serrote. As metades foram separadas e identificadas de acordo com as idades em que serão rompidas, sendo estas de 7 e 28 dias. Esse tipo de planejamento, denominado blocagem, permite reduzir a variância resultante do procedimento de preparo das pastas de cimento. Em seguida, os corpos de prova foram colocados em um reservatório de água saturada com cal até o término da etapa de cura.

O procedimento de moldagem e cura dos corpos de prova seguiu a técnica estabelecida pela norma *ABNT NBR 5738/2003 – Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova*.

3.2.9. Preparo dos corpos de prova

A preparação dos corpos de prova objetivou atender as condições de estudo da mecânica da fratura e de aplicação do método de Correlação Digital de Imagens. Dado o dia de execução dos ensaios de flexão em três pontos, os corpos de prova eram retirados do reservatório de cura e em seguida preparados.

Primeiramente foi feita uma incisão nos corpos de prova para conduzir o direcionamento das fissuras durante o ensaio de flexão em três pontos. Nos corpos de prova com idade de 7 dias, utilizou-se um arco de serra para realizar o entalhe. Já para os corpos de prova com idade de 28 dias, foi necessária a utilização de uma maquina profissional da marca Bosh, equipada com disco multicorte, tendo em vista a dureza dos corpos de prova com estágio de hidratação avançado. O corte foi realizado a uma altura de aproximadamente 1/3 da altura do corpo de prova.

Após ser realizado o entalhe, a face frontal de cada um dos corpos de prova foi pintada com um *spray* branco, e em seguida foram aplicados jateamentos de *spray* preto para criar um padrão estocástico de leitura em cada corpo de prova. O padrão criado é de extrema importância para a eficiência da análise, que é realizada pelo método de Correlação Digital de Imagens, disponível no laboratório de análises do CTNano/UFMG. O corpo de prova em condições ideais para a realização das análises pode ser visto na Figura 24.

Figura 24 - Corpo de prova após a realização do entalhe e pintura.



3.2.10. Ensaio de flexão em três pontos e aplicação do método de Correlação Digital de Imagens

Em seguida, realizou-se o ensaio de flexão em três pontos. O corpo de prova é bi-apoiado em um vão de 120 *mm* e alinhado de modo que o entalhe central realizado coincida com o cutelo, aparato rotulado responsável por concentrar a carga sobre o corpo de prova.

Este ensaio foi conduzido em um equipamento da marca EMIC linha DL 200 KN de carga, em uma célula de carga de 500N a uma velocidade de 0,025mm/min, no qual é aplicada uma pré-carga de 10N durante 2 minutos. Foram rompidos 3 corpos de prova para cada traço (ver Tabela 7) e para cada idade de cura.

Após a aplicação da pré-carga e durante o carregamento, uma câmera *acA3800* da marca *Basler*, apoiada em um tripé e posicionada de frente para o corpo de prova, a uma distância fixa de 20cm, realizou imagens contínuas do corpo de prova em intervalos de 250 milissegundos até o rompimento. Considerou-se o limite máximo de 500 fotos, suportado pelo programa *Grab Manager*®.

A Tabela 9 contém os dados técnicos descritos anteriormente.

Tabela 9 - Dados técnicos do ensaio de flexão em três pontos realizado.

Célula de carga	Vão útil	Velocidade do ensaio	Nº de imagens	Intervalo de captura	Força na pré-carga	Tempo de pré-carga
500 N	120 mm	0,025 mm/min	500	250 ms	10 N	2 min

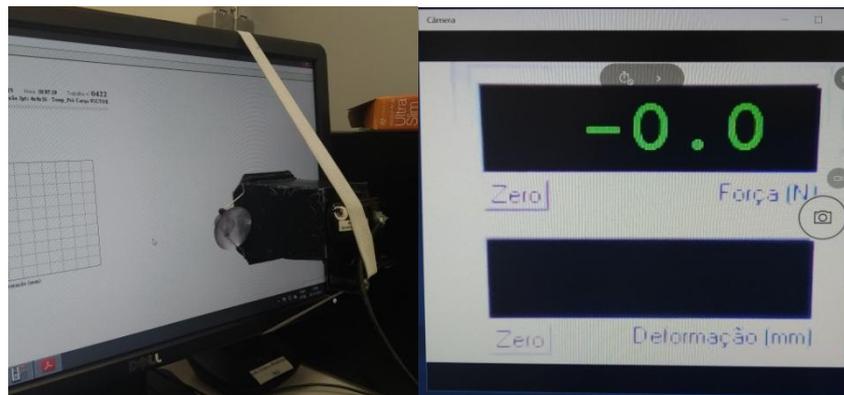
Como forma de reduzir o efeito da variação da luminosidade durante a execução do ensaio, utilizou-se um aparelho refletor conectado diretamente à câmera, o qual foi o responsável por iluminar o corpo de prova. A Figura 25 apresenta o ensaio realizado.

Figura 25 - Ensaio de flexão em três pontos, à esquerda. Realização de imagens para aplicação do método DIC, à direita.



Simultaneamente às imagens geradas pela câmera *Basler acA3800*, uma *webcam* da marca *C3 Tech*, modelo *wb2105-p*, registrou a força aplicada pelo equipamento no corpo de prova, também até atingir a ruptura, como mostra a Figura 26.

Figura 26 - Posicionamento da *webcam* sobre o monitor, à esquerda. Indicador digital de força, à direita



Por meio do programa *Grab Manager*® as imagens de força registradas pela *webcam* foram convertidas em um arquivo de texto. Sendo assim, para cada corpo de prova ensaiado, obteve-se a anotação da leitura das forças de cada estágio de deformação.

Para cada amostra, todas as imagens geradas são transferidas para o programa *GOM Correlate*®, o qual é responsável por sincronizar os estágios de deformação com a força aplicada, sendo então possível a medição dos deslocamentos sofridos pelo corpo de prova até o rompimento.

O ensaio de flexão em três pontos realizado neste trabalho seguiu a técnica estabelecida pela norma *ABNT NBR 12142/2010 – Concreto - Determinação da resistência à tração na flexão* de corpos de prova prismáticos.

3.2.11. Leitura dos deslocamentos

No *software GOM Correlate*® são virtualmente locados deflectômetros que registram o deslocamento vertical sofrido pelo corpo de prova durante a aplicação da tensão. O jateamento de *spray* previamente realizado foi utilizado para correlacionar os estágios de referência, ou seja, foi criado um padrão estocástico de análise em que é verificada em alta precisão as deformações sofridas durante o carregamento.

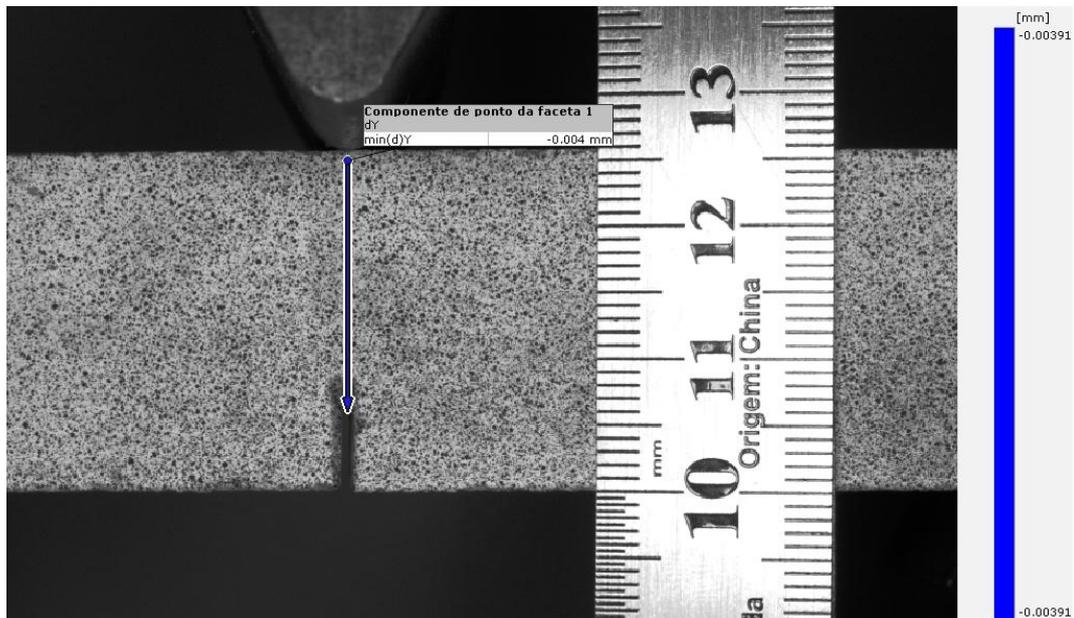
Como o *GOM Correlate*® mede os deslocamentos utilizando-se valores reais, é necessário definir uma medida padrão para o programa reconhecer e calcular as distâncias desejadas. Nesta pesquisa utilizou-se uma régua com escala de 1:100, na qual foi demarcada uma reta de 10mm e esse valor foi informado para o programa. Dessa forma, o programa passa a reconhecer uma distância real de 10mm e pode processar os cálculos das distâncias e deformações desejadas.

Após a configuração da escala, foi definido o sistema de coordenadas espaciais: o eixo x corresponde ao alinhamento da face inferior do corpo de prova, o eixo y corresponde à altura e o eixo z à largura do corpo de prova.

Foi definido também um ponto de faceta logo abaixo do cutelo, utilizado para a medição do deslocamento vertical sofrido pelo corpo de prova. Esse ponto de faceta compreende um conjunto de pixels, os quais se diferenciam dos demais no entorno a partir do padrão estocástico de pintura realizado.

Posteriormente à definição do ponto de faceta, foram definidos os estágios inicial e final do ensaio. O estágio inicial foi definido como sendo o instante de início do carregamento. O estágio final foi definido como sendo o instante de iminência de ruptura do corpo de prova. Logo, o deslocamento vertical sofrido pelo ponto de faceta foi calculado tendo como referência a primeira imagem até a imagem anterior à imagem de ruptura da peça. A Figura 27 apresenta o ponto de faceta criado para a medição do deslocamento vertical sofrido por um dos corpos de prova.

Figura 27 – Ponto de faceta criado para a medição do deslocamento vertical sofrido pelo corpo de prova durante o carregamento.



3.2.12. Elaboração das curvas de carregamento e cálculo das propriedades mecânicas e parâmetros de fratura

Posteriormente, realizou-se a exportação dos dados de deslocamento vertical, em cada instante (estágio de deformação), para cada um dos corpos de prova, para o *Microsoft Excel*®. Realizou-se então a combinação dos valores de carga aplicada e deslocamento vertical, em cada instante, gerando a curva de carga (F) por deslocamento vertical (δ) para cada corpo de prova ensaiado.

Por meio do MS-Excel, foram extraídos pares de carga e deslocamento vertical no i -ésimo estágio de deformação (δ_i e P_i), para um limite de até 30% da carga máxima do ensaio, sendo que estes valores foram utilizados nas equações 8 e 12 para o cálculo do módulo de elasticidade. Como a carga P_i é distante da carga máxima aplicada no ensaio, considerou-se a inércia da seção inteira no cálculo.

Para o cálculo da resistência à tração na flexão e tenacidade à fratura, foi utilizada a carga máxima do ensaio ($P_{\text{máx}}$), conforme equações 7 e 9. Considerou-se a inércia da seção fraturada no cálculo.

Para o cálculo da energia de fratura, foi realizada a razão entre a área abaixo das curvas de carregamento ($\int_0^{\delta} P(\delta) d\delta$) e a área da seção fraturada (A_L) dos corpos de prova, conforme equações 10 e 11.

3.3.13. Medição da área da seção fraturada

Após o rompimento dos corpos de prova, efetuou-se a medição das dimensões da seção fraturada por meio de um paquímetro mecânico *Digimess 150mm x 0,02mm*. Ressalta-se que após o ensaio de flexão em três pontos, os corpos de prova são divididos em duas partes, porém, calculou-se a área da seção fraturada considerando-se apenas uma delas.

A equação utilizada para o cálculo da área da seção fraturada ou área de ligamento (A_L) é a equação 11. Nos casos em que a seção fraturada teve a forma de um trapézio, a altura deixou de ser representada por ($W-a_0$) e passou a ser considerada como a média das alturas H_1 e H_2 .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ENSAIOS DE REOLOGIA

4.1.1. Mini-slump

Por meio do ensaio de *mini-slump* foram obtidos os raios médios de espalhamento dos teores analisados, os quais são apresentados na Tabela 10. Os cálculos referentes à média e desvio padrão das amostras foram realizados com base em três amostras. Os resultados obtidos para cada amostra são apresentados no Apêndice B.

Tabela 10 – Resultados do ensaio de *mini-slump*.

Parâmetro	CP-III-REF	CP-III-0,03%OG	CP-III-0,05%OG
Raio médio de espalhamento (mm)	44,92	35,54	25,63
Desvio padrão (mm)	0,95	3,05	0,50
Coefficiente de variação (%)	2,11	8,57	1,95
Variação em relação à REF.(%)	N.A ¹	- 20,88	- 42,94

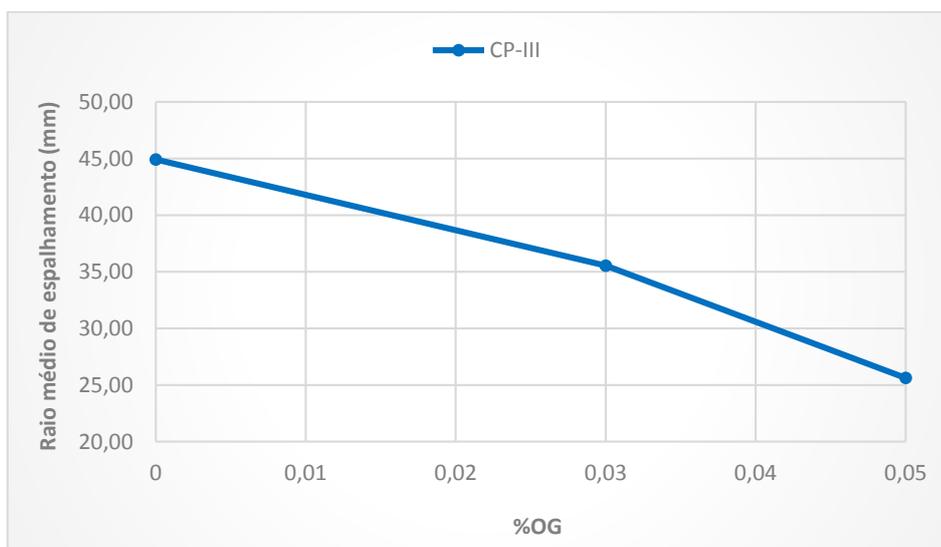
¹NA: não se aplica.

Como se pode observar, as pastas de cimento com adição de 0,03%OG apresentaram redução no raio de espalhamento de 20,88%. Para um teor de adição de 0,05%OG, a redução no raio de espalhamento foi de 42,94%.

Vale destacar que, durante a realização do ensaio, ocorrem efeitos de interação entre a placa de vidro e a pasta de cimento, restringindo portanto o escoamento da pasta, razão pela qual as reduções no raio de espalhamento obtidas neste trabalho são bastante elevadas. Apesar de não ser normatizado, o ensaio de *mini-slump* é bastante útil principalmente em canteiros de obras, diante da inviabilidade de execução de outras técnicas de ensaio mais sofisticadas. A finalidade de utilização deste ensaio é, portanto, o de comparação dos resultados obtidos no *mini-slump* com os resultados obtidos por meio do reômetro em laboratório.

A Figura 28 apresenta a curva de evolução do raio médio de espalhamento de acordo com o percentual de OG utilizado.

Figura 28 - Raio médio de espalhamento da pasta de cimento em função do teor de adição do OG.



A redução observada na fluidez da pasta à medida que se adiciona o OG se deve a três fatores principais: i) os nanomateriais possuem a tendência de reaglomerar, devido às interações de van der Waals existentes entre as moléculas, sendo que, quando ocorre com maior intensidade, resulta na menor fluidez dos materiais cimentícios (JIANG *et al.*, 2018); ii) o óxido de grafeno é um nanomaterial em escala bidimensional com elevada superfície específica. Ao ser adicionado às pastas de cimento, causa uma elevação na demanda de água necessária para molhar a sua superfície, reduzindo assim o conteúdo de água disponível para a lubrificação (QANG Q. *et al.*, 2016); iii) ao se contabilizar a água da solução de OG no traço das pastas de cimento, o volume da água de mistura deve ser reduzido, de forma a manter fixa a relação água/cimento. Com isso, há uma redução evidente no conteúdo de água disponível para envolver os grãos de cimento, tornando a pasta mais viscosa.

Na literatura, vários autores relataram reduções significativas na fluidez dos compósitos de cimento com adição de OG em relação às amostras de referência (GONG *et al.*, 2015; PAN *et al.*, 2015; LV *et al.*, 2016; SHANG *et al.* (2015), WANG Q. *et al.* (2015), ZHAO *et al.*, 2016 e ZHAO *et al.*, 2017).

De acordo com os estudos realizados por Gong *et al.* (2015) e Lv *et al.* (2016), para um teor de adição de 0,03% de OG sobre pastas de cimento, as reduções no diâmetro médio de espalhamento, pelo método do mini-*slump*, foram de 34,62% e 44,12% respectivamente.

Segundo Pan *et al.* (2015), a presença de 0,05% de OG aumenta a área superficial em 237%, fato que justifica a redução da plasticidade. Por meio do ensaio do mini-*slump*, a

presença de 0,05% de OG impactou na redução da fluidez de pastas de cimento em 41,7%. Para este mesmo teor de adição de OG, Wang Q. *et al.* (2015) obtiveram uma redução de 70,34% na fluidez de pastas de cimento.

Verifica-se que as reduções no raio médio de espalhamento das pastas de cimento devido à adição do OG obtidas neste trabalho são inferiores aos resultados obtidos por Gong *et al.* (2015), Wang Q. *et al.* (2015) e Lv *et al.* (2016). Essa divergência de resultado se deve às diferenças nas características físicas e químicas dos óxidos de grafeno utilizados na literatura. Como o método de produção do OG apresenta bastantes peculiaridades, variando conforme a patente de produção, o produto final também apresenta uma variação intrínseca em suas propriedades, influenciando diretamente na reologia das pastas. Além disso, os autores citados realizaram a ultrassonificação da solução de OG e/ou utilizaram aditivos plastificantes, o que pode ter implicado em diferenças no grau de dispersão do OG no interior da pasta, procedimentos não realizados neste trabalho.

