

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIA, CIÊNCIAS AGRÁRIAS E TECNOLOGIA PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS**

JADIEL MATIAS DE ALMEIDA

**CARACTERIZAÇÕES DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM ADIÇÕES DE
GRAFITE, ÓXIDO DE GRAFENO E NANOTUBOS DE CARBONO**

**PONTA GROSSA
2024**

JADIEL MATIAS DE ALMEIDA

**CARACTERIZAÇÕES DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM ADIÇÕES DE
GRAFITE, ÓXIDO DE GRAFENO E NANOTUBOS DE CARBONO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira

**PONTA GROSSA
2024**

A447 Almeida, Jádriel Matias de
Caracterizações de pastas de cimento Portland com adições de grafite, óxido de grafeno e nanotubos de carbono / Jádriel Matias de Almeida. Ponta Grossa, 2024.
105 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira.

1. Adições de carbono. 2. Hidratação. 3. Cimento Portland. I. Pereira, Eduardo. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

CDD: 620.11

JADIEL MATIAS DE ALMEIDA

**CARACTERIZAÇÕES DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM ADIÇÕES DE
GRAFITE, ÓXIDO DE GRAFENO E NANOTUBOS DE CARBONO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre pela Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Engenharia e Ciência de Materiais.

Ponta Grossa, 15 de abril de 2024



Documento assinado digitalmente
EDUARDO PEREIRA
Data: 30/07/2024 09:59:58-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Eduardo Pereira

**Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais – Universidade
Estadual de Ponta Grossa**



Documento assinado digitalmente
BENJAMIM DE MELO CARVALHO
Data: 30/07/2024 09:06:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho

**Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais – Universidade
Estadual de Ponta Grossa**



Documento assinado digitalmente
MARCELO HENRIQUE FARIAS DE MEDEIROS
Data: 29/07/2024 15:32:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros

Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal do Paraná

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pois é em quem confio e direciono todas minhas decisões e atitudes.

Ao meu orientador professor Dr. Eduardo Pereira, pelos ensinamentos, pelas revisões, pelas contribuições ao longo de todo o processo deste trabalho e em especial pela confiança atribuída mim, se tornando não apenas um parceiro profissional, mas também um bom amigo.

A professora Dra. Patrícia Kruger, ao professor Dr. Rafael Jansen Mikami, ao professor Msc. Elias Pereira e a professora Msc. Fernanda Brekailo, pelo apoio não só técnico, mas também emocional em diversos momentos.

Ao professor Dr. Benjamim de Melo Carvalho pelo imenso apoio técnico e contribuição na obtenção de materiais e equipamentos desde o início do trabalho.

Ao professor Dr. Alfredo José Zara pelo apoio técnico e ensinamentos nos ensaios de condutividade elétrica.

Aos meus companheiros de laboratório e amigos, Msc. Marcelo Miranda Farias e Engenheiro Mateus Iago Alves pelo apoio técnico e momentos de descontração nos laboratórios da Universidade.

A todos os laboratoristas e técnicos que ajudaram na realização das análises, especialmente a Christiane Ojaimi, Cristiane Erdmann, Hudson André, Milton Domingos, Paulo Ubirajara, Silvio Gonsalves e Vanessa Chagury, pelas longas horas que dedicaram para a realização dos diversos ensaios.

A Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), em especial pela infraestrutura do Laboratório de Materiais de Construção Civil e ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-labmu).

E por fim, agradeço imensamente a minha família: meu pai Jadiel Bazilio de Almeida, minha mãe Claudeci Matias de Almeida, meu irmão Carlos Antonio Matias de Almeida, minha irmã Maria Eduarda Matias de Almeida e minha namorada Natália de Carvalho Cravo, pois é de onde vem um apoio incondicional e é a razão de todo meu esforço e dedicação.

RESUMO

Materiais constituídos por matriz de cimento Portland, como argamassas e concretos, são extensamente utilizados devido sua versatilidade de propriedades, como em resistências mecânicas e durabilidade, mas também pela facilidade na moldagem de peças em diversas geometrias. Desta forma, cada vez mais pesquisas se empenham em desenvolver novas aplicações para os materiais cimentícios, especialmente com o uso de adições. Uma das frentes mais estudadas está focada no desenvolvimento de matrizes de cimento Portland com adições a base de carbono, como o grafite, grafeno e nanotubos de carbono. Neste cenário, é importante aprofundar o conhecimento sobre a microestrutura das pastas de cimento Portland com a utilização de adições a base de carbono. O objetivo deste trabalho foi investigar a influência de adições de grafite, óxido de grafeno (OG) e nanotubos de carbono (NTC) na microestrutura da pasta de cimento Portland hidratado. Para isso foram utilizados os teores de 0,01%, 0,03% e 0,05% de cada adição em massa de cimento dispersados em pastas com as idades de 7, 28 e 90 dias de cura submersa. Após o período de cura foram realizados ensaios de resistências à compressão, resistência à tração, absorção por imersão, condutividade elétrica e caracterizações microestruturais como DRX, FTIR, Raman, RMN e MEV/EDS. Observou-se para as resistências a compressão e tração que o grafite, devido a sua elevada deformabilidade, pode prejudicar as resistências, enquanto que para o OG e o NTC apresentaram resultados mais variados, porém com uma maior tendência de estabilização dos valores em relação à pasta de referência. Em relação a absorção não foram identificadas grandes variações, com exceção das amostras com grafite aos 90 dias de cura que apresentaram uma redução de 14,4% a 18,0% em relação à pasta de referência. Para a condutividade elétrica foi observado ganhos aos 28 dias com o uso das adições, porém aos 90 dias houve a redução da condutividade. Com a caracterização microestrutural foi possível observar influências consideráveis das adições na formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), sendo que por meio dos espectros Raman, foram verificadas alterações na proporção de portlandita e silicatos e por meio dos espectros RMN verificou-se modificações específicas do C-S-H, otimizando a formação de cadeias com menos pontes entre oxigênio e silícios (Si-O-Si) reduzindo o comprimento médio de cadeias e aumento do grau de hidratação, indicando assim um aumento na compactação desta fase devido a uma maior aproximação entre as lamelas de silicatos de cálcio. Desta forma entende-se que resultados observados na literatura de ganhos de resistência mecânica, em especial com o uso de grafeno e nanotubos de carbono, podem ser explicados não apenas pelo reforço físico dessas adições na matriz cimentícia, mas também por influência nos mecanismos de hidratação do cimento, principalmente na morfologia do C-S-H.

Palavras-chave: Adições de carbono. Hidratação. Cimento Portland.

ABSTRACT

Materials composed of Portland cement matrix, such as mortars and concretes, are extensively used due to their versatile properties, such as mechanical strengths and durability, as well as the ease of molding parts into various geometries. As such, increasing research efforts focus on developing new applications for cementitious materials, especially with the use of additions. One of the most studied areas is the development of Portland cement matrices with carbon-based additions, such as graphite, graphene, and carbon nanotubes. In this context, it is important to deepen the understanding of the microstructure of Portland cement pastes with the use of carbon-based additions. The objective of this study was to investigate the influence of graphite, graphene oxide (GO), and carbon nanotubes (CNT) additions on the microstructure of hydrated Portland cement paste. For this purpose, 0,01%, 0,03%, and 0,05% of each addition by mass of cement were used, dispersed in pastes at 7, 28, and 90 days of submerged curing. After the curing period, tests were conducted for compressive strength, tensile strength, water absorption by immersion, electrical conductivity, and microstructural characterizations such as XRD, FTIR, Raman, NMR, and SEM/EDS. For compressive and tensile strengths, it was observed that graphite, due to its high deformability, could hinder the strengths, whereas GO and CNT showed more varied results, but with a greater tendency towards stabilization of values compared to the reference paste. Regarding absorption, no significant variations were identified, except for samples with graphite at 90 days of curing, which showed a reduction of 14,4% to 18,0% compared to the reference paste. Electrical conductivity showed gains at 28 days with the use of the additions, but at 90 days, there was a reduction in conductivity. With microstructural characterization, considerable influences of the additions on the formation of hydrated calcium silicate (C-S-H) were observed. Through Raman spectra, alterations in the proportion of portlandite and silicates were verified, and through NMR spectra, specific modifications of C-S-H were identified, optimizing the formation of chains with fewer bridges between oxygen and silicon (Si-O-Si), reducing the average chain length, and increasing the degree of hydration. This indicates an increase in the compaction of this phase due to a closer proximity between calcium silicate lamellae. Thus, it is understood that the results observed in the literature regarding gains in mechanical strength, especially with the use of graphene and carbon nanotubes, can be explained not only by the physical reinforcement of these additions in the cement matrix but also by their influence on cement hydration mechanisms, mainly on the morphology of C-S-H.

Keywords: Carbon additions. Hydration. Portland cement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Curva de hidratação típica do cimento Portland.....	18
Figura 2 – Microestrutura de uma pasta de cimento Portland hidratado.	19
Figura 3 – Modelo de Feldman e Sereda para a morfologia da fase de C-S-H.....	20
Figura 4 – Tipos de ligações químicas presentes na microestrutura do C-S-H.....	21
Figura 5 – Influência da relação Ca/Si presente na fase de C-S-H na resistência à compressão em argamassas.	22
Figura 6 – Classificação das cadeias de silicatos tetraédricos quando ao número de pontes entre oxigênios e silícios.....	23
Figura 7 – Desvios químicos típicos para cada tipo de cadeia de silicatos.	23
Figura 8 – Espectros de RMN para amostras de C ₃ S hidratado com diferentes teores de adição de óxido de grafeno: (a) 0,00%; (b) 0,01%; (c) 0,05%.	24
Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura apresentando o efeito de nucleação do óxido de grafeno.....	26
Figura 10 – Microscopia eletrônica de varredura apresentando a distribuição de nanotubos de carbono em uma matriz cimentícia.	27
Figura 11 – Estrutura cristalina do grafite hexagonal com empilhamento de planos - AB-.	28
Figura 12 – Estrutura cristalina do grafite romboédrico com empilhamento de planos - ABC-.	29
Figura 13 – Folha de grafeno como unidade estrutural que compõe a estrutura de nanotubos de carbono e do grafite.....	31
Figura 14 – Modelo esquemático da estrutura de nanotubos de carbono de parede simples (a esquerda) e de paredes múltiplas (a direita).	33
Figura 15 – Modelo de Lerf e Klinowski, indicando a presença de carboxilas nas extremidades e as hidroxilas e óxidos na superfície da folha de grafeno.	35
Figura 16 - Resistências à compressão de pastas de cimento com diferentes adições de óxido de grafeno.....	37
Figura 17 – Microestrutura de argamassa com 1% de grafite: (a) MEV e pontos de análise de EDS (pontos 1, 2 e 3 na partícula de grafite e pontos 4 e 5 na matriz cimentícia); (b) EDS de cálcio; (c) EDS de carbono; (d) EDS de silício.	38
Figura 18 – Condutividade elétrica com o aumento da fração de nanotubos de carbono na pasta de cimento hidratado.	41
Figura 19 – Resistividade elétrica de argamassas com adição de 0, 1, 5 e 10% de grafite em diferentes idades.	42
Figura 20 – Resistividade elétrica de concretos com adição de 2, 4, 6 e 8% de grafite em diferentes idades.	42
Figura 21 – Resistividade elétrica de argamassas com adição de 0; 1,2; 2,4; 3,6 e 4,8% de grafeno com diferentes métodos de secagem: (a) Escala linear e (b) Escala logarítmica.....	43
Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura de pastas de cimento Portland com adições: (a) adições de grafeno e (b) adições de nanotubos de carbono.	45
Figura 23 – Fluxograma do procedimento experimental.	48
Figura 24 – Dispensor mecânico Ultra Turrax T18 – Ika.....	52

Figura 25 – Misturas de grafite, óxido de grafeno e NTC após o processo de agitação mecânica.....	52
Figura 26 – Modelo esquemático do aparato para o ensaio de condutividade elétrica.	57
Figura 27 – Espectro de FTIR das Adições de Grafite, OG e NTC.	59
Figura 28 – Espectro Raman das adições de grafite, OG e NTC.....	60
Figura 29 – Microscopia eletrônica de varredura de partículas de grafite.	61
Figura 30 – Microscopia eletrônica de varredura de partículas de OG.	62
Figura 31 – Microscopia eletrônica de varredura de partículas de NTC.....	62
Figura 32 – Microscopia ótica das dispersões de grafite na água de amassamento.....	64
Figura 33 – Microscopia ótica das dispersões de óxido de grafeno na água de amassamento.....	64
Figura 34 – Microscopia ótica das dispersões de NTC na água de amassamento.	65
Figura 35 – Resistência a compressão das pastas de cimento de referência e com adições de grafite, OG e NTC para 28 e 90 dias de cura.....	67
Figura 36 – Resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento de referência e com adições de grafite, OG e NTC para 28 e 90 dias de cura.	68
Figura 37 – Absorção por imersão das pastas de cimento de referência e com adições de grafite, OG e NTC para 28 e 90 dias de cura.	70
Figura 38 – Condutividade elétrica das pastas de cimento de referência e com adições de grafite, OG e NTC para 28 e 90 dias de cura.	71
Figura 39 – Espectros de FTIR das pastas de referência e com adições de Grafite com 7 dias de cura.....	72
Figura 40 – Espectros de FTIR das pastas de referência e com adições de OG com 7 dias de cura.....	73
Figura 41 – Espectros de FTIR das pastas de referência e com adições de NTC com 7 dias de cura.....	73
Figura 42 – Espectro Raman das pastas de referência e com adições de grafite com 7 dias de cura.....	74
Figura 43 – Espectro Raman das pastas de referência e com adições de OG com 7 dias de cura.....	75
Figura 44 – Espectro Raman das pastas de referência e com adições de NTC com 7 dias de cura.....	75
Figura 45 – Espectros de DRX das amostras de pasta de cimento de referência e com adições de grafite com 28 dias de cura.	77
Figura 46 – Espectros de DRX das amostras de pasta de cimento de referência e com adições de OG com 28 dias de cura.	77
Figura 47 – Espectros de DRX das amostras de pasta de cimento de referência e com adições de NTC com 28 dias de cura.	78
Figura 48 – Espectros de DRX das amostras de pasta de cimento de referência e com adições de Grafite com 90 dias de cura.	79
Figura 49 – Espectros de DRX das amostras de pasta de cimento de referência e com adições de OG com 90 dias de cura.	79
Figura 50 – Espectros de DRX das amostras de pasta de cimento de referência e com adições de NTC com 90 dias de cura.	80
Figura 51 – Espectros de FTIR das pastas de referência e com adições de grafite com 28 dias de cura.....	80

Figura 52 – Espectros de FTIR das pastas de referência e com adições de OG com 28 dias de cura.....	81
Figura 53 – Espectros de FTIR das pastas de referência e com adições de NTC com 28 dias de cura.....	81
Figura 54 – Espectros de FTIR das pastas de referência e com adições de grafite com 90 dias de cura.....	82
Figura 55 – Espectros de FTIR das pastas de referência e com adições de OG com 90 dias de cura.....	82
Figura 56 – Espectros de FTIR das pastas de referência e com adições de NTC com 90 dias de cura.....	83
Figura 57 – Espectro Raman das pastas de referência e com adições de grafite com 28 dias de cura.....	84
Figura 58 – Espectro Raman das pastas de referência e com adições de OG com 28 dias de cura.....	84
Figura 59 – Espectro Raman das pastas de referência e com adições de NTC com 28 dias de cura.....	85
Figura 60 – Espectro Raman das pastas de referência e com adições de grafite com 90 dias de cura.....	86
Figura 61 – Espectro Raman das pastas de referência e com adições de OG com 90 dias de cura.....	87
Figura 62 – Espectro Raman das pastas de referência e com adições de NTC com 90 dias de cura.....	87
Figura 63 – Espectro RMN da pasta de referência com 28 dias de cura.	89
Figura 64 – Espectros RMN das pastas com adições de grafite, OG e NTC com 28 dias de cura.....	90
Figura 65 – Espectro RMN da pasta de referência com 90 dias de cura.	91
Figura 66 – Espectros RMN das pastas com adições de grafite, OG e NTC com 90 dias de cura.....	92
Figura 67 – MEV da pasta de cimento com adição de grafite e mapas EDS com a indicação da presença de Cálcio na cor vermelha, Silício na cor roxa, Carbono na cor amarela e Óxigenio na cor azul.....	94
Figura 68 – MEV da pasta de cimento com adição de OG e mapas EDS com a indicação da presença de Cálcio na cor vermelha, Silício na cor roxa, Carbono na cor amarela e Óxigenio na cor azul.....	95
Figura 69 – MEV da pasta de cimento com adição de NTC e mapas EDS com a indicação da presença de Cálcio na cor vermelha, Silício na cor roxa, Carbono na cor amarela e Óxigenio na cor azul.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Compostos presentes no cimento Portland e suas respectivas abreviações.	17
Tabela 2 – Percentual de Q^0 , Q^1 e Q^2 , comprimento médio das cadeias e grau de hidratação para amostras de C_3S hidratado com percentuais de adições de óxido de grafeno de 0,00; 0,01 e 0,05% em peso, obtido por Ressonância Magnética Nuclear ^{29}Si	25
Tabela 3 – Caracterizações químicas e físicas do cimento Portland CP II F.	48
Tabela 4 – Quantidades em massa de adição, água e superplastificante para a produção das dispersões de grafite, óxido de grafeno e nanotubos de carbono.	51
Tabela 5 – Dosagem das pastas de cimento Portland de referência e com adições de carbono.	54
Tabela 6 – Potencial Zeta das Partículas de cimento Portland e adições de Grafite, OG e NTC.	63
Tabela 7 – Fluidez das pastas de cimento Portland.	66
Tabela 8 – Percentuais de $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ e silicatos calculados por meio da relação entre as áreas dos picos observados em espectros Raman para as pastas de cimento com 7 dias de cura.	76
Tabela 9 – Percentuais de $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ e silicatos calculados por meio da relação entre as áreas dos picos observados em espectros raman para as pastas de cimento com 28 dias de cura.	86
Tabela 10 – Percentuais de $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ e silicatos calculados por meio da relação entre as áreas dos picos observados em espectros raman para as pastas de cimento com 90 dias de cura.	88
Tabela 11 – Percentuais de Q^0 , Q^1 e Q^2 calculados por meio da relação entre as áreas dos picos observados, comprimento médio de cadeias (CMC) e grau de hidratação (α) em espectros RMN para as pastas de cimento com 28 dias de cura.	91
Tabela 12 – Percentuais de Q^0 , Q^1 e Q^2 calculados por meio da relação entre as áreas dos picos observados, comprimento médio de cadeias (CMC) e grau de hidratação (α) em espectros RMN para as pastas de cimento com 90 dias de cura.	93

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2.3	JUSTIFICATIVA	16
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	17
3.1	PASTA DE CIMENTO PORTLAND HIDRATADO.....	17
3.2	ADIÇÕES EM CIMENTO PORTLAND	25
3.2.1	Grafite	28
3.2.2	Grafeno	30
3.2.3	Nanotubos de Carbono (NTC)	33
3.3	EFEITO DE ADIÇÕES DE CARBONO NA MICROESTRUTURA DA MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND HIDRATADO	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	46
4.2	MATERIAIS	47
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS ADIÇÕES.....	49
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
4.3.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	49
4.3.3	Espectroscopia Raman	50
4.4	PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS DISPERSÕES	50
4.4.1	Potencial Zeta	52
4.4.2	Dispersão	53
4.5	DOSAGEM E CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO	53
4.5.1	Caracterizações no Estado Fresco	54

4.5.2	Caracterizações Microestruturais e Químicas	55
4.5.3	Caracterizações Mecânicas e Físicas	56
4.5.4	Caracterização de Condutividade Elétrica	56
5	RESULTADOS	59
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS ADIÇÕES E SUSPENSÕES	59
5.1.1	Caracterização das Adições de Carbono	59
5.1.2	Caracterização das Suspensões	63
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO	66
5.2.1	Caracterizações Físicas e Mecânicas	67
5.2.2	Caracterização de Condutividade Elétrica	70
5.2.3	Caracterizações Microestruturais e Químicas	72
6	CONCLUSÃO	97
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
	REFERÊNCIAS	100

1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland é um material de construção amplamente utilizado no mundo, e o Brasil ocupa um papel importante no volume de produção do material, sendo que no ano de 2014 foram produzidos 71,7 milhões de toneladas de cimento Portland. Nos anos seguintes (2015, 2016, 2017 e 2018), houve uma crise no setor com quedas expressivas da produção com os valores de 65,3; 57,2; 53,3 e 52,7 milhões de toneladas respectivamente. Porém no ano de 2019 o mercado apresentou recuperação com uma produção de 54,5 milhões de toneladas, aumento de 3,42% em relação ao ano anterior ¹.

Pela sua grande importância, grupos de pesquisa e desenvolvimento buscam aperfeiçoar as propriedades, a eficiência da hidratação e viabilizar novas aplicações de pastas de cimento Portland para a utilização em dosagem de concretos e argamassas de alto desempenho.

Para o desenvolvimento e melhoramento de pastas de cimento Portland hidratado, observa-se na literatura, estudos que buscam consolidar cada vez mais o conhecimento no uso de aditivos químicos e adições para o aperfeiçoamento da matriz cimentícia.

Os estudos mais promissores encontrados na área focam na utilização de adições em escala nanométrica, para desenvolver e caracterizar os efeitos que estas geram na microestrutura de materiais cimentícios. Neste grupo de adições se destacam a nanosílica e os nanomateriais de carbono como o grafeno e os nanotubos de carbono ²⁻⁶.

Nos últimos anos, trabalhos com adições de carbono como o grafite, grafeno e nanotubos de carbono vem ganhando destaque devido ao grande potencial tecnológico dos mesmos, pois além das excelentes propriedades que esses materiais possuem, apresentam uma boa interação com pastas de cimento Portland hidratada ^{2,4,7,8}.

A grande maioria das pesquisas que utilizam essas adições se concentram exclusivamente em melhorias de propriedades mecânicas e em aumento da durabilidade para concretos. Trabalhos que abrangem o efeito das adições de carbono na condutividade elétrica em pastas de cimento, em sua maioria são tratados periféricamente, e estes estudos geralmente abrangem o aumento da condutividade

elétrica como algo negativo, uma vez que se associa a elevada condutividade com a redução da durabilidade do concreto armado. Porém é necessário avaliar mais profundamente esses fenômenos, visto que o mecanismo de condutividade que estimula processos de degradação em materiais cimentícios é a condutividade iônica, enquanto que a condutividade de grafite, grafeno e nanotubos de carbono se dá por condutividade eletrônica ^{9,10}.

Tendo em vista os ganhos que as adições de carbono geram nas propriedades mecânicas dos concretos e argamassas, o que já é bem consolidado na literatura, surge como lacuna de conhecimento, ou oportunidade tecnológica, o aprofundamento dos estudos para desenvolver matrizes cimentícias com maiores capacidades de conduzir eletricidade, se aprofundando sobre as interações entre adições de carbono com pastas de cimento Portland hidratado buscando entender as condicionantes de produção e de aplicações para tornar o cimento um material ainda mais versátil.

Os estudos de concretos condutivos abrem diversas oportunidades para o desenvolvimento de estruturas de concreto multifuncionais, onde além da aplicação estrutural em uma construção, pode-se levantar novas funções simultâneas. Exemplos de possíveis aplicações são na melhoria de aterramentos estruturais onde os concretos convencionais utilizados podem sofrer danos ao entrarem em contato com ciclos de carga e descarga elétricas ao longo dos anos. Um concreto com capacidade de conduzir eletricidade pode agregar consideravelmente na confiabilidade e durabilidade de um aterramento estrutural ¹¹.

Outras aplicações citadas na literatura são em sistemas de aquecimento para degelo de pavimentos e em projetos de aquecimento predial onde o concreto pode apresentar um comportamento resistivo sob uma diferença de potencial ¹², Zornoza (2010)¹³ estudou a utilização de concretos condutivos com potencial para blindagem contra interferências eletromagnéticas (EMI), o que é muito importante em paredes de centrais de dados e também há trabalhos estudando o comportamento piezoelétrico de concretos, que são capazes de responder a solicitações mecânicas com impulsos elétricos, levantando como premissa a utilização em elementos de construção, como pisos e pavimentos, com a função de sensores de presença e movimento ^{13,14}.

Porém, um grande desafio para a popularização e maior utilização de nanomateriais de carbono, em especial os grafenos e nanotubos de carbono, está relacionado com o elevado custo destes materiais dificultando a viabilização

econômica dos mesmos. Para a análise de viabilidade econômica no uso destes nanomateriais de carbono como adições, é interessante levantar dados que indiquem a influência destes tipos de adições sobre o aumento no grau de hidratação de cimento Portland, que leva à possibilidade de obter concretos de resistências equivalente utilizando maior relação água/cimento em sua dosagem.

Trabalhos na literatura que investigam o efeito microestrutural das adições de carbono, indicam que estas densificam a matriz cimentícia, diminuindo o tamanho médio dos vazios e a permeabilidade do material, chegando a conclusões de que os materiais de carbono como o grafite, o grafeno e os nanotubos de carbono funcionam como substratos para a nucleação de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) participando ativamente do processo de hidratação de pastas de cimento ^{2,4,7,8}.

O presente trabalho visa estudar pastas de cimento hidratado com adições de grafite, óxido de grafeno e nanotubos de carbono, analisando a influência destas adições na hidratação do cimento, observando as características da microestrutura resultante da fase de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H). Um foco secundário será investigar o aprimoramento da condutividade elétrica da pasta de cimento hidratada com o uso das adições, podendo assim, criar maior base de conhecimento sobre a microestrutura e propriedades elétricas de matrizes cimentícias com adições de carbono.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral nesta pesquisa é investigar as influências das adições de grafite, óxido de grafeno e nanotubos de carbono em pastas de cimento Portland, com foco nas fases formadas após a hidratação da matriz cimentícia.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Durante o processo experimental de produção das pastas de cimento com as adições de carbono, também fizeram parte do estudo os seguintes objetivos específicos:

- Aprofundar o entendimento das características do grafite, óxido de grafeno e nanotubos de carbono no estado como recebido, sem a realização de funcionalizações, com o intuito de entender o potencial desses materiais já disponíveis no mercado;
- Investigar a propriedade de condutividade elétrica nas pastas de cimento com e sem a utilização das adições de grafite, óxido de grafeno e nanotubos de carbono;
- Estudar a influência das adições de grafite, óxido de grafeno e nanotubos de carbono na absorção e resistências a compressão e tração das pastas de cimento hidratado;
- Compreender a influência das adições em matriz de cimento Portland com foco nos produtos formados, microestrutura e desenvolvimento dos processos de hidratação.

2.3 JUSTIFICATIVA

É bem consolidado o potencial técnico que as adições de carbono, como o grafite, grafeno e os nanotubos de carbono, apresentam para a utilização em pastas de cimento, principalmente no que diz respeito a melhorias de propriedades mecânicas como resistência à compressão, resistência à tração e módulo de elasticidade em concretos e argamassas. Porém o conhecimento sobre como de fato ocorrem os mecanismos de reações entre os compostos do cimento e as adições de carbono ainda são tratados de maneira periférica, onde poucos trabalhos se aprofundam no assunto.

Neste cenário, apresenta-se como justificativa técnica, a importância de desenvolver projetos de pesquisa que busquem caracterizar com maior aprofundamento a microestrutura resultante de matrizes cimentícias com adições de carbono, buscando criar uma maior base de dados e de conhecimento sobre a interação entre as adições de carbono e o cimento.

Como justificativa técnica/econômica, os estudos sobre o aumento da eficiência de hidratação de pastas de cimento com as adições de carbono também se tornam interessantes, pois é um ponto chave para obter maiores entendimentos sobre a viabilidade desses novos materiais. Como essas adições de carbono, em especial os grafenos e nanotubos de carbono, possuem massa específica muito baixa, e poucas gramas de substituição sobre o cimento, impactam sobre um volume de substituição bastante considerável, podendo reduzir de maneira significativa o consumo de cimento na produção de concretos e argamassas ¹⁵, o que além de reduzir custos de fabricação para a indústria, impacta diretamente em aspectos ambientais com a redução de emissão de CO₂.

O trabalho também apresenta como justificativa de inovação tecnológica, a premissa de desenvolver uma matriz cimentícia capaz de atender a aplicações eletrônicas, abrindo uma nova gama de possibilidades da utilização de concretos e argamassas, como em pavimentos e pisos aquecidos ¹⁶, sensores piezoresistivos ^{10,14}, blindagem contra interferências eletromagnéticas (EMI)¹³ e aterramentos estruturais¹¹.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 PASTA DE CIMENTO PORTLAND HIDRATADO

O cimento Portland é um aglomerante inorgânico que consiste em um pó fino que ao se misturar com água se torna um ligante que endurece por meio de reações de hidratação. É classificado como um aglomerante hidráulico pois, após endurecido, o cimento Portland não sofre decomposição quando submetido ao contato com água ^{9,17}.

Sua composição química pode variar dependendo da origem das matérias primas utilizadas para a sua produção. De uma maneira geral o cimento é composto essencialmente por óxidos, silicatos de cálcio, aluminatos de cálcio e sulfato de cálcio que são apresentados com suas respectivas abreviações na Tabela 1.

Tabela 1 – Compostos presentes no cimento Portland e suas respectivas abreviações.

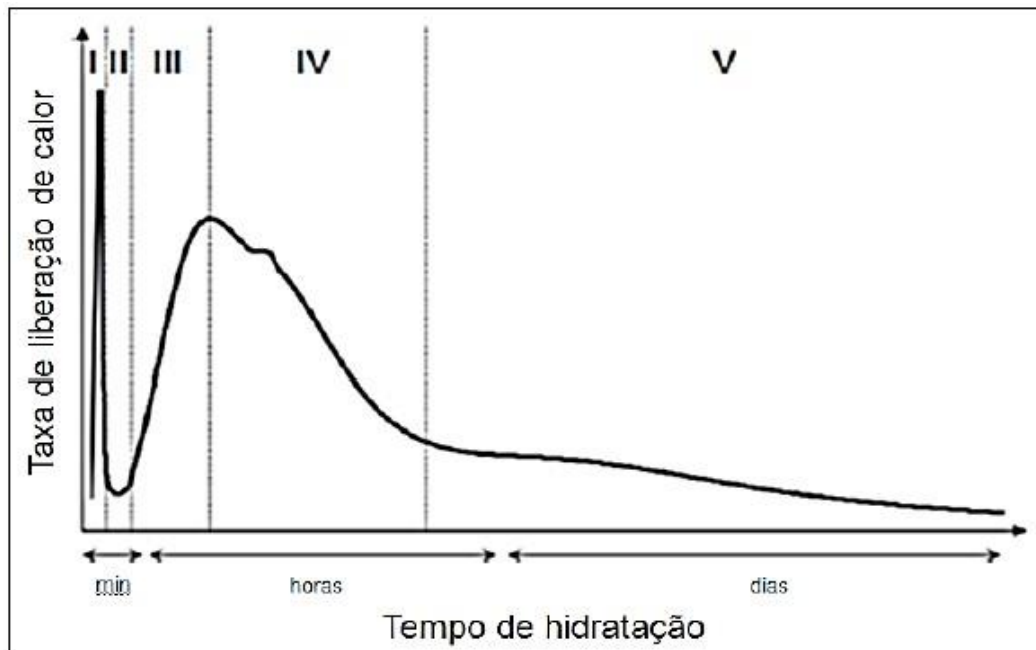
Fase	Composto Químico	Abreviação
Silicato Tricálcico	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_5$	C_3S
Silicato Dicálcico	Ca_2SiO_4	C_2S
Aluminato de Cálcio	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A
Ferro Aluminato Tetracálcico	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	C_4AF
Sulfato de Cálcio (Gipsita)	$\text{CaSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$

Fonte: Adaptado de (9).

Quando o pó de cimento entra em contato com água, os compostos apresentados na Tabela 1 são diluídos, formando uma solução ionizada devido à quebra das estruturas de silicatos, aluminatos e sulfatos de cálcio, e por meio desses íons dispersos em água, são iniciados processos de hidratação que resultam no endurecimento do material ¹⁸.

A Figura 1 apresenta uma curva de hidratação típica do cimento Portland, onde é possível, por meio da energia liberada devido às reações exotérmicas, observar o fluxo de calor gerado.

Figura 1 – Curva de hidratação típica do cimento Portland.



Fonte: (19).

Na primeira etapa, com a mistura do pó de cimento em água, ocorre a dissolução dos compostos anidros, dos silicatos e aluminatos formando uma solução aquosa saturada em íons de cálcio (Ca^{2+}), hidróxidos (OH^-), sódio (Na^+), potássio (K^+), e sulfato (SO_4^{2-}). Esta dissolução resulta em reações exotérmicas que geram liberação de calor nos primeiros minutos formando um pico acentuado no início da curva de hidratação ^{18,19}. Por meio desta solução, ocorre a formação de trissulfoaluminato de cálcio hidratado ($\text{C}_6\text{A}\underline{\text{S}}_3\text{H}_{32}$), também conhecido como etringita, que formam cristais aciculares em forma de agulhas e também silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que cobrem parcialmente a superfície dos grãos de cimento desacelerando a dissolução por um dado período ¹⁷⁻¹⁹.

Na segunda etapa ocorre o período de indução, onde o fluxo de temperatura perde intensidade pois há um certo equilíbrio entre os íons aluminatos e sulfatos, ocorrendo apenas a formação de pequenas quantidades de C-S-H ¹⁷⁻¹⁹.

