

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE - GO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU* EM
ENGENHARIA APLICADA E SUSTENTABILIDADE

FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOLÂMINAS DE ÓXIDO DE
GRAFENO POR MEIO DE ÁCIDO OXÁLICO E DOPADAS
COM CÁLCIO PARA APLICAÇÃO EM ARGAMASSAS DE
CIMENTO PORTLAND – PROPRIEDADES FÍSICAS E
MECÂNICAS

Aluno: Victor Baldin
Orientador: Prof. Dr. Alessandro dos
Santos Felipe

RIO VERDE - GO
Janeiro - 2021

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE - GO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO - STRICTO SENSU EM
ENGENHARIA APLICADA E SUSTENTABILIDADE

FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOLÂMINAS DE ÓXIDO DE
GRAFENO POR MEIO DE ÁCIDO OXÁLICO E DOPADAS
COM CÁLCIO PARA APLICAÇÃO EM ARGAMASSAS DE
CIMENTO PORTLAND – PROPRIEDADES FÍSICAS E
MECÂNICAS

Autor: Victor Baldin

Orientador: Prof. Dr. Alessandro dos
Santos Felipe

Co-orientadores: Prof. Dr. Devaney Ribeiro
do Carmo, Prof. Dr. Carlos Frederico

Dissertação apresentada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA APLICADA E SUSTENTABILIDADE, do Programa de Pós-Graduação – *Stricto Sensu* em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde - Área de concentração (Engenharia Aplicada e Sustentabilidade).

RIO VERDE – GO

Janeiro - 2021

FICHA CATALOGRÁFICA

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

BB177f

Baldin, Victor Funcionalização de nanolâminas de
óxido de grafeno por meio de ácido oxálico e dopadas
com cálcio para a aplicação de argamassas de cimento
Portland Propriedades físicas e mecânicas / Victor
Baldin; orientador Aleksandro dos Santos Felipe;
coorientador Devaney Ribeiro. -- Rio Verde, 2021.
116 p.

Dissertação (Mestrado em Programa de Pós Graduação -
Stricto Sensu em Engenharia Aplicada e
Sustentabilidade) -- Instituto Federal Goiano,
Campus Rio Verde, 2021.

1. Funcionalização. 2. Dopagem. 3. Argamassa. 4.
Alótropos de Carbono. I. Felipe, Aleksandro dos
Santos, orient. II. Ribeiro, Devaney, co-orient.

III. Título.

Responsável: Johnathan Pereira Alves Diniz - Bibliotecário-Documentalista CRB-1 nº2376



**Repositório Institucional do IF Goiano - RIIF Goiano
Sistema Integrado de Bibliotecas**

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR
PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO
IF GOIANO**

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese | <input type="checkbox"/> Artigo Científico |
| <input checked="" type="checkbox"/> Dissertação | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro |
| <input type="checkbox"/> Monografia – Especialização | <input type="checkbox"/> Livro |
| <input type="checkbox"/> TCC - Graduação | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ | |

Nome Completo do Autor: Victor Baldin

Matrícula: 2018202331440094

Título do Trabalho: funcionalização de nanolâminas de óxido de grafeno por meio de ácido oxálico e dopadas com cálcio para aplicação em argamassas de cimento Portland – Propriedades físicas e mecânicas

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: Não Sim, justifique: Patente

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: 17/04/2024

O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não

O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Rio Verde, 08 de Janeiro de 2021

Victor Baldin

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

Alexandre dos Santos Feliz

Assinatura do(a) orientador(a)



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Documentos 1/2021 - NREPG-RV/CPG-RV/DPGPI-RV/CMPRV/IFGOIANO

Funcionalização de nanolâminas de óxidos grafeno por meio de ácido oxálico e dopadas com cálcio para aplicação em argamassas de cimento Portland- Propriedades físicas e mecânicas

Autor: Victor Baldin

Orientador: Dr. Alessandro dos Santos Felipe

TITULAÇÃO: Mestre em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade - Area de
Concentração Engenharia Aplicada e Sustentabilidade

APROVADO em 08 de janeiro de 2021.

Prof. Dr. Flavio Hiochio Sato
Avaliador externo - IF Goiano / Rio

Prof. Dr. Idalci Cruvinel dos Reis
Avaliador interno - IF Goiano /
Rio

Verde

Verde

Prof. Dr. Alessandro dos Santos Felipe
Presidente da Banca - IF Goiano / Rio Verde

Documento assinado eletronicamente por:

- Idalci Cruvinel dos Reis, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 16/01/202118:06:17.
- Flavio Hiochio sato, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 13/01/202121:16:37.
- Alessandro dos Santos Felipe, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 13/01/202120:43:22.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 08/12/2020. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 220588
Código de Autenticação: e18c106c83



INSTITUTO FEDERAL GOIANO
Campus Rio Verde
Rodovia Sul Goiana, Km 01, Zona Rural, None, RIO VERDE / GO, CEP 75901-970
(64) 3620-5600

DEDICATÓRIA

À Deus, aos meus pais, minha noiva e amigos.

AGRADECIMENTOS

Nesse momento só há motivos para agradecer a DEUS por todo o bem que me tem feito e por colocar ótimas pessoas ao meu lado para me auxiliar e fortalecer, mesmo que indiretamente.

Agradeço especialmente aos meus pais por sempre me apoiar, a minha noiva por estar ao meu lado em todos os momentos dessa jornada, aos meus amigos que mesmo distantes conseguiram ajudar de alguma forma.

Devo agradecimentos honrosos ao meu orientador, Prof. Dr. Alexsandro, por todo o zelo com a orientação e atenção para as conversas e dúvidas. Ao Prof. Dr. Devaney que se dispôs, por intermédio do Prof Alexsandro, a auxiliar de inúmeras formas. Aos alunos Vitor e Fernanda, da UNESP, por todo carinho que tiveram em cada etapa que me auxiliaram.

É essencial agradecer os companheiros de aula durante o período do mestrado, e os companheiros de laboratório, como Murilo, que tantas vezes me ajudou e tem parte especial nesse trabalho, Amanda, Luanna, Jonhathan e Hygor, que suaram ao meu lado para cumprirmos algumas etapas importantes.

Aos professores do IF Goiano vinculados ao programa de pós-graduação por todo o conhecimento passado.

A todos, muitíssimo obrigado!

.

BIOGRAFIA DO AUTOR

Natural de Jacarezinho – PR, filho de Carlos Eduardo Baldin e Silvia Maria Andrade Baldin. Graduado em 2016 no curso Bacharelado em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Goiás – Campus Catalão. Em 2018 ingressou no Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano Campus Rio Verde – GO.

ÍNDICE

	Página
AGRADECIMENTOS	vii
BIOGRAFIA DO AUTOR.....	viii
ÍNDICE.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES	xviii
RESUMO	20
ABSTRACT.....	21
1. INTRODUÇÃO.....	22
1.1 Microestrutura das pastas de cimento Portland.....	24
1.2 Produtos da hidratação do cimento Portland.....	26
1.3 Calor de hidratação do cimento Portland.....	28
1.4 Argamassas	29
1.5 Ácido oxálico	31
1.6 Referências.....	32
2. OBJETIVOS.....	35
2.1 Objetivo Geral	35
2.2 Objetivos Específicos	35
3. CAPÍTULO I.....	36
3.1 Introdução.....	37
3.2 Metodologia de pesquisa	38
3.3 Resultados.....	39

3.3.1 Grafeno	41
3.3.2 Óxido de grafeno	42
3.4.1 Métodos de síntese do óxido de grafeno	44
3.4.2 Adição de óxido de grafeno nos produtos cimentícios.....	45
3.4.2.1 Reação de hidratação do cimento Portland	45
3.4.2.2 Porosidade	47
3.4.2.3 Absorção de água	48
3.4.2.4 Resistência à compressão e tração na flexão	48
3.4.2.5 Índice de consistência.....	55
3.5 Funcionalização do óxido de grafeno.....	57
3.5.1 Adição de óxido de grafeno funcionalizado nos compostos cimentícios.....	58
3.6 Considerações finais	61
3.7 Referências	62
4. CAPÍTULO II	69
4.1 Introdução.....	70
4.2 Materiais e métodos.....	72
4.3 Resultados.....	83
4.4 Considerações finais.....	104
4.5 Referências	105
ANEXOS.....	108

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
INTRODUÇÃO	
Tabela 1 - Formulação química do cimento.....	22
CAPÍTULO I: Revisão sobre o óxido de grafeno e sua forma funcionalizada aplicados em argamassas de cimento Portland.	
Tabela 2 - Seleção dos artigos para pesquisas sobre óxido de grafeno e sua forma funcionalizada	39
Tabela 3 - Seleção dos artigos para ácido oxálico	40
Tabela 4 - Ganhos de resistência mecânica quando foi adicionado óxido de grafeno em pastas ou argamassas de cimento Portland	50
Tabela 5 - Dados para comparação de benefício da adição de óxido de grafeno funcionalizado por diferentes autores, aos 28 dias	60
CAPÍTULO II: Adição de óxido de grafeno funcionalizado com ácido oxálico em argamassas de cimento Portland	
Tabela 6 - Proporções da composição do traço de argamassa com óxido de grafeno funcionalizado	77
Tabela 7 - Dados extraídos dos difractogramas para as amostras de OG e OGF	87
Tabela 8 - Índice de vazios e massa específica real para as composições.....	89
Tabela 9 – Comparativo dos ganhos percentuais de resistência à compressão entre as composições	91

Tabela 10 - Comparativo dos ganhos percentuais de resistência à tração na flexão entre as composições	92
Tabela 11 - Resultados de variação dimensional e de massa para as composições.....	95
Tabela 12 - Análise estatística para valores de absorção aos 7 dias	98
Tabela 13 - Análise estatística para valores de absorção aos 28 dias	98
Tabela 14 - Análise estatística para os valores de índice de vazios aos 7 dias	98
Tabela 15 - Análise estatística para valores de índice de vazios aos 28 dias ..	99
Tabela 16 - Análise estatística para valores de massa específica aos 7 dias ...	99
Tabela 17 - Análise estatística dos valores de massa específica aos 28 dias.	100
Tabela 18 - Análise estatística para resistência à tração na flexão aos 7 dias	100
Tabela 19 - Análise estatística para resistência à tração na flexão aos 28 dias	101
Tabela 20 - Análise estatística para resistência à compressão aos 7 dias	101
Tabela 21 - Análise estatística para resistência à compressão aos 28 dias	101
Tabela 22 - Análise dos valores de variação dimensional com 1 dia	102
Tabela 23 - Análise da variação de massa com 1 dia	102
Tabela 24 - Análise estatística para variação dimensional aos 7 dias	103
Tabela 25 - Análise estatística para variação de massa aos 7 dias	103
Tabela 26 - Análise estatística da variação dimensional aos 28 dias	104
Tabela 27 - Análise estatística da variação de massa aos 28 dias	104

ANEXOS

Tabela 28 - Dados obtidos no ensaio de resistência à tração na flexão	108
Tabela 29 - Dados obtidos no ensaio de resistência à compressão.....	108
Tabela 30 - Dados obtidos no ensaio de absorção aos 7 dias	109
Tabela 31 - Dados obtidos no ensaio de absorção aos 28 dias	109
Tabela 32 - Dados obtidos no ensaio de variação dimensional com 1 dia	109
Tabela 33 - Dados obtidos no ensaio de variação dimensional com 7 dias... 110	
Tabela 34 - Dados obtidos no ensaio de variação dimensional com 28 dias. 110	
Tabela 35 - Relatório da análise estatística para absorção de água aos 7 dias	111
Tabela 36 - Relatório da análise estatística para índice de vazios aos 7 dias	111

Tabela 37 - Relatório da análise estatística para massa específica aos 7 dias	112
Tabela 38 - Relatório da análise estatística para absorção de água aos 28 dias	112
Tabela 39 - Relatório da análise estatística para índice de vazios aos 28 dias	113
Tabela 40 - Relatório da análise estatística para massa específica aos 28 dias	113
Tabela 41 - Relatório da análise estatística para resistência à tração na flexão aos 7 dias.....	114
Tabela 42 - Relatório da análise estatística para resistência à tração na flexão aos 28 dias.....	115
Tabela 43 - Relatório da análise estatística para variação dimensional e de massa com 1 dia.....	115
Tabela 44 - Relatório da análise estatística para variação dimensional com 1 dia.....	116
Tabela 45 - Relatório análise estatística para variação de massa com 28 dias	117
Tabela 46 - Relatório análise estatística para variação dimensional com 28 dias	118

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
INTRODUÇÃO	
Figura 1 - (a) Densidade, (b) Resistência à compressão e (c) Resistência a tração na flexão. Incorporação de OG e OGF em argamassas, após 14 dias de cura.....	24
Figura 2 - Estrutura cristalina da Alita (a) e Belita (b).....	25
Figura 3 - Morfologia da etringita, C-S-H e CH	27
Figura 4 - Morfologia da portlandita (C-H), aumento de 3000 vezes.	28
Figura 5 - Representação do calor da variação de hidratação e das fases em função do tempo para as reações das pastas de cimento Portland	29
Figura 6 - Representação das regiões entre agregado e aglomerante, assim como os produtos formados pela reação de hidratação	30
Figura 7 - Estrutura química esquemática do ácido oxálico.....	31
Figura 8 - Evolução da quantidade de artigos de 2010 a 2020 sobre óxido de grafeno	40
 CAPÍTULO I: Revisão sobre o óxido de grafeno e sua forma funcionalizada aplicados em argamassas de cimento Portland.	
Figura 8 - Evolução da quantidade de artigos de 2010 a 2020 sobre óxido de grafeno	40
Figura 9 - Materiais utilizados pelos autores na aplicação de óxido de grafeno	41
Figura 10 - Estrutura esquemática do óxido de grafeno.....	43
Figura 11 – Maiores valores de resistência à compressão para cada autor em pastas de cimento aos 28 dias	52

Figura 12 – Maiores valores de resistência à tração na flexão para cada autor em pastas de cimento aos 28 dias	53
Figura 13 – Maiores valores de resistência à compressão para cada autor em argamassa aos 28 dias	54
Figura 14 – Maiores valores de resistência à tração na flexão para cada autor em argamassa aos 28 dias	55
Figura 15 – Estrutura esquemática da funcionalização do óxido de grafeno com a) Grupos amina e b) Grupo carboxila.....	57

CAPÍTULO II: Adição de óxido de grafeno funcionalizado com ácido oxálico em argamassas de cimento Portland

Figura 16 - Curva granulométrica da areia utilizada	73
Figura 17 - Evolução da síntese dentro do balão de fundo chato	74
Figura 18 - Procedimento pós síntese química. a) Início da centrifugação, b) Após algumas repetições no processo e c) Final do processo de centrifugação.....	74
Figura 19 - Descrição esquemática das etapas da funcionalização e dopagem do óxido de grafeno	75
Figura 20 - Estrutura desejada após a funcionalização com ácido oxálico e dopagem com cálcio	76
Figura 21 - Corpo de prova: a) antes de ensaio de resistência à tração na flexão, b) após o rompimento à compressão.....	80
Figura 22 - Ensaio de absorção de água em andamento: a) Corpos de prova após período de estufa e resfriados; b) Corpos de prova submersos; c) Corpos de prova após o banho maria	81
Figura 23 - Corpo de prova com marcação da posição de leitura em medidor padrão.....	83
Figura 24 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para óxido de grafeno	84
Figura 25 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para óxido de grafeno funcionalizado com ácido oxálico	85
Figura 26 - Difractograma de raios-X do óxido de grafeno: a) Com ruído, b) Com tratamento para suavizar a curva.....	86

Figura 27 - Difractograma do óxido de grafeno funcinoalizado com ácido oxálico e dopado com cálcio: a) Com ruído, b) Com tratamento para suavizar a curva	87
Figura 28 - Gráfico de DRX para óxido de grafeno	88
Figura 29 - Absorção de água para as composições aos 7 e 28 dias	89
Figura 30 - Resultados da resistência à compressão para as composições aos 7 e 28 dias	90
Figura 31 - Resultados da resistência à tração na flexão para as composições aos 7 e 28 dias	91
Figura 32 - Análise entre resistência à compressão, índice de vazios e massa específica, aos 7 dias	93
Figura 33 - Análise entre resistência à compressão e índice de vazios, aos 28 dias	94
Figura 34 - Análise entre variação dimensional, resistência à compressão e massa específica, aos 7 dias	96
Figura 35 - Análise entre variação dimensional, resistência à compressão e massa específica, aos 28 dias	97

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

	Página
CAPÍTULO II: Adição de óxido de grafeno funcionalizado com ácido oxálico em argamassas de cimento Portland	
Equação 1	74
Equação 2	75
Equação 3	75
Equação 4	75
Equação 5	75
Equação 6	76
Equação 7	76
Equação 8	76

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES

Símbolo/Sigla	Significado	Unidade
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas	
a/c	Relação água cimento	
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio / Alumina	
ARI	Alta resistência inicial	
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio	
Ca(NO ₃) ₂	Nitrato de cálcio	
C-A-S-H	Silicoaluminato de Cálcio Hidratado	
C ₂ H ₂ O ₄	Ácido oxálico	
cm	Centímetros	
C ₂ S	Silicato bicálcico / belita	
C ₃ S	Silicato Tricálcico / alita	
C ₃ A	Aluminato Tricálcico	
C ₄ AF	Ferro-aluminato Tetracálcico	
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado	
CP	Cimento Portland	
°C	Graus celsius	
DRX	Difração de Raios-X	
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro	
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	
HNO ₃	Ácido nítrico	
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico	
kHz	Quilo hertz	
kg	Quilograma	
kg/m ³	Quilograma por metro cúbico	
kN	Quilonewtons	
K ₂ O	Óxido de Potássio	
L	Litros	
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	
MgO	Óxido de Magnésio / Periclase	
MHz	Mega hertz	
ml	Mililitros	
mm	Milímetro	
MPa	Mega pascal	
m _s	Massa Saturada	Gramas
m _d	Massa Seca	Gramas
m _i	Massa Submersa	Gramas
m ² /g,	Metros quadrados por gramas	
NaOH	Hidróxido de sódio	
NBR	Norma brasileira	
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio	
nm	Nanômetro	
NM	Norma mercosul	

OG	Amostras com Óxido de grafeno
OGF	Amostras com Óxido de grafeno funcionalizado
Pa	Pascal
REF	Amostras de Referência
rpm	Rotações por minuto
SiO ₂	Dióxido de Silício / Sílica
µm	Micrômetro
VA	Volt ampere
W	Watts

RESUMO

BALDIN, VICTOR. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, janeiro de 2021. **Funcionalização de nanolâminas de óxido de grafeno por meio de ácido oxálico e dopadas com cálcio para aplicação em argamassas de cimento Portland – Propriedades físicas e mecânicas.** Orientador: Prof. Dr. Alessandro dos Santos Felipe. Coorientadores: Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo, Prof. Dr. Carlos Frederico de Souza Castro.

Diversas pesquisas utilizaram o óxido de grafeno como aditivo para aprimorar as propriedades mecânicas dos compostos cimentícios, assim como têm buscado melhorias para o próprio nanomaterial por meio de modificações estruturais em sua superfície. Colaborando com essa tendência, essa pesquisa visa sintetizar o óxido de grafeno, tratá-lo quimicamente com ácido oxálico e dopá-lo com cálcio para posterior adição em argamassas de cimento Portland em 0,03% da massa de cimento. Para comparar os benefícios encontrados por esse procedimento, confeccionou-se três composições: amostras de referência (sem adições), com adição do óxido de grafeno, e com óxido de grafeno funcionalizado e dopado. Avaliou-as por meio de ensaios mecânicos de resistência à compressão e tração na flexão, absorção de água e variação dimensional. Para todas as propriedades estudadas, comparando as três composições, notou-se êxito nas sínteses químicas, com isso, os melhores resultados foram obtidos para as amostras dopadas com cálcio, com ganhos de 15,93% e 13,91% na resistência à compressão, aos 7 dias e 28 dias, respectivamente, e para a resistência à tração na flexão 15,89% e 27,14%, aos 7 dias e 28 dias, respectivamente. Para a microestrutura, notou-se que houve uma melhoria no refinamento dos poros, gerando uma compactação da matriz, desta forma, verifica-se que a proposta se tornou eficiente no aprimoramento das propriedades de resistência mecânica.

PALAVRAS-CHAVE: Funcionalização; Dopagem; Argamassa; Alótropos de Carbono

ABSTRACT

BALDIN, VICTOR. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, janeiro de 2021. **Functionalization of graphene oxide nanoslides by oxalic acid and doped with calcium for Portland cement mortars - Physico and mechanical properties.** Advisor: Prof. Dr. Aleksandro dos Santos Felipe. Co-advisors: Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo, Prof. Dr. Carlos Frederico de Souza Castro

Several studies have used graphene oxide as an additive to improve the mechanical properties of cementitious compounds, as well as have sought improvements to the nanomaterial itself through structural modifications to its surface. Collaborating with this trend, this research aims to synthesize graphene oxide, treat it chemically with oxalic acid and dope it with calcium for later addition in Portland cement mortars in 0.03% of the cement mass. To compare the benefits found by this procedure, three compositions were made: reference samples (without additions), with addition of graphene oxide, and with functionalized and doped graphene oxide. They were evaluated by means of mechanical tests of compressive and tensile strength in bending, water absorption and dimensional variation. For all the properties studied, comparing the three compositions, there was success in the chemical syntheses, with this, the best results were obtained for the samples doped with calcium, with gains of 15.93% and 13.91% in the compression resistance, at 7 days and 28 days, respectively, and for tensile strength at bending 15.89% and 27.14%, at 7 days and 28 days, respectively. For the microstructure, it was noticed that there was an improvement in the refinement of the pores, generating a compaction of the matrix, thus, it is verified that the proposal became efficient in the improvement of the properties of mechanical resistance.

KEY WORDS: Functionalization; Doping; Mortar; Carbon Allotropes

1. INTRODUÇÃO

Os materiais a base de cimento Portland são amplamente utilizados na construção civil e apresentam características que são marcantes, como a facilidade de moldagem, baixo custo e alta resistência à compressão. No entanto, há algumas características que não são satisfatórias em sua vida útil, como por exemplo baixo desempenho quando submetidos a tração, apresentam natureza frágil, baixa capacidade de deformação, alta porosidade, entre outras. Desse modo existe um amplo campo para inovações e aplicações.

A utilização de nanomateriais tem se apresentado promissora para reforçar os compostos cimentícios em escala macro, micro e nano (SABZIPARVAR et al., 2019). Entre eles destaca-se os nanomateriais alótropos do carbono: fulereno, nanotubos de carbono e grafeno. O óxido de grafeno é uma estruturação com oxigênio no grafeno, o que pode ser obtido pela oxidação do grafite, que se torna óxido de grafite, o qual ao ser exfoliado, por via química ou física, provoca o desprendimento das nanolâminas de óxido de grafeno (CHONG et al., 2018).

Os efeitos da utilização do óxido de grafeno em compostos cimentícios já são difundidos em muitas aplicações. Em contato com a matriz cimentícia, ele age como ponto de nucleação dos produtos da hidratação do cimento, acelerando a formação desses produtos por toda a matriz (HOU et al., 2017). Ainda é possível afirmar que a presença do nanomaterial auxilia na densificação da matriz cimentícia devido a maior formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (PENG et al., 2019).

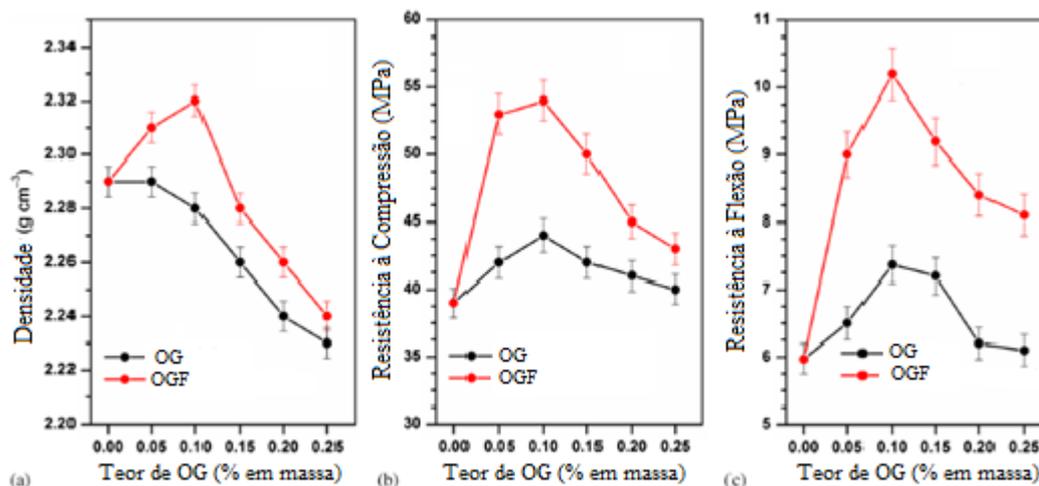
Existe um benefício na microestrutura dos compostos cimentícios com adição de óxido de grafeno, pois pode-se notar uma redução da porosidade dos artefatos de cimento Portland, na quantidade de poros conectáveis e daqueles isolados (LONG et al., 2018).

Mesmo que a adição tenha peso pequeno em relação ao cimento, pesquisas apontam que existem acréscimos de resistência na compressão e tração. Citando como exemplos, Gong et al. (2015), ao adicionar 0,03% de óxido de grafeno em relação à massa de cimento em pastas, obteve um crescimento de 46% da resistência mecânica na compressão. Li, X. et al. (2017), utilizaram 0,04% da massa de cimento em argamassas e obtiveram 29,3% de incremento para esta mesma propriedade e 14,8% para resistência mecânica à tração.

Mesmo com diversos benefícios comprovados, estudos apontam que há formas de alcançar resultados ainda melhores, devido a um aprimoramento estrutural, denominado funcionalização, que se trata de um tratamento químico para ampliar a capacidade de ligação do nanomaterial e melhorar a sua dispersão em água (ADEEL et al., 2018; HU et al., 2018). Dentro desse tratamento pode-se ligar outros grupos funcionais de interesse, sendo comum que seja utilizado ácidos fortes para sua realização.

Estudos que efetuaram a comparação entre a adição de óxido de grafeno e em sua forma funcionalizada apontaram para a mesma direção, de que há uma melhoria de desempenho das composições funcionalizadas, tanto da microestrutura da matriz cimentícia, quanto das suas propriedades em escala macro. Abrishami e Zahabi (2016) funcionalizaram o óxido de grafeno com NH_4 e aplicaram em argamassas. Os autores concluíram que houve melhor refinamento dos poros da matriz cimentícia e para adição de 0,1% da massa de cimento alcançaram ganhos de 39% e 70,85%, para as resistências mecânicas à compressão e tração, respectivamente, enquanto para as composições apenas com óxido de grafeno esses ganhos foram de 13% e 23,45%. Os autores ainda elaboraram um gráfico para ilustrar e comparar as duas adições, conforme Figura 1, onde é possível perceber que há ganhos em todas as propriedades, com todas as porcentagens de adição entre as composições funcionalizadas (OGF) e as que só tinham óxido de grafeno (OG).

Figura 1 - (a) Densidade, (b) Resistência à compressão e (c) Resistência a tração na flexão. Incorporação de OG e OGF em argamassas, após 14 dias de cura



Fonte: Adaptado de Abrishami e Zahabi (2016)

Dessa forma, a funcionalização do óxido de grafeno é uma técnica promissora, que pode trazer resultados relevantes para aprimoramento dos compostos cimentícios. Em relação à escolha do ácido para a funcionalização, não há na literatura estudos que tenham utilizado ácido oxálico, e nem que tenham combinado esse processo com uma dopagem de cálcio, o que torna essa escolha uma vertente desta pesquisa.

1.1 Microestrutura das pastas de cimento Portland

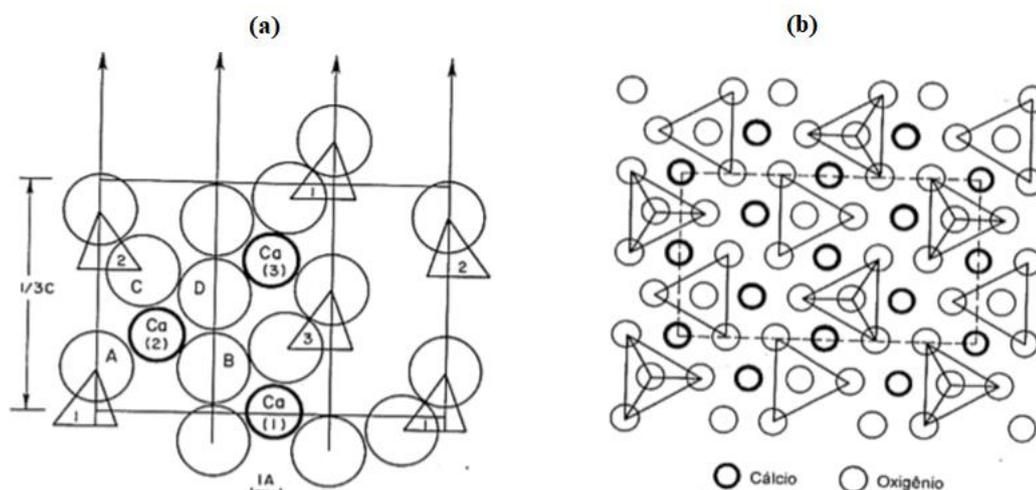
As matérias primas básicas para a produção de cimento Portland são o carbonato de cálcio e as argilas, a última como fonte de sílica, óxido de alumínio e óxido de ferro. Ao sofrerem o processo de calcinação, formam o clínquer que é moído juntamente à gipsita para a formação do cimento, tendo em sua composição os produtos anidros: silicato tricálcico (alita), silicato bicálcico (belita), aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico (MEHTA; MONTEIRO, 2014) que apresentam formulações químicas características para a engenharia civil conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Formulação química do cimento

Composto	Fórmula química	Abreviação
Óxido de Cálcio	CaO	C
Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	A
Dióxido de Silício	SiO ₂	S
Água	H ₂ O	H
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	F
Trióxido de Enxofre	SO ₃	S̄
Silicato Tricálcico	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
Silicato Bicálcico	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Aluminato Tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Ferroaluminato Tetracálcico	4CaO. Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

Fonte: Adaptado de Mehta; Monteiro (2014)

Há ainda outras formas que podem ser encontradas na composição do cimento Portland, como cal (CaO) livre, óxido de magnésio (MgO) e outros álcalis (K₂O e Na₂O). Tratando dos principais compostos, o C₃S (alita) é o principal responsável pelo crescimento da resistência mecânica inicial, apresenta coordenação irregular dos íons oxigênio em torno do cálcio e, devido ao arranjo estrutural com muitos vazios, possui alta reatividade. Já o C₂S (belita) se relaciona com a resistência mecânica após idades mais avançadas, a reatividade deste composto é menor que o C₃S, isto é proveniente de um arranjo estrutural com vazios intersticiais menores (MEHTA; MONTEIRO, 2014), a Figura 2 mostra os arranjos estruturais de ambas.