4.1.2. Reometria rotacional de fluxo (reômetro)

Por meio da técnica da reometria rotacional de fluxo foram obtidas as curvas de fluxo das pastas de cimento analisadas. As Figuras 29 a 31 apresentam as curvas de fluxo referentes às três réplicas analisadas para cada traço, bem como a curva de fluxo média. As curvas ascendentes são de aceleração do rotor do reômetro, enquanto as curvas descendentes são de desaceleração, conforme visto no subitem 2.3.1.

Figura 29 – Curvas de fluxo obtidas para o CP-III-REF, além da curva de fluxo média.

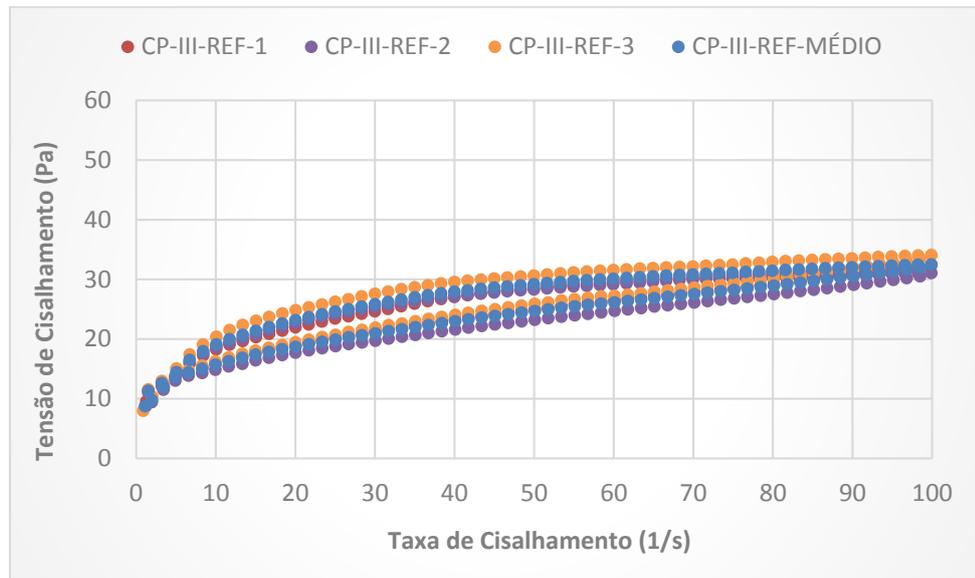


Figura 30 – Curvas de fluxo obtidas para o CP-III-0,03%OG, além da curva de fluxo média.

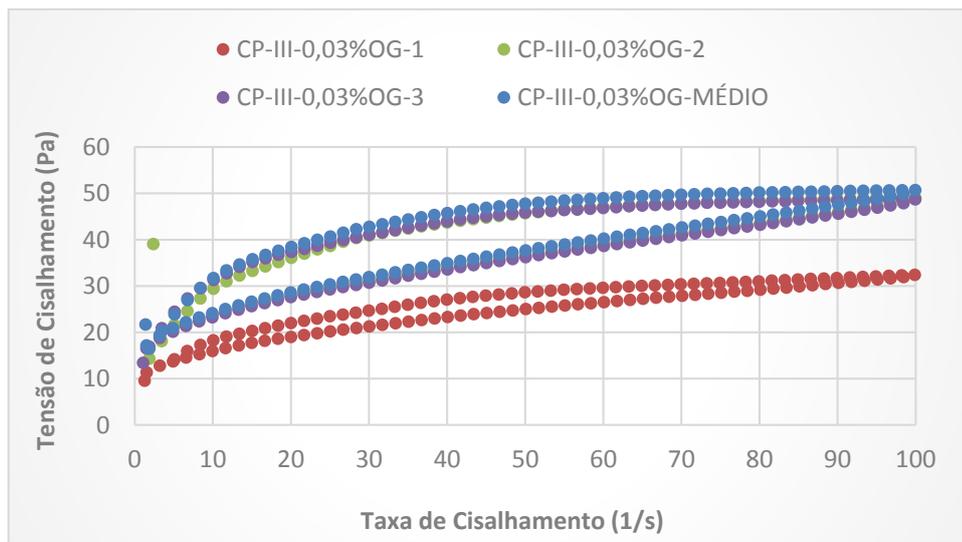
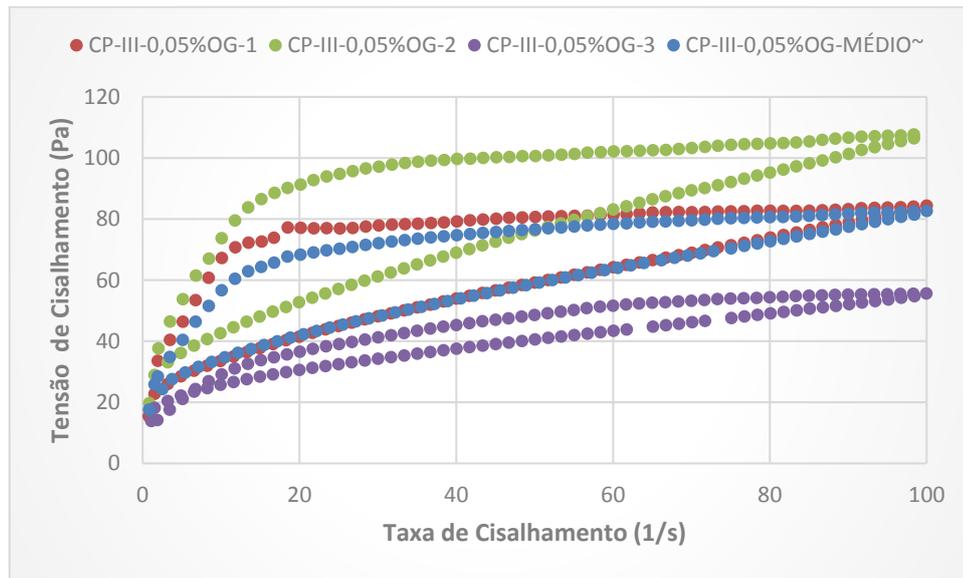


Figura 31 – Curvas de fluxo obtidas para o CP-III-0,05%OG, além da curva de fluxo média.



As Figuras 32 a 34 apresentam as curvas de fluxo mais representativas para cada traço analisado. A curva de fluxo mais representativa é aquela cujo comportamento mais se aproxima da curva de fluxo média das réplicas do ensaio.

Figura 32 - Curva de fluxo mais representativa para o CP-III-REF e curva de fluxo média.

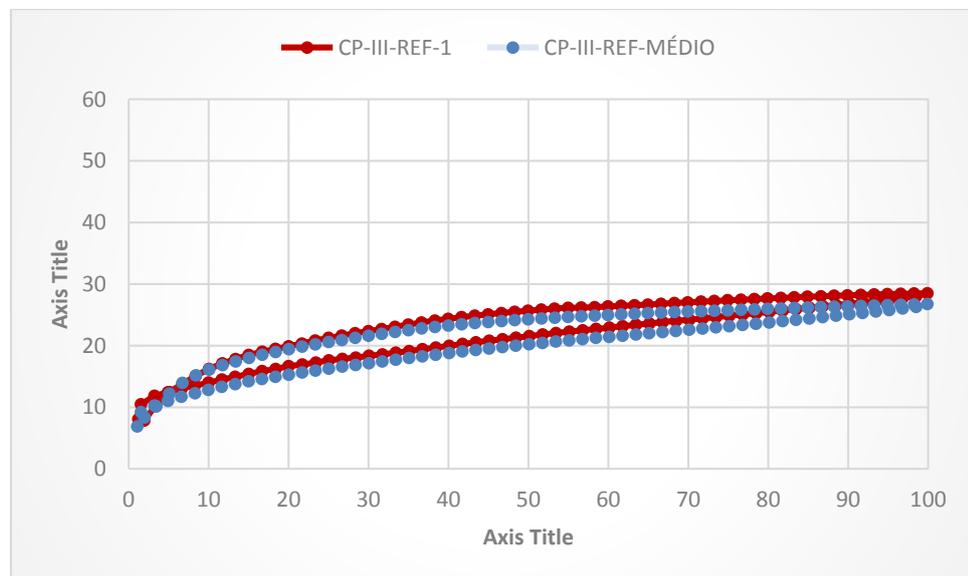


Figura 33 - Curva de fluxo mais representativa para o CP-III-0,03%OG e curva de fluxo média.

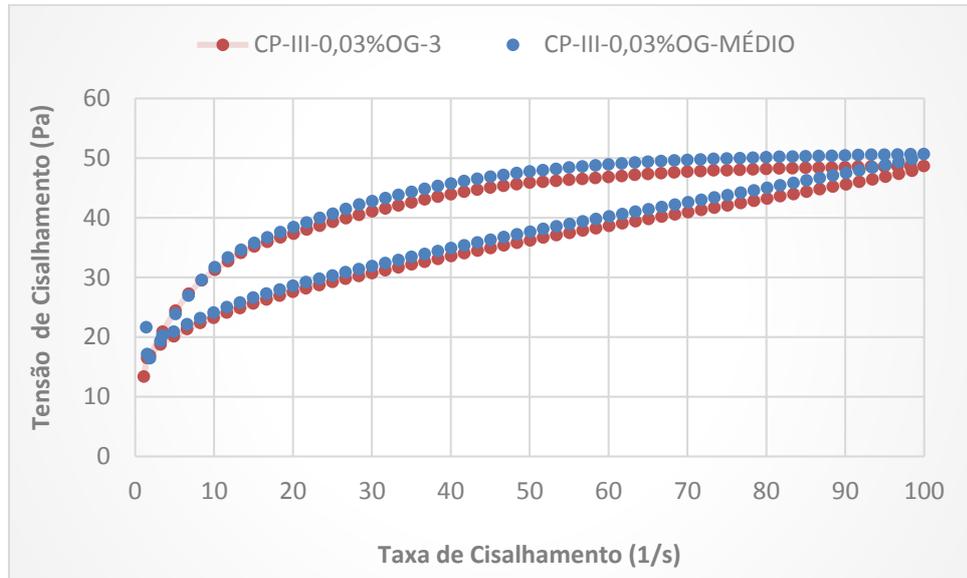
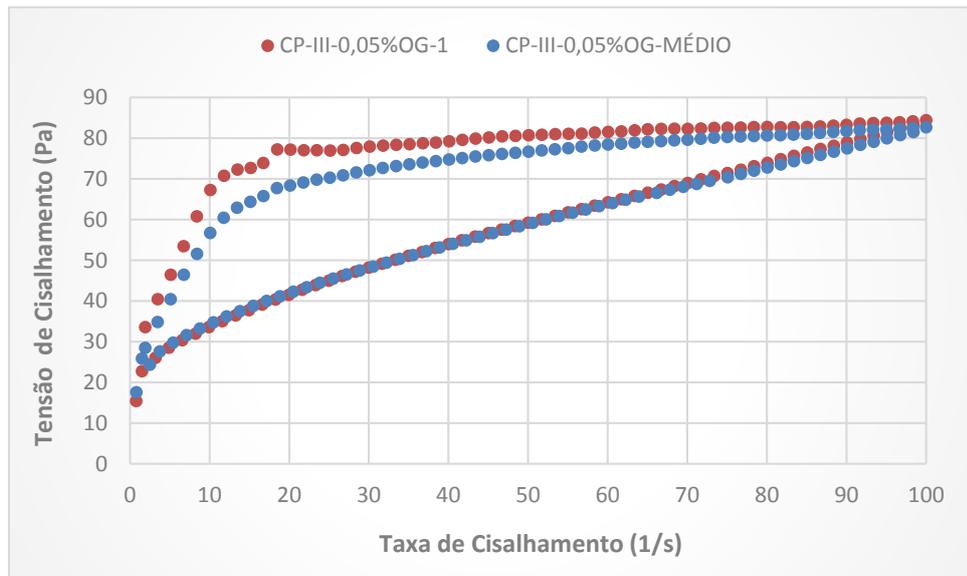
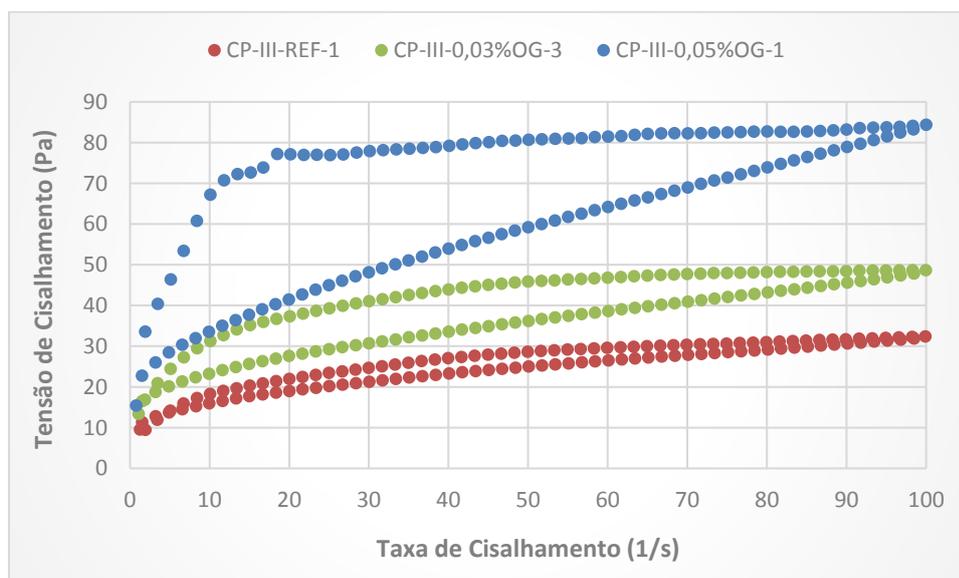


Figura 34 - Curva de fluxo mais representativa para o CP-III-0,05%OG e curva de fluxo média.



A Figura 35 reúne as curvas de fluxo mais representativas para cada teor analisado.

Figura 35 - Curvas de fluxo mais representativas do CP-III.

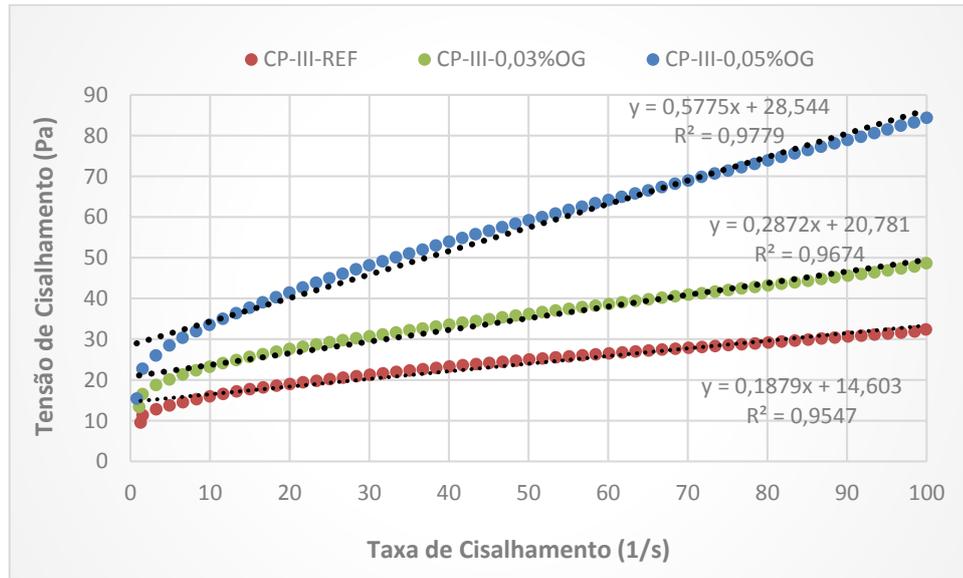


Pela Figura 35, pode-se perceber que houve um aumento da área contida no interior das curvas ascendente e descendente de fluxo, conforme aumenta-se o teor de adição de OG. Isto significa que a tixotropia das pastas de cimento (mudança da consistência gelatinosa para uma consistência mais fluida devido ao movimento de rotação) aumentou com a incorporação do OG.

A elevação considerável na tixotropia da pasta ao se adicionar 0,05% OG é um indicativo de que este teor de adição do OG altera significativamente o comportamento reológico das pastas de cimento. O uso de aditivos plastificantes para teores de OG iguais ou superiores a 0,05% pode auxiliar na contenção destas mudanças na reologia das pastas, o que explica o fato da maioria dos autores identificados na literatura terem feito o uso deste tipo de aditivo.

A partir dos gráficos retratados na Figura 35, realizou-se a seleção das curvas descendentes de fluxo, pelo fato destas curvas apresentarem uma maior tendência de linearização. Por fim, optou-se pela utilização do modelo de Bingham (equação 3 do subitem 2.3) para equacionar o comportamento das curvas de fluxo resultantes, pelo fato destas curvas apresentarem o comportamento aproximado de uma reta de primeiro grau. A Figura 36 apresenta o resultado desse processo de tratamento dos dados.

Figura 36 – Equacionalização das curvas descendentes de fluxo das pastas de cimento CP-III.



As equações contidas na Figura 36 evidenciam a adequabilidade do modelo de Bingham para as curvas de fluxo obtidas para os materiais cimentícios, uma vez que o índice de regressão linear é bem próximo de 1,0 em todos os cenários analisados.

À medida que se aumenta o teor de adição de OG, as curvas de fluxo tendem a apresentar um maior grau de inclinação e são deslocadas para cima, o que, em termos da reologia, representa os aumentos na viscosidade plástica e na tensão/limite de escoamento, respectivamente.

Por meio de análise gráfica, foram obtidos os parâmetros de viscosidade plástica (Tabela 11) e limite de escoamento (Tabela 12) das pastas de cimento. Os resultados obtidos para cada amostra são apresentados no Apêndice B.

Tabela 11 – Viscosidade plástica (μ) e dados estatísticos correspondentes, referentes às curvas de fluxo ajustadas pelo modelo de Bingham.

Parâmetro	CP-III-REF	CP-III-0,03%OG	CP-III-0,05%OG
Viscosidade plástica - μ (Pa.s) média	0,17	0,27	0,38
Desvio padrão (Pa.s)	0,01	0,02	0,06
Coefficiente de variação (%)	5,88	8,45	15,06
Variação em relação à REF (%)	NA ¹	60,78	125,49

¹NA: não se aplica.