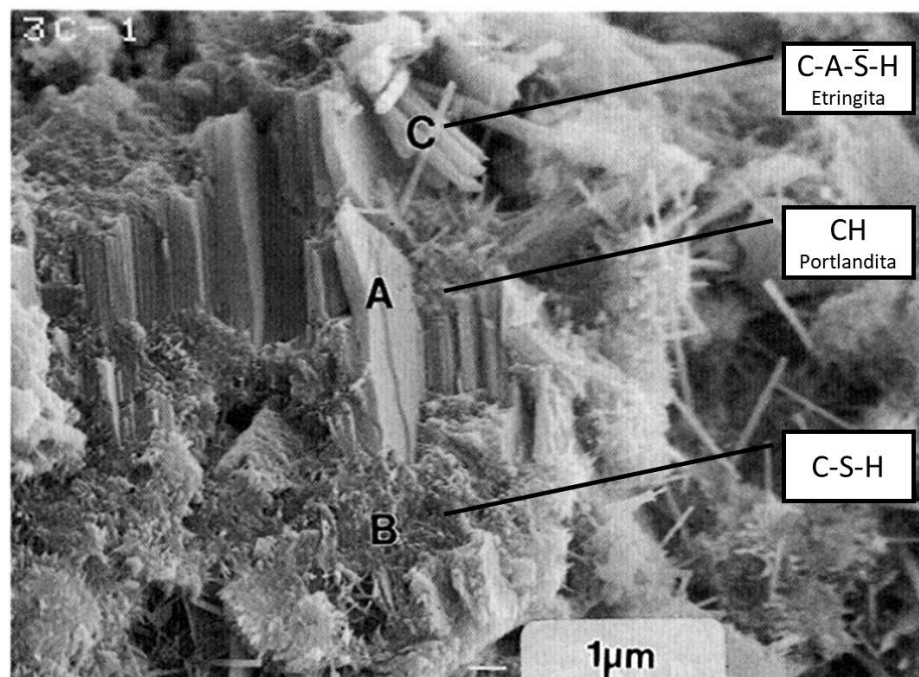
Após o período de indução, inicia-se a terceira etapa que caracteriza o início da pega, onde ocorre o aumento gradativo do fluxo de calor devido a formação dos hidróxidos de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), também conhecido como portlandita (CH), e também os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) que formam uma fase fibrosa que preenche os espaços vazios densificando o material ^{9,17-19}.

Na quarta etapa, ocorre a perda da estabilidade da etringita devido a relação entre os íons sulfatos e alumina, fazendo com que a mesma se converta em monossulfoaluminato de cálcio hidratado ($C_4A\bar{S}H_{18}$). Essa reação libera um fluxo de calor extra que estimula uma aceleração na formação de C-S-H ^{9,17-19}.

A quinta etapa apresenta uma redução na velocidade das reações de hidratação, pois os produtos já hidratados formam uma cobertura em volta dos grãos de cimento não hidratados dificultando a penetração da água, e com o passar do tempo, a hidratação irá ocorrer de maneira mais lenta aumentando a fração de produtos hidratados ^{9,17-19}.

A Figura 2 apresenta um modelo esquemático da distribuição das fases formadas pela hidratação do cimento Portland.

Figura 2 – Microestrutura de uma pasta de cimento Portland hidratado.



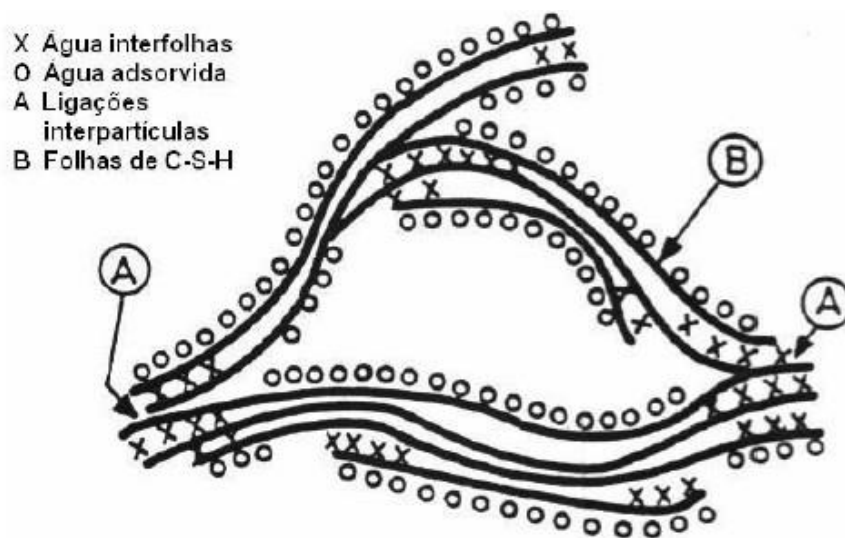
Fonte: (20).

Observa-se na Figura 2 a microestrutura da pasta de cimento Portland hidratado, onde na região A é indicada a presença de hidróxido de cálcio (portlandita), na região B está indicada a presença de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e a região C indica a presença de etringita. Entre os sólidos formados durante a hidratação, há regiões que não são preenchidas por cristais e acabam formando vazios, que exercem grande influência nas propriedades do material ²⁰.

O silicato de cálcio hidratado é a principal fase da pasta de cimento, pois está presente em maior quantidade (50 a 60%) e também é responsável em fornecer a maior parcela de resistências mecânicas ao compósito. A utilização dos hifens na abreviação C-S-H, está relacionada ao fato de que sua estequiometria não é bem definida, pois depende diretamente da relação Ca/Si que varia pontualmente no material, resultando na formação de C-S-H com diferentes frações de Ca/Si ao longo do volume de uma pasta de cimento hidratado, influenciando na morfologia e na densificação da fase na matriz cimentícia ^{9,17,20}.

O C-S-H é considerado como uma fase semicristalina com uma configuração similar ao mineral tobermorita, onde formam-se folhas de silicatos constituindo planos duplos de octaedros de cálcio. O modelo de Feldman e Sereda propõe a morfologia e a interação da água com a fase, que é apresentado na Figura 3.

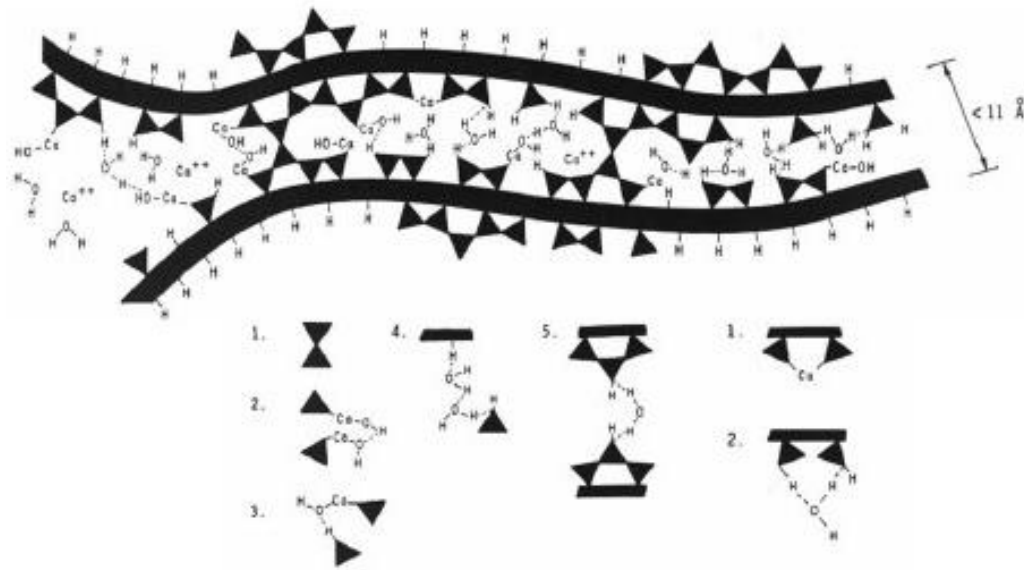
Figura 3 – Modelo de Feldman e Sereda para a morfologia da fase de C-S-H.



Fonte: (18).

O modelo afirma que a microestrutura é formada por folhas de C-S-H com a presença de água adsorvida na superfície e entre as folhas, que no segundo caso, consiste em água estrutural presente nos interstícios microestruturais. As regiões de ligação entre as folhas são formadas por forças de Van der Waals estimuladas pela presença de água e íons cálcio nessa região. A Figura 4 apresenta os tipos de ligações presentes entre as folhas de C-S-H ¹⁸.

Figura 4 – Tipos de ligações químicas presentes na microestrutura do C-S-H.



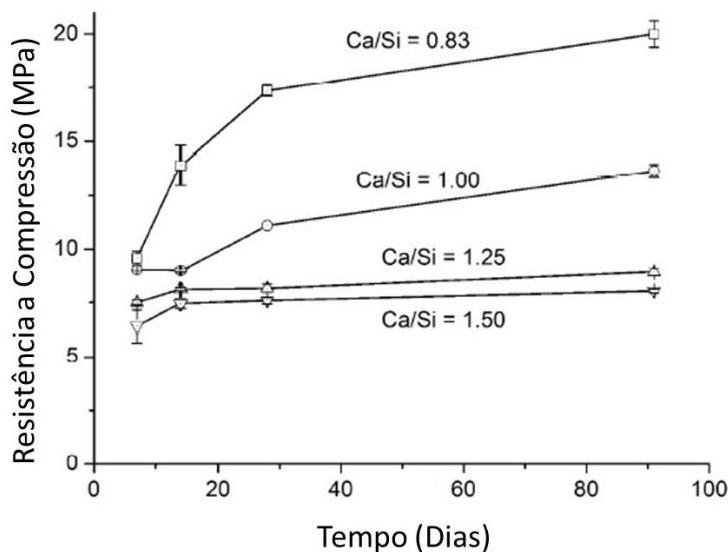
Fonte: (18).

As adições influenciam diretamente não apenas no aumento da formação, mas também na morfologia do C-S-H, uma vez que adições pozolânicas e cimentantes formam C-S-H com diferentes estequiometrias ²¹.

Zanni (1996) ²¹ afirma que em cimento Portland diluído em água alcalina, a sílica presente na mistura pode reagir com cátions como o Na⁺ e K⁺, e essa reação pode formar silicatos de cálcio hidratados dopados como C-Na-S-H e C-K-S-H, que resultam em morfologias similares ao C-S-H.

Kunther et al. ²² produziram argamassas com pastas de cimento com diferentes estequiometrias na relação Ca/Si (0,83; 1,00; 1,25 e 1,50) e investigaram a influência desta variável na resistência à compressão nas idades de 7 a 91 dias de idade das argamassas. Foi constatado que quanto menor a relação Ca/Si, maior a resistência à compressão obtida e menor o volume molar do C-S-H, indicando maior densificação da fase. Na Figura 5 é apresentado um gráfico com os resultados de resistência à compressão para argamassas com diferentes relações Ca/Si (0,83; 1,00; 1,25 e 1,50) e diferentes idades.

Figura 5 – Influência da relação Ca/Si presente na fase de C-S-H na resistência à compressão em argamassas.



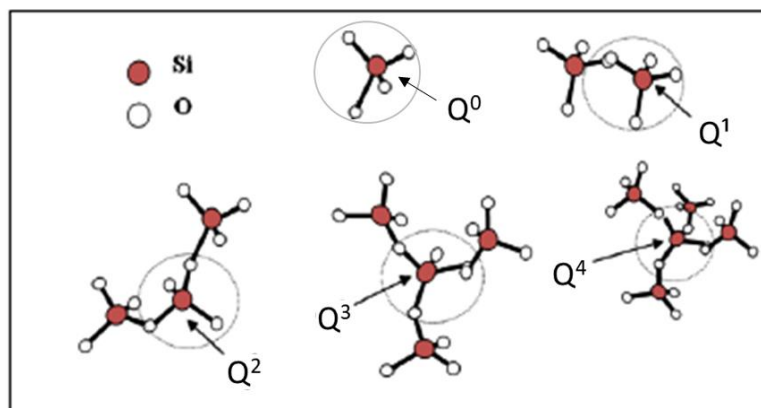
Fonte: (22).

Pode-se observar que houve um aumento na resistência à compressão mais significativo após o avanço no tempo de cura para as pastas de cimento com C-S-H de baixa relação Ca/Si (0,83 e 1,00), enquanto que para relações Ca/Si maiores (1,25 e 1,50), houve aumentos menos significativos na resistência a compressão ²².

Devido ao fato da fase de C-S-H ser semicristalina, torna-se difícil sua caracterização pela técnica de difração de raios X (DRX), que é amplamente utilizada para a identificação e quantificação de fases em materiais cristalinos, porém a técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) apresenta maior capacidade para uma análise mais aprofundada de fases amorfas e semicristalinas, como o C-S-H, pois por meio da aplicação de campos eletromagnéticos, a técnica é capaz de captar sinais da oscilação do spin de espécies químicas, no caso de pastas de cimento Portland, os grupos silicatos, identificando e quantificando com maior precisão as ligações formadas na fase de C-S-H ^{7,21,23,24}.

A caracterização da estrutura do C-S-H por RMN com espectros de silício (²⁹Si), pode ser feita pela análise da distribuição dos silicatos (SiO₄) por meio dos desvios químicos que variam conforme o tamanho da cadeia de silicatos tetraédricos ligados entre si ^{7,21,23-25}. As cadeias são identificadas com a notação Qⁿ, onde n é o número de pontes entre o oxigênio com os silícios (Si-O-Si) como apresentado na Figura 6.

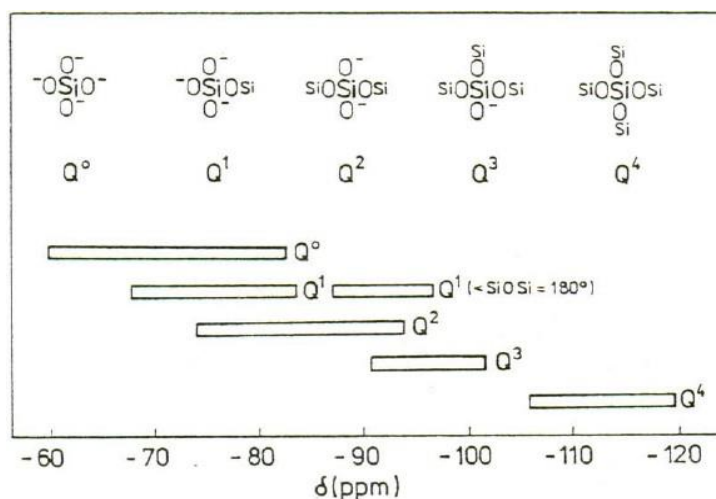
Figura 6 – Classificação das cadeias de silicatos tetraédricos quando ao número de pontes entre oxigênios e silícios.



Fonte: Adaptado de (24).

Cada uma das estruturas Q^n apresentam uma faixa de desvio químico específico quando submetidas ao campo eletromagnético no ensaio de RMN, e por meio deste desvio, é possível identificar o tipo de cadeia presente na fase de C-S-H. A Figura 7 apresenta as faixas dos desvios químicos típicos para cada estrutura de silicatos.

Figura 7 – Desvios químicos típicos para cada tipo de cadeia de silicatos.



Fonte: (25).

No ensaio de RMN ^{29}Si , os diferentes desvios químicos são gerados devido a blindagem que ocorre nos íons de silício, onde os diferentes ambientes químicos possuem uma maior ou menor densidade de elétrons nas moléculas Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 . Ao serem expostas ao campo eletromagnético, ocorrerá uma ressonância

magnética havendo uma absorção e posterior emissão de energia em uma determinada intensidade. O espectro gerado pela técnica de RMN é formado pela intensidade da energia eletromagnética emitida pela espécie química, no eixo da ordenada, formando um pico em seu respectivo desvio químico, projetado no eixo da abscissa, cujo a quantidade de cada espécie química em percentual na fase está relacionada com a área do pico formado ^{7,25}.

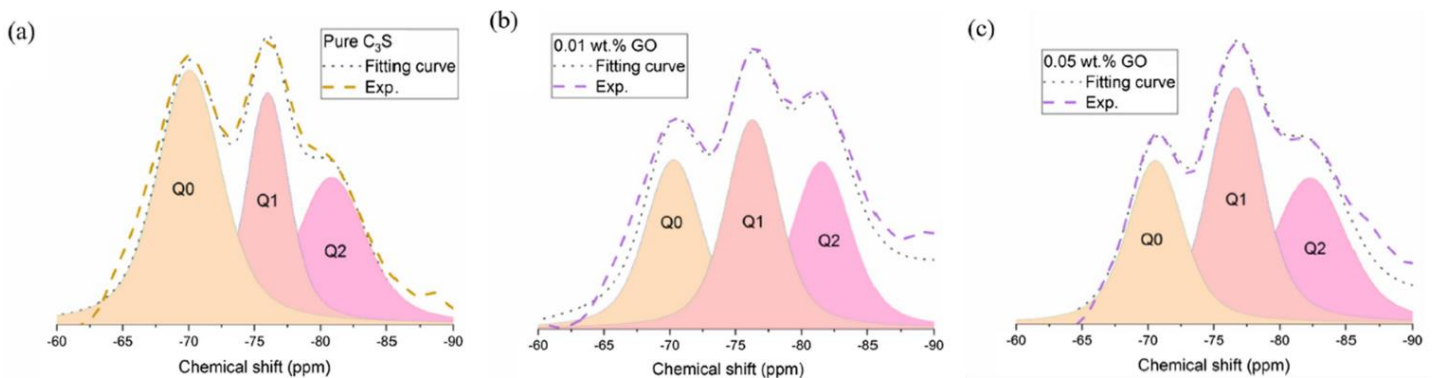
Também é possível calcular o comprimento médio das cadeias (CMC) de silicatos e o grau de hidratação (α) por meio das Equações 1 e 2 utilizando dados fornecidos pela análise ⁷.

$$CMC = \frac{2(Q^1 + Q^2)}{Q^1} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{Q^1 + Q^2}{Q^0 + Q^1 + Q^2} \quad (2)$$

Kang et al. (2019) ⁷ compararam a formação dos tipos de silicatos formados no C-S-H em amostras de C₃S hidratados com adições de óxido de grafeno com 0,01% e 0,05% em peso para idades de 7 dias. Foi constatado pelo autor um aumento na intensidade dos picos das cadeias do tipo Q¹ e Q² em relação à pasta de referência sem a adição de grafeno. A Figura 8 apresenta os espectros obtidos no trabalho de Kang et al. (2019) ⁷.

Figura 8 – Espectros de RMN para amostras de C₃S hidratado com diferentes teores de adição de óxido de grafeno: (a) 0,00%; (b) 0,01%; (c) 0,05%.



Fonte: (7).

Por meio dos resultados de RMN, Kang et al. (2019) ⁷ puderam quantificar os tipos de silicatos no C-S-H resultante se baseando na área dos picos formados nos

espectros. A Tabela 2 apresenta o percentual de Q^0 , Q^1 e Q^2 , o comprimento médio da cadeia e o grau de hidratação para os materiais com 0,00%; 0,01% e 0,05% de óxido de grafeno.

Tabela 2 – Percentual de Q^0 , Q^1 e Q^2 , comprimento médio das cadeias e grau de hidratação para amostras de C_3S hidratado com percentuais de adições de óxido de grafeno de 0,00; 0,01 e 0,05% em peso, obtido por Ressonância Magnética Nuclear ^{29}Si .

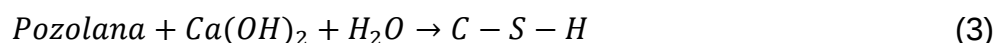
Óxido de Grafeno (%)	Q^0 (%)	Q^1 (%)	Q^2 (%)	Comprimento Médio da Cadeia (ppm)	α (%)
0,00	45,20	27,02	27,78	4,056	54,80
0,01	32,12	36,46	32,42	3,778	68,20
0,05	27,65	39,98	32,37	3,619	72,40

Fonte: (7).

3.2 ADIÇÕES EM CIMENTO PORTLAND

Adições são produtos que contribuem com a hidratação do aglomerante e são utilizados para somar ou substituir certa fração de cimento Portland, sendo misturadas no fim do processo com o clínquer moído ou ainda durante o processo de dosagem de compósitos. A utilização é justificada principalmente pelo aumento da eficiência energética e de custo do cimento, podendo também fornecer melhorias em algumas propriedades ¹⁷. As adições minerais apresentam três principais tipos que são definidos pelo seu mecanismo de reação, sendo as pozolânicas, as cimentantes e as inertes (fíler).

As adições pozolânicas consistem em materiais siliciosos ou sílico-aluminosos, que possuem um elevado teor de sílica na forma reativa, ou seja, não cristalina. A reação consiste na interação do produto pozolânico com a portlandita ($Ca(OH)_2$) formando C-S-H. Exemplos de adições pozolânicas são a sílica ativa e as cinzas provenientes de queimas industriais como a cinza volante e a cinza de casca de arroz ^{9,17}.



A adição cimentante é rica em cálcio, sílica na forma reativa e alumina, sua reação consiste basicamente na interação do produto cimentante com a água em um ambiente alcalino, gerado pela própria matriz de cimento, que irá resultar em C-S-H.

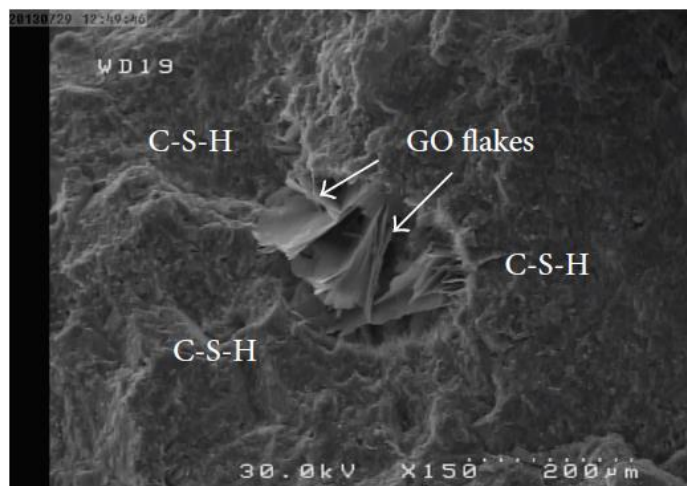
Um exemplo deste tipo de adição é a escória de alto forno. Possui elevados teores de silicatos e aluminossilicatos, de cálcio e magnésio, na forma não cristalina devido ao resfriamento rápido que ocorre nas siderurgias, apresentando um comportamento semelhante a própria hidratação do cimento Portland ^{9,17}.



Já as adições inertes não realizam reações químicas expressivas, mas apresentam um efeito físico de nucleação agindo como substrato para a formação do C-S-H. O principal exemplo de adição inerte é o fíler calcário ^{9,17}.

Uma classe de adição que vem ganhando destaque no desenvolvimento de argamassas e concretos, são as adições a base de carbono, em especial os nanotubos de carbono e o grafeno. Babak et al. (2014) ⁴ estudaram a interação de óxido de grafeno com os produtos de hidratação do cimento Portland e constataram que as folhas do grafeno agem como pontos de nucleação para o C-S-H, sendo que quando a adição é bem dispersa na matriz cimentícia, há ganhos na resistência mecânica não só devido à contribuição das resistências mecânicas do grafeno, mas também por potencializar a formação de C-S-H. A Figura 9 apresenta uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura onde é possível observar o efeito de nucleação dos flocos de óxido de grafeno (GO flakes) com o C-S-H se formando ao seu redor.

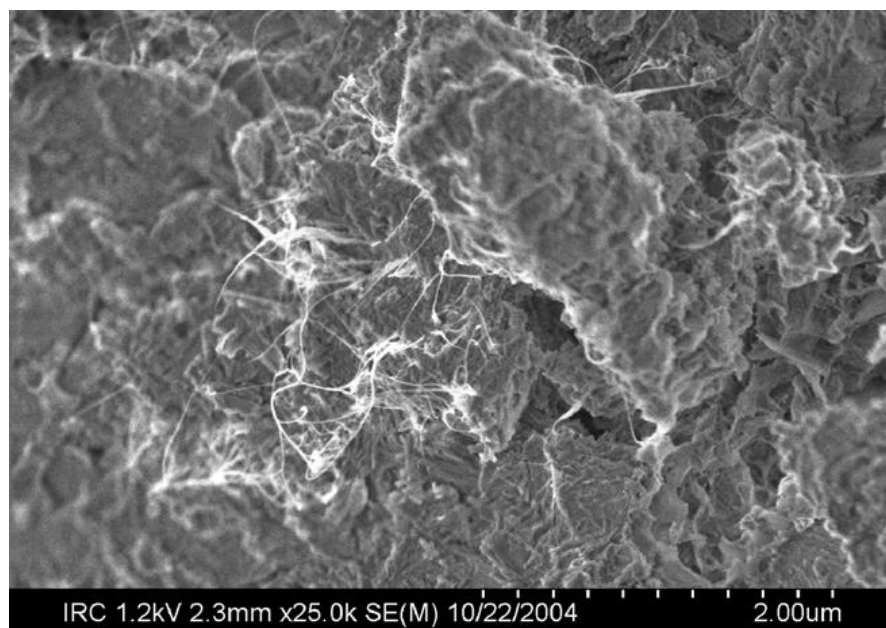
Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura apresentando o efeito de nucleação do óxido de grafeno.



Fonte: (4).

De acordo com Makar et al. (2005) ² também foi observado que as adições de nanotubos de carbono formam uma forte interação com a fase de C-S-H agindo como pontos de nucleação assim como o óxido de grafeno. A Figura 10 apresenta uma imagem por microscopia eletrônica de varredura indicando uma distribuição de nanotubos de carbono nas áreas brancas que são envolvidas pela matriz cimentícia (regiões acinzentadas).

Figura 10 – Microscopia eletrônica de varredura apresentando a distribuição de nanotubos de carbono em uma matriz cimentícia.



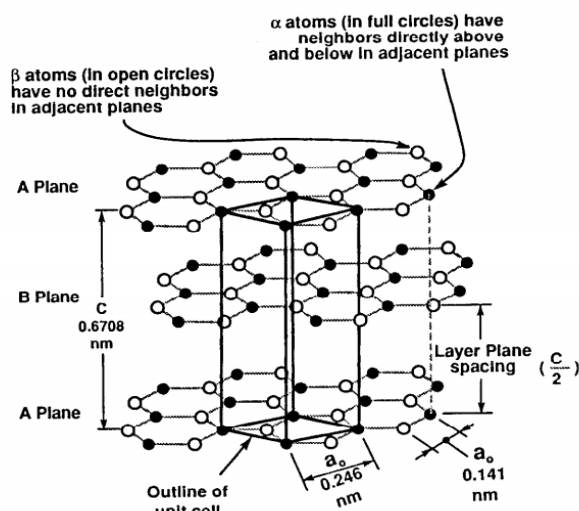
Fonte: (2).

Os dados de pesquisa sobre o tema indicam que a utilização de adições em escalas nanométricas apresentam excelentes resultados, e o potencial comercial desses materiais, como os à base de carbono, se tornam cada vez mais atraentes. Os estudos com adições em materiais cimentícios à base de carbono são direcionados majoritariamente para a investigação em melhoria de desempenho de propriedades mecânicas, existindo uma grande lacuna no conhecimento das propriedades elétricas das pastas de cimento, argamassas e concretos, e desta forma, surge a oportunidade de direcionar novos estudos com este foco a partir da utilização de adições de carbono, devido às mesmas apresentarem elevadas condutividades elétricas ^{2,5,10}.

3.2.1 Grafite

O grafite consiste na forma polimórfica do carbono mais conhecida popularmente, sendo encontrado como um mineral na natureza que é formado pela decomposição de matéria orgânica. É aplicado em uma gama diversa de materiais, como fibras, lubrificantes e barreiras gasosas ²⁶. A estrutura cristalina do grafite é composta de séries de camadas paralelas de átomos de carbono empacotados em planos, como ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Estrutura cristalina do grafite hexagonal com empilhamento de planos -AB-.



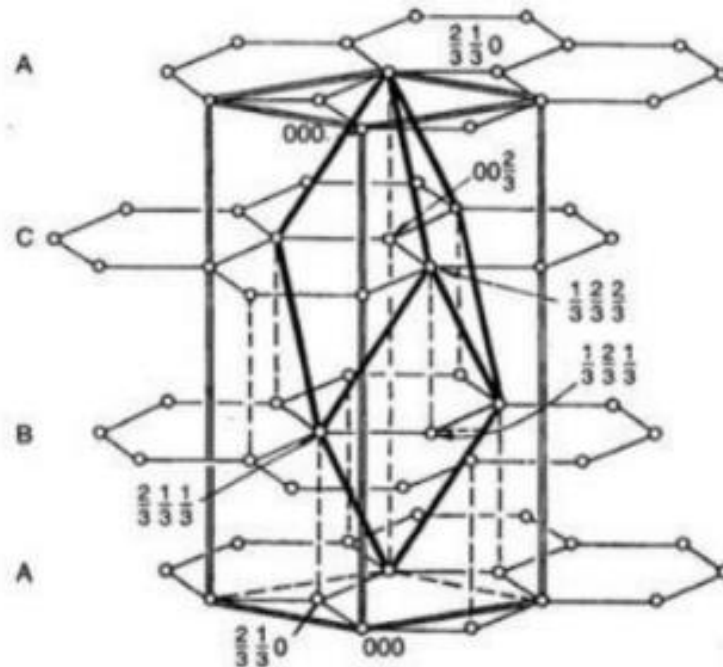
Fonte: (26).

Cada átomo de carbono se liga a outros 3 átomos de carbono formando uma estrutura hexagonal contínua, podendo então ser considerada uma “molécula infinita bidimensional”. A ligação é covalente com comprimento em torno de 0,141 nm e energia de ligação de 524 kJ/mol. O quarto elétron da camada de valência proveniente da hibridização do carbono forma uma ligação fraca com outro elétron deslocado da ligação entre carbonos do plano adjacente, sendo caracterizado como uma ligação fraca do tipo Van der Waals, com energia de ligação de cerca de 7 kJ/mol ^{26,27}.

O espaçamento entre os planos é de aproximadamente 0,335 nm, onde o empacotamento dos planos ocorre primariamente de duas maneiras, a hexagonal e romboédrica ²⁶. A forma mais comum de empacotamento do grafite cristalino é a hexagonal, na forma -ABABAB-, como ilustrado na Figura 11 ²⁶. O grafite romboédrico é caracterizado por possuir empacotamento do tipo -ABCABCABC-. Neste caso, os

átomos de carbono do terceiro plano são sobrepostos, como demonstrado na Figura 12 ²⁶.

Figura 12 – Estrutura cristalina do grafite romboédrico com empilhamento de planos -ABC-.



Fonte: (26).

Esta forma cristalina é termodinamicamente instável, podendo ser visto como um defeito de empacotamento no grafite hexagonal. Não é encontrado de forma pura na natureza, mas sempre em combinação com o grafite hexagonal ²⁶.

Ressalta-se que as estruturas descritas se referem a cristais sem defeitos, onde tal estrutura ideal não existe para o grafite natural ou sintético. Em sua maior parte, o grafite é policristalino, possuindo defeitos estruturais como vacâncias, defeitos de empacotamento e discordâncias. Desta maneira, em cada material gráfitico, o tamanho, forma e grau de imperfeições da estrutura contribuem para fornecer propriedades distintas para o material ^{26,27}.

No que se refere as propriedades elétricas do grafite, é possível categorizá-lo como um “semimetal”, visto que ele é condutor no plano basal e isolante no plano normal ao plano basal. A banda de valência se interpõe com a banda condução por aproximadamente 36 meV e os quartos elétrons de valência formam uma banda de condução semi preenchida entre os planos basais, fazendo com que tenham mobilidade ao serem expostos a campos elétricos ^{26,27}.

Desta maneira, a resistividade elétrica do grafite medido paralelamente aos planos basais é baixa e sua condutividade é elevada, podendo ser considerado condutor. Na direção perpendicular ao plano basal, o espaçamento entre os planos é alto, não possuindo mecanismo que permita mobilidade dos elétrons nesta direção. Isto confere alta resistividade nesta direção, podendo ser considerado isolante ^{26,27,28}.

O grafite possui propriedades tanto de um material metálico, como de um material cerâmico. Possui elevada dureza, elevada resistência térmica e química, encontrando aplicação como isolantes térmicos, sendo aplicado em semicondutores, visto que também é um material com propriedades elétricas ²⁸.

Porém, estudos demonstram que concretos, cimentos e argamassas condutoras de eletricidade que se utilizam da adição de grafite para tal fim, necessitam de percentuais elevados em massa de grafite para atingir resultados satisfatórios, embora apresentem diminuição de suas propriedades mecânicas ²⁹.

El-Dieb et al. (2018) ³⁰ demonstraram que a adição de pó de grafite em compósitos de matriz cimentícia reduziu a resistividade elétrica do material. Em contrapartida, houve a redução da trabalhabilidade, bem como na resistência à compressão e flexão.

Segundo o estudo de Wang et al. (2019) ³¹, a adição de pós de grafite em matrizes cimentícias confere redução da resistência à compressão e à flexão, afirmando que houve ligações fracas entre o carbono do grafite e a matriz de cimento, além do aumento da porosidade proveniente da adição do pó de grafite. A trabalhabilidade da argamassa também é afetada negativamente.

Ainda, efeitos positivos são vistos na adição de grafite em matrizes cimentícias, como o aumento à resistência de fratura ocasionada por gradiente térmico e na tenacidade à fratura ³¹.

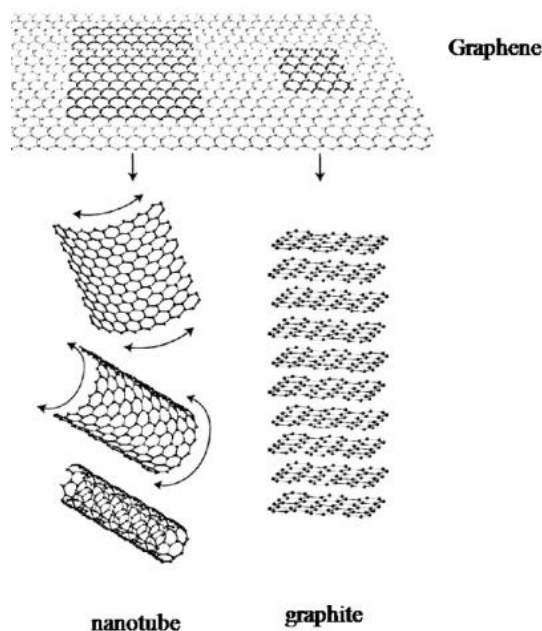
3.2.2 Grafeno

Os primeiros estudos teóricos do grafeno iniciaram na década de 1940, na tentativa de explicar a estrutura eletrônica do grafite. O termo grafeno foi cunhado em 1986 pelos químicos Hanns-Peter Boehm, Ralph Setton e Eberhard Stumpp, unindo o prefixo “graf” de grafite ao sufixo “eno” indicado nos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no qual os átomos de carbono estão arranajados de maneira hexagonal.