Figura 2 - Estrutura cristalina da Alita (a) e Belita (b)

Fonte: Mehta; Monteiro (2014)

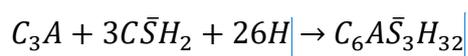
O C_3A (aluminato tricálcico) apresenta reação exotérmica imediata com a água, liberando energia na forma de calor de hidratação. Já o C_4AF (ferro aluminato tetracálcico), composto considerado menos reativo, é quem confere a cor acinzentada ao cimento, além de favorecer a resistência à corrosão química (GOBBO, 2003).

Alterando as concentrações destes é possível a produção de variados tipos de cimento (TAYLOR, 1997). Dentre os que existem no mercado, um deles é classificado como de alta resistência inicial, descrito como tipo V no Brasil (NBR 16697, 2018), pois apresenta frações maiores de alita e a maior finura do clínquer utilizado proporciona resistência mecânica na compressão superiores a 34 MPa, após 7 dias de cura (TAYLOR, 1997; NBR 16697, 2018).

1.2 Produtos da hidratação do cimento Portland

A reação de hidratação do cimento é definida como o conjunto de reações químicas que ocorre quando o cimento entra em contato com a água, gerando formação de hidratos, silicatos e aluminatos (TAYLOR, 1997).

O primeiro composto a reagir é o C_3A , que devido a sua alta reatividade pode gerar o fenômeno de pega instantânea, caracterizado pela solidificação imediata da massa. Para impedir essa ocorrência, adiciona-se ao cimento uma pequena quantidade de gesso, formando etringita que envolve a partícula de cimento e retarda a reação de hidratação. A formação de etringita pode ser entendida pela reação:



Após envelopamento de etringita na fase inicial em toda a superfície do cimento (período de dormência), inicia-se a conversão da etringita em monossulfato, que é a fase final da hidratação dos aluminatos – C-A-S-H (sílico-aluminato de cálcio hidratado) (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

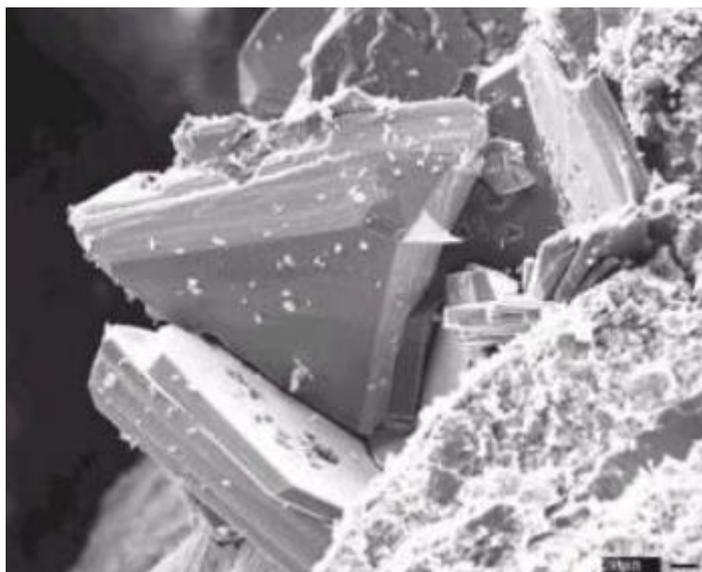
Terminado o período de dormência, inicia-se a reação de hidratação dos silicatos, caracterizada pela formação de compostos estruturalmente semelhantes, denominados C-S-H (silicato de cálcio hidratado), o qual influencia diretamente as propriedades mecânicas da matriz cimentícia. Aproximadamente 70% das reações do silicato tricálcico (C_3S) ocorrem até 28 dias de cura. Já o C_2S , como tem reação mais

lenta, cerca de 30% até os 28 dias, influencia nas resistências mecânicas finais e na durabilidade dos compostos cimentícios (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Analisando a formação de C-S-H, pode-se observar que, entre 3 e 7 dias, as partículas apresentam morfologia semelhante a folhas, e que no período de 7 a 28 dias são recobertas por produtos de característica estriada, já com cerca de 60 dias de hidratação, elas tornam-se mais compactas (CIACH; SWENSON, 1971).

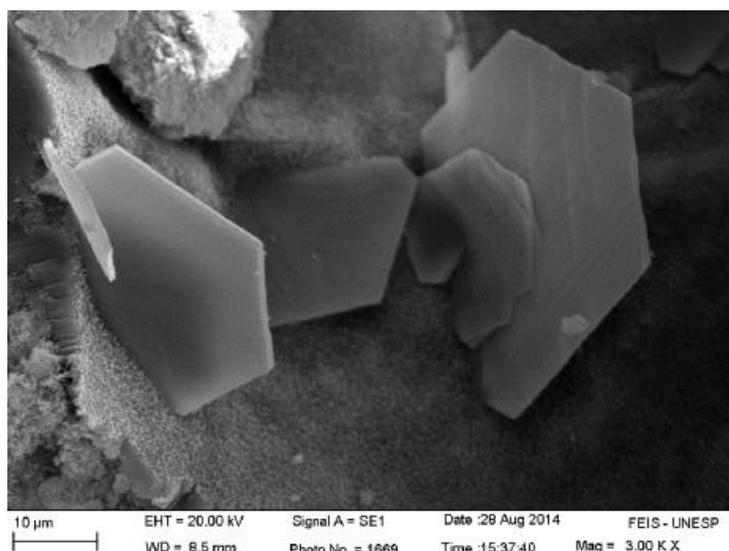
Além dos silicatos hidratados, a reação da alita e belita com a água geram como subproduto o hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 , também descrita como portlandita, representada no contexto da reação de hidratação do cimento por CH, que aparece nas formas de cristais com estrutura hexagonal e esbelta, tornando-o muito quebradiço (MEHTA; MONTEIRO, 2014). É possível visualizar os principais compostos formados na reação de hidratação pela Figura 3. A Figura 4 mostra com mais evidência a portlandita (C-H).

Figura 3 - Morfologia da portlandita (CH)



Fonte: Melo (2009)

Figura 4 - Morfologia da portlandita (C-H), aumento de 3000 vezes.



Fonte: Felipe (2015)

1.3 Calor de hidratação do cimento Portland

A reação de hidratação do cimento Portland é exotérmica, na qual há liberação de calor logo que o cimento e a água entram em contato. É possível dividir todo o processo de hidratação em fases, analisando o tempo de duração de cada uma, assim como a respectiva energia liberada por elas.

Após o primeiro contato do cimento com a água, surge a fase 1, que é caracterizada pela dissolução de íons (Ca^{2+} , Na^+ e K^+), tornando a solução altamente alcalina ($\text{pH} = 12$). Ainda nessa fase, pode-se observar o início da cristalização do C-H e precipitação de agulhas de etringita.

Na fase 2 tem-se a formação de etringita por toda a superfície do grão de cimento, o que ocasionará redução da taxa de reação e, conseqüentemente, do calor liberado. Essa fase é conhecida como período de dormência.

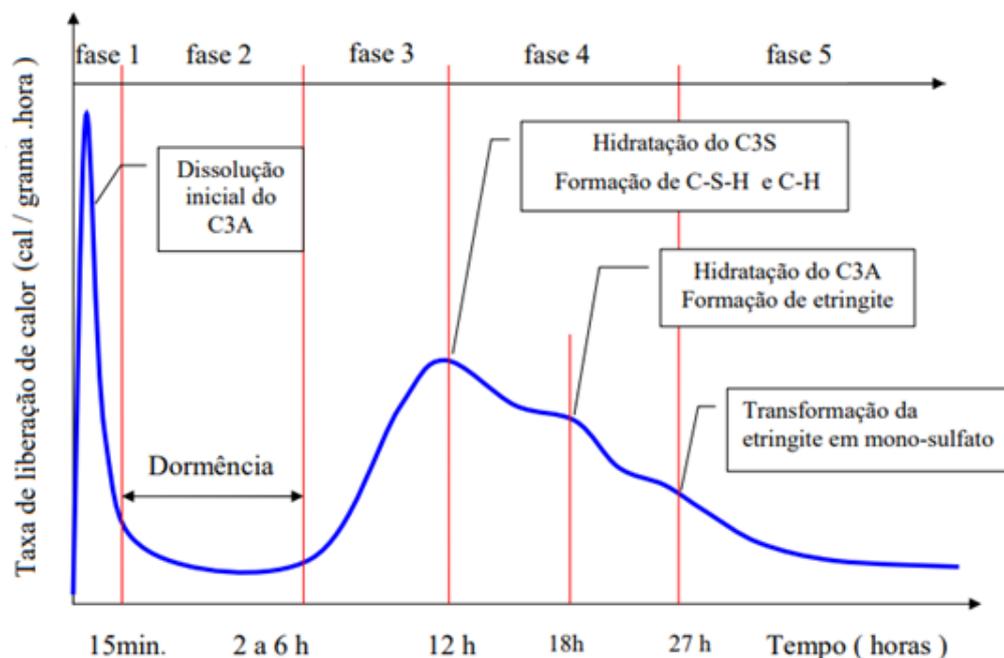
Com a retomada da reação, tem-se a fase 3, caracterizada pelo aumento da taxa de hidratação da alita e maior formação de C-H e C-S-H, o que implica em um aumento da liberação de calor, em relação a fase anterior.

Devido a diminuição da quantidade de materiais não reagidos, há uma redução na cinética da reação, o que implica em uma diminuição do calor liberado durante a fase 4. Nela ainda há a formação de C-S-H, porém a partir da hidratação da belita, que aumenta sua contribuição em um período de tempo mais longo. Já na última fase da

reação tem-se uma menor taxa de hidratação e produção dos produtos C-H e C-S-H, porém há a conversão de etringita em monossulfato.

Cada uma das etapas, suas taxas de liberação de calor em relação ao tempo podem ser visualizadas na Figura 5.

Figura 5 - Representação do calor da variação de hidratação e das fases em função do tempo para as reações das pastas de cimento Portland



Fonte: HEWWLETT adaptado por THOMAZ (2008)

1.4 Argamassas

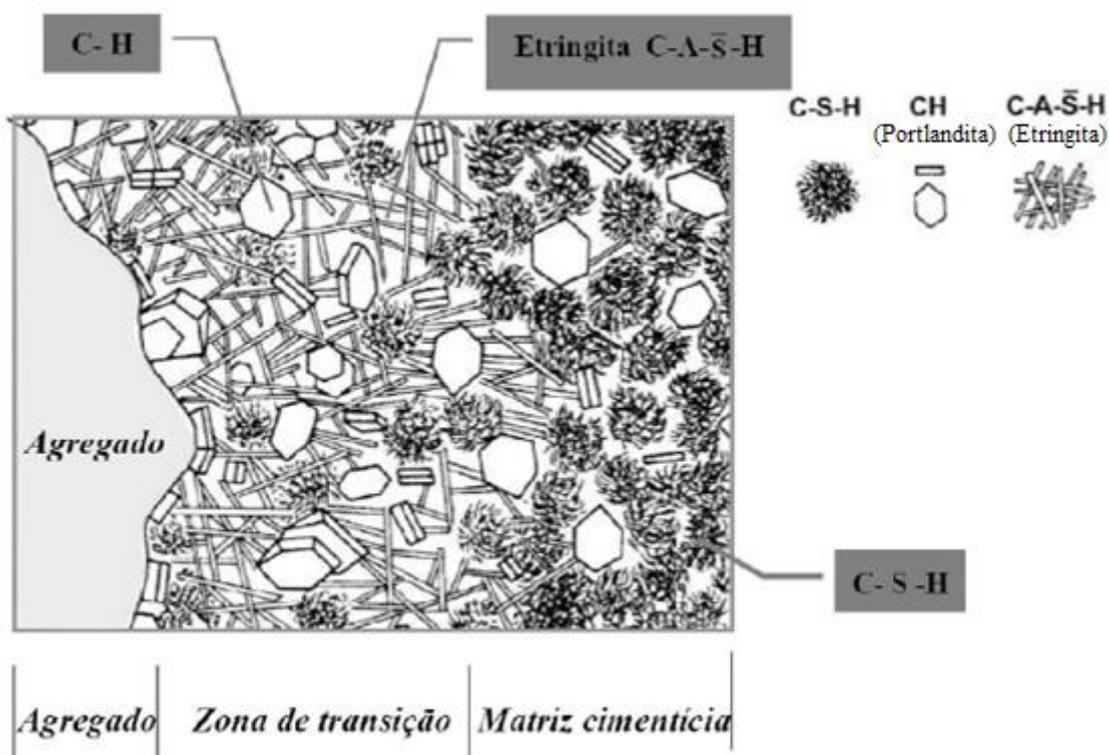
As argamassas, por definição, são misturas homogêneas de agregados miúdos, aglomerantes inorgânicos e água, que apresentam aderência e endurecimento (NBR 13281; 2001). No estado endurecido, elas apresentam propriedades físicas que são comumente estudadas, como porosidade, absorção de água e as resistências mecânicas – compressão e à tração.

Nessas misturas os agregados são envolvidos por um filme de água e entre esses grãos e o aglomerante, onde há concentração de hidróxido de cálcio, que por sua vez são quebradiços. Desse modo, nas misturas com relação água/cimento superior a 0,40, em massa, a aderência entre os componentes pode ficar prejudicada (NEVILLE, 1996).

A região em contato com o agregado, é conhecida como zona de transição, ela apresenta menor densidade. Nessa região tem-se maior quantidade de cristais de etringita e maior concentração de portlandita, a qual pode favorecer ou prejudicar a durabilidade. Para favorecer é necessário que haja adições minerais reagindo com o Ca(OH)_2 e formando um gel semelhante ao C-S-H, que apresenta maior resistência mecânica e é menos permeável. Porém, o Ca(OH)_2 em excesso pode reagir e formar carbonato de cálcio (CaCO_3), que devido a sua expansividade pode prejudicar a vida útil das argamassas (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

A matriz cimentícia, por sua vez, apresenta maior compactidade, além de maior enrijecimento e endurecimento mais constante, devido principalmente a formação de C-S-H durante a reação de hidratação. Essas regiões podem ser melhor visualizadas pelo esquema da Figura 6.

Figura 6 - Representação das regiões entre agregado e aglomerante, assim como os produtos formados pela reação de hidratação

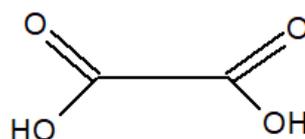


Fonte: HEWWLETT adaptado por THOMAZ (2008).

1.5 Ácido oxálico

O ácido oxálico, cuja nomenclatura química é “ácido etanodioico”, apresenta formulação química $C_2H_2O_4$, conforme pode ser representado pelo esquema da Figura 7, que mostra a presença de dois grupos carboxila nas duas extremidades. Ele é um ácido orgânico saturado, e classificado como fraco (pH baixo), segundo apresentado por KOTZ; TREICHEL Jr., 2006.

Figura 7 - Estrutura química esquemática do ácido oxálico



Fonte: Próprio autor (2020)

Tem sido alvo de pesquisas, principalmente nas áreas da Química e Biologia, destacando-se aqueles estudos que utilizam como pré-tratamento para biomassa de lignocelulose (LEE; SEO; LEE, 2013) e bioetanol de álamo amarelo (KUNDU; LEE; LEE, 2015), como reagente em um método de recuperação de cobalto e lítio em baterias (ZENG; LI; SHEN, 2015) e na limpeza de membranas de osmose reversa, muito úteis na dessalinização de água (LI, Y. et al., 2016).

Para a Engenharia Civil, com foco na linha de materiais cimentícios, esse ácido ainda não é alvo de pesquisas, porém pode ser um substituto promissor de ácidos fortes que são utilizados no tratamento químico de nanomateriais, que serão adicionados na matriz cimentícia, como o óxido de grafeno. Esse tratamento, conhecido como funcionalização, objetiva a partir de uma solução ácida, adicionar alguns grupos funcionais específicos à estrutura do nanomaterial, como a carboxila e hidroxila (MUSSO et al., 2009), e é útil devido ao aumento da dispersão deste na matriz cimentícia.

Melo (2009) utilizou o ácido nítrico para realizar a funcionalização em nanotubos de carbono, como recomendado em outros trabalhos encontrados na literatura, por ser um ácido forte. Contudo, esse tratamento causa danos na superfície do nanomaterial, o que poderia ser minimizado com a utilização do ácido oxálico, por ser um ácido fraco. Além disso, a sua estrutura química, contendo dois grupos carboxilas é promissora para maximizar a possibilidade de reação entre os grupos funcionais e os produtos provenientes da hidratação do cimento.

Com isso, o tema de estudo em questão justifica-se, primeiramente, pelo uso de um nanomaterial com resultados satisfatórios em argamassas de cimento, e também pela utilização de um ácido promissor para a funcionalização do óxido de grafeno, que além de não ser tão agressivo às nanolâminas do grafeno, facilita a dopagem com cálcio e pode maximizar as reações na matriz cimentícia, devido aos seus grupos funcionais disponíveis. Destaca-se também que a funcionalização com ácido oxálico e dopagem com cálcio, para uso em argamassas, é uma escolha inovadora, uma vez que não há registros na literatura sobre tais utilizações.

1.6 Referências

ABRISHAMI, M Ebrahimzadeh; ZAHABI, V. Reinforcing graphene oxide/cement composite with NH₂ functionalizing group. **Bulletin Of Materials Science**, [s.l.], v. 39, n. 4, p. 1073-1078, 20 jul. 2016.

ADEEL, Muhammad; BILAL, Muhammad; RASHEED, Tahir; SHARMA, Ashutosh; IQBAL, Hafiz M.N.. Graphene and graphene oxide: functionalization and nano-bio-catalytic system for enzyme immobilization and biotechnological perspective. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 120, p. 1430-1440, dez. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697**: Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

CEMENTLAB. Hydrated cement paste (online). <http://www.cementlab.com/cement-art.htm>. Acesso em: 20 nov. 2020.

CHONG, K. Y. et al. Simplified production of graphene oxide assisted by high shear exfoliation of graphite with controlled oxidation. **New Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 42, n. 6, p. 4507-4512, 2018.

CIACH, T. D.; SWENSON, E. G. **Morphology and microstructure of hydration of Portland cement and its constituents II. Changes in hydration of calcium silicates alone and in the presence of triethanolamine and calcium lignosulphonate, both with and without gypsum**. *Cement and Concrete Research*, v. 1, p. 159 – 176, 1971.

FELIPE, A.S., **Utilização de nanotubos de carbono e nano-SiO₂ em argamassas produzidas com cinzas de lodo de esgoto em substituição parcial do cimento Portland**. Tese de D.Sc., IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2015.

GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios X e quantificação por refinamento de Rietveld**. 2003. 157 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GONG, Kai; PAN, Zhu; KORAYEM, Asghar H.; QIU, Ling; LI, Dan; COLLINS, Frank; WANG, Chien Ming; DUAN, Wen Hui. Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Portland Cement Paste. **Journal Of Materials In Civil Engineering**, [s.l.], v. 27, n. 2, p. 40140101-40140106, fev. 2015.

HOU, Dongshuai; LU, Zeyu; LI, Xiangyu; MA, Hongyan; LI, Zongjin. Reactive molecular dynamics and experimental study of graphene-cement composites: Structure, dynamics and reinforcement mechanisms. **Carbon**, [s.l.], v. 115, p.188-208, maio 2017.

HU, Miaomiao; GUO, Jintang; LI, Pengpeng; FAN, Jinjie; FENG, Yakai. Micromechanical recovery of waste cement via efficient rehydration under the effect of Tris(2-hydroxyethyl) amine-Graphene Oxide (TEA-GO). **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 188, p. 470-479, nov. 2018.

KOTZ, J.C.; TREICHEL JR., P.M.;..**Química Geral e reações Químicas**. Tradução Técnica Flávio Maron Vichi – São Paulo: Thomson Learning, 2006.

KUNDU, Chandan; LEE, Hong-Joo; LEE, Jae-Won. Enhanced bioethanol production from yellow poplar by deacetylation and oxalic acid pretreatment without detoxification. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 178, p. 28-35, fev. 2015.

LEE, Hong-Joo; SEO, Young-Jun; LEE, Jae-Won. Characterization of oxalic acid pretreatment on lignocellulosic biomass using oxalic acid recovered by electrodialysis. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 133, p. 87-91, abr. 2013.

LI, Xiangyu; LI, Chenyang; LIU, Yanming; CHEN, Shu Jian; WANG, C. M.; SANJAYAN, Jay G.; DUAN, Wen Hui. Improvement of mechanical properties by incorporating graphene oxide into cement mortar. **Mechanics Of Advanced Materials And Structures**, [s.l.], v. 25, n. 15-16, p. 1313-1322, 3 jan. 2017.

LI, Yong-Sheng; SHI, Lin-Can; GAO, Xiu-Feng; HUANG, Jian-Gang. Cleaning effects of oxalic acid under ultrasound to the used reverse osmosis membranes with an online cleaning and monitoring system. **Desalination**, [S.L.], v. 390, p. 62-71, jul. 2016.

LONG, Wu-jian; ZHENG, Dan; DUAN, Hua-bo; HAN, Ningxu; XING, Feng. Performance enhancement and environmental impact of cement composites containing graphene oxide with recycled fine aggregates. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 194, p. 193-202, set. 2018.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 2ª Ed. São Paulo: IBRACON, 2014. 782 p.

MELO, V. S., **Nanotecnologia aplicada ao concreto: efeito da mistura física de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland**. Dissertação de Mestrado, UFMG, 2009.

MUSSO, Simone; TULLIANI, Jean-marc; FERRO, Giuseppe; TAGLIAFERRO, Alberto. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites. **Composites Science And Technology**, [s.l.], v. 69, n. 11-12, p. 1985-1990, set. 2009.

NEVILLE, A.M. **Properties of concrete**. 4th ed. England: ELBS with Addison Wesley Longman; 1996.

PENG, Hui; GE, Yaping; CAI, C.s.; ZHANG, Yongxing; LIU, Zhen. Mechanical properties and microstructure of graphene oxide cement-based composites. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 194, p.102-109, jan. 2019.

SABZIPARVAR, A.m.; HOSSEINI, E.; CHINIFORUSH, V.; KORAYEM, A.h.. Barriers to achieving highly dispersed graphene oxide in cementitious composites: an experimental and computational study.: An experimental and computational study. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 199, p. 269-278, fev. 2019.

TAYLOR, H. F. W. **Cement and Chemistry**. 2^a Ed. Londres: THOMAS TELFORD, 1997. 459 p.

THOMAZ, E.C.S. **Notas de disciplina “materiais de construção civil – tempos de pega”**. Instituto Militar de Engenharia - IME, Rio de Janeiro, p. 6. 2008.

ZENG, Xianlai; LI, Jinhui; SHEN, Bingyu. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 295, p. 112-118, set. 2015.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar o efeito físico e mecânico da adição de óxido de grafeno funcionalizado com ácido oxálico e dopado com cálcio em argamassas de cimento Portland.

2.2 Objetivos Específicos

Todas as análises foram baseadas na incorporação de óxido de grafeno funcionalizados e com dopagem de cálcio e, não funcionalizados – sem dopagem, para isso buscou-se:

- I. Sintetizar o óxido de grafeno e realizar sua funcionalização e dopagem química;
- II. Avaliar as propriedades mecânicas na compressão e tração por meio da flexão em argamassas de cimento Portland;
- III. Realizar a absorção de água, a variação dimensional, a massa específicas real, assim como, o seu índice de vazios
- IV. Verificar principais características do óxido de grafeno sem funcionalização e o funcionalizado (identificando o oxalato de cálcio) pelo ensaio de FTIR;
- V. Identificar por meio do ensaio de difratometria de raios-X, as posições 2 Theta que afirmam a dopagem do óxido de grafeno;

3. CAPÍTULO I

(Normas de acordo com a Revista Brasileira Ambiente Construído)

ÓXIDO DE GRAFENO E SUA FORMA FUNCIONALIZADA APLICADOS EM COMPOSTOS DE CIMENTO PORTLAND – UMA REVISÃO

RESUMO

Os nanomateriais têm ganhado espaço em pesquisas de diversas áreas, e isso não é diferente para a construção civil. Entre esses materiais, destaca-se os alótropos do carbono, para aprimorar características de diferentes produtos, principalmente, aqueles que são a base de cimento Portland. O artigo em questão aborda a utilização do óxido de grafeno em diferentes produtos cimentícios para avaliar seus benefícios mecânicos, seguindo o que já foi apresentado pela literatura, além de revisar também esse óxido submetido ao tratamento químico de funcionalização e posterior aplicação em argamassas e pastas de cimento. As análises do comportamento do nanomaterial junto a matriz cimentícia foram realizadas por meio de uma revisão de literatura, abrangendo 69 estudos, contemplando desde as etapas de síntese até a aplicação em artefatos de cimento Portland. Com isso, é possível notar que há benefícios na aplicação de óxido de grafeno, principalmente nas resistências mecânicas e porosidade, com destaque para as adições com teor de 0,03% da massa de cimento, que obtiveram os melhores resultados, e que a funcionalização pode melhorar ainda mais essas propriedades, com teores que variaram, sem que houvesse um padrão para esse parâmetro.

Palavras-chave: Funcionalização; Argamassas; Pasta de cimento; Carbono

ABSTRACT

Nanomaterials have gained ground in research in many areas, and this is no different for construction. Among these materials, carbon allotropes stand out, to improve characteristics of different products, mainly those that are based on Portland cement. The article in question addresses the use of graphene oxide in different cement products to assess its mechanical benefits, following what has already been presented in the literature, besides also reviewing this oxide submitted to the chemical treatment of functionalization and subsequent application in mortars and cement pastes. The analysis of the behavior of the nanomaterial together with the cementitious matrix was performed through a literature review, covering 69 studies, ranging from the synthesis stages to the application in Portland cement artifacts. With this, it is possible to notice that there are benefits in the application of graphene oxide, mainly in the mechanical resistances and porosity, with emphasis on the additions with content of 0.03% of the cement mass, which obtained the best results, and that functionalization can further improve these properties, with varying contents, without there being a standard for this parameter.

Key words: Functionalization; Mortar; Cement paste; Carbon

3.1 Introdução

Os nanomateriais têm apresentado potencial promissor para aplicações em diversas áreas, incluindo no aprimoramento dos materiais utilizados na construção civil (SABZIPARVAR et al., 2019). Devido as suas características como alta resistência à tração e área superficial específica, eles funcionam como elementos de ligação, em escala nano e micro, o que auxilia como elementos de reforço para as propriedades mecânicas dos compostos de cimento (CHO et al., 2019). Em destaque tem-se as nanopartículas alótropas do carbono, que se classificam de acordo com a sua morfologia em: fulereno (0D), nanotubos de carbono (1D), grafeno (2D) e grafite (3D) (YANG, et al., 2017).

O grafeno e seu óxido na forma não reduzida já são alvos de pesquisas, apresentando bons resultados em sua utilização nos compostos à base de cimento. O óxido de grafeno apresenta-se como um aditivo promissor principalmente por auxiliar na redução da porosidade dos materiais (MOHAMMED et al., 2018), melhorar as resistências à compressão e flexão (CHO et al., 2019), influenciar positivamente como elemento de nucleação da reação de hidratação do cimento (KANG et al., 2019), incrementar a resistência ao congelamento e degelo (MOHAMMED et al., 2016), entre outros.

Além do óxido de grafeno em sua forma tradicional, há pesquisas que apontam para um aperfeiçoamento estrutural, denominado funcionalização, que contribui para que o nanomaterial apresente mais facilidade nas de ligações químicas (por exemplo, no processo de dopagem) e melhor dispersão em água (ADEEL et al., 2018; HU et al., 2018), corroborando com resultados ainda melhores quando comparados aos do óxido de grafeno sem funcionalizar.

O presente estudo visa revisar a literatura, direcionando as propriedades aprimoradas pela adição de grafeno em artefatos de cimento Portland, verificando os comportamentos mecânicos em estudos com óxido de grafeno funcionalizados e não funcionalizados, estabelecendo uma crítica e direcionamento das proporções mais utilizadas.

3.2 Metodologia de pesquisa

A revisão da literatura foi realizada utilizando operadores lógicos e palavras ou expressões chaves, específicas para cada tema, com fim de selecionar artigos já cadastrados em bases de dados (BAILEY et al, 2007; PETERSEN et al., 2008), e pode ser classificada como pesquisa descritiva e bibliográfica.