Para um teor de adição de 0,03%OG, foi obtido um aumento na viscosidade plástica de 60,78%. Já para um teor de adição de 0,05%OG, foi obtido um aumento em sua viscosidade plástica de 125,49%.

Tabela 12 - Limite de escoamento (τ_0) e dados estatísticos correspondentes, referentes às curvas de fluxo ajustadas pelo modelo de Bingham.

Parâmetro	CP-III-REF	CP-III-0,03%OG	CP-III-0,05%OG
Limite de escoamento - τ_0 (Pa) médio	15,62	23,39	28,47
Desvio padrão (Pa)	0,89	0,94	3,65
Coefficiente de variação (%)	5,72	4,01	12,82
Variação em relação à REF (%)	NA ¹	49,77	82,24

¹NA: não se aplica.

Para um teor de adição de 0,03%OG, foi obtido um aumento no limite de escoamento de 49,77%. Já para um teor de adição de 0,05%OG, foi obtido um aumento no limite de escoamento de 82,24%.

Nas Tabelas 10, 11 e 12 foi determinado o coeficiente de variação das amostras, ferramenta estatística utilizada para avaliar o grau de dispersão dos resultados em relação à média amostral.

Verifica-se que o maior coeficiente de variação encontrado foi de 15,06%, o que indica que os resultados obtidos apresentam precisão e confiabilidade satisfatórios.

Os aumentos na viscosidade plástica e limite de escoamento obtidos neste trabalho são inferiores aos resultados identificados na revisão bibliográfica. Essa divergência de resultado se deve às diferenças nas características físicas e químicas dos óxidos de grafeno utilizados na literatura. Como o método de produção do OG apresenta bastantes peculiaridades, variando conforme a patente de produção, o produto final também apresenta uma variação intrínseca em suas propriedades, influenciando diretamente na reologia das pastas. Além disso, os autores citados realizaram a ultrassonificação da solução de OG e/ou utilizaram aditivos plastificantes, o que pode ter implicado em diferenças no grau de dispersão do OG no interior da pasta, procedimentos não realizados neste trabalho.

4.2. ENSAIO DE CALOR DE HIDRATAÇÃO

4.2.1. Perfis térmicos obtidos no ensaio de calorimetria

Conforme descrito no capítulo de Metodologia, foram determinados um total de 3 perfis térmicos para cada traço analisado, bem como o perfil térmico médio, para as pastas de cimento CP-III-40 RS, conforme Figuras 36 a 38. A variação de temperatura (Δt) é sempre medida da amostra em estudo em relação à amostra inerte.

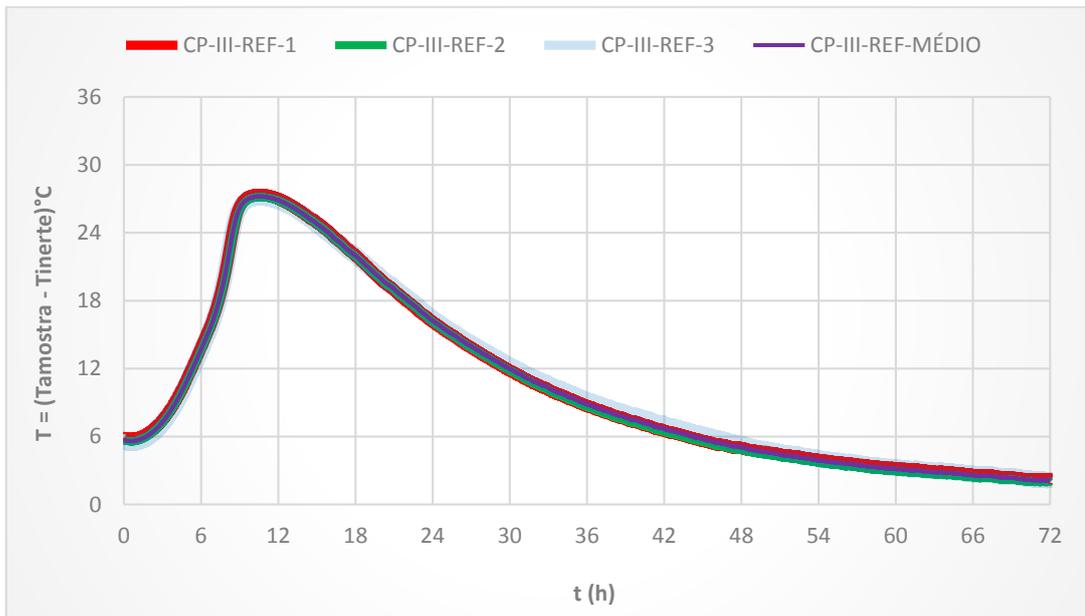
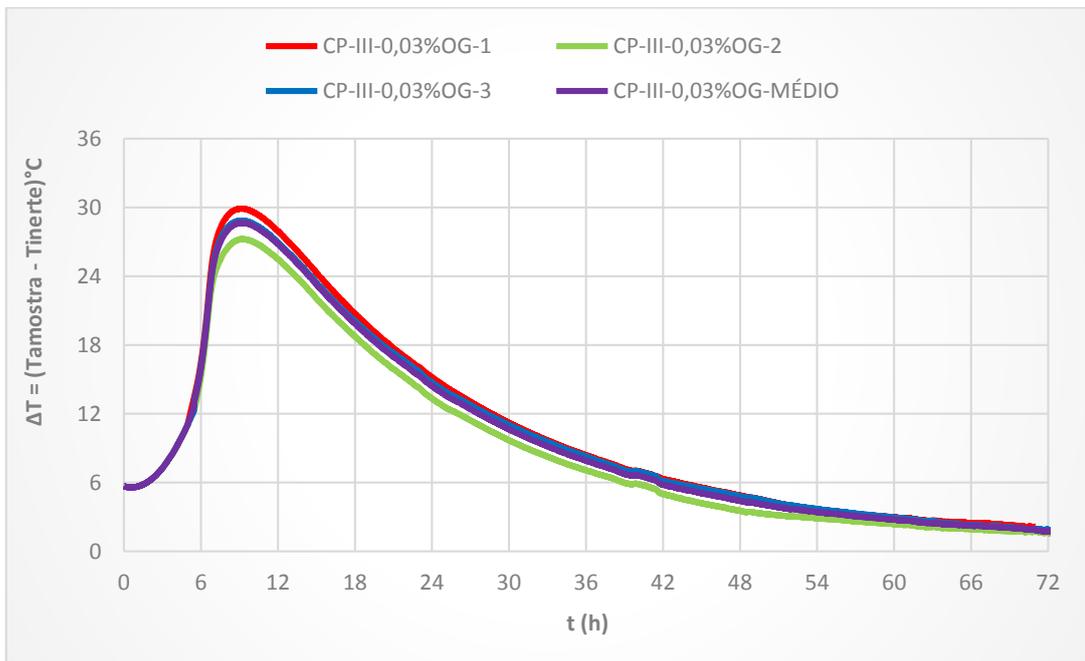
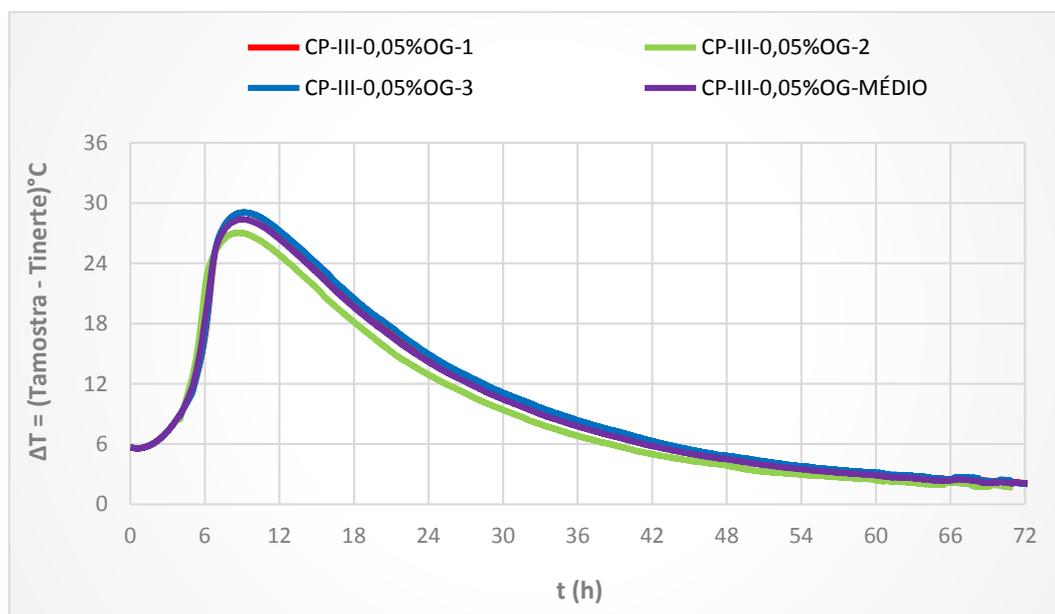
Figura 28 – Perfis térmicos das réplicas de CP-III-REF, além do perfil térmico médio.**Figura 29** – Perfis térmicos das réplicas de CP-III-0,03%OG, além do perfil térmico médio.

Figura 30 – Perfis térmicos das réplicas de CP-III-0,05%OG, além do perfil térmico médio.



Em seguida, o perfil térmico mais representativo para cada teor analisado foi selecionado como resultado. O parâmetro utilizado para se definir o perfil térmico mais representativo foi o desvio-padrão em relação à média, para cada intervalo de tempo, dos valores de ΔT . A escolha pelo perfil térmico mais representativo ao invés do perfil térmico médio é devida ao fato deste corresponder a um perfil real de uma amostra de pasta de cimento. O resultado é mostrado nas Figuras 39 a 41.

Figura 31 – Perfil térmico mais representativo do CP-III-REF e perfil térmico médio.

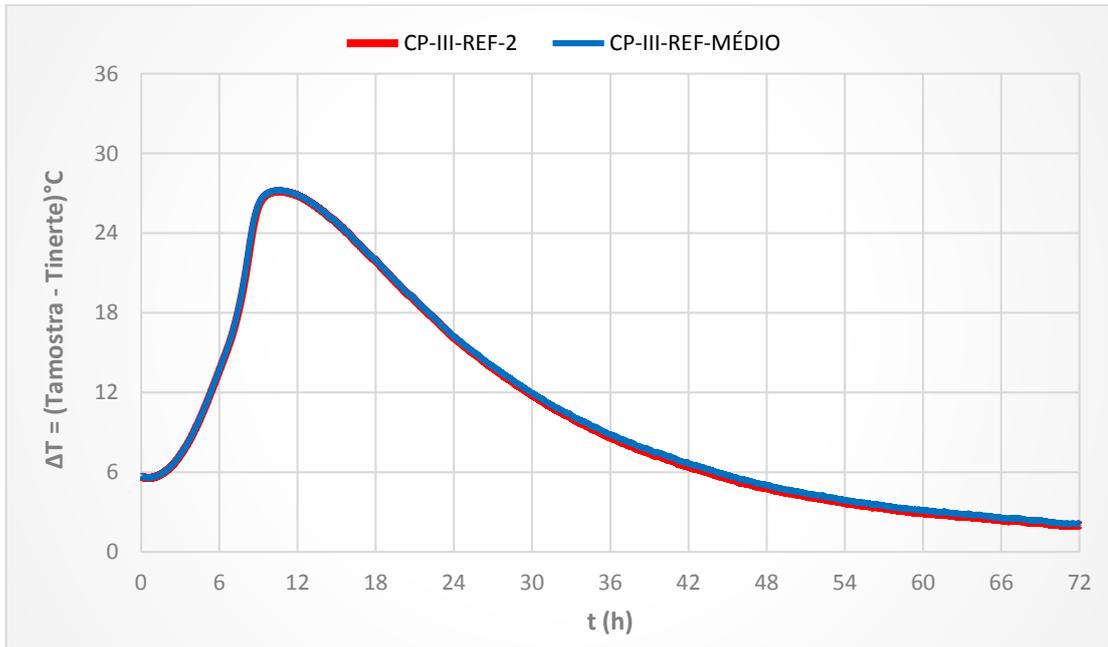


Figura 32 – Perfil térmico mais representativo do CP-III-0,03%OG e perfil térmico médio.

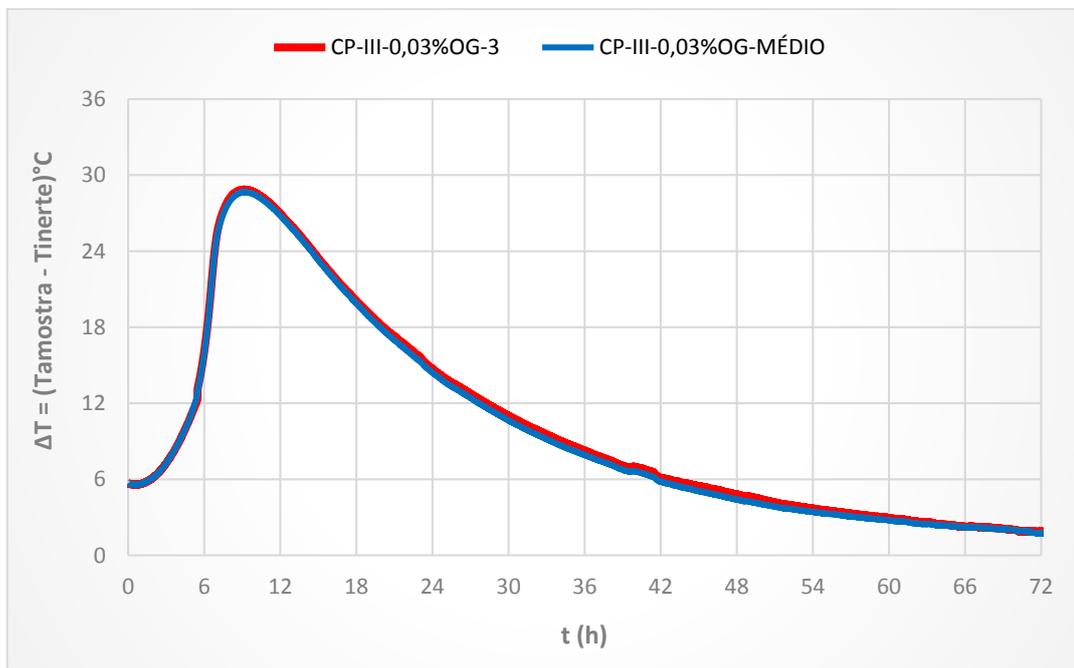
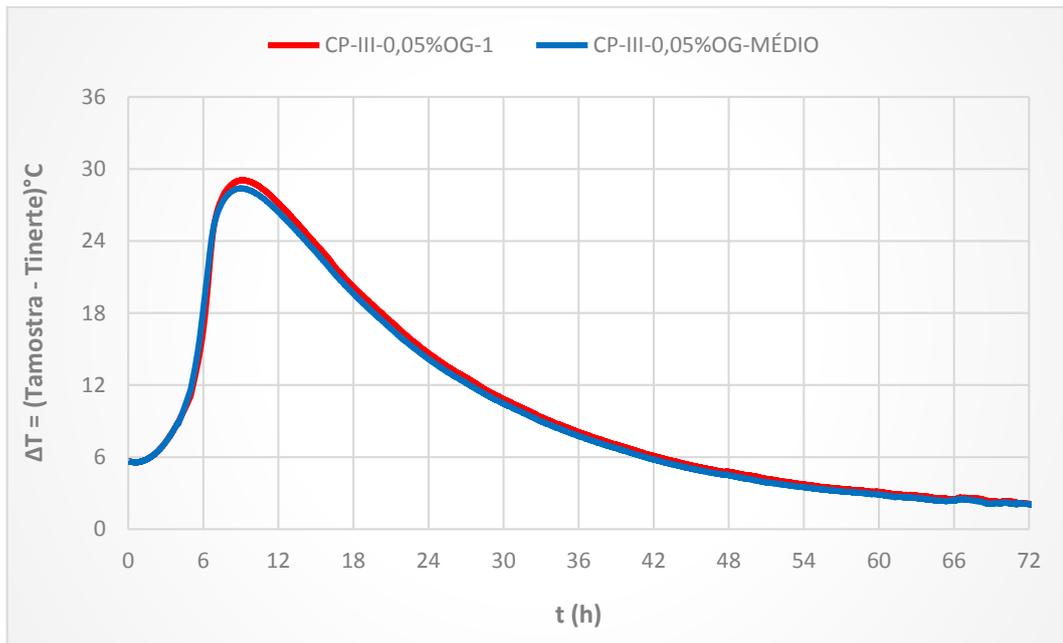
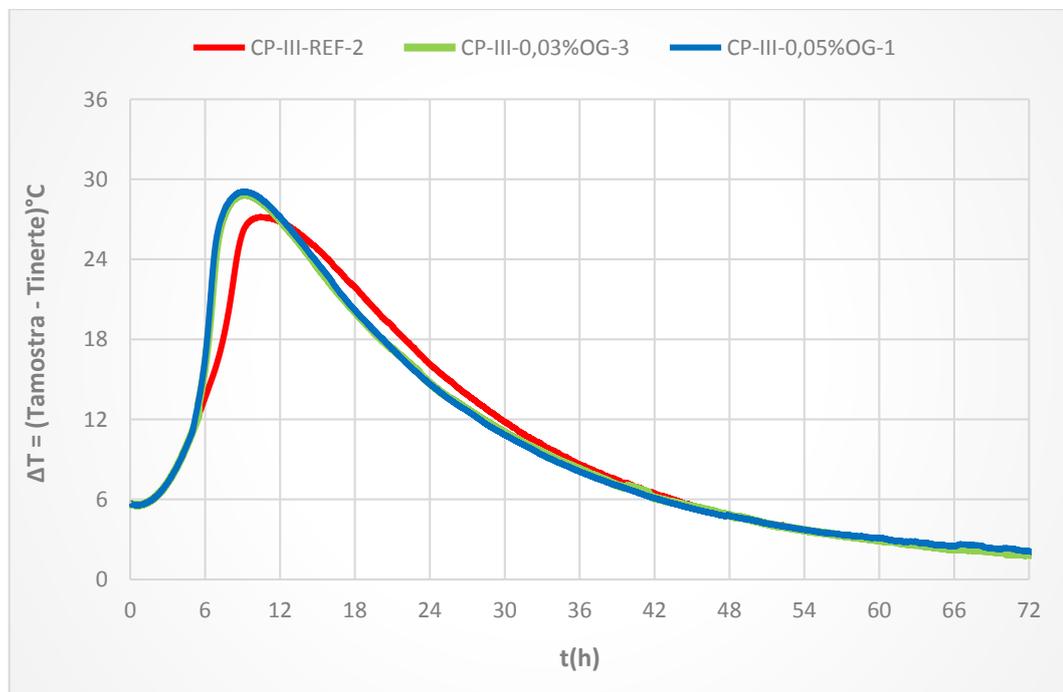


Figura 33 – Perfil térmico mais representativo do CP-III-0,05%OG e perfil térmico médio.