Apenas em 2004, os físicos Konstantin Novoselov e Andre Geim isolaram uma única camada de grafeno usando uma técnica de esfoliação de grafite ³²⁻³⁴.

O grafeno pode ser caracterizado como uma monocamada de grafite, sendo a unidade estrutural que compõem outros alótropos de carbono, como demonstrado na Figura 13. É uma estrutura disposta bidimensionalmente em que os átomos de carbono se dispõem de forma hexagonal, possuindo espessura de um átomo de carbono ^{33,35}.

Figura 13 – Folha de grafeno como unidade estrutural que compõe a estrutura de nanotubos de carbono e do grafite.



Fonte: Adaptado de (33).

Por se tratar de um material cujas ligações se dispõem de maneira hexagonal, é caracterizado por ter dureza elevada e ser flexível. Também é bom condutor elétrico e transparente, além de possuir potencial para modificações químicas com inserção de grupos funcionais em sua estrutura ^{33,35}.

A funcionalização da estrutura do grafeno é similar às técnicas empregadas para os nanotubos de carbono, com modificação covalente e não-covalente. A alteração estrutural causada pela modificação covalente se dá nas extremidades da camada de grafeno e/ou na superfície. A funcionalização da superfície se relaciona com a hibridização de um ou mais átomos de carbono sp^2 na configuração sp^3 acompanhada da perda de conjugação eletrônica. De maneira geral, a modificação

covalente do grafeno pode ser obtida por quatro meios, sendo a substituição nucleofílica, adição eletrofílica, condensação e adição ³⁶⁻³⁸.

O grafeno também pode ser modificado de maneira não-covalente, sem afetar sua estrutura eletrônica ao promover interação de sua superfície com surfactantes ou interação entre ligações π com moléculas aromáticas. Normalmente envolvem forças hidrofóbicas, de van der Waals ou eletrostáticas, necessitando adsorção física de moléculas na superfície do grafeno ^{36,37}.

Esses tipos de modificação buscam tornar as técnicas de preparação e processamento do grafeno mais efetivas. Em contrapartida, as modificações impactam nas propriedades do grafeno obtido, tendo sua condutividade elétrica reduzida, por exemplo ³⁶.

Um dos métodos de obtenção do grafeno se dá pela esfoliação de folhas de grafite por oxidação com auxílio de ácido nítrico, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio. Entretanto, o grafeno resultante pela síntese com adições destes compostos oxidantes possui grupos funcionais como ácidos carboxílicos e hidroxilas, sendo designado como óxido de grafeno. Outro método de síntese é por deposição química à vapor sobre a superfície de metais ou de silício ³⁵.

A adição de óxido de grafeno em matrizes cimentícias reduz a fragilidade e eleva a tenacidade, resistência mecânica e à flexão. É notado que o óxido de grafeno tem função reguladora na hidratação do cimento e desta maneira afeta as propriedades mecânicas resultantes do compósito ³⁹.

Sedaghat et al. (2014) ³⁹ estudaram os efeitos da adição de grafeno em cimentos e verificaram que o aumento da porcentagem de grafeno aumentou a difusividade térmica e condutividade elétrica. O aumento da difusividade térmica demonstrou ser importante na capacidade de distribuição de calor na hidratação do cimento devido as reações exotérmicas do cimento Portland.

Du et al. (2013) ⁴⁰ e Le et al. (2014) ⁴¹ também reportaram mudanças de condutividade elétrica na ordem de 1 magnitude com a adição de grafeno, demonstrando a capacidade do material como adição que eleva a condutividade elétrica em matrizes cimentícias.

Bai et al. (2018) ²⁹ realizaram estudos com adição de grafeno em matrizes cimentícias e notaram que a condutividade elétrica de pastas de cimentos com essa adição é dependente da distribuição e conexão das partículas de grafeno na matriz

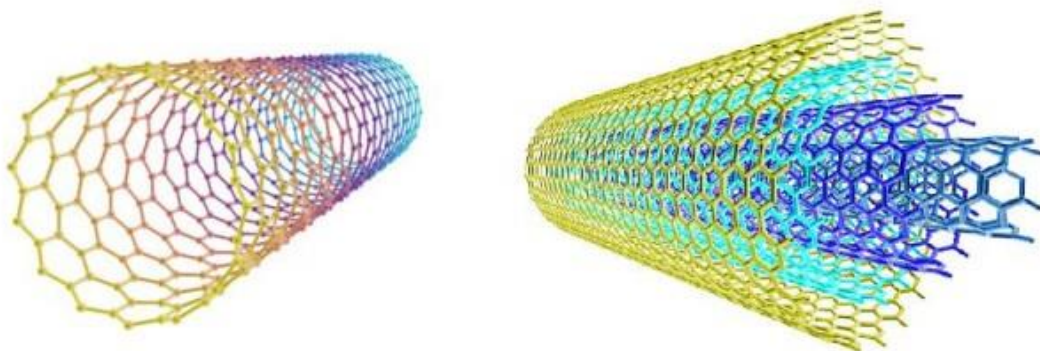
cimentícia, gerando um fenômeno de percolação nestes tipos de compósitos, ocorrendo em função da porcentagem de adição de grafeno.

3.2.3 Nanotubos de Carbono (NTC)

Os nanotubos de carbono foram apresentados por Iijima (1991) ⁴² como uma nova forma elementar do carbono. São formados basicamente por uma folha de grafeno enrolada na forma de um tubo de elevada razão de aspecto, com diâmetro na escala de nanômetros e comprimento na escala de micrômetros ⁴³⁻⁴⁵.

Os nanotubos de carbono podem ser classificados microestruturalmente de duas maneiras, sendo de parede simples, onde a estrutura é formada por uma única folha de grafeno formando o cilindro e também os de paredes múltiplas, ou do inglês multi walled carbono nanotubes (MWCNT) que são mais facilmente encontrados por apresentarem menor custo, consistem em múltiplas folhas de grafeno formam várias paredes na forma de cilindro concêntricos dos nanotubos, sendo que o espaçamento dessas camadas são de aproximadamente 0,34 nm ⁴⁴⁻⁴⁶. A Figura 14 apresenta um modelo esquemático das classificações de nanotubos de paredes simples e paredes múltiplas.

Figura 14 – Modelo esquemático da estrutura de nanotubos de carbono de parede simples (a esquerda) e de paredes múltiplas (a direita).



Fonte: (46).

Os nanotubos de carbono apresentam uma gama de propriedades extremamente interessante pois combina elevadas resistências à tração na direção longitudinal ao eixo do nanotubo, elevado módulo de elasticidade, boa estabilidade

térmica, apresenta condutividade elétrica tão alta quanto a de materiais metálicos e baixa densidade ^{44,45}.

A condutividade elétrica dos nanotubos de carbono é dependente da forma das ligações entre os átomos. Para que a estrutura do grafeno seja obtida, deve-se ocorrer a combinação entre um orbital s e dois orbitais p formando três orbitais híbridos sp^2 , sobrando um orbital p perpendicular ao plano da estrutura do grafeno. Os orbitais sp^2 formam ligações do tipo σ que é mais forte, enquanto que o orbital p perpendicular, tende a realizar uma ligação do tipo π , que é mais fraca, com outro plano de grafeno adjacente ^{36-38,45}.

Quando a folha de grafeno ou o nanotubo de carbono estão de forma isolada, o orbital p perpendicular não realiza esta ligação π deixando um elétron deslocado da estrutura com elevada mobilidade, e é justamente este elétron livre no orbital p que fornece aos nanotubos de carbono, e ao grafeno, a elevada condutividade elétrica ^{26,27,45}.

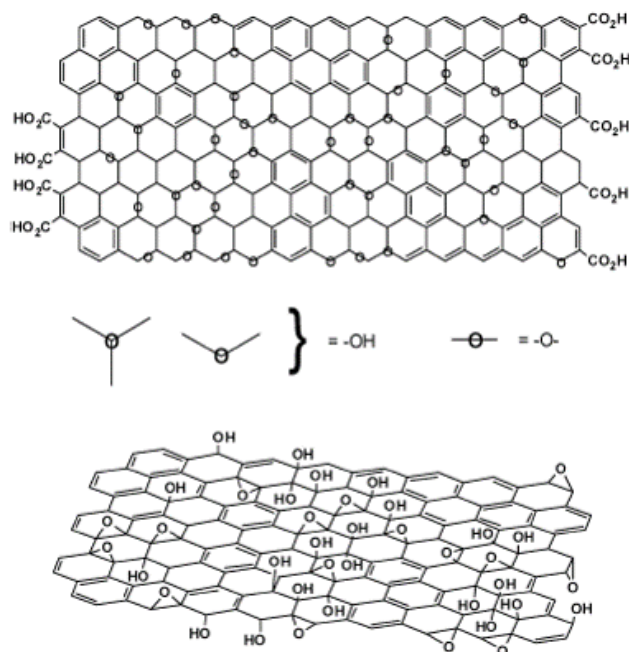
3.3 EFEITO DE ADIÇÕES DE CARBONO NA MICROESTRUTURA DA MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND HIDRATADO

Estudos como os de Babak et al (2014) ⁴, Kang et al (2019) ⁷ e Mohammed et al (2015) ⁸, constataam que as adições de carbono apresentam um efeito de densificação da matriz cimentícia, diminuindo o tamanho médio dos vazios. Uma explicação para este fenômeno é de que materiais de carbono como o grafite, o grafeno e os nanotubos de carbono agem como pontos de nucleação para a formação de C-S-H, aumentando assim a eficiência de hidratação do cimento ^{4,7,8}. Desta forma, entende-se que os consideráveis ganhos de propriedades mecânicas observados na literatura com a utilização, especialmente de grafenos e nanotubos de carbono, estão atrelados não só a contribuição das elevadas resistências mecânicas intrínsecas dessas adições, mas também ao fato da formação de C-S-H ser otimizada ^{2,4}.

Observa-se na literatura que um grande fator que influencia na qualidade da interação entre os compostos de cimento portland diluídos com as adições de carbono é a presença de grupos funcionais como a carboxila (-COOH), a hidroxila (-OH) e óxidos (-O-) ^{4,47-51}. A Figura 15 apresenta um modelo de Lerf e Klinowski que indica a

maneira com que os grupos funcionais de carboxilas, hidroxilas e óxidos estão presentes na superfície do grafeno ⁵¹.

Figura 15 – Modelo de Lerf e Klinowski, indicando a presença de carboxilas nas extremidades e as hidroxilas e óxidos na superfície da folha de grafeno.



Fonte: (51).

O modelo de Lerf e Klinowski cita que os grupos carboxilas estão presentes nas bordas da folha de grafeno, enquanto que os grupos hidroxilas e os óxidos se ligam ao grafeno em alguns pontos ao longo da superfície ⁵¹.

Solbokina et al. (2016) ⁴⁹ afirmam que durante a diluição do cimento, ocorre a adsorção de íons Ca^{2+} na superfície do grafeno com elevada quantidade de grupos funcionais, devido a uma elevada atração química entre íons de cálcio e grupos funcionais com a presença de oxigênio. Mendonça (2019) ⁴⁷ observou efeitos similares com a utilização de adições de grafite, onde os mesmos também podem apresentar grupos funcionais em sua superfície e interagir com íons cálcio durante o processo de hidratação do cimento.

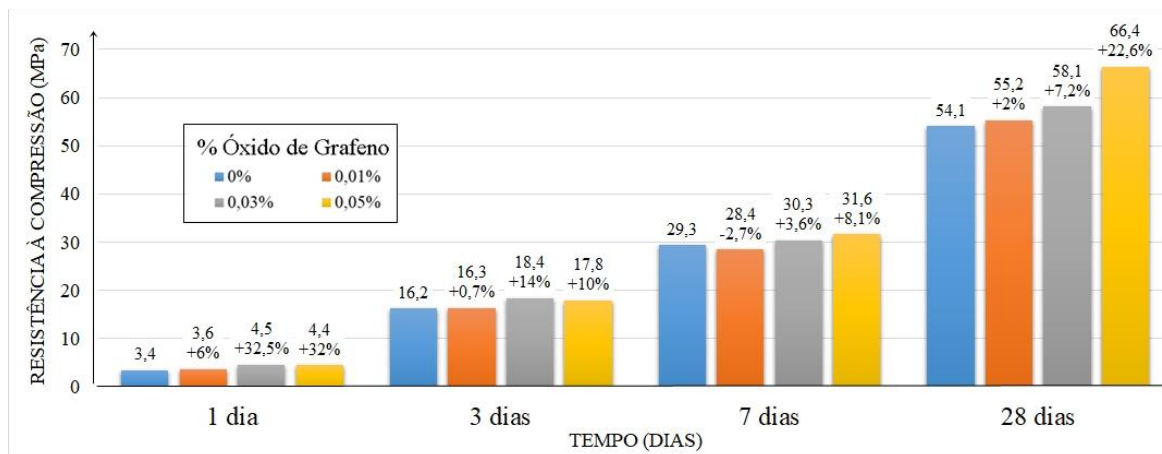
Babak et al. (2014) ⁴ observaram o efeito de nucleação das adições de grafeno para a formação de C-S-H e explicaram que tal fato ocorre pois, os grupos funcionais de carboxilas e hidroxilas atraem os íons diluídos dos silicatos dicálcicos (C_2S) e tricálcicos (C_3S) nos estágios iniciais da diluição do cimento, e por consequência,

conforme as reações de hidratação vão avançando, haverá uma elevada concentração de silicatos de cálcio em volta das partículas de grafeno, sendo uma região propícia para a formação da fase de C-S-H.

Observando o aspecto de aumento no grau de hidratação de cimento Portland, a presença de óxidos e grupos funcionais na superfície do grafite, grafeno e nanotubos de carbono é benéfica. Porém quando se avalia o comportamento de adições de carbono, em específico o grafeno e os nanotubos de carbono, em aplicações eletrônicas, a presença dos óxidos e grupos funcionais reduzem significativamente a condutividade elétrica desses materiais, pois ao se ligarem na superfície das adições, os óxidos e grupos funcionais utilizam o elétron livre presente no orbital p para completar a ligação anulando o mecanismo de condução. Para o grafite o cenário é diferente, pois mesmo apresentando alto teor de óxidos e grupos funcionais em sua superfície, existe uma grande densidade de ligações π entre as camadas de sua microestrutura, mantendo um elevado número de portadores de carga para que ocorra a condução elétrica ^{47,50,51}.

Kang et al. (2019) ⁷ apresentaram resultados de pastas de cimento com adição de óxido de grafeno onde houve uma redução na quantidade de vazios com tamanhos acima de 10 nm e um aumento na quantidade de vazios com tamanho abaixo de 10 nm, e também identificou um aumento de até 20% no grau de hidratação, por meio de análise de ressonância magnética nuclear (RMN), da pasta de cimento aos 7 dias com adições de óxido de grafeno em até 0,05% de substituição de cimento em peso. A Figura 16 apresenta os valores de resistência à compressão obtidos para pastas de cimento com 0; 0,01; 0,03 e 0,05% de adição de óxido de grafeno com idades de 1, 3, 7 e 28 dias.

Figura 16 - Resistências à compressão de pastas de cimento com diferentes adições de óxido de grafeno.



Fonte: Adaptado de (7).

Com estes resultados é possível fazer observações sobre a influência do óxido de grafeno durante o ciclo de hidratação do cimento. Aos 28 dias de hidratação observa-se uma crescente nos valores da resistência a compressão com o aumento do teor de adição que é atribuída ao estímulo de formação de C-S-H pelo óxido de grafeno, porém ao analisar as primeiras idades, a variação de resistência é bastante acentuada no primeiro dia de hidratação e perde intensidade nas idades de 3 e 7 dias, o que é indicativo de que este tipo de adição, além de aumentar o grau de hidratação em maiores idades, antecipa as reações de hidratação no cimento Portland nas primeiras idades fornecendo um comportamento de alta resistência inicial para a matriz cimentícia.

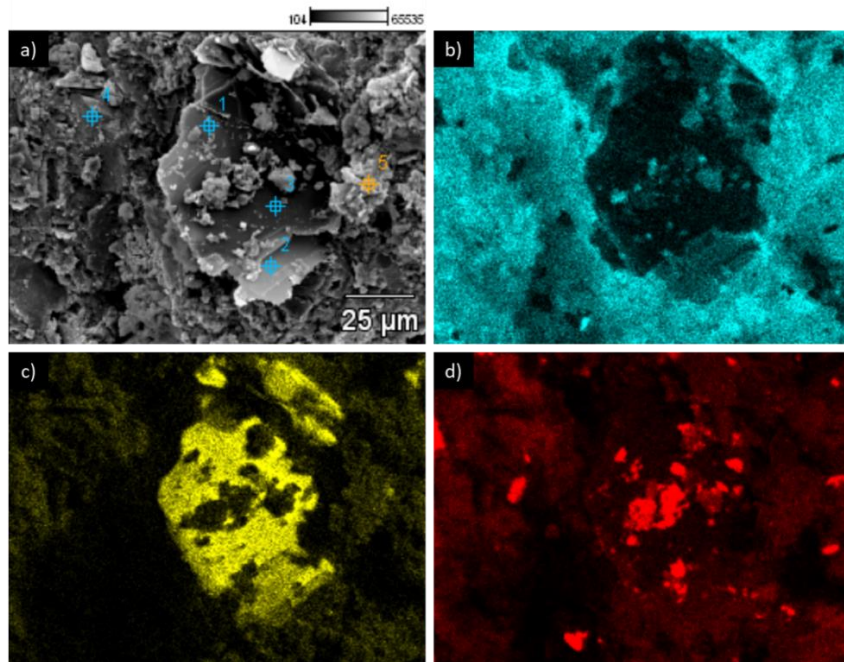
Mendonça (2019) ⁴⁷ estudou o comportamento de adições de grafite em argamassas e obteve resultados de resistência a compressão e resistividade elétrica. Observou-se com a adições de 1, 5 e 10% de grafite que a resistência à compressão foi comprometida, sendo reduzida em aproximadamente 3, 30 e 45% da resistência da argamassa de referência respectivamente.

Essa perda de resistência à compressão ocorre, devido a tensão de cisalhamento do ensaio de compressão ser maior que a força das interações de van der Waals entre as camadas de grafite, fazendo com que ocorra um deslizamento dessas camadas, aplicando microdeformações e tensões internas na matriz cimentícia. Para a resistividade elétrica, o trabalho apresenta resultados de 24 e 34% na redução da resistividade de argamassas com 1 e 10% de adição de grafite respectivamente com idades de 28 dias.

A Figura 17 apresenta a morfologia da microestrutura da pasta de cimento Portland com a adição de grafite e também um mapeamento de EDS para os elementos de cálcio, carbono e silício.

Com as Figura 17 (b) e (d) é possível observar a elevada concentração de cálcio envolvendo a partícula de grafite e também a presença do silício distribuído ao redor do grafite e também em forma de agregados acumulados na superfície da adição, sendo indicativo de que a adição de carbono agiu como ponto de nucleação para a formação de C-S-H ^{31,47}.

Figura 17 – Microestrutura de argamassa com 1% de grafite: (a) MEV e pontos de análise de EDS (pontos 1, 2 e 3 na partícula de grafite e pontos 4 e 5 na matriz cimentícia); (b) EDS de cálcio; (c) EDS de carbono; (d) EDS de silício.



Fonte: Adaptado de (47).

Já para adições nanométricas à base de carbono em materiais cimentícios, observa-se na literatura, que são fornecidas modificações semelhantes na sua microestrutura, porém estas resultam em ganhos expressivos de propriedades mecânicas como resistências à compressão e tração, além de formar microestruturas com menor porosidade e mais duráveis, desde que as adições sejam bem dispersas na matriz cimentícia ^{4,5,7,39}.

Quanto a durabilidade de materiais cimentícios, os processos de degradação são diretamente influenciados pela condutividade elétrica do material. Porém, o

mecanismo de condutividade elétrica que é danoso à matriz cimentícia é a condutividade iônica, pois consiste na permeabilidade de íons através dos vazios microestruturais na pasta de cimento hidratado.

Entre as explicações para o ganho na durabilidade de materiais cimentícios com o uso de adição de carbono, é indicado que o principal motivo é a densificação atribuída à pasta de cimento hidratado pela nucleação de C-S-H, reduzindo o volume de vazios interconectados e, por consequência, reduz a penetração de agentes agressivos, e além disso, o mecanismo de condutividade elétrica atribuído à matriz cimentícia com adições de carbono, é por condutividade eletrônica que o grafite, o grafeno e os nanotubos de carbono apresentam, e não por condutividade iônica, desta forma a pasta de cimento hidratada adquire a capacidade de conduzir eletricidade devido ao transporte de elétrons livres das partículas das adições que formam uma rede de percolação pela matriz ^{7,8,9,47}.

Também há estudos que indicam que as adições de carbono fornecer um aumento na condutividade elétrica em matrizes cimentícias. Existem dois mecanismos de transporte de carga elétrica nos materiais, sendo por movimentação de íons ou por movimentação de elétrons livres ⁶⁰. Em materiais cimentícios a condutividade elétrica ocorre tipicamente por meio da movimentação de íons dissolvidos na água presente nos poros do concreto, como o Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} e OH^- , porém na grande maioria das situações essa condutividade é vista como algo prejudicial na utilização de concreto armado pois a difusão dos íons estimula mecanismos de degradação do concreto e de corrosão da armadura ^{9,17,41,61}.

A movimentação dos íons em cimento Portland hidratado pode ocorrer através dos próprios produtos de hidratação, porém se difundem principalmente por meio da água presente nos poros interconectados e na água de adsorção do material que funcionam como vias de migração para esses íons, e com isso o teor de umidade e a porosidade são parâmetros de extrema importância para avaliar o comportamento elétrico de materiais cimentícios ^{9,17,41,61}.

A resistividade é uma das principais propriedades para a avaliação do comportamento elétrico de materiais cimentícios, e os principais fatores que influenciam nessa propriedade estão relacionados ao controle microestrutural de argamassas e concretos, como a relação água/aglomerante, tipo do cimento utilizado, consumo de cimento, os tipos de agregados e o uso de aditivos e adições. Essas variáveis estão atreladas diretamente à porosidade, que por sua vez, dita a

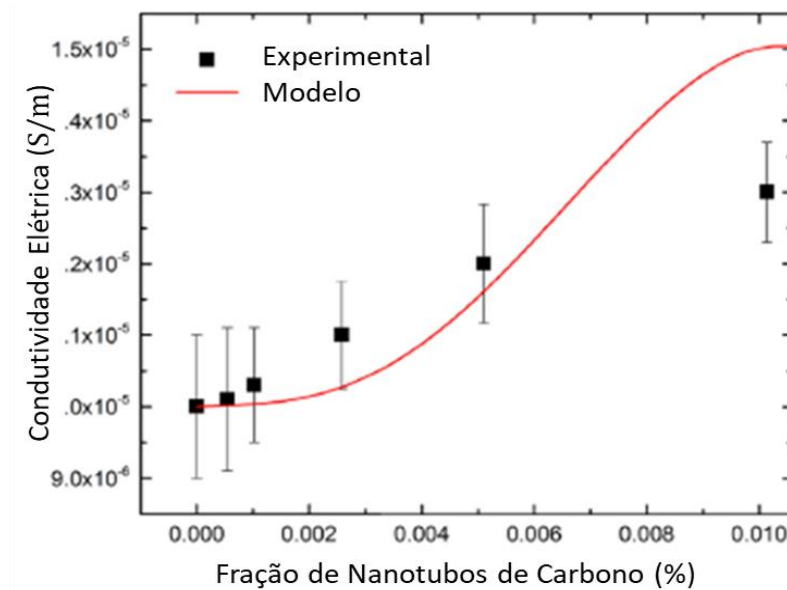
capacidade do concreto em reter umidade, e também afetam a alcalinidade da pasta de cimento hidratada ^{9,17}.

Segundo Santos (2006) ⁶¹ o uso de adições minerais contribui para o aumento da resistividade elétrica, pois de maneira geral, estas contribuem para o refinamento dos poros fazendo com que a matriz cimentícia tenha menor permeabilidade. As adições pozolânicas em especial, além de densificar a matriz cimentícia, devido ao consumo da portlandita (CH) para formar C-S-H, acaba reduzindo a concentração de íons presentes na pasta de cimento hidratada, o que também contribui para o aumento da resistividade elétrica.

Como o grau de saturação e a porosidade estão diretamente ligados às propriedades elétricas do material, em estudos realizados por Jesus et al (2018) ⁶² foi obtida a resistividade elétrica em concretos saturados como medida indireta de conectividade dos poros, onde para um mesmo grau de saturação, o concreto com maior resistividade apresenta menor conectividade dos poros.

Estudos realizados por Jang et al. (2016) ¹⁰ apresentam resultados de aumento da condutividade elétrica de pasta de cimento Portland com adições de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, onde o transporte da carga elétrica é realizado por meio das partículas dos nanotubos de carbono dispersas por toda matriz cimentícia que ao se conectarem umas com as outras criam uma rede de percolação por todo o material. A Figura 18 apresenta um gráfico com as medidas de condutividade elétrica em S/m pela fração de adição de nanotubos de carbono nas frações de 0%, 0,09%, 0,17%, 0,43%, 0,85% e 1,69% em uma pasta de cimento com relação água/aglomerante de 0,5.

Figura 18 – Condutividade elétrica com o aumento da fração de nanotubos de carbono na pasta de cimento hidratado.

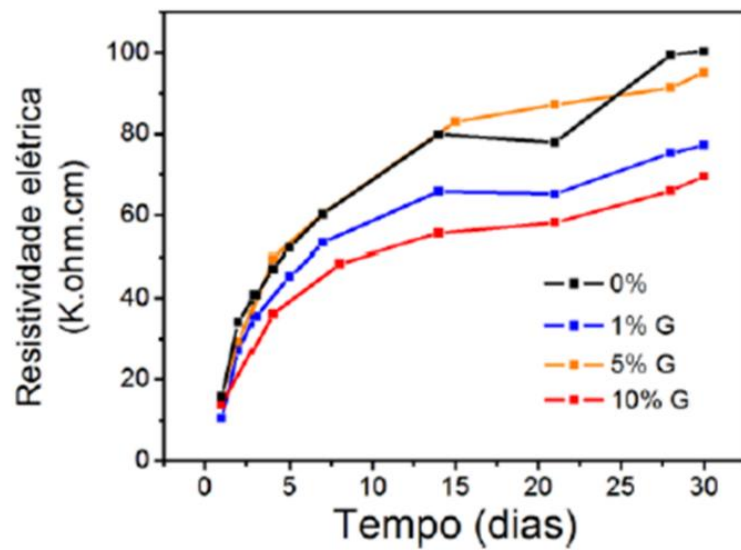


Fonte: (10).

Com os resultados na literatura observa-se que existe um limite de percolação elétrica onde em pequenas frações a condutividade cresce de maneira significativa e a partir de uma determinada fração de adição a condutividade passa a aumentar de maneira menos acentuada, isso ocorre pois em pequenos aumentos na fração de adição não há uma rede de percolação bem formada, porém com maiores frações da adição forma-se uma rede de percolação mais bem definida e o aumento na fração de nanotubos de carbono não gera tanto impacto no transporte de carga pela estrutura.

Mendonça (2019) ⁴⁷ mediu a resistividade elétrica em argamassas de cimento Portland com adições de grafite de 1, 5 e 10%, e para os teores de 1 e 10%, aos 28 dias, houve redução da resistividade elétrica em cerca de 24 e 34% respectivamente em relação à argamassa de referência. Já para o teor de 5% de adição de grafite, houve um aumento da resistividade, o que pode ser atribuído a uma má mistura da adição com a matriz cimentícia. A Figura 19 apresenta um gráfico com os valores de resistividade elétrica das argamassas em diferentes idades de cura.

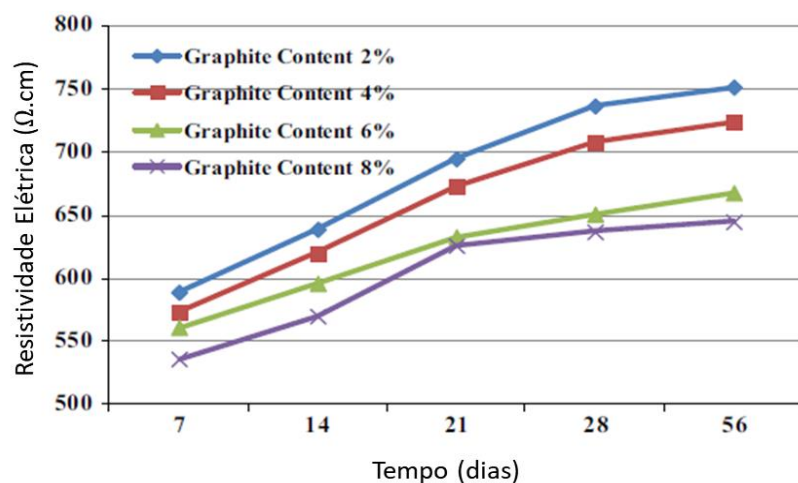
Figura 19 – Resistividade elétrica de argamassas com adição de 0, 1, 5 e 10% de grafite em diferentes idades.



Fonte: (47).

Wu et al. (2015) ¹² produziram concretos adicionando fibras de aço e pó de grafite para avaliar as propriedades elétricas deste material, e também observou a redução da resistividade elétrica com o uso de grafite. A Figura 20 apresenta os valores de resistividade elétrica para concretos com teores de 2, 4, 6 e 8% de grafite em diferentes idades.

Figura 20 – Resistividade elétrica de concretos com adição de 2, 4, 6 e 8% de grafite em diferentes idades.

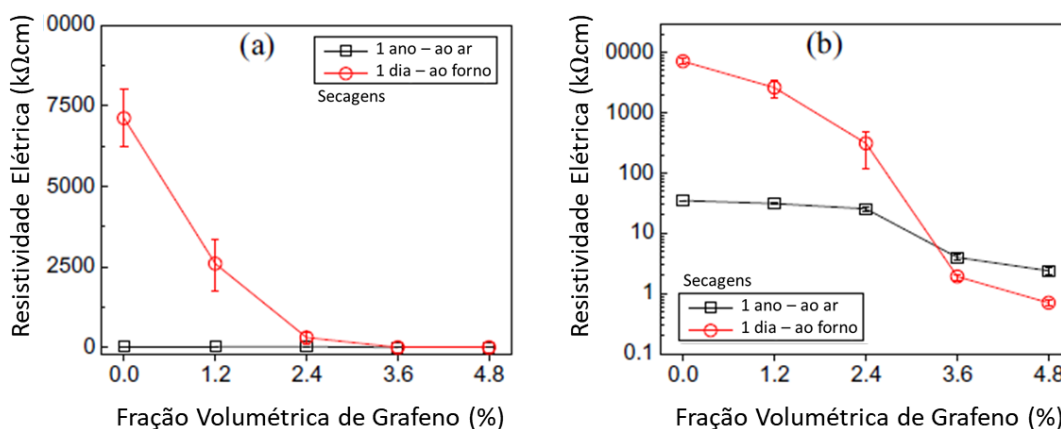


Fonte: (12).

Foi observado que com o aumento do conteúdo de grafite, a resistividade elétrica seguiu uma tendência na redução, onde para 2% de adição a resistividade foi de 750 Ω .cm aos 56 dias, e com 8% de grafite a resistividade caiu para 650 Ω .cm aos 56 dias.

Le et al. (2014) ⁴¹ estudaram o efeito da adição de grafeno e de diferentes métodos de secagem na resistividade elétrica de argamassas, utilizando teores de grafeno de 0; 1,2; 2,4; 3,6 e 4,8% em volume de aglomerante e duas formas de secagem sendo ao ar durante 1 ano e em forno estufa durante 1 dia. A Figura 21 apresenta os resultados obtidos.

Figura 21 – Resistividade elétrica de argamassas com adição de 0; 1,2; 2,4; 3,6 e 4,8% de grafeno com diferentes métodos de secagem: (a) Escala linear e (b) Escala logarítmica



Fonte: (41).

A redução da resistividade elétrica da argamassa é observada com maiores teores de grafeno, pois a queda acentuada para teores de 2,4 e 3,6% de grafeno pode ser atribuída ao fato de se atingir o limiar de percolação na matriz de cimento. Também fica clara a influência da umidade na resistividade, onde para menores teores de umidade (secagem em forno) a resistividade foi consideravelmente maior com baixos teores de grafeno.