As buscas consideraram somente a base de dados do Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, sendo acessada pelo sistema do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano. Os temas de interesse foram: (a) óxido de grafeno aplicado aos artefatos de cimento Portland, (b) aplicação do óxido de grafeno funcionalizado em pastas e argamassas de cimento e (c) uso do ácido oxálico no tratamento químico do óxido de grafeno e aplicações em materiais de construção civil. Para cada um desses utilizou-se as seguintes expressões de busca: (a) “graphene oxide; mortar” e “graphene oxide; cement”, (b) “graphene oxide; functionalization”, “graphene oxide; functionalization; cement” e “graphene oxide; functionalization; mortar” e (c) “oxalic acid”, “oxalic acid; graphene oxide”. Tais operadores foram escolhidos visando abranger a maior parte dos estudos relacionados ao tema pertinente à pesquisa.

Ainda na etapa de busca, os resultados foram filtrados por tipo de artigo (revisado por pares) e pelo ano de publicação (de 2010 a 2020). A primeira etapa de seleção consistiu em análise dos títulos e, posterior, leitura dos resumos, procurando

aqueles que contemplassem o tema em estudo. Os selecionados foram lidos e alguns foram separados para a análise dos dados obtidos pelos autores, levando em consideração o fator de impacto da revista em que estão publicados, optando por periódicos mais relevantes, e de acordo com a similaridade entre o estudo proposto pelos autores e as propriedades que serão avaliadas por esta pesquisa. Dessa forma, somente uma parte dos estudos encontrados estarão em foco para debate nos resultados.

Além dos artigos obtidos pela metodologia apresentada, utilizou-se artigos já conceituados sobre alguns temas específicos, como síntese do óxido de grafeno e o processo de funcionalização, não levando em consideração o ano da publicação.

3.3 Resultados

Realizada as etapas de busca e seleção dos artigos, pode-se observar os resultados das pesquisas para óxido de grafeno e sua forma funcionalizada na Tabela 2.

Tabela 2 - Seleção dos artigos para pesquisas sobre óxido de grafeno e sua forma funcionalizada.

Expressões de busca	Artigos encontrados	Seleção após análise de títulos e resumos	Artigos para análises de resultados
"Graphene oxide; cement"	1922	50	24
"Graphene oxide; mortar"	3171		
"Graphene oxide; functionalization"	18781	16	5
"Graphene oxide; functionalization; cement"	509		
"Graphene oxide; functionalization; mortar"	644		

Fonte: Próprio autor (2020)

Percebe-se que para os dois temas houve uma quantidade satisfatória de artigos pré-selecionados que serviram como embasamento teórico, porém com um número bem reduzido de pesquisas para o óxido de grafeno funcionalizado, de 2010 a 2020. Apenas uma parte dos artigos foram separados para análise dos resultados, devido, principalmente, a afinidade dos temas discutidos em relação aos que serão revisados nesta pesquisa.

Já para a utilização do ácido oxálico no tratamento químico do óxido de grafeno e aplicação em materiais de construção civil, pode-se analisar os resultados das buscas pela Tabela 3.

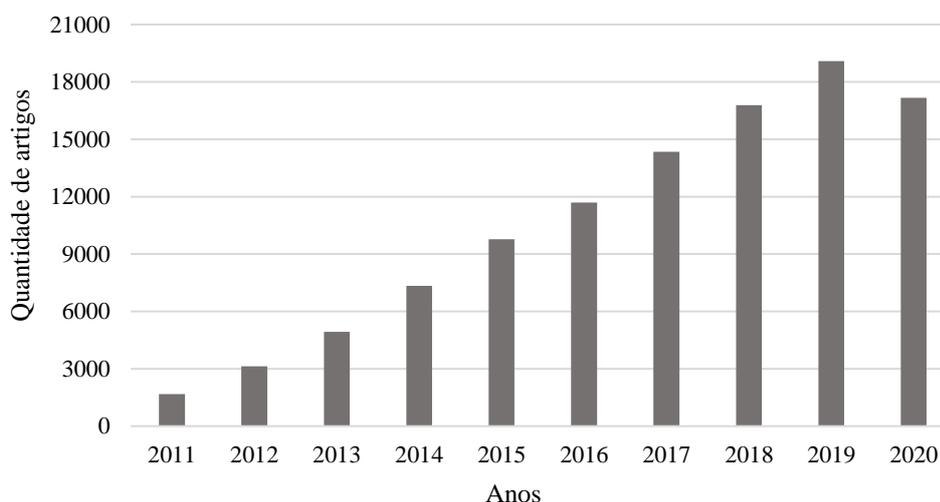
Tabela 3 - Seleção dos artigos para ácido oxálico.

Expressões de busca	Artigos encontrados	Seleção após análise de títulos e resumos	Artigos para análises de resultados
“Oxalic acid”	27562	7	0
“Oxalic acid; graphene oxide”	2518	0	0
"Oxalic acid; graphene oxide; cement"	55	0	0

Fonte: Próprio autor (2020)

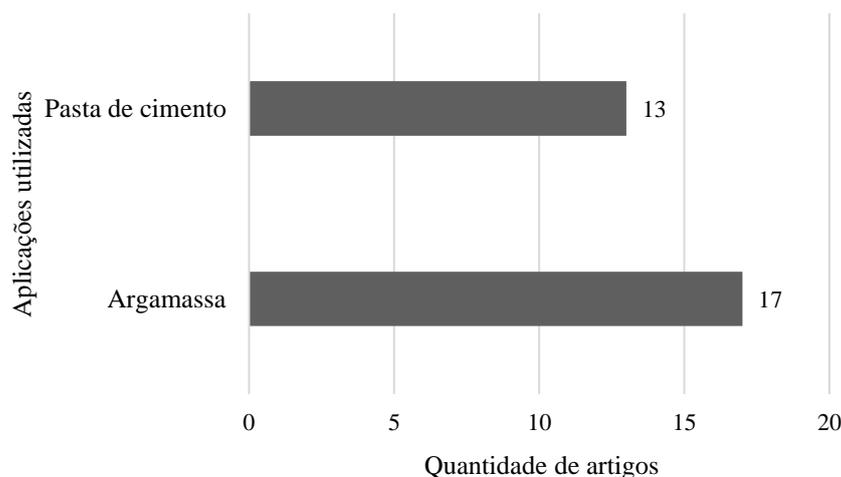
Nota-se que há um baixo número de artigos utilizando ácido oxálico para algum tratamento com óxido de grafeno, e não houve registros de estudos que tivessem realizado uma aplicação desse ácido ligado ao cimento, apesar de a plataforma sugerir 55 artigos, o que torna o tema promissor para que mais pesquisas sejam fomentadas nesse sentido.

Realizando uma busca na base de dados da *Web of Science*, visando compreender o crescimento do interesse de pesquisa sobre óxido de grafeno, é possível observar que a quantidade de artigos publicados evoluiu consideravelmente ao longo do período de seleção escolhido (2010 a 2020), conforme Figura 8.

Figura 8 - Evolução da quantidade de artigos de 2010 a 2020 sobre óxido de grafeno.

Fonte: Adaptado de *Web of Science* (2020)

Em relação aos artigos selecionados para análise dos resultados sobre óxido de grafeno e sua forma funcionalizada, pode-se dividi-los em relação ao tipo de material onde foram aplicados, dentre os artefatos de cimento Portland, conforme Figura 9.

Figura 9 - Materiais utilizados pelos autores na aplicação de óxido de grafeno.

Fonte: Próprio autor (2020)

3.3.1 Grafeno

O grafeno é um material com duas dimensões composto por átomos de carbono organizados em cadeias cíclicas aromáticas, em forma de “favo de mel” (GUERRERO-CONTRERAS; CABALLERO-BRIONES, 2015), onde cada nanolâmina de grafeno se liga às outras pelas forças de Van der Waals (LEE et al., 2019). Possui propriedades físicas e químicas destacadas, apresentando alto nível de flexibilidade, área superficial específica, estabilidade química, condutividade térmica e elétrica (Giovannetti et al., 2016). Devido as suas características vem sendo cada vez mais estudado, bem como os seus derivados quimicamente modificados: óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido (ZHU, et al., 2010).

Os métodos para síntese de grafeno podem ser classificados em dois tipos: “*top-down*” e “*bottom-up*”, sendo que no primeiro há ruptura estrutural de um material precursor em camadas, como o grafite, com uma posterior separação delas, enquanto que no segundo utiliza-se um gás composto de carbono para sintetizar grafeno em um substrato (LEE et al., 2019).

Entretanto a forma de produção do grafeno é um problema para sua ampla aplicação, uma vez que ainda não há um método que forneça folhas de grafeno sem defeitos em larga escala (PATÓN et al., 2014). Para minimizar esse transtorno, elaborou-se vias para a redução química do óxido de grafeno (procedimento contrário

ao da oxidação), o que se mostrou um modo satisfatório para a produção em larga escala (ROMERO et al., 2018).

Apesar de suas qualidades já apontadas e, principalmente, devido a sua propriedade hidrofóbica, o principal desafio para incorporar as nanolâminas de grafeno na matriz cimentícia está na sua dificuldade de dispersão uniforme em ambiente aquoso, e, conseqüentemente, na matriz cimentícia (LIU et al., 2019), já que o modo mais divulgado para adição dos nanomateriais a base de carbono se dá pela dispersão inicial desses compostos na água que será adicionada na confecção dos artefatos, como pode ser visto nos estudos de Pan et al. (2015), Kang et al. (2019), entre outros.

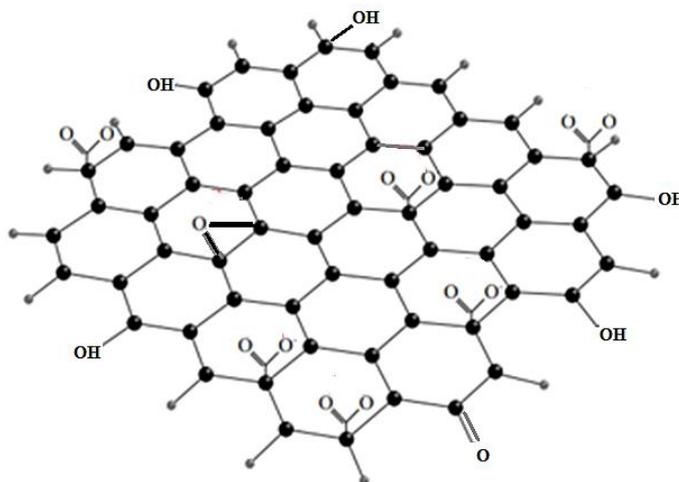
O óxido de grafeno quando apresenta grupos funcionais ligados a folha de grafeno, possui uma melhor dispersão em água e na matriz cimentícia, além de se unir mais fortemente com os produtos de hidratação do cimento (LIU et al., 2019).

3.3.2 Óxido de grafeno

O óxido de grafeno é uma modificação do alótropo de carbono em forma de folha ligada a grupos funcionais oxigenados, que consiste em uma rede hexagonal de carbono com grupos hidroxilas, epóxidos, carboxilas e carbonilas (CHUAH et al., 2018).

Embora seja complexo detalhar a estrutura química do grafeno, ou do seu óxido, sabe-se que há semelhanças com a do grafite, porém o plano de átomos apresenta mais ligações com o oxigênio, que expandem as distâncias entre as camadas e as tornam mais hidrofílicas (ALAM; SHARMA; KUMAR, 2017), e com grupos funcionais como a carboxila, conforme mostra a Figura 10.

Figura 10 - Estrutura esquemática do óxido de grafeno.



Fonte: Próprio autor (2020)

Alguns modelos da estrutura do óxido de grafeno foram propostos, destacando-se o de Gao et al., no qual sugeriram que o óxido de grafeno não é uma estrutura fixa de grupos funcionais oxigenados, mas que depende do grau de oxidação do grafeno, da natureza do oxidante e grafite, temperatura e tempo de oxidação durante a reação (DREYER et al., 2010).

Utilizando a difração de raio-x, Peng et al. (2019) perceberam que há um aumento no espaçamento interplanar. Comparando grafite e óxido de grafeno observou-se que o pico para o primeiro apareceu em $26,5^\circ$ (2θ), com espaçamento de 0,337 nm, enquanto para o último, o pico encontra-se próximo a 10° e intervalo de 0,850 nm, o que indica que os grupos funcionais de oxigênio foram inseridos entre as camadas de carbono, após a oxidação do grafite.

Já pela microscopia de força atômica, o mesmo estudo confirmou a obtenção de uma camada de óxido de grafeno com espessura de 1 nm e perfil topográfico tridimensional com rugas e flutuações, o que comprova que a amostra preparada pelos autores alcançou boa esfoliação e dispersão, com grupos de oxigênio contidos na superfície.

Analisando ensaios de espectroscopia por infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR), o óxido de grafeno apresenta picos em 3430 cm^{-1} (ligação O-H da água adsorvida), 1785 cm^{-1} (C=O do grupo carbonila), 1707 cm^{-1} (C=O do grupo carboxila), 1105 cm^{-1} (ligação C-O, indicando presença de grupos funcionais oxigenados) e 1625 cm^{-1} (ligação C=C), que destaca-se pelo aumento em relação ao mesmo pico que

aparece no grafite (1610 cm^{-1}), comprovando o sucesso na incorporação de grupos funcionais oxigenados (LEE et al., 2019).

A partir da espectroscopia Raman, observa-se que os materiais de carbono têm picos característicos conhecidos como D, que indica a desordem nos átomos de carbono sp^2 , ou seja, a distorção da rede (aproximadamente 1350 cm^{-1}), G, que representa o modo de alongamento tangencial (cerca de 1580 cm^{-1}) e 2D, referente ao processo de espalhamento do Raman de segunda ordem (próximo a 2700 cm^{-1}), além de que pode-se ainda calcular a relação entre as intensidades dos picos D e G (I_D/I_G) que é utilizada para apurar o grau de distúrbio da amostra (LEE et al., 2019).

Gonçalves et al. (2009) utilizaram um método de esfoliação química para obter nanolâminas de óxido de grafeno suspensas em água, quando visualizaram, por meio da microscopia eletrônica de varredura, que o nanomaterial está em forma de lâminas translúcidas com rugas e dobras.

3.4.1 Métodos de síntese do óxido de grafeno

A via para se obter óxido de grafeno consiste na separação de camadas de grafite e posterior oxidação, o que aumenta a distâncias entre elas (ADEEL et al., 2018). Vale ressaltar que o grau de oxidação do óxido de grafeno tem influência em algumas de suas propriedades, como tamanho de cada folha, número de camadas, concentração dos grupos funcionais que o modificaram quimicamente, entre outras (LOH et al., 2010).

Analisando cronologicamente a evolução dos métodos para síntese do óxido de grafeno, o primeiro autor que merece destaque com êxito no procedimento é Brodie (1859), que realizou a síntese submetendo o grafite ao contato com clorato de potássio ($KClO_3$) na presença de ácido nítrico concentrado. Mais tarde, Staudenmaier (1898) sugeriu a permuta do clorato de potássio por ácido perclórico ($HClO_4$) sem perder as propriedades do produto final. Hummers (1958) desenvolveu o método mais utilizado entre os pesquisadores, que consiste na oxidação do grafite pela mistura de ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3), nitrato de sódio ($NaNO_3$), permanganato de potássio ($KMnO_4$), finalizando a reação com o acréscimo de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e água.

Entretanto, percebeu-se que seria necessário que esse método sofresse modificações para minimizar a emissão de gases tóxicos provenientes da reação

(TALYZIN et al., 2017). Seguindo essa lógica, Marcano et al. (2010) propuseram uma rota mais simples e eficaz (GUERRERO-CONTRERAS; CABALLERO-BRIONES, 2015), com a troca do NaNO_3 e HNO_3 por ácido fosfórico (H_3PO_4), que culminou em um óxido de grafeno com um grau de oxidação elevado (YUAN et al., 2017) e com menor toxicidade. Essa nova linha de síntese é conhecida como Método de Hummers Modificado.

É importante ressaltar que os métodos citados obtêm óxido de grafite, a princípio, com necessidade de posterior esfoliação por sonicação, para que haja uma separação das camadas do óxido de grafeno (ZAABA et al., 2017).

Há ainda outras formas de separação das camadas, como a esfoliação em fase líquida, que consiste no cisalhamento do óxido de grafite com um dispersor para a obtenção do óxido de grafeno, como realizado por Tian et al. (2019).

Outros métodos merecem destaque, como o de Yu et al. (2016), com uma rota “verde” utilizando um processo de ferro-indução fora do meio ácido, Romero et al. (2018), com a utilização de ferrato de potássio, e Somanathan et al. (2015) obtiveram óxido de grafeno a partir da oxidação do bagaço de cana-de-açúcar a temperatura de 300°C no forno mufla.

3.4.2 Adição de óxido de grafeno nos produtos cimentícios

3.4.2.1 Reação de hidratação do cimento Portland

Além das características marcantes do óxido de grafeno, um dos fatores que mais impulsiona sua utilização na construção civil é a participação ativa que ele apresenta na etapa de hidratação do cimento. Esse nanomaterial apresenta fortes interações de Van der Waals com os produtos de hidratação do cimento, quando funcionalizado em sua forma não reduzida, conferindo ao material relevantes propriedades mecânicas (YANG, et al., 2017). As estruturas moleculares das ligações entre o óxido de grafeno e os produtos de hidratação foram simuladas por Hou et al. (2017) com foco nas interações entre o óxido de grafeno e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), e entre o óxido de grafeno com o silico-aluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H), pois os dois são importantes produtos obtidos na reação de hidratação, responsáveis pela resistência mecânica do material cimentício. Tais ligações foram consideradas

satisfatórias, onde pode-se observar que os dois compostos hidratados apresentam boa interação com o nanomaterial adicionado.

Peng et al. (2019), por meio das imagens de microscopia eletrônica de varredura, constataram que havendo um equilíbrio das proporções da relação água/cimento e da quantidade de óxido de grafeno adicionada (0,35 e 0,03% em relação a massa de cimento, respectivamente), o óxido de grafeno altera a morfologia e os produtos da hidratação do cimento, tornando-se o local de nucleação desses produtos, os quais são regulados e refinados para formação de cristais hidratados. Os mesmos autores elucidam que, para as proporções destacadas, a estrutura da pasta de cimento é melhorada, formando o composto C-S-H mais compacto e distribuído por boa parte da superfície de outros cristais.

Hou et al. (2017) corroboram com a indicação de que o óxido de grafeno funciona como o local de nucleação dos produtos de hidratação do cimento, acelerando o processo e formando uma microestrutura mais densa, o que foi embasado pelo resultado de testes com o calorímetro isotérmico termométrico e espectrometria Renishaw RM 3000 Micro-Raman. Por esses testes, os autores conseguiram analisar a taxa de dissolução do cimento na água e comprovam que com o óxido de grafeno o tempo para alcançar o pico de dissolução é menor, com maior taxa de aceleração e fluxo de calor. Além disso, pela análise dos picos de calor concluem que essa adição contribui mais para a hidratação do C_3A (aluminato tricálcico) do que para C_3S (silicato tricálcico).

Os resultados obtidos por Long et al. (2018) para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e medição da carbonatação indicam que com a incorporação de óxido de grafeno houve uma significativa inibição do processo de carbonatação nos estágios iniciais, devido ao crescimento do grau de hidratação, e que os produtos de hidratação contendo óxido de grafeno aumentam a resistência à carbonatação da pasta, além de que a formação da fase hidratada dos componentes também auxilia para essa redução.

Várias propriedades da argamassa são de interesse da construção civil, entre elas se destaca a resistência mecânica, porosidade e absorção de água.

3.4.2.2 Porosidade

Materiais a base de cimento Portland são comumente porosos e isso influencia na resistência mecânica do material, pois os vazios não conferem reação e distribuição dos esforços no interior do artefato, criando zonas concentradoras de tensões. Portanto, o estudo da porosidade do material é importante para determinar a qualidade da argamassa (MOHAMMED et al., 2015; LI, X. et al.; 2017b).

Há várias formas de determinar a porosidade, entre os métodos encontrados na literatura, destaca-se a porosimetria por intrusão de mercúrio. Analisando microscopicamente os compostos cimentícios com a adição de óxido de grafeno pode-se perceber que há uma redução da porosidade total deles, principalmente devido a participação do nanomateriais na reação de hidratação do cimento (PENG et al., 2019; YANG et al., 2017).

Long et al. (2018) utilizaram em seu estudo argamassa com agregados reciclados de construção e demolição, com adição de óxido de grafeno e afirmam que há redução da porosidade do material, tanto na quantidade de poros, quanto no diâmetro, conforme a taxa do nanomaterial aumenta. Essa análise foi feita aos 28 dias, em corpos de prova prismáticos, com adição de 0%, 0,05%, 0,1% e 0,2% de óxido de grafeno, em relação à massa de cimento, e foi observado que a menor porosidade se deu para a os corpos de prova com maiores adições de óxido de grafeno, o que pode ser explicado, segundo o autor, por um preenchimento dos poros maiores pelo nanomaterial.

Tal condição foi comprovada por Li, X. et al. (2017b), que incrementaram pasta de cimento (relação água/cimento igual a 0,4) com pequena quantidade de óxido de grafeno, 0,02% a 0,04% da massa de cimento, destacando a amostra de 0,04% como a menor taxa de porosidade, 20,27%, enquanto a amostra sem óxido de grafeno apresenta 20,48%. A pesquisa ressalta que, apesar de a porosidade total estar em valores próximos, a adição de uma pequena quantidade de óxido de grafeno provocou um refinamento no tamanho e volume dos poros maiores.

O estudo de Mohammed et al. (2015) contrapõe alguns pontos encontrados pelos anteriores. Os autores ao avaliarem a porosidade e absorção de água para argamassas, com relação água/cimento igual a 0,344 e adição de 0,01%, 0,03% e 0,06% de óxido de grafeno, obtiveram que a adição do nanomaterial aumentou a quantidade de poros com diâmetro menor que 15 nm, já para os poros capilares (entre 100 e 1000 nm) houve uma redução, com exceção da composição com 0,01% de adição. Os pesquisadores

justificaram que esse aumento ocorreu devido a estrutura de camadas das nanofolhas, que ao se interligarem formam uma região porosa semelhante a uma esponja, e que há uma dificuldade de dispersão das nanofolhas pela matriz cimentícia, o que corrobora para o efeito de não preenchimento dos poros.

Em relação a porosidade total, esse mesmo estudo mostrou que a porosidade total dos corpos de prova com adição foi maior do que a encontrada para os de referência, pois o óxido de grafeno densificou a matriz cimentícia, criando novas regiões porosas, devido ao formato irregular das folhas. Apesar disso, os autores encontraram uma menor absorção de água em relação a referência, com exceção da composição com 0,01% de adição, pois ela apresentou mais poros capilares do que as demais.

3.4.2.3 Absorção de água

A absorção de água é uma propriedade diretamente influenciada pela quantidade e tamanho dos poros capilares. A adição de óxido de grafeno auxilia na redução de absorção de água, o que pode ser explicado pelo preenchimento dos poros capilares presentes nas argamassas. Além disso, percebe-se que a absorção decresce com o crescimento da taxa de nanomaterial adicionado (MOHAMMED et al., 2015). Entretanto, pode-se observar que em alguns casos, onde há pequena concentração de óxido de grafeno, ou quando ele está pouco disperso na matriz cimentícia, há aumento da porcentagem de absorção, uma vez que os poros menores não ficam totalmente preenchidos (ROY et al, 2018).

3.4.2.4 Resistência à compressão e tração na flexão

Resistência mecânica à compressão (σ_c) é a capacidade máxima do material de suportar esforços que o comprimem sem romper, já a resistência a tração na flexão (σ_{tf}) diz respeito a um esforço de tração proveniente de uma tensão de flexão. A adição de óxido de grafeno melhora as propriedades mecânicas dos compostos a base de cimento, principalmente de resistência à compressão e a tração na flexão (WANG, Q. et al., 2017).

Pan et al. (2015) avaliaram a adição de óxido de grafeno em pastas de cimento, na taxa de 0,05% da massa de cimento, e relação água/cimento de 0,5. Os autores afirmaram que, aos 7 dias de cura, houve um crescimento na resistência tração na flexão (σ_{tf}) de 41 a 59% e para a resistência à compressão (σ_c) de 15 a 33% nas amostras com utilização do nanomaterial.

O mesmo estudo relaciona o ganho de resistência a adesão interfacial entre o óxido de grafeno e a matriz cimentícia, devido a reação entre o grupo carboxila do óxido de grafeno e os produtos provenientes da hidratação, C-S-H e Ca(OH)_2 . Essa interação promove uma transferência de carga da matriz cimentícia para as nanolâminas de óxido de grafeno, o que explicaria o efeito positivo dessa adição.

Peng et al. (2019) utilizam óxido de grafeno como aditivo na produção de corpos de prova de argamassa, e percebem que tanto a relação água/cimento, quanto a quantidade de óxido de grafeno adicionada ao sistema podem alterar o comportamento mecânico. Em seus experimentos, obtiveram os melhores resultados para a menor relação água/cimento (0,35), sendo que, para a resistência à compressão (σ_c), o melhor resultado foi para a adição de grafeno de 0,01% da massa de cimento, enquanto para a resistência à tração na flexão (σ_{tf}) o melhor resultado foi para 0,03%, com 21,68% de ganho em relação a argamassa sem grafeno, aos 28 dias de idade.

Long et al. (2018), utilizando argamassa com agregado de construção/demolição e adição de óxido de grafeno, observam que para a porcentagem de nanoaditivo igual a 0,02% da massa de cimento, há um crescimento de 47,5% da σ_{tf} e 19,2% da σ_c , aos 28 dias de cura, quando comparada a argamassa com agregados reciclados sem adição de grafeno. Já em relação a argamassa com agregados naturais, a mesma proporção tem comportamento mecânico semelhante, com pequeno ganho de resistência a tração na flexão e resistência à compressão pouco menor.

Li, X. et al (2017a) testaram pastas de cimento com adição de óxido de grafeno, aos 28 dias de idade, eles afirmam que para proporções variando de 0,03% a 0,04% da massa de cimento há melhoria da σ_c , com taxas de 6% e 14%, respectivamente, quando comparada ao valor da amostra sem aditivo.

Um estudo merece destaque por não seguir a direção dos já apresentados em relação a resistência a tração na flexão. Sabziparvar et al. (2019) não obtiveram nenhum crescimento significativo para essa resistência com a adição de óxido de grafeno. Os autores não apresentam uma justificativa concreta para essa ineficiência, porém

levantam hipóteses sobre o motivo que levou ao resultado insatisfatório. Eles afirmam que pode haver um comprometimento da ligação entre as nanofolhas de óxido de grafeno e o C-S-H devido a perda dos grupos funcionais no ambiente alcalino da matriz cimentícia, e, também, apontam possíveis diferenças entre a pesquisa em questão e as da literatura, como tipo de areia, grau de oxidação do óxido de grafeno, tamanho das nanopartículas e o tipo do policarboxilato-éster (aditivo super plastificante, que permite manutenção da fluidez dos compostos cimentícios mesmo com menor quantidade de água).

Pode-se analisar os dados apresentados nos estudos citados, comparando a aplicação de cada autor, a relação água/cimento, porcentagem de óxido de grafeno adicionado em relação a massa de cimento e a porcentagem de ganho de resistência, em relação aos corpos de prova em que o nanomaterial não for adicionado. Na Tabela 4 é possível visualizar tais informações, e afirmar que a adição de óxido de grafeno apresenta benefícios para as resistências mecânicas, tanto analisando pastas de cimento, quanto argamassas a base desse aglomerante.

Tabela 4 - Ganhos de resistência mecânica quando foi adicionado óxido de grafeno em pastas ou argamassas de cimento Portland.

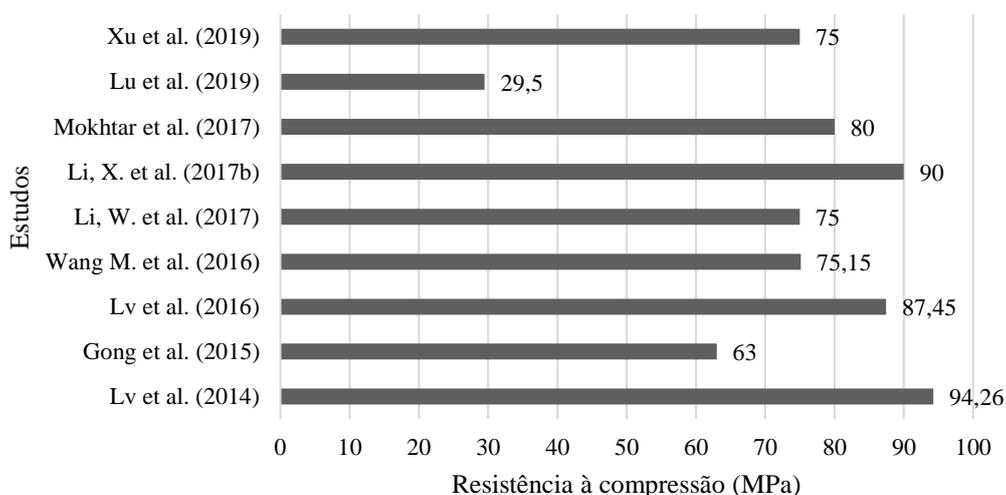
Autores	Aplicação	Relação ótima a/c	% ótima OG		Ganho de resistência	
			Compressão	Flexão	Compressão	Tração na flexão
Lv et al. (2014)	Pasta de cimento	0,29	0,06	0,04	28d/ 58,5%	28d/ 67,1%
Gong et al. (2015)	Pasta de cimento	0,5	0,03	-	28d/ 46%	-
Pan et al. (2015)	Pasta de cimento	0,5	0,05	0,05	7d/ 23,96%	7d/ 48,93%
Sharma e Kothiyal (2015)	Argamassa	0,45	1	-	28d/ 63,3%	-
Kothiyal et al. (2016)	Argamassa	0,45	1	-	28d/ 77,8%	-
Lv et al. (2016)	Pasta de cimento	0,29	0,03	0,03	28d/ 52,6%	28d/ 65,5%
Mohammed et al. (2016)	Argamassa	0,49	0,03	-	28d/ 30%	-
Wang M. et al. (2016)	Pasta de cimento	0,33	0,04	0,03	28d/ 25,3%	28d/ 56,6%
Gholampour et al. (2017)	Argamassa	0,485	0,1	-	28d/ 77,7%	-
Li, W. et al. (2017)	Pasta de	0,4	0,08	0,04	28d/ 46,8%	28d/ 14,2%

	cimento					
Li, X. et al. (2017a)	Argamassa	0,4	0,04	0,04	28d/ 29,3%	28d/ 14,8%
Li, X. et al. (2017b)	Pasta de cimento	0,4	0,04	-	28d/ 14%	-
Mokhtar et al. (2017)	Pasta de cimento	0,2925	0,02	-	28d/ 13%	-
Zhao et al. (2017)	Argamassa	0,45	0,022	-	28d/ 24,6%	-
Long et al. (2018)	Argamassa com agregado reciclável	0,66	0,2	0,2	28d/ 19,2%	28d/ 47,5%
Rehman et al. (2018)	Argamassa	0,36	0,03	-	28d/ 27%	-
Roy et al. (2018)	Argamassa	0,5	0,05	0,1	28d/ 18,18%	28d/ 12,44%
Kaur e Kothiyal (2019)	Argamassa	0,43	0,02	-	28d/ 23,2%	-
Li, C. et al. (2019)	Argamassa	0,4	0,04	-	28d/ 13,4%	-
Lu et al. (2019)	Pasta de cimento	0,36	0,032	0,032	28d/ 17,8%	28d/ 12%
	Argamassa		0,032	0,032	28d/ 23,2%	28d/ 18,3%
Sabziparvar et al. (2019)	Argamassa	0,38	0,04	0,04	28d/ 44%	28d/ \cong 0%
Wang, Yang e Ouyang (2019)	Argamassa	0,2	0,03	0,03	28d/ 21,37%	28d/ 39,62%
Peng et al. (2019)	Argamassa	0,35	0,01	0,03	28d/ 5,16%	28d/ 21,86%
	Pasta de cimento		0,02	-	28d/ 29,0%	-

Fonte: Próprio autor (2020)

Outra forma de avaliar os resultados de cada um dos autores é analisando os maiores valores alcançados para cada uma das propriedades mecânicas abordadas. Para as pastas de cimento, pode-se analisar os dados da resistência à compressão pela Figura 11.