A Figura 42 reúne os perfis térmicos mais representativos para cada teor analisado.

Figura 34 – Perfis térmicos mais representativos para cada traço analisado.



Pela Figura 43, pode-se perceber que os perfis térmicos das pastas de cimento com 0,03% OG e 0,05% OG são praticamente idênticos. Isto indica que é necessária a adição de uma pequena quantidade de OG para intensificar a cinética da reação de hidratação do cimento,

sendo que adições maiores que 0,03% por massa de cimento não produzem efeitos adicionais significativos. No entanto, faz-se necessária a reprodução deste experimento para teores de OG acima de 0,05% no futuro, como forma de verificar esta hipótese.

Estes resultados são condizentes com aqueles encontrados por Liu *et al.* (2018), Yang *et al.* (2017) Li X. *et al.* (2017), que relataram aumentos na taxa de hidratação do cimento pela presença de OG e, como consequência, a carbonatação da Portlandita (CH) e do silicato-hidrato de cálcio (C-S-H) foram inibidas durante as primeiras idades devido a esse aumento do grau de hidratação (LONG *et al.* (2018). Além disso, o OG também é apontado como sendo ponto de nucleação das reações de hidratação (Mokhtar *et al.* (2017), Lin; Wei; Hu (2016), Lu *et al.* (2017), Li X *et al.* (2017)).

W. Baomin, D. Shuang (2019) investigaram o calor de hidratação de pastas de cimento com incorporação de OG nos teores de 0,03%. 0,06% e 0,09%. Os resultados indicaram que compostos de cimento com 0,06%OG apresentaram a maior taxa de liberação de calor na reação de hidratação, porém, proporções de OG iguais ou superiores a 0,06% tendem a inibir a hidratação, devido às dificuldades de dispersão de grandes quantidades do nanomaterial e consequente floculação.

4.2.2. Variações máximas de temperatura ($\Delta t_{m\acute{a}x}$) e tempo de ocorrência

A Tabela 13 apresenta as variações máximas de temperatura (pico exotérmico) das pastas de cimento em função do teor de OG analisado, bem como parâmetros estatísticos relacionados. Os resultados obtidos para cada amostra são apresentados no Apêndice C.

Tabela 13 – Variações máximas de temperatura ($\Delta t_{m\acute{a}x}$) em relação às amostras inertes, e parâmetros estatísticos relacionados.

Parâmetro	CP-III-REF	CP-III-0,03%OG	CP-III-0,05%OG
$\Delta t_{m\acute{a}x}$ (°C) médio	27,23	28,67	28,40
Desvio padrão	0,13	1,34	1,17
Coefficiente de variação (%)	0,46	4,66	4,13
Variação em relação à REF. (%)	N.A ¹	5,30%	4,32%

¹ N.A: não se aplica.

A Tabela 14 apresenta o tempo para registro das variações máximas de temperatura (pico exotérmico) das pastas de cimento em função do teor de OG analisado, bem como parâmetros estatísticos relacionados. Os resultados obtidos para cada amostra são apresentados no Apêndice C.

Tabela 14 – Tempo para registro das variações máximas de temperatura ($\Delta t_{m\acute{a}x}$) e parâmetros estatísticos relacionados.

Parâmetro	CP-III-REF	CP-III-0,03%OG	CP-III-0,05%OG
Tempo (h)	10,40	9,12	9,01
Desvio padrão	0,03	0,06	0,21
Coefficiente de variação (%)	0,29	0,60	2,34
Varição em relação à REF. (%)	N.A ¹	-12,34%	-13,33%

¹ N.A: não se aplica.

De acordo com as Tabelas 13 e 14, pode-se verificar que o pico de variação de temperatura ($\Delta t_{m\acute{a}x}$) passou de 27,23 °C (CP-III-REF) para 28,67 °C (CP-III-0,03%OG) e para 28,40 °C (CP-III-0,05%OG). Pode-se observar também que o tempo em que foi registrado o pico de temperatura foi reduzido de 10,40 horas (CP-III-REF) para 9,12 horas (CP-III-0,03%OG) e para 9,01 horas (CP-III-0,05%OG). Como dito no subitem 2.3.2, neste pico exotérmico ocorre principalmente a reação de formação do C-S-H, e, em menor proporção, a reação de formação de Ca(OH)₂. Conclui-se então que o OG foi responsável por acelerar a reação de formação do silicato de cálcio hidratado, e, além disso, por aumentar o pico de temperatura registrado. No entanto, uma diferença muito pequena do pico de temperatura e do tempo para sua ocorrência foi registrada comparando-se o CP-III-0,03%OG e o CP-III-0,05%OG.

Estes resultados indicam que o OG altera a cinética da reação de formação do C-S-H. Um possível mecanismo de ação que explica este fenômeno, segundo Lv *et al.* (2013) e Lin; Wei e Hu (2016) é a adsorção de moléculas de água e componentes do cimento (principalmente C₃S e C₂S) pelos grupos funcionais de oxigênio (carboxila, carbonila, hidroxila e epóxi) presentes na estrutura molecular do OG. A maior proximidade entre as moléculas de água e os componentes do cimento contribui para o aumento da probabilidade de encontro entre as partículas, facilitando assim a reação de hidratação.

Outra possibilidade é que, devido ao pH ácido da solução de OG, ele atue como acelerador de pega em regiões localizadas no interior da pasta de cimento, contribuindo favoravelmente para a cinética da reação de hidratação e inibindo a carbonatação. Alguns dos principais aceleradores de pega disponíveis no mercado são ácidos. RAMACHANDRAN, V. S. (1995).

Estes mecanismos de atuação do OG que explicam o seu efeito acelerador de pega sobre a pasta de cimento são modelos *a priori*, sendo necessário o uso de técnicas de observação da microestrutura (MET/MEV) dos compósitos cimentícios com adição de OG em experimentos futuros, combinado com uma análise termogravimétrica, a fim de verificar a influência deste nanomaterial no mecanismo de nucleação, crescimento e separação de fases dos produtos de hidratação do cimento.

O baixo coeficiente de variação apresentado nas Tabelas 13 e 14, inferior a 5%, indica que os resultados obtidos apresentam boa precisão e confiabilidade.

4.2.3. Calor acumulado

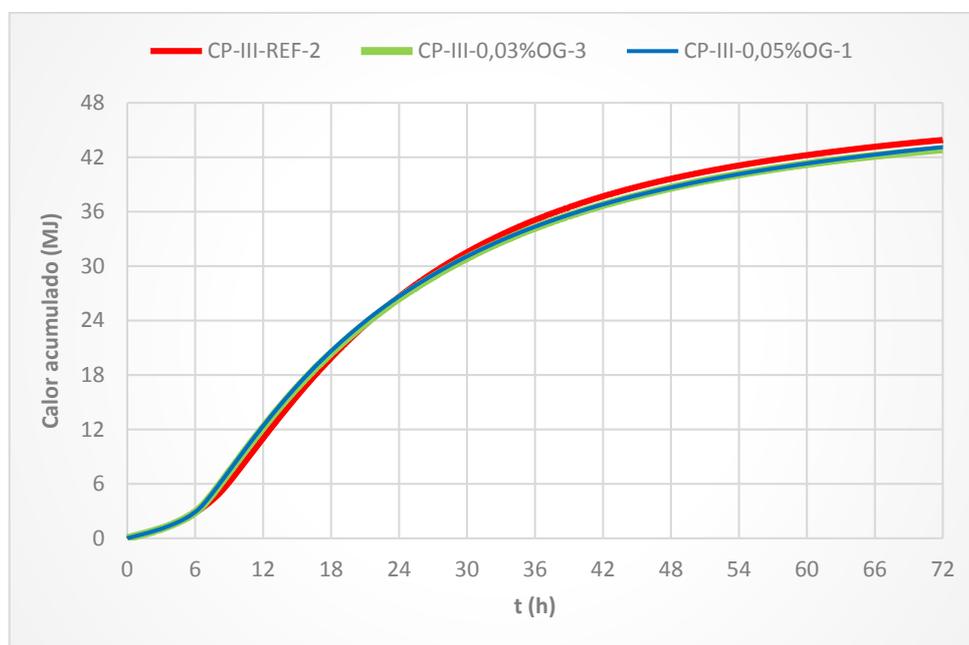
Para obter as curvas de calor acumulado de cada pasta, os valores de ΔT em cada instante, das curvas representativas dos perfis térmicos, foram multiplicados pela massa térmica das pastas de cimento. Para o cálculo da massa térmica, multiplicou-se a massa de cada um dos componentes das pastas pelo seu respectivo calor específico. A massa de pasta de cimento utilizada nas garrafas de Langavant é de 270 g, sendo composta por 180 g de cimento e 90 g de água (reduz para 89,946 g com a adição do 0,03% OG e para 89,91 g com a adição de 0,05% OG). Para o calor específico da água, foi utilizado o valor de 4,18J/(g.°C). Para o calor específico do cimento Portland foi adotada a função linear da temperatura: $c = 0,0045.T + 0,4807$, apresentada na revisão bibliográfica. Como a quantidade de OG adicionada às pastas é muito pequena em relação à quantidade de água e cimento, optou-se por desprezar a sua massa térmica.

A Tabela 15 apresenta como ficaram as equações para o cálculo do calor acumulado, em megajoules (MJ), para cada teor analisado. A partir das equações desta tabela, determinou-se as curvas do calor acumulado das pastas de cimento mais representativas de cada traço, conforme mostrado na Figura 43.

Tabela 15 - Equações para o cálculo do calor acumulado das pastas de cimento analisadas.

Pasta de cimento	Calor acumulado (MJ)
CP-III-REF	$10^{-6} \times [180 \times (0,0045 \times T + 0,4807) + 90 \times 4,18] \cdot \Delta T^*$
CP-III-0,03%OG	$10^{-6} \times [180 \times (0,0045 \times T + 0,4807) + 89,946 \times 4,18] \cdot \Delta T^*$
CP-III-0,05%OG	$10^{-6} \times [180 \times (0,0045 \times T + 0,4807) + 89,91 \times 4,18] \cdot \Delta T^*$

$$\Delta T^* = (T_{amostra} - T_{inerte}) \text{ } ^\circ\text{C}$$

Figura 35 – Curvas do calor acumulado (MJ) em função do tempo (h) para as pastas de cimento mais representativas do CP-III.

As Tabelas 16, 17 e 18 apresentam os valores do calor acumulado médio de cada teor analisado, em megajoules, registrado a cada 12 horas de ensaio, bem como parâmetros estatísticos relacionados. Os valores obtidos para o calor acumulado de cada amostra individualmente são apresentados no Apêndice C.

Tabela 16 – Calor acumulado (MJ) gerado pelo CP-III-REF ao longo do ensaio.

Parâmetro	Calor acumulado até 12 h	Calor acumulado até 24 h	Calor acumulado até 36 h	Calor acumulado até 48 h	Calor acumulado até 60 h	Calor acumulado até 72 h
Calor acumulado médio (MJ)	11,09	26,72	35,30	40,00	42,75	44,54
Desvio padrão (MJ)	0,10	0,12	0,20	0,42	0,55	0,65
Coefficiente de variação (%)	0,94	0,44	0,57	1,05	1,28	1,45

Tabela 17 - Calor acumulado (MJ) gerado pelo CP-III-0,03% OG ao longo do ensaio.

Parâmetro	Calor acumulado até 12 h	Calor acumulado até 24 h	Calor acumulado até 36 h	Calor acumulado até 48 h	Calor acumulado até 60 h	Calor acumulado até 72 h
Calor acumulado médio (MJ)	12,62	27,19	34,88	39,09	41,53	43,13
Desvio padrão (MJ)	0,50	1,28	1,87	2,37	2,71	2,85
Coefficiente de variação (%)	3,99	4,72	5,36	6,06	6,52	6,61
Varição em relação à REF. (%)	1,53	0,47	-0,42	-0,91	-1,22	-1,41

Tabela 18 - Calor acumulado (MJ) gerado pelo CP-III-0,05% OG ao longo do ensaio.

Parâmetro	Calor acumulado até 12 h	Calor acumulado até 24 h	Calor acumulado até 36 h	Calor acumulado até 48 h	Calor acumulado até 60 h	Calor acumulada até 72 h
Calor acumulado médio (MJ)	12,77	27,13	34,67	38,84	41,33	43,02
Desvio padrão (MJ)	0,18	1,14	1,82	2,30	2,63	2,86
Coefficiente de variação (%)	1,41	4,19	5,24	5,93	6,37	6,64
Varição em relação à REF. (%)	1,68	0,41	-0,62	-1,17	-1,42	-1,53

Pode-se perceber que, nas primeiras 24 horas de hidratação, as pastas de cimento com adição de OG apresentam maior calor acumulado em relação à pasta de cimento de referência. Isto significa que o OG foi responsável por aumentar o calor de hidratação nas primeiras horas de ensaio. Porém, esta situação é rapidamente modificada, e, decorridas 36 horas do início do ensaio, o calor acumulado da pasta de referência supera o calor acumulado das pastas com adição de OG, situação esta que perdura até o fim do ensaio.

Pelas Tabelas 16, 17 e 18, é possível constatar que, ao final das 72 horas de hidratação, o calor acumulado médio dos teores analisados é muito próximo. Decidiu-se então por realizar o teste estatístico de *t-student* para comparação de médias, o qual pode ser visualizado no Apêndice D.

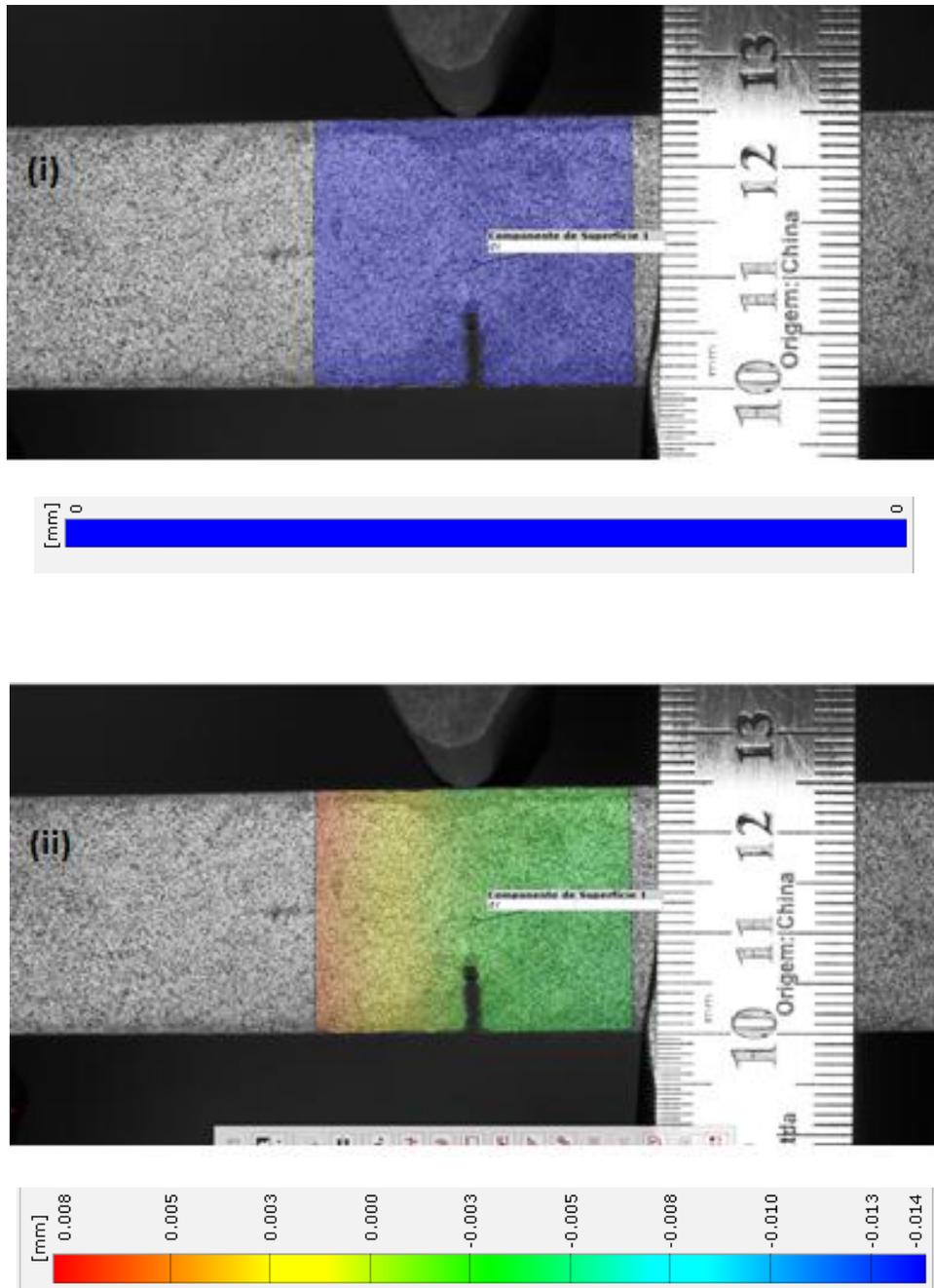
Verificou-se, por meio do teste *de t-student*, que o calor acumulado médio das amostras de CP-III-REF, CP-III-0,03%OG e CP-III-0,05%OG ao final das 72 horas de hidratação é estatisticamente igual, para um nível de significância de 95%.

