
COMPÓSITO DE CIMENTO E ÓXIDO DE GRAFENO: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

André George Camalonte

Simão Priszkulnik

Anamaria Dias Pereira Alexiou

Maura Vincenza Rossi

Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM)

Resumo

O presente trabalho estudou as propriedades mecânicas do compósito de cimento e óxido de grafeno. O óxido de grafeno foi sintetizado e caracterizado em laboratório. Formou-se o compósito por meio do preparo de argamassa com adição de óxido de grafeno à água. As propriedades mecânicas foram investigadas por ensaios de resistência à compressão, à tração por compressão diametral e flexão nos terços do prisma, absorção de água, índice de consistência e microscopia eletrônica, seguidos de análise crítica dos resultados. Foram estudados os mecanismos pelos quais o óxido de grafeno promove a hidratação do cimento, preenchendo poros e aumentando resistências mecânicas.

Palavras-chave: Óxido de grafeno. Cimento. Compósito.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cimentícios são de grande importância para todas as áreas da construção civil. Embora seu desempenho quando comprimido seja notável, a baixa resistência à tração é um fator limitante no dimensionamento e reduz a durabilidade e o desempenho de estruturas de concreto.

O método mais comum de superar a baixa resistência à tração em estruturas de concreto é utilizar barras de aço como reforço, o que resulta em estruturas mais resistentes. No entanto, essa solução não combate o problema em si, que é a fraqueza inerente do material cimentício. Como explicam diversos autores (BABAK et al., 2014; CHUAH et al., 2014; HORSZCZARUK et al., 2015; PAN, et al., 2015; LV et al., 2013), a natureza quebradiça dos compostos de cimento está relacionada ao processo de formação de fissuras no material. As fissuras são formadas em escala nanométrica, crescem e se propagam até atingirem a escala macroscópica. Essas fissuras impedem a transferência de carregamentos pela matriz cimentícia e tornam o material frágil e quebradiço.

Os mesmos autores concordam que, para tratar a origem do problema, é necessário reforçar a estrutura nanométrica da matriz de cimento. Diversas investigações sobre a nanoestrutura e nanotecnologia de concreto foram revisadas por Sanchez e Sobolev (2010). A resistência de materiais cimentícios provém dos silicatos de cálcio hidratado (CSH), um nanopolímero resultante da hidratação dos compostos presentes no cimento. As resistências, tanto à compressão quanto à tração, podem ser aumentadas por meio de maior produção de CSH e redução da porosidade, controlando a formação de nanofissuras. Isso pode ser alcançado formando compósitos de cimento com nanomateriais (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010).

Diferentes nanomateriais já têm sido extensamente utilizados em concreto e argamassa. Destacam-se os nanomateriais de carbono: nanotubos de carbono (*carbon nanotubes* – CNT), grafeno e óxido de grafeno (*graphene oxide* – GO). Esses materiais são compostos de uma camada de átomos de carbono, dispostos em arranjo hexagonal. Esse arranjo de ligações covalentes resulta em elevadas propriedades físicas. De acordo com Chuah et al. (2014), os módulos de elasticidade de grafeno, GO e CNT são, respectivamente, 1000GPa, 23-42GPa e 950GPa, e as resistências à tração, na mesma ordem, chegam a 130GPa, 0,13GPa e 11-63GPa. Essas propriedades chamam a atenção por serem excepcionalmente altas, e, por tratar-se de nanomateriais, as áreas superficiais também são extremamente elevadas: 2.600 m²/g no grafeno, de 700 a 1.500 m²/g no GO e de 70 a 400 m²/g no CNT (CHUAH et al., 2014). Tais características sugerem grande aplicabilidade na área da construção civil, principalmente como reforços para materiais cimentícios.

Há, no entanto, um grande obstáculo à utilização de grafeno e CNT no cimento: por conterem apenas átomos de carbono com ligações sp^2 , são materiais apolares, e, por isso, fortemente hidrofóbicos, o que impede sua dispersão em água, fundamental para a boa dispersão e homogeneização na pasta de cimento. Na revisão de Chuah et al. (2014), foram apresentados diferentes trabalhos usando CNT que tiveram resultados insatisfatórios por causa da má dispersão do nanomaterial na pasta de cimento. Surfactantes podem ser utilizados para facilitar a dispersão, mas esses agentes ocasionam a formação de bolhas de ar no interior da massa, que são prejudiciais à estrutura. O grafeno conta ainda com a dificuldade de produção em larga escala e controle de qualidade, processos que ainda estão em fase de experimentação (DREYER et al., 2010). No entanto, o GO se destaca como nanomaterial ideal para essa utilização, por possuir propriedades que eliminam as dificuldades do grafeno e dos CNT.

O GO consiste em uma camada de grafeno com diversos grupos funcionais oxigenados ligados aos átomos de carbono (DREYER et al., 2009). Os átomos de oxigênio conferem polaridade ao GO, que adquire a propriedade de formar suspensões estáveis em água (KRISHNAMOORTHY et al., 2013). Além disso, o GO é produzido facilmente a partir da oxidação do grafite e posterior esfoliação com ultrassom (DIMIEV; TOUR, 2014), utilizando materiais e processos de baixo custo. Assim, o GO é fácil de se obter, possui propriedades mecânicas interessantes e pode ser bem disperso facilmente em pasta de cimento, argamassa ou concreto.

No entanto, a hidrofobicidade do GO pode representar um obstáculo à hidratação do cimento. Com alta área superficial e alta polaridade, o GO tem a tendência de adsorver água (PAN et al., 2015), reduzindo a água livre para hidratação do cimento e prejudicando a trabalhabilidade do concreto ou da argamassa. A trabalhabilidade é uma propriedade relacionada à fluidez e facilidade de transporte e ao manuseio de argamassa e concreto, e é importante que uma mistura cimentícia apresente a trabalhabilidade adequada para sua utilização. Quando se cria um compósito de GO com cimento, se a trabalhabilidade for prejudicada, pode-se tornar necessário utilizar aditivos superplastificantes, que reduzem o consumo de água para garantir melhor fluidez.