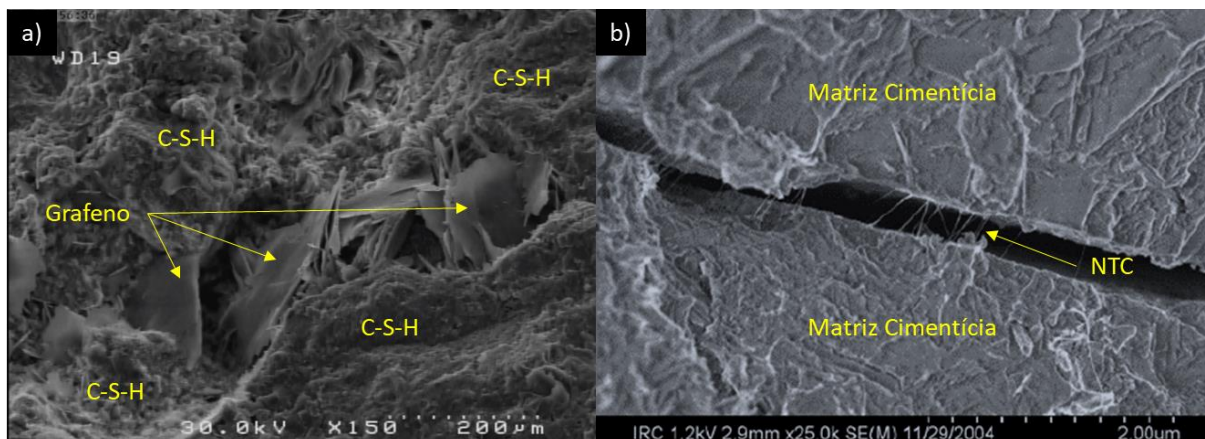
Apesar da literatura apresentar ganhos intensos em diversas propriedades com o uso de grafeno e nanotubos de carbono em materiais cimentícios, observa-se variabilidade dos resultados quando são comparados diferentes trabalhos. Isso pode ocorrer pois existem muitas variáveis envolvidas na produção de pastas de cimento com adições de carbono, sendo principalmente a condição das adições (tamanho de partícula, grau de oxidação, presença de grupos funcionais, entre outros defeitos

microestruturais), qualidade da dispersão das adições na matriz cimentícia e a composição química do cimento utilizado.

Com o desenvolvimento de argamassas e concretos com capacidade de condução elétrica, é necessário atentar aos mecanismos de condução que serão estimulados no material, uma vez que a migração de íons pela matriz cimentícia pode ser prejudicial e iniciar reações de degradação do material. Neste contexto, no presente trabalho optou-se pela utilização de adições de carbono, visando produzir uma matriz cimentícia condutora, não apenas pela elevada condutividade elétrica dessas adições, mas também por serem materiais cujo o mecanismo de condução elétrica ocorre via elétrons livres ^{26,27}.

Babak et al. (2014) ⁴ apresenta imagens da microestrutura de pasta de cimento Portland com adições de grafeno enquanto que Makar et al. (2005) ² apresenta imagens da microestrutura de materiais cimentícios com adição de nanotubos de carbono, ambas obtidas por microscopia eletrônica de varredura, apresentadas na Figura 22. É possível observar que tanto os nanotubos de carbono (NTC) quanto o grafeno apresentam efeitos parecidos na matriz cimentícia, onde ambas as adições formam pontos de ancoragem entre os produtos de hidratação, em especial o C-S-H, distribuindo melhor as tensões ao longo da microestrutura ^{2,4}. Na Figura 22 (a) observa-se as partículas de grafeno em forma de placas que agem como ponto de nucleação para a formação de C-S-H, que é presente ao redor das partículas de grafeno. Já na Figura 22 (b) observa-se a ação de ancoragem dos nanotubos de carbono em uma fratura, e devido a elevada resistência à tração que esta adição apresenta ao longo da direção longitudinal ao eixo do tubo, a energia necessária para que ocorra a propagação de trincas se torna maior, fazendo com que trincas ainda em tamanhos nanométricos não evoluam para tamanhos micrométricos.

Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura de pastas de cimento Portland com adições: (a) adições de grafeno e (b) adições de nanotubos de carbono.



Fonte: (2,4).

Li et al. (2004) ⁵ trabalharam com adições de nanotubos de carbono em argamassa e utilizando 0,5% de substituição de cimento em peso, a argamassa atingiu ganhos de 19% em resistência a compressão e 25% na resistência a flexão em relação a argamassa de referência.

Lu et al. (2016) ⁵² estudaram a influência de adições de nanotubos de carbono na resistência a compressão em concretos de ultra alto desempenho, onde foram obtidos ganhos de até 4,63% na resistência a compressão para amostras com adição de 0,05% em peso e concluiu, em seu trabalho, um teor de adição ótimo na faixa de 0,02 a 0,1% de substituição de cimento em peso, sendo que acima de 0,1% a resistência a compressão passou a reduzir. Uma possível justificativa para a perda de resistência com valores mais elevados da adição pode ser atribuída à tendência de aglomeração da mesma, formando pontos de fragilidade na matriz resultante.

Com base nos resultados dos estudos levantados, foi definido que para o presente trabalho serão utilizados baixos teores das adições, sendo de 0,01%, 0,03% e 0,05% de grafite, óxido de grafeno (OG) e nanotubos de carbono (NTC). Desta forma foi analisada a capacidade de impacto na microestrutura destas adições mesmo em teores muito pequenos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Adições nanométricas à base de carbono são uma das temáticas que tem ganhado notoriedade no meio técnico. A interação entre as adições de carbono e cimento Portland ainda são objeto de investigações e demandam aprofundamento na compreensão das reações envolvidas e produtos gerados.

Neste sentido, o presente trabalho busca aprofundar o conhecimento sobre os mecanismos das reações para a formação microestrutural de pastas de cimento Portland hidratado com adições de grafite, óxido de grafeno e nanotubos de carbono, e também investigar a influência destas adições na propriedade elétrica de condutividade da matriz de cimento Portland.

4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O programa experimental adotado para que os objetivos do presente projeto sejam atingidos é definido neste capítulo. São apresentados os materiais de estudo bem como as adições de carbono e as pastas de cimento produzidas. Também foi abordada a sistemática dos procedimentos experimentais e as técnicas de caracterização microestruturais e físicas.

As principais variáveis investigadas foram as alterações microestruturais, alterações na porosidade e absorção e alterações na condutividade elétrica das matrizes cimentícias com substituição controlada de teores das adições de carbono.

Inicialmente foram realizadas caracterizações das adições de grafite, óxido de grafeno e nanotubos de carbono, com o intuito de identificar o grau de pureza, presença de defeitos microestruturais, presença de óxidos e grupos funcionais e potencial de interface.

Foram produzidas pastas de cimento Portland com uma relação água/aglomerante fixo de 0,4, tendo em vista o trabalho de Jang et al. (2016)¹⁰ onde foram avaliadas pastas de cimento com adições de nanotubos de carbono com uma faixa da relação água/aglomerante de 0,4 a 0,8, sendo observado que a menor relação água/aglomerante potencializou o aumento de condutividade elétrica.

As adições de grafite, OG e NTC foram adicionadas nos teores de 0,0%, 0,01%, 0,03% e 0,05% em substituição parcial da massa de cimento. Observa-se na

literatura, que com baixos teores é possível obter ganhos expressivos de propriedades mecânicas e aumentos na condutividade elétrica, porém teores mais elevados das adições tendem a comprometer a dispersão das partículas ^{2,5,7,10,40,41}.

As condições estabelecidas para as caracterizações microestruturais e físicas das pastas de cimento de referência e com as adições de carbono foram em seu estado fresco e em três idades de cura, sendo de 7, 28 e 90 dias de hidratação. A dispersão das adições de grafite, óxido de grafeno e nanotubos de carbono foi realizada em água por um dispersador mecânico Ultra Turrax T18 da marca Ika. Para a estabilização da suspensão das adições em água, utilizou-se aditivo superplastificante de policarboxilato em quantidade de 50% de massa de adição ^{4,59}.

Para os ensaios de absorção e de condutividade elétrica foram moldados corpos de prova cilíndricos na dimensão de 20 mm de diâmetro e 40 mm de altura. Também foram realizados os ensaios de compressão e tração por compressão diametral com corpos de prova cilíndricos de 20 mm de diâmetro e 40 mm de altura.

Para a obtenção de imagens em microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química de espectrometria de energia dispersiva (EDS) foram utilizados fragmentos de corpos de prova rompidos em ensaio de compressão.

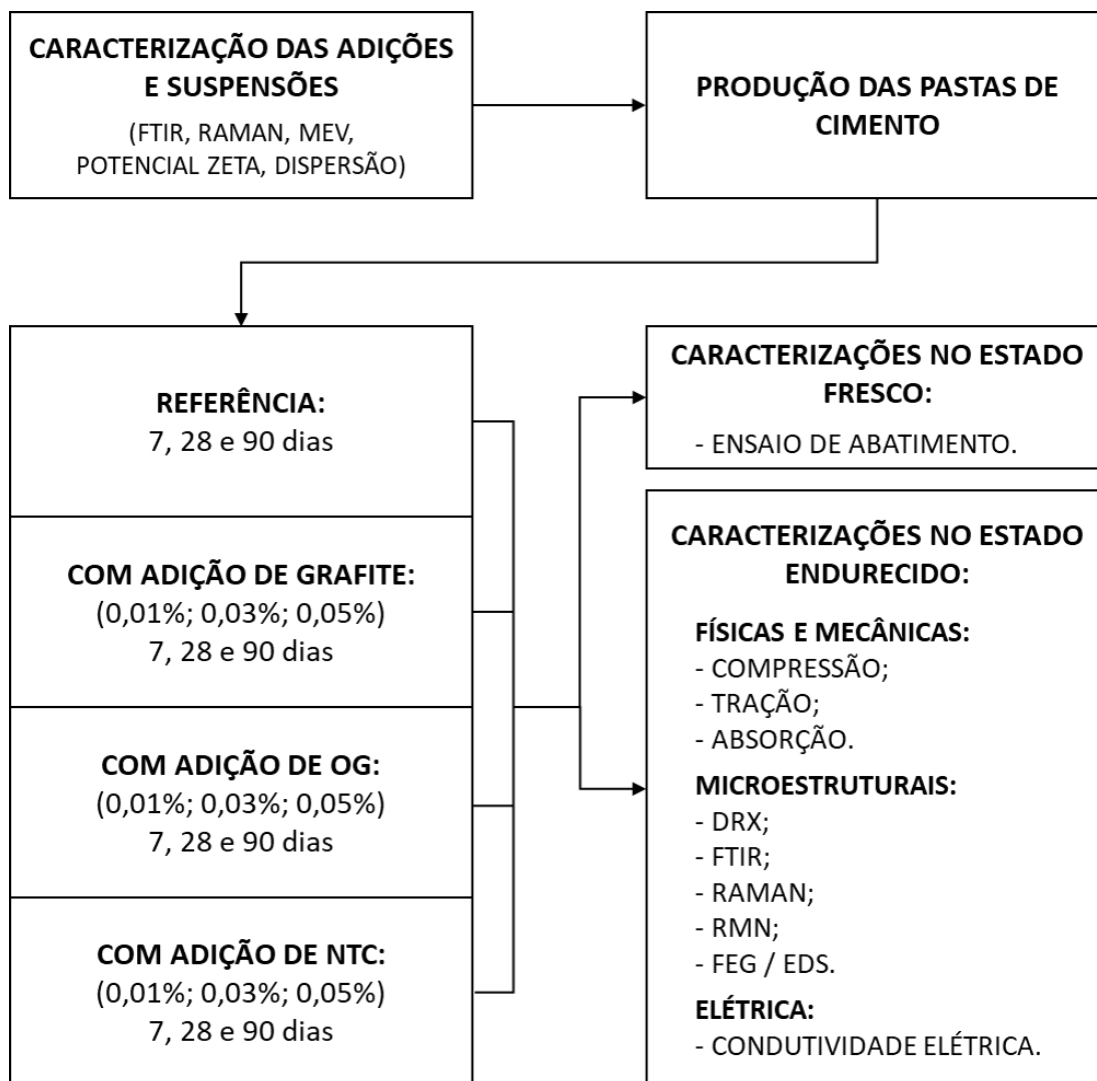
Para as caracterizações microestruturais das pastas de cimento, de referência e com as adições de carbono, pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectro infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectros Raman e ressonância magnética nuclear (RMN) foi realizada a moagem dos corpos de prova para a obtenção de um pó passante em uma peneira de malha de 0,75 mm.

A Figura 23 apresenta o fluxograma do planejamento experimental aplicado no presente trabalho.

4.2 MATERIAIS

Utilizou-se um cimento Portland do tipo CP II F da marca Itambé. Este cimento foi escolhido por ser composto com uma adição inerte de fíler calcário, desta forma, possíveis interferências nas reações químicas da hidratação são minimizadas, pois a ausência de adições pozolânicas e cimentantes evita interferências na influência das adições de carbono em estudo. A Tabela 3 apresenta as caracterizações químicas e físicas do cimento utilizado.

Figura 23 – Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: O autor.

Tabela 3 – Caracterizações químicas e físicas do cimento Portland CP II F.

Ensaios químicos (dados fornecidos pela ITAMBÉ obtidos por FRX e perda ao fogo)											
Perda ao fogo (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	CaO Livre (%)	Equiv. Alcalino (%)	Resíduo Insolúvel (%)		
6,87	4,05	18,37	2,83	61,29	2,79	2,58	1,33	0,65	1,41		
Ensaios físicos (dados fornecidos pela ITAMBÉ)											
Massa espec. (g/cm³)	Exp. quente (mm)	Início de pega (min)	Fim de pega (min)	Cons. Normal (%)	Blaine (cm²/g)	Retido #200 (%)	Retido #325 (%)	1 dia (MPa)	3 dias (MPa)	7 dias (MPa)	28 dias (MPa)
2,93	0,61	203	268	26,1	3.388	1,59	9,97	14,4	27,9	32,8	41,1

Fonte: Itambé.

A adição de grafite em análise no presente trabalho foi fornecida pela Grafite do Brasil, especificamente será utilizado o produto C99/325 do catálogo da empresa. A escolha do produto foi de indicação do próprio fabricante por apresentar elevada pureza de carbono e elevada condutividade elétrica em comparação a outros produtos no portfólio da empresa.

A adição de óxido de grafeno utilizada no presente trabalho foi fornecida pela Amazonas Grafeno presente no estado de Tocantins. Foi utilizado o produto GP1 do catálogo da empresa.

A adição de nanotubos de carbono foi fornecida pela empresa belga Nanocyl. Foi utilizado o produto NC7000TM do catálogo da empresa, que consiste em um nanotubo de carbono de paredes múltiplas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ADIÇÕES

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram aplicadas análises qualitativas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para investigar as morfologias das partículas e compostos químicos das adições de carbono na forma de pó.

As micrografias foram obtidas com o uso de um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan e modelo Vega 3, acoplado com um espectrômetro de energia dispersiva (EDS).

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para as adições de grafite, óxido de grafeno e nanotubos de carbono com amostras na forma de pó, a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foi aplicada com o intuito de identificar a existência de grupos funcionais na superfície das mesmas ⁶⁴.

A análise foi aplicada para as adições de carbono utilizando um espectrômetro IRPrestige-21 com refletância difusa da marca Shimadzu, modelo DRS-8000 no modo

de transmitância em uma faixa de 4000 a 550 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e com um número de 32 scans.

4.3.3 Espectroscopia Raman

O ensaio de espectrometria Raman - Bruker foi realizado nas adições de grafite, óxido de grafeno e nanotubos de carbono na forma de pó, com o intuito de medir a densidade de defeitos superficiais, estimando a presença de óxidos e grupos funcionais.

A análise foi realizada em um espectrômetro Raman dispersivo, com microscopia Bruker Senterra e três grades de difração, a ser realizada no C-Labmu. Os parâmetros utilizados serão com uma potência de 0,2 mW, laser vermelho de 638 nm, abertura de 50 μm , em 16 pontos.

4.4 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS DISPERSÕES

Foram produzidas dispersões das adições em água com base na fração de adição em substituição de massa de cimento (0,01%; 0,03% e 0,05%) misturadas na água de amassamento, obtendo assim uma mistura para uma posterior aplicação direta ao cimento.

Com base nessas misturas também aplicou-se um superplastificante (SP) a base de policarboxilato em uma quantidade de 50% da massa de adição utilizada em cada mistura, levando em consideração um teor de 30% de água presente no superplastificante, informado pelo fornecedor, que foi descontada da água de amassamento. Desta forma pôde-se avaliar as misturas com e sem a utilização do superplastificante contabilizando um total de 18 dispersões avaliadas. A Tabela 4 apresenta os valores em massa das adições, de água e de superplastificante para cada mistura.

Para realizar a homogeneização das misturas foi utilizado um dispersador mecânico Ultra Turrax T18 da marca Ika com um grau de agitação de 10.000 rotações por minuto onde permaneceu durante um tempo de 10 minutos, totalizando 100.000 rotações. A Figura 24 apresenta o dispersor utilizado durante uma realização de mistura.

Após a agitação obteve-se as misturas homogeneizadas com as quais foi possível obter imagens de microscopia ótica com luz polarizada e realizar o ensaio de potencial zeta. A Figura 25 apresenta o aspecto das misturas após o processo de agitação mecânica.

Tabela 4 – Quantidades em massa de adição, água e superplastificante para a produção das dispersões de grafite, óxido de grafeno e nanotubos de carbono.

AMOSTRAS	ADIÇÃO (g)	ÁGUA (g)	SP (g)
Grafite: 0,01% - 0% SP	0,075	300	0
Grafite: 0,03% - 0% SP	0,225	300	0
Grafite: 0,05% - 0% SP	0,375	300	0
Grafite: 0,01% - 50% SP	0,075	299,97	0,03
Grafite: 0,03% - 50% SP	0,225	299,92	0,11
Grafite: 0,05% - 50% SP	0,375	299,87	0,18
Grafeno: 0,01% - 0% SP	0,075	300	0
Grafeno: 0,03% - 0% SP	0,225	300	0
Grafeno: 0,05% - 0% SP	0,375	300	0
Grafeno: 0,01% - 50% SP	0,075	299,97	0,03
Grafeno: 0,03% - 50% SP	0,225	299,92	0,11
Grafeno: 0,05% - 50% SP	0,375	299,87	0,18
NTC: 0,01% - 0% SP	0,075	300	0
NTC: 0,03% - 0% SP	0,225	300	0
NTC: 0,05% - 0% SP	0,375	300	0
NTC: 0,01% - 50% SP	0,075	299,97	0,03
NTC: 0,03% - 50% SP	0,225	299,92	0,11
NTC: 0,05% - 50% SP	0,375	299,87	0,18

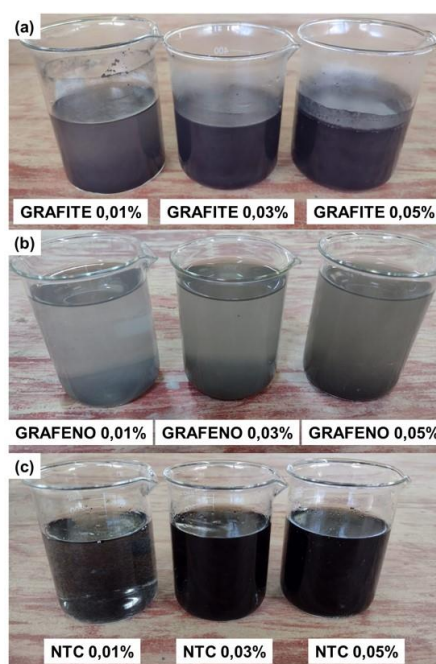
Fonte: O autor.

Figura 24 – Dispensor mecânico Ultra Turrax T18 – Ika.



Fonte: O autor.

Figura 25 – Misturas de grafite, óxido de grafeno e NTC após o processo de agitação mecânica.



Fonte: O autor.

4.4.1 Potencial Zeta

O Potencial Zeta pode ser medido por com uma amostra de suspensão da adição de carbono (grafite, óxido de grafeno ou nanotubos de carbono) em água para

avaliar a interação da adição com o meio de dispersão, por meio da leitura do potencial elétrico na interface da partícula da adição com o meio aquoso que é dado em mV, sendo que o valor medido indica o nível de estabilidade da suspensão. O ensaio é realizado com a aplicação de um campo elétrico que coloca a suspensão em movimento na direção no eletrodo devido à carga das partículas dispersas. Se a velocidade for constante, será um indicativo de que a suspensão está em equilíbrio ⁶⁵.

No presente trabalho, o ensaio de potencial zeta foi aplicado em dispersões com as adições de carbono em água com adição de NaOH para o controle do pH entre 12 a 13 simulando um ambiente alcalino próximo ao pH encontrado em pastas de cimento, a fim de obter informações sobre a interatividade das partículas de grafite, óxido de grafeno e nanotubos de carbono. Utilizou-se um analisador de potencial zeta da marca Malvern, modelo Nano Zs90 disponível no C-Labmu da UEPG.

4.4.2 Dispersão

Para avaliar a dispersão das misturas foram obtidas imagens por microscopia ótica com luz polarizada em uma placa de vidro com gotas dos líquidos com as adições suspensas em água com e sem a utilização de superplastificante, podendo assim avaliar a tendência de aglomeração das partículas. Foi utilizado um microscópio ótico do modelo SZ61 da marca Olympus disponível no C-Labmu.

4.5 DOSAGEM E CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO

A dosagem das pastas de cimento Portland foi definida com uma relação água/aglomerante de 0,4 e as adições de grafite, óxido de grafeno e nanotubos de carbono foram definidas nos teores de 0% para o traço de referência, 0,01%, 0,03% e 0,05% em substituição de massa de cimento com o uso de superplastificante em 50% da massa de adição. A Tabela 5 apresenta todas as dosagens adotadas para a produção das pastas de cimento.

Tabela 5 – Dosagem das pastas de cimento Portland de referência e com adições de carbono.

AMOSTRAS	CIMENTO (g)	ADIÇÃO (g)	ÁGUA (g)	SP (g)
Referência	750	0	300	0
Grafite: 0,01% - 50% SP	749,92	0,075	299,97	0,03
Grafite: 0,03% - 50% SP	749,77	0,225	299,92	0,11
Grafite: 0,05% - 50% SP	749,62	0,375	299,87	0,18
Grafeno: 0,01% - 50% SP	749,92	0,075	299,97	0,03
Grafeno: 0,03% - 50% SP	749,77	0,225	299,92	0,11
Grafeno: 0,05% - 50% SP	749,62	0,375	299,87	0,18
NTC: 0,01% - 50% SP	749,92	0,075	299,97	0,03
NTC: 0,03% - 50% SP	749,77	0,225	299,92	0,11
NTC: 0,05% - 50% SP	749,62	0,375	299,87	0,18

Fonte: O autor.

O procedimento de moldagem das pastas de cimento foi adaptado da norma NBR 7215:2019 ⁶³, onde foram produzidos corpos de prova cilíndricos com a altura sendo o dobro do diâmetro. Para isso os corpos de prova foram moldados em tubos de dimensões de 20 mm de diâmetro por 40 mm de altura com uma moldagem em duas camadas sendo adensados com dez golpes na aplicação de cada camada.

4.5.1 Caracterizações no Estado Fresco

Para a etapa de produção dos corpos de prova foi realizado o estudo de fluidez para as pastas de cimento de referência e com as adições de carbono, tendo como objetivo avaliar a influência das adições de grafite, OG e NTC na consistência das pastas de cimento.

O ensaio foi realizado com a utilização de mesa de espalhamento, sendo adaptado pelo procedimento especificado na NBR 7215:2019 ⁶³, visto que foi realizado com pasta de cimento e não com argamassa, desta forma o tamanho do cone indicado na norma foi adaptado sendo utilizado um tronco de cone com 85 mm de base, 50 mm de topo e altura de 25 mm.

4.5.2 Caracterizações Microestruturais e Químicas

Foram aplicadas análises qualitativas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para investigar a morfologia das fases formadas e compostos químicos na pasta de cimento de referência e nas pastas com adições de carbono, sendo analisada uma superfície de fratura obtida de fragmentos de amostras rompidas em ensaio de compressão que é abordado no item 4.5.3. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o equipamento descrito no item 4.3.1.

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada para a caracterização das pastas de cimento hidratadas de referência e com as adições de carbono, para analisar as fases presentes nos materiais e investigar a influência das adições na formação de fases cristalinas provenientes da hidratação do cimento.

As amostras foram preparadas na forma de pó, sendo moídas em cadinho, peneiradas em malha de 0,75 mm e prensado em pastilhas. Essas pastilhas foram levadas a um difratômetro do modelo PANalytical EMPYREAN. Foi aplicada uma varredura contínua na faixa de 2θ entre 5 a 75° e tempo step de 1 segundo. A análise das fases detectadas no difratograma foi realizada com a utilização do software Crystallographica Search-Match da Oxford Cryosystems, onde a identificação é feita por meio de comparação com padrões do International Center for Diffraction Data (ICDD).

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada para a identificação de grupos químicos provenientes da hidratação do cimento e também por influência das adições de carbono, com amostras na forma de pó peneirado em malha de 0,75 mm. O ensaio foi realizado conforme os parâmetros descritos no item 4.3.2.

Também foi utilizada a análise de espectroscopia Raman com o intuito de identificar produtos de hidratação do cimento e quantificá-los por meio da análise dos picos dos espectros, com amostras na forma de pó peneirado em malha de 0,75 mm. O ensaio foi realizado com os parâmetros conforme descrito no item 4.3.3.

A técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^{29}Si), foi aplicada para identificar as espécies químicas Q^n dos grupos silicatos presentes no C-S-H das pastas de cimento de referência e nas pastas com as adições de grafite,

óxido de grafeno e nanotubos de carbono, a fim de observar o efeito das adições de carbono na hidratação do cimento.

Para a caracterização com RMN também foram utilizadas amostras na forma de pó peneirado em malha de 0,75 mm. Utilizou-se um espectrômetro de RMN da marca Bruker, modelo Ascend 400 MHz disponível no C-Labmu, em uma faixa de desvio químico de -50 a -150 ppm visando captar os sinais das espécies químicas Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 .

4.5.3 Caracterizações Mecânicas e Físicas

Foram realizados ensaios para a verificação da influência das adições de carbono nas resistências a compressão e tração dos corpos de prova. O ensaio de resistência à compressão foi adaptado da NBR 7215:2019 ⁶³, e a resistência a tração foi realizada por meio da técnica de resistência à tração por compressão diametral, com a adaptação da NBR 7222:2011 ⁶⁶.

Foi avaliada a influência das adições de grafite, óxido de grafeno e nanotubos de carbono na porosidade das pastas de cimento Portland hidratado, por meio do ensaio de absorção por imersão adaptado da NBR 9778:2009 ⁶⁷.

Foi necessária adaptação das amostras pois as normas citadas se referem à aplicação dos ensaios em argamassas e concretos com dimensões diferentes das utilizadas no presente trabalho, onde os corpos de prova de pasta de cimento foram confeccionados com as dimensões de 20 mm de diâmetro e 40 mm de altura.

4.5.4 Caracterização de Condutividade Elétrica

A análise de condutividade elétrica foi aplicada às pastas de cimento de referência e com as adições de grafite, OG e NTC, com uma metodologia proposta no ensaio de dois pontos realizado no trabalho de Jang et al. (2017) ¹⁰. Foi aplicada uma tensão alternada e medindo o valor da corrente que atravessa o corpo de prova, foi calculada a resistência equivalente (R) do material por meio da Lei de Ohm apresentada na Equação 5.

$$R = \frac{V}{i} \quad \text{Equação 5}$$

Onde V é a tensão aplicada e i é a corrente que percorre o material. Conhecendo a resistência equivalente e as dimensões do corpo de prova, pode-se calcular a resistividade elétrica (σ) por meio da Equação 6.

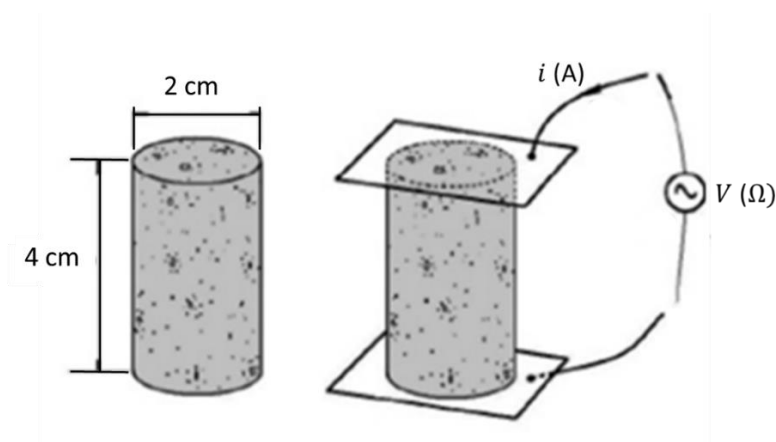
$$\sigma = \frac{R \cdot A}{L} \quad \text{Equação 6}$$

Onde L é o comprimento do corpo de prova e A a área da superfície transversal à direção da tensão aplicada do corpo de prova. A resistividade elétrica leva em conta a resistência equivalente ao volume específico do material. Por fim pode-se chegar à condutividade elétrica calculando o inverso da resistividade elétrica por meio da Equação 7.

$$c = \frac{1}{\sigma} \quad \text{Equação 7}$$

A Figura 26 apresenta um modelo esquemático para a montagem do sistema proposto de aplicação de diferença de potencial e medição da condutividade para a amostra de pasta de cimento hidratado.

Figura 26 – Modelo esquemático do aparato para o ensaio de condutividade elétrica.



Fonte: Adaptado de (11).

A amostra foi preparada realizando uma pintura nas duas faces planas do corpo de prova com uma mistura de base de esmalte com partículas de grafite de baixa resistividade visando maximizar o contato elétrico entre o corpo de prova e os fios rígidos de cobre que são conectados às superfícies planas das amostras. Desta forma aplicou-se tensões de 0V a 50V onde a corrente é medida em A conforme a variação de tensão aplicada.

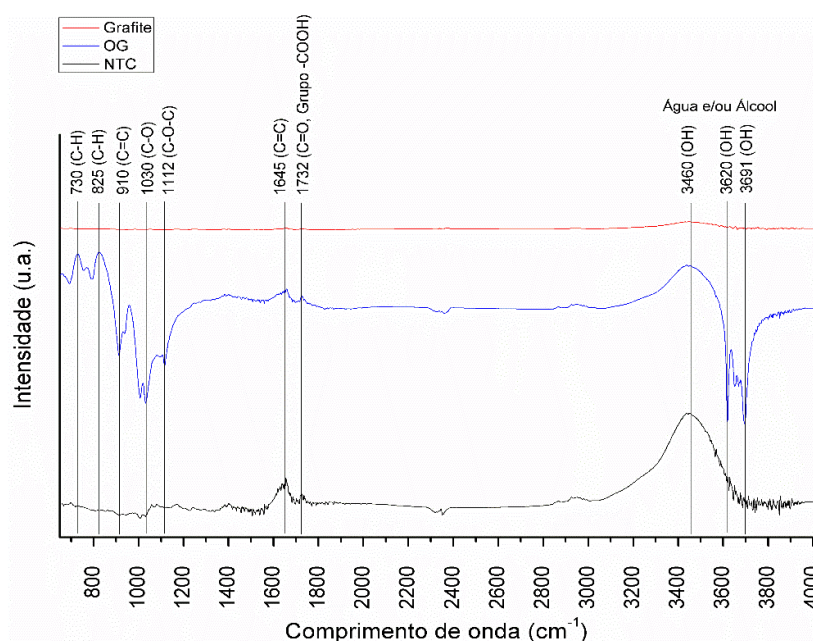
5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ADIÇÕES E SUSPENSÕES

5.1.1 Caracterização das Adições de Carbono

Por meio dos espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) obtidos para as adições de grafite, óxido de grafeno (OG) e nanotubos de carbono (NTC), apresentados na Figura 27 é possível observar a presença de grupos funcionais na microestrutura destes materiais.

Figura 27 – Espectro de FTIR das Adições de Grafite, OG e NTC.



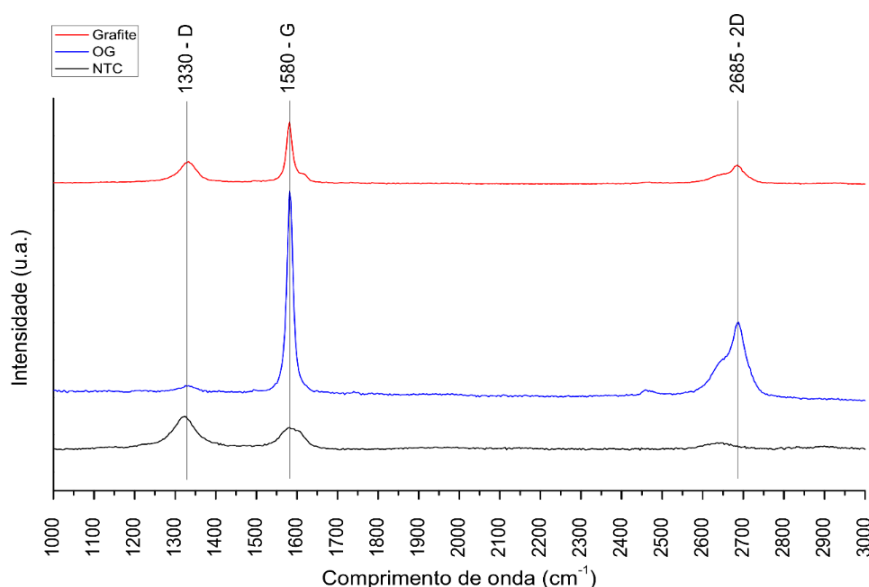
Fonte: O autor.

As bandas em 730 cm^{-1} e 825 cm^{-1} correspondem a ligações do tipo C-H presentes em anéis aromáticos. Uma banda em 1030 cm^{-1} caracteriza ligações C-O associadas a álcoois e fenóis. A banda presente em 1112 cm^{-1} indica estiramentos em ligações C-O-C de grupos epóxi. Em 910 cm^{-1} e 1645 cm^{-1} as bandas são identificadas como grupos aromáticos devido a presença de C=C na microestrutura hexagonal. As bandas na região de 1732 cm^{-1} correspondem ao estiramento de C=O em grupos -COOH (grupos carboxílicos). A presença de uma banda larga e de alta

intensidade em 3460 cm^{-1} e as bandas presentes em 3620 cm^{-1} e 3691 cm^{-1} são associadas a estiramentos de -OH (hidroxilas), gerados pela presença de água e álcool^{73,74}.