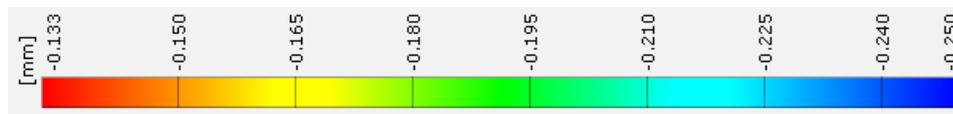
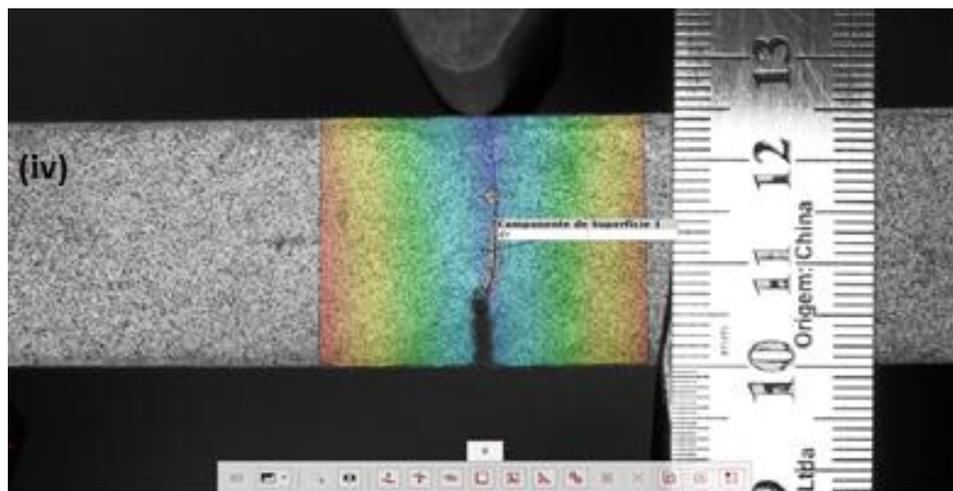
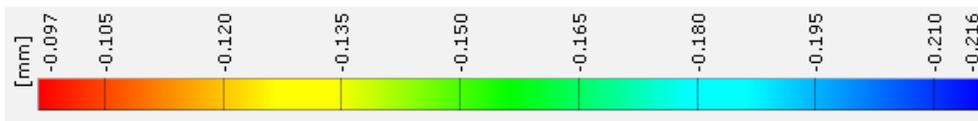
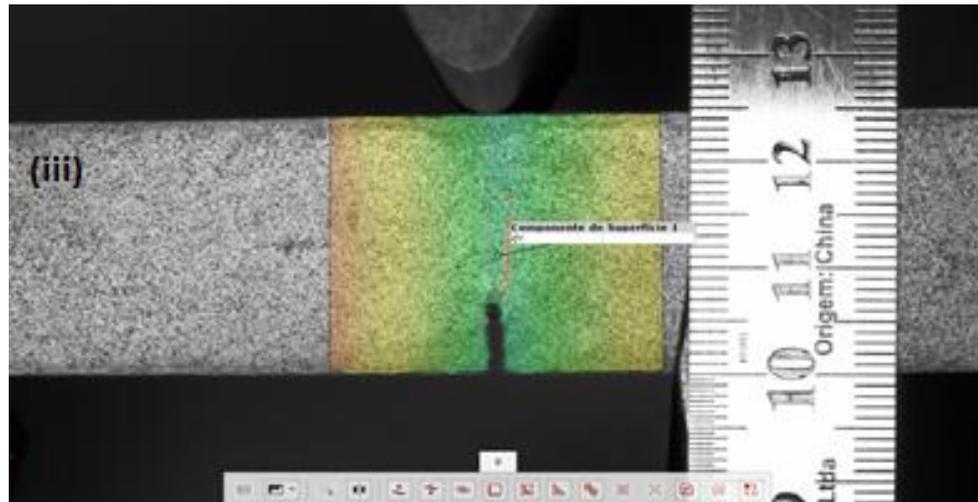
4.3. ENSAIO DE FLEXÃO EM TRÊS PONTOS

Para a execução do ensaio de flexão em três pontos, foi estabelecida uma série de 3 amostras por teor, totalizando 18 amostras, sendo que 9 corpos de prova foram rompidos aos 7 dias e outros 9 corpos de prova foram rompidos aos 28 dias.

A Figura 44 apresenta imagens de um ensaio realizado sobre um dos corpos de prova, captadas pela câmera Basler e processadas no programa GOM *Correlate*. As imagens contêm uma régua de medição, utilizada como escala de referência para as medições do deslocamento vertical dos pontos no interior da superfície de análise. Convencionou-se o deslocamento vertical negativo como sendo aquele registrado na mesma direção e sentido da aplicação da carga. O deslocamento vertical positivo é aquele registrado na mesma direção e sentido oposto à aplicação da carga. A escala de cores vai do vermelho escuro (pontos com menor deslocamento vertical) até o azul escuro (pontos com maior deslocamento vertical).

Figura 36 – Imagens dos estágios de deformação durante o processamento no software GOM correlate. Medição do deslocamento vertical dos pontos contidos no interior da superfície de análise durante o carregamento. No centro da figura lê-se: ‘Componente de Superfície dy’.





Pelas imagens selecionadas, pode-se perceber que o corpo de prova passa por quatro estágios básicos de deformação durante a aplicação da carga: (i) início do carregamento ou estágio de referência, (ii) distribuição da tensão solicitante no interior da peça, (iii) formação de uma banda de microfissuração (zona de acumulação de danos) e (iv) microfissuras se reúnem para formar uma fissura maior, resultando na ruptura. Como resultado, o software GOM Correlate fornece

o deslocamento vertical, em cada instante, dos pontos contidos no interior da superfície de análise durante o carregamento.

4.3.1. Relação carga *versus* deslocamento no meio do vão

Para cada instante, coletou-se o deslocamento vertical máximo ocorrido dentre os pontos contidos no interior da superfície de análise e exportou-se os dados para o MS-Excel.

Em seguida, combinou-se os resultados de deslocamento vertical, em cada instante, com as forças registradas ao longo do ensaio. Foi necessária uma inspeção visual nos arquivos que contêm as imagens registradas pela câmera Basler, como forma de eliminar os deslocamentos que ocorreram após o instante de ruptura de cada corpo de prova.

Na sequência, foram elaboradas as curvas de carregamento (força - F *versus* deslocamento vertical - δ) para cada corpo de prova analisado (Figuras 45 a 50). Não foi possível traçar a curva de carregamento média, uma vez que o número de imagens retiradas em cada ensaio variou devido aos diferentes instantes de ruptura das amostras. As notações 7D e 28D referem-se aos corpos de prova rompidos aos 7 e 28 dias de cura, respectivamente. Em alguns casos, não foi possível representar as curvas de carregamento até a força máxima, em função de ruídos decorrentes da acomodação do corpo de prova aos apoios e ao cutelo durante a aplicação da carga.

Figura 37 - Curvas de carregamento das réplicas analisadas para o CP-III-REF-7D.

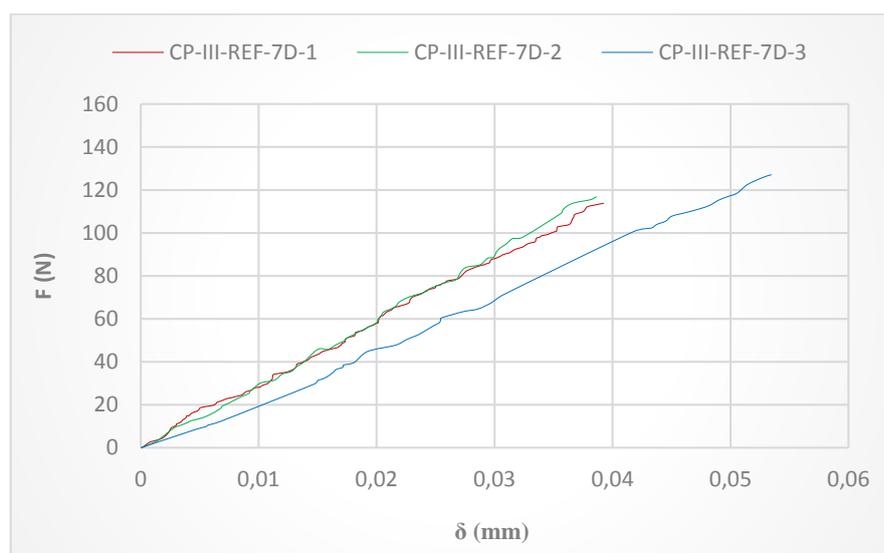


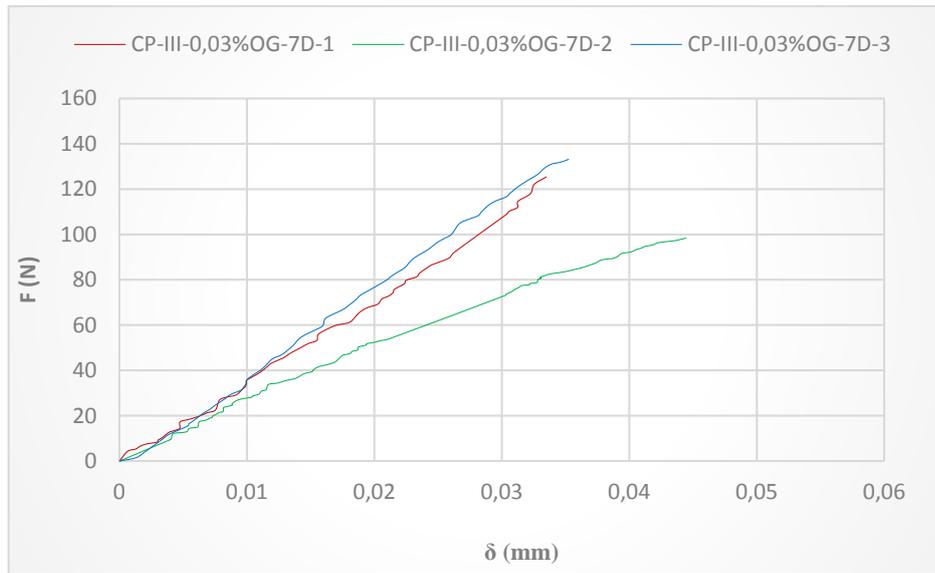
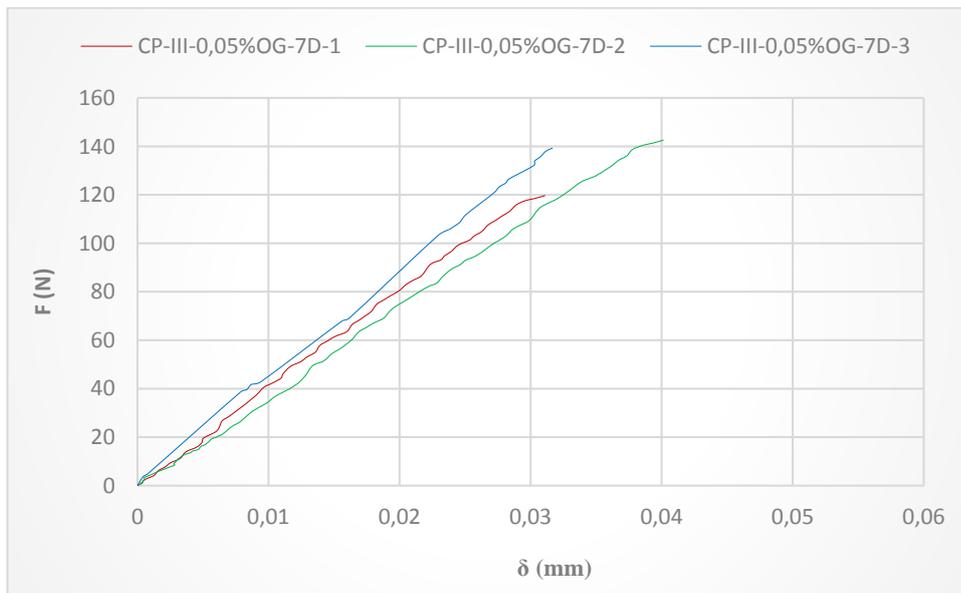
Figura 38 - Curvas de carregamento das réplicas analisadas para o CP-III-0,03%OG-7D.**Figura 39** - Curvas de carregamento das réplicas analisadas para o CP-III-0,05%OG-7D.

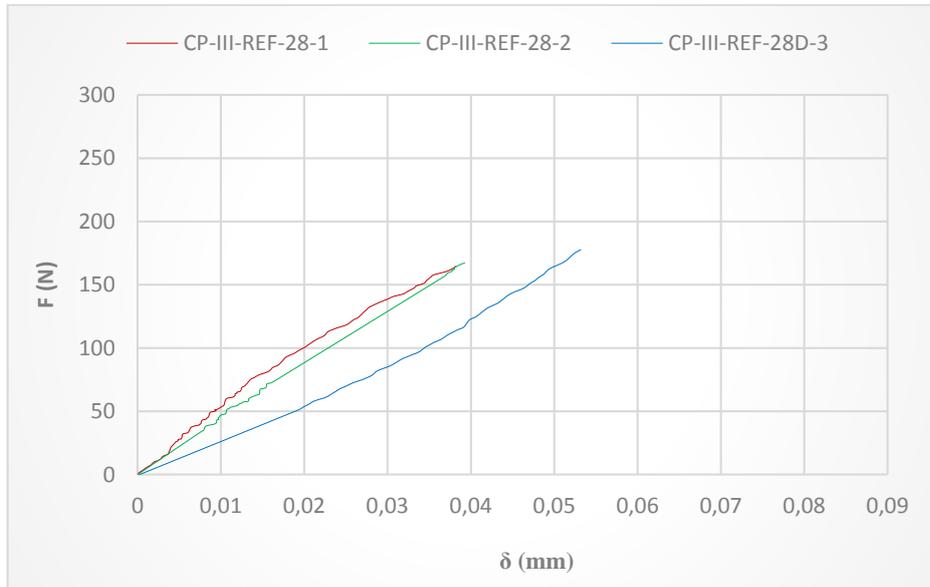
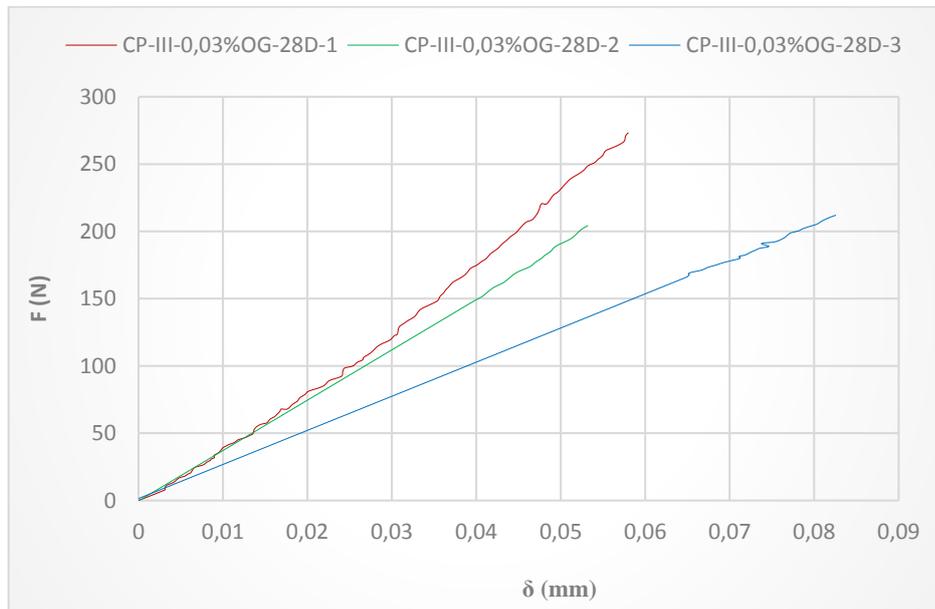
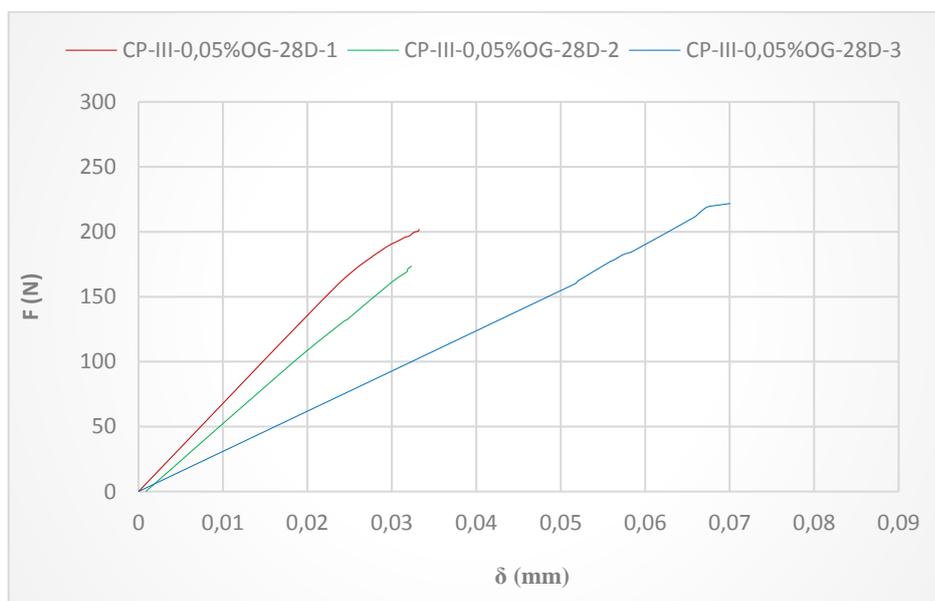
Figura 40 - Curvas de carregamento das réplicas analisadas para o CP-III-REF-28D.**Figura 41** - Curvas de carregamento das réplicas analisadas para o CP-III-0,03%OG-28D.

Figura 42 - Curvas de carregamento das réplicas analisadas para o CP-III-0,05%OG-28D.



Os dados referentes à carga e deslocamento vertical no i -ésimo estágio de deformação (P_i e δ_i), carga máxima do ensaio ($P_{máx}$), altura média da seção fraturada ($W-a_0$), área abaixo das curvas de carregamento e área da seção fraturada (A_L) dos corpos de prova são apresentados no Apêndice E.

Nos tópicos seguintes são apresentadas as propriedades mecânicas e parâmetros de fratura calculados para os teores analisados.