Há grande potencial para a utilização de GO na formação de compósitos com cimento. No entanto, é necessário avaliar o desempenho desse compósito para que se possam determinar suas aplicações e limitações. A investigação das propriedades mecânicas dos compósitos de GO e cimento é necessária para garantir que o compósito tenha aplicabilidade na construção civil, compreender os efeitos do nanomaterial na estrutura e determinar os benefícios e as limitações de seu uso, desenvolvendo artifícios para resolver problemas estruturais relacionados às baixas resistências à tração dos materiais cimentícios, construindo estruturas mais resistentes e duráveis.

O objetivo do presente trabalho é avaliar o desempenho mecânico do compósito de cimento e GO, por meio da avaliação da resistência à compressão e tração, do índice de consistência e da porosidade da argamassa.

2 METODOLOGIA

2.1 Síntese e caracterização do GO

O GO utilizado neste estudo foi sintetizado no Laboratório de Química da Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM), a partir do método de Hummers e Offeman (1958) modificado. Adicionaram-se 5 g de grafite em pó (comercial) a 500 mL de ácido sulfúrico 98% (Synth) que foram mantidos sob agitação mecânica (Quimis) durante 50 minutos. O agente oxidante, permanganato de potássio (Nuclear), foi adicionado lentamente e mantido sob agitação constante. Após a oxidação, foram acrescentados 800 mL de água deionizada. Após 30 minutos sob agitação, acrescentaram-se algumas gotas de peróxido de hidrogênio (CAAL), e, com isso, a mistura marrom-avermelhada mudou para amarela. Essa mistura foi deixada em repouso por 5 horas. Todo o produto amarelo sedimentou no fundo do recipiente e foi separado do sobrenadante. Adicionaram-se 500 mL de solução de ácido clorídrico 5% ao produto sólido que foi mantido sob agitação por 20 minutos. Em seguida, foi mantido em repouso por 24 horas, resultando em sua decantação completa. Após essa decantação, separou-se o sobrenadante, que foi descartado, e ao produto sólido foram adicionados 500 mL de água deionizada, com agitação por 30 minutos e decantação por mais 24 horas. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. Para dar continuidade ao processo de lavagem e separação do sólido, foi necessário utilizar o processo de centrifugação (Helmet Z326), por 30 minutos a 6000 rpm. Ao término, todo o produto centrifugado resultou em um material pastoso. Esse material foi disposto em uma bandeja e deixado em estufa a 50 °C. Em seguida, o material foi triturado e armazenado.

Com o objetivo de caracterizar o GO, utilizaram-se as seguintes técnicas disponíveis nos laboratórios de pesquisa da UPM: difração de raios X, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia UV-visível, espectroscopia de energia dispersiva de raios X e microscopia eletrônica de varredura, bem como espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e microscopia eletrônica de transmissão, nos laboratórios de pesquisa do Instituto de Física e do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP), respectivamente.

2.2 preparação e ensaio do compósito GO-cimento

O GO foi disperso em 200 mL de água com auxílio de ultrassom. Para cada argamassa moldada, o GO foi acrescentado à água de amassamento, na razão 0,03% sobre a massa de cimento. A suspensão foi inserida na cuba da argamassadeira, juntamente com mais 100 mL de água, e a argamassa foi moldada de acordo com os procedimentos

da NBR 7215 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1996). Foi preparada argamassa com traço 1:3 (cimento e areia) e relação água/cimento de 0,48. No entanto, para garantir a adequada homogeneização do GO na argamassa, os tempos de mistura utilizados foram o dobro do indicado na norma. Todo o resto do procedimento, inclusive a moldagem e cura dos corpos de prova, foi realizado da mesma maneira como na argamassa-piloto.

O índice de consistência, medida relacionada à trabalhabilidade da argamassa, foi determinado pelo ensaio de abatimento de tronco cônico, *mini-slump*, como descrito na NBR 7215 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1996).

Para os ensaios em argamassa endurecida, foram moldados corpos de prova cilíndricos de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura, de acordo com as especificações da NBR 7215 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1996), e corpos de prova prismáticos de base quadrada de 4 x 4 cm e 16 cm de comprimento.

A porosidade da argamassa foi investigada por dois métodos indiretos: ensaio de absorção de água e microscopia eletrônica de varredura. O ensaio de absorção de água e determinação do índice de vazios em argamassa endurecida foi realizado como descrito na NBR 9778 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005). A microestrutura da argamassa foi investigada por meio de microscopia eletrônica de varredura, utilizando fragmentos de alguns milímetros de diâmetro dos corpos de prova rompidos por compressão diametral, aos 7 e 28 dias, de amostras com e sem adição de GO.

O ensaio de resistência à compressão uniaxial foi realizado como descrito na NBR 7215 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1996). A resistência à tração foi determinada de forma indireta, por meio dos ensaios de compressão diametral de corpo de prova cilíndrico e flexão nos terços de corpo de prova prismático, como descrito a seguir.

O primeiro método de avaliação indireta da resistência à tração utilizado foi o ensaio de compressão diametral, descrito na NBR 7222 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1994). O outro método de determinação indireta da resistência à tração foi o ensaio de flexão nos terços do prisma, executado conforme especifica a NBR 12142 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do GO

O difratograma de raios X do grafite apresentou um pico em 2θ igual a $26,6^\circ$, que corresponde a uma distância interplanar igual a $3,3 \text{ \AA}$, similar ao encontrado na

literatura (BABAK et al., 2014; DIMIEV; TOUR, 2014; KRISHNAMOORTHY et al., 2013; LIN; WEI; HU, 2016; LV et al., 2013; MARCANO et al., 2010; SHAO et al., 2012; SHARMA; KOTHIYAL, 2016). Com a oxidação do grafite, esse pico diminui de intensidade e um novo pico aparece em 2θ igual a $9,683$ e uma distância interplanar de $9,126 \text{ \AA}$ próximo ao valor descrito na literatura,

O espectro infravermelho do GO foi atribuído de acordo com os trabalhos descritos na literatura (BABAK et al., 2014; CHEN et al., 2015; DIMIEV; ALEMANY; TOUR, 2013; KRISHNAMOORTHY et al., 2013; LU, C. et al., 2016; LI et al., 2015; LV et al., 2013, 2014; MARCANO et al., 2010; SHAO et al., 2012; SHARMA; KOTHIYAL, 2016). Foram encontradas bandas relativas ao grupo carbonila (C = O e C-O do COOH) em 1.720 cm^{-1} , ao epóxi (C-O) em 1.161 cm^{-1} e ao éter (C-O-C) em 1.038 cm^{-1} , além de uma banda em 1.634 cm^{-1} que pode ser associada a ligações de carbono não oxidadas (C = C) ou às moléculas de água (H-O-H).