Figura 11 – Maiores valores de resistência à compressão para cada autor em pastas de cimento aos 28 dias.

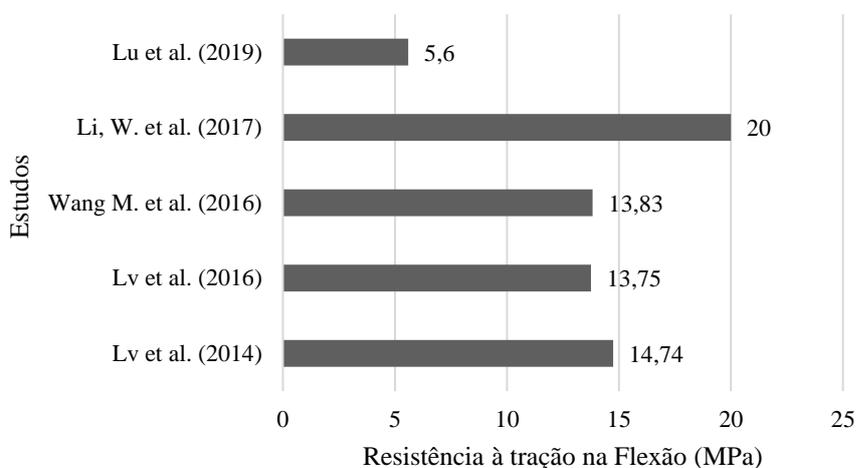


Fonte: Próprio autor (2020)

Nota-se, em comparação com os dados da Tabela 4, que os quatro melhores resultados foram obtidos para as menores relações de água/cimento (0,29 e 0,2925), com exceção de Li, X. et al (2019) que mesmo utilizando a relação a/c de 0,4 conseguiu resultado de 90 MPa. Seguindo a mesma linha de análise, os resultados mais baixos foram para relações a/c mais altas. Entretanto, Lu et al. (2019) mesmo não utilizando a maior quantidade de água ($a/c = 0,4$) obteve o pior desempenho, apresentando grande discrepância para os demais autores. Essa diferença chama atenção, pois apesar de ser comum haver diferenças entre o desempenho nos ensaios, devido a variação de traços e do tipo de aditivo utilizado, a que foi observada nesse estudo está muito fora da média.

Ainda para as pastas de cimento, a Figura 12 mostra os maiores valores obtidos por cada autor para a resistência à flexão.

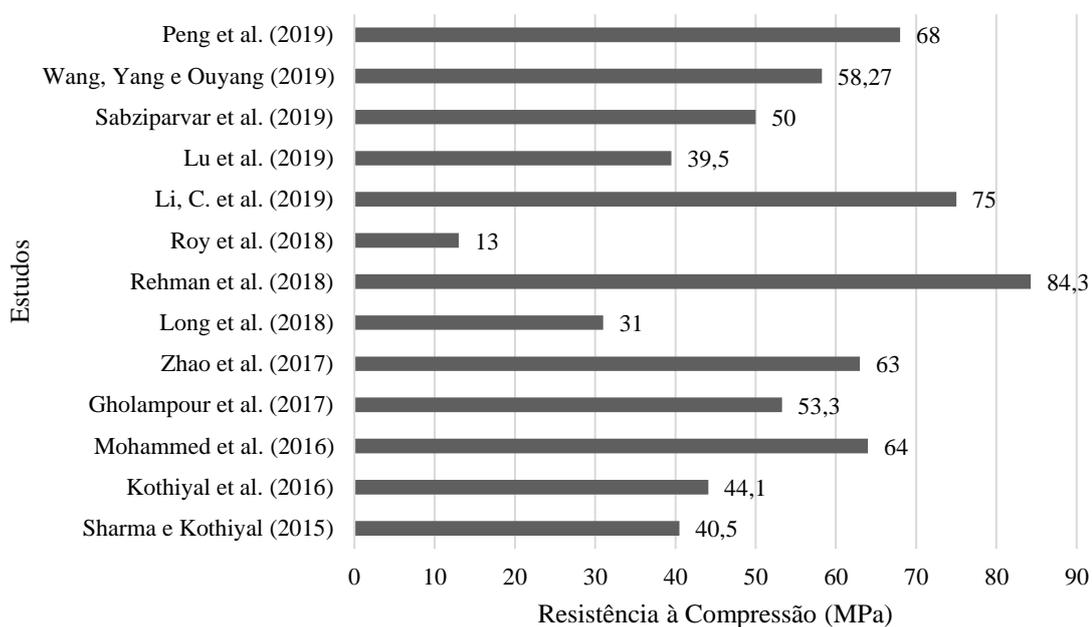
Figura 12 – Maiores valores de resistência à tração na flexão para cada autor em pastas de cimento aos 28 dias.



Fonte: Próprio autor (2020)

É possível observar, analisando o gráfico (Figura 12) juntamente com a Tabela 4, que as duas maiores resistências à tração na flexão foram para ensaios que utilizaram a maior adição de óxido de grafeno em relação a massa de cimento (0,04% em ambos). Novamente, os resultados obtidos por Lu et al. (2019) estão fora da média dos outros autores, representando uma exceção até para a porcentagem de ganho em relação a resistência, 12% (como mostrado na Tabela 4). A mesma análise foi realizada para os estudos que aplicaram o óxido de grafeno em argamassas, e pode-se avaliar os resultados das resistências à compressão na Figura 13.

Figura 13 – Maiores valores de resistência à compressão para cada autor em argamassa aos 28 dias.

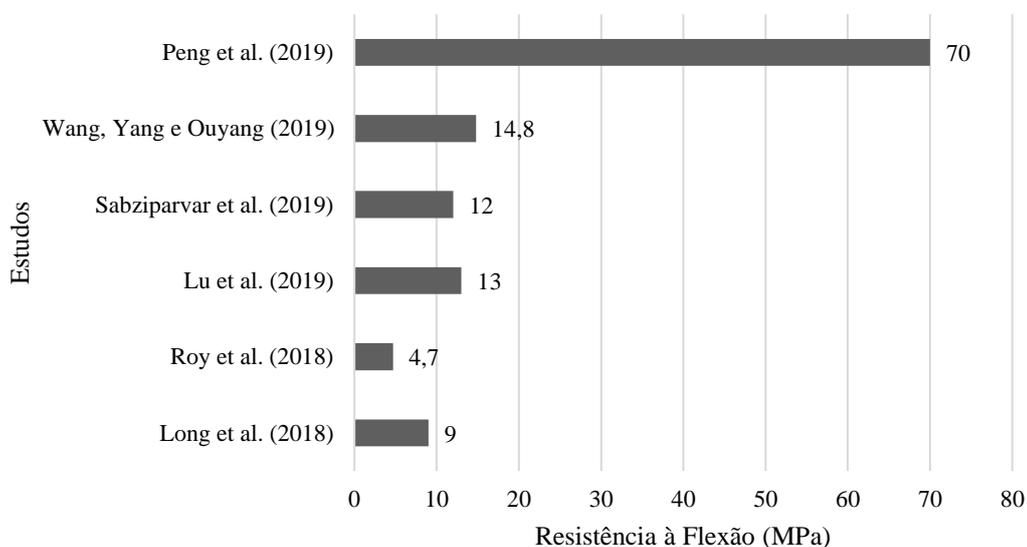


Fonte: Próprio autor (2020)

Destaca-se o estudo de Rehman et al. (2018) que alcançou o melhor resultado, utilizando relação a/c de 0,36 e adição de 0,03% de óxido de grafeno, em relação a massa de cimento, enquanto isso Roy et al. (2018) teve o pior desempenho entre os listados, utilizando relação a/c de 0,5 e adição de 0,05%. Vale destacar que Long et al. (2018) obteve resistência à compressão considerável, mesmo utilizando agregados recicláveis e adição de 0,2% de óxido de grafeno, que representa uma porcentagem muito acima do convencional para esse nanomaterial, mas que é uma taxa comum para nanotubos de carbono.

A Figura 14 trata novamente das argamassas, porém em relação as resistências à tração na flexão.

Figura 14 – Maiores valores de resistência à tração na flexão para cada autor em argamassa aos 28 dias.



Fonte: Próprio autor (2020)

Na Figura 14 é nítida a diferença entre o resultado alcançado por Peng et al. (2019) e os demais. Vale ressaltar que os autores que obtiveram os melhores resultados à compressão não testaram seus corpos de prova à tração na flexão.

Hou et al. (2017) atribuem o crescimento nas propriedades mecânicas, quando utilizado óxido de grafeno, ao alto grau de hidratação do cimento e do efeito nano-filler, além de afirmar que tais propriedades são influenciadas pela interação entre o C-S-H e o óxido de grafeno através da hidroxila e dos íons intermediários, alumínio e cálcio, especificamente.

3.4.2.5 Índice de consistência

O índice de consistência determina a trabalhabilidade de uma argamassa. É importante estudar essa propriedade pelo fato de influenciar no manuseio e utilização do composto a base de cimento, quando aumenta a quantidade de finos na matriz cimentícia o índice de consistência decresce e conseqüentemente diminui a trabalhabilidade da argamassa. Isso ocorre pelo fato de a elevada área superficial específica do material absorver parte da água (LEMES, 2016).

Wang, Q. *et al.* (2015) observa que a adição de óxido de grafeno proporcionou redução na fluidez da argamassa, conseqüentemente, também aumenta a consistência.

Além disso, percebe-se que com o aumento da dosagem, há redução da fluidez. Essa mesma condição é levantada por Wang, M. et al. (2017), e nesse caso propõe uma funcionalização com poliéter amina na cadeia do óxido de grafeno, obtendo a partir disso resultados mais satisfatórios quanto a fluidez da pasta de cimento.

Outra pesquisa que corrobora com essa ideia é a de Wang, Q. et al. (2017), que trata da utilização de cinza volante no traço da pasta de cimento com óxido de grafeno para minimizar a perda de fluidez natural proveniente da adição do nanomaterial. Observa-se que para a fluidez, o corpo de prova com 0,01% de grafeno, mas sem cinza volante, tem uma redução de 13,2% da fluidez, e isso pode ser explicado da nano estrutura do óxido de grafeno, que tem elevada área superficial específica e contém grupos funcionais ricos em oxigênio, o que resulta na aglomeração das partículas de cimento e a formação de uma estrutura em forma de flocos. Tal floculação é eliminada com a presença da cinza volante, liberando partículas de água, que contribuem na questão da fluidez. Com o aumento da quantidade de cinza volante, para ambos os traços de óxido de grafeno, observa-se um aumento da fluidez, de forma que com substituição de 20% de cinza volante, tem-se o maior valor para esse quesito.

Com tudo o que foi exposto, pode-se notar que o óxido de grafeno é um material promissor na melhoria das propriedades mecânicas dos compostos a base de cimento, entretanto é possível maximizar esses benefícios. Li, G. et al. (2018) afirmam que esse nanomaterial tem ampla perspectiva de utilização em vários ramos, incluindo o da construção civil, diretamente ligado à matriz cimentícia, quando funcionalizado em sua forma não reduzida. Essa possibilidade de melhoria está na perspectiva de aumentar a dispersão do óxido de grafeno dentro da matriz cimentícia.

Chuah et al. (2018) esclarecem que a dispersão do óxido de grafeno em água é satisfatória, porém pode haver uma aglomeração das folhas do nanomaterial, já em ambiente alcalino há um pico de dispersão ocorrendo entre os valores de pH de 10,7 e 11, e para o pH de 11,5 há um crescimento de 20% em relação a dispersão em água, porém ainda é necessário que haja utilização de surfactantes para manter a estabilidade coloidal.

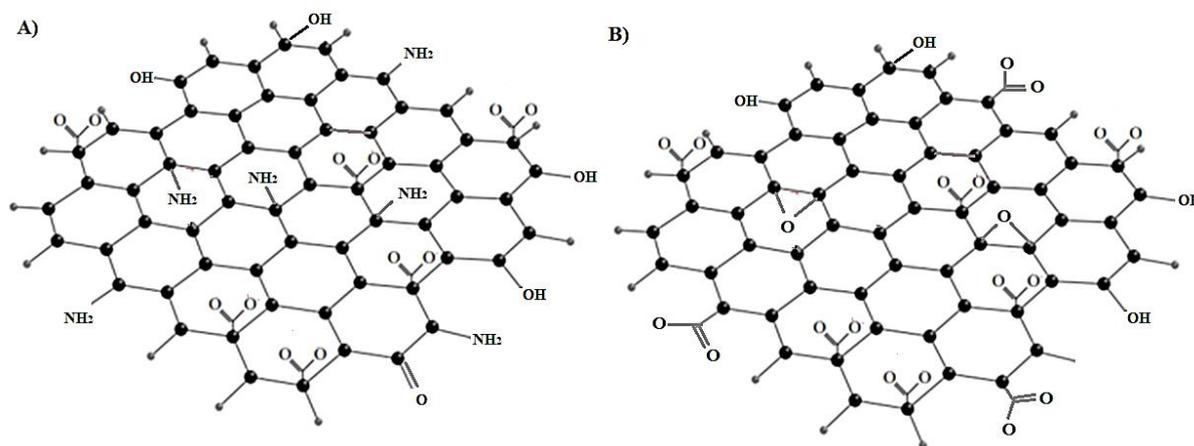
Para que haja esse aumento de dispersão pode-se optar por uma funcionalização do óxido de grafeno, adicionando grupos funcionais específicos na estrutura do nanomaterial, como foi comprovado por Wang, N. et al. (2020), que ainda apontam que com esse procedimento houve melhores ligações do nanoaditivo com o C-S-H.

3.5 Funcionalização do óxido de grafeno

Pode-se entender a funcionalização como um tratamento químico utilizando soluções ácidas para aderir a estrutura do composto alguns grupos funcionais específicos, como os carboxílicos ($-\text{COOH}$) que podem apresentar boas ligações com a matriz cimentícia (MUSSO et al., 2009). Esse procedimento é bastante difundido para a utilização de nanotubos de carbono, e já está sendo alvo de pesquisas também para o óxido de grafeno, que é um candidato perfeito para modificações devido ao aumento da reatividade química em função dos seus grupos oxigenados (ADEEL et al., 2018)

A funcionalização pode ser física (não covalente) ou química (covalente), a última permite que o óxido de grafeno se torne mais suscetível a combinações, o que permite que ele interaja com diversos compostos em nano e macro escala, aderindo-os a sua estrutura (ADEEL et al., 2018; DAI, 2012; DREYER et al., 2010), conforme pode ser visto esquematicamente na Figura 15.

Figura 15 – Estrutura esquemática da funcionalização do óxido de grafeno com a) Grupos amina e b) Grupo carboxila.



Fonte: Próprio autor (2020)

A funcionalização covalente pode ser classificada em: reação de abertura do anel do grupo epóxi, reações de diazônio do óxido de grafeno reduzido e reação nucleófila dos grupos carboxílicos nos contornos da folha do nanomaterial (ADEEL et al., 2018). Ela pode se dar por duas rotas, quando usada com compostos orgânicos, ou haverá ligações entre os radicais livres e a $\text{C} = \text{C}$ do grafeno, ou a formações de ligações

covalentes entre os grupos funcionais orgânicos e os oxigenados do óxido de grafeno (GEORGAKILAS et al., 2012).

Pesquisas apontam que os principais compostos utilizados para realizar o tratamento dos nanotubos são H_2SO_4 e HNO_3 (BAE, JANG, YOON, 2002; EITAN et al., 2003), já para o óxido de grafeno, quando aplicado aos compostos cimentícios, os estudos utilizam principalmente o grupo funcional amina (ABRISHAMI; ZAHABI, 2016, HU et al., 2019).

Analisando comparativamente as folhas de óxido de grafeno antes e após a funcionalização pelo MEV, Hu et al. (2019) perceberam que o tratamento com trietanolamina (TEA) expandiu a área superficial delas, aumentando as irregularidades da lâmina, o que gerou mais locais ativos.

Hu et al. (2018) realizaram a funcionalização do óxido de grafeno com Tris(2-hidroxietil) amina e perceberam que, após a reação do grupo N^+ com o grupo carboxila do óxido de grafeno, houve adesão de grupos hidroxila na superfície, o que aumenta a hidrofiliabilidade do material funcionalizado, garantindo melhor dispersão em água.

3.5.1 Adição de óxido de grafeno funcionalizado nos compostos cimentícios

Em relação aos efeitos da adição do óxido de grafeno funcionalizado, pode-se perceber que é uma implementação benéfica pois auxilia propriedades mecânicas importantes para os compostos a base de cimento.

Analisando a microestrutura da pasta de cimento, Hu et al. (2019) afirmam que houve uma boa dispersão do óxido de grafeno funcionalizado na matriz cimentícia e uma aceleração da reação de hidratação, contudo o calor liberado durante esse processo foi maior do que o parâmetro de referência e da pasta de cimento com adição somente de óxido de grafeno, principalmente com tempo de reação superior a 10 horas, onde o pico da curva de calor da amostra funcionalizada é superior e mantém esse comportamento durante toda a análise, 40 horas.

Wang, N. et al. (2020) corroboram com a ideia de que o óxido de grafeno funcionalizado aumenta os pontos de nucleação dos produtos da reação de hidratação nas dobras das folhas, o que pode aumentar a força de ligação entre eles. Esses autores, utilizando um tratamento do óxido de grafeno com 3-aminopropil trietoxissilano

(APTES) além de um revestimento com sílica amorfa, notaram um aumento no grau de hidratação do cimento e um refinamento dos produtos formados, principalmente da etringita, tanto na pasta de cimento quanto na argamassa.

Abrishami e Zahabi (2016) compararam o uso de óxido de grafeno e sua forma funcionalizada com NH_2 , a partir da amônia, em argamassas e afirmam que há um aumento de coesão e força interfacial entre as nanolâminas funcionalizadas e a matriz do cimento. Além disso, eles observaram um melhor refinamento dos poros da matriz cimentícia.

3.5.1.1 Efeitos nas propriedades mecânicas

Wang, N. et al. (2020) adicionaram óxido de grafeno funcionalizado, com grupo amina e uma cobertura de sílica amorfa, em argamassas no teor de 0,02, 0,04, 0,08, 0,15 e 0,30% da massa de cimento, e constataram resultados positivos tanto para a resistência à tração na flexão quanto para a resistência à compressão. Os autores mostraram que houve um crescimento nos valores das resistências conforme a taxa de adição subia, de forma que os melhores ganhos foram com 0,3%, sendo 8,5 MPa para resistência a flexão e 50,4 MPa para resistência à compressão, aos 28 dias, o que correspondeu a um benefício de 25 e 47% em relação às amostras de referência. Eles ainda afirmaram por meio dos ensaios que todos os corpos de prova com o aditivo funcionalizado tiveram melhores desempenhos dos que aqueles com adição de óxido de grafeno.

Hu et al. (2019) realizaram a adição de óxido de grafeno puro e funcionalizado com trietanolamina, ambos na proporção de 0,03% da massa de cimento, em pastas de cimento. Nos testes de resistência à compressão e tração na flexão, os autores confirmaram que a adição do composto funcionalizado apresentou melhores resultados, para todos os dias de cura em que foram testados, tanto em relação as amostras de referência, quanto as que continham somente óxido de grafeno. As amostras funcionalizadas apresentaram ganho de resistência à compressão e tração na flexão, aos 28 dias, de 31% e 8,1%, respectivamente, em relação aos corpos de prova de referência, enquanto os que continham óxido de grafeno obtiveram ganhos de 17,2% e 7,8% para os mesmos parâmetros.

Abrishami e Zahabi (2016) também compararam a adição do óxido de grafeno simples e do funcionalizado em argamassas, nas proporções de 0,05%, 0,1%, 0,15%, 0,2% e 0,25% da massa de cimento, porém, além de analisarem as resistências à compressão e flexão, observaram a densidade dos corpos de prova. Os ensaios foram realizados aos 14 dias de cura e os maiores resultados para os três parâmetros foram encontrados na adição de 0,01% de óxido de grafeno funcionalizado, com ênfase que todas as adições funcionalizadas superaram as que estavam somente com óxido de grafeno. Em relação a resistência à compressão, as amostras contendo apenas óxido de grafeno resultaram em um aumento de 13% em relação aos corpos de prova de referência, sem nenhuma adição, enquanto as amostras funcionalizadas tiveram crescimento de 39%. Para a resistência à flexão essa diferença foi ainda maior, enquanto os corpos de prova somente com óxido de grafeno alcançaram ganho de 23,45%, os que foram submetidos a funcionalização obtiveram 70,85%.

Os dados de cada estudo mencionado podem ser comparados, de acordo com sua aplicação, composto químico utilizado no tratamento da funcionalização, a porcentagem ótima de adição que cada autor encontrou, e os ganhos de resistências obtidos, conforme Tabela 5. Nota-se que com uma pequena adição, porcentagem em relação a massa de cimento, há ganhos de resistência consideráveis, o que comprova os benefícios do tratamento químico nas nanolâminas de óxido de grafeno, para sua utilização em produtos cimentícios.

Tabela 5 - Dados para comparação de benefício da adição de óxido de grafeno funcionalizado por diferentes autores, aos 28 dias.

Autores	Aplicação	Composto para funcionalização	Relação a/c	% Ótima de adição	Resistência (MPa) / ganho %	
					Compressão	Tração na flexão
Abrishami e Zahabi (2016)	Argamassa	Grupo amina	0,48	0,1	54,32/ 39%	10,2/ 70,85%
Wang, M. et al. (2017)	Pasta de cimento	Amina poliéter	0,33	0,03	Ensaio não realizado	13,8/ 38%
Hu et al. (2018)	Pasta com cimento reciclado	Tri-hidroxietil amina	0,44	0,2	Ensaio não realizado	Ensaio não realizado
Hu et al. (2019)	Pasta de cimento	Trietanolamina	0,44	0,03	31%	8,1%

Wang, N. et al. (2020)	Argamassa	Grupo amina e sílica amorfa	0,5	0,3	50,4/ 47%	8,5/ 25%
---------------------------	-----------	--------------------------------	-----	-----	-----------	----------

Fonte: Próprio autor (2020)

3.6 Considerações finais

Pode-se verificar que o óxido de grafeno é uma adição promissora, pois, mesmo com uma pequena quantidade utilizada, fornece resultados consideráveis nas propriedades mecânicas e físicas dos compostos a base de cimento, devido aos efeitos na reação de hidratação do cimento comentados pela literatura. Isso se evidencia com os resultados apresentados por diversos autores, como Kothiyal et al. (2016), que obteve 77,8% de ganho na resistência à compressão em relação a referência, aos 28 dias, para argamassas utilizando relação a/c de 0,45 e 1% de adição óxido de grafeno, ou Wang, Yang e Ouyang (2019), com ganho para a resistência à tração na flexão de 39,6% para argamassas com relação a/c de 0,2, adição de 0,03% de e, aos 28 dias.

Em relação a microestrutura dos compostos cimentícios com adição de óxido de grafeno, percebe-se que há uma redução da porosidade e uma distribuição mais homogênea dos poros, como apresentado por Li, X. et al (2017b), que avaliou pastas de cimento, com relação a/c de 0,4, e obteve uma redução na porosidade total das amostras, mesmo com uma quantidade pequena de adição (0,04% da massa de cimento).

Tratando das reações químicas entre o óxido de grafeno e o cimento é preciso que mais estudos sejam realizados para ampliar a compreensão em relação a forma como ele se liga aos compostos provenientes da reação de hidratação, principalmente ao C-S-H, e detalhar o processo de nucleação que ocorre na matriz cimentícia a partir desse óxido.

Os estudos que realizaram a funcionalização do óxido de grafeno indicaram que esse tratamento apresenta resultados superiores, quando comparados aos obtidos somente com a adição de óxido de grafeno, em todos os aspectos avaliados, como Abrishami e Zahabi (2016) que compararam a adição de óxido de grafeno com e sem a funcionalização com grupo amina, em argamassas com a/c de 0,48, e as amostras funcionalizadas apresentaram diferença de 26% na resistência à compressão e 47,4% para tração na flexão, com 0,1% de adição, em relação a composição de óxido de grafeno.

Mesmo sem haver um padrão de grupos funcionais utilizados, relação água/cimento, ou percentual de adição dos nanomateriais as composições

funcionalizadas se mostraram eficazes para aprimorar as propriedades mecânicas e a reação de hidratação do cimento. Porém, em relação a funcionalização em si é preciso ampliar as opções de realização desse tratamento e avaliar seus benefícios junto a matriz cimentícia, por exemplo, funcionalizações com ácidos mais fracos com grupos funcionais de interesse, como as carboxilas e outros grupos oxigenados. Em suma, ainda é um tema com espaço para novas possibilidades de aprimoramento, com temas importantes para serem investigados a fim de encontrar um ponto de otimização na utilização do óxido de grafeno e de sua forma funcionalizada.

3.7 Referências

ABRISHAMI, M Ebrahimizadeh; ZAHABI, V. Reinforcing graphene oxide/cement composite with NH₂ functionalizing group. **Bulletin Of Materials Science**, [s.l.], v. 39, n. 4, p. 1073-1078, 20 jul. 2016

ADEEL, Muhammad; BILAL, Muhammad; RASHEED, Tahir; SHARMA, Ashutosh; IQBAL, Hafiz M.N.. Graphene and graphene oxide: functionalization and nano-bio-catalytic system for enzyme immobilization and biotechnological perspective. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 120, p. 1430-1440, dez. 2018.

ALAM, Syed Nasimul; SHARMA, Nidhi; KUMAR, Lailesh. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*. **Graphene**, [s.l.], v. 06, n. 01, p.1-18, 2017.

BAE J., JANG J., YOON S-H. Cure behavior of the liquid-crystalline epoxy/carbon nanotube system and the effect of surface treatment of carbon fillers on cure reaction. **Macromol Chem Phys**, 2002; 203:2196–204.

BRODIE, B. C. On the atomic weight of grafite. **Philosophical Transactions of Royal Society of London**, v. 149, p. 249-259, 1859.

CHO, Byoung Hooi; KHAWAJI, Mohammad; NAM, Boo Hyun; ALHARBI, Yousef; AN, Jinwoo. Static and Cyclic Flexural Behaviors of Edge-Oxidized Graphene Oxide Cement Composites. **Journal Of Materials In Civil Engineering**, [s.l.], v. 31, n. 11, p. 01-09, nov. 2019.

CHUAH, Samuel; LI, Wengui; CHEN, Shu Jian; SANJAYAN, Jay G.; DUAN, Wen Hui. Investigation on dispersion of graphene oxide in cement composite using different surfactant treatments. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 161, p.519-527, fev. 2018.

CLARIVATE ANALYTICS. Web of Science, 2020. Disponível em: <<http://www.webofknowledge.com/>>. Acesso em 15 de Dezembro de 2020.

DAI, Liming. Functionalization of Graphene for Efficient Energy Conversion and Storage. **Accounts Of Chemical Research**, [s.l.], v. 46, n. 1, p. 31-42, 3 out. 2012. American Chemical Society (ACS).

DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010.

EITAN, Ami; JIANG, Kuiyang; DUKES, Doug; ANDREWS, Rodney; SCHADLER, Linda S.. Surface Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes: toward the tailoring of the interface in polymer composites. **Chemistry Of Materials**, [s.l.], v. 15, n. 16, p. 3198-3201, ago. 2003. American Chemical Society (ACS)

GEORGAKILAS, Vasilios; OTYEPKA, Michal; BOURLINOS, Athanasios B.; CHANDRA, Vimlesh; KIM, Namdong; KEMP, K. Christian; HOBZA, Pavel; ZBORIL, Radek; KIM, Kwang S.. Functionalization of Graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 112, n. 11, p. 6156-6214, 25 set. 2012. American Chemical Society (ACS).