Por meio do espectro Raman é possível avaliar os tipos de ligação com hibridização sp^2 e sp^3 do carbono, obtendo informações relacionadas ao grau de desordem na rede cristalina das adições utilizadas. A Figura 28 apresenta o espectro Raman para as adições de grafite, óxido de grafeno (OG) e nanotubos de carbono (NTC).

Figura 28 – Espectro Raman das adições de grafite, OG e NTC



Fonte: O autor.

É possível observar três bandas principais, sendo a primeira em 1330 cm^{-1} denominada como banda “D” referente a vibrações do tipo sp^3 que são relativas às ligações com impurezas como os grupos oxigenados, a segunda em 1580 cm^{-1} denominada como banda “G” referente a vibrações do tipo sp^2 que são referentes às ligações entre carbonos na rede hexagonal e a terceira banda em 2685 cm^{-1} denominada “2D” correspondendo a espalhamentos de segunda ordem da banda D⁷⁵.

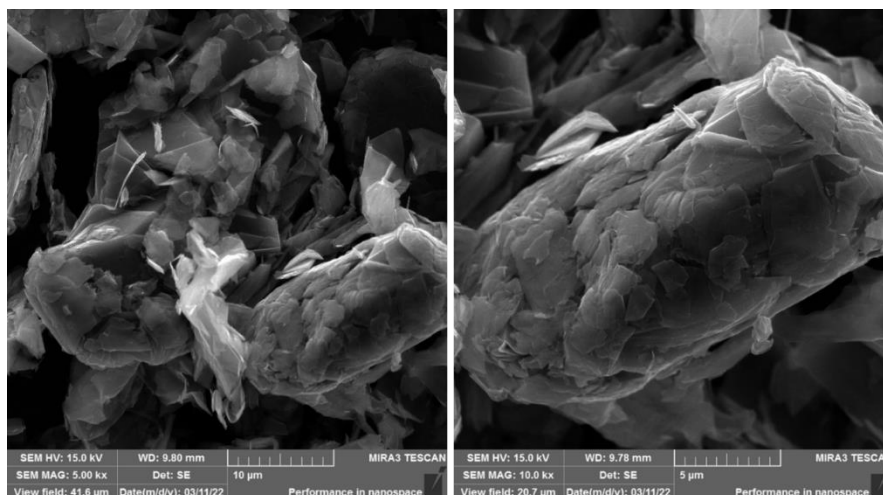
A razão da intensidade entre as bandas D e G (ID/IG) é uma métrica para avaliar a relação de defeitos microestruturais no material, sendo o valor obtido uma estimativa do nível de desordem na rede. Quando ID/IG é maior que 1 indica uma alta

aparição na hibridização sp^2 devido a quantidade de defeitos, enquanto que a ID/IG é menor do que 1, indica um material com menos defeitos microestruturais ⁷⁵.

Foram identificadas as relações ID/IG de 0,88 para o grafite, de 0,31 para o OG e de 1,19 para o NTC. Observa-se uma maior cristalinidade para o grafite e para o OG, no entanto com a presença considerável de impurezas indicadas na banda 2D, sendo a do OG mais larga e mais intensa, convergindo com o resultado observado na análise de FTIR (Figura 27). Já o espectro Raman do NTC apresentou uma baixa cristalinidade da microestrutura, porém sem a presença considerável da banda 2D.

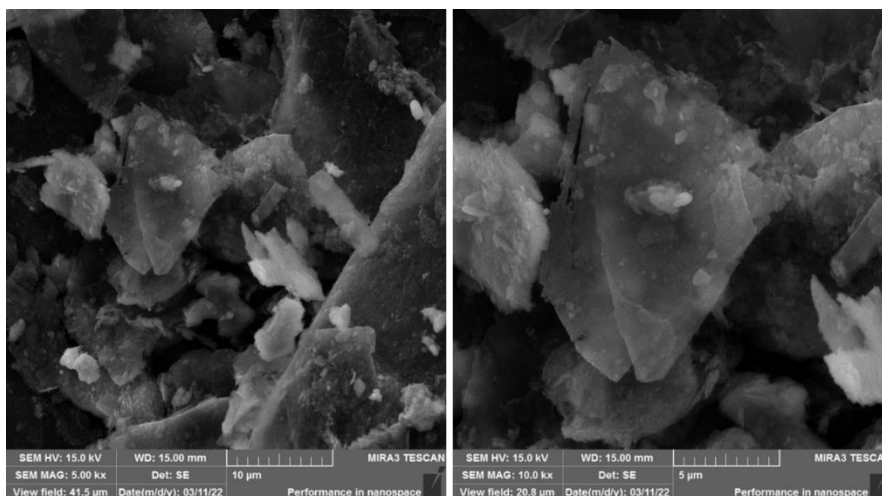
Por meio de microscopia eletrônica de varredura foi possível observar a morfologia das partículas de grafite, óxido de grafeno e nanotubos de carbono e o aspecto da formação dos aglomerados de cada tipo de material. As imagens das partículas de grafite (Figura 29), óxido de grafeno (Figura 30) e nanotubos de carbono (Figura 31) são apresentadas a seguir.

Figura 29 – Microscopia eletrônica de varredura de partículas de grafite.



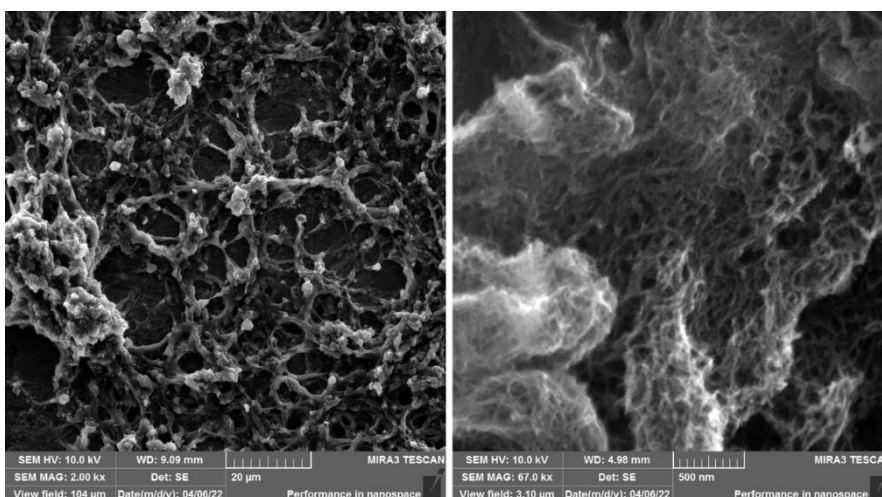
Fonte: O autor.

Figura 30 – Microscopia eletrônica de varredura de partículas de OG.



Fonte: O autor.

Figura 31 – Microscopia eletrônica de varredura de partículas de NTC.



Fonte: O autor.

Por meio da Figura 29 pôde-se observar as partículas de grafite sendo formadas por conglomerados de folhas de grafeno empilhadas de maneira desordenada e com áreas relativamente pequenas, sendo indicadas devido ao aspecto escamoso da superfície das partículas.

Nas partículas de óxido de grafeno (OG), na Figura 30, foram observadas folhas de grafeno com áreas relativamente maiores em comparação às folhas das partículas de grafite, e também um empilhamento mais ordenado das folhas devido à uma superfície de base mais lisa, sendo este um indicativo de maior cristalinidade observado na relação ID/IG no espectro Raman, nessas superfícies há a formação de

algumas fases aderidas com tonalidade mais clara que podem surgir devido a impurezas presentes.

Já nas microscopias dos nanotubos de carbono (NTC) na Figura 31, pôde-se identificar os aglomerados como sendo uma formação de emaranhados com aspecto fibroso, o que justifica ainda mais a dificuldade na obtenção de uma boa dispersão deste material, pois além de possuir uma elevada energia de superfície, há também uma resistência física na separação das partículas devido à formação de nós nesta aglomeração de nanotubos.

5.1.2 Caracterização das Suspensões

O potencial zeta das adições e de cimento foram avaliados em solução com pH na faixa de 12 e 13, simulando o pH típico de uma pasta de cimento Portland. Os resultados são representados na Tabela 6. Verifica-se um potencial negativo na superfície das adições devido à presença de grupos funcionais observados na análise de FTIR. Os resultados também demonstram uma boa afinidade entre as partículas de cimento e as adições, por apresentarem cargas opostas. O grafite sendo o material com menos afinidade com o cimento por apresentar uma carga superficial baixa, o OG com uma carga mais elevada e o NTC apresentando a maior carga superficial das três adições ⁶⁹⁻⁷².

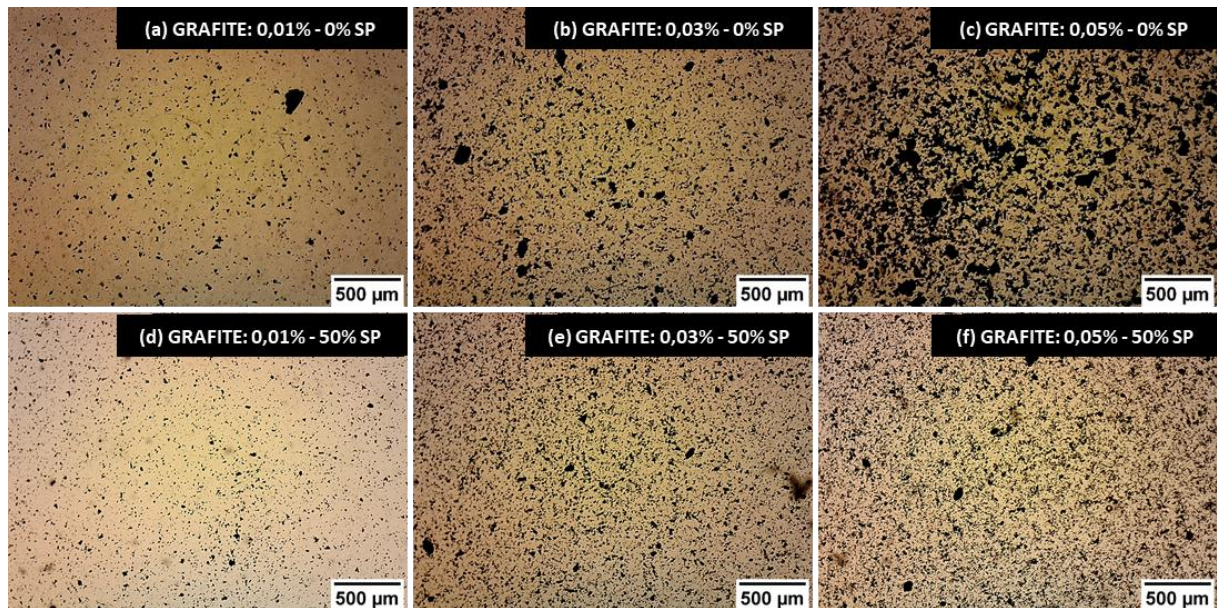
Tabela 6 – Potencial Zeta das Partículas de cimento Portland e adições de Grafite, OG e NTC.

Potencial Zeta (pH entre 12 e 13)	
Cimento	+ 1,55 mV
Grafite	- 0,64 mV
OG	- 2,10 mV
NTC	- 13,40 mV

Fonte: O autor.

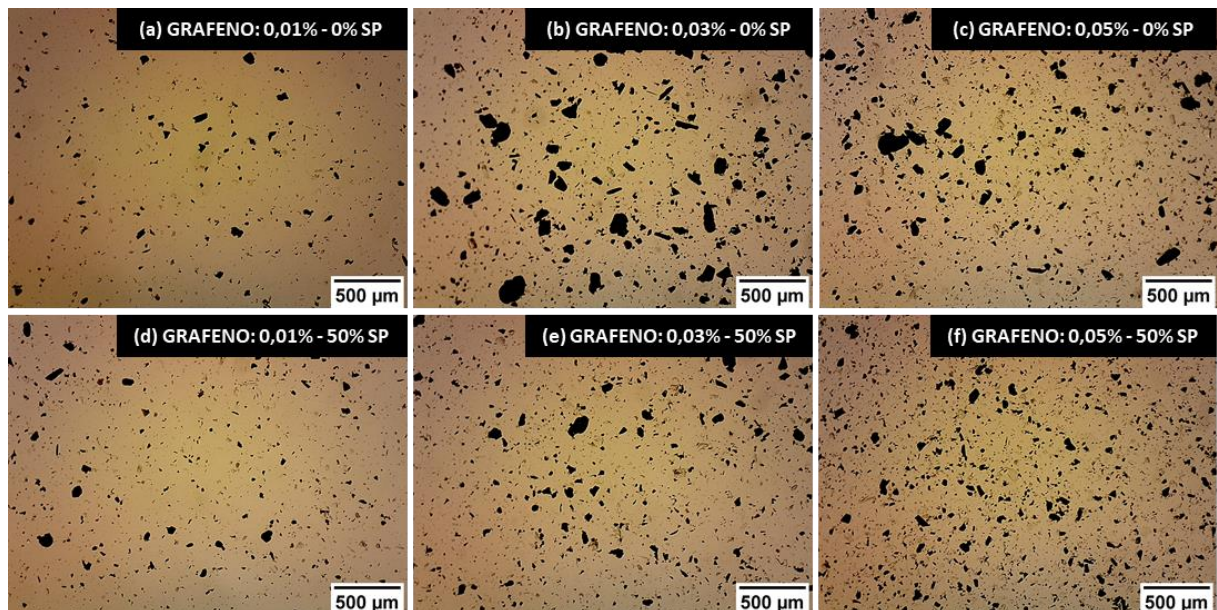
Por meio das micrografias referentes às misturas da água de amassamento com o grafite (Figura 32), óxido de grafeno (Figura 33) e NTC (Figura 34) é possível avaliar qualitativamente a eficiência da técnica de agitação aplicada e da utilização de superplastificante na suspensão das partículas das adições em água.

Figura 32 – Microscopia ótica das dispersões de grafite na água de amassamento.



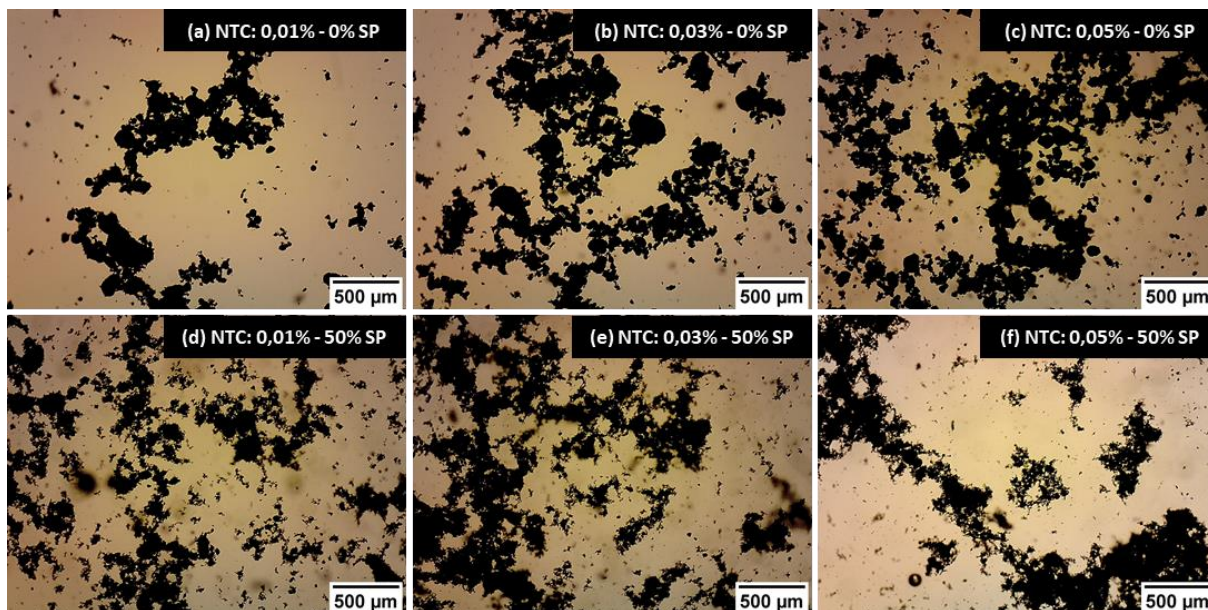
Fonte: O autor.

Figura 33 – Microscopia ótica das dispersões de óxido de grafeno na água de amassamento.



Fonte: O autor.

Figura 34 – Microscopia ótica das dispersões de NTC na água de amassamento.



Fonte: O autor.

Na Figura 32 pôde-se observar as misturas de grafite onde nas figuras (a), (b) e (c) não contém superplastificante enquanto que nas figuras (d), (e) e (f) há superplastificante na mistura. Pôde-se observar uma boa eficiência na dispersão das partículas com o uso de superplastificante em comparação às misturas sem superplastificante, o que fica mais evidenciado em teores mais elevados como apresentado na Figura 32 (f) em relação à Figura 32 (c).

Para as misturas com óxido de grafeno na Figura 33, também se observou melhora da dispersão das partículas com o uso de superplastificante, observando grupos de partículas de tamanhos menores principalmente na Figura 33 (e) e na Figura 33 (f) em comparação à Figura 33 (b) e Figura 33 (c), respectivamente.

Já as misturas com nanotubos de carbono na Figura 34 são as que apresentam maior dificuldade de desaglomeração com a técnica de mistura mecânica aplicada, onde foi observado grandes aglomerados em todos os casos.

No caso dos grafenos e nanotubos de carbono, por se tratar de materiais de dimensões nanométricas, a energia superficial é mais elevada do que a do grafite, o que demanda maior intensidade na agitação para ocorrer a quebra dos aglomerados, justificando os resultados observados⁶⁹. O superplastificante a base de policarboxilato é eficiente por fornecer uma estabilização eletroestérica ao se adsorver na superfície das partículas, auxiliando em uma suspensão mais estável para que as adições não voltem a se aglomerar^{51,70,71}.

Com isso, entende-se que para obter uma dispersão eficiente é necessário aplicar uma intensidade de agitação que garanta a quebra dos aglomerados e utilizar um dispersante, a base de policarboxilato no caso do presente trabalho, para estabilizar a suspensão das partículas em água ^{57,69-71}.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO

Com o início da produção das pastas de cimento, pode-se avaliar o impacto das adições na consistência das pastas no estado fresco por meio do ensaio de fluidez. O ensaio foi realizado em todas as dosagens, sendo a pasta de referência com relação a/c de 0,4 e a partir desta foram preparadas as pastas com as adições de grafite, OG e NTC de 0,01; 0,03 e 0,05% em substituição de peso de cimento, durante a produção das pastas nas três idades de cura analisadas (7, 28 e 90 dias).

A Tabela 7 apresenta os valores de fluidez obtidos para as pastas de referência, com adição de grafite, OG e NTC. A produção das amostras de 7, 28 e 90 dias de cura foram realizadas com lotes específicos para cada idade, desta forma a fluidez foi medida em todos os lotes de pasta de cimento.

Tabela 7 – Fluidez das pastas de cimento Portland.

Idades	Lote 1: 7 Dias	Lote 2: 28 Dias	Lote 3: 90 Dias
Dosagem	Fluidez (mm)		
Referência	219	198	201
Grafite 0,01%	217	199	192
Grafite 0,03%	212	204	204
Grafite 0,05%	214	202	206
OG 0,01%	210	201	199
OG 0,03%	219	214	205
OG 0,05%	210	209	210
NTC 0,01%	206	204	195
NTC 0,03%	208	201	199
NTC 0,05%	209	199	200

Fonte: O autor.

Pode-se observar que a fluidez das pastas contendo as adições não apresentaram grandes variações em relação a pasta de referência, sendo previamente definido 20 mm acima ou abaixo como uma variação aceitável em

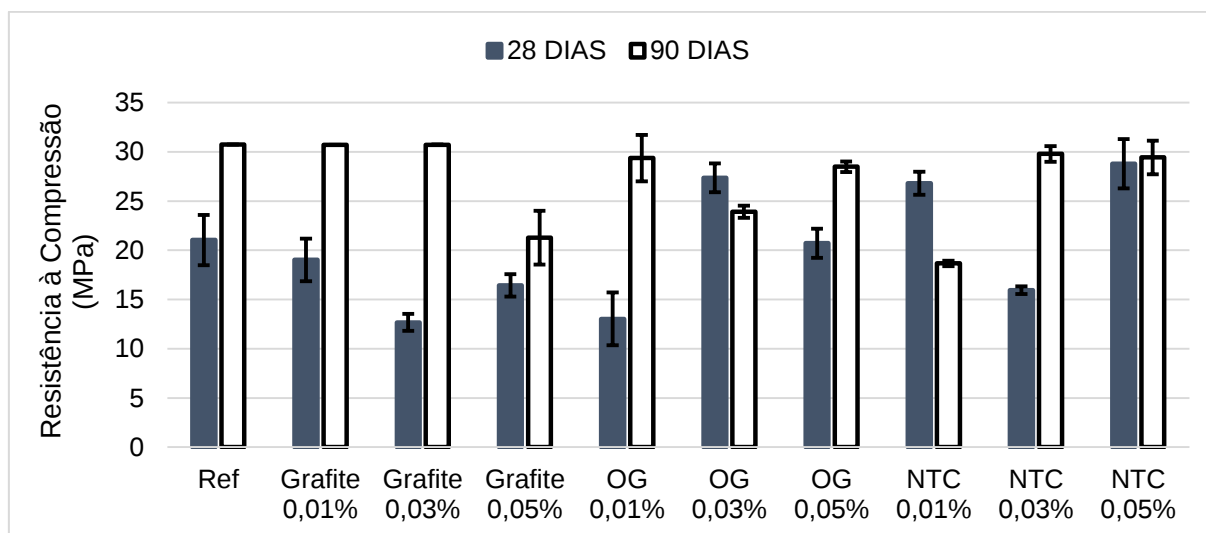
relação a fluidez da pasta de referência. Foi observado uma variação de -13mm e +0mm para as pastas de 7 dias, -0mm e +16mm para as pastas de 28 dias e -9mm e +9mm para as pastas de 90 dias, observando que no caso do presente trabalho as adições não apresentaram impacto relevante na consistência das pastas de cimento no estado fresco.

5.2.1 Caracterizações Físicas e Mecânicas

Na Figura 35 são apresentadas as variações da resistência à compressão para 28 e 90 dias de cura nas pastas de cimento de referência e com as adições de grafite, OG e NTC.

Para as amostras com 28 dias de cura, foi possível observar uma tendência na redução de resistência a compressão com a utilização da adição de grafite em comparação à pasta de referência. Este resultado pode ser explicado devido a facilidade em que as partículas de grafite têm em se deformar quando solicitadas mecanicamente podendo gerar pontos de concentração de tensão nas pastas de cimento ⁴⁷.

Figura 35 – Resistência a compressão das pastas de cimento de referência e com adições de grafite, OG e NTC para 28 e 90 dias de cura.



Fonte: O autor.

Comparando a resistência à compressão com 28 dias de cura da pasta de referência e das pastas com adição de OG, identificou-se a redução na resistência à

compressão com 0,01%, aumento na resistência com 0,03% e com 0,05% a resistência variou dentro do desvio padrão.

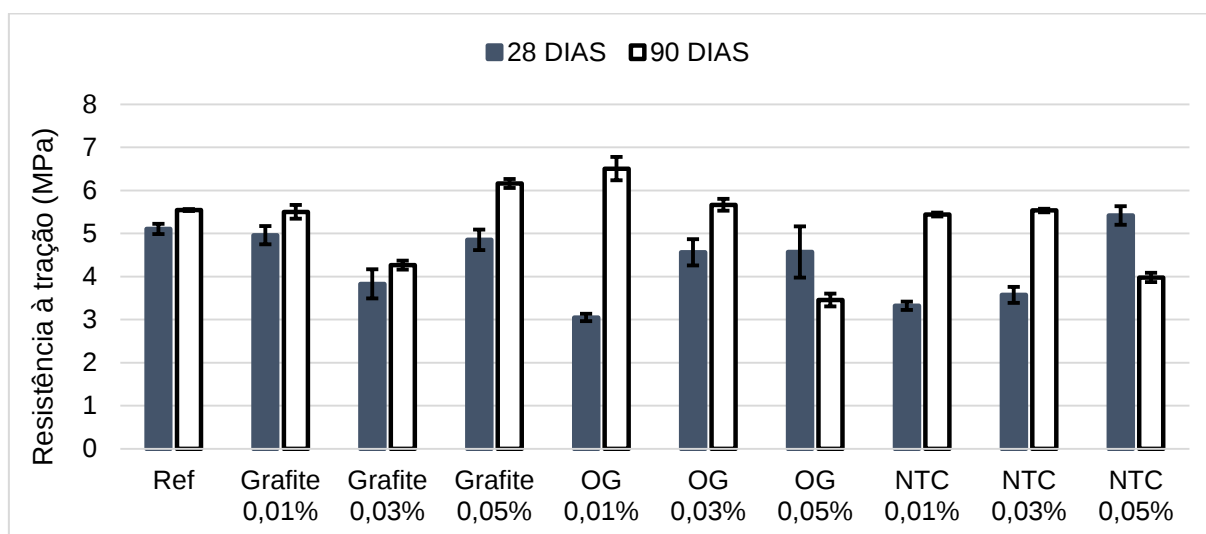
Já na comparação de resistência à compressão com 28 dias da pasta de referência com as pastas com NTC, observou-se ganhos de resistência para as amostras com 0,01% e 0,05%, sendo identificada redução da resistência apenas na amostra com 0,03%.

Para as resistências à compressão das pastas com 90 dias de hidratação, foi observado que os valores apresentaram menores variações em relação à pasta de cimento de referência, com exceção das amostras com 0,05% de grafite, 0,03% de OG e 0,01% de NTC que apresentaram redução nos valores de resistência à compressão.

Ao analisar cada amostra individualmente comparando-as em relação ao avanço da hidratação de 28 para 90 dias, é possível observar uma evidente tendência no aumento da resistência na maioria dos casos para as amostras com 90 dias, sendo exceções as amostras com 0,03% de OG e 0,01% de NTC onde as amostras com 90 dias apresentara resistências menores do que as amostras com 28 dias, e no caso da amostra com 0,05% de NTC, onde as resistências para 28 e 90 dias foram próximas.

As resistências médias de tração, obtidas por meio de compressão diametral para as pastas de referência e com adições de grafite, OG e NTC com 28 e 90 dias de cura são apresentadas na Figura 36.

Figura 36 – Resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento de referência e com adições de grafite, OG e NTC para 28 e 90 dias de cura.



Fonte: O autor.

Com os resultados de resistência à tração com 28 dias de cura, ao comparar a pasta de referência com as pastas com adição de grafite, foi possível observar uma manutenção nos valores da resistência para as amostras com 0,01% e 0,05%, enquanto que houve uma redução da resistência na amostra com 0,03%.

Comparando a resistência à tração das pastas com 28 dias de cura da amostra de referência e das amostras com adição de OG, identificou-se a redução na resistência a tração com 0,01%, uma pequena redução, considerando o desvio padrão, para a pasta com 0,03% e a pasta com 0,05% não apresentou variação considerável de resistência à tração em relação a pasta de referência.

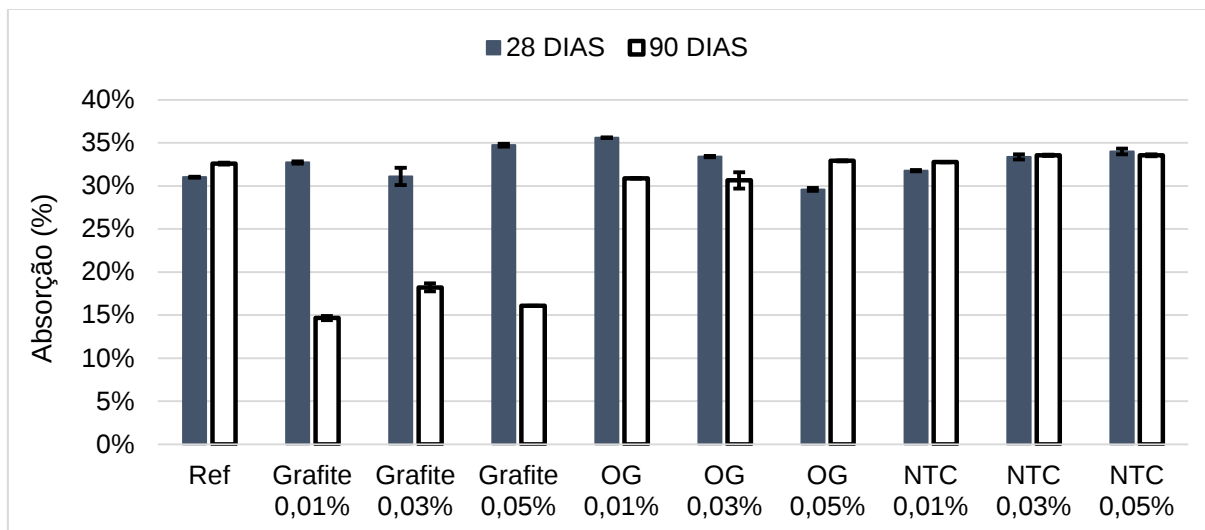
Já na comparação de resistência à tração com 28 dias da pasta de referência com as pastas com NTC, observou-se perdas de resistência para as amostras com 0,01% e 0,03%, sendo identificado uma tendência no ganho da resistência apenas na amostra com 0,05%.

Ao analisar as resistências à tração das pastas com 90 dias de cura, foi possível observar que os valores apresentam menores variações em relação à pasta de cimento de referência na maioria dos casos, sendo exceções para as amostras com 0,03% de grafite, 0,05% de OG e 0,05% de NTC que apresentaram resistências à tração menores que a amostra de referência de mesma idade, e as amostras com 0,05% de grafite e com 0,01% de OG que apresentaram ganhos mais evidentes.

Ao comparar individualmente as pastas em relação ao avanço da hidratação de 28 para 90 dias, também é possível observar uma tendência no aumento da resistência à tração na maioria dos casos para as amostras com 90 dias, sendo exceções as amostras com 0,05% de OG e 0,05% de NTC onde as amostras com 90 dias apresentara resistências menores do que as amostras com 28 dias.

As absorções medidas para os corpos de prova em estudo são apresentadas na Figura 37, sendo para as amostras de referência e com as adições de grafite, OG e NTC com 28 e 90 dias de cura.

Figura 37 – Absorção por imersão das pastas de cimento de referência e com adições de grafite, OG e NTC para 28 e 90 dias de cura.



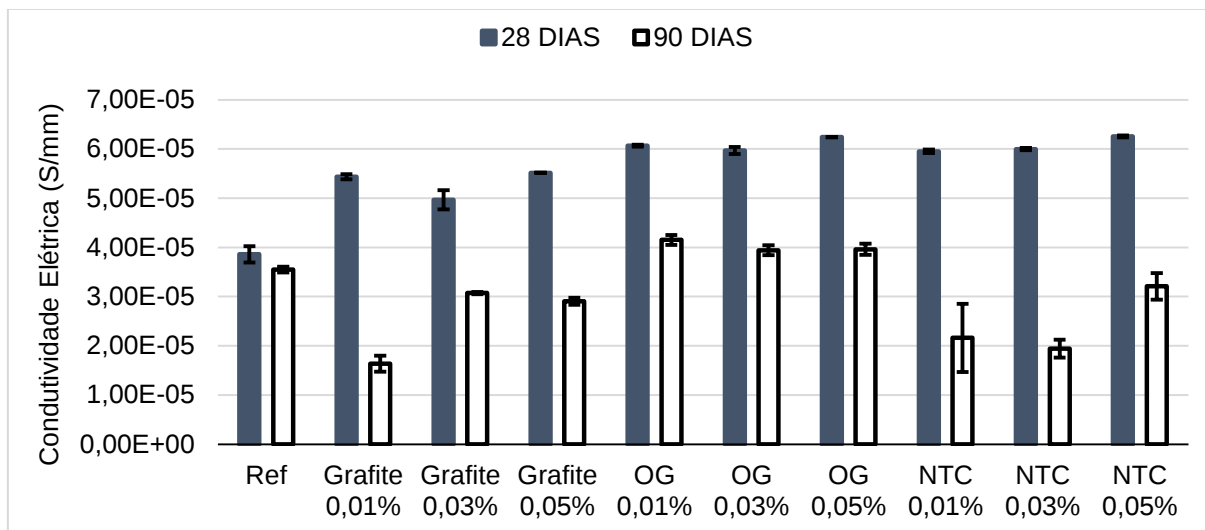
Fonte: O autor.

As pastas de referência apresentaram absorções médias equivalentes para as duas idades, sendo de 31,0% e de 32,6% para 28 e 90 dias, respectivamente. Para as amostras com adição de grafite com 0,01%, 0,03% e 0,05% foram obtidas as absorções de 32,7%, 31,1% e 34,7% para 28 dias e de 14,6%, 18,2% e 16,0% para 90 dias. As pastas com adição de OG com teores em 0,01%, 0,03% e 0,05% apresentaram absorções de 35,5%, 33,4% e 29,6% em 28 dias e de 30,8%, 30,6% e 32,9% para 90 dias. Já as pastas com adição de NTC, com teores de 0,01%, 0,03% e 0,05%, obteve-se os valores de 31,7%, 33,3% e 34,0% para 28 dias e de 32,7%, 33,5% e 33,5% para 90 dias de cura.

5.2.2 Caracterização de Condutividade Elétrica

Com o ensaio de condutividade elétrica de 2 pontos, foi possível obter as condutividades por meio das equações citadas no item 4.5.4. As condutividades elétricas obtidas são apresentadas na Figura 38.

Figura 38 – Condutividade elétrica das pastas de cimento de referência e com adições de grafite, OG e NTC para 28 e 90 dias de cura.



Fonte: O autor.

Para as amostras com 28 dias de cura foi possível observar um aumento na condutividade elétrica quando comparados os valores das pastas com as adições em relação à pasta de referência. Já para as amostras com 90 dias, foram observados ganhos de condutividade elétrica em relação à pasta de referência apenas nas amostras com adição de OG, sendo observado a redução da condutividade nas pastas com grafite e NTC.