4.3.2. Módulo de elasticidade – E (GPa)

Por meio do MS-Excel, foram extraídos pares de carga e deslocamento vertical no i -ésimo estágio de deformação (P_i e δ_i), para um limite de até 30% da carga máxima do ensaio, sendo que estes valores foram utilizados na equação 8 para o cálculo do módulo de elasticidade (E). Como a carga P_i é distante da carga máxima aplicada no ensaio, considerou-se a inércia da seção inteira no cálculo.

A Tabela 19 apresenta o módulo de elasticidade médio obtido para estas três amostras, bem como parâmetros estatísticos relacionados. Os resultados obtidos para o módulo de elasticidade de cada corpo de prova são apresentados no Apêndice F. Realizou-se um tratamento estatístico buscando-se eliminar os pontos com maior desvio padrão em relação à média amostral (*outliers*), sendo que estes pontos também são identificados no Apêndice F.

Tabela 19 - Módulo de elasticidade dos teores analisados aos 7 e 28 dias.

Parâmetro	CP-III-REF		CP-III-0,03%OG		CP-III-0,05%OG	
	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS
E médio (GPa)	4,61	7,89	5,71	6,14	6,90	9,42
Desvio padrão (GPa)	0,28	0,73	0,06	0,11	0,49	0,71
Coef. de variação (%)	6,14	9,24	1,12	1,73	7,08	7,59
Variação em relação à REF (%)	N.A ¹	N.A ¹	23,75	-22,19	49,57	19,40

¹ N.A: não se aplica.

Aos 7 dias de cura, o CP-III apresentou um ganho de 23,75% em seu módulo de elasticidade com a adição de 0,03%OG, e um ganho de 49,57% nesta propriedade com a adição de 0,05%OG. Aos 28 dias de cura, o CP-III apresentou uma redução de 22,19% em seu módulo de elasticidade com a adição de 0,03%OG, e um ganho de 19,40% nesta propriedade com a adição de 0,05%OG.

Como se pode ver, os melhores resultados foram obtidos com a adição de 0,05%OG, tanto aos 7 quanto aos 28 dias. Houve um aumento na rigidez da pasta de cimento, tanto aos 7 quanto aos 28 dias, com a adição de 0,05%OG.

Observa-se que os aumentos obtidos no módulo de elasticidade com a adição de OG aos 7 dias são maiores que os aumentos obtidos nesta propriedade aos 28 dias. Isto está relacionado à aceleração da cinética da reação de hidratação do cimento pela adição deste nanomaterial, especialmente nas primeiras horas do início da mistura, conforme identificado no ensaio de calorimetria. Com uma maior concentração de silicato de cálcio hidratado no interior da matriz cimentícia, as propriedades mecânicas e parâmetros de fratura da pasta são melhoradas, principalmente nas primeiras idades de cura.

Verifica-se que o coeficiente de variação se manteve abaixo de 10%, o que indica que os resultados apresentam precisão e confiabilidade.

4.3.3. Resistência à tração na flexão – $\sigma_{t,f}$ (MPa)

Para o cálculo da resistência à tração na flexão ($\sigma_{t,f}$), foi utilizada a carga máxima do ensaio ($P_{máx}$), conforme previsto na equação 7. Considerou-se a inércia da seção fraturada no cálculo.

A Tabela 20 apresenta a resistência à tração na flexão média obtida para as três amostras, bem como parâmetros estatísticos relacionados. Os resultados obtidos para a resistência à tração na flexão de cada corpo de prova são apresentados no Apêndice F. Realizou-se um tratamento estatístico buscando-se eliminar os pontos com maior desvio padrão em relação à média amostral (*outliers*), sendo que estes pontos também são identificados no Apêndice F.

Tabela 20 - Resistência à tração na flexão dos teores analisados aos 7 e 28 dias.

Parâmetro	CP-III-REF		CP-III-0,03%OG		CP-III-0,05%OG	
	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS
$\sigma_{t,f}$ médio (MPa)	3,51	4,70	4,26	5,35	4,59	5,49
Desvio padrão (MPa)	0,06	0,06	0,01	0,33	0,01	0,03
Coef. de variação (%)	1,61	1,36	0,17	6,22	0,15	0,46
Varição em relação à REF (%)	N.A ¹	N.A ¹	21,23	13,84	30,63	16,86

¹ N.A: não se aplica.

Aos 7 dias de cura, o CP-III apresentou um ganho de 21,23% em sua resistência à tração na flexão com a adição de 0,03%OG, e um ganho de 30,63% nesta propriedade com a adição de 0,05%OG. Aos 28 dias de cura, o CP-III apresentou um aumento de 13,84% em sua resistência à tração com a adição de 0,03%OG, e um aumento de 16,86% nesta propriedade com a adição de 0,05%OG.

Como se pode ver, os melhores resultados foram obtidos com a adição de 0,05% OG, tanto aos 7 quanto aos 28 dias.

Observa-se que os aumentos obtidos na resistência à tração na flexão com a adição de OG aos 7 dias são maiores que os aumentos obtidos nesta propriedade aos 28 dias. Isto está relacionado à aceleração da cinética da reação de hidratação do cimento pela adição deste nanomaterial, especialmente nas primeiras horas do início da mistura, conforme identificado no ensaio de calorimetria. Com uma maior concentração de silicato de cálcio hidratado no interior da matriz cimentícia, as propriedades mecânicas e parâmetros de fratura da pasta são melhoradas, principalmente nas primeiras idades de cura.

Verifica-se que o coeficiente de variação se manteve abaixo de 10%, o que indica que os resultados apresentam precisão e confiabilidade.

4.3.4 Tenacidade à fratura – K_{IC} (MPa $\sqrt{\text{mm}}$)

Para o cálculo da tenacidade à fratura (K_{IC}), foi utilizada a carga máxima do ensaio ($P_{\text{máx}}$), conforme previsto na equação 9. Considerou-se a inércia da seção fraturada no cálculo.

A Tabela 21 apresenta a tenacidade à fratura média obtida para as três amostras analisadas, bem como parâmetros estatísticos relacionados. Os resultados obtidos para a tenacidade à fratura de cada corpo de prova são apresentados no Apêndice F. Realizou-se um tratamento estatístico buscando-se eliminar os pontos com maior desvio padrão em relação à média amostral (*outliers*), sendo que estes pontos também são identificados no Apêndice F.

Tabela 21 – Tenacidade à fratura dos teores analisados aos 7 e 28 dias.

Parâmetro	CP-III-REF		CP-III-0,03%OG		CP-III-0,05%OG	
	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS
K_{IC} médio (MPa $\sqrt{\text{mm}}$)	18,47	23,66	23,41	26,36	25,11	30,14
Desvio padrão (MPa $\sqrt{\text{mm}}$)	0,59	2,08	2,43	6,56	0,57	0,25
Coef. de variação (%)	3,22	8,80	10,36	24,89	2,28	0,82
Variação em relação à REF (%)	N.A ¹	N.A ¹	26,76	11,41	35,92	27,37

¹ N.A: não se aplica.

Aos 7 dias de cura, o CP-III apresentou um aumento de 26,76% em sua tenacidade à fratura com a adição de 0,03%OG, e um aumento de 35,92% nesta propriedade com a adição de 0,05%OG. Aos 28 dias de cura, o CP-III apresentou um aumento de 11,41% em sua tenacidade à fratura com a adição de 0,03%OG, e um aumento de 27,37% nesta propriedade com a adição de 0,05%OG.

Como se pode ver, os melhores resultados foram obtidos com a adição de 0,05%OG, tanto aos 7 quanto aos 28 dias.

Observa-se que os aumentos obtidos na tenacidade à fratura com a adição de OG aos 7 dias são maiores que os aumentos obtidos nesta propriedade aos 28 dias. Isto está relacionado à aceleração da cinética da reação de hidratação do cimento pela adição deste nanomaterial, especialmente nas primeiras horas do início da mistura, conforme identificado no ensaio de calorimetria. Com uma maior concentração de silicato de cálcio hidratado no interior da matriz cimentícia, as propriedades mecânicas e parâmetros de fratura da pasta são melhoradas, principalmente nas primeiras idades de cura.

Verifica-se que, com exceção do CP-III-0,03% OG aos 28 dias, o coeficiente de variação se manteve próximo ou abaixo de 10%.

Verifica-se que os resultados de resistência à tração na flexão e tenacidade à fratura apresentam a mesma tendência de crescimento, o que já era previsto em função da tenacidade à fratura ser uma grandeza múltipla da resistência à tração na flexão, conforme identificado nas equações 7 e 9.

4.3.5. Energia de fratura – G_f (J/mm²)

Para o cálculo da energia de fratura, utilizou-se, para cada corpo de prova, as curvas de carga *versus* deslocamento vertical (figuras 46 a 51) desde o início do carregamento até o instante em que foi registrada fotograficamente a sua ruptura.

Na sequência, realizou-se o cálculo da área abaixo de cada curva, que nada mais é do que o trabalho realizado pela carga externa para atingir a ruptura do corpo de prova. Também foi efetuado o cálculo da área da seção fraturada (A_L) dos corpos de prova, conforme a equação 11. Os dados encontrados podem ser visualizados no Apêndice E.

Por último, realizou-se a razão da área abaixo de cada curva pela respectiva área da seção transversal, conforme a equação 10, para obter a energia de fratura (G_f).

Vale destacar que, durante o ensaio de flexão em três pontos, ocorre a dissipação de energia nas regiões dos apoios e no ponto de transmissão de carga, decorrente do processo de danificação do corpo de prova. Desta maneira, o trabalho realizado pela força externa durante o carregamento não é integralmente convertido em energia de fratura, sendo uma parte desta energia consumida na forma de calor. Logo, os resultados obtidos para a energia de fratura são valores aproximados.

A Tabela 22 apresenta a energia de fratura média obtida para as três amostras analisadas, bem como parâmetros estatísticos relacionados. Os resultados obtidos para a energia de fratura

de cada corpo de prova são apresentados no Apêndice F. Realizou-se um tratamento estatístico buscando-se eliminar os pontos com maior desvio padrão em relação à média amostral (*outliers*), sendo que estes pontos também são identificados no Apêndice F.

Tabela 22 – Energia de fratura aos 7 e 28 dias.

Parâmetro	CP-III-REF		CP-III-0,03%OG		CP-III-0,05%OG	
	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS
G _f (J/mm ²)	14,25	44,81	18,18	38,63	14,73	54,47
Desvio padrão (µm)	0,83	0,59	1,49	6,68	2,58	7,91
Coef. de variação (%)	5,86	1,33	8,21	17,30	17,50	14,53
Variação em relação à REF (%)	N.A ¹	N.A ¹	27,54	-13,80	3,37	21,55

¹ N.A: não se aplica.

Aos 7 dias de cura, O CP-III apresentou um aumento de 27,54% em sua energia de fratura com a adição de 0,03%OG, e um aumento de 3,37% nesta propriedade com a adição de 0,05%OG. Aos 28 dias de cura, O CP-III apresentou uma redução de 13,80% em sua energia de fratura com a adição de 0,03%OG, e um aumento de 21,55% nesta propriedade com a adição de 0,05%OG.

Como se pode ver, o CP-III apresentou um ganho efetivo em sua energia de fratura aos 28 dias apenas com a adição de 0,05%OG.

4.3.6. Síntese dos resultados mecânicos

A técnica do *Digital Image Correlation* aplicada ao ensaio de flexão em três pontos fornece resultados de deslocamento vertical mais precisos que o método de ensaio convencional. Isto se deve ao fato de que, no ensaio de flexão convencional, a máquina de ensaio gera os resultados a partir do deslocamento vertical do travessão, sendo este consideravelmente maior que o deslocamento vertical real do corpo de prova. Já o método DIC gera resultados a partir do deslocamento vertical real do corpo de prova, a partir do deslocamento de pontos situados no interior da superfície de análise, desde que o padrão estocástico de pintura tenha sido realizado

com precisão, de modo que o *software GOM Correlate* consiga diferenciar os pontos do interior da superfície de análise da região em seu entorno.

No ensaio de flexão convencional, costuma-se utilizar um extensômetro do tipo *clip gauge* fixado na face frontal do corpo de prova, o qual permite uma leitura mais precisa do deslocamento vertical, descartando-se, então, o resultado de deslocamento vertical gerado pela máquina de ensaio. Ainda sim, o método DIC é o mais indicado, devido ao fato de que neste método são realizadas as leituras da deformação e dos deslocamentos de qualquer ponto situado no interior da superfície de análise e em qualquer momento ao longo do ensaio, sendo, portanto, capaz de gerar um relatório de resultados muito mais completo e preciso, além de ser uma técnica não destrutiva, já que os deflectômetros utilizados para medição dos deslocamentos são virtualmente alocados.

Os aumentos de 49,57% e 19,40% obtidos no módulo de elasticidade aos 7 e 28 dias, respectivamente, com a adição de 0,05%OG, são extremamente positivos. A elevação do módulo de elasticidade do concreto torna possível a redução do seu tempo de desfôrma.

Os aumentos de 30,63% e 16,86% obtidos na resistência à tração na flexão aos 7 e 28 dias, respectivamente, com a adição de 0,05%OG, são extremamente positivos. Estes resultados indicam que, futuramente, o OG pode ser utilizado como adição em materiais cimentícios, buscando-se reduzir a quantidade de barras/fibras de aço na elaboração de estruturas de concreto.

Os aumentos de 35,92% e 27,37% obtidos na tenacidade à fratura aos 7 e 28 dias, respectivamente, com a adição de 0,05%OG, indicam que a capacidade de deformação dos corpos de prova, sem a ocorrência de ruptura, é ampliada para este teor de adição do OG.

O aumento de 21,55% na energia de fratura aos 28 dias com a adição de 0,05%OG também é bastante positivo, pois indica que o material cimentício com adição deste teor de OG deve ser submetido a uma maior energia no carregamento para que ocorra a sua ruptura para esta idade de cura.

No comparativo com os artigos em destaque obtidos na revisão bibliográfica, que também utilizaram como meio de dispersão pastas de cimento e empregaram teores de adição iguais a 0,03%OG e 0,05%OG em suas análises, observa-se que os aumentos obtidos no módulo de elasticidade são superiores aos aumentos obtidos por PAN *et al.* (2015), único a realizar a análise desta propriedade mecânica em pastas de cimento. Os aumentos na resistência à tração na flexão são superiores aos aumentos obtidos por LIU *et al.* (2019), e inferiores aos aumentos

obtidos por LV *et al.* (2014), PAN *et al.* (2015), WANG Q. *et al.* (2015), LV *et al.* (2016) e WANG M. *et al.* (2016). Em relação à tenacidade à fratura, os aumentos obtidos neste trabalho são superiores aos aumentos obtidos por LIU *et al.* (2019). O aumento obtido na energia de fratura com 0,05%OG foi inferior ao resultado obtido por LIU *et al.* (2019), único a realizar a análise dos parâmetros de fratura em pastas de cimento.

Em algumas situações, os resultados obtidos para as propriedades mecânicas e parâmetros de fratura apresentaram um coeficiente de variação elevado. Isto poderia ter sido evitado caso fosse utilizado nas equações, em substituição ao deslocamento vertical, a variável de deslocamento vertical relativo, ou seja, a razão entre o deslocamento vertical dos pontos selecionados no interior da superfície de análise e o deslocamento vertical real dos corpos de prova. Desta maneira, haverá uma menor interferência da geometria do entalhe sobre os resultados, podendo-se inclusive efetuar a comparação entre as curvas de carga *versus* deslocamento vertical com maior precisão.

5. CONCLUSÃO

5.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1.1. Ensaio de reologia

Neste trabalho de pesquisa foram investigadas as alterações no comportamento reológico de pastas de cimento devido à adição de OG. Foram utilizados para isso dois métodos de análise, o *mini-slump* e a reometria rotacional de fluxo.

Mesmo para teores tão baixos de adição do OG (0,03% e 0,05%), ficou evidente a alteração no comportamento reológico dos materiais cimentícios. No ensaio de *mini-slump*, foram obtidas reduções no raio de espalhamento de 20,88% (0,03%OG) e de 42,94% (0,05%OG). Já no ensaio de reometria rotacional de fluxo, foram obtidos aumentos na viscosidade plástica de 60,78% (0,03%OG) e 125,49% (0,05%OG), e no limite de escoamento de 49,77% (0,03%OG) e 82,24% (0,05%OG). Ainda que as alterações no comportamento reológico das pastas tenham sido maiores para o teor de adição de 0,05%OG, foi possível a moldagem de corpos de prova sem a utilização de aditivos plastificantes.

Os aumentos consideráveis na viscosidade plástica e no limite de escoamento das pastas de cimento verificados neste trabalho se devem a três fatores principais: i) os nanomateriais possuem a tendência de reaglomerar, devido às interações de van der Waals existentes entre as moléculas, sendo que, quando ocorre com maior intensidade, resulta na menor fluidez dos materiais cimentícios; ii) o óxido de grafeno é um nanomaterial em escala bidimensional com elevada superfície específica. Ao ser adicionado às pastas de cimento, causa uma elevação na demanda de água necessária para molhar a sua superfície, reduzindo assim o conteúdo de água disponível para a lubrificação; iii) ao se contabilizar a água da solução de OG no traço das pastas de cimento, o volume da água de mistura deve ser reduzido, de forma a manter fixa a relação água/cimento. Com isso, há uma redução evidente no conteúdo de água disponível para envolver os grãos de cimento, tornando a pasta mais viscosa.

Os resultados encontrados atenderam aos objetivos propostos nesta pesquisa. Tanto a técnica de *mini-slump* quanto a reometria rotacional de fluxo se mostraram eficientes na determinação da influência da adição da solução de OG sobre o comportamento reológico das pastas de cimento. Ambas as técnicas apontaram para o aumento da viscosidade plástica e redução da fluidez da pasta à medida que uma maior quantidade de OG é incorporada à mistura. A diferença principal entre as técnicas está na forma dos resultados obtidos. A reometria

rotacional de fluxo é um método mais sofisticado e produz um relatório de resultados mais completo e preciso, gerando a curva de fluxo das amostras para várias condições de cisalhamento (ensaio multiponto). Já a técnica de mini-slump é um método de ensaio mais prático e com menor grau de precisão, porém possui como vantagem permitir a visualização dos efeitos das adições sobre a fluidez e a consistência das pastas de cimento, ainda que para um único par de valores de tensão e taxa de cisalhamento aplicados (ensaio monoponto). As técnicas de reologia empregadas são, portanto, complementares, e buscam explicar as alterações no comportamento dos materiais no estado fluido devido às adições.