GHOLAMPOUR, Aliakbar; KIAMAHALLEH, Meisam Valizadeh; TRAN, Diana n. H.; OZBAKKALOGLU, Togay; LOSIC, Dusan. Revealing the dependence of the physiochemical and mechanical properties of cement composites on graphene oxide concentration. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 7, n. 87, p. 55148-55156, 2017.

GIOVANNETTI, R.; ROMMOZZI, E.; ZANNOTTI, M.; D'AMATO, C. A.; FERRARO, S.; CESPI, M.; BONACUCINA, G.; MINICUCCI, M.; CICCIO, A. di. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solution: an application as graphene/TiO₂ nanocomposite to improve visible light photocatalytic activity. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 6, n. 95, p.93048-93055, 2016.

GONÇALVES, Gil; MARQUES, Paula A. A. P.; GRANADEIRO, Carlos M.; NOGUEIRA, Helena I. S.; SINGH, M. K.; GRÁCIO, J.. Surface Modification of Graphene Nanosheets with Gold Nanoparticles: The Role of Oxygen Moieties at Graphene Surface on Gold Nucleation and Growth. **Chemistry Of Materials**, [s.l.], v. 21, n. 20, p. 4796-4802, 27 out. 2009.

GONG, Kai; PAN, Zhu; KORAYEM, Asghar H.; QIU, Ling; LI, Dan; COLLINS, Frank; WANG, Chien Ming; DUAN, Wen Hui. Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Portland Cement Paste. **Journal Of Materials In Civil Engineering**, [s.l.], v. 27, n. 2, p. 40140101-40140106, fev. 2015.

GUERRERO-CONTRERAS, Jesus; CABALLERO-BRIONES, F.. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 153, p.209-220, mar. 2015.

HOU, Dongshuai; LU, Zeyu; LI, Xiangyu; MA, Hongyan; LI, Zongjin. Reactive molecular dynamics and experimental study of graphene-cement composites: Structure, dynamics and reinforcement mechanisms. **Carbon**, [s.l.], v. 115, p.188-208, maio 2017.

HU, Miaomiao; GUO, Jintang; FAN, Jinjie; LI, Pengpeng; CHEN, di. Dispersion of triethanolamine-functionalized graphene oxide (TEA-GO) in pore solution and its

influence on hydration, mechanical behavior of cement composite. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 216, p. 128-136, ago. 2019

HU, Miaomiao; GUO, Jintang; LI, Pengpeng; FAN, Jinjie; FENG, Yakai. Micromechanical recovery of waste cement via efficient rehydration under the effect of Tris(2-hydroxyethyl) amine-Graphene Oxide (TEA-GO). **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 188, p. 470-479, nov. 2018

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of American Chemistry Society**, v. 80, p. 1339, 1958.

KANG, Xiaojuan; ZHU, Xiaohong; QIAN, Jueshi; LIU, Jiaping; HUANG, Yongbo. Effect of graphene oxide (GO) on hydration of tricalcium silicate (C3S). **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 203, p. 514-524, abr. 2019.

KAUR, Ramanjit; KOTHIYAL, N.c.. Comparative effects of sterically stabilized functionalized carbon nanotubes and graphene oxide as reinforcing agent on physico-mechanical properties and electrical resistivity of cement nanocomposites. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 202, p.121-138, mar. 2019.

KOTHIYAL, N. C.; SHARMA, Snigdha; MAHAJAN, Swati; SETHI, Sapna. Characterization of reactive graphene oxide synthesized from ball – milled graphite: its enhanced reinforcing effects on cement nanocomposites. **Journal Of Adhesion Science And Technology**, [s.l.], v. 30, n. 9, p. 915-933, 14 jan. 2016.

LEE, Xin Jiat; HIEW, Billie Yan Zhang; LAI, Kar Chiew; LEE, Lai Yee; GAN, Suyin; THANGALAZHY-GOPAKUMAR, Suchithra; RIGBY, Sean. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [s.l.], v. 98, p.163-180, maio 2019.

LEMES, S. P. S., **Caracterização do comportamento mecânico e térmico de argamassas de cimento Portland com adição de nanotubo de carbono**. 2016. 115 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Pós-Graduação Stricto sensu em Engenharia, Universidade Federal do Pampa. Alegrete, 2016.

LI, Chen Yang; CHEN, Shu Jian; LI, Wen Gui; LI, Xiang Yu; RUAN, Dong; DUAN, Wen Hui. Dynamic increased reinforcing effect of graphene oxide on cementitious nanocomposite. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 206, p. 694-702, maio 2019.

LI, Gen; YUAN, J.b.; ZHANG, Y.h.; ZHANG, N.; LIEW, K.m.. Microstructure and mechanical performance of graphene reinforced cementitious composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 114, p.188-195, nov. 2018.

LI, Wengui; LI, Xiangyu; CHEN, Shu Jian; LIU, Yan Ming; DUAN, Wen Hui; SHAH, Surendra P.. Effects of graphene oxide on early-age hydration and electrical resistivity of Portland cement paste. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 136, p. 506-514, abr. 2017.

LI, Xiangyu; LI, Chenyang; LIU, Yanming; CHEN, Shu Jian; WANG, C. M.; SANJAYAN, Jay G.; DUAN, Wen Hui. Improvement of mechanical properties by

incorporating graphene oxide into cement mortar. **Mechanics Of Advanced Materials And Structures**, [s.l.], v. 25, n. 15-16, p. 1313-1322, 3 jan. 2017 a.

LI, Xiangyu; LIU, Yan Ming; LI, Wen Gui; LI, Chen Yang; SANJAYAN, Jay G.; DUAN, Wen Hui; LI, Zongjin. Effects of graphene oxide agglomerates on workability, hydration, microstructure and compressive strength of cement paste. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 145, p.402-410, ago. 2017 b.

LIU, Jintao; FU, Jiali; YANG, Yang; GU, Chunping. Study on dispersion, mechanical and microstructure properties of cement paste incorporating graphene sheets. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 199, p.1-11, fev. 2019.

LOH, K. P.; BAO, Q.; EDA, G.; CHHOWALLA, M. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. **Nature Chemistry**, v. 2, n. 12, p. 1015-1024, 2010.

LONG, Wu-jian; ZHENG, Dan; DUAN, Hua-bo; HAN, Ningxu; XING, Feng. Performance enhancement and environmental impact of cement composites containing graphene oxide with recycled fine aggregates. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 194, p. 193-202, set. 2018.

LU, Zeyu; CHEN, Binmeng; LEUNG, Christopherk.y.; LI, Zongjin; SUN, Guoxing. Aggregation size effect of graphene oxide on its reinforcing efficiency to cement-based materials. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 100, p. 85-91, jul. 2019.

LV, Shenghua; TING, Sun; LIU, Jingjing; ZHOU, Qingfang. Use of graphene oxide nanosheets to regulate the microstructure of hardened cement paste to increase its strength and toughness. **Crystengcomm**, [s.l.], v. 16, n. 36, p. 8508, 16 jul. 2014.

LV, Shenghua; YANG, Wenqiang; ZHAO, Haoran; ZHOU, Qingfang; CUI, Yaya. Effect of polyacrylate/GO nanocomposites on properties of cement paste. **Magazine Of Concrete Research**, [s.l.], v. 68, n. 4, p. 187-196, fev. 2016.

MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L.B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, p. 4806-4814, 2010.

MARCONDES, C. G. N. **Adição de nanotubos de carbono em concretos de cimento Portland – absorção, permeabilidade, penetração de cloretos e propriedades mecânicas**. 143 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

MOHAMMED, A.; SANJAYAN, J. G.; DUAN, W. H.; NAZARI, A.. Graphene Oxide Impact on Hardened Cement Expressed in Enhanced Freeze–Thaw Resistance. **Journal Of Materials In Civil Engineering**, [s.l.], v. 28, n. 9, p. 01-06, set. 2016.

MOHAMMED, A.; SANJAYAN, J. G.; DUAN, W. H.; NAZARI, A.. Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 84, p.341-347, jun. 2015.

MOHAMMED, A.; SANJAYAN, J.g.; NAZARI, A.; AL-SAAD, N.t.k.. The role of graphene oxide in limited long-term carbonation of cement-based matrix. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 168, p. 858-866, abr. 2018.

MOKHTAR, M.m.; ABO-EL-ENEIN, S.a.; HASSAAN, M.y.; MORSY, M.s.; KHALIL, M.h.. Mechanical performance, pore structure and micro-structural characteristics of graphene oxide nano platelets reinforced cement. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 138, p. 333-339, maio 2017

MUSSO, Simone; TULLIANI, Jean-marc; FERRO, Giuseppe; TAGLIAFERRO, Alberto. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites. **Composites Science And Technology**, [s.l.], v. 69, n. 11-12, p. 1985-1990, set. 2009.

PAN, Zhu; HE, Li; QIU, Ling; KORAYEM, Asghar Habibnejad; LI, Gang; ZHU, Jun Wu; COLLINS, Frank; LI, Dan; DUAN, Wen Hui; WANG, Ming Chien. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide–cement composite. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 58, p. 140-147, abr. 2015.

PATON, Keith R.; VARRLA, Eswaraiah; BACKES, Claudia; SMITH, Ronan J.; KHAN, Umar; O'NEILL, Arlene; BOLAND, Conor; LOTYA, Mustafa; ISTRATE, Oana M.; KING, Paul. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. **Nature Materials**, [s.l.], v. 13, n. 6, p.624-630, 20 abr. 2014.

PENG, Hui; GE, Yaping; CAI, C.s.; ZHANG, Yongxing; LIU, Zhen. Mechanical properties and microstructure of graphene oxide cement-based composites. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 194, p.102-109, jan. 2019.

REHMAN, Sardar Kashif Ur; IBRAHIM, Zainah; MEMON, Shazim; AUNKOR, Md.; JAVED, Muhammad Faisal; MEHMOOD, Kashif; SHAH, Syed. Influence of Graphene Nanosheets on Rheology, Microstructure, Strength Development and Self-Sensing Properties of Cement Based Composites. **Sustainability**, [s.l.], v. 10, n. 3, p. 822, 15 mar. 2018.

ROMERO, A.; LAVIN-LOPEZ, M. P.; SANCHEZ-SILVA, L.; VALVERDE, J. L.; PATON-CARRERO, A. Comparative study of different scalable routes to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 203, p. 284-292, 2018.

ROY, Rahul; MITRA, Ananda; GANESH, Ajay T.; SAIRAM, V.. Effect of Graphene Oxide Nanosheets dispersion in cement mortar composites incorporating Metakaolin and Silica Fume. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 186, p.514-524, out. 2018.

SABZIPARVAR, A.m.; HOSSEINI, E.; CHINIFORUSH, V.; KORAYEM, A.h.. Barriers to achieving highly dispersed graphene oxide in cementitious composites: an experimental and computational study.: An experimental and computational study. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 199, p. 269-278, fev. 2019.

SHARMA, Snigdha; KOTHIYAL, N. C.. Influence of graphene oxide as dispersed phase in cement mortar matrix in defining the crystal patterns of cement hydrates and its effect on mechanical, microstructural and crystallization properties. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 5, n. 65, p. 52642-52657, 2015.

SILVA, Rodrigo Alves e; GUETTI, Paulo de Castro; LUZ, Mário Sérgio da; ROUXINOL, Francisco; GELAMO, Rogério Valentim. Enhanced properties of cement mortars with multilayer graphene nanoparticles. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 149, p.378-385, set. 2017.

SOMANATHAN, T.; PRASAD, K.; OSTRIKOV, K.; SARAVANAN, A.; KRISHNA, V. M. Graphene Oxide Synthesis from Agro Waste. **Nanomaterials**, v. 5, p. 826-834, 2015.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 31, p. 1481–1487, 1898.

TALYZIN, A. V.; MERCIER, G.; KLECHIKOV, A.; HEDENSTRÖM, M.; JOHNELS, D.; WEI, D.; COTTON, D.; OPITZ, A.; MOONS, E. Brodie vs Hummers graphite oxides for preparation of multi-layered materials. **Carbon**, v. 115, p. 430-440, 2017.

TIAN, Jie; GUO, Li; YIN, Xianglu; WU, Wei. The liquid-phase preparation of graphene by shear exfoliation with graphite oxide as a dispersant. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 223, p.1-8, fev. 2019.

WANG, Min; WANG, Rumin; YAO, Hao; FARHAN, Shameel; ZHENG, Shuirong; DU, Congcong. Study on the three dimensional mechanism of graphene oxide nanosheets modified cement. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 126, p. 730-739, nov. 2016.

WANG, Min; YAO, Hao; WANG, Rumin; ZHENG, Shuirong. Chemically functionalized graphene oxide as the additive for cement–matrix composite with enhanced fluidity and toughness. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 150, p.150-156, set. 2017.

WANG, Nan; WANG, Shuping; TANG, Luping; YE, Lilei; CULLBRAND, Björn; ZEHRI, Abdelhafid; TEBIKACHEW, Behabitu Ergette; LIU, Johan. Improved Interfacial Bonding Strength and Reliability of Functionalized Graphene Oxide for Cement Reinforcement Applications. **Chemistry – A European Journal**, [s.l.], p. 1-9, 21 jan. 2020.

WANG, Qin; WANG, Jian; LU, Chun-xiang; LIU, Bo-wei; ZHANG, Kun; LI, Chong-zhi. Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement. **New Carbon Materials**, [s.l.], v. 30, n. 4, p.349-356, ago. 2015.

WANG, Qin; CUI, Xinyou; WANG, Jian; LI, Shiyu; LV, Chunxiang; DONG, Yichen. Effect of fly ash on rheological properties of graphene oxide cement paste. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 138, p.35-44, maio 2017.

WANG, Yahui; YANG, Jiawen; OUYANG, Dong. Effect of Graphene Oxide on Mechanical Properties of Cement Mortar and its Strengthening Mechanism. **Materials**, [s.l.], v. 12, n. 22, p. 3753-3770, 14 nov. 2019.

YANG, Haibin; CUI, Hongzhi; TANG, Waiching; LI, Zongjin; HAN, Ningxu; XING, Feng. A critical review on research progress of graphene/cement based composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 102, p.273-296, nov. 2017.

YU, C.; WANG, C-F.; CHEN, S. Facile access to graphene oxide from ferro-induced oxidation, **Scientific Reports**, v. 6, [não-pag.], 2016.

YUAN, R.; YUAN, J.; WU, Y.; CHEN, L.; ZHOU, H.; CHEN, J. Efficient synthesis of graphene oxide and the mechanisms of oxidation and exfoliation. **Applied Surface Science**, v. 416, p. 868–877, 2017.

ZAABA, N.I.; FOO, K.L.; HASHIM, U.; TAN, S.J.; LIU, Wei-wen; VOON, C.H.. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. **Procedia Engineering**, [s.l.], v. 184, p.469-477, 2017.

ZHAO, Li; GUO, Xinli; LIU, Yuanyuan; GE, Chuang; GUO, Liping; SHU, Xin; LIU, Jiaping. Synergistic effects of silica nanoparticles/polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide on mechanical behavior and hydration process of cement composites. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 7, n. 27, p. 16688-16702, 2017.

ZHU, Yanwu; MURALI, Shanthi; CAI, Weiwei; LI, Xuesong; SUK, Ji Won; POTTS, Jeffrey R.; RUOFF, Rodney S.. Graphene and Graphene Oxide: synthesis, properties, and applications. : Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**, [s.l.], v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 29 jun. 2010.

4. CAPÍTULO II

(Normas de acordo com a Revista Brasileira Ambiente Construído)

ADIÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM ÁCIDO OXÁLICO EM ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND

RESUMO

As adições de óxido de grafeno têm se mostrado benéficas para as propriedades dos artefatos cimentícios, porém é possível alcançar resultados ainda melhores com um aprimoramento da estrutura do nanomaterial. A proposta desta pesquisa foi realizar um tratamento químico no óxido de grafeno com ácido oxálico e uma dopagem com cálcio, a fim de comparar as melhorias obtidas, por meio de ensaios de propriedades físicas e mecânicas. Para isso foram confeccionadas amostras de argamassas, com relação água/cimento de 0,45, com adição de óxido de grafeno (OG) e da sua forma aprimorada (OGF), no teor de 0,03% da massa de cimento. Os resultados mostraram que a adição de OGF melhoraram as propriedades mecânicas, apresentando ganhos de 15,89% e 27,14% para a resistência à tração na flexão, aos 7 e 28 dias, respectivamente, e 15,93% e 13,91% para a resistência à compressão, aos 7 e 28 dias, respectivamente. Além disso, observando os resultados de índice de vazios, absorção de água, e massa específica real em relação aos ganhos de resistência à compressão, notou-se que a adição de OGF tornou a matriz mais compacta, aumentando a quantidade de poros menores, enquanto reduziu os poros maiores.

Palavras-chave: Óxido de grafeno; Funcionalização; Dopagem; Carbono

ABSTRACT

The additions of graphene oxide have been shown to be beneficial for the properties of cementitious artifacts, but it is possible to achieve even better results with an improvement of the nanomaterial structure. The proposal of this research was to perform a chemical treatment in graphene oxide with oxalic acid and a calcium doping, in order to compare the improvements obtained, by means of tests of physical and mechanical properties. For this purpose, mortar samples were prepared, with a water/cement ratio of 0.45, with addition of graphene oxide (OG) and its enhanced form (OGF), in the content of 0.03% of the cement mass. The results showed that the addition of OGF improved the mechanical properties, presenting gains of 15.89% and 27.14% for tensile strength in bending, at 7 and 28 days, respectively, and 15.93% and 13.91% for compressive strength, at 7 and 28 days, respectively. In addition, noting the results of voids index, water absorption, and actual specific mass in relation to compressive strength gains, it was noted that the addition of OGF made the matrix more compact by increasing the amount of smaller pores, while reducing the larger pores.

Key words: Graphene oxide; Functionalization; Oxalic acid; Carbon

4.1 Introdução

O cimento é o material mais utilizado da construção civil devido ao seu baixo custo e características que se encaixam perfeitamente ao cenário construtivo, como rápida aplicabilidade e alta resistência mecânica na compressão. Entretanto, há propriedades dos compostos feitos à base desse material que precisam ser aprimoradas, como a baixa resistência mecânica à tração por meio da flexão, permeabilidade elevada, baixa ductilidade, entre outras.

Pesquisas com nanomateriais tem se mostrado muito promissoras para alterar a microestrutura dos materiais a base de cimento, melhorando suas características (ZHAO et al., 2019). Dentre esses materiais destaque-se o óxido de grafeno (OG), que é derivado do grafeno e possui alta área superficial, elevadas propriedades mecânicas, alta capacidade de condutividade térmica e elétrica, e em sua superfície é possível encontrar diversos grupos oxigenados, como carboxila e hidroxila (LU, Z. et al., 2019).

As melhorias de desempenho nos compostos a base de cimento com óxido de grafeno foram comprovadas por diversos autores. Lv et al. (2016) mostraram que a adição do nanomaterial na taxa de 0,03% da massa cimento resultaram em ganhos de

52,6% e 65,5% nas resistências a compressão e tração na flexão, aos 28 dias, para pasta de cimento com relação água/cimento (a/c) de 0,29. Já Lu et al. (2019) relataram crescimento de 23,2% e 18,3% para as mesmas propriedades, aos 28 dias, utilizando argamassa de cimento com a/c de 0,36, adicionando 0,032% de OG em relação a massa de cimento. Outros autores testando suas amostras de argamassa somente à compressão apresentaram resultados semelhantes, como Rehman et al. (2018) com incremento de 27% nessa propriedade, aos 28 dias usando a/c igual a 0,36, adicionando 0,03% de OG, Kaur e Kothiyal (2019) alcançaram 23,2% de melhoria com taxa de 0,02% de OG, aos 28 dias de cura com relação a/c de 0,43, entre outros.

Contudo ainda é possível que haja um aprimoramento na aplicação desse nanomaterial, principalmente quando se trata de sua dispersão dentro da matriz cimentícia, que pode ser alcançada pela funcionalização do óxido de grafeno, ou seja, colocação de outros grupos funcionais em sua estrutura, que apresentem boas ligações com a matriz cimentícia (MUSSO et al., 2009), entretanto esse tratamento tem sido utilizado basicamente apenas com ácidos fortes. Wang, N. et al. (2020) apontam que com esse procedimento houve melhoria na dispersão, além de observar melhores ligações do nanomaterial adicionado com o C-S-H e formação de produtos hidratados do cimento mais refinados.

Para efeitos de comparação entre a aplicação do óxido de grafeno e da sua forma funcionalizada (OGF), Hu et al. (2019) observaram que após o tratamento químico com trietanolamina houve um aumento da área superficial das nanolâminas, que também apresentaram maiores irregularidades superficiais, o que gerou mais locais ativos na superfície do material. Os mesmos autores constataram ainda melhor desempenho mecânico das amostras com OGF, alcançando 13,8% de ganho em relação as amostras com OG, aos 28 dias, aplicando os nanomateriais em pastas de cimento reciclado, com relação água/cimento de 0,44. Abrishami e Zahabi (2016) compararam a adição do óxido de grafeno e do funcionalizado com grupo amina em argamassas e concluíram que os ganhos obtidos pela funcionalização para a resistência à compressão superaram os valores alcançados para as amostras com OG em 26%, aos 28 dias, utilizando relação a/c igual a 0,48 e com teor de adição de óxido de grafeno de 0,1% em relação a massa do cimento.

Nesse estudo, houve comparação entre duas composições com adição de óxido de grafeno, uma com OG e outra submetida a funcionalização com ácido etanodióico

(também conhecido como ácido oxálico) e dopada com cálcio. A escolha desse ácido para o tratamento químico se deu devido a sua estrutura, onde há duas carboxilas (uma em cada extremidade), o que aumentaria seu potencial de ligação tanto com a dopagem de cálcio, quanto com os produtos de hidratação.

A proposta foi verificar a viabilidade da utilização desse ácido, ainda não utilizado para esse tratamento, e a eficácia do tratamento químico. Para isso, foram confeccionados corpos de prova com e sem adições, os quais foram ensaiados à compressão, tração na flexão, absorção de água e variação dimensional. Os nanomateriais sintetizados foram caracterizados por meio da Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), para checar o efeito da funcionalização na estrutura do nanomaterial.

4.2 Materiais e métodos

4.2.1 Materiais

4.2.1.1 Óxido de grafeno

O nanomaterial foi obtido a partir do grafite puro da marca Sigma AldrichTM. O fabricante informa que o tamanho do grafite não excede o tamanho de 20 μm . O óxido de grafeno que foi obtido foi caracterizado com os ensaios de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Difração de Raios-X (DRX).

4.2.1.2 Óxido de grafeno funcionalizado e dopado com cálcio

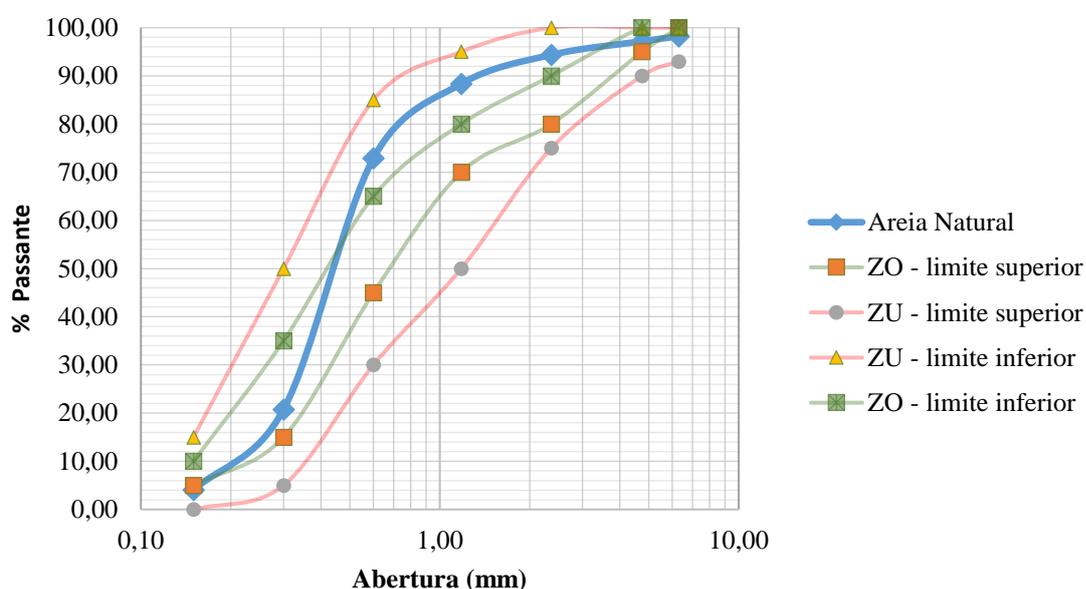
O material submetido a funcionalização foi o sintetizado a partir do grafite, utilizando ácido oxálico, e foi dopado com cálcio, a partir do nitrato de cálcio, ambos reagentes da marca Sigma AldrichTM. O nanomaterial foi submetido aos ensaios de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Difração de Raios-X.

4.2.1.3 Caracterização do agregado miúdo utilizado

Utilizou-se agregado miúdo natural, com massa específica de 2645 kg/m^3 , e atendem os requisitos presentes nas normas NBR NM 52 (ABNT, 2009), NBR NM 45 (ABNT, 2006), NBR NM 248 (ABNT, 2003) e NBR 6467 (ABNT, 2009), que tratam de massa específica, massa unitária, granulometria e inchamento, respectivamente.

A Figura 16 mostra a curva granulométrica da areia e as curvas limites impostas pela norma.

Figura 16 - Curva granulométrica da areia utilizada.



Fonte: Próprio autor (2020)

Nota-se, analisando a Figura 16, que a areia utilizada apresenta granulometria dentro dos limites últimos, estabelecidos por norma.

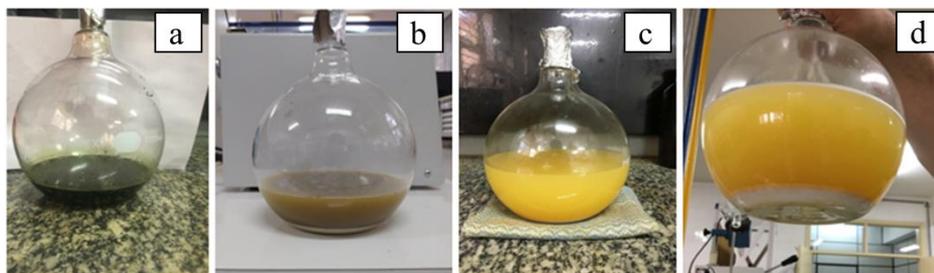
4.2.2 Métodos

4.2.2.1 Síntese do óxido de grafeno

O procedimento para a síntese do óxido de grafeno foi embasado no realizado por Marcano et al. (2010). Adicionou-se 4,0 g de grafite em pó, 480,0 mL de ácido sulfúrico e 53,3 mL de ácido orto-fosfórico, em um balão de fundo chato. Após o resfriamento, adicionou-se vagorosamente 24,0 g de permanganato de potássio e deixou-se sob agitação magnética durante 2 horas. Após a agitação, manteve-se o sistema em repouso por 24 horas.

A mistura foi submetida à temperatura de 50 °C durante 4 horas, em um banho termostático (marca TecnalTM, modelo TE 0541/1), e colocada em repouso por 13 dias. A etapa seguinte consistiu em adicionar lentamente 536 mL de solução de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) e deixar em repouso por 7 dias. A evolução visual da síntese dentro do balão de fundo chato ao longo dos dias está apresentada Figura 17.

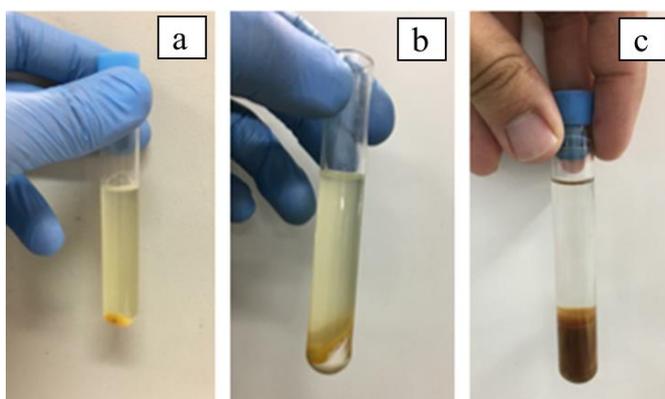
Figura 17 - Evolução da síntese dentro do balão de fundo chato.



Fonte: Próprio autor (2020)

O material do balão de fundo chato, de cor amarelo, foi lavado com água deionizada e separado por centrifugação, até a neutralização do meio, e colocado em estufa à vácuo, a 60 °C por 36 horas, alcançando-se assim o óxido de grafite. Durante o processo de lavagem e centrifugação, percebeu-se uma evolução visual na coloração do material, conforme Figura 18.

Figura 18 - Procedimento pós síntese química. a) Início da centrifugação, b) Após algumas repetições no processo e c) Final do processo de centrifugação.



Fonte: Próprio autor (2020)

Finalizada a secagem, o óxido de grafite foi submetido a maceração em almofariz e pistilo de pedra ágata, colocado em banho ultrassônico por 1 hora, lavado com água deionizada, separado por centrifugação, e levado novamente a estufa à vácuo por 48 horas, a 50 °C, obtendo-se o óxido de grafeno.

As quatro gramas de óxido de grafeno obtidas por esse processo foram submetidas ao tratamento químico de funcionalização, e com o intuito de sintetizar

apenas óxido de grafeno, sem o tratamento, o processo foi repetido, porém para duas gramas.