O espectro UV-Vis da solução de GO apresentou uma banda em 230 nm e um ombro ao redor de 300 nm , resultado que se aproxima dos valores encontrados na literatura (DIMIEV et al., 2012; DIMIEV; ALEMANY; TOUR, 2013; LI et al., 2016; MARCANO et al., 2010). Li et al. (2016) e Marcano et al. (2010) atribuíram à banda em 230 nm a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação C = C do plano grafítico e relacionaram o ombro em 300 nm à transição $n \rightarrow \pi^*$ da ligação C = O.

O espectro XPS do GO, próximo à região referente ao orbital 1s do átomo de carbono, apresentou um sinal ao redor de 287 eV , cuja deconvolução se ajusta à presença de quatro sinais que foram atribuídos à ligação de carbono sp^2 C = C ($284,5 \text{ eV}$), C-O ($286,4 \text{ eV}$), C = O (287 eV) e O-C = O ($289,4$). Vários autores (DIMIEV; ALEMANY; TOUR, 2013; HORSZCZARUK et al., 2015; LU, Z. et al., 2016; MARCANO et al., 2010; SHAO et al., 2012) estudaram o espectro de XPS do GO e observaram bandas na mesma região.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 1) mostram a sobreposição de camadas finas de GO, bem como a superfície não uniforme mencionada na literatura (BABAK et al., 2014; LI et al., 2015; LIN; WEI; HU, 2016; LU, C. et al., 2016; MARCANO et al., 2010; PAN et al., 2015; SHARMA; KOTHIYAL, 2016). O resultado é condizente com as referências, e é possível ver que a esfoliação forma nanofolhas de tamanho pequeno, o que é facilitado pela presença dos grupos oxigenados.

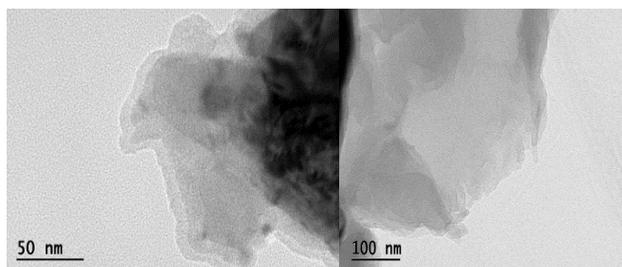


Figura 1 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de GO.

Fonte: Elaborada pelos autores.

3.2 Avaliação das propriedades mecânicas do compósito

Os resultados do ensaio de índice de consistência estão ilustrados na Figura 2. Percebe-se uma leve redução no índice de consistência médio de 133,92 mm para 128,12 mm. Qualitativamente, percebeu-se que a argamassa preparada com adição de GO se apresentava menos fluida, com consistência de “farofa”, quando comparada à argamassa preparada sem GO.

Gong et al. (2015), Lv et al. (2016), Pan et al. (2015) e Wang et al. (2015) estudaram a trabalhabilidade da argamassa contendo diferentes teores de GO. Embora as especificações dos ensaios fossem diferentes, todos apontaram o mesmo resultado: reduções significativas da trabalhabilidade quando na presença de GO. Zeyu Lu et al. (2016) apontaram o mesmo resultado para a pasta de cimento de fosfato de magnésio e potássio, e Wang et al. (2015) para a pasta de cimento Portland.

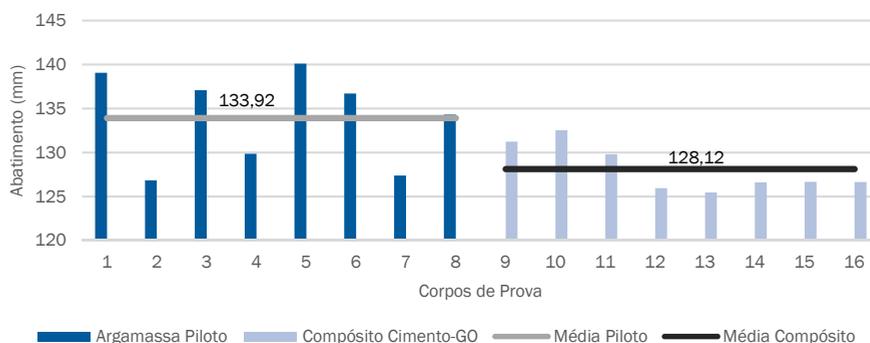


Figura 2 Resultados obtidos de índice de consistência para argamassa com e sem GO.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Todos os autores concordam que a redução da trabalhabilidade está associada ao consumo da água de amassamento para a molhagem do GO. Neville e Brooks (2013)

indicaram que a molhagem dos agregados reduz a água disponível na argamassa no estado fresco. Como o GO possui altíssima área superficial, é necessária uma grande quantidade de água para a molhagem de sua superfície, mesmo utilizando pouca quantidade de GO.

Os resultados do ensaio de absorção de água e determinação do índice de vazios estão apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente. Pode ser percebida uma redução média de 2,8% na absorção de água e 4,6% no índice de vazios.

Quando se comparam corpos de prova de mesmas dimensões, uma redução dos poros capilares só pode ser acompanhada do aumento de volume dos produtos de hidratação, que são compostos basicamente de CSH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

O resultado é compatível com o obtido na literatura, pois a presença de GO levou a um refinamento da estrutura porosa, aumentando os poros de gel e reduzindo os poros capilares. Por consequência, a porosidade total das amostras foi reduzida (PAN et al., 2015; WANG et al., 2015; GONG et al., 2015; LV et al., 2014; MOHAMMED et al., 2015).