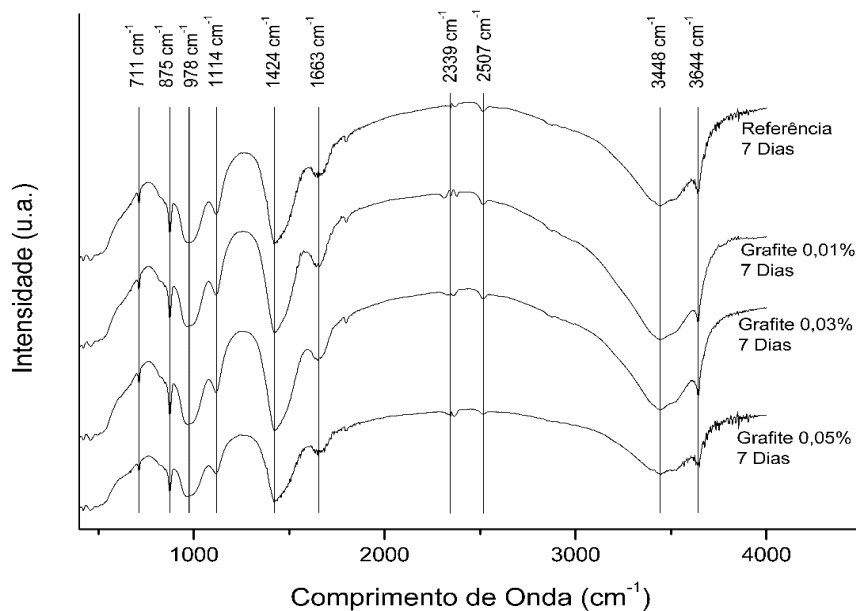
Nota-se que com 28 dias de hidratação as amostras com as adições apresentaram aumento na condutividade em relação a amostra de referência nesta idade, indicando que houve a formação de uma rede de percolação, que significa que as partículas das adições fazem contato elétrico entre elas realizando a condução de carga ao longo do corpo de prova.

Já para as amostras com 90 dias de cura, não foi observada a mesma eficiência na rede de percolação, pois na maioria dos casos houve uma redução da condutividade elétrica das pastas de cimento com as adições em relação a amostra de referência para a mesma idade. Esta perda de condutividade pode ser associada à evolução da hidratação das pastas de cimento, onde as adições em estudo apresentaram influência sobre a densificação e a morfologia do C-S-H, como observado nas análises de ressonância magnética nuclear (RMN).

5.2.3 Caracterizações Microestruturais e Químicas

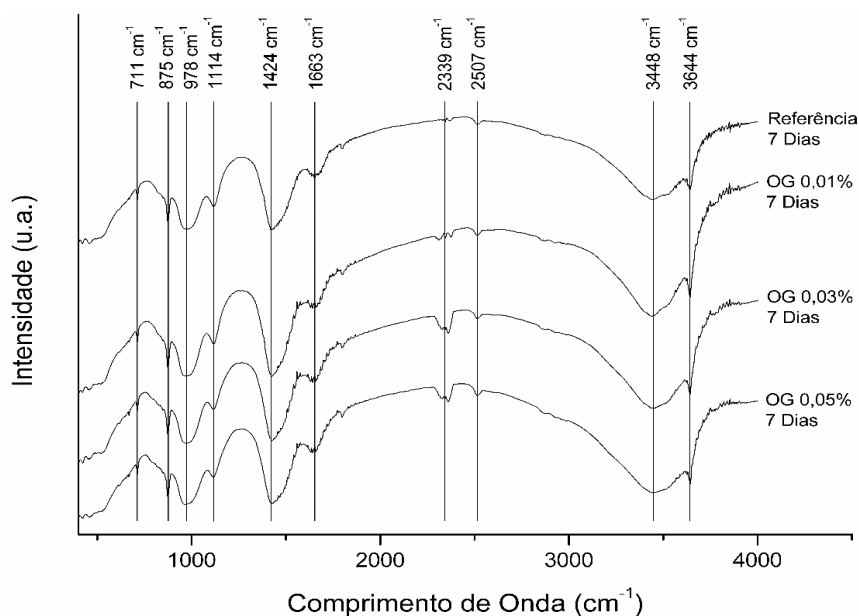
As caracterizações microestruturais das pastas de cimento com 7 dias de cura foram realizadas por meio de espectro infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectros Raman. As análises de FTIR das pastas de cimento com 7 dias são apresentadas com os espectros na Figura 39 para as pastas com adição de grafite, na Figura 40 para as pastas com adição de OG e na Figura 41 para as pastas com adição de NTC, apresentando também a pasta de referência em todos os casos.

Figura 39 – Espectros de FTIR das pastas de referência e com adições de Grafite com 7 dias de cura.



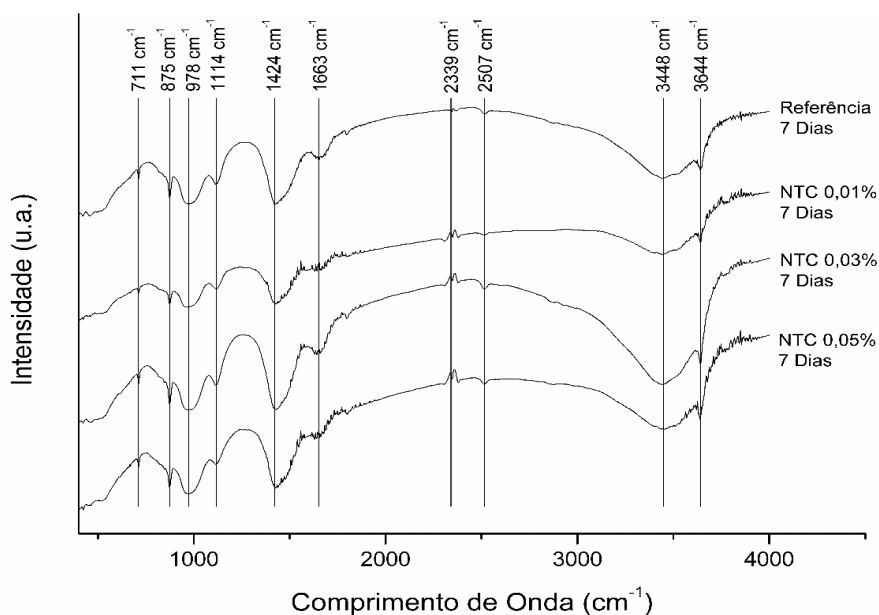
Fonte: O autor.

Figura 40 – Espectros de FTIR das pastas de referência e com adições de OG com 7 dias de cura.



Fonte: O autor.

Figura 41 – Espectros de FTIR das pastas de referência e com adições de NTC com 7 dias de cura.



Fonte: O autor.

Com os resultados obtidos é possível observar a presença de carbonatos nas bandas de 711 cm⁻¹ e 1424 cm⁻¹, as bandas 875 cm⁻¹, 978 cm⁻¹ e 3448 cm⁻¹ indicam a presença de silicatos relacionados ao C₃S, em 1114 cm⁻¹ identifica-se vibrações do tipo S-O proveniente de etringita, em 1663 cm⁻¹ foi observado vibrações do tipo O-H

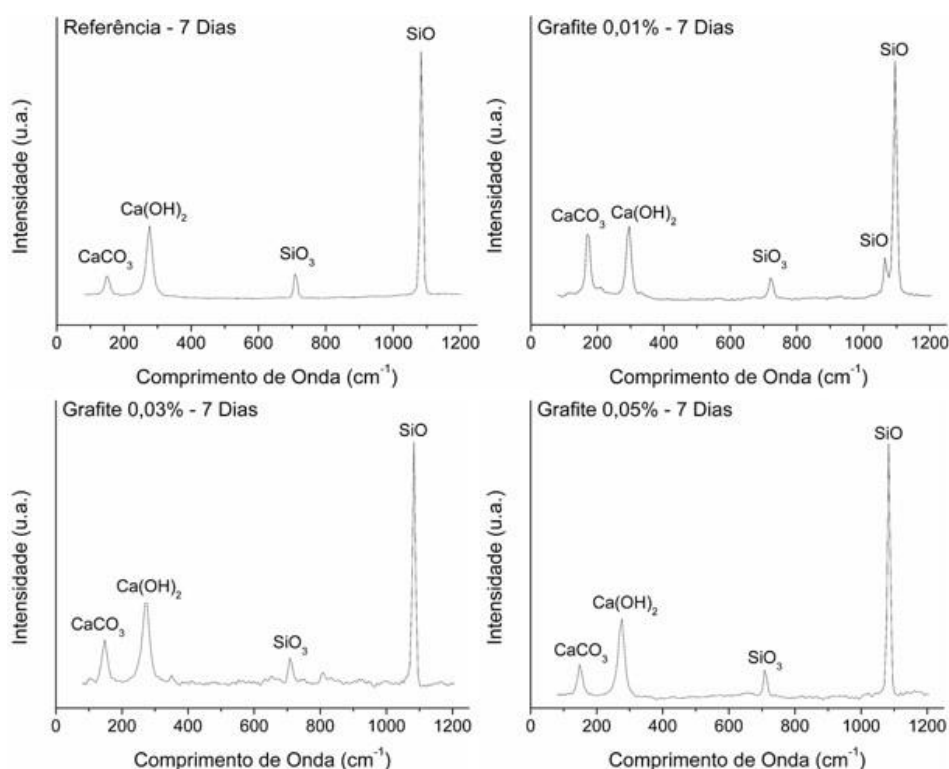
também relacionadas a etringita e em 3640 cm^{-1} é identificado vibração do tipo O-H, porém relacionado tanto a etringita quanto a portlandita ^{73,74}.

Foi possível observar um comportamento muito próximo dos resultados observados da amostra de referência em relação as amostras com as adições, tendo o adendo variações nas bandas de 2339 cm^{-1} e 2507 cm^{-1} que são relacionadas às vibrações entre ligações de carboxilas provenientes das adições ⁷³.

Por meio da espectrometria Raman foi possível identificar bandas relativas as estruturas de silicatos, hidróxido de cálcio (Portlandita) e Carbonato de Cálcio nas pastas de cimento Portland, para a amostra de referência e para as amostras com as adições em estudo.

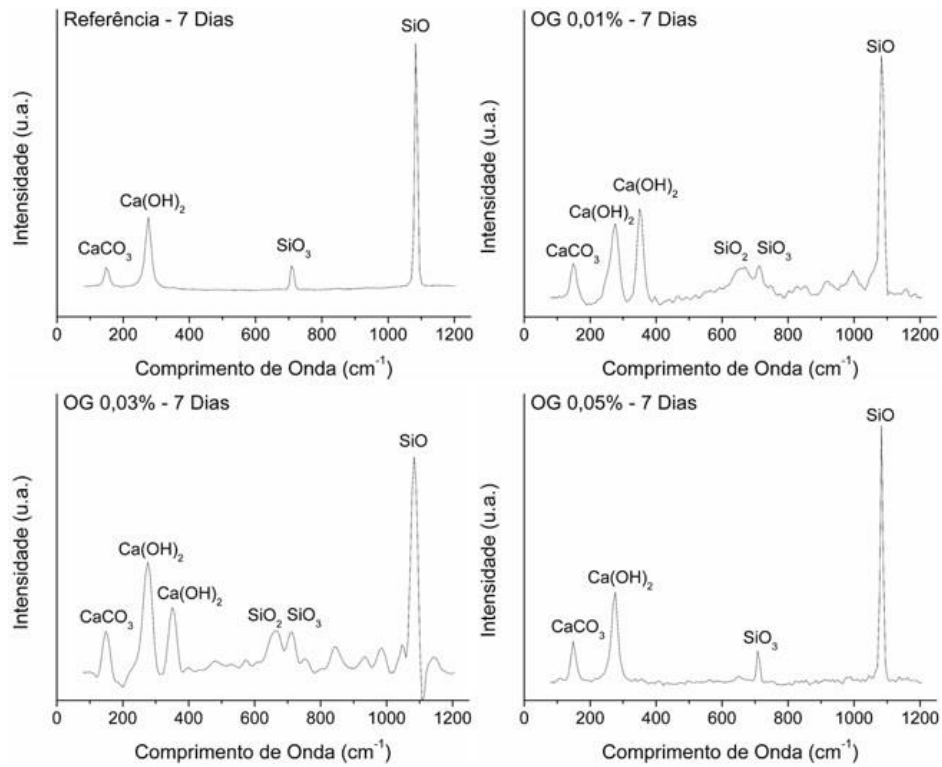
Os espectros Raman das pastas de cimento Portland são apresentadas na Figura 42 sendo a pasta de referência e as pastas com adição de grafite, a Figura 43 apresentando a pasta de referência e as pastas com adição de OG e a Figura 44 apresentando a pasta de referência e as pastas com adição de NTC.

Figura 42 – Espectro Raman das pastas de referência e com adições de grafite com 7 dias de cura.



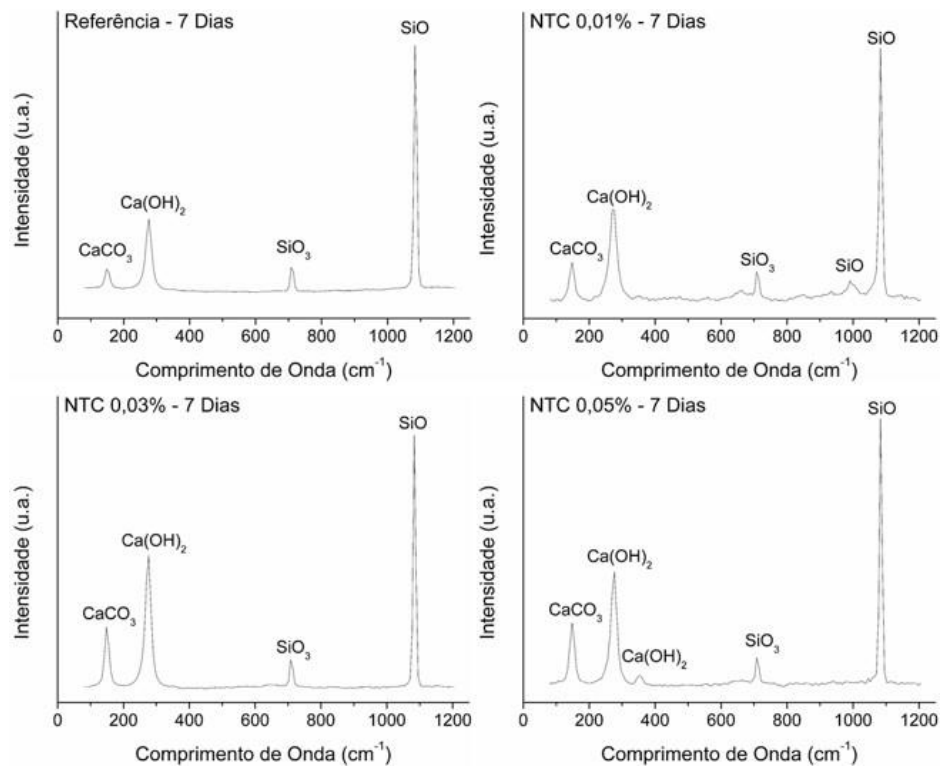
Fonte: O autor.

Figura 43 – Espectro Raman das pastas de referência e com adições de OG com 7 dias de cura.



Fonte: O autor.

Figura 44 – Espectro Raman das pastas de referência e com adições de NTC com 7 dias de cura.



Fonte: O autor.

Com os espectros obtidos, pôde-se identificar na banda de 150 cm^{-1} , a presença de carbonato cálcio (CaCO_3). A presença de Portlandita (Ca(OH)_2) foi identificada predominantemente na banda 275 cm^{-1} e em alguns casos também presente na banda 352 cm^{-1} . As estruturas de silicatos foram identificadas de diferentes formas, onde na banda 660 cm^{-1} representa o SiO_2 , a banda em 710 cm^{-1} representa o SiO_3 e as bandas 1068 cm^{-1} e 1085 cm^{-1} representam a estrutura de SiO ^{76,77}.

Com a identificação dos picos dos espectros Raman, foi possível realizar uma análise de proporção entre as fases identificadas por meio da aplicação de uma função gaussiana em cada espectro e com isso obter as áreas dos picos em cada banda. Desta forma obtém-se a área total, sendo que a soma de todos os picos e as áreas individuais de cada pico representa a proporção de cada fase. A Tabela 8 apresenta os percentuais obtidos para o CaCO_3 , Ca(OH)_2 e para os silicatos.

Tabela 8 – Percentuais de CaCO_3 , Ca(OH)_2 e silicatos calculados por meio da relação entre as áreas dos picos observados em espectros Raman para as pastas de cimento com 7 dias de cura.

Pasta de Cimento (7 Dias)	CaCO_3 (%)	Ca(OH)_2 (%)	Silicatos (%)
Referência	8,34	32,09	59,57
Grafite 0,01	18,16	21,31	60,53
Grafite 0,03	14,06	37,18	48,76
Grafite 0,05	10,72	33,55	55,73
OG 0,01	7,01	19,79	73,20
OG 0,03	5,64	36,73	57,63
OG 0,05	12,44	36,56	51,00
NTC 0,01	8,18	31,97	59,85
NTC 0,03	14,89	43,21	41,90
NTC 0,05	16,73	38,14	45,13

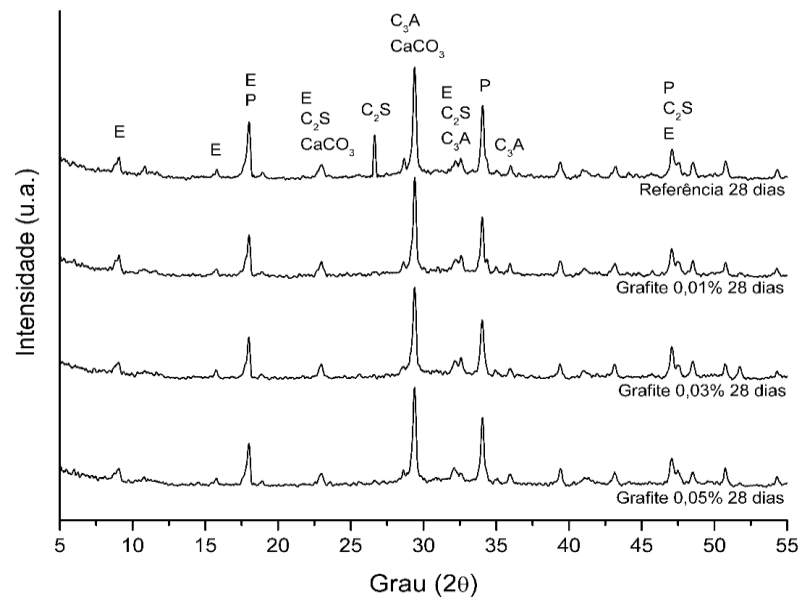
Fonte: O autor.

Pode-se notar para as amostras com 7 dias de cura que houve uma tendência na diminuição no percentual de silicatos formados para as amostras com 0,03% e 0,05% de adição, com o NTC apresentando uma redução. Observou-se um aumento discreto de silicatos para a amostra com 0,01% de grafite, uma estabilidade do valor para a pasta com 0,01% de NTC e um aumento para a pasta com adição de 0,01% de OG.

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para as pastas de cimento com 28 e 90 dias de cura, com o intuito de detectar os produtos da hidratação do

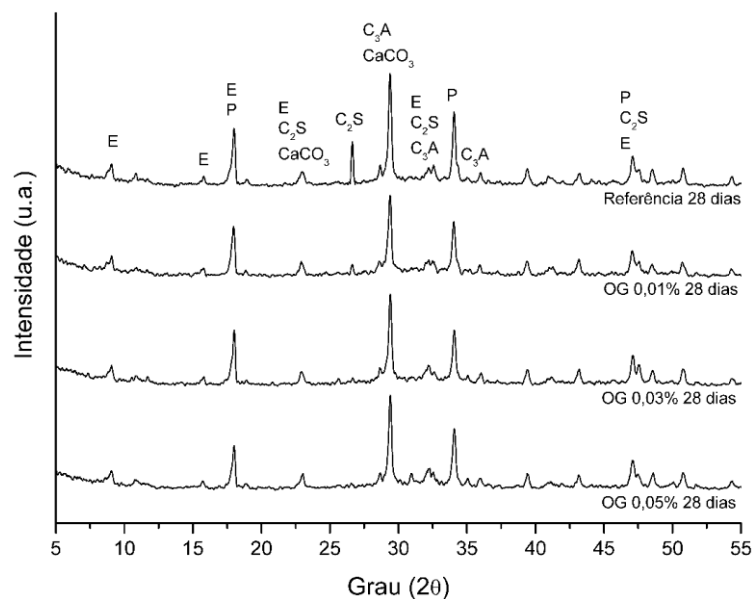
cimento e possíveis impactos das adições nesses produtos. Os espectros das difrações de raios X realizados para as amostras com 28 dias de cura são apresentados na Figura 45 para as pastas de referência e com adições de grafite, na Figura 46 para as pastas com adições de OG e na Figura 47 para as pastas com adições de NTC.

Figura 45 – Espectros de DRX das amostras de pasta de cimento de referência e com adições de grafite com 28 dias de cura.



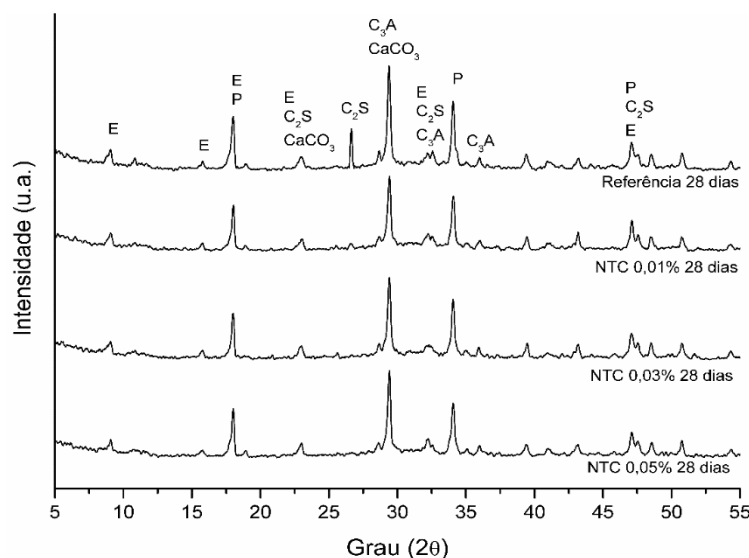
Fonte: O autor.

Figura 46 – Espectros de DRX das amostras de pasta de cimento de referência e com adições de OG com 28 dias de cura.



Fonte: O autor.

Figura 47 – Espectros de DRX das amostras de pasta de cimento de referência e com adições de NTC com 28 dias de cura.



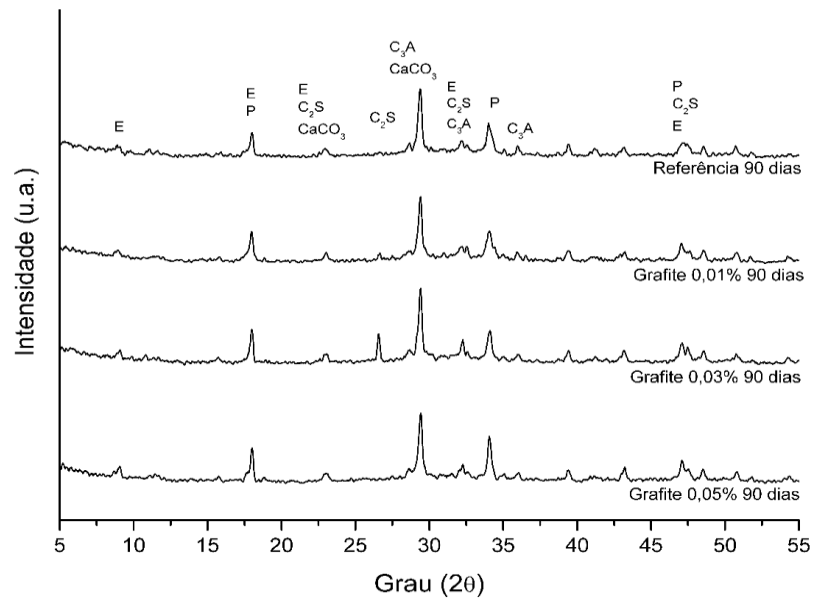
Fonte: O autor.

Com a análise de difração de raios X para as pastas de cimento com 28 dias de cura é possível observar picos relativos à etringita (E), portlandita (P), carbonato de cálcio (CaCO_3) e compostos ainda não hidratados como a alita (C_3S) e a belita (C_2S). Em todos os espectros de pastas contendo as adições é possível observar a redução considerável do pico relativo a belita em 2θ de $26,5^\circ$, sendo um indicativo de eficiência das adições de carbono no estímulo de hidratação da belita.

A análise de DRX também foi aplicada para as pastas de cimento com 90 dias de cura, com os espectros podendo ser observados na Figura 48 para as pastas com adições de grafite, na Figura 49 para as pastas com adições de OG e na Figura 50 para as pastas com adições de NTC.

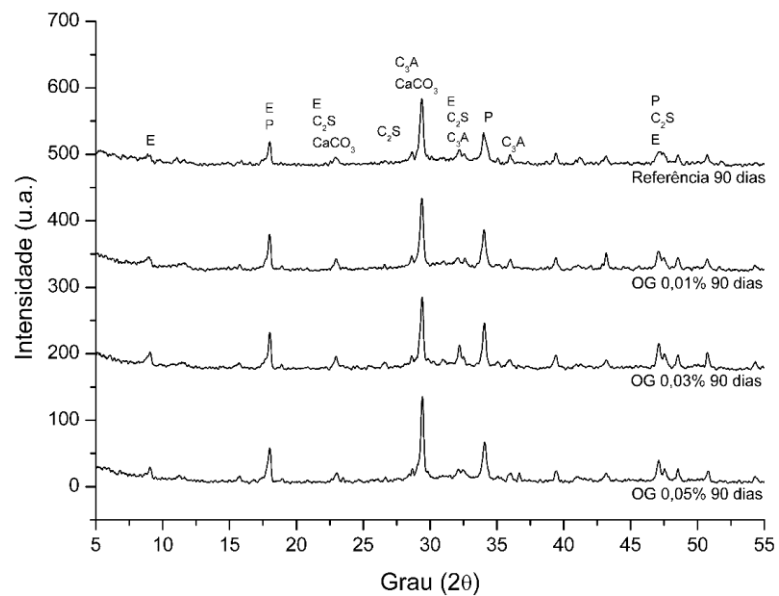
Após 90 dias de cura foi possível observar a redução dos picos relativos a etringita e também ausência do pico de belita em $26,5^\circ$ na pasta de referência e com o mesmo comportamento nas pastas com as adições, sendo exceção apenas nas amostras com 0,03% de grafite e em 0,05% de NTC.

Figura 48 – Espectros de DRX das amostras de pasta de cimento de referência e com adições de Grafite com 90 dias de cura.



Fonte: O autor.

Figura 49 – Espectros de DRX das amostras de pasta de cimento de referência e com adições de OG com 90 dias de cura.



Fonte: O autor.

Figura 52 – Espectros de FTIR das pastas de referência e com adições de OG com 28 dias de cura.

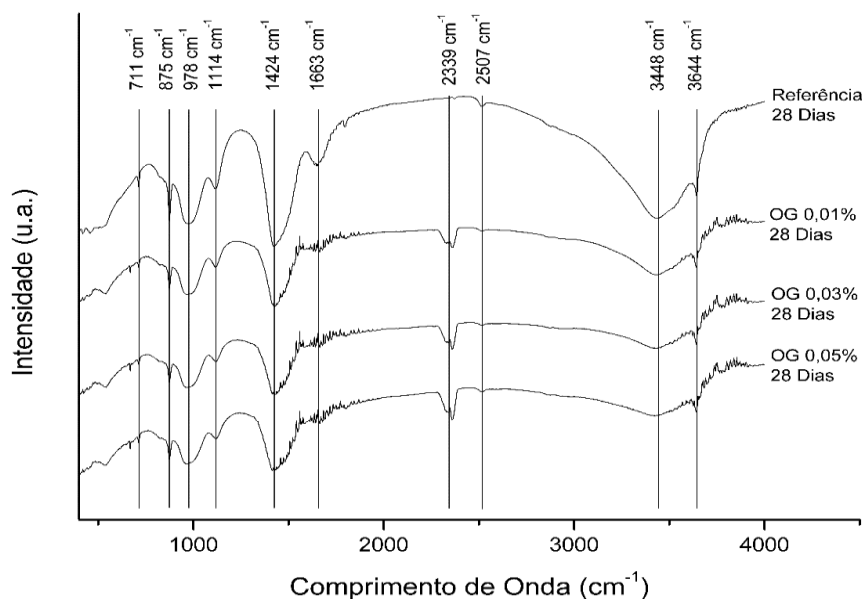
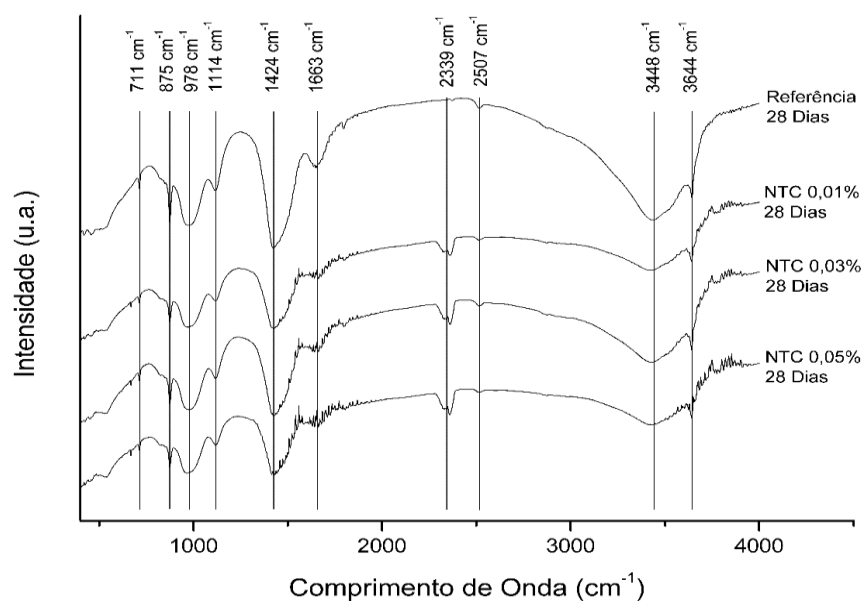


Figura 53 – Espectros de FTIR das pastas de referência e com adições de NTC com 28 dias de cura.



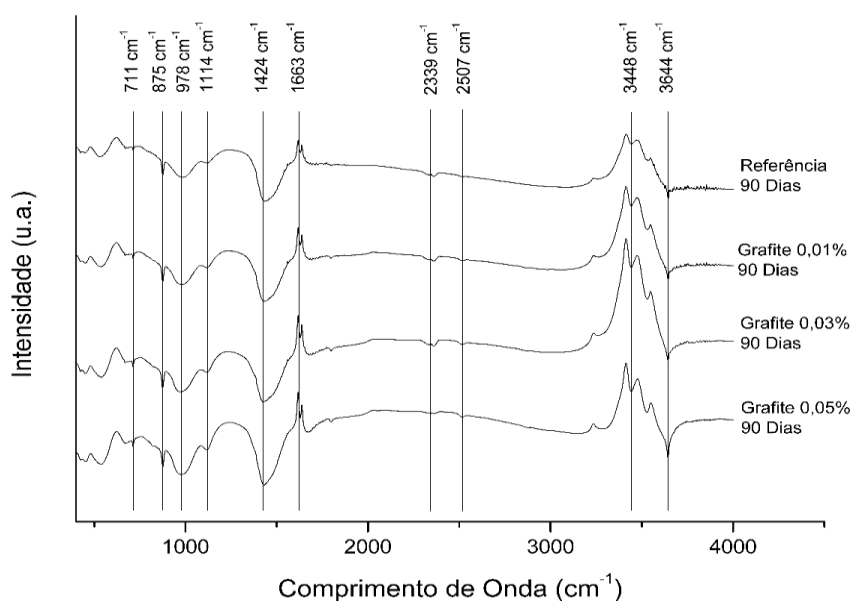
Fonte: O autor.

Com a técnica de FTIR para as pastas com 28 dias de cura foi identificado um comportamento muito semelhante em relação às pastas com 7 dias de cura, observando carbonatos nas bandas de 711 cm^{-1} e 1424 cm^{-1} , silicatos nas bandas 875 cm^{-1} , 978 cm^{-1} e 3448 cm^{-1} , S-O relacionado à etringita na banda 1114 cm^{-1} , O-H relacionado a etringita em 1663 cm^{-1} e O-H relacionado a etringita e portlandita em 3640 cm^{-1} . Porém neste caso, com o avanço da hidratação até os 28 dias, os espectros tendem a se apresentar mais lineares para as amostras contendo as

adições, devido a diminuição da intensidade da banda em 3448 cm^{-1} em relação às demais bandas ^{73,74}.