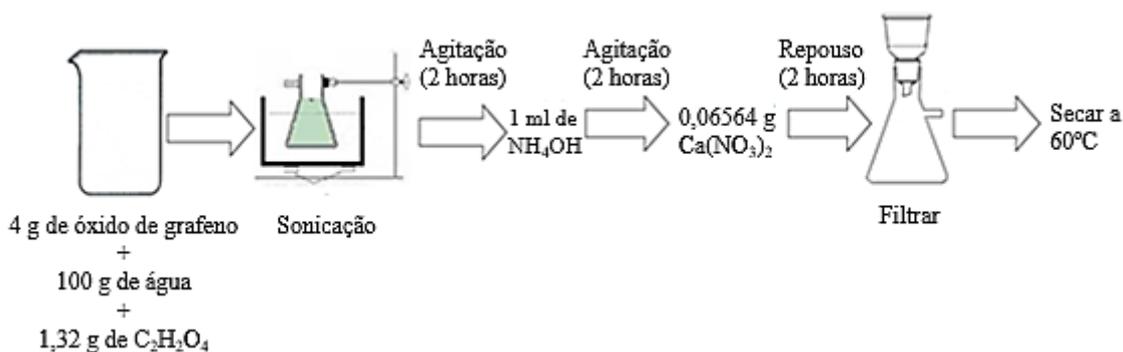
4.2.2.2 Funcionalização do óxido de grafeno e dopagem com cálcio

Para o tratamento químico, adicionou-se em um béquer 4 g de óxido de grafeno, 100 mL de água deionizada, 1,32 g de ácido oxálico e colocado em um banho ultrassônico por 1 hora.

Após esse período, a mistura foi submetida a agitação magnética por 2 horas, ao final adicionou-se 1 mL de hidróxido de amônio e agitou-se magneticamente por mais 2 horas. Concluído o período de agitação, adicionou-se 0,06564 g de nitrato de cálcio e deixado em repouso por 2 horas.

Essa mistura ainda foi lavada com água deionizada e filtrada com bomba à vácuo até a neutralização do pH. Após isso, o material que ficou aderido ao papel filtro foi levado a estufa por 12 horas a 80 °C, e novamente submetido ao processo de maceração em almofariz e pistilo de pedra ágata. O esquema dos passos seguidos para funcionalização está representado na Figura 19.

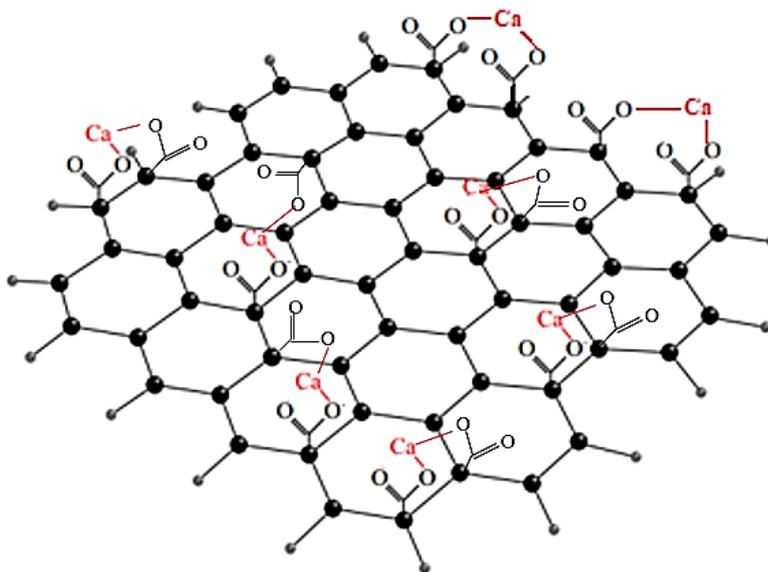
Figura 19 - Descrição esquemática das etapas da funcionalização e dopagem do óxido de grafeno.



Fonte: Próprio autor (2020)

Com o procedimento descrito espera-se que haja a interação química entre as nanolâminas de óxido de grafeno, o ácido oxálico e o nitrato de cálcio, de forma que os grupos funcionais carboxila se fixem às extremidades do nanomaterial, e que elas se liguem ao cálcio, para que posteriormente ele interaja com a matriz cimentícia, formando uma estrutura conforme Figura 20.

Figura 20 - Estrutura desejada após a funcionalização com ácido oxálico e dopagem com cálcio.



Fonte: Próprio autor (2020)

4.2.2.3 Confeção dos corpos de prova

Os corpos de prova de argamassa foram confeccionados com areia, previamente peneirada e seca em estufa, e cimento tipo CP V-ARI RS, da marca CauêTM. Foram confeccionados corpos de prova de referência (REF), ou seja, sem adição, com adição de óxido de grafeno (OG) e outros com óxido de grafeno funcionalizado (OGF). A argamassa foi preparada com relação água/cimento (a/c) de 0,45 e relação areia/cimento de 2,50. Para as amostras modificadas, a adição dos nanomateriais foi de 0,03% da massa de cimento, além da utilização de aditivo superplastificante ADVA 525 na porcentagem de 0,1% da massa de cimento, conforme pode ser visto pela Tabela 6, onde encontra-se as quantidades utilizadas para a fabricação de um traço de argamassa, que por sua vez corresponde a três corpos de prova prismáticos de dimensões 4 cm x 4 cm x 16 cm.

Tabela 6 - Proporções da composição do traço de argamassa com óxido de grafeno funcionalizado.

Traço	Cimento (g)	Relação a/c	Areia (g)	Aditivo (g)	Óxido de grafeno puro e funcionalizado (% da massa de cimento)	(g)
Referência	571,42	0,45	1428,57	-	-	-
OG	571,42	0,45	1428,57	0,57	0,03	0,17
OGF	571,42	0,45	1428,57	0,57	0,03	0,17

Fonte: Próprio autor (2020)

As adições de óxido de grafeno puro e funcionalizado se deram junto à água de amassamento. Primeiramente, a quantidade de nanomaterial adicionada em cada traço foi devidamente pesada, em estado seco, após isso foi colocada em um béquer com 30 g de água e o conjunto foi submetido ao banho de ultrassom (marca UniqueTM, modelo USC-2850) por 12 horas.

Para a confecção dos traços de argamassa de referência primeiramente pesou-se todos os materiais. Antes de iniciar a etapa de mistura foi passado um pano levemente úmido na argamassadeira (marca EberleTM, modelo SD 71B), assim como na sua espátula de mistura e nas ferramentas acessórias ao processo. Feito isso, adicionou-se 257,13 g de água e depois 571,42 g de cimento na cuba.

O equipamento foi iniciado por 30 segundos na velocidade lenta, para a primeira mistura, após isso, foi parado para uma limpeza das bordas da cuba durante 15 segundos, retirando o excesso de material. Novamente iniciou-se a argamassadeira na velocidade lenta por mais 30 segundos, no final desses os 1428,57 g de areia foram adicionados de forma homogênea durante um intervalo de 30 segundos. Após a adição do agregado fino, a velocidade foi alternada para a alta por 60 segundos, seguidos da limpeza das bordas da cuba durante 30 segundos e um descanso de 60 segundos com pano úmido cobrindo todo o recipiente. Findando o descanso, voltou-se a ligar a argamassadeira na velocidade alta por 60 segundos, seguido de outra limpeza da borda e do fundo durante 30 segundos e uma última mistura em velocidade alta por outros 60 segundos.

É importante ressaltar que para os traços modificados houve adição primeiramente do aditivo diluído com parte da água de amassamento, seguido do nanomaterial contido no béquer e por fim o restante da água.

Após a etapa de mistura, a argamassa é colocada em uma forma metálica que consiste em um prisma metálico subdividido em 3 seções iguais, moldando corpos de

prova de 4 cm x 4 cm x 16 cm, e o preenchimento da forma se deu em duas etapas. A primeira consistiu em adicionar argamassa até metade da altura das subdivisões e a forma foi colocada na mesa de adensamento e submetida a 30 quedas com altura de 15 mm. Na segunda etapa, completou-se o volume vazio da forma com argamassa até o topo, deixando um excesso, para que após o adensamento, com mais 30 quedas, não faltasse argamassa em nenhum ponto, conforme NBR 13279 (ABNT, 2005). A regularização do nível das formas foi realizada com uma régua, com cortes longitudinais suaves, de forma a homogeneizar o volume de argamassa em cada um dos corpos de prova. Após isso, a forma foi embalada e levada para câmara úmida, por 24 horas, depois os corpos de prova foram desmoldados e colocados, ainda envolto no plástico, em um recipiente com água para realizar a cura até a data específica de cada ensaio.

4.2.2.5 Ensaio para caracterização dos materiais

Para a caracterização do óxido de grafeno e da sua forma funcionalizada foram utilizadas algumas medidas de caracterização.

4.2.2.5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

O ensaio de FT-IR foi realizado com o espectrofotômetro Nicolet 5DXB FT-IR (Nicolet Instruments, Madison, Wi).

As pastilhas utilizadas foram confeccionadas pela mistura de brometo de potássio e a amostra, em uma quantidade para compor 1% da massa da mistura. Elas foram maceradas até alcançar total uniformidade. Cada amostra foi submetida a 64 varreduras numa resolução de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , a fim de obter o espectro FT-IR.

4.2.2.5.2 Difração de Raios-X (DRX)

A caracterização pela difração de raios-X (DRX) foi realizada aplicando um feixe de raios-X direcionado à amostra em forma de pó, espalhada em um suporte de vidro. O difratômetro utilizado para gerar os difratogramas foi Rigaku Ultima IV, com fonte de emissão de cobre ($\lambda_{Cu K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). Outros parâmetros utilizados: varredura de 5° a 80° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

Para calcular a altura do empilhamento (τ) e a quantidade de camadas (n) para OG e OGF, utilizou-se a Equação 1 e Equação 2:

$$\tau = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$n = \frac{\tau}{d} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde: λ é o comprimento de onda ($0,154 \text{ nm}$), β representa a largura a meia altura do pico, θ é o ângulo de difração e d refere-se ao espaçamento entre as camadas, que foi obtido pela Equação 3:

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\theta} \quad (\text{Eq.3})$$

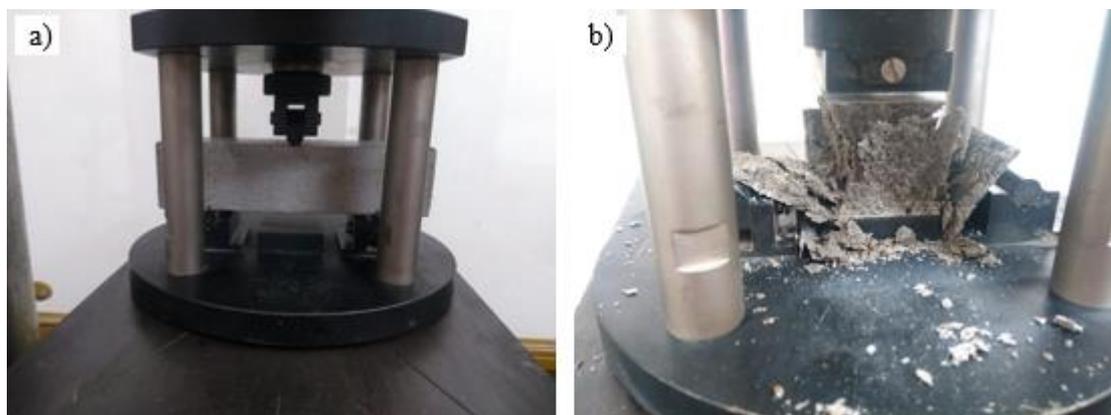
4.2.2.5.3 Ensaio das propriedades mecânicas das argamassas

Os corpos de prova com adição de nanolâminas de óxido de grafeno, de óxido de grafeno funcionalizado e de referência (sem adição) foram testados mecanicamente para avaliar os benefícios inerentes de cada composição.

4.2.2.5.3.1 Ensaio de resistência à tração na flexão e à compressão

Os corpos de prova prismáticos foram usados para o ensaio de resistência à tração conforme instrução da NBR 13279 (ABNT, 2005). Os CPs utilizados se partem em dois, podendo ser aproveitados para o ensaio de resistência à compressão, como pode ser visto na Figura 21.

Figura 21 - Corpo de prova: a) antes de ensaio de resistência à tração na flexão, b) após o rompimento à compressão.



Fonte: Próprio autor (2020)

A resistência à tração na flexão foi calculada pela Equação 4:

$$\sigma_T = \frac{1,5 \cdot f_t \cdot L}{40^3} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

σ_T : resistência à tração na flexão, em megapascal;

f_t : carga aplicada verticalmente ao centro do prisma, em newton;

L: é a distância, em milímetros, entre os suportes (100 mm);

O ensaio de compressão foi realizado seguindo o prescrito pela NBR 13279 (ABNT, 2005). A velocidade de carregamento foi de (500 ± 50) N/s e a resistência foi calculada pela Equação 5:

$$\sigma_C = \frac{f_c}{A [mm^2]} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

σ_C : resistência à compressão, em megapascal;

f_c : carga vertical aplicada axialmente ao prisma, em newton;

A: área da seção transversal do corpo de prova [40 mm x 40 mm]

4.2.2.5.3.2 Ensaio de absorção de água, índice de vazios e massa específica

Foram confeccionados corpos de prova para o ensaio de absorção de água nas idades de 7 e 28 dias. O ensaio se deu seguindo o instruído pela NBR 9778 (ABNT, 2005). O ensaio se divide em três estágios. Primeiramente, deve-se pesar os corpos de prova e secá-los em estufa a 105°C por 72 horas, após efetuou-se nova pesagem e realizou-se a saturação em água, que consistiu em imergir o corpo de prova em água por 72 horas.

Decorrido o tempo de saturação, os corpos de prova foram colocados em um banho maria, onde a água foi levada progressivamente à ebulição. A ação da água quente durou 5 horas, e deixou-se resfriando por 14 horas antes da pesagem em balança hidrostática, com a amostra submersa, e com a superfície enxugada com pano úmido, fora da água. Os corpos de prova após cada uma das etapas podem ser vistos na Figura 22.

Figura 22 - Ensaio de absorção de água em andamento: a) Corpos de prova após período de estufa e resfriados; b) Corpos de prova submersos; c) Corpos de prova após o banho maria.



Fonte: Próprio autor (2020)

Por meio desse ensaio obteve-se a taxa de absorção de água, índice de vazios e massa específica dos corpos de prova.

Calcula-se a absorção de água, em porcentagem, pela Equação 6:

$$A = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \times 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde:

A: absorção de água em porcentagem;

m_{sat} : massa da amostra saturada em água, após imersão e fervura com a superfície enxugada com pano úmido;

m_s : massa da amostra seca em estufa.

O índice de vazios da amostra, também em porcentagem, calcula-se pela Equação 7:

$$I_v = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde:

I_v : índice de vazios (%);

m_i : massa da amostra saturada imersa em água após fervura, pesada em balança hidrostática

Já a massa específica real é obtida pela Equação 8:

$$\rho_r = \frac{m_s}{m_s - m_i} \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde:

ρ_r : massa específica real (g/cm³)

4.2.2.5.3.3 Ensaio de variação dimensional

Para o ensaio de variação dimensional foram confeccionados corpos de prova específicos, com dimensões particulares, segundo o recomendado pela NBR 15261 (ABNT, 2005). Seguiu-se os mesmos critérios já citados para mistura da argamassa, porém as etapas de moldagem, adensamento e cura foram modificadas seguindo a norma técnica.

Os corpos de prova foram preenchidos em duas camadas, sendo que cada camada foi adensada recebendo 25 golpes de soquete padrão, e os excessos de material foram retirados da forma com régua. Feito isso, a forma foi envolta em plástico filme por 48 horas e após esse período foi pesado e realizou-se a primeira medição das dimensões, que por sua vez foi lida em um medidor específico para o ensaio.

Com as medições concluídas, os corpos de prova foram deixados em câmara seca para cura até as datas previstas para ensaio, sendo 1 dia, 7 dias e 28 dias após a desmoldagem. Em cada uma das idades especificadas, houve conferência de massa e da variação dimensional das amostras, mantendo sempre a posição de leitura, conforme mostrado pela Figura 23.

Figura 23 - Corpo de prova com marcação da posição de leitura em medidor padrão.



Fonte: Próprio autor (2020)

4.2.2.5.3.4 Tratamento estatístico

Foi aplicado o teste ANOVA para análise variância e Tukey para refinamento e avaliação da significância dos resultados obtidos nos ensaios, para todas as idades. Esse método matemático separa os valores com códigos “ a_j ”, onde “ j ” varia de acordo com o número de grupos de significância, de forma que o maior índice representa a maior média, e conforme o índice diminui, menor é o valor da média do grupo. Os resultados foram apresentados em tabelas, que contém os seguintes itens: SQ (soma dos quadrados), GL (grau de liberdade), QM (quadrado médio), CV (coeficiente de variação) e F (relação variação entre as médias da amostra e variação dentro da amostra).

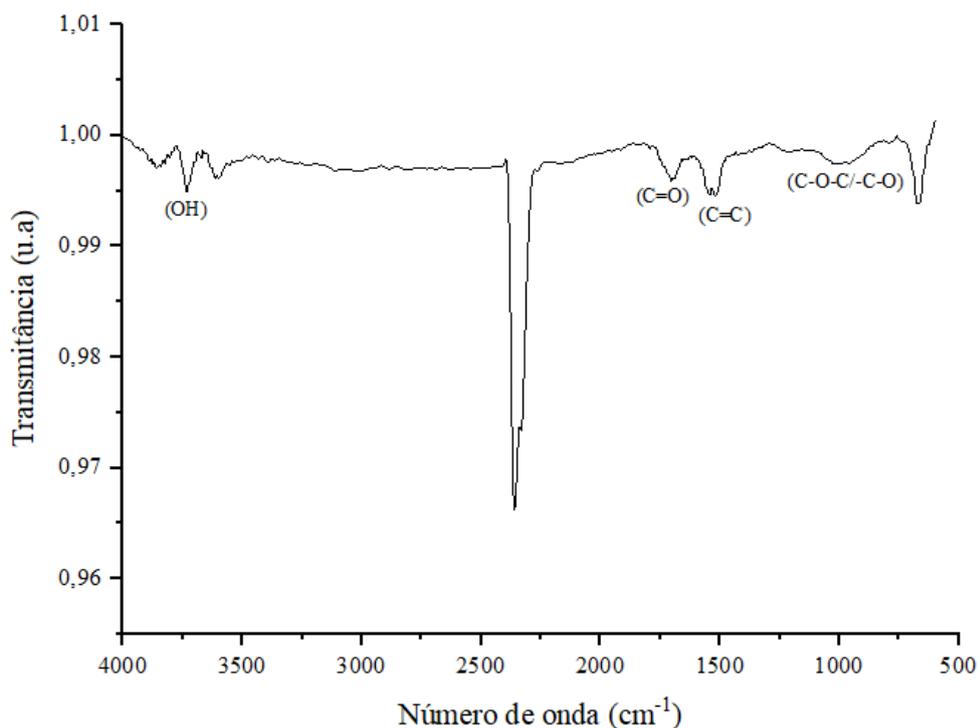
4.3 Resultados

4.3.1 Ensaios para caracterização dos materiais

4.3.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) dos nanomateriais sintetizados

O espectro de FTIR para o óxido de grafeno sintetizado pode ser observado na Figura 24. É possível perceber que a amostra apresenta picos de absorção em 3732 cm^{-1} , devido a vibração do grupo OH da água adsorvida, 2361 cm^{-1} , referente ao resíduo de CO_2 entre as camadas (YUAN et al., 2017), 1712 cm^{-1} , refere-se ao grupo carbonílico (C=O), 1520 cm^{-1} , do grupo C=C, e 1031 cm^{-1} do grupo éter (C-O-C/-C-O) (PENG et al., 2019; REHMAN et al., 2018). Com isso, pode-se notar que houve exfoliação do óxido de grafite e, conseqüente, formação do óxido de grafeno, entretanto, é preciso ressaltar que, devido ao empilhamento das nanolâminas de óxido de grafeno, houve uma discrepância entre os espectros obtidos e os expostos na literatura.

Figura 24 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para óxido de grafeno.

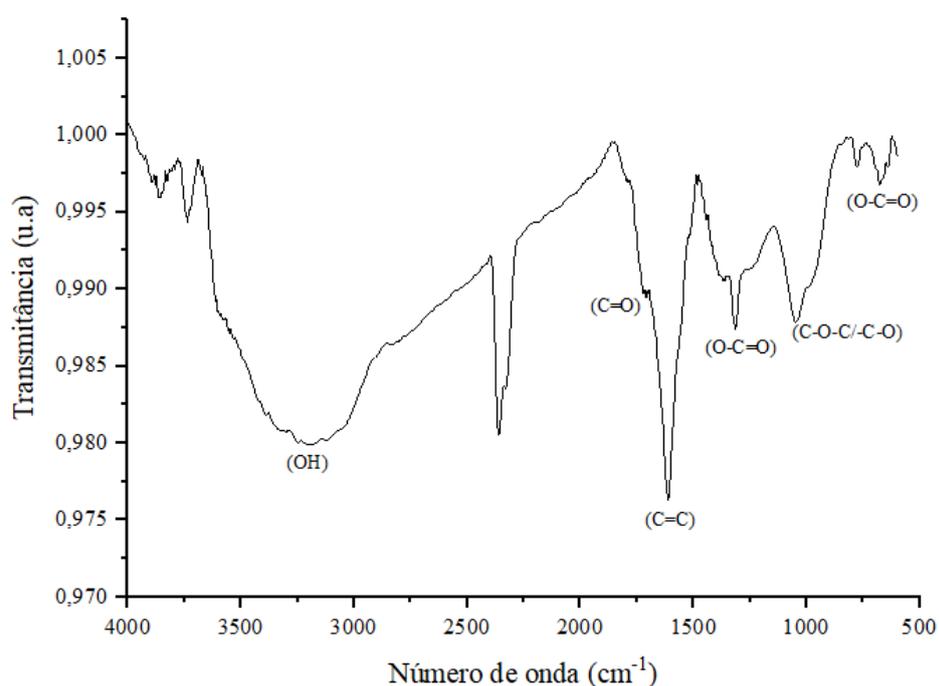


Fonte: Próprio autor (2020)

Na Figura 25 é mostrado o resultado da espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), para o óxido de grafeno funcionalizado e dopado com cálcio, sendo que foram encontrados picos próximos aos obtidos para a amostra de óxido de grafeno, porém com alguns deslocamentos, como: 3209 cm^{-1} (OH), 2355 cm^{-1} (CO_2), 1611 cm^{-1} (C=C) e 1043 cm^{-1} (grupo C-O-C/-C-O),

provenientes por conta do processo de funcionalização realizado. Percebe-se que houve exfoliação do óxido de grafite, e formação do óxido de grafeno. Além desses, pode-se observar novos picos que surgiram, como 1712 cm^{-1} , referente ao grupo carbonila (C=O), 1315 cm^{-1} e 677 cm^{-1} da ligação O-C=O (MENDIVE et al., 2006), os quais representam ligações e picos comuns para o ácido oxálico que foi utilizado para a funcionalização, indicando que o tratamento químico foi válido.

Figura 25 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para óxido de grafeno funcionalizado com ácido oxálico.

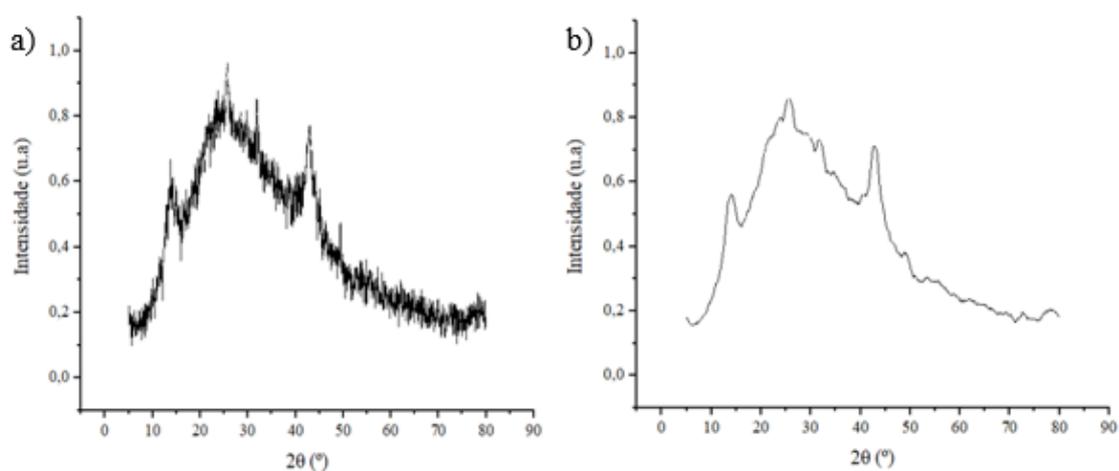


Fonte: Próprio autor (2020)

4.3.2 Difração de raios-X (DRX)

O difractograma do óxido de grafeno pode ser visto na Figura 26, e nele percebe-se que houve a síntese do óxido de grafeno, pico na região próxima a 10° ($13,88^\circ$), como encontrado na literatura (PENG et al., 2019; REHMAN et al., 2018). Porém, nota-se que há outro pico em $25,54^\circ$, o que pode ser justificado por uma aglomeração das nanolâminas de óxido de grafeno. Para facilitar a identificação dos picos, utilizou um tratamento para suavizar a curva e diminuir a quantidade de ruídos.

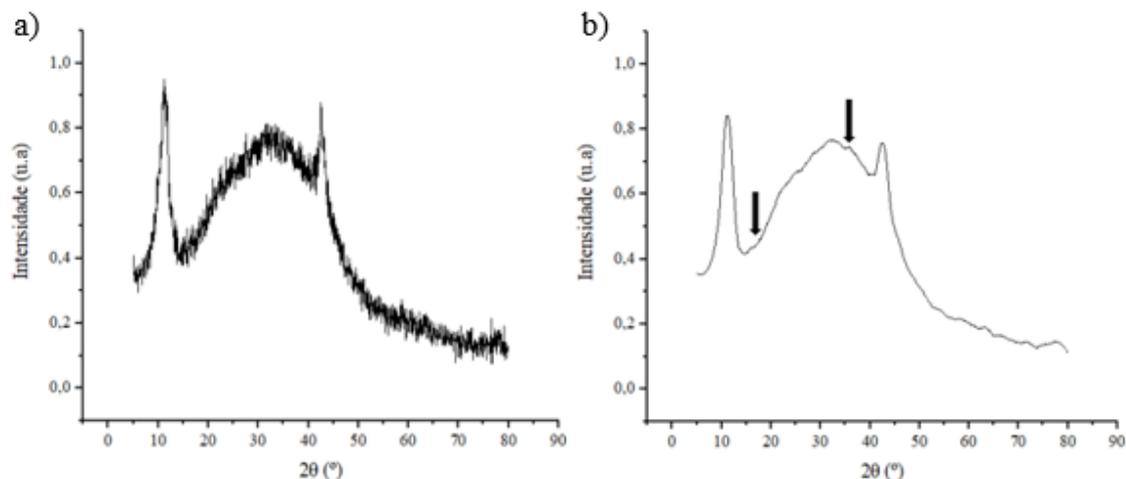
Figura 26 - Difractograma de raios-X do óxido de grafeno: a) Com ruído, b) Com tratamento para suavizar a curva.



Fonte: Próprio autor (2020)

Já para o óxido de grafeno funcionalizado com ácido oxálico e dopado com cálcio percebe-se algumas alterações no difractograma. O pico referente ao óxido de grafeno foi mais nítido, em $11,15^\circ$, além disso, não foi possível apontar com precisão os picos referentes ao grupo oxalato de cálcio, porém espera-se que estejam próximos a 15° e 36° , conforme Figura 27.

Figura 27 - Difractograma do óxido de grafeno funcionalizado com ácido oxálico e dopado com cálcio: a) Com ruído, b) Com tratamento para suavizar a curva.



Fonte: Próprio autor (2020)

Pode-se retirar os dados dos difractogramas para calcular algumas características dos materiais sintetizados, como quantidade (n) altura do empilhamento (τ), e distância entre as camadas dos nanomateriais (d), os quais estão reunidos na Tabela 7. Nela pode-se perceber que houve aumento da altura do empilhamento e do espaçamento entre as camadas para o óxido de grafeno funcionalizado, o que indica que o tratamento químico foi bem-sucedido, e redução na quantidade de camadas do nanomaterial. Vale destacar que para o óxido de grafeno (OG) cada camada apresenta uma altura de 2,41 nm, porém o DRX mostrou que essas camadas estão empilhadas (pico em 25,54°).

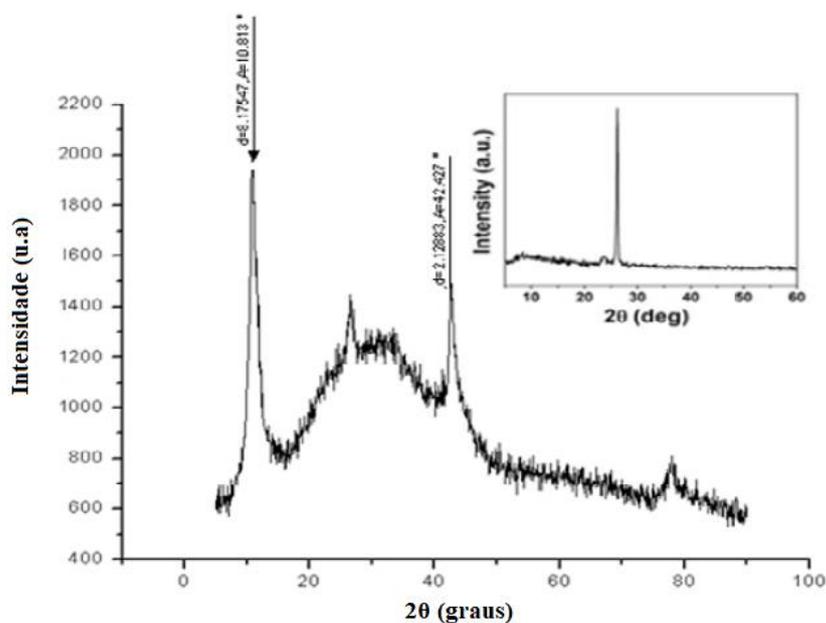
Tabela 7 - Dados extraídos dos difractogramas para as amostras de OG e OGF.