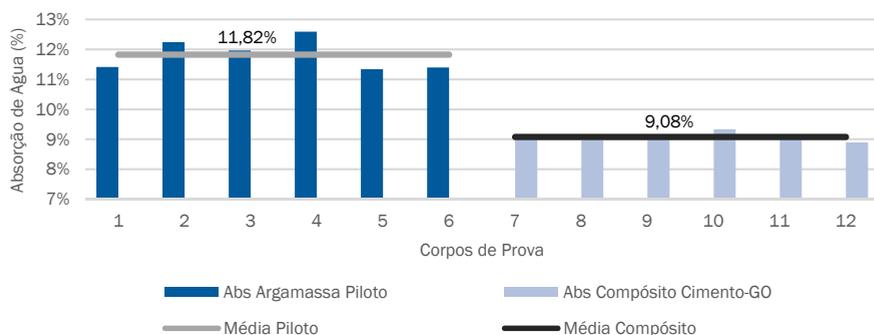


Figura 3 Resultados de absorção de água obtidos para argamassa com e sem GO.

Fonte: Elaborada pelos autores.

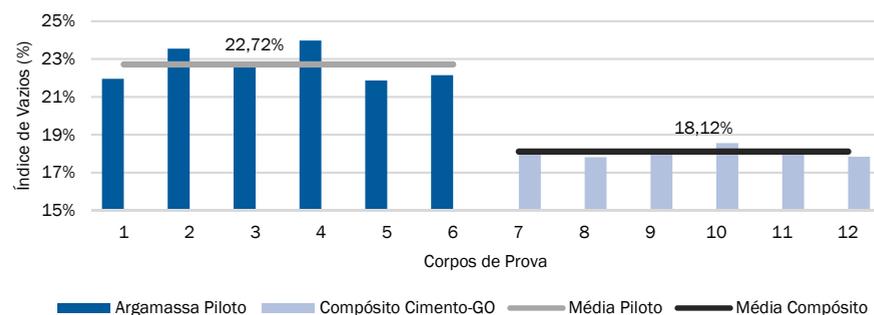


Figura 4 Resultados de índice de vazios obtidos para argamassa com e sem GO.

Fonte: Elaborada pelos autores.

A hipótese mais provável para a redução da porosidade e o aumento dos produtos hidratados é a de que o GO aumente o grau de hidratação do cimento. Pan et al. (2015) associaram o aumento de poros de gel ao aumento da hidratação. Gong et al. (2015) acrescentaram a essa observação a relação com os resultados obtidos em análise termogravimétrica, que indicaram maiores quantidades de água não evaporável e de hidróxido de cálcio. Por fim, Lv et al. (2014) e Wang et al. (2015) relacionaram os resultados de porosidade com as observações visuais obtidas pela microscopia eletrônica de varredura e perceberam um arranjo mais regular dos cristais de hidratação, combinados a maiores quantidades desses cristais conforme o aumento da quantidade de GO.

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura sobre a superfície de ruptura das amostras estão apresentados na Figura 5.

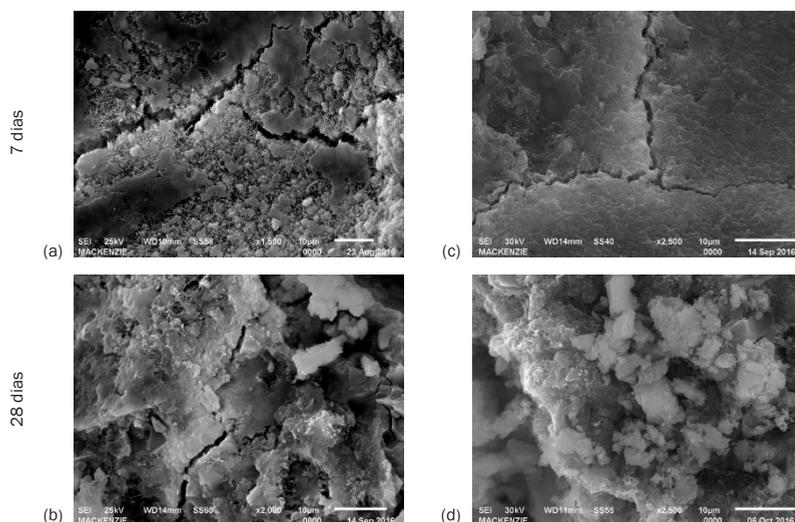


Figura 5 Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a) argamassa-piloto aos sete dias ampliada 1.500x, (b) com GO aos sete dias ampliada 2.500x, (c) piloto aos 28 dias ampliada 2.000x e (d) com GO aos 28 dias ampliada 2.500x.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Na amostra-piloto aos sete dias, percebe-se que a principal fissura ocorreu em uma região com estruturas em formato de agulhas finas. Essa estrutura é atribuída à etringita, um subproduto da hidratação do cimento geralmente associado à fraqueza do material. Na mesma idade, o composto com GO apresentou fissuras com aberturas menores, e a presença da etringita foi reduzida, formando uma matriz mais compacta e homogênea. Aos 28 dias, percebe-se que os produtos de hidratação do composto com GO estão mais aglomerados do que na amostra-piloto, o que pode indicar maior hidratação do cimento.

No compósito cimento-GO rompido aos 28 dias, ainda foi possível observar a presença de diversas fissuras com aberturas em torno de 100 nm. De acordo com a mecânica da fratura, é necessária uma energia mínima para a propagação das fissuras e formação de novas superfícies. Essa energia, de acordo com Neville e Brooks (2013), é atingida, geralmente, quando a tensão máxima na ponta da fissura alcança 30% da tensão de ruptura do material. Como pode ser visualizado na Figura 6, não houve a propagação dessas fissuras. Há duas hipóteses para esse fenômeno: a energia de propagação não foi atingida por causa de um aumento da tensão de ruptura ou uma redução da tensão máxima na ponta da fissura, ou a energia foi atingida, mas a propagação da microfissura foi bloqueada.

Não são encontrados poros ou agregados nessa região que bloqueariam a propagação das fissuras, portanto, essa hipótese não parece ser coerente com o observado. Nesse caso, a primeira hipótese parece ser mais provável. A tensão máxima nas pontas das fissuras seria inferior a 30% da tensão de ruptura, de modo que essas microfissuras se mantêm estáveis, sem propagar.