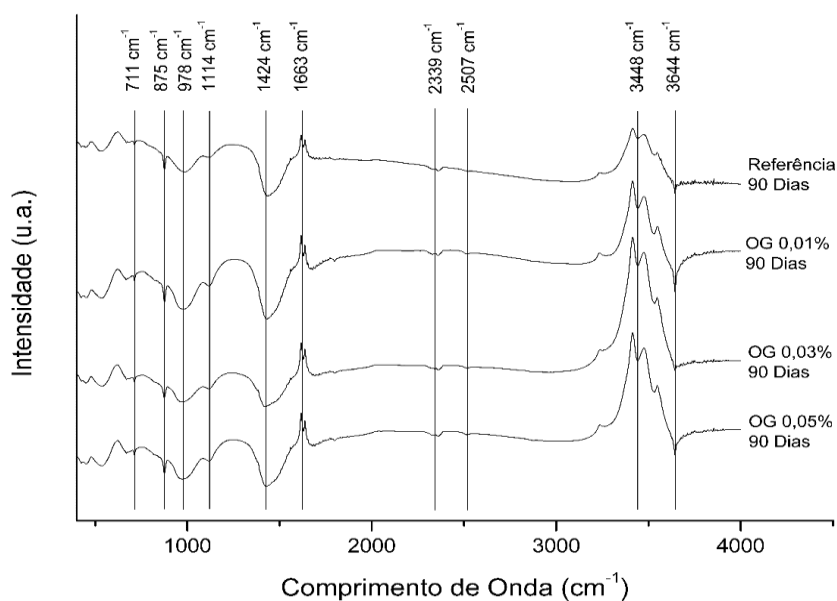
Os espectros FTIR para as pastas de 90 dias são apresentados na Figura 54 para as pastas com adições de grafite, na Figura 55 para as pastas com adições de OG e na Figura 56 para as pastas com adições de NTC.

Figura 54 – Espectros de FTIR das pastas de referência e com adições de grafite com 90 dias de cura.



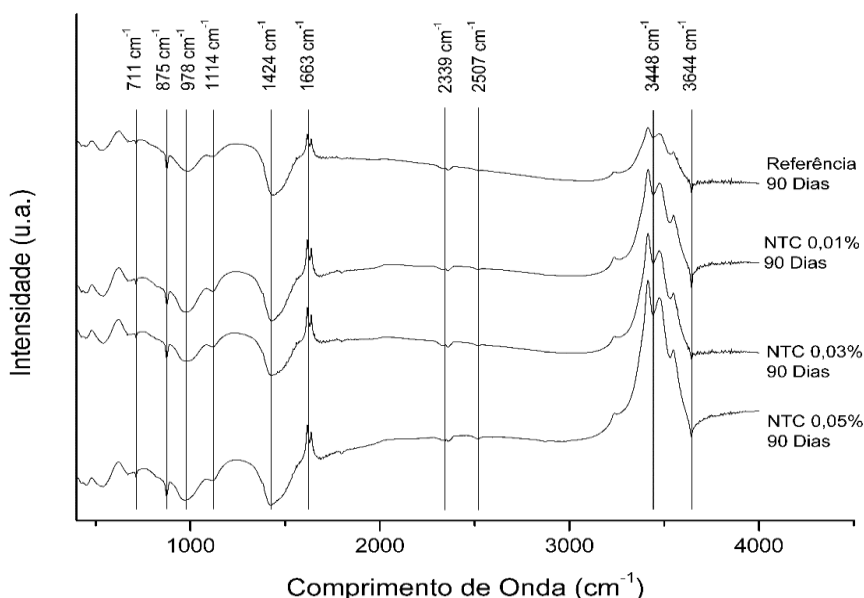
Fonte: O autor.

Figura 55 – Espectros de FTIR das pastas de referência e com adições de OG com 90 dias de cura.



Fonte: O autor.

Figura 56 – Espectros de FTIR das pastas de referência e com adições de NTC com 90 dias de cura.

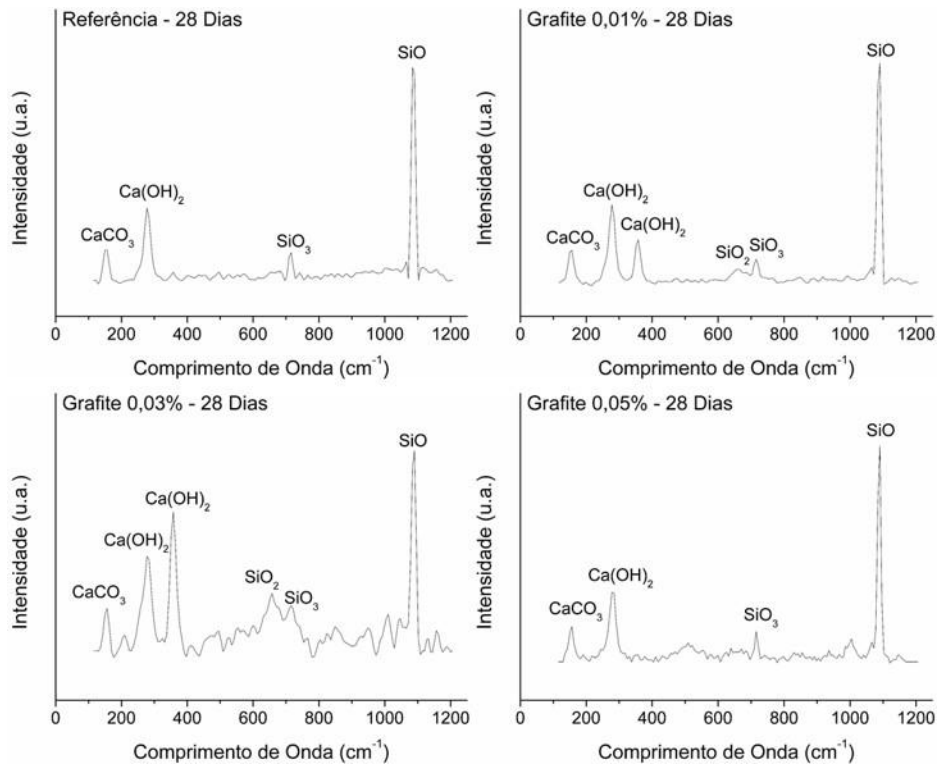


Fonte: O autor.

Com 90 dias de cura foi possível observar um comportamento diferente dos espectros de FTIR, onde algumas bandas apresentam intensidade de sinal oposto às bandas até então observadas para as amostras de 7 e 28 dias de cura, contudo não foi observado o surgimento de novas fases por meio desta análise pois foram observados os mesmos comprimentos de onda em todas as idades. Essa mudança no comportamento do espectro pode ser indicativo de modificações morfológicas dos produtos de hidratação do cimento com o avanço da idade, como por exemplo a conversão de etringita em monossulfoaluminato em 1663 cm⁻¹ e modificações no aspecto e comprimento médio de cadeias de C-S-H em 3448 cm⁻¹ ^{73,74}.

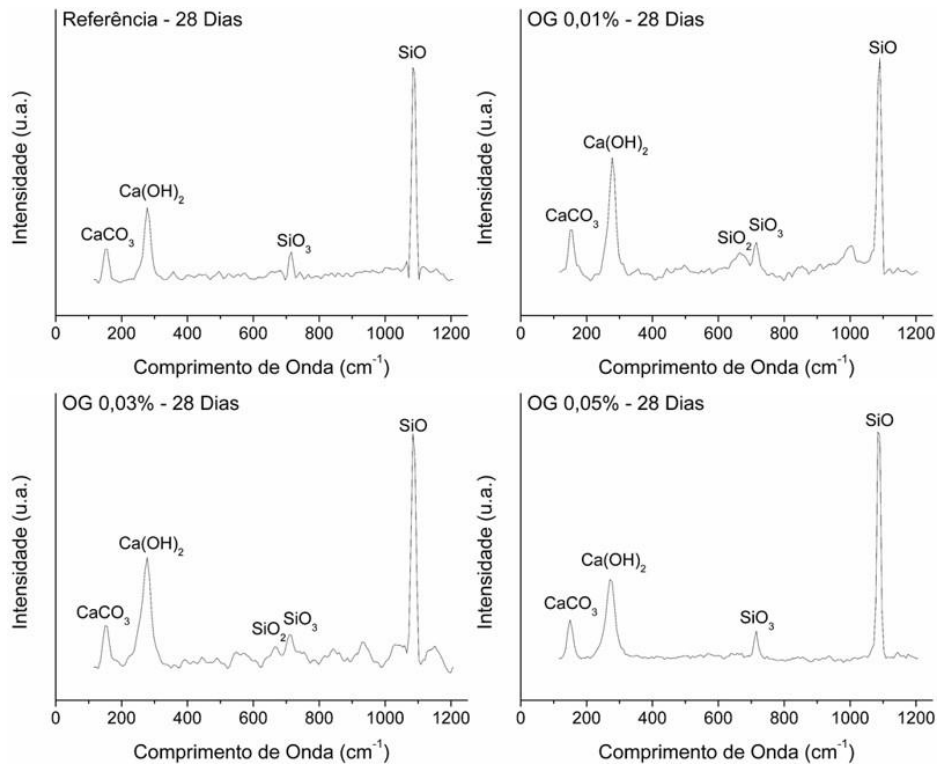
Por meio de espectros raman foi possível analisar mais pontualmente a presença de silicatos em relação à portlandita e carbonatos de cálcio da pasta de cimento hidratada. Os espectros raman são apresentados na Figura 57 para as pastas com adições de grafite, na Figura 58 para as pastas com adições de OG e na Figura 59 para as pastas com adições de NTC.

Figura 57 – Espectro Raman das pastas de referência e com adições de grafite com 28 dias de cura.



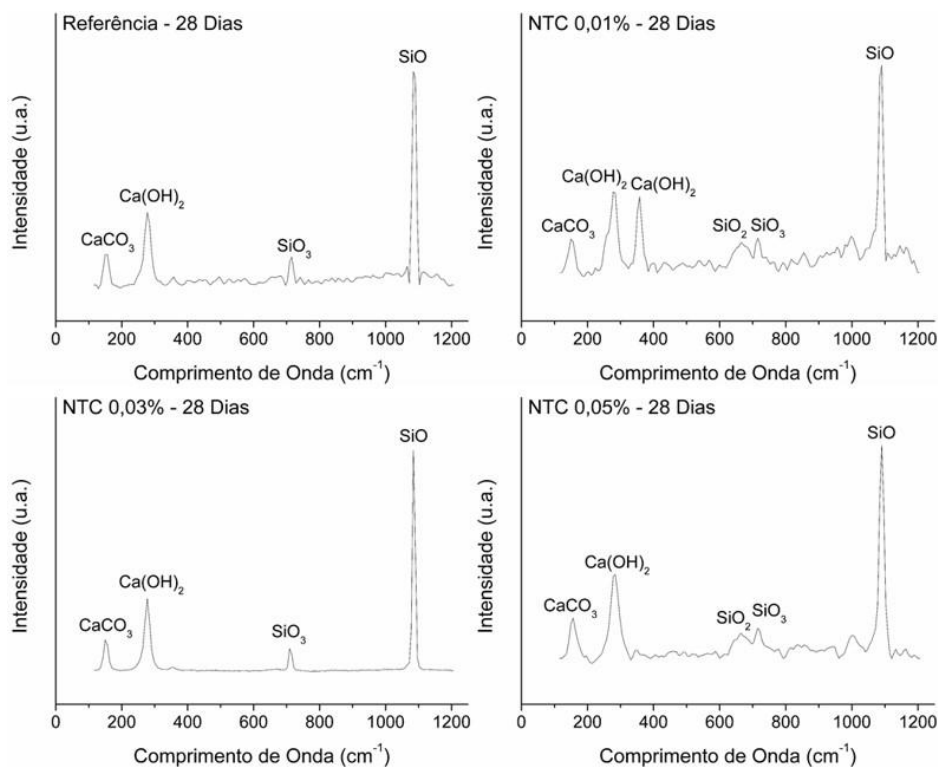
Fonte: O autor.

Figura 58 – Espectro Raman das pastas de referência e com adições de OG com 28 dias de cura.



Fonte: O autor.

Figura 59 – Espectro Raman das pastas de referência e com adições de NTC com 28 dias de cura.



Fonte: O autor.

Foram identificadas vibrações em 150 cm^{-1} referente ao carbonato de cálcio (CaCO_3), bandas em 275 cm^{-1} e 352 cm^{-1} são relacionadas a portlandita, bandas em 660 cm^{-1} referente a SiO_2 , em 710 cm^{-1} indicando SiO_3 e a banda em 1085 cm^{-1} indica SiO ⁷⁵⁻⁷⁷. Para o espectro raman de cada amostra, os picos foram separados em grupos de carbonato de cálcio CaCO_3 , portlandita (Ca(OH)_2) e silicatos considerando os três tipos identificados (SiO , SiO_2 e SiO_3) e foi aplicado uma função gaussiana nos picos dos espectros obtendo assim uma aproximação das áreas dos picos de cada grupo. A Tabela 9 apresenta a relação do percentual calculado de cada grupo analisado.

Observou-se que com o acréscimo de adição houve uma tendência de redução no percentual de silicatos formados com a hidratação do cimento em 28 dias e uma tendência de aumento no percentual de portlandita, com exceção da amostra com 0,05% de NTC.

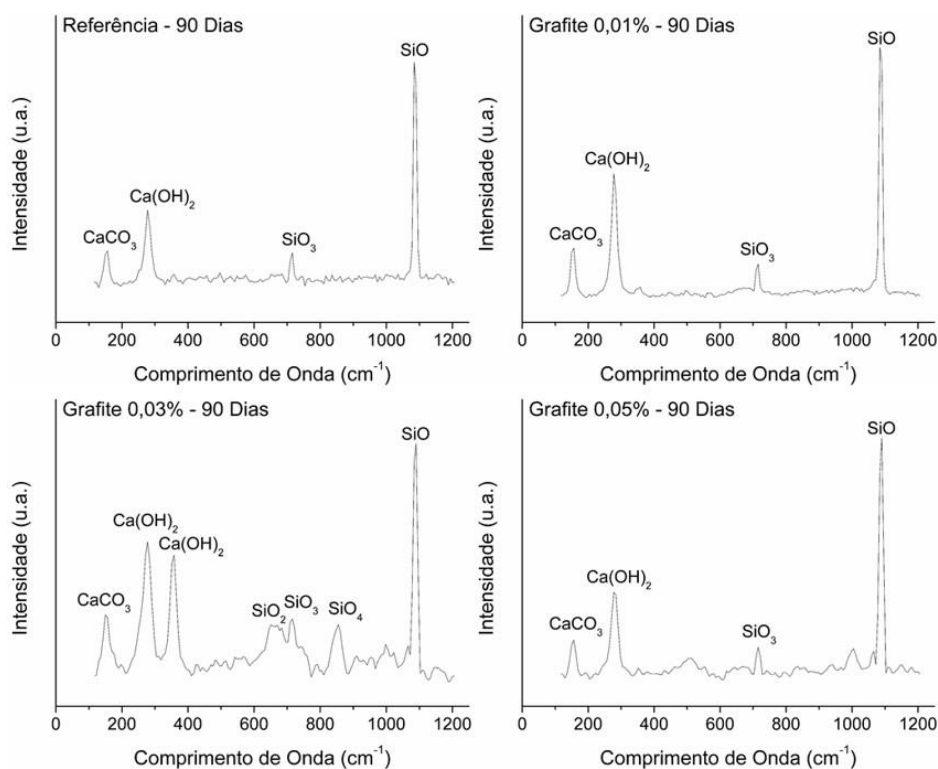
As amostras com idade de 90 dias de cura também foram analisadas por raman e os espectros obtidos podem ser observados na Figura 60 para as pastas com adições de grafite, na Figura 61 para as pastas com adições de OG e na Figura 62 para as pastas com adições de NTC.

Tabela 9 – Percentuais de CaCO_3 , Ca(OH)_2 e silicatos calculados por meio da relação entre as áreas dos picos observados em espectros raman para as pastas de cimento com 28 dias de cura.

Pasta de Cimento (28 Dias)	CaCO_3 (%)	Ca(OH)_2 (%)	Silicatos (%)
Referência	9,68	29,84	60,48
Grafite 0,01	7,97	35,22	56,81
Grafite 0,03	7,16	40,28	52,56
Grafite 0,05	9,64	32,33	58,03
OG 0,01	9,43	34,18	56,39
OG 0,03	7,44	37,45	55,11
OG 0,05	10,61	37,77	51,62
NTC 0,01	4,73	37,88	57,39
NTC 0,03	11,30	32,56	56,14
NTC 0,05	8,83	28,36	62,81

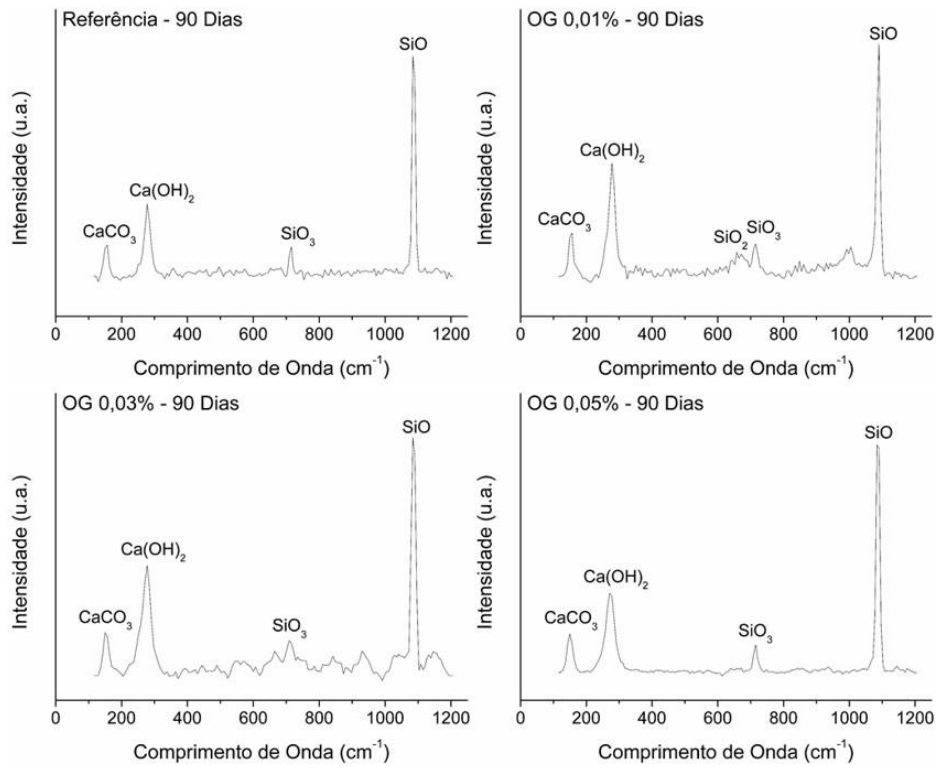
Fonte: O autor.

Figura 60 – Espectro Raman das pastas de referência e com adições de grafite com 90 dias de cura.



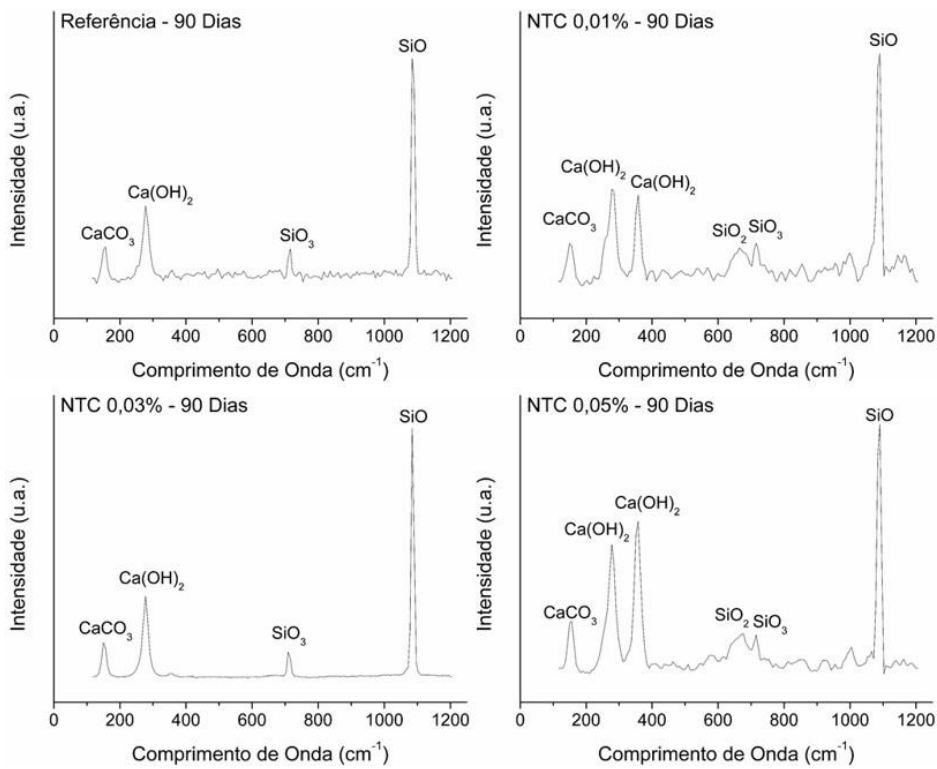
Fonte: O autor.

Figura 61 – Espectro Raman das pastas de referência e com adições de OG com 90 dias de cura.



Fonte: O autor.

Figura 62 – Espectro Raman das pastas de referência e com adições de NTC com 90 dias de cura.



Fonte: O autor.

Da mesma forma das amostras com idades inferiores, foram observadas vibrações em 150 cm^{-1} (CaCO_3), bandas em 275 cm^{-1} e 352 cm^{-1} (Ca(OH)_2), bandas em 660 cm^{-1} (SiO_2), em 710 cm^{-1} (SiO_3), a banda em 1085 cm^{-1} (SiO) e uma banda nova em 850 cm^{-1} indicando vibrações de SiO_4 na amostra com adição de 0,03% de grafite ⁷⁵⁻⁷⁷. Os percentuais calculados para cada fase analisada por meio de raman são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Percentuais de CaCO_3 , Ca(OH)_2 e silicatos calculados por meio da relação entre as áreas dos picos observados em espectros raman para as pastas de cimento com 90 dias de cura.

Pasta de Cimento (90 Dias)	CaCO_3 (%)	Ca(OH)_2 (%)	Silicatos (%)
Referência	8,91	29,75	61,34
Grafite 0,01	11,00	36,46	52,54
Grafite 0,03	7,05	40,50	52,45
Grafite 0,05	8,23	30,55	61,21
OG 0,01	7,92	35,67	56,41
OG 0,03	6,93	35,93	57,15
OG 0,05	10,43	37,55	52,02
NTC 0,01	5,65	39,41	54,94
NTC 0,03	11,04	32,26	56,69
NTC 0,05	6,09	49,54	44,37

Fonte: O autor.

Com 90 dias de cura também foi observada uma tendência da redução de silicatos e no aumento de portlandita, com exceção da amostra com 0,05% de grafite, que não apresentou mudança significativa na proporção entre os produtos de hidratação.

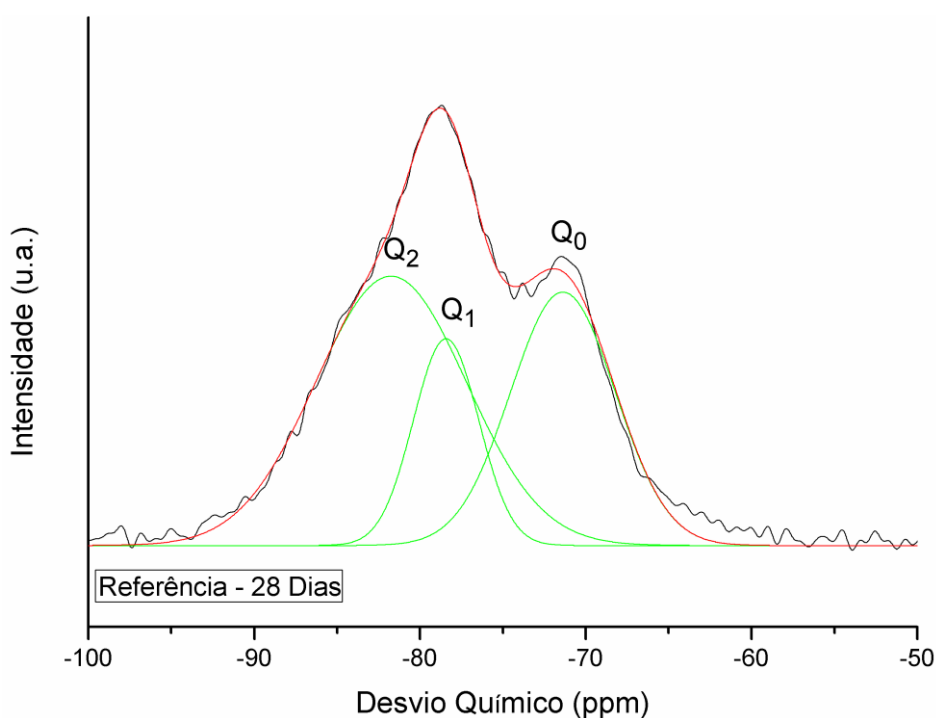
Foi observado que as adições influenciam no formato dos silicatos durante o processo de hidratação, evidente por exemplo na aparição de SiO_2 no caso de algumas amostras, até mesmo o SiO_4 para 0,03% de grafite. Mudanças na morfologia dos silicatos podem ter influência nas reduções observadas dos teores destes silicatos, já que é possível que a técnica não tenha detectado diferentes formatos dessa fase. Já o aumento de portlandita pode ser relacionado à capacidade das adições de grafite, OG e NTC em atrair íons de cálcio, propiciando regiões de nucleação de Ca(OH)_2 .

Por meio da análise de ressonância magnética nuclear (RMN), foi possível obter espectros que apresentam informações relacionadas mais especificamente às

estruturas dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) nas pastas de cimento em estudo. A técnica foi aplicada para a amostra de referência e para as pastas com 0,01% e 0,05% das adições em estudo.

Pode-se observar nos espectros a presença de três bandas, sendo a banda Q^0 no desvio químico de -71,7 ppm que representa um tetraedro de silicato isolado, Q^1 em -79,0 ppm representando dois tetraedros formando uma ponte Si-O-Si, e Q^2 em -84,4 ppm que representa três tetraedros formando duas pontes de Si-O-Si ^{7,78}. A Figura 63 apresenta o espectro RMN para a pasta de cimento de referência com 28 dias de cura.

Figura 63 – Espectro RMN da pasta de referência com 28 dias de cura.

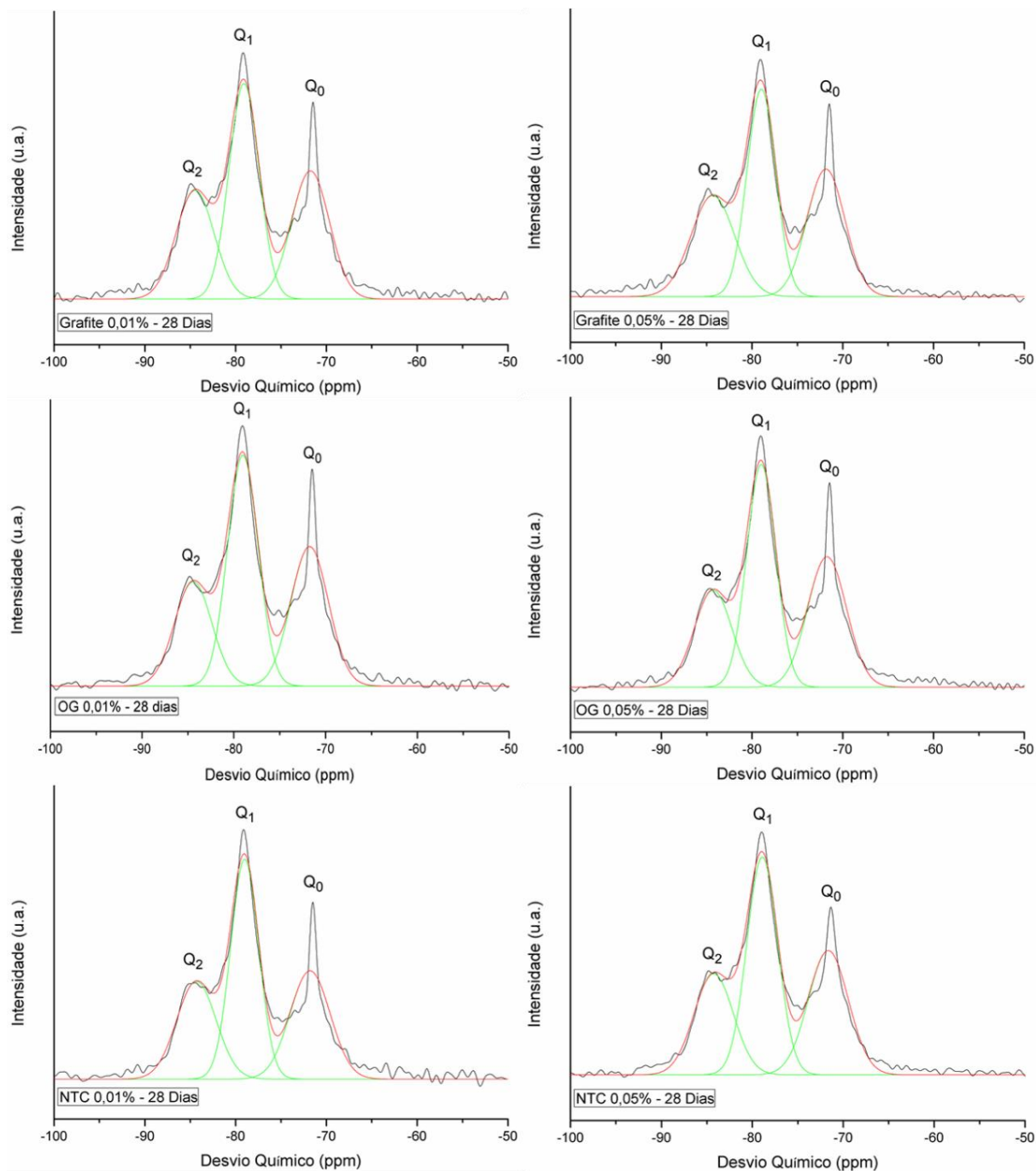


Fonte: O autor.

É possível observar na pasta de referência que os picos das bandas Q^1 e Q^2 se sobrepõem, contudo, ao aplicar uma função gaussiana no espectro foi possível gerar curvas aproximadas que representassem o comportamento de cada uma das bandas. Desta forma foram calculadas as áreas aproximadas de cada pico do espectro e associadas à proporção entre cada espécie química (Q^0 , Q^1 e Q^2).

A mesma análise foi aplicada para as pastas com adições de grafite, OG e NTC nos teores de 0,01 e 0,05%. Os espectros RMN são apresentados na Figura 64.

Figura 64 – Espectros RMN das pastas com adições de grafite, OG e NTC com 28 dias de cura.



Fonte: O autor.

Com os resultados obtidos é possível observar que em todos os casos as adições de carbono modificaram a característica dos silicatos formados, onde houve uma queda na intensidade das bandas Q^2 e um aumento na intensidade das bandas Q^1 . A Tabela 11 apresenta uma aproximação dos percentuais obtidos para os silicatos Q^0 , Q^1 e Q^2 , bem como o comprimento médio de cadeia (CMC) e o grau de hidratação do C-S-H (α)^{7,78}.

Tabela 11 – Percentuais de Q^0 , Q^1 e Q^2 calculados por meio da relação entre as áreas dos picos observados, comprimento médio de cadeias (CMC) e grau de hidratação (α) em espectros RMN para as pastas de cimento com 28 dias de cura.

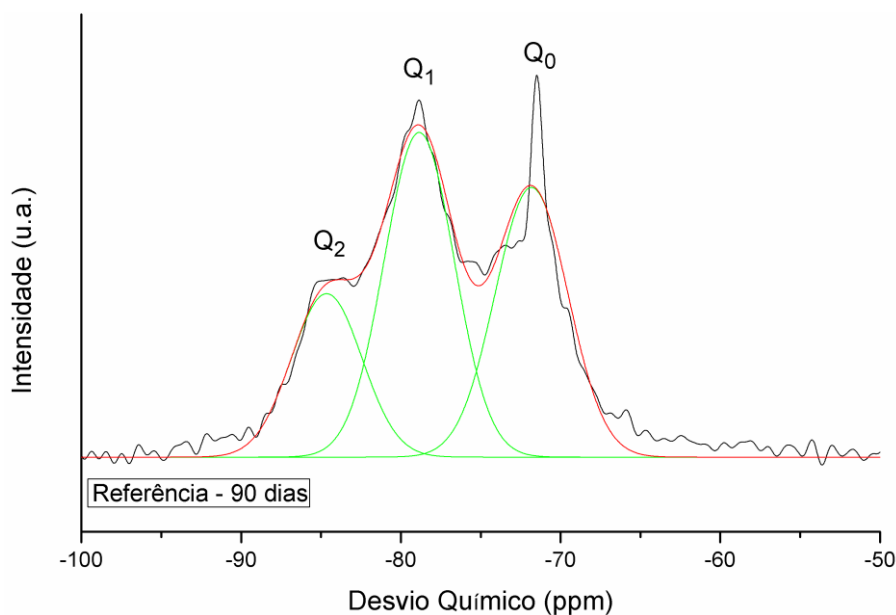
Pasta de Cimento (28 dias)	Q^0 (%)	Q^1 (%)	Q^2 (%)	CMC	α (%)
Referência	32,88	16,77	50,36	8,01	67,12
Grafite 0,01%	31,39	41,89	26,72	3,28	68,61
Grafite 0,05%	31,84	39,21	28,95	3,48	68,16
OG 0,01%	32,38	43,56	24,06	3,10	67,62
OG 0,05%	33,39	42,59	24,01	3,13	66,61
NTC 0,01%	30,19	42,97	26,84	3,25	69,81
NTC 0,05%	31,82	42,87	25,31	3,18	68,18

Fonte: O autor.

Em 28 dias de cura observa-se que o percentual de Q^0 não sofreu alterações consideráveis, houve aumento no percentual de Q^1 e uma diminuição do percentual de Q^2 . Em relação ao grau de hidratação não houve alterações consideráveis, porém observou-se uma redução do comprimento médio das cadeias das amostras com adições de grafite, OG e NTC em relação a amostra de referência. Tendo em vista que o percentual de Q^1 aumentou em detrimento do percentual de Q^2 , entende-se que quanto menor o número de pontes Si-O-Si, menor tende a ser a continuidade das cadeias de C-S-H formando cadeias menores nesta estrutura.