Material	2 θ (°)	d (nm)	τ (nm)	n
OG	13,82	0,642	2,41	3,77
OGF	11,13	0,79	2,68	3,38

Fonte: Próprio autor (2020)

Baseando-se no exposto comumente na literatura, percebe-se que há algumas discrepâncias nos gráficos apresentados anteriormente, todavia, outros estudos também mostraram diferenças entre os gráficos de DRX e os resultados obtidos na bibliografia, entre eles, destaca-se o de Paulchamy, Arthi e Lignesh (2015), que sintetizaram óxido de grafeno a partir do método de Hummers modificado, como pode ser visto na Figura 28.

Figura 28 - Gráfico de DRX para óxido de grafeno.



Fonte: Paulchamy, Arthi e Lignesh (2015) - Adaptado

O gráfico de DRX apresentado por esses autores apresenta similaridades com os apresentados na Figura 26 e Figura 27, pois mostram um pico na região de 10° e outro pico mais largo, na faixa entre 20° e 30°, diferentemente do que pode ser visto em outros estudos, nos quais é comum que haja um único pico em 10°. Dessa forma, pode-se considerar que, mesmo não havendo similaridade total entre os gráficos apresentados e os comumente encontrados na literatura, a formação de óxido de grafeno foi bem-sucedida.

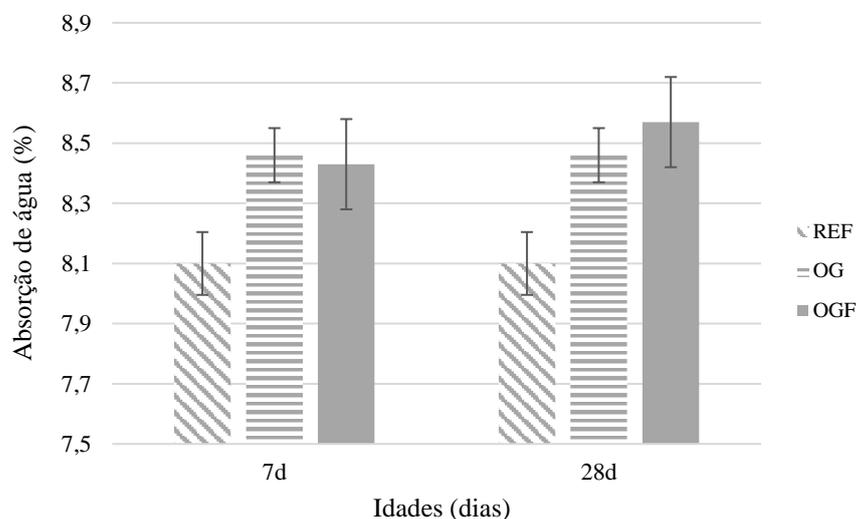
4.3.3 Ensaio físicos e mecânicos

4.3.3.1 Ensaio de absorção de água, índice de vazios e massa específica

Os dados obtidos para taxa de absorção de água estão apresentados na Figura 29. Pode-se perceber que os corpos de prova com adição de OG e OGF absorveram um percentual maior de água do que a composição referência aos 7 dias, com 8,46% e 8,43%, respectivamente. Aos 28 dias, observa-se o mesmo comportamento para as amostras funcionalizadas, com absorção superior a referência, com 8,57%. Esse aumento da absorção de água pode ser explicado pelo não preenchimento dos poros capilares presentes na matriz cimentícia, pois as interligações entre as nanofolhas

formam uma estrutura esponjosa, que dificulta o preenchimento dos poros menores (MOHAMMED et al., 2015).

Figura 29 - Absorção de água para as composições aos 7 e 28 dias.



Fonte: Próprio autor (2020)

Em relação ao índice de vazios e massa específica, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 8, e nela pode-se observar que, aos 7 dias, houve um maior índice de vazios e massa específica para as amostras com adição de OG e OGF, pois os nanomateriais densificam a matriz cimentícia, gerando uma zona maior de pequenos poros (responsáveis pela capilaridade) (MOHAMMED et al., 2015). O mesmo efeito pode ser observado nessas propriedades aos 28 dias.

Tabela 8 - Índice de vazios e massa específica real para as composições.

Idades	Composição	Índice de vazios (%)	Massa específica (g/cm ³)
7d	REF	16,18	2,381
	OG	16,99	2,427
	OGF	17,06	2,432
28d	REF	15,88	2,392
	OG	17,21	2,457
	OGF	17,17	2,416

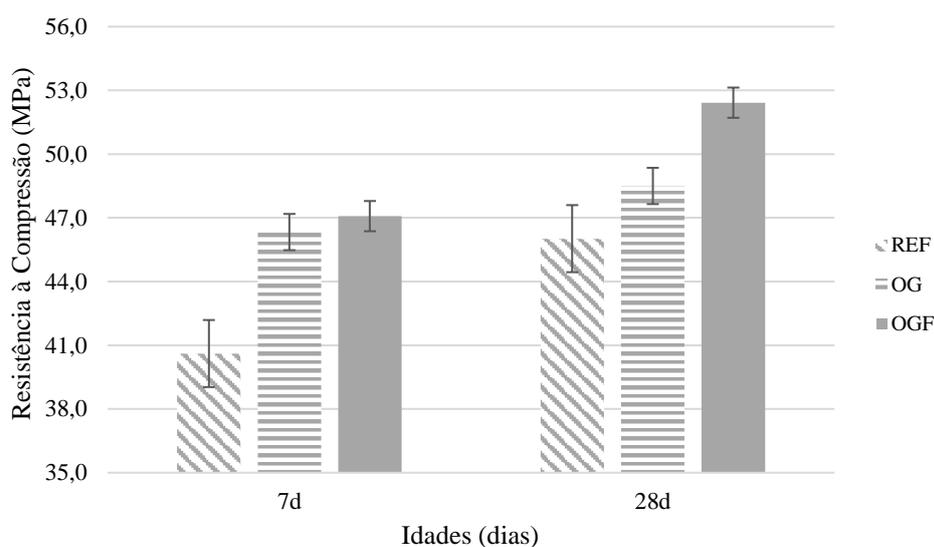
Fonte: Próprio autor (2020)

Comparando as duas composições com adição, aos 7 dias, observou-se que as adições aumentaram a massa específica das amostras, com 2,427 g/cm³ para OG e 2,432 g/cm³ para OGF, aos 7 dias. A composição funcionalizada apresentou resultados maiores também aos 28 dias de idade, com 2,416 g/cm³, o que é justificado pela densificação da matriz cimentícia.

4.3.3.2 Ensaio de resistência à compressão e tração na flexão

Os resultados para resistência à compressão aos 7 e 28 dias de cura estão contidos na Figura 30, e mostram uma melhora nessa propriedade mecânica nos corpos de prova que tiveram adição de nanomaterial.

Figura 30 - Resultados da resistência à compressão para as composições aos 7 e 28 dias.



Fonte: Próprio autor (2020)

A adição de óxido de grafeno (composição OG) resultou em um incremento de 14,09% para compressão aos 7 dias, em relação a composição referência, enquanto o óxido de grafeno funcionalizado (OGF) apresentou crescimento de 15,93%. Já para 28 dias, observou-se o mesmo comportamento das amostras, sendo que a composição OGF resultou em um incremento de 13,91%, em relação a composição referência, enquanto OG apresentou 5,39%.

Comparando as duas adições realizadas, tem-se que para 7 dias de cura, o melhor resultado para a resistência à compressão foi para os corpos de prova com óxido de grafeno funcionalizado, média de 47,08 MPa, enquanto os que continham apenas óxido de grafeno alcançaram 46,33 MPa, ou seja, a composição OGF apresentou um crescimento de 1,62% em relação ao traço OG. Aos 28 dias de cura, o valor médio obtido para a composição funcionalizada foi de 52,42 MPa, enquanto para OG foi de

48,5 MPa, resultando em 8,08% de incremento entre elas. Os dados comparativos para as duas idades estão dispostos na Tabela 9.

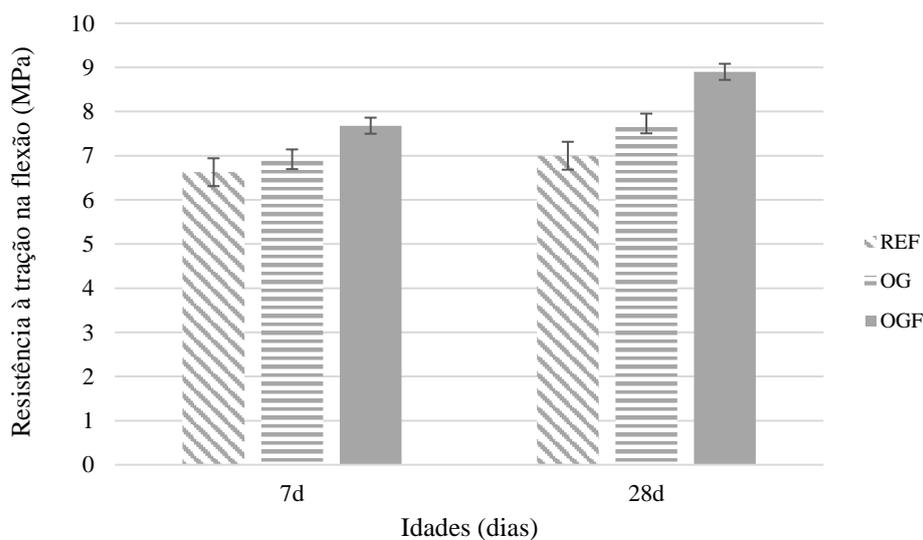
Tabela 9 – Comparativo dos ganhos percentuais de resistência à compressão entre as composições.

Comparação		7d (%)	28d (%)
OG	REF	14,09	5,39
OGF	REF	15,93	13,91
OGF	OG	1,62	8,08

Fonte: Próprio autor (2020)

Analisando a resistência à tração na flexão, pode-se observar os resultados obtidos na Figura 31, que mostram que as adições de óxido de grafeno culminaram em melhorias para essa propriedade mecânica.

Figura 31 - Resultados da resistência à tração na flexão para as composições aos 7 e 28 dias.



Fonte: Próprio autor (2020)

Nota-se que a composição OG apresentou resultados melhores aos 7 e 28 dias, quando comparado à referência, com 4,42% e 10,43% de ganho, respectivamente, o que também foi observado para a amostra funcionalizada, com 15,89% e 27,14% para as duas idades.

Comparando as duas composições com adição, percebe-se que a submetida ao tratamento químico obteve melhores resultados, sendo 7,68 MPa aos 7 dias, enquanto a

OG apresentou 6,92 MPa, o que representa 10,98% de ganho para essa idade, já para 28 dias, esse ganho foi de 15,14%, o que está apresentado na Tabela 10.

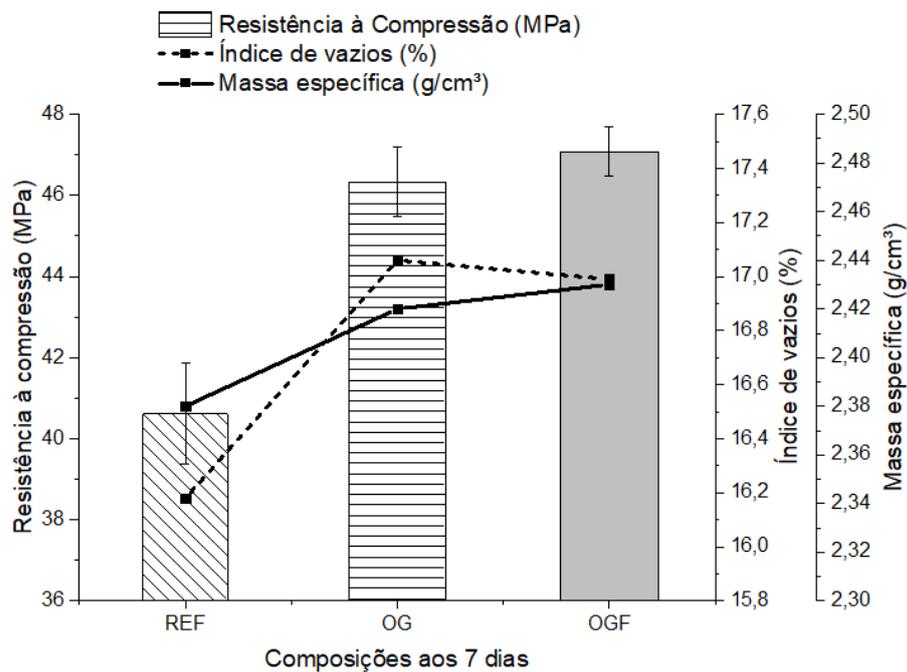
Tabela 10 - Comparativo dos ganhos percentuais de resistência à tração na flexão entre as composições.

Comparação		7d (%)	28d (%)
OG	REF	4,42	10,43
OGF	REF	15,89	27,14
OGF	OG	10,98	15,14

Fonte: Próprio autor (2020)

As melhorias de desempenho das amostras modificadas se justificam pela ação do óxido de grafeno na reação de hidratação do cimento, agindo de forma a acelerar a formação dos compostos hidratados e auxiliar para que a matriz cimentícia esteja mais bem distribuída, pois atua como um local de nucleação desses produtos (KONG et al., 2018). De forma geral, pode-se dizer que a adição de óxido de grafeno aumenta o grau de hidratação do cimento (GONG et al., 2015), maximizando as propriedades dos compostos a base de cimento. Além disso, o nanomaterial colabora para tornar a matriz cimentícia mais compacta e uniforme (PENG et al., 2019). É possível compreender esse efeito ao avaliar a resistência mecânica à compressão juntamente com o índice de vazios e a massa específica das amostras. Na Figura 32, pode-se comparar essas propriedades para os corpos de prova com 7 dias de idade.

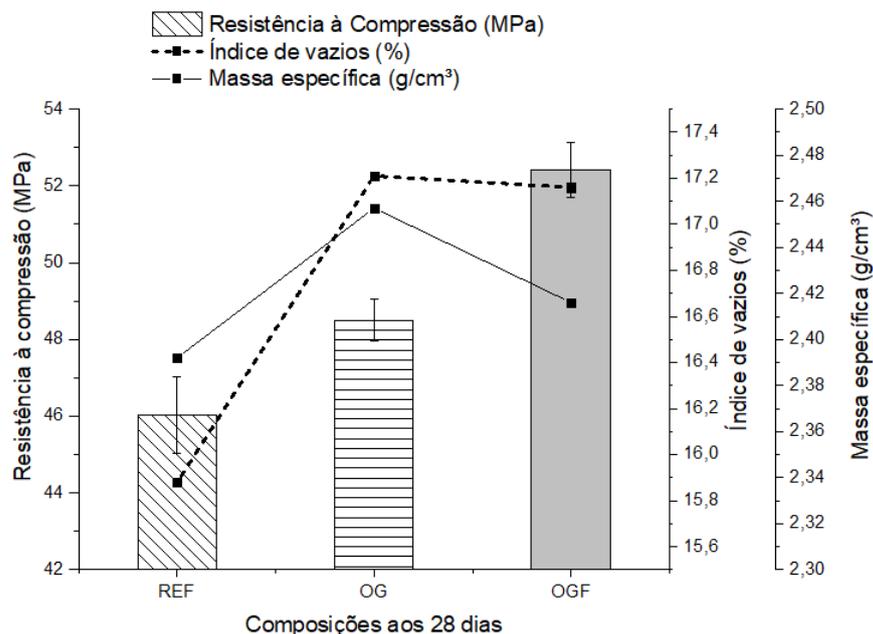
Figura 32 - Análise entre resistência à compressão, índice de vazios e massa específica, aos 7 dias.



Fonte: Próprio autor (2020)

Com o mostrado, pode-se concluir que houve maior densificação e compactação da microestrutura da matriz cimentícia para as amostras com OG e OGF, houve um aumento da massa específica e elas resultaram em aumento da resistência à compressão, sendo que OGF superou também os corpos de prova com OG, o que permite afirmar que o tratamento químico se mostrou eficiente. Pode-se dizer que a adição de óxido de grafeno funcionalizado atuou criando uma zona de poros capilares maior e mais refinada (demonstrado pelo maior índice de vazios), o que é justificável pelo aumento da absorção de água, enquanto reduziu a quantidade dos macroporos da matriz, os quais provocam maiores concentrações de tensões, reduzindo a resistência mecânica do artefato (NEVILLE, 1982). Para 28 dias, esse efeito se mantém, ou seja, a composição funcionalizada apresenta maior resistência à compressão que a composição controle e do que a OG, conforme Figura 33.

Figura 33 - Análise entre resistência à compressão e índice de vazios, aos 28 dias.



Fonte: Próprio autor (2020)

Os melhores resultados provenientes das amostras funcionalizadas com ácido oxálico ainda são justificáveis pela ação mútua do óxido de grafeno e a disposição de óxido de cálcio provenientes do tratamento químico. Esse melhor desempenho dos corpos de prova funcionalizados também foi comprovado por outros autores utilizando compostos diferentes para o tratamento químico, como Abrishami e Zahabi (2016), com grupo funcional amina e porcentagem ótima de adição de 0,1%, e Wang, N. et al. (2020), com grupo funcional amina coberta por sílica amorfa e porcentagem ótima de adição de 0,3% da massa de cimento. Vale ressaltar a maior quantidade de nanomaterial adicionada por esses autores em relação ao aplicado nesta pesquisa.

Pode-se dizer que a funcionalização, devido ao aumento da área superficial e na dispersão do nanomaterial auxilia no fornecimento de mais locais para nucleação e no crescimento dos produtos de hidratação (HU et al., 2019), o que corrobora para que os resultados para as resistências mecânicas tenham sido superiores para a composição OGF em todas as idades.

4.3.3.3 Ensaio de variação dimensional e de massa

Os resultados para as medições de variações dimensionais para os traços analisados estão na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados de variação dimensional e de massa para as composições.

Composição	1d		7d		28d	
	Δm (g)	ΔL (mm/m)	Δm (g)	ΔL (mm/m)	Δm (g)	ΔL (mm/m)
REF	-0,164	-0,653	-1,253	-0,893	-2,481	-0,935
OG	-2,313	-0,135	-3,494	-0,336	-4,318	-0,608
OGF	-0,453	-0,107	-1,829	-0,325	-3,206	-0,348

Fonte: Próprio autor (2020)

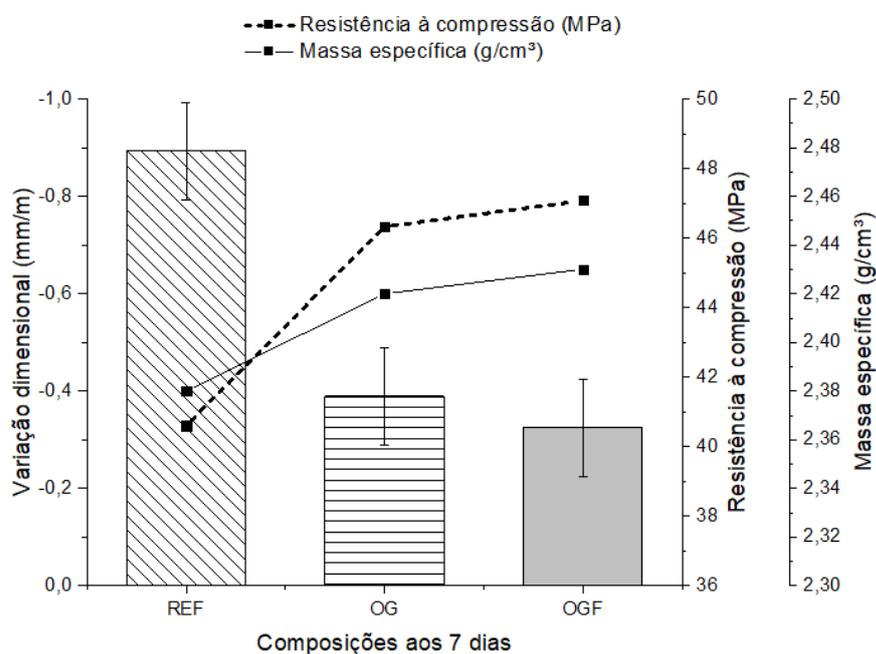
Nela pode-se perceber que, no primeiro dia após a desmoldagem, a composição OGF apresentou menor variação dimensional do que os de referência, com -0,107 mm, enquanto a variação de massa foi a maior entre as três composições, com -2,31 g.

No sétimo dia, após a desmoldagem, nota-se o mesmo comportamento para as composições com adição de OG e OGF. Aos 28 dias, a maior variação de massa foi para a composição OG (-4,318 g), enquanto OGF (-3,206 g) superou a REF (-2,481 g), enquanto para a dimensional OG e OGF (-0,608 mm/m e -0,348 mm/m) continuaram abaixo da referência. Vale ressaltar que a variação dimensional obtida para a composição referência está bem acima das demais.

Os resultados de variação de massa vão ao encontro dos valores obtidos para massas específicas, quando comparados com a amostra de referência, pois as que tiveram adição de nanomaterial apresentaram maiores massas específicas. Essa variação é ocasionada principalmente devido a densificação nos artefatos de cimento, portanto, pode-se afirmar que a adição de óxido de grafeno (OG e OGF) tornou a argamassa mais compacta, dificultando os efeitos de retração pela maior presença de materiais hidratados (PENG et al, 2019; YANG et al., 2017; ABRISHAMI e ZAHABI, 2016).

Pode-se relacionar os dados obtidos para variação dimensional com a resistência à compressão e massa específica das amostras, aos 7 dias, como visto na Figura 34.

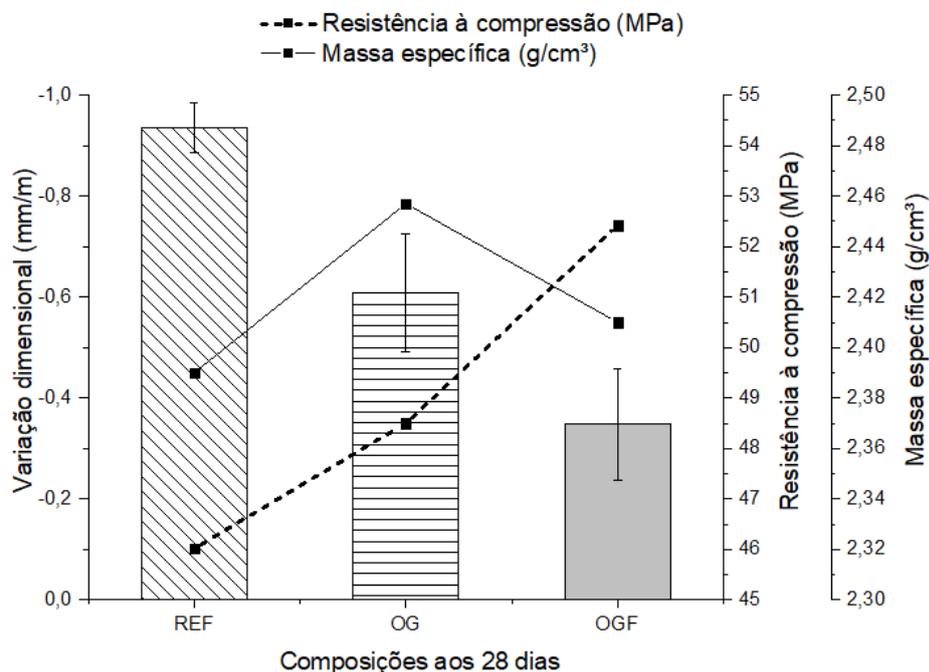
Figura 34 - Análise entre variação dimensional, resistência à compressão e massa específica, aos 7 dias.



Fonte: Próprio autor (2020)

Pode-se notar que a adição de óxido de grafeno promoveu a redução da quantidade de macroporos, já que reduziu a retração dimensional, enquanto aumentou a massa específica e a resistência à compressão das amostras. Percebe-se ainda que a funcionalização melhorou essa propriedade, quando comparada com a composição OG. Aos 28 dias, é possível observar a continuidade desse efeito, com a amostra OGF superando a referência para os três parâmetros analisados, conforme mostra a Figura 35.

Figura 35 - Análise entre variação dimensional, resistência à compressão e massa específica, aos 28 dias.



Fonte: Próprio autor (2020)

4.3.4 Tratamento estatístico

Os dados obtidos para todos os ensaios, em todas as idades, foram avaliados estatisticamente pelo método Tukey a fim de compreender a significância dos valores encontrados.

4.3.4.1 Absorção de água, índice de vazios e massa específica

Para a absorção de água, aos 7 dias, a avaliação estatística [está disposta e mostrada](#) na Tabela 12, e nela percebe-se que os valores obtidos para as amostras OGF e OG pertencem ao grupo de maior média (a2), portanto têm as maiores absorção de água, e, por pertencerem ao mesmo grupo, são consideradas estatisticamente equivalentes. Já a composição REF encontra-se no grupo a1, de menor média de absorção de água.

Tabela 12 - Análise estatística para valores de absorção aos 7 dias

ANOVA					
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr > Fc</i>
Entre grupos:	0,2303	2	0,115	10,524	0,0109
CV (%) =	:1,26				
Média geral =	8,33	Número de observações:			9
Teste Tukey para valores de absorção de água aos 7 dias					
Composição	Médias	Resultado do Teste			
REF	8,11	a 1			
OG	8,43	a 2			
OGF	8,46	a 2			

Fonte: Próprio autor (2020)

Aos 28 dias de idade, os corpos de prova mantêm o mesmo padrão de distribuição entre os grupos, ou seja, a composição OGF mantém-se num grupo de maior média (a2), portanto apresenta maior absorção do que as amostras de referência, porém na mesma faixa estatística que a composição OG, conforme Tabela 13.

Tabela 13 - Análise estatística para valores de absorção aos 28 dias

ANOVA					
<i>Fonte de Variação</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr > Fc</i>
Entre grupos:	2	0,796400	0,398	7,932	0,0207
CV (%) =	2,7				
Média geral =	8,308	Número de observações:			9
Teste Tukey para valores de absorção de água aos 28 dias					
Composição	Médias	Resultado do teste			
REF	7,891	a1			
OG	8,465	a2			
OGF	8,568	a2			

Fonte: Próprio autor (2020)

Em relação ao índice de vazios, pode-se perceber na Tabela 14 que os valores de índice de vazios da amostra referência (a1) é menor do que as que tiveram adição de óxido de grafeno, aos 7 dias, porém, entre si, as composições OG e OGF (a2) são consideradas equivalentes.

Tabela 14 - Análise estatística para os valores de índice de vazios aos 7 dias

ANOVA					
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr > Fc</i>
Entre grupos:	1,437	2	0,718	17,296	0,0032
CV (%) =	1,22				
Média geral =	16,74	Número de observações:			9

Teste Tukey para valores de índice de vazios aos 7 dias		
Composição	Médias	Resultado do Teste
REF	16,18	a 1
OGF	16,99	a 2
OG	17,06	a 2

Fonte: Próprio autor (2020)

Aos 28 dias, nota-se na Tabela 15 o mesmo comportamento apresentado na primeira idade de avaliação, onde a amostra com óxido de grafeno funcionalizado é estatisticamente superior a referência (a1), porém estatisticamente equivalente a OG.

Tabela 15 - Análise estatística para valores de índice de vazios aos 28 dias.

ANOVA					
Fonte de Variação	GL	SQ	QM	Fc	Pr > Fc
Entre grupos:	2	3,397359	1,69868	10,109	0,0120
CV (%) =	2,45				
Média geral =	16,75	Número de observações:		9	
Teste Tukey para índice de vazios aos 28 dias					
Composição	Médias	Resultado do teste			
REF	15,88	a1			
OGF	17,15	a2			
OG	17,21	a2			

Fonte: Próprio autor (2020)

Para a massa específica, aos 7 dias, observa-se, na Tabela 16, que as composições OGF e OG são estatisticamente equivalentes (a2), e superior a REF (a1).

Tabela 16 - Análise estatística para valores de massa específica aos 7 dias.

ANOVA						
Fonte da variação		SQ	GL	QM	Fc	Pr > Fc
Entre grupos:		0,0047	2	0,0023	60,402	0,0001
CV (%) =	0,26					
Média geral =	2,413	Número de observações:		9		
Teste Tukey para valores de massa específica aos 7 dias						
Composição	Médias	Resultado do teste				
REF	2,381	a 1				
OGF	2,427	a 2				
OG	2,431	a 2				

Fonte: Próprio autor (2020)

Aos 28 dias, verifica-se que as amostras de referência (a1) são estatisticamente inferiores as que têm adição de óxido de grafeno funcionalizado (a2), conforme Tabela 17.

Tabela 17 - Análise estatística dos valores de massa específica aos 28 dias.

ANOVA					
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr > Fc</i>
Entre grupos:	0,00639	2	0,00319	55,079	0,0001
CV (%) =	0,31				
Média geral =	2,422	Número de observações:			9
Teste Tukey para valores de massa específica aos 28 dias					
Composição	Médias	Resultado do Teste			
REF	2,392	a 1			
OGF	2,416	a 2			
OG	2,457	a 3			

Fonte: Próprio autor (2020)

4.3.4.2 Resistência à tração na flexão e compressão

Tratando da resistência à tração na flexão, pode-se visualizar na Tabela 18 que, aos 7 dias, as amostras OG são equivalentes tanto a REF, quanto a OGF, enquanto a OGF é estatisticamente superior a REF.

Tabela 18 - Análise estatística para resistência à tração na flexão aos 7 dias.

ANOVA					
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr > Fc</i>
Entre grupos:	1,7852	2	0,892	7,236	0,0252
CV (%) =	4,96				
Média geral =	7,076	Número de observações:			9
Teste Tukey para valores de resistência à tração na flexão aos 7 dias					
Composição	Médias	Resultado do Teste			
REF	6,62	a 1			
OG	6,92	a 1 a 2			
OGF	7,68	a 2			

Fonte: Próprio autor (2020)

Aos 28 dias, a composição OGF é estatisticamente superior a amostra referência e OG, conforme Tabela 19, enquanto REF é inferior às demais.