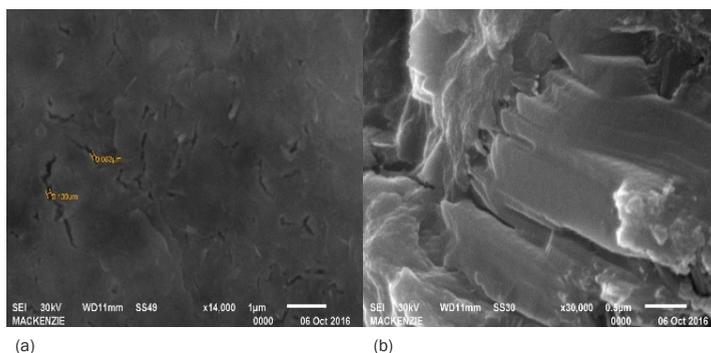


Figura 6 Microfissuras no compósito cimento-GO aos 28 dias (a) e estrutura do produto de hidratação no compósito (b).

Fonte: Elaborada pelos autores.

Ainda no compósito cimento-GO aos 28 dias, foi encontrada uma estrutura que Sharma e Kothiyal (2016) indicam como “barras espessas de CSH”, que não foram evidenciadas na amostra-piloto. Essas barras aparentam estar ligadas ao material próximo às suas extremidades, como evidenciado na Figura 6b, sugerindo boa aderência na matriz.

Babak et al. (2014) sugeriram que o GO possa causar um efeito de nucleação dos produtos de hidratação. Esse efeito promoveria a aceleração da hidratação do cimento, o que é coerente com as observações sobre a trabalhabilidade. Esse efeito de nucleação foi apoiado também pelo estudo de Chen et al. (2015), que adicionaram à

argamassa fibras de carbono com GO depositado na superfície da fibra. Os autores perceberam que, nos pontos em que havia GO na superfície da fibra, havia também a formação de produtos de hidratação do cimento. Em seu estudo, Pan et al. (2015) concentraram-se na propagação das fissuras e perceberam um caminho mais sinuoso das fissuras dentro do material com adição de GO. Esses autores atribuíram essa descontinuidade e as deflexões da fissuração ao obstáculo oferecido pelas folhas de GO à propagação das fissuras.

No presente estudo, as fissuras na argamassa contendo GO não foram mais sinuosas do que as da amostra-piloto. No entanto, foi possível observar, como indicado na Figura 7, que as maiores fissuras ocorrem na região de interface com agregados, o que faz sentido, considerando que o surgimento das primeiras microfissuras é devido a alterações volumétricas diferenciais entre os materiais.

Os ensaios de resistências apresentaram alguns resultados controversos. Os resultados positivos são referentes às observações visuais da ruptura dos corpos de prova. A Figura 8 mostra um corpo de prova rompido à compressão uniaxial; a Figura 9, à compressão diametral; e a Figura 10, à flexão nos terços. No corpo de prova à compressão, percebem-se os planos de cisalhamento mencionados por Neville e Brooks (2013) e também as fissuras paralelas ao carregamento, resultado das tensões nas laterais do cilindro. Na compressão diametral, o corpo de prova foi rompido em um plano bem definido em seu diâmetro, perpendicular ao esforço de tração aplicado. Todos os corpos de prova ensaiados sob flexão romperam dentro do terço médio, também de forma paralela aos esforços internos de tração ocasionados nas fibras inferiores. De forma geral, os resultados observados são coerentes e consistentes.

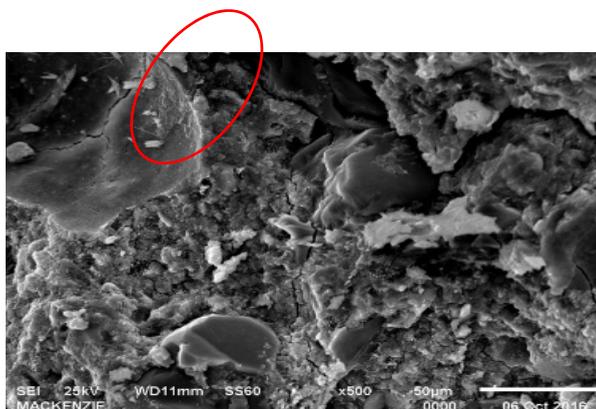


Figura 7 Fissura na região de interface com o agregado.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Com base nas observações e na literatura, é possível inferir que o GO possui grande influência no mecanismo de hidratação do cimento, e o resultado geral é aumento do teor de hidratação.



Figura 8 Corpo de prova rompido por compressão uniaxial.



Figura 9 Corpo de prova rompido por compressão diametral.



Figura 10 Corpo de prova rompido por flexão nos terços.

Fonte: Elaboradas pelos autores.

A Figura 11 mostra a resistência à compressão uniaxial; a Figura 12, a resistência à tração indireta por compressão diametral; e o módulo de ruptura por flexão nos terços. As barras verticais representam o desvio padrão dos resultados.

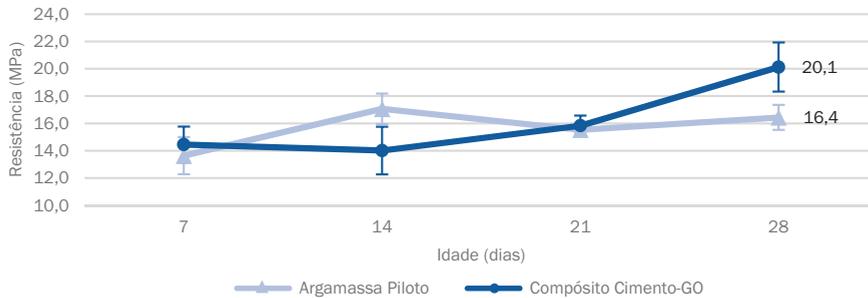


Figura 11 Resultados de resistência à compressão uniaxial obtidos para argamassa com e sem GO.

Fonte: Elaborada pelos autores.

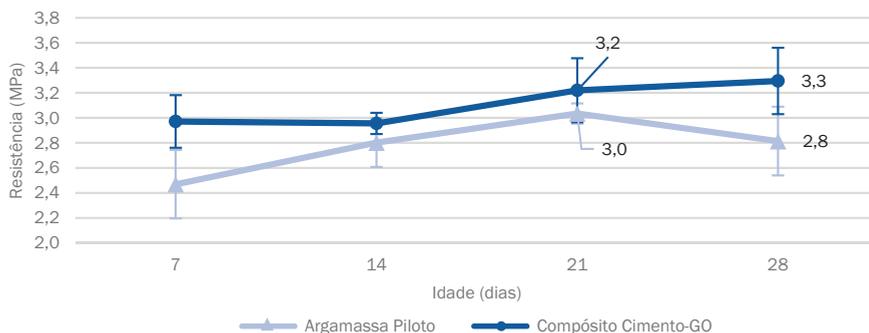


Figura 12 Resultados de resistência à tração indireta por compressão diametral obtidos para argamassa com e sem GO.