A mesma análise foi realizada para as amostras de 90 dias de cura, a Figura 65 apresenta o espectro RMN para a amostra de referência nesta idade.

Figura 65 – Espectro RMN da pasta de referência com 90 dias de cura.

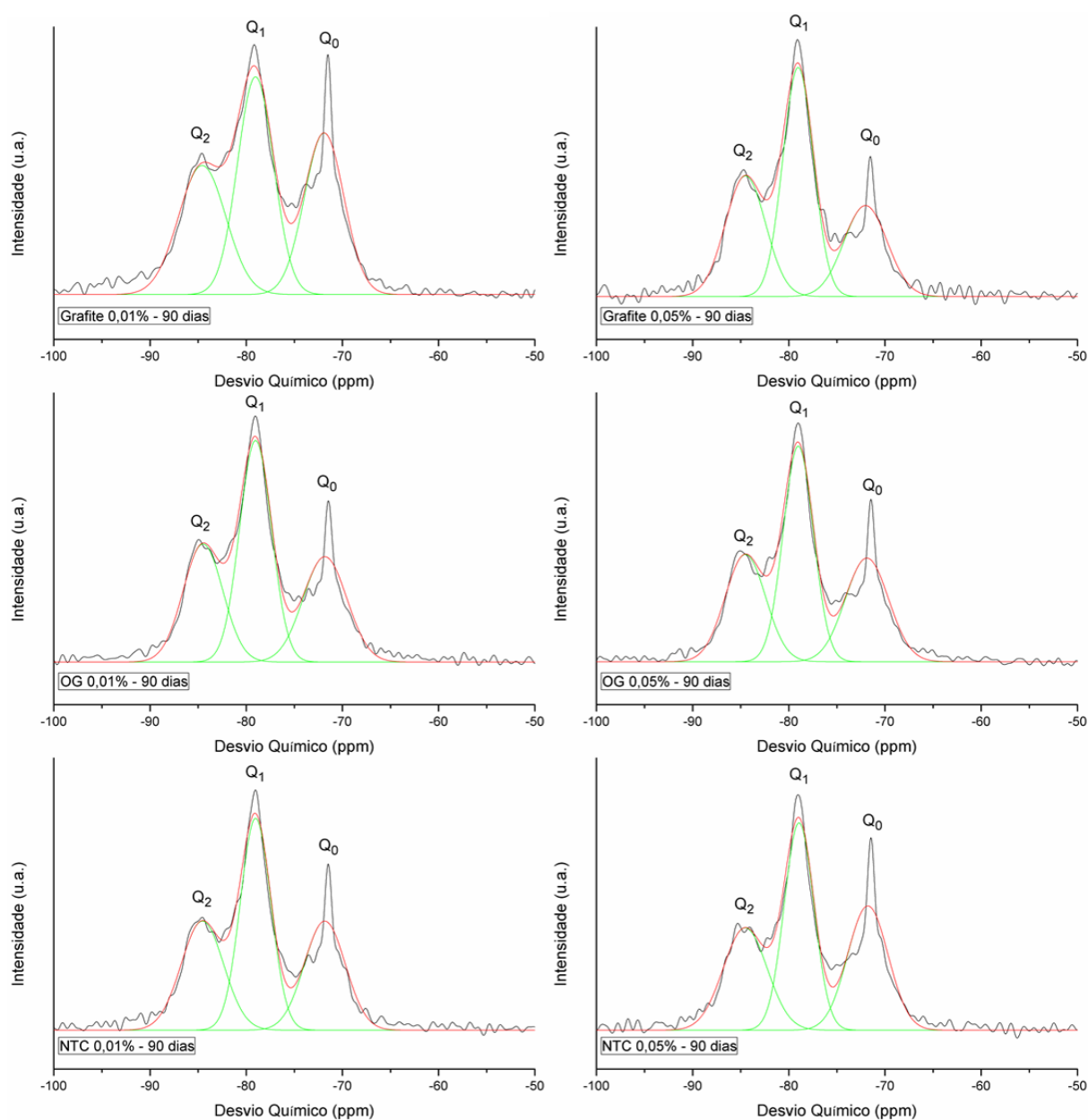


Fonte: O autor.

Observa-se com a evolução da hidratação da pasta de cimento Portland em 90 dias de cura, que houve um aumento na intensidade da banda Q^1 em relação a banda Q^2 quando comparado ao resultado obtido para a pasta de cimento com 28 dias de cura, indicando um aumento na formação de cadeias com comprimentos médios menores de C-S-H.

A Figura 66 apresenta os espectros RMN das pastas de cimento com as adições de carbono nos teores de 0,01% e 0,05% com 90 dias de cura.

Figura 66 – Espectros RMN das pastas com adições de grafite, OG e NTC com 90 dias de cura.



Fonte: O autor.

É possível observar um comportamento semelhante dos espectros de 28 e 90 dias de cura, onde destaca-se o aumento na intensidade da banda Q^1 com uma diminuição na intensidade da banda Q^2 em todos os casos. A Tabela 12 apresenta os percentuais aproximados das bandas Q^0 , Q^1 e Q^2 das amostras com 90 dias de cura.

Tabela 12 – Percentuais de Q^0 , Q^1 e Q^2 calculados por meio da relação entre as áreas dos picos observados, comprimento médio de cadeias (CMC) e grau de hidratação (α) em espectros RMN para as pastas de cimento com 90 dias de cura.

Pasta de Cimento (90 dias)	Q^0 (%)	Q^1 (%)	Q^2 (%)	CMC	α (%)
Referência	36,43	42,20	21,38	3,01	63,57
Grafite 0,01%	28,11	43,27	28,62	3,32	71,89
Grafite 0,05%	29,25	42,49	28,26	3,33	70,75
OG 0,01%	31,45	38,58	29,98	3,55	68,55
OG 0,05%	24,91	44,35	30,75	3,39	75,09
NTC 0,01%	28,70	41,61	29,69	3,43	71,30
NTC 0,05%	32,06	39,28	28,66	3,46	67,94

Fonte: O autor.

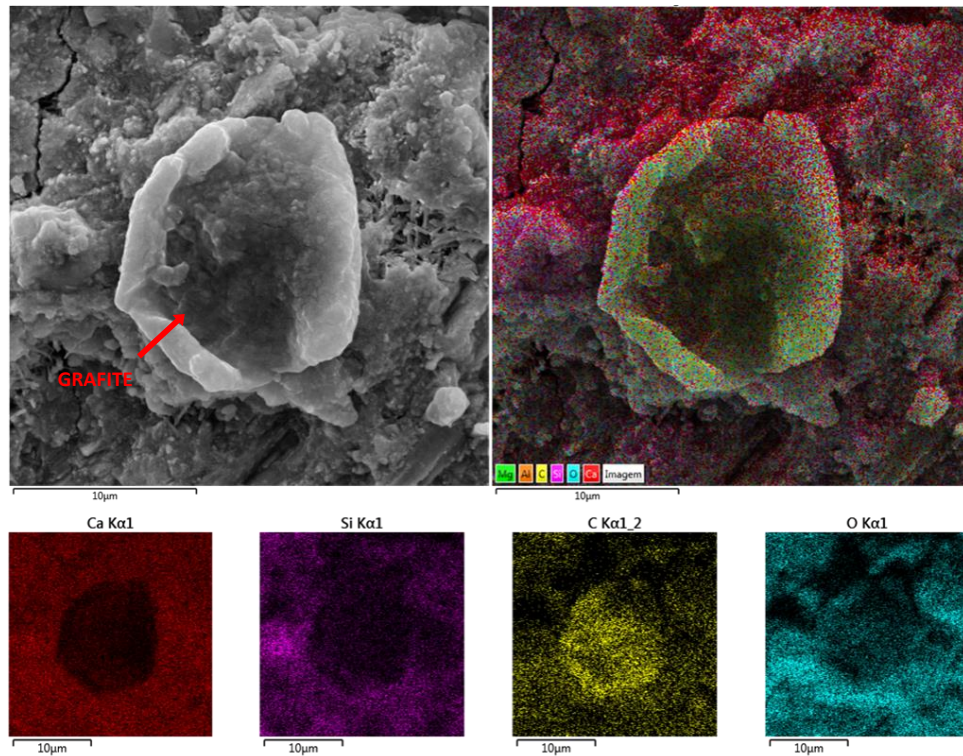
Para as amostras com 90 dias de cura, a banda Q^0 das pastas com adição de carbono apresentou uma ligeira tendência na redução no seu percentual em relação à pasta de referência, a banda Q^1 não apresentou variação considerável e a banda Q^2 apresentou um ligeiro aumento no seu percentual com o uso das adições, podendo-se interpretar que parte do volume de Q^0 foi convertido em Q^2 .

Em relação ao comprimento médio das cadeias de C-S-H, notou-se que a amostra de referência com 90 dias de cura apresentou valor próximo aos comprimentos encontrados nas pastas de cimento com as adições de grafite, OG e NTC com 28 dias de cura, enquanto que para as pastas de cimento com adição aos 90 dias não ocorreu alteração considerável.

Já em relação ao grau de hidratação do C-S-H das amostras com 90 dias, obteve-se um aumento no percentual para as pastas com as adições em relação à pasta de referência, isso ocorre devido a redução do percentual de Q^0 , que indica uma menor quantidade de silicatos isolados e um aumento na quantidade de silicatos formando pontes Si-O-Si.

Por meio das imagens de microscopia eletrônica de varredura e análises de EDS (espectroscopia de energia dispersiva) pôde-se observar o aspecto da microestrutura na região em torno da adição de grafite na Figura 67, adição de OG na Figura 68 e adição de NTC na Figura 69.

Figura 67 – MEV da pasta de cimento com adição de grafite e mapas EDS com a indicação da presença de Cálcio na cor vermelha, Silício na cor roxa, Carbono na cor amarela e Óxigenio na cor azul.



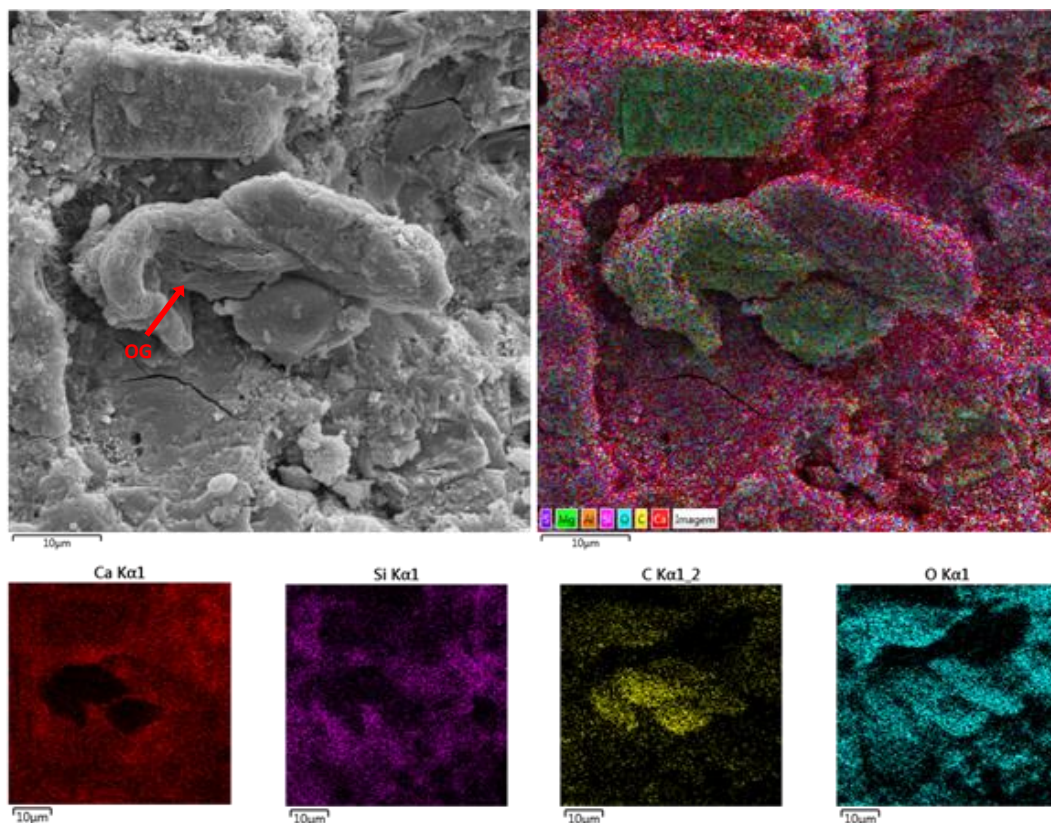
Fonte: O autor.

Com a análise de EDS é possível identificar a presença e a posição de elementos químicos, os separando por diferentes colorações em uma imagem obtida por microscopia eletrônica, sendo no caso do presente trabalho a representação do cálcio na cor vermelha, do silício na cor roxa, o carbono na cor amarela e o oxigênio na cor azul. Na Figura 67 foi possível identificar uma partícula da adição de grafite envolvida pela matriz cimentícia em uma superfície de fratura da pasta de cimento hidratada.

O grafite foi identificado pela incidência concentrada de pontos amarelos na partícula observada na micrografia, onde pode-se observar a presença de cálcio distribuído ao redor da partícula de grafite de maneira bastante homogênea, enquanto que o silício e o oxigênio são observados também ao redor do grafite, porém de maneira mais irregular. Esta configuração de elementos ao redor da adição de grafite pode ser relacionada com C-S-H e portlandita, porém pela morfologia observada na microestrutura, não são identificados hexágonos de portlandita, aumentando assim a probabilidade de uma tendência na formação de C-S-H em regiões próximas ao grafite.

A Figura 68 apresenta a micrografia eletrônica de varredura para a amostra com adição de OG com seus respectivos mapas de EDS.

Figura 68 – MEV da pasta de cimento com adição de OG e mapas EDS com a indicação da presença de Cálcio na cor vermelha, Silício na cor roxa, Carbono na cor amarela e Óxigenio na cor azul.



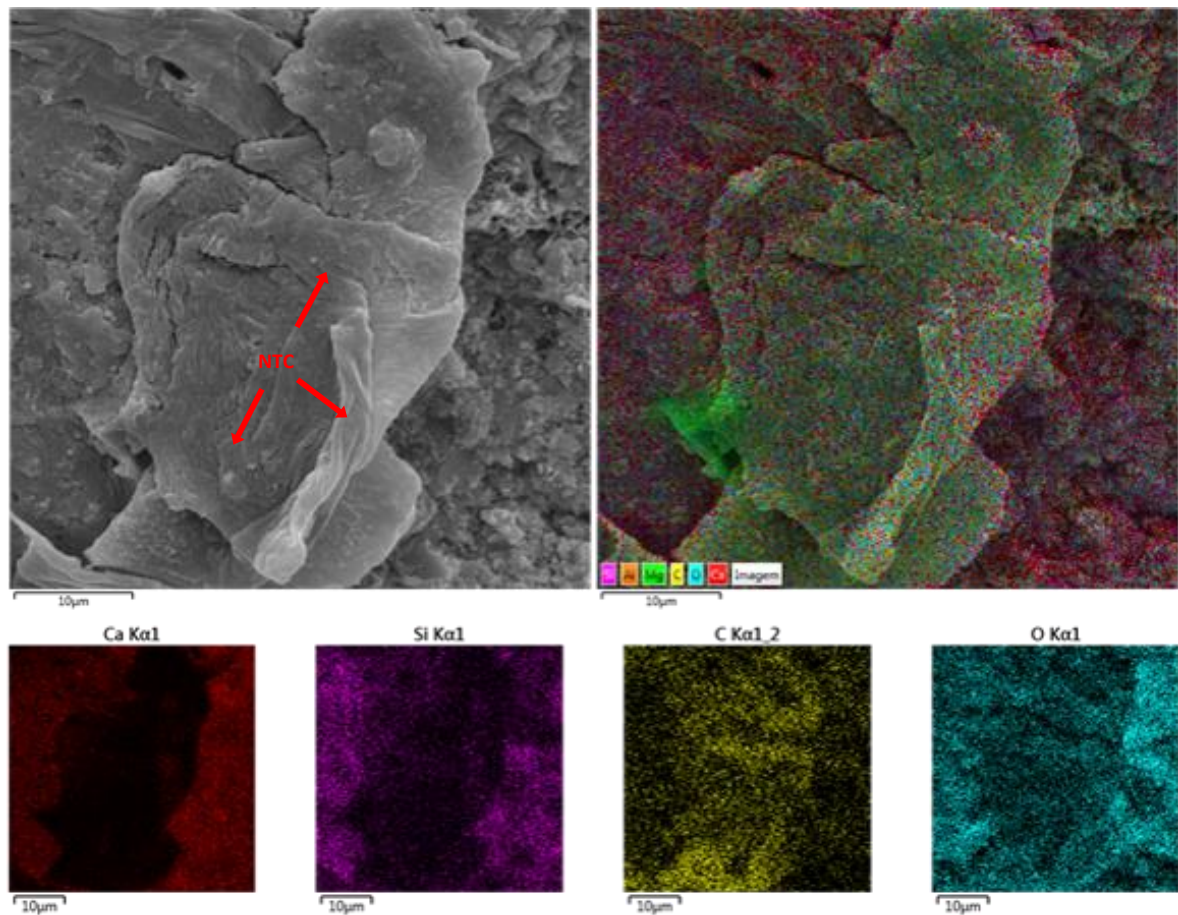
Fonte: O autor.

A partícula de OG foi identificada ao centro da imagem por meio da concentração de carbono (cor amarela) que por sua vez também apresentou uma distribuição ao seu redor de cálcio de maneira mais homogênea, silício em regiões de maior e menor concentração e o oxigênio que aparece distribuído na matriz cimentícia, porém neste caso também aparece presente na superfície da partícula de OG.

Com a micrografia da pasta com adição de OG, também é possível observar a combinação de cálcio, silício e oxigênio ao redor da partícula de OG sendo um indicativo do estímulo de formação de C-S-H nesta região. A presença de oxigênio na superfície da partícula é justificável devido aos grupos funcionais e óxidos presentes no OG.

A micrografia eletrônica de varredura da pasta de cimento com adição de NTC e seus respectivos mapas de EDS são apresentados na Figura 69.

Figura 69 – MEV da pasta de cimento com adição de NTC e mapas EDS com a indicação da presença de Cálcio na cor vermelha, Silício na cor roxa, Carbono na cor amarela e Oxigênio na cor azul.



Fonte: O autor.

O NTC foi identificado pela presença de carbono nas regiões amarelas, sendo que pelo fato de que sua granulometria se encontra em escala nanométrica os pontos amarelos surgem de maneira mais espalhada.

Seguindo o padrão das adições de grafite e OG, nas regiões em torno do NTC observou-se cálcio espalhado de maneira homogênea, silício mais concentrado à direita e oxigênio espalhado em toda a área, indicando interação com as partículas de NTC e uma concentração maior à direita da imagem.

6 CONCLUSÃO

Com a utilização de grafite, OG e NTC, foram observados comportamentos diferentes para cada adição no que tange as propriedades mecânicas das pastas de cimento. Com a adição de grafite pode-se identificar que sua elevada deformabilidade prejudica a resistência à compressão, visto que em relação à pasta de referência, para 28 dias de cura os valores foram menores nos três teores utilizados e para 90 dias os valores se mantiveram nas pastas com 0,01% e 0,03%, e para 0,05% houve perda de resistência. Já as adições de OG e NTC geraram resultados variados, levando em alguns casos uma diminuição da resistência e outros um aumento, sem seguir um padrão nos teores utilizados. Entretanto, após 90 dias de cura, a maioria das amostras apresentou resistências à compressão sem variações consideráveis à pasta de referência, sendo exceções as amostras com 0,05% de grafite, 0,03% de OG e 0,01% de NTC.

Para os resultados de resistência à tração por compressão diametral, com 28 dias não foi identificado ganhos de resistência, visto que em relação à pasta de referência houve a manutenção ou a redução da resistência. Com 90 dias de cura também foi identificado uma tendência na manutenção dos valores e algumas amostras com perda de resistência, porém foi possível observar ganhos de resistência à tração para as amostras com 0,05% de grafite e 0,01% de OG. As amostras com perda de resistência foram associadas a elevada tendência de formação de aglomerados, em especial para o OG e o NTC, visto que a pasta de cimento não possui elevada tenacidade e a formação de aglomerados pode desencadear a propagação de trincas mais facilmente.

Na análise de propriedade elétrica foi possível observar para as amostras com 28 dias de cura, um aumento da condutividade das pastas com o uso das adições de carbono em relação à pasta de referência, indicando que nesta idade houve a formação de uma rede de percolação elétrica devido o contato entre as partículas das adições nos corpos de prova para todos os casos, porém com o avanço da hidratação para 90 dias, foi observado um aumento de condutividade menos intenso para as amostras com OG e uma redução de condutividade para as amostras com grafite e NTC em relação a pasta de referência. Esta redução de condutividade das pastas que ocorre de 28 para 90 dias é indicativo de que o desenvolvimento dos produtos de

hidratação interrompe a formação de uma rede de percolação contínua no corpo de prova, em especial para as adições de carbono que como apresentado nas análises microestruturais, há uma mudança na morfologia do C-S-H com o uso das adições de carbono.

Seguindo o objetivo da presente dissertação, foi possível constatar com as caracterizações microestruturais que as adições de grafite, OG e NTC influenciam no processo de hidratação do cimento, gerando impacto na microestrutura resultante da matriz cimentícia.

Foi observado que com a utilização das adições houve variação nas formações de silicatos durante o processo de hidratação do cimento, afetando não apenas o percentual de C-S-H mas também sua morfologia. Visto que nas análises de espectrometria Raman foram identificadas reduções no percentual de silicatos detectados e em aparições de diferentes formas como SiO , SiO_2 , SiO_3 e SiO_4 conforme as adições foram aplicadas, porém este fenômeno fica ainda mais evidente quando aplicada a análise de RMN, onde foi constatado que as adições influenciam em uma maior formação de C-S-H do tipo Q^1 em detrimento de C-S-H do tipo Q^2 , formando maior quantidade de tetraedros com menores dimensões, fornecendo a esta fase uma maior capacidade de compactação.

Desta forma pode-se concluir que as adições de grafite, óxido de grafeno e nanotubos de carbono apresentam potencial de ganhos de propriedades não apenas por efeitos físicos a níveis micro e nanoestruturais, mas também porque estes materiais influenciam a hidratação do cimento, agindo especialmente na morfologia do C-S-H, podendo contribuir com um aumento na densificação desta fase.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Esse estudo teve como foco principal o estudo e investigação das modificações microestruturais que as adições de grafite, OG e NTC são capazes de gerar na pasta de cimento hidratada, em especial no C-S-H. Como fatores secundários, foram investigadas as mudanças nas propriedades física, mecânicas e elétrica que as adições geraram nas pastas de cimento em estudo.

Por outro lado, alguns fatores não foram abordados ou foram abordados de maneira superficial por não estarem no escopo do presente estudo. Desse modo pode-se sugerir para trabalhos futuros:

- Verificar teores mais elevados das adições de grafite, grafeno e nanotubos de carbono, avaliando as influências microestruturais e de propriedades;
- Desenvolver técnica para avaliar a condutividade térmica de pastas de cimento com as adições de grafite, grafeno e nanotubos de carbono;
- Desenvolver diferentes técnicas de misturas para a otimização da dispersão das adições em pastas de cimento;
- Realizar estudos com argamassas e concretos para avaliar a influência das adições de grafite, grafeno e nanotubos de carbono na durabilidade destes materiais.

REFERÊNCIAS

1. Cimento no Brasil. **Cimento.org**, São Paulo, 4 de abril de 2020. Disponível em: <<https://cimento.org/cimento-no-brasil/>>. Acesso em: 19/11/2021.
2. MAKAR, Jon; MARGESON, Jim; LUH, Jeanne. Carbon nanotube/cement composites-early results and potential applications. In: **Proceedings of the 3rd international conference on construction materials: performance, innovations and structural implications**. Vancouver Canada, 2005. p. 1-10.
3. MA, Peng-Cheng et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 10, p. 1345-1367, 2010.
4. BABAK, Fakhim et al. Preparation and mechanical properties of graphene oxide: cement nanocomposites. **The Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.
5. LI, Geng Ying; WANG, Pei Ming; ZHAO, Xiaohua. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, n. 6, p. 1239-1245, 2005.
6. GARCIA-MACIAS, Enrique et al. Micromechanics modeling of the electrical conductivity of carbon nanotube cement-matrix composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 108, p. 451-469, 2017.
7. KANG, Xiaojuan et al. Effect of graphene oxide (GO) on hydration of tricalcium silicate (C3S). **Construction and Building Materials**, v. 203, p. 514-524, 2019.
8. 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.
9. MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto - estrutura, propriedades e materiais**. 3. ed. São Paulo, 2008.
10. JANG, Sung-Hwan et al. Experiments and micromechanical modeling of electrical conductivity of carbon nanotube/cement composites with moisture. **Cement and Concrete Composites**, v. 77, p. 49-59, 2017.
11. VICENTE, Osni. **Estudo sobre o comportamento elétrico do concreto utilizado em sistemas de aterramento estrutural**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.
12. WU, Jianmin; LIU, Jianguo; YANG, Fei. Three-phase composite conductive concrete for pavement deicing. **Construction and Building Materials**, v. 75, p. 129-135, 2015.
13. ZORNOZA, E. et al. Electromagnetic interference shielding with Portland cement paste containing carbon materials and processed fly ash. **Materiales de Construcción**, v. 60, n. 300, p. 21-32, 2010.

14. AZHARI, Faezeh; BANTHIA, Nemkumar. Cement-based sensors with carbon fibers and carbon nanotubes for piezoresistive sensing. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 7, p. 866-873, 2012.
15. DALAL, Sejal P.; DALAL, Purvang. Experimental investigation on strength and durability of Graphene Nanoengineered concrete. **Construction and Building Materials**, v. 276, p. 122236, 2021.
16. RAO, Rui et al. Steel fiber confined graphite concrete for pavement deicing. **Composites Part B: Engineering**, v. 155, p. 187-196, 2018.
17. TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997.
18. BATISTON, Eduardo Roberto. **Incorporação de nanotubos de carbono em matriz de cimento Portland**. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
19. AÏTCIN, Pierre-Claude; FLATT, Robert J. **Science and technology of concrete admixtures**. Woodhead Publishing, 2015.
20. RAMACHANDRAN, Vangipuram Seshachar; BEAUDOIN, James J. **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: principles, techniques and applications**. Elsevier, 2008.
21. ZANNI, Hélène et al. A spectroscopic NMR investigation of the calcium silicate hydrates present in cement and concrete. **Magnetic resonance imaging**, v. 14, n. 7-8, p. 827-831, 1996.
22. KUNTHER, Wolfgang; FERREIRO, Sergio; SKIBSTED, Jørgen. Influence of the Ca/Si ratio on the compressive strength of cementitious calcium–silicate–hydrate binders. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 33, p. 17401-17412, 2017.
23. MASSE, Sylvie et al. ²⁹Si solid state NMR study of tricalcium silicate and cement hydration at high temperature. **Cement and concrete research**, v. 23, n. 5, p. 1169-1177, 1993.
24. FLORINDO, Renata Nobrega. **Estudo da reação álcali-sílica em concretos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
25. ENGELHARDT, Günter; MICHEL, Dieter. High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites. 1987.
26. PIERSON, O. H. **Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes**. Properties, Processing and Applications. New Jersey: Noyes Publications. 1994. 399 p.
27. SENGUPTA, R. BHATACHARYA, M. BANDYOPADHYAY, S. BHOWMICK, K. A. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**. v. 36. p. 638-670. Nov. 2011.

28. BARBERO-BARRERA, M. M. MEDINA, F. N. GUARDIA-MARTÍN, C. Influence of the addition of waste graphite powder on the physical and microstructural performance of hydraulic lime pastes. **Construction and Building Materials**. v. 149. p. 599-611. Mai. 2017.
29. BAI, S. JIANG, L. JIN, M. JIANG, Y. Research on electrical conductivity of graphene/cement composites. **Advances in Cement Research**. v. 32. p. 1-26. Jul. 2018.
30. EL-DIEB. et al. Multifunctional electrically conductive concrete using different fillers. **Journal of Building Engineering**. v. 15. p. 61-69. Out. 2018.
31. WANG, D. WANG, Q. HUANG, Z. Investigation on the poor fluidity of electrically conductive cement-graphite paste: Experiment and simulation. **Materials and Design**. v. 169. Fev. 2019.
32. MIKHAILOV, S. **Physics and applications of graphene – Theory**. Rijeka: InTech. 534 p. 2011.
33. PATI, S. K. ENOKI, T. RAO, C. N. R. **Graphene and its fascinating attributes**. New Jersey: World Scientific. 270 p. 2011.
34. GONG, J. R. **Graphene – Synthesis, Characterization, Properties and Applications**. Rijeka: InTech. 184 p. 2011.
35. PASTRANA-MARTÍNEZ et al. Nanotubos e Grafeno: Os primos mais jovens na família do carbono. **Química**. Jan/Mar. 2013.
36. KUILA et al. Chemical functionalization of graphene and its applications. **Progress in Materials Science**. v. 57. p. 1061-1105. Mar. 2012.
37. SPERANZA, G. The Role of Functionalization in the Applications of Carbon Materials: An Overview. **Journal of Carbon Research**. v. 5. Dez. 2019.
38. GEORGAKILAS et al. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. **Chemical Reviews**. v. 112. p. 6156-6214. Set. 2012.
39. SEDAGHAT, A. et al. Investigation of Physical Properties of Graphene-Cement Composite for Structural Applications. **Journal of Composite Materials**. v. 4. p. 12-21. Nov. 2014.
40. DU, H. QUEK, S. T. PANG, S. D. Smart multifunctional cement mortar containing graphite nanoplatelet. **Sensors and Smart Structures Technologies for Civil, Mechanical, and Aerospace Systems**. 8692. Abr. 2013.
41. LE, J-L. DU, H. PANG, S. D. Use of 2D Graphene Nanoplatelets (GNP) in cement composites for structural health evaluation. **Composites Part B: Engineering**. v. 67. p. 555-563. Dez. 2014.
42. I. T. IJIMA S, Helical Microtubules of graphitic carbon, **Nature**, v. 354. p. 56-58. Nov. 1991.

43. SANTOS, João Paulo Ferreira. **Comportamento elétrico de nanocompósitos baseados em copolímeros em bloco e nanotubos de carbono**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.
44. GENDRON, David et al. Significant strain and force improvements of single-walled carbon nanotube actuator: A metal chalcogenides approach. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 230, p. 673-683, 2016.
45. TERRONES, Mauricio. Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. **Annual review of materials research**, v. 33, n. 1, p. 419-501, 2003.
46. FERNANDES, Fernando Massa. **Síntese de Nanotubos de Carbono Orientados e Aplicação na Produção de Pontas de AFM**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
47. MENDONÇA, Michella Graziela Santos. **Influência de Adições de Grafite, Óxido de Grafite e Grafite-Like em Argamassas de Cimento Portland: Durabilidade, Propriedades Mecânicas e Resistividade Elétrica**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2019.
48. SHANG, Yu et al. Effect of graphene oxide on the rheological properties of cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 20-28, 2015.
49. SOBOLKINA, Anastasia et al. Effect of Carbon-Based Materials on the Early Hydration of Tricalcium Silicate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 6, p. 2181-2196, 2016.
50. WILDGOOSE, Gregory G.; ABIMAN, Poobalasingam; COMPTON, Richard G. Characterising chemical functionality on carbon surfaces. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 28, p. 4875-4886, 2009.
51. DREYER, Daniel R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical society reviews**, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010.
52. LU, Liulei; OUYANG, Dong; XU, Weiting. Mechanical properties and durability of ultra high strength concrete incorporating multi-walled carbon nanotubes. **Materials**, v. 9, n. 6, p. 419, 2016.
53. MENG, Weina; KHAYAT, Kamal H. Effect of graphite nanoplatelets and carbon nanofibers on rheology, hydration, shrinkage, mechanical properties, and microstructure of UHPC. **Cement and Concrete Research**, v. 105, p. 64-71, 2018.
54. VAISMAN, Linda; WAGNER, H. Daniel; MAROM, Gad. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. **Advances in colloid and interface science**, v. 128, p. 37-46, 2006.
55. HELMY, Ahmed K.; FERREIRO, Eladio A.; DE BUSSETTI, Silvia G. The water/graphitic-carbon interaction energy. **Applied surface science**, v. 253, n. 11, p. 4966-4969, 2007.

56. ZARBIN, Aldo JG. Química de (nano) materiais. **Química nova**, v. 30, p. 1469-1479, 2007.
57. KONSTA-GDOUTOS, Maria S.; METAXA, Zoi S.; SHAH, Surendra P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 7, p. 1052-1059, 2010.
58. LI, Geng Ying; WANG, Pei Ming; ZHAO, Xiaohua. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, n. 5, p. 377-382, 2007.
59. MAKAR, J. M.; BEAUDOIN, J. J. Carbon nanotubes and their application in the construction industry. In: **Proc., 1st Int. Symposium on Nanotechnology in Construction, National Research Council Canada, Ottawa, Ontario**. 2003. p. 341.
60. CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2007.
61. SANTOS, Lourdimine. **Avaliação da Resistividade Elétrica do Concreto como Parâmetro para a Previsão da Iniciação da Corrosão Induzida por Cloretos em Estruturas de Concreto**. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.
62. JESUS, Lourdimine Santos. A Resistividade Elétrica do Concreto e a sua Correlação com a Durabilidade das Estruturas. 2018.
63. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.
64. MELO, Valquíria Silva. **Nanotecnologia Aplicada ao Concreto: Efeito da Mistura Física de Nanotubos de Carbono em