5.1.2. Ensaio de calorimetria

Neste trabalho a avaliação do perfil térmico e do calor de hidratação das pastas de cimento foi realizada com sucesso.

No ensaio de calorimetria, foram observados aumentos no pico de temperatura registrado para as pastas de cimento devido à adição de OG, bem como redução do tempo para a sua ocorrência, o que indica que o OG altera a cinética da reação de hidratação do cimento, tanto pelo efeito acelerador de pega decorrente do pH ácido da solução de OG, como pelo efeito de adsorção de moléculas de água e componentes do cimento pelos grupos funcionais de oxigênio, o que aumenta a taxa de ocorrência da reação.

O calor acumulado das pastas de cimento com adição de OG foi maior nas primeiras 24 horas de hidratação em relação à pasta de cimento de referência. No entanto, o calor acumulado médio ao final das 72 horas de hidratação é estatisticamente igual para os teores analisados, conforme identificado por meio do teste de *t-student*, para um nível de significância de 95%. Este aumento inicial no calor acumulado é devido justamente à intensificação da cinética da reação de hidratação pela adição do OG.

Observa-se que os perfis térmicos das pastas preparadas com 0,03%OG e 0,05%OG são praticamente idênticos. Isto indica que é necessária a adição de uma pequena quantidade de OG para intensificar a cinética da reação de hidratação do cimento, sendo que adições maiores que 0,03% por massa de cimento não produzem efeitos adicionais significativos.

Estes resultados são condizentes com aqueles encontrados na literatura que aborda o mesmo assunto. Entretanto, faz-se necessário o uso de técnicas de observação da microestrutura dos compósitos cimentícios com adição de OG em experimentos futuros, a fim de verificar a

influência da adição deste nanomaterial no mecanismo de nucleação, crescimento e separação de fases dos produtos de hidratação do cimento.

5.1.3. Ensaio de flexão em três pontos

O ensaio de flexão em três pontos com auxílio do método DIC para obtenção dos estágios de deslocamentos verticais da linha de carga foi realizado com sucesso. Dentre os teores de adição de OG analisados, o teor de adição de 0,05%OG permitiu a obtenção dos melhores resultados aos 28 dias de cura. Foram obtidos aumentos de 19,40%, 16,86%, 27,37% e 21,55% no módulo de elasticidade, resistência à tração na flexão, tenacidade à fratura e energia de fratura, respectivamente.

Observa-se que os aumentos obtidos em três das quatro propriedades mecânicas analisadas (módulo de elasticidade, resistência à tração na flexão e tenacidade à fratura), devido à adição de OG, são maiores aos 7 dias do que aos 28 dias. Isto está relacionado à aceleração da cinética da reação de hidratação do cimento pela adição deste nanomaterial, especialmente nas primeiras horas do início da mistura, conforme identificado no ensaio de calorimetria. Com uma maior concentração de silicato de cálcio hidratado no interior da matriz cimentícia, as propriedades mecânicas e parâmetros de fratura da pasta são melhoradas, principalmente nas primeiras idades de cura.

Diante dos resultados encontrados, pode-se inferir que o OG tem potencial para ser aplicado na construção civil, visando a melhoria das propriedades mecânicas e parâmetros de fratura de pastas de cimento.

5.2. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Avaliar as propriedades mecânicas na fratura de pastas de cimento utilizando outros teores de OG, relação a/c e aditivos;
- Realizar estudos das propriedades mecânicas de outros materiais cimentícios com adição de OG, como argamassas, graute e concreto;
- Analisar a influência da adição da solução de OG produzida pelo CTNano sobre a resistência à compressão de compósitos cimentícios;
- Investigar a microestrutura de pastas de cimento com adição de OG, com o objetivo de avaliar a influência do OG na cinética da formação dos produtos de hidratação do cimento;

- Avaliar a influência da geometria dos corpos de prova nas propriedades mecânicas e parâmetros de fratura calculados neste trabalho;
- Avaliar as propriedades mecânicas e parâmetros de fratura calculados neste trabalho para outras idades de cura dos corpos de prova;
- Realizar a usinagem de fôrmas com lâminas pré-fabricadas de aço no centro do vão, para possibilitar a moldagem de corpos de prova já com o entalhe. Desta maneira, não haverá a necessidade de executar o cisalhamento após a etapa de cura e haverá menor interferência sobre a integridade dos corpos de prova.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **O que é CP de baixo calor de hidratação?** Disponível em: <<https://www.abcp.org.br/cms/perguntas-frequentes/o-que-e-cp-de-baixo-calor-de-hidratacao/>>. Acesso em: 14 out. 2020.

ABNT. **NBR 5738:2003** – Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR 6118:2014** – Projeto de Estruturas de Concreto – Procedimento. Rio de Janeiro, 2014.

_____. **NBR 12142:2010** – Concreto — Determinação da resistência à tração na flexão de corpos de prova prismáticos. Rio de Janeiro, 2010.

_____. **NBR 16697:2018** – Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1679**: Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

ALVES e SILVA, Rodrigo *et al.* Enhanced properties of cement mortars with multilayer graphene nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 149, p. 378–385, set. 2017.

AZEVEDO, Rogério Cabral De; ENSSLIN, Leonardo; JUNGLES, Antônio Edésio. A Review of Risk Management in Construction: Opportunities for Improvement. **Modern Economy**, v. 05, n. 04, p. 367–383, 2014.

BANFILL, P. F. G. Rheology of fresh cement and concrete. **The British Society of Rheology**, v. 1, n. 1, p. 61–130, 2006.

BARNES, H.A. HUTTON, J.F. WALTERS, K. An Introduction to Rheology, **Elsevier Science**. B.V, Netherlands, 1989.

BETIOLI, A. M.; JOHN, V. M.; JEAN, P.; GLEIZE, P.; PILEGGI, R. G. Caracterização reológica de pasta cimentícia: associação de técnicas complementares. **Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído**, v. 9, n. 4, p. 37–48, 2009.

BOUVET, A.; GHORBEL, E.; BENNACER, R. The mini-conical *slump* flow test: Analysis and numerical study. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 10, p. 1517–1523, 2010.

CALLISTER, Jr., W. D. Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução. 7ª ed. p.705. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CHAVES, Leonardo Corrêa *et al.* Sistemas de apoio à decisão: mapeamento e análise de conteúdo. **Revista Eletrônica de Ciência Administrativa**, v. 12, n. 1, p. 6–22, 2012.

CHUAH, Samuel *et al.* Nano reinforced Cement and Concrete Composites and new perspective from graphene oxide. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 113–124, dez. 2014.

DANOGLIDIS, P. A.; KONSTA-GDOUTOS, M. S.; GDOUTOS, E. E.; SHAH, S. P. Strength, energy absorption capability and self-sensing properties of multifunctional carbon nanotube reinforced mortars. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 265–274, 2016.

DE LARRARD, F. SEDRAN, T. Mixture-proportioning of high-performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v.32, n. 11, p.1699-1704, 2002.

FERRARIS, Chiara F. Measurement of the rheological properties of high performance concrete: State of the art report. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 104, n. 5, p. 461, 2012.

FERREIRA, L. E. T. **Elementos da mecânica da fratura aplicada à engenharia estrutural: aspectos analíticos, computacionais e experimentais**. 2ª ed. Lavras (MG), p. 287. Editora UFLA, 2019.

GAO, J.; FOURIE, A. Spread is better: An investigation of the mini-slump test. **Minerals Engineering**, v. 71, p. 120–132, 2015.

GONG, Kai; PAN, Zhu; *et al.* Reinforcing effects of graphene oxide on portland cement paste. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 2, 2015.

HU, C.; DE LARRARD, H. F. The rheology of fresh high performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v.26, n. 2 p. 283-294, 1996.

HORSZCZARUK, Elzbieta *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.

HOU, Dongshuai *et al.* Reactive molecular dynamics and experimental study of graphene-cement composites: Structure, dynamics and reinforcement mechanisms. **Carbon**, v. 115, p. 188–208, 2017.

JIANG, S.; SHAN, B.; OUYANG, J.; ZHANG, W.; YU, X.; LI, P.; HAN, B. Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers. **Construction and Building Materials**, v. 158, p. 786–800, 2018.

KANTRO, D. L. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste - A Miniature Slump Test. **Cement, Concrete, and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95–102, 1980.

LACERDA, Rogério Tadeu de Oliveira; ENSSLIN, Leonardo; ENSSLIN, Sandra Rolim. Uma análise bibliométrica da literatura sobre estratégia e avaliação de desempenho. **Gestão & Produção**, v. 19, n. 1, p. 59–78, 2012.

LI, X.; LU, Z.; CHUAH, S.; LI, W.; LIU, Y.; DUAN, W.H. Effects of graphene oxide aggregates on hydration degree, sorptivity, and tensile splitting strength of cement paste. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 100, p. 1-8, 2017.

LIMA, F. M. **Avaliação do Comportamento Reológico de Pastas de Cimento para Poços de Petróleo com adição de Plastificantes**. 2007. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 140. 2007.

LIN, Changqing; WEI, Wei; HU, Yun Hang. Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 89, p. 128–133, 2016.

LIN, Youli; DU, Hongjian. Graphene reinforced cement composites: A review. **Construction and Building Materials**, v. 265, p. 120312, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120312>>. Acesso em 16 out. 2020.

LIU, H.; YU, Y.; LIU, H.; JIN, J.; LIU, S. **Hybrid effects of nano-silica and graphene oxide on mechanical properties and hydration products of oil well cement**. 2018.

LIU, Jintao *et al.* Fracture toughness improvement of multi-wall carbon nanotubes/graphene sheets reinforced cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 200, p. 530–538, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.141>>. Acesso em 16 out. 2020.

LONG, W.J.; WEI, J.J; XING, F.; KHAYAT, K.H. Enhanced dynamic mechanical properties of cement paste modified with graphene oxide nanosheets and its reinforcing mechanism. **Cement and Concrete Composites**, v.93, p. 127-139. 2018.

LU, Cong *et al.* Effect of graphene oxide on the mechanical behavior of strain hardening cementitious composites. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 457–464, 2016.

LU, Z.; LI, X.; HANIF, A.; CHEN, B.; PARTHASARATHY, P.; YU, J.; LI, Z. Early-age interaction mechanism between the graphene oxide and cement hydrates. **Construction and Building Materials**, v. 152, p. 232-239, 2017.

LV, Shenghua *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.; LIU, J.; SUN, T.; MA, Y.; ZHOU Q. Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process. **Construction and Building Materials**, v. 64, p. 231-239, 2014.

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

MACIEIRA, L. **Descoberto há oito anos na Inglaterra, grafeno já mobiliza duas dezenas de pesquisadores na UFMG.** Disponível em: <<http://www.ufmg.br/online/arquivos/028077.shtml>>. Acesso em 16 out. 2020.

MAKAR, J. M.; CHAN, G. W. Growth of cement hydration products on single-walled carbon nanotubes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 6, p. 1303–1310, 2009.

MEBROUKI, A.; BELAS, N.; BENDANI, K.; BOUHAMOU, N. A self-compacting cement paste formulation using mixture design. **Journal of Applied Sciences**, v.9, n. 23, p. 4127–4136, 2009.

MEHTA, P. K; MONTEIRO, P. J. M.. Concreto: microestrutura, propriedades e materiais. **Ibracon**. São Paulo, 3ª ed. , p. 674, 2008.

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

MOKHTAR, M.M; ABO-EL-ENEIN, S.A.; HASSAAN, M.Y. Mechanical performance, pore structure and micro-structural characteristics of graphene oxide nano platelets reinforced cement. **Construction and Building Materials**, v. 138, p.333-339, 2017.

OPTICAL MEASUREMENT SOLUTIONS. **Principle of Digital Image Correlation**. Disponível em: <<http://www.isi-sys.com/principle-of-digital-image-correlation/>>. Acesso em 16 out. 2020.

PAN, Zhu; HE, Li; QIU, Ling; HABIBNEJAD, Asghar; *et al.* . Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide – cement composite. **Cement and Concrete Composites**. v. 58, p. 140–147, 2015.

PARK, C. K.; NOH, M. H.; PARK, T. H. Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. **Cement and Concrete Research**. v. 35, n. 5. p. 842-849. 2005.

PASHIAS, N.; BOGER, D. V.; SUMMERS, J.; GLENISTER, D. J. A fifty cent rheometer for yield stress measurement. **Journal of Rheology**, v. 40, n. 6, p. 1179–1189, 1996.

PAULA, J. N. **Comportamento reológico e mecânico de pastas de cimento fabricado com nanotubos de carbono crescidos em clínquer para poços de petróleo.** Tese de Doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. p. 131, 2014.

PETERS, W.H.; RANSON, W.F. Digital imaging techniques in experimental stress analysis, **Opt. Eng.** 21, 427-432 (1982).

PROCELAB. **Procedimentos e Métodos de Laboratório destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos.** Petrobras, 2005.

RAMACHANDRAN, V. S. **Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science, and Technology.** 2nd ed. New Jersey: Noyes Publications, 1995. 1153 p.

RAUCCI, J. S. *et al.* Effect of mixing method on the mini-slump spread of Portland cement pastes. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 11, n. 2, p. 410–431, 2018.

RESNICK, R., HALLIDAY, D., & WALKER, J. **Fundamentos de física, v.2–gravitação, ondas, termodinâmica.** 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

ROUSSEL, N.; STEFANI, C.; LEROY, R. From mini-cone test to Abrams cone test : measurement of cement-based materials yield stress using slump tests. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 817–822, 2005.

SANCHEZ, Florence; SOBOLEV, Konstantin. Nanotechnology in concrete – A review. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 11, p. 2060–2071, 2010.

SATO, V. Y.; AZOLIN, L. G.; TEIXEIRA, J. E. S. L.; VIEIRA, G. L.; TRISTÃO, F. A.; DIETRICH, Y. Aplicação dos Conceitos de Reologia no Estudo de Pastas Cimentícias. **Ibracon**, n. 1, p. 1–14, 2013.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos.** 2a ed. São Paulo: Artliber, 232 p, 2006.

SENFF, L.; HOTZAI, D.; REPETTEIII, W. . Comportamento reológico de pastas de cimento com adição de sílica ativa, nanossílica e dispersante policarboxílico. **Revista Metéria**, v. 15, n. 1, p. 12–20, 2010.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers.** 7 ed. 2010. 588 p.

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

SILVESTRE, J.; SILVESTRE, N.; DE BRITO, J. Review on concrete nanotechnology. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, v. 20, n. 4, p. 455–485, 2016.

SINGH, V. *et al.* Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, v. 56, n. 8, p. 1178-1271, 2011.

SOARES, Paloma de Assis. **Caracterização da reologia no estado fresco de pastas de cimento Portland fabricadas com nanotubos de carbono sintetizados diretamente sobre o clínquer.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p.198. 2019.

SOUZA, V.AZEVEDO, Rogério Cabral De; ENSSLIN, Leonardo; JUNGLES, Antônio Edésio. A Review of Risk Management in Construction: Opportunities for Improvement. **Modern Economy**, v. 05, n. 04, p. 367–383, 2014.

TANNER, R. I. **Engineering rheology**, Oxford University Press, New York, EUA, 1988.

- TANNER, R. I; WALTERS, K. Rheology: a Historical Perspective, **Elsevier Science**. B.V, Netherlands, 1998.
- TAN, Z.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. Reproducible mini-*slump* test procedure for measuring the yield stress of cementitious pastes. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 50, n. 6, p. 1–12, 2017.
- TATTERSALL, G. H.; BANFILL, P. F. G. **The rheology of fresh concrete**. Pitman, London, Inglaterra. 1983.
- TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2 Ed. Thomas Telford. 1997.
- TONG, Teng *et al.* Investigation of the effects of graphene and graphene oxide nanoplatelets on the micro- and macro-properties of cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 106, p. 102–114, 2016.
- VIEIRA SEGUNDO, J. E. D., VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54–57, ISSN 1809-8797, 2016.
- WAICZYK, Cleomir; ENSSLIN, Eduardo Rolim. Avaliação de produção científica de pesquisadores: mapeamento das publicações científicas. **Revista Contemporânea de Contabilidade**, v. 10, n. 20, p. 97–112, 2013.
- WALLEVIK, Olafur Haraldsson; WALLEVIK, Jon Elvar. Rheology as a tool in concrete science: The use of rheographs and workability boxes. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1279–1288, 2011.
- WANG, Min *et al.* Study on the three dimensional mechanism of graphene oxide nanosheets modified cement. **Construction and Building Materials**, v. 126, p. 730–739, 2016.
- WANG, Q. *et al.* Effect of fly ash on rheological properties of graphene oxide cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 138, p. 35–44, 2017.
- WANG, Q. *et al.* Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement. **New Carbon Materials**, v. 30, n. 4, p. 349–356, ago. 2015
- WANG, Q. *et al.* Rheological behavior of fresh cement pastes with a graphene oxide additive. Xinxing Tan Cailiao. **New Carbon Materials**, v. 31, n. 6, p. 574–584, 2016.
- W. BAOMIN, D. SHUANG., Effect and mechanism of graphene nanoplatelets on hydration reaction, mechanical properties and microstructure of cement composites, **Construction and Building Materials**. V. 228. 2019.
- YANG, Haibin *et al.* Composites: Part A A critical review on research progress of graphene/cement based composites. **Composites Part A**, v. 102, p. 273–296, 2017.
- YEPES, Victor. Life cycle greenhouse gas emissions of blended cement concrete including Carbonation and durability. **The International Journal of Life Cycle Assessment**. 2014.
- ZHAO, Li *et al.* Investigation of the effectiveness of PC@GO on the reinforcement for cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 470–478, 2016.
- ZHAO, Li *et al.* Mechanical behavior and toughening mechanism of polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide reinforced cement composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 113, p. 308–316, 2017.
- ZHENG, Qiao feng *et al.* Graphene-engineered cementitious composites: Small makes a big impact. **Nanomaterials and Nanotechnology**, v. 7, p. 1–18, 2017.