Fonte: Elaborada pelos autores.

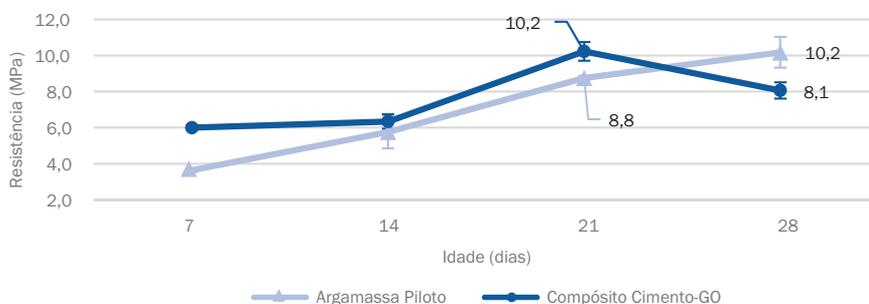


Figura 13 Resultados de módulo de ruptura por flexão nos terços obtidos para argamassa com e sem GO.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Como se observa nas Figuras 11, 12 e 13, foram obtidos diversos resultados incoerentes, e a principal incoerência consiste na verificação de resistências em idades elevadas inferiores a idades iniciais. Essa observação ocorreu em todos os tipos de ensaio. Sob compressão uniaxial, a argamassa-piloto obteve resistência aos 21 e 28 dias inferior à de 14 dias. No compósito com GO, a resistência aos 14 dias foi inferior à de sete dias, antes de voltar a crescer.

No ensaio de compressão diametral, a resistência à tração indireta da argamassa-piloto cresceu até os 21 dias e reduziu aos 28 dias. No compósito com GO, ocorreu o que se observou na compressão uniaxial: resistência aos 14 dias inferior à de sete dias.

O ensaio que apresentou maior coerência foi o de tração nos terços. A resistência da argamassa-piloto evoluiu conforme o esperado, e a do compósito com GO também tendia a essa evolução, com exceção do módulo de ruptura aos 28 dias, que foi inferior ao valor aos 21 dias.

A resistência dos materiais cimentícios aumenta com a idade, por causa da extensão da reação de hidratação do cimento, formando os produtos resistentes e reduzindo a porosidade. Esse fato é de conhecimento comum do meio técnico, e qualquer resultado que obtenha resistências inferiores com o aumento da idade não pode ser considerado coerente. Portanto, torna-se necessário levantar hipóteses da origem desses erros para entender os resultados e, em trabalhos futuros, evitar que eles se repitam.

Foram levantadas três possíveis fontes de erros: materiais (1), equipamentos (2) e procedimentos (3). Não são considerados erros de cálculos, uma vez que os cálculos das resistências são bem definidos por normas e equações conhecidas.

Os materiais utilizados nos ensaios foram: cimento Portland tipo CII-E 32, areia fina, areia média fina e água potável. O cloreto é o único componente da água que pode apresentar riscos aos materiais cimentícios. No entanto, o controle da qualidade da água garante que os níveis desse íon na água sejam inferiores aos considerados nocivos.

Utilizou-se o cimento Votoran, uma marca reconhecida no mercado nacional e que realiza processos adequados de controle de qualidade no cimento produzido. O cimento foi armazenado em local seco e arejado no Laboratório de Materiais de Construção da UPM, com o saco fechado para impedir a entrada de umidade ou impurezas.

As areias utilizadas foram obtidas pelo Laboratório de Materiais de Construção da UPM de um fornecedor nacional, com granulometria controlada. No entanto, para este estudo, não foram feitos ensaios de determinação da granulometria, de impurezas orgânicas ou de umidade nas areias utilizadas. As areias foram armazenadas em tonéis sem tampa no laboratório. É possível que elas tenham sido responsáveis pela inserção de impurezas orgânicas que prejudicaram as propriedades mecânicas dos corpos de prova. Adicionalmente, a umidade das areias, que não foi determinada, pode ter contribuído para aumentar a relação água/cimento da argamassa, o que também reduz as resistências do material. A norma NBR 7215 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1996) recomenda a utilização de areia normal brasileira, produzida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) da USP para ensaios de determinação da resistência à compressão do cimento Portland. A utilização de areia normal garantiria o controle e a qualidade desse material. Infelizmente, não houve disponibilidade para utilizar essa areia nos ensaios. Um indicativo da influência da areia nos resultados é o fato de a maior resistência à compressão observada aos 28 dias ser em torno de 20 MPa, embora tenha sido utilizado cimento do tipo CII-E 32, com resistência nominal de 32 MPa. Recomenda-se, em estudos futuros, a utilização exclusiva de areia normal.

A caracterização do GO sintetizado mostrou que o produto apresenta as mesmas características da literatura de referência. Isso garante que não houve falhas no processo de síntese que prejudiquem o compósito.

Foram utilizados três equipamentos nos ensaios: argamassadeira, para preparar as massas, mesa vibratória, para adensar os corpos de prova prismáticos, e máquina de compressão, para a realização de todos os ensaios.

A argamassadeira possui velocidades de rotação controladas em conformidade com a norma NBR 7125, com controle automático dos tempos de mistura. De acordo com a equipe técnica do Laboratório de Materiais, esse equipamento passou por manutenção poucos meses antes do início dos ensaios deste trabalho, para garantir seu bom funcionamento.

A mesa vibratória possui regulação de intensidade de vibração, mas não era adaptada para o tipo de moldes utilizados, de forma que, durante a vibração, foi necessário manter manualmente os moldes em posição, para evitar seu deslocamento. Isso pode ter prejudicado o adensamento em alguns dos corpos de prova, visto que o deslocamento dos moldes sobre a mesa reduz a capacidade de adensamento do material dentro do molde.