Tabela 19 - Análise estatística para resistência à tração na flexão aos 28 dias.

ANOVA					
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr > Fc</i>
Entre grupos:	5,498	2	2,749	45,608	0,0002
CV (%) =	3,12				
Média geral =	7,878	Número de observações:			9
Teste Tukey para valores de resistência à tração na flexão aos 28 dias					
		Resultado do			
Composição	Médias	Teste			
REF	7,002	a 1			
OG	7,733	a 2			
OGF	8,90	a 3			

Fonte: Próprio autor (2020)

Avaliando os valores obtidos para a resistência à compressão, aos 7 dias, nota-se na Tabela 20 que as amostras com adição de óxido de grafeno são superiores a referência, e classificam-se como estatisticamente equivalentes, por pertencerem ao mesmo grupo (a2).

Tabela 20 - Análise estatística para resistência à compressão aos 7 dias.

ANOVA					
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr > Fc</i>
Entre grupos:	150,3	2	75,15	57,5	0,000
CV (%) =	2,56				
Média geral =	44,672	Número de observações:			18
Teste Tukey para valores de resistência à compressão aos 7 dias					
		Resultado do			
Composição	Médias	Teste			
REF	40,61	a 1			
OG	46,33	a 2			
OGF	47,08	a 2			

Fonte: Próprio autor (2020)

Já para os resultados obtidos aos 28 dias, classifica-se o valor para a composição OGF como estatisticamente superior a referência, enquanto OG é estatisticamente equivalente à referência, conforme Tabela 21.

Tabela 21 - Análise estatística para resistência à compressão aos 28 dias.

ANOVA					
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr > Fc</i>
Entre grupos:	124,816	2	62,408	34,73	0,0000
CV (%) =	2,74				
Média geral =	48,98	Número de observações:			18

Teste Tukey para valores de resistência à compressão aos 28 dias		
Composição	Médias	Resultado do Teste
REF	46,02	a 1
OG	48,5	a 2
OGF	52,42	a 3

Fonte: Próprio autor (2020)

4.3.4.3 Ensaios de variação dimensional e de massa

Em relação a análise estatística dos valores obtidos para variação dimensional no primeiro dia após a desmoldagem, na Tabela 22 tem-se que há uma equivalência entre as composições com adição de óxido de grafeno, e elas são estatisticamente inferiores à [composição](#) referência.

Tabela 22 - Análise dos valores de variação dimensional com 1 dia.

ANOVA					
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr > Fc</i>
Entre grupos:	0,568	2	0,284	8,887	0,0161
CV (%) =	-59,98				
Média geral =	-0,298	Número de observações:			9
Teste Tukey para valores de variação dimensional com 1 dia					
Composição	Médias	Resultado do Teste			
REF	-0,653	a 1			
OGF	-0,135	a 2			
OG	-0,107	a 2			

Próprio autor (2020)

Com um dia de idade, os corpos de prova com adição de OGF apresentaram variação de massa superior aos demais (a1), sendo que a amostra REF apresentou menor discrepância (a3), conforme Tabela 23.

Tabela 23 - Análise da variação de massa com 1 dia.

ANOVA					
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr > Fc</i>
Entre grupos:	8,164	2	4,082	662,127	0,000
CV (%) =	-8,04				
Média geral =	-0,977	Número de observações:			9
Teste Tukey para valores de variação de massa com 1 dia					
Composição	Médias	Resultado do Teste			
OGF	-2,313	a 1			

OG	-0,453	a 2
REF	-0,164	a 3

Próprio autor (2020)

Aos 7 dias, pode-se afirmar na Tabela 24 que, estatisticamente, os valores de variação dimensional para as composições com adição de óxido de grafeno estão no mesmo grupo de equivalência (a2), e inferiores aos das amostras de referência.

Tabela 24 - Análise estatística para variação dimensional aos 7 dias.

ANOVA					
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr > Fc</i>
Entre grupos:	0,633	2	0,316	11,079	0,0097
CV (%) =	-32,63				
Média geral =	-0,518	Número de observações:			9
Teste Tukey para valores de variação dimensional aos 7 dias					
Composição	Médias	Resultado do			
		Teste			
REF	-0,893	a 1			
OGF	-0,336	a 2			
OG	-0,325	a 2			

Próprio autor (2020)

Analisando os resultados a partir do método de Tukey para as amostras aos 7 dias, pode-se concluir que os valores de variação de massa para a composição OGF são superiores (a1), enquanto a referência faz parte do grupo de maior valor, ou seja, apresentou menor diferença de massa (a3), como mostrado na Tabela 25.

Tabela 25 - Análise estatística para variação de massa aos 7 dias.

ANOVA					
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr > Fc</i>
Entre grupos:	8,128	2	4,064	337,052	0,000
CV (%) =	-5,01				
Média geral =	-2,192	Número de observações:			9
Teste Tukey para valores de variação de massa aos 7 dias					
Composição	Médias	Resultado do			
		Teste			
OGF	-3,494	a 1			
OG	-1,829	a 2			
REF	-1,253	a 3			

Próprio autor (2020)

Aos 28 dias, tem-se que para a variação dimensional há uma equivalência estatística entre as [amostras composições](#), conforme Tabela 26.

Tabela 26 - Análise estatística da variação dimensional aos 28 dias.

ANOVA					
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr > Fc</i>
Entre grupos:	0,518	1	0,259	3,388	0,1036
CV (%) =	-43,89				
Média geral =	-0,63	Número de observações:			9
Teste Tukey para valores de variação dimensional aos 28 dias					
Composição	Médias	Resultado do Teste			
REF	-0,934	a 1			
OG	-0,608	a 1			
OGF	-0,348	a 1			

Próprio autor (2020)

Já para a variação de massa, nota-se que estatisticamente a composição OGF está no grupo de menor média, ou seja, maior variação (a2), enquanto a REF pertence a a3, já OG encontra-se no maior grupo estatístico (a1), conforme Tabela 27.

Tabela 27 - Análise estatística da variação de massa aos 28 dias.

ANOVA					
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr > Fc</i>
Entre grupos:	5,134	2	2,567	73,967	0,0001
CV (%) =	-5,59				
Média geral =	-3,334	Número de observações:			9
Teste Tukey para valores de variação de massa aos 28 dias					
Composição	Médias	Resultado do Teste			
OG	-4,317	a 1			
OGF	-3,205	a 2			
REF	-2,481	a 3			

Próprio autor (2020)

4.4 Considerações finais

Esse estudo investigou e mostrou que a funcionalização de óxido de grafeno com ácido oxálico e dopagem com cálcio em argamassas de cimento Portland podem apresentar as seguintes considerações:

- A funcionalização ~~foi bem sucedida~~ ocorreu, o que pode ser comprovado pela presença de oxalato de cálcio aderidos na estrutura do óxido de grafeno, pelo FTIR, enquanto o DRX não foi conclusivo;
- As duas composições com grafeno alcançaram resultados superiores as amostras de referência em relação as propriedades mecânicas, sendo que as com adição de OGF tiveram o melhor desempenho, com 15,89% e 27,14% de ganho em relação a referência, na resistência à tração na flexão, aos 7 dias e 28 dias, respectivamente;
- Para a resistência à compressão, o melhor desempenho foi da composição funcionalizada, com 15,93% e 13,91% de ganho em relação a referência para as idades de 7 e 28 dias, respectivamente;
- Para a absorção de água, as composições com óxido de grafeno apresentaram maior valor, assim como, para o índice de vazios e massa específica, mostrando que houve uma densificação da matriz cimentícia e redução dos macroporos;
- As amostras com adições de óxido de grafeno, OG e OGF, apresentaram maior variação de massa em relação a referência, porém com menor variação dimensional. Quando avaliadas estatisticamente, há uma equivalência entre os valores para a variação de comprimento, entretanto isso se deu devido ao grande coeficiente de variação entre as leituras, já avaliando a massa dos corpos de prova, a composição OGF apresentou maior variação dentre os demais.

Para trabalhos futuros, sugere-se um estudo com outras proporções de óxido de grafeno, não superior à 1% em peso da massa de cimento. Recomenda-se também a realização desta mesma funcionalização em óxidos de grafeno proveniente da produção via esfoliação em fase líquida, em seguida, recomenda-se um estudo da durabilidade desta proposta para levantamento da vida útil do artefato.

4.5 Referências

ABRISHAMI, M Ebrahimzadeh; ZAHABI, V. Reinforcing graphene oxide/cement composite with NH₂ functionalizing group. **Bulletin Of Materials Science**, [s.l.], v. 39, n. 4, p. 1073-1078, 20 jul. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2005. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13279**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005. 9 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15261**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da variação dimensional (retração ou expansão linear). Rio de Janeiro, 2005. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697**: Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2018. 12 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 76**: Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). Rio de Janeiro, 1998. 12 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 248**: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003. 13 p

GONG, Kai; PAN, Zhu; KORAYEM, Asghar H.; QIU, Ling; LI, Dan; COLLINS, Frank; WANG, Chien Ming; DUAN, Wen Hui. Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Portland Cement Paste. **Journal Of Materials In Civil Engineering**, [s.l.], v. 27, n. 2, p. 40140101-40140106, fev. 2015.

HU, Miaomiao; GUO, Jintang; FAN, Jinjie; LI, Pengpeng; CHEN, di. Dispersion of triethanolamine-functionalized graphene oxide (TEA-GO) in pore solution and its influence on hydration, mechanical behavior of cement composite. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 216, p. 128-136, ago. 2019

KAUR, Ramanjit; KOTHIYAL, N.c.. Comparative effects of sterically stabilized functionalized carbon nanotubes and graphene oxide as reinforcing agent on physico-mechanical properties and electrical resistivity of cement nanocomposites. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 202, p.121-138, mar. 2019.

LU, Zeyu; CHEN, Binmeng; LEUNG, Christopherk.y.; LI, Zongjin; SUN, Guoxing. Aggregation size effect of graphene oxide on its reinforcing efficiency to cement-based materials. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 100, p. 85-91, jul. 2019 (a)

LV, Shenghua; YANG, Wenqiang; ZHAO, Haoran; ZHOU, Qingfang; CUI, Yaya. Effect of polyacrylate/GO nanocomposites on properties of cement paste. **Magazine Of Concrete Research**, [s.l.], v. 68, n. 4, p. 187-196, fev. 2016.

MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L.B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, p. 4806-4814, 2010.

MENDIVE, Cecilia B.; BREDOW, Thomas; BLESA, Miguel A.; BAHNEMANN, Detlef W.. ATR-FTIR measurements and quantum chemical calculations concerning the

adsorption and photoreaction of oxalic acid on TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 8, n. 27, p. 3232-3247, 2006

MOKHTAR, M.m.; ABO-EL-ENEIN, S.a.; HASSAAN, M.y.; MORSEY, M.s.; KHALIL, M.h.. Mechanical performance, pore structure and micro-structural characteristics of graphene oxide nano platelets reinforced cement. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 138, p. 333-339, maio 2017.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. São Paulo: PINI, 1982. 734p.

PENG, Hui; GE, Yaping; CAI, C.s.; ZHANG, Yongxing; LIU, Zhen. Mechanical properties and microstructure of graphene oxide cement-based composites. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 194, p.102-109, jan. 2019.

REHMAN, Sardar Kashif Ur; IBRAHIM, Zainah; MEMON, Shazim; AUNKOR, Md.; JAVED, Muhammad Faisal; MEHMOOD, Kashif; SHAH, Syed. Influence of Graphene Nanosheets on Rheology, Microstructure, Strength Development and Self-Sensing Properties of Cement Based Composites. **Sustainability**, [s.l.], v. 10, n. 3, p. 822, 15 mar. 2018

SANER, Burcu; OKYAY, Firuze; YÜRÜM, Yuda. Utilization of multiple graphene layers in fuel cells. 1. An improved technique for the exfoliation of graphene-based nanosheets from graphite. **Fuel**, [S.L.], v. 89, n. 8, p. 1903-1910, ago. 2010.

WANG, Nan; WANG, Shuping; TANG, Luping; YE, Lilei; CULLBRAND, Björn; ZEHRI, Abdelhafid; TEBIKACHEW, Behabitu Ergette; LIU, Johan. Improved Interfacial Bonding Strength and Reliability of Functionalized Graphene Oxide for Cement Reinforcement Applications. **Chemistry – A European Journal**, [s.l.], p. 1-9, 21 jan. 2020.

YUAN, R.; YUAN, J.; WU, Y.; CHEN, L.; ZHOU, H.; CHEN, J. Efficient synthesis of graphene oxide and the mechanisms of oxidation and exfoliation. **Applied Surface Science**, v. 416, p. 868–877, 2017.

ZHAO, Li; GUO, Xinli; LIU, Yuanyuan; GE, Chuang; GUO, Liping; SHU, Xin; LIU, Jiaping. Synergistic effects of silica nanoparticles/polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide on mechanical behavior and hydration process of cement composites. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 7, n. 27, p. 16688-16702, 2017.

ANEXOS

1) Cálculos para resistência à tração na flexão:

Tabela 28 - Dados obtidos no ensaio de resistência à tração na flexão

Corpos de prova	7d	28d	Média (7d)	DP (7d)	Média (28d)	DP (28d)
REF 1	6,95	6,821				
REF 2	6,31	7,298	6,63	0,315	7,00	0,258
REF 3	6,62	6,887				
OG 1	7,46	7,58				
OG 2	6,78	7,89	6,92	0,486	7,73	0,157
OG 3	6,52	7,73				
OGF 1	7,58	8,9				
OGF 2	7,58	8,6	7,68	0,182	8,9	0,298
OGF 3	7,89	9,2				

Fonte: Próprio autor (2020)

2) Cálculos para resistência à compressão:

Tabela 29 - Dados obtidos no ensaio de resistência à compressão

Corpos de prova	7d	28d	Média (7d)	DP (7d)	Média (28d)	DP (28d)
REF 1.1	39,5	45,75				
REF 1.2	39,30	48,33				
REF 2.1	43,67	44,2	40,61	2,239	46,02	1,536
REF 2.2	38,88	44,05				
REF 3.1	41	46,79				
REF 3.2	41,3	47				
OG 1.1	46,75	46,95				
OG 1.2	46,36	49,6				
OG 2.1	47,37	49,77	46,33	0,853	48,5	1,008
OG 2.2	45,34	47,82				
OG 3.1	46,28	48,88				
OG 3.2	45,89	47,98				
OGF 1.1	47,29	52,45				
OGF 1.2	47,63	51				
OGF 2.1	47,51	51,6	47,08	0,596	52,42	1,056
OGF 2.2	46,32	53,95				
OGF 3.1	46,74	53,6				
OGF 3.2	46,97	51,9				

Fonte: Próprio autor (2020)

3) Cálculo de absorção, índice de vazios e massa específica aos 7 dias:

Tabela 30 - Dados obtidos no ensaio de absorção aos 7 dias

Item	Absorção (%)	Índice de vazios (%)	Massa específica seca	Massa específica saturada	Massa específica real
REF 1	8,130	16,207	1,993	2,155	2,379
REF 2	8,086	16,153	1,998	2,159	2,383
REF 3	8,107	16,185	1,996	2,158	2,382
Média REF	8,108	16,181	1,996	2,158	2,381
OGF 1	8,602	17,345	2,016	2,190	2,440
OGF 2	8,301	16,732	2,016	2,183	2,421
OGF 3	8,398	16,903	2,013	2,182	2,422
Média OGF	8,434	16,993	2,015	2,185	2,427
OG 1	8,353	16,885	2,021	2,190	2,432
OG 2	8,530	17,171	2,013	2,185	2,430
OG 3	8,493	17,127	2,017	2,188	2,433
Média OG	8,459	17,061	2,017	2,188	2,432

Fonte: Próprio autor (2020)

4) Cálculo de absorção, índice de vazios e massa específica aos 28 dias:

Tabela 31 - Dados obtidos no ensaio de absorção aos 28 dias

Item	Absorção (%)	Índice de vazios (%)	Massa específica seca	Massa específica saturada	Massa específica real
REF 1	7,772	15,692	2,019	2,176	2,395
REF 2	7,964	15,984	2,007	2,167	2,389
REF 3	7,940	15,970	2,011	2,171	2,394
Média REF	7,892	15,882	2,012	2,171	2,392
OGF 1	8,241	16,541	2,007	2,173	2,405
OGF 2	8,774	17,545	2,000	2,175	2,425
OGF 3	8,689	17,367	1,999	2,172	2,419
Média OGF	8,568	17,151	2,002	2,173	2,416
OG 1	8,195	16,72	2,040	2,207	2,450
OG 2	8,656	17,534	2,026	2,201	2,456
OG 3	8,543	17,396	2,036	2,210	2,465
Média OG	8,465	17,217	2,034	2,206	2,457

Fonte: Próprio autor (2020)

5) Cálculo de variação dimensional e de massa com 1 dia:

Tabela 32 - Dados obtidos no ensaio de variação dimensional com 1 dia

Item	m 1d	L 1d	Δm (%)	ΔL (mm/m)
REF 1	410,5	4,81	-0,122	-0,4

REF 2	405	3,221	-0,123	-0,828
REF 3	404	2,68	-0,247	-0,732
Média	406,5	3,570	-0,164	-0,653
OGF 1	396	4,462	-0,503	-0,192
OGF 2	409	3,923	-0,487	-0,088
OGF 3	403	2,659	-0,371	-0,04
Média	402,67	3,681	-0,453	-0,107
OG 1	400,2	3,145	-2,343	-0,364
OG 2	406,7	2,93	-2,212	-0,012
OG 3	401	0,513	-2,386	-0,028
Média	402,63	2,196	-2,313	-0,135

Fonte: Próprio autor (2020)

6) Cálculo de variação dimensional e de massa com 7 dias:

Tabela 33 - Dados obtidos no ensaio de variação dimensional com 7 dias

Item	m 7d	L 7d	Δm (%)	ΔL (mm/m)
REF 1	406,3	4,708	-1,144	-0,808
REF 2	400	3,202	-1,356	-0,904
REF 3	399,9	2,621	-1,259	-0,968
Média	402,07	3,510	-1,253	-0,893
OGF 1	390,5	4,398	-1,884	-0,448
OGF 2	403,3	3,879	-1,873	-0,264
OGF 3	397,5	2,603	-1,731	-0,264
Média	397,1	3,627	-1,829	-0,325
OG 1	395,2	3,135	-3,563	-0,404
OG 2	402	2,794	-3,342	-0,556
OG 3	396,1	0,508	-3,578	-0,048
Média	397,77	2,146	-3,494	-0,336

Fonte: Próprio autor (2020)

7) Cálculo de variação dimensional e de massa com 28 dias:

Tabela 34 - Dados obtidos no ensaio de variação dimensional com 28 dias

Item	m 28d	L 28d	Δm (%)	ΔL (mm/m)
REF 1	401,3	4,685	-2,360	-0,9
REF 2	395	3,199	-2,589	-0,916
REF 3	394,9	2,616	-2,494	-0,988
Média	397,07	3,5	-2,481	-0,935
OGF 1	385	4,396	-3,266	-0,456
OGF 2	397,8	3,854	-3,212	-0,364
OGF 3	391,8	2,613	-3,140	-0,224
Média	391,53	3,621	-3,206	-0,348

OG 1	385	4,396	-3,266	-0,456
OG 2	397,8	3,854	-3,212	-0,364
OG 3	391,8	2,613	-3,140	-0,224
Média	391,53	3,621	-3,206	-0,348

Fonte: Próprio autor (2020)

8) Relatório da análise estatística para valores de absorção de água aos 7 dias.

8.1 Variável analisada: Absorção de água

Tabela 35 - Relatório da análise estatística para absorção de água aos 7 dias

Tabela de Análise de Variância					
FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr > Fc
Composição	2	0,2303	0,1151	10,524	0,0109
erro:	6	0,0656	0,0109		
Total corrigido	8	0,2959			
CV (%) =	1,26				
Média geral =	8,33		Número de observações:	9	

Teste Tukey para a composição			
DMS:	0,261968	NMS:	0,05
Média harmonica do número de repetições (r): 3			
Erro padrão:	0,0603957		
Tratamentos	Médias	Resultado do teste	
REF	8,107	a1	
OGF	8,433	a2	
OG	8,458	a2	

Fonte: Próprio autor (2020)

8.2 Variável analisada: Índice de vazios

Tabela 36 - Relatório da análise estatística para índice de vazios aos 7 dias

Tabela de Análise de Variância					
FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr > Fc
Composição	2	1,4372	0,7186	17,296	0,0032
erro:	6	0,2492			
Total corrigido	8	1,6865			
CV (%) =	1,22				
Média geral =	16,745		Número de observações:	9	

Teste Tukey para a composição			
DMS:	0,510454	NMS:	0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,1176830

Tratamentos	Médias	Resultado do teste
REF	16,181	a1
OGF	16,993	a2
OG	17,06	a2

Fonte: Próprio autor (2020)

8.3 Variável analisada: Massa específica

Tabela 37 - Relatório da análise estatística para massa específica aos 7 dias

Tabela de Análise de Variância					
FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr > Fc
Composição	2	0,004734	0,002367	60,402	0,0001
erro:	6	0,000235	0,000039		
Total corrigido	8	0,004969			
CV (%) =	0,26				
Média geral =	2,413		Número de observações:	9	

Teste Tukey para a composição

DMS: 0,015675 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,003641

Tratamentos	Médias	Resultado do teste
REF	2,381	a1
OG	2,427	a2
OGF	2,431	a2

Fonte: Próprio autor (2020)

9) Relatório da análise estatística para valores de absorção de água aos 28 dias.

9.1 Variável analisada: Absorção de água

Tabela 38 - Relatório da análise estatística para absorção de água aos 28 dias

Tabela de Análise de Variância					
FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr > Fc
Composição	2	0,796400	0,398	7,932	0,0207
erro:	6	0,301251	0,0502		
Total corrigido	8	1,097708			
CV (%) =	2,7				
Média geral =	8,308		Número de observações:	9	

Teste Tukey para a composição

DMS: 0,561139 NMS: 0,05
 Média harmônica do número de repetições (r): 3
 Erro padrão: 0,1293

Tratamentos	Médias	Resultado do teste
REF	7,891	a1
OG	8,465	a2
OGF	8,568	a2

Fonte: Próprio autor (2020)

9.2 Variável analisada: Índice de vazios

Tabela 39 - Relatório da análise estatística para índice de vazios aos 28 dias

Tabela de Análise de Variância					
FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr > Fc
Composição	2	3,397359	1,69868	10,109	0,0120
erro:	6	1,008196	0,168033		
Total corrigido	8	4,40555			
CV (%) =	2,45				
Média geral =	16,75	Número de observações:	9		

Teste Tukey para a composição					
DMS:	1,026540	NMS:	0,05		
Média harmônica do número de repetições (r): 3					
Erro padrão: 0,2366					
Tratamentos	Médias	Resultado do teste			
REF	15,88	a1			
OGF	17,15	a2			
OG	17,21	a2			

Fonte: Próprio autor (2020)

9.3 Variável analisada: Massa específica

Tabela 40 - Relatório da análise estatística para massa específica aos 28 dias

Tabela de Análise de Variância					
FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr > Fc
Composição	2	0,006395	0,003198	55,079	0,0001
erro:	6	0,000348	0,000058		
Total corrigido	8	0,006743			
CV (%) =	0,31				
Média geral =	2,421	Número de observações:	9		

Teste Tukey para a composição			
DMS:	0,019081	NMS:	0,05
Média harmônica do número de repetições (r): 3			
Erro padrão: 0,00439			
Tratamentos	Médias	Resultado do teste	
REF	2,392	a1	
OGF	2,416	a2	
OG	2,457	a2	

Fonte: Próprio autor (2020)

10) Relatório da análise estatística para valores de resistência à tração na flexão aos 7 dias.

Tabela 41 - Relatório da análise estatística para resistência à tração na flexão aos 7 dias

Tabela de Análise de Variância					
FV	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr > Fc</i>
Composição	2	1,7852	0,8926	7,236	0,0252
erro:	6	0,7401	0,12335		
Total corrigido	8	2,5254			
CV (%) =	4,96				
Média geral =	7,07	Número de observações: 9			

Teste Tukey para a composição			
DMS:	0,87955	NMS:	0,05
Média harmônica do número de repetições (r): 3			
Erro padrão: 0,2027			
Tratamentos	Médias	Resultado do teste	
REF	6,626	a1	
OG	6,92	a1 a2	
OGF	7,683	a2	

Fonte: Próprio autor (2020)

11) Relatório da análise estatística para valores de resistência à tração na flexão aos 28 dias

Tabela 42 - Relatório da análise estatística para resistência à tração na flexão aos 28 dias

Tabela de Análise de Variância					
FV	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr > Fc</i>
Composição	2	5,498	2,749	45,608	0,0002
erro:	6	0,361669	0,060278		
Total corrigido	8	5,860032			
CV (%) =	3,12				
Média geral =	7,878	Número de observações:		9	

Teste Tukey para a composição			
DMS:	0,6148	NMS:	0,05
Média harmonica do número de repetições (r): 3			
Erro padrão: 0,1417			
Tratamentos	Médias	Resultado do teste	
REF	7,00	a1	
OG	7,73	a2	
OGF	8,90	a3	

Fonte: Próprio autor (2020)

12) Relatório da análise estatística para valores de variação dimensional e de massa com 1 dia, após a desmoldagem

12.1 Variável em análise: Variação de massa

Tabela 43 - Relatório da análise estatística para variação dimensional e de massa com 1 dia

Tabela de Análise de Variância					
FV	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr > Fc</i>
Composição	2	8,163907	4,081954	662,127	0,0000
erro:	6	0,036989	0,006165		
Total corrigido	8	8,2			
CV (%) =	-8,04				
Média geral =	-0,9768	Número de observações:		9	

Teste Tukey para a composição			
DMS:	0,196628	NMS:	0,05
Média harmonica do número de repetições (r): 3			
Erro padrão:	0,0453317		
Tratamentos	Médias	Resultado do teste	
OGF	-2,313	a1	
OG	-0,453	a2	

REF	-0,164	a3
-----	--------	----

Fonte: Próprio autor (2020)

12.2 Variável em análise: Variação dimensional

Tabela 44 - Relatório da análise estatística para variação dimensional com 1 dia

Tabela de Análise de Variância					
FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr > Fc
Composição	2	0,56864	0,28432	8,887	0,0161
erro:	6	0,19196	0,03199		
Total corrigido	8	0,7606			
CV (%) =	-59,98				
Média geral =	-0,298	Número de observações:	9		

Teste Tukey para a composição			
DMS:	0,447940	NMS:	0,05
Média harmonica do número de repetições (r): 3			
Erro padrão:	0,103271		
Tratamentos	Médias	Resultado do teste	
REF	-0,653	a1	
OG	-0,134	a2	
OGF	-0,107	a2	

Fonte: Próprio autor (2020)

13) Relatório da análise estatística para valores de variação dimensional e de massa com 7 dias, após a desmoldagem

13.1 Variável analisada: Variação de massa

Tabela de Análise de Variância					
FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr > Fc
Composição	2	8,127985	4,064	337,052	0,0000
erro:	6	0,07234	0,01205		
Total corrigido	8	8,2			
CV (%) =	-5,01				
Média geral =	-2,192	Número de observações:	9		

Teste Tukey para a composição			
DMS:	0,274985	NMS:	0,05
Média harmonica do número de repetições (r): 3			
Erro padrão:	0,063396		
Tratamentos	Médias	Resultado do teste	

OGF	-3,494	a1
OG	-1,829	a2
REF	-1,253	a3

Fonte: Próprio autor (2020)

13.2 Variável analisada: Variação dimensional

Tabela de Análise de Variância					
FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr > Fc
Composição	2	0,63336	0,31668	11,079	0,0097
erro:	6	0,1715	0,0285		
Total corrigido	8	0,8048			
CV (%) =	-32,63				
Média geral =	-0,518		Número de observações:	9	

Teste Tukey para a composição			
DMS:	0,423399	NMS:	0,05
Média harmonica do número de repetições (r): 3			
Erro padrão:	0,097612		
Tratamentos	Médias	Resultado do teste	
REF	-0,893	a1	
OG	-0,336	a2	
OGF	-0,325	a2	

Fonte: Próprio autor (2020)

14) Relatório da análise estatística para valores de variação dimensional e de massa com 28 dias, após a desmoldagem

14.1 Variável analisada: Variação de massa

Tabela 45 - Relatório análise estatística para variação de massa com 28 dias

Tabela de Análise de Variância					
FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr > Fc
Composição	2	5,134069	2,56703	73,967	0,0001
erro:	6	0,208231	0,0347		
Total corrigido	8	5,342			
CV (%) =	-5,59				
Média geral =	-3,334		Número de observações:	9	

Teste Tukey para a composição			
DMS:	0,466530	NMS:	0,05
Média harmonica do número de repetições (r): 3			
Erro padrão: 0,10755			
Tratamentos	Médias	Resultado do teste	

OG	-4,317	a1
OGF	-3,205	a2
REF	-2,481	a3

Fonte: Próprio autor (2020)

14.2 Variável analisada: Variação dimensional

Tabela 46 - Relatório análise estatística para variação dimensional com 28 dias

Tabela de Análise de Variância					
FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr > Fc
Composição	2	0,518489	0,25924	3,388	0,1036
erro:	6	0,459115	0,07651		
Total corrigido	8	0,977604			
CV (%) =	-43,89				
Média geral =	-0,6302	Número de observações: 9			
Teste Tukey para a composição					
DMS:	0,692735	NMS:	0,05		
Média harmonica do número de repetições (r): 3					
Erro padrão: 0,1597					
Tratamentos	Médias	Resultado do teste			
REF	-0,934	a1			
OG	-0,608	a1			
OGF	-0,348	a1			

Fonte: Próprio autor (2020)