APÊNDICE

Apêndice A - Determinação da composição das pastas de cimento (Tabela 8).

$$V_{\text{pasta}} = (m/\rho)_{\text{cimento}} + (m/\rho)_{\text{água}}$$

Sendo $\rho_{\text{cimento}} \approx 3,00\text{g/cm}^3$ e $\rho_{\text{água}} = 1,00\text{g/cm}^3$, temos:

$$V_{\text{pasta}} = (m_{\text{cimento}}/3) + (m_{\text{água}}/1,0)$$

Como $a/c = 0,5$, temos: $m_{\text{água}} = 0,5 \cdot m_{\text{cimento}}$

$$V_{\text{pasta}} = m_{\text{cimento}}/3 + 0,5 \cdot m_{\text{cimento}}$$

$$V_{\text{pasta}} = (1/3 + 0,5) \cdot m_{\text{cimento}}$$

$$V_{\text{pasta}} = 0,833 \cdot m_{\text{cimento}}$$

Volume do mixer: 600mL

$$600 = 0,833 \cdot m_{\text{cimento}}$$

$$m_{\text{cimento}} = 720\text{g}$$

CP-III-REF:

$m_{\text{OG}} = 0 \text{ mg}$; $a/c = 0,5$

$$V_{\text{solução}} = 0\text{mL}$$

$$V_{\text{água}} = 0,5 \cdot 720 = 360\text{mL}$$

CP-III-OG-003 (0,03%OG):

$$m_{\text{OG}} = (0,03 \cdot 720)/100 \cdot 1000 = 216\text{mg}$$

$$V_{\text{solução}} = m / \rho = 216 / 5 = 43,20\text{mL}$$

$$V_{\text{água}} = 360 - 43,20 = 316,80\text{mL}$$

CP-III-OG-005 (0,05%OG):

$$m_{\text{OG}} = (0,05 \cdot 720)/100 \cdot 1000 = 360\text{mg}$$

$$V_{\text{solução}} = m / \rho = 360 / 5 = 72,00\text{mL}$$

$$V_{\text{água}} = 360 - 72,00 = 288,00\text{mL}$$

Apêndice B – Resultados dos ensaios de reologia

Raio de espalhamento medido no ensaio de mini-slump (mm)

Os raios médios de espalhamento (mm) medidos para os corpos de prova são apresentadas conforme a ordem de execução dos ensaios.

Amostras	CP-III-REF	CP-III-0,03% OG	CP-III-0,05% OG
CP1	46,00	33,25	25,13
CP2	44,50	34,38	26,13
CP3	44,25	39,00	25,63

Viscosidade plástica (Pa.s) medida no ensaio de reometria rotacional de fluxo.

A viscosidade plástica (Pa.s) medida para os corpos de prova é apresentada conforme a ordem de execução dos ensaios.

Amostras	CP-III-REF	CP-III-0,03% OG	CP-III-0,05% OG
CP1	0,17	0,30	0,45
CP2	0,16	0,26	0,35
CP3	0,18	0,26	0,35

Limite de escoamento (Pa) medido no ensaio de reometria rotacional de fluxo.

O limite de escoamento (Pa) medido para os corpos de prova é apresentada conforme a ordem de execução dos ensaios.

Amostras	CP-III-REF	CP-III-0,03% OG	CP-III-0,05% OG
CP1	15,94	24,43	28,48
CP2	14,61	23,15	24,81
CP3	16,31	22,60	32,11

Apêndice C – Resultados do ensaio de calorimetria**Variação de temperatura máxima (Δt máx) registrada para as pastas de cimento, em °C.**

Amostras	CP-III-REF	CP-III-0,03% OG	CP-III-0,05% OG
CP1	27,37	29,90	29,07
CP2	27,17	27,25	27,05
CP3	27,14	28,86	29,09

Tempo para registro da temperatura máxima (Δt máx) das pastas de cimento, em h.

Amostras	CP-III-REF	CP-III-0,03% OG	CP-III-0,05% OG
CP1	10,37	9,08	9,14
CP2	10,40	9,18	8,77
CP3	10,43	9,09	9,13

Calor acumulado gerados pelas pastas de cimento, em MJ.

Pasta de cimento	Amostra	Calor acumulado médio (MJ) (até 12h)	Calor acumulado médio (MJ) (até 24h)	Calor acumulado médio (MJ) (até 36h)	Calor acumulado médio (MJ) (até 48h)	Calor acumulado médio (MJ) (até 60h)	Calor acumulado médio (MJ) (até 72h)
CP-III-REF	CP1	11,21	26,85	35,33	39,94	42,70	44,54
	CP2	11,03	26,62	35,08	39,62	42,23	43,90
	CP3	11,03	26,70	35,48	40,45	43,32	45,19
CP-III-0,03% OG	CP1	13,08	28,33	26,45	40,99	43,63	45,36
	CP2	12,08	25,80	32,81	36,44	38,47	39,92
	CP3	12,69	27,44	35,38	39,85	42,48	44,12
CP-III-0,05% OG	CP1	12,85	27,66	35,49	39,86	42,53	44,33
	CP2	12,56	25,83	32,59	36,20	38,31	39,74
	CP3	12,89	27,91	35,94	40,45	43,15	44,98

Apêndice D – Análise estatística do calor de hidratação – aplicação do teste de t-student

A: calor acumulado ao final das 72 horas de hidratação para as três réplicas de CP-III-REF.

B: calor acumulado ao final das 72 horas de hidratação para as três réplicas de CP-III-0,03%OG.

C: calor acumulado ao final das 72 horas de hidratação para as três réplicas de CP-III-0,05%OG.

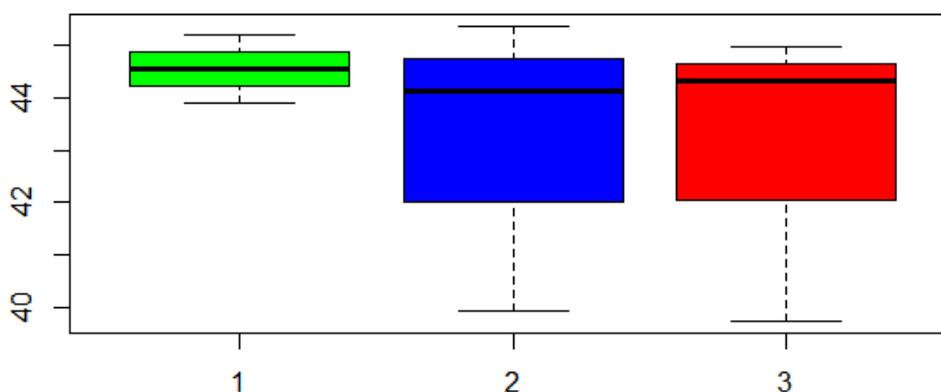
```
> A<-c(44.54, 43.9, 45.19)
```

```
> B<-c(45.36, 39.92, 44.12)
```

```
> C<-c(44.33, 39.74, 44.98)
```

1º Passo) Verificação da existência ou não de outliers

```
> boxplot(A,B,C, col=c("green","blue","red"))
```



```
length(A)
```

```
[1] 3
```

```
> n<-3
```

```
> mean(A)
```

```
[1] 44.54333
```

```
> m<-44.54333
```

```
> sd(A)
```

```
[1] 0.6450065
```

```
> s<-0.6450065
```

```
> error<-qnorm(0.975)*s/sqrt(n)
```

```
> left<-m-error
```

```
> right<-m+error
```

```
> left
```

```
[1] 43.81345
```

```
> right
```

```
[1] 45.27321
```

IC (μ , 95%): 43,81345 < μ < 45,27321

Não há outliers para o grupo A.

```
> length(B)
[1] 3
> n<-3
> mean (B)
[1] 43.13333
> m<-43.13333
> sd(B)
[1] 2.851058
> s<-2.851058
> error<-qnorm(0.975)*s/sqrt(n)
> left<-m-error
> right<-m+error
> left
[1] 39.90711
> right
[1] 46.35955
```

IC (μ , 95%): $39.90711 < \mu < 46.35955$

Não há outliers para o grupo B.

```
> length(C)
[1] 3
> n<-3
> mean(C)
[1] 43.01667
> m<-43.01667
> sd(C)
[1] 2.856227
> s<-2.856227
> error<-qnorm(0.975)*s/sqrt(n)
> left<-m-error
> right<-m+error
> left
[1] 39.7846
> right
[1] 46.24874
```

IC (μ , 95%): $39.90711 < \mu < 46.35955$

Não há outliers para o grupo C.

2º Passo) Teste de normalidade

H0 (hipótese nula) $p\text{-value} > 0,05$: Distribuição normal

H1 (hipótese alternativa) $p\text{-value} < 0,05$: Distribuição não é normal

```
> shapiro.test(A)
Shapiro-Wilk normality test
data: A
W = 0.99998, p-value = 0.9915
```

```
> shapiro.test(B)
Shapiro-Wilk normality test
data: B
W = 0.91018, p-value = 0.4187
```

```
> shapiro.test(C)
Shapiro-Wilk normality test
data: C
W = 0.84143, p-value = 0.2178
```

Como $p\text{-value} > 0,05$, então os grupos A, B e C seguem uma distribuição normal. Logo, pode-se aplicar o teste de t-student.

3º Passo) Aplicação do teste de *t-student*

H0 (hipótese nula), $p\text{-value} > 0,05$: Não existem diferenças no calor de hidratação

H1 (hipótese alternativa), $p\text{-value} < 0,05$: Existem diferenças no calor de hidratação

```
> var.test(A,B)

F test to compare two variances
data: A and B
F = 0.051182, num df = 2, denom df =
2, p-value = 0.09738
alternative hypothesis: true ratio of variances is not equal to 1
95 percent confidence interval:
 0.001312355 1.996091956
sample estimates:
ratio of variances
 0.05118185
```

Como $p\text{-value} > 0,05$, variância A = variância B

```
> t.test(A,B,var.equal=TRUE)
```

Two Sample t-test

data: A and B

t = 0.83548, df = 4, **p-value = 0.4504**

alternative hypothesis: true difference in means is not equal to 0

95 percent confidence interval:

-3.275689 6.095689

sample estimates:

mean of x mean of y

44.54333 43.13333

Como p-value>0,05, a hipótese nula é verdadeira. Não se pode afirmar que há diferenças no calor de hidratação ao final de 72 horas quando comparamos as amostras A e B.

```
> var.test(A,C)
```

F test to compare two variances

data: A and C

F = 0.050997, num df = 2, denom df =

2, **p-value = 0.09704**

alternative hypothesis: true ratio of variances is not equal to 1

95 percent confidence interval:

0.001307609 1.988873952

sample estimates:

ratio of variances

0.05099677

Como p-value>0,05, variância A = variância C

```
> t.test(A,C,var.equal=TRUE)
```

Two Sample t-test

data: A and C

t = 0.90305, df = 4, **p-value = 0.4176**

alternative hypothesis: true difference in means is not equal to 0

95 percent confidence interval:

-3.167104 6.220438

sample estimates:

mean of x mean of y

44.54333 43.01667

Como p-value>0,05, a hipótese nula é verdadeira. Não se pode afirmar que há diferenças no calor de hidratação ao final de 72 horas quando comparamos as amostras A e C.

```
> var.test(B,C)
```

```
F test to compare two variances
data: B and C
F = 0.99638, num df = 2, denom df =
2, p-value = 0.9982
alternative hypothesis: true ratio of variances is not equal to 1
95 percent confidence interval:
 0.02554831 38.85897336
sample estimates:
ratio of variances
 0.9963839
```

Como $p\text{-value} > 0,05$, variância B = variância C

```
> t.test(B,C,var.equal=TRUE)
```

```
Two Sample t-test
data: B and C
t = 0.050072, df = 4, p-value = 0.9625
alternative hypothesis: true difference in means is not equal to 0
95 percent confidence interval:
-6.352424 6.585757
sample estimates:
mean of x mean of y
43.13333 43.01667
```

Como $p\text{-value} > 0,05$, a hipótese nula é verdadeira. Não se pode afirmar que há diferenças no calor de hidratação ao final de 72 horas quando comparamos as amostras B e C.

Apêndice E – Resultados do ensaio de flexão em três pontos

Carga no i-ésimo estágio de deformação (P_i), coletada até um limite de 30% da carga máxima - (N)

As cargas coletadas no regime elástico das curvas de carregamento (P_i), utilizadas no cálculo do módulo de elasticidade, para os corpos de prova ensaiados, são apresentadas conforme a ordem de execução dos ensaios.

Amostras	CP-III-REF		CP-III-0,03% OG		CP-III-0,05% OG	
	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS
CP1	33,90	54,90	35,60	84,10	35,40	60,50
CP2	35,50	49,10	29,60	61,50	42,50	53,20
CP3	39,50	30,40	40,10	64,02	42,80	67,40

Deslocamento vertical no i-ésimo estágio de deformação (δ_i) - (mm)

Os deslocamentos verticais coletados no regime elástico (δ_i) das curvas de carregamento, utilizadas no cálculo do módulo de elasticidade, para os corpos de prova ensaiados, são apresentados conforme a ordem de execução dos ensaios e os valores estão arredondados para quatro casas decimais.

Amostras	CP-III-REF		CP-III-0,03% OG		CP-III-0,05% OG	
	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS
CP1	0,0112	0,0104	0,0100	0,0215	0,0086	0,0097
CP2	0,0128	0,0106	0,0110	0,0161	0,0123	0,0095
CP3	0,0169	0,0139	0,0111	0,0250	0,0094	0,0187

Carga máxima ($P_{m\acute{a}x}$) aplicada durante os ensaios - (N)

As cargas máximas aplicadas durante os ensaios, coletadas para o instante em que foi registrada fotograficamente a ruptura de cada corpo de prova, são apresentadas conforme a ordem de execução dos ensaios.

Amostras	CP-III-REF		CP-III-0,03% OG		CP-III-0,05% OG	
	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS
CP1	133,00	204,50	163,80	287,00	185,70	219,70
CP2	150,20	210,40	134,00	205,00	145,60	213,20
CP3	147,50	189,10	164,00	213,40	175,60	265,70

Altura média da seção fraturada – (mm)

A altura média da seção fraturada dos corpos de prova é apresentada conforme a ordem de execução dos ensaios e os valores estão arredondados para duas casas decimais.

Amostras	CP-III-REF		CP-III-0,03% OG		CP-III-0,05% OG	
	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS
CP1	17,65	18,35	16,64	20,10	17,09	16,95
CP2	17,65	18,04	15,06	19,75	16,79	16,72
CP3	17,30	16,95	17,33	16,60	16,60	18,72

Área abaixo das curvas de carregamento – (Nxmm ou $10^{-3}J$)

A área abaixo das curvas de carregamento (Nxmm ou $10^{-3}J$) é apresentada conforme a ordem de execução dos ensaios e os valores estão arredondados para duas casas decimais.

Amostras	CP-III-REF		CP-III-0,03% OG		CP-III-0,05% OG	
	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS
CP1	6,55	20,75	7,12	51,97*	5,47	25,45
CP2	5,14	14,16	5,59	16,74	5,76	14,48
CP3	5,91	18,81	8,33	17,99	7,33	22,87

*Corpo de prova apresentou um erro. A câmera Basler não captou o instante imediatamente anterior ao rompimento. Logo, a área abaixo da curva de carregamento apresenta um valor bem acima da média e não pôde ser considerada no cálculo da energia de fratura média.

Área da seção fraturada (A_L) – (mm²)

A área da seção fraturada (mm²) dos corpos de prova é apresentada conforme a ordem de execução dos ensaios e os valores estão arredondados para duas casas decimais.

Amostras	CP-III-REF		CP-III-0,03% OG		CP-III-0,05% OG	
	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS
CP1	441,25	458,75	416,00	502,50	427,25	423,75
CP2	441,25	451,00	376,50	493,75	419,75	418,00
CP3	432,50	423,75	433,25	415,00	415,00	468,00

Apêndice F – Parâmetros de fratura obtidos no ensaio de flexão em três pontos

Módulo de elasticidade (GPa)

O módulo de elasticidade dos corpos de prova é apresentado conforme a ordem de execução dos ensaios e os valores estão arredondados para duas casas decimais. Os valores em negrito são dados considerados *outliers*, sendo desconsiderados no cálculo das propriedades mecânicas e parâmetros de fratura.

Amostras	CP-III-REF		CP-III-0,03% OG		CP-III-0,05% OG	
	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS
CP1	4,81	8,40	5,66	6,21	6,55	9,92
CP2	4,41	7,37	4,28	6,06	5,50	8,91
CP3	3,72	3,48	5,75	4,08	7,24	5,73

Resistência à tração na flexão (MPa)

A resistência à tração na flexão (MPa) dos corpos de prova é apresentada conforme a ordem de execução dos ensaios e os valores estão arredondados para duas casas decimais. Os valores em negrito são dados considerados *outliers*, sendo desconsiderados no cálculo das propriedades mecânicas e parâmetros de fratura.

Amostras	CP-III-REF		CP-III-0,03% OG		CP-III-0,05% OG	
	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS
CP1	3,07	4,37	4,26	5,11	4,58	5,51
CP2	3,47	4,65	4,25	3,78	3,72	5,49
CP3	3,55	4,74	3,93	5,58	4,59	5,46

Tenacidade à fratura (MPa√mm)

A tenacidade à fratura dos corpos de prova é apresentada conforme a ordem de execução dos ensaios e os valores estão arredondados para duas casas decimais. Os valores em negrito são dados considerados *outliers*, sendo desconsiderados no cálculo das propriedades mecânicas e parâmetros de fratura.

Amostras	CP-III-REF		CP-III-0,03% OG		CP-III-0,05% OG	
	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS
CP1	15,99	21,63	23,62	21,72	24,70	29,96
CP2	18,05	23,56	25,73	16,63	20,44	30,31
CP3	18,89	25,79	20,89	31,00	25,51	26,24

Energia de fratura (J.mm⁻¹)

A energia de fratura obtida para os corpos de prova é apresentada conforme a ordem de execução dos ensaios e os valores estão arredondados para duas casas decimais. Os valores em negrito são dados considerados *outliers*, sendo desconsiderados no cálculo das propriedades mecânicas e parâmetros de fratura.

Amostras	CP-III-REF		CP-III-0,03% OG		CP-III-0,05% OG	
	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS	7 DIAS	28 DIAS
CP1	14,84	45,23	17,12	103,41*	12,81	60,06
CP2	11,65	31,40	14,85	33,90	13,72	34,64
CP3	13,66	44,39	19,23	43,35	17,66	48,87

*Corpo de prova apresentou um erro. A câmera Basler não captou o instante imediatamente anterior ao rompimento. Logo, a área abaixo da curva de carregamento apresentou um valor bem acima da média e não pôde ser considerada no cálculo da energia de fratura média.