A máquina de compressão pode ter sido responsável por parte dos erros. No dia em que foram ensaiados os corpos de prova da argamassa-piloto à compressão uniaxial aos 28 dias (resultado muito inferior ao esperado), constatou-se que a máquina estava fora de aferição. De acordo com a equipe técnica do laboratório, a aferição foi feita naquela semana, posterior a esses ensaios. Na semana seguinte, os resultados dos ensaios realizados foram mais coerentes. É possível que os resultados da semana anterior (argamassa-piloto, compressão uniaxial, 21 dias), também inferiores ao esperado, tenham sido afetados pela falta de aferição da máquina.

Os procedimentos que podem levar a incoerências nos resultados são o amassamento da argamassa, a moldagem dos corpos de prova, a cura deles e os procedimentos de ensaio.

O amassamento da argamassa foi realizado de acordo com a NBR 7215. O acionamento automático das velocidades pela argamassadeira garantiu que os tempos descritos na norma fossem atendidos. Nesse procedimento, a única variável que pode ter originado falhas seria a raspagem do material aderido à hélice, às paredes e ao fundo da cuba. O curto tempo disponibilizado na norma para esse procedimento pode ter impedido que todo o material tenha sido raspado e misturado de forma homogênea. A mistura não homogênea dos materiais pode afetar as propriedades mecânicas do material endurecido por causa da formação de regiões com mais areia e menos cimento. De fato, quando se analisaram a superfície de ruptura de alguns corpos de prova, verificaram-se regiões que “esfarelavam” sob pressão, com colorações mais claras, e regiões mais resistentes, com coloração mais escura, como indicado na Figura 14. Isso pode ser atribuído a uma mistura não homogênea.

A moldagem dos corpos de prova também é um fator crítico. Isso pode ser garantido seguindo o procedimento da NBR 7215, que recomenda a utilização de 30 golpes de haste metálica após cada camada preenchida do molde. Dessa forma, garante-se a

mesma energia de compactação em todos os corpos de prova, com pouca variação. No entanto, se as camadas não tiverem as mesmas espessuras, o resultado da compactação poderá variar. Além disso, para corpos de prova prismáticos, a norma não estabelece uma quantidade de golpes. A falta de compactação fica aparente no corpo de prova endurecido, após o desmolde: foi possível perceber vazios aparentes no corpo de prova. Houve um grupo de corpos de prova no trabalho que apresentou esse tipo de falha.

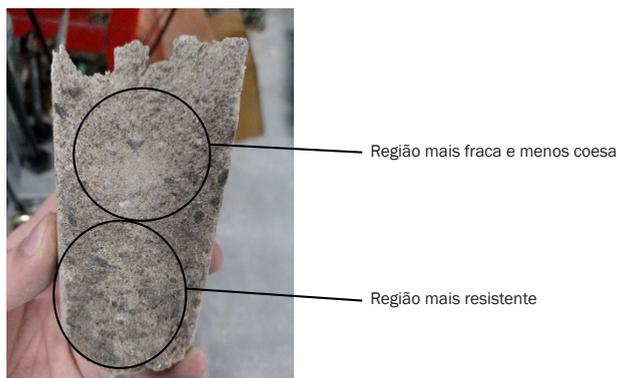


Figura 14 Regiões diferentes no corpo de prova rompido.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Como foi feita a identificação da falha no dia do desmolde, esses corpos de prova foram desconsiderados no trabalho e moldaram-se novos para substituí-los nos ensaios. No entanto, também se verificou falta de adensamento em corpos de prova prismáticos do compósito com GO, que foram ensaiados aos 28 dias sob flexão nos terços. Nesses corpos de prova, a falha não foi percebida com antecedência, e não houve tempo e recursos para refazer os ensaios. Esse foi o único grupo de corpos de provas prismáticos que não apresentou resultados coerentes com o esperado.

A cura dos corpos de prova foi feita em câmara úmida, desde o desmolde até a data do ensaio, com lançamento de água sobre os corpos de prova duas vezes ao dia. Possivelmente, seria necessário utilizar curas em banho de água durante as primeiras idades, para garantir a melhor hidratação do cimento.

Os procedimentos de ensaio também podem ter gerado falhas, uma vez que os equipamentos utilizados foram projetados para corpos de prova de concreto, com maiores dimensões, de forma que foi necessário fazer uma série de ajustes nos aparelhos de apoio para a realização dos ensaios. É possível que falhas no posicionamento dos corpos de prova ou dos aparelhos auxiliares tenham gerado cargas excêntricas não previstas nos procedimentos normativos. Isso pode ter exposto os corpos de prova a solicitações maiores do que o indicado pela máquina de compressão, sem que essas solicitações tenham sido consideradas no cálculo das resistências.

Essas considerações permitem verificar que há diversas fontes possíveis de erros nos ensaios. No entanto, é possível realizar uma análise qualitativa dos efeitos do GO baseada na tendência dos resultados que não apresentaram tantas incoerências e por meio de uma análise da literatura de referência.

Embora a validade dos resultados tenha sido comprometida pelas falhas experimentais, percebe-se uma tendência do GO em aumentar as resistências da argamassa. Essa tendência é principalmente evidente nos ensaios de flexão nos terços. Os ensaios de compressão uniaxial e compressão diametral foram realizados pela equipe em um estudo anterior, em que foi utilizada areia normal brasileira. No estudo anterior, foram ensaiadas apenas as idades de sete e 28 dias, e os resultados foram mais coerentes.

4 CONCLUSÃO

O GO foi sintetizado utilizando o método de Hummers e Offeman (1958) modificado. Fizeram-se adaptações no método para permitir a síntese do produto na escala de gramas utilizando matéria-prima de baixo valor agregado. O produto foi caracterizado utilizando as técnicas mais avançadas disponíveis, e verificou-se consistência com relação à literatura, validando a síntese. Identificaram-se os grupos funcionais hidroxila, carboxila, epóxi, éter e plano grafítico não oxidado. É possível concluir que o GO pode ser sintetizado de maneira reprodutível e escalável com a utilização de reagentes baratos e com garantia de qualidade do produto.

Desenvolveu-se um compósito de cimento e GO, e estudaram-se as propriedades da argamassa feita com esse compósito. Foi possível verificar um aumento na hidratação do cimento, associada à presença do GO e à redução do índice de vazios e absorção de água, resultados que podem ser relacionados à redução da porosidade capilar da argamassa. Os experimentos de avaliação das resistências mecânicas se mostraram incoerentes para avaliar essas propriedades, e, portanto, os resultados foram desconsiderados. No entanto, quando se relacionaram os resultados coerentes relativos à hidratação do cimento com a literatura de referência, foi possível compreender os mecanismos pelos quais o GO promove maior hidratação do cimento e como isso se reflete em aumentos das resistências mecânicas. Os resultados foram avaliados à luz das teorias científicas consagradas e aceitas no meio técnico, indicando grandes ganhos potenciais provenientes da formação de compósitos e GO.

Para que seja possível desenvolver a aplicação comercial desse compósito, ainda é necessário realizar ensaios para validar os ganhos de resistência, evitando a repetição das falhas mencionadas no presente projeto. Duas linhas de pesquisa simultâneas são necessárias para tanto. A primeira relaciona-se à síntese controlada do GO, de forma

a otimizar suas propriedades e padronizar suas características. É relevante estudar a construção de reatores para otimizar o processo de síntese, reduzindo os custos envolvidos, de modo a produzir um produto com preço competitivo. Ao mesmo tempo, é necessário investigar propriedades ainda não consideradas do compósito de cimento e GO, como o calor de hidratação, a resistência à abrasão, a penetração de cloretos e sulfatos, e as resistências mecânicas em longo prazo, acima de 28 dias. Esses são tópicos sugeridos que devem ser abordados em futuros projetos de pesquisa na área.

GRAPHENE OXIDE AND CEMENT COMPOSITE: INVESTIGATION OF MECHANICAL PROPERTIES

Abstract

The present study investigated the mechanical properties of cement and graphene oxide composite. Graphene oxide was synthesized and characterized in laboratory. The composite was made by preparation of mortar with addition of graphene oxide in water. The mechanical properties were investigated by compression test, splitting test and flexure test, water absorption, mini-slump test and electronic microscopy, followed by a critical analysis of the results. The mechanisms through which graphene oxide promotes cement hydration, filling pores and enhancing mechanical resistances were studied.

Keywords: Graphene oxide. Cement. Composite.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7222: Argamassa e concreto – determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: Cimento Portland – determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro: ABNT, 1996.

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: ABNT, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12142: Concreto – determinação da resistência à tração na flexão de corpos de prova prismáticos, Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

- BABAK, F. et al. Preparation and mechanical properties of graphene oxide: cement nanocomposites. *The Scientific World Journal*, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2014/276323>>. Acesso em: 23 abr. 2015.
- CHEN, J. et al. Graphene oxide-deposited carbon fiber/cement composites for electromagnetic interference shielding application. *Construction and Building Materials*, v. 84, p. 66-72, 2015.
- CHUAH, S. et al. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. *Construction and Building Materials*, v. 73, p. 113-124, 2014.
- DIMIEV, A. M.; ALEMANY, L. B.; TOUR, J. M. Graphene oxide. origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. *ACS Nano*, v. 7, n. 1, p. 576-588, 2013.
- DIMIEV, A. M.; TOUR, J. M. Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano*, v. 8, n. 3, p. 3060-3068, 2014.
- DIMIEV, A. et al. Pristine graphite oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 5, p. 2815-2822, 2012.
- DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, v. 39, p. 228-240, 2010.
- GONG, K. et al. Reinforcing effects of graphene oxide on Portland cement paste. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 27, n. 2, p. 1-6, 2015.
- HORSZCZARUK, E. et al. Nanocomposite of cement/graphene oxide – impact on hydration kinetics and young's modulus. *Construction and Building Materials*, v. 78, p. 234-242, 2015.
- HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, p. 1339, 1958.
- KRISHNAMOORTHY, K. et al. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, v. 53, p. 38-49, 2013.
- LI, X. et al. Co-effects of graphene oxide sheets and single wall carbon nanotubes on mechanical properties of cement. *Journal of Physical and Chemistry of Solids*, v. 85, p. 39-43, 2015.
- LI, X. et al. Incorporation of graphene oxide and silica fume into cement paste: a study of dispersion and compressive strength. *Construction and Building Materials*, v. 123, p. 327-335, 2016.
- LIN, C.; WEI, W.; HU, Y. H. Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 89, p. 128-133, 2016.
- LU, C. et al. Effect of graphene oxide on the mechanical behavior of strain hardening cementitious composites. *Construction and Building Materials*, v. 120, p. 457-464, 2016.
- LU, Z. et al. Effects of graphene oxide on the properties and microstructure of the magnesium potassium phosphate cement paste. *Construction and Building Materials*, v. 119, p. 107-112, 2016.
- LV, S. et al. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. *Construction and Building Materials*, v. 49, p. 121-127, 2013.
- LV, S. et al. Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process. *Construction and Building Materials*, v. 64, p. 231-239, 2014.

- LV, S. et al. Fabrication of polycarbolyate/graphene oxide nanosheet composites by copolymerization for reinforcing and toughening cement composites. *Cement and Concrete Composites*, v. 66, p. 1-9, 2016.
- MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, v. 4, n. 8, p. 4806-4814, 2010.
- MOHAMMED, A. et al. Incorporating graphene oxide in cement composites: a study of transport properties. *Construction and Building Materials*, v. 84, p. 341-347, 2015.
- NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. *Tecnologia do concreto*. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- PAN, Z. et al. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite. *Cement & Concrete Composites*, v. 58, p. 140-147, 2015.
- SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete – a review. *Construction and Building Materials*, v. 24, n. 11, p. 2060-2071, 2010.
- SHAO, G. et al. Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation. *Journal of Materials Science*, v. 47, p. 4400-4409, 2012.
- SHARMA, S.; KOTHIYAL, N. C. Comparative effects of pristine and ball-milled graphene oxide on physico-chemical characteristics of cement mortar nanocomposites. *Construction and Building Materials*, v. 115, p. 256-268, 2016.
- WANG, Q. et al. Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement. *New Carbon Materials*, v. 30, n. 4, p. 349-356, 2015.

Contato

Maura Vincenza Rossi
maura.rossi@mackenzie.br

Tramitação

Recebido em junho de 2017.
Aprovado em fevereiro de 2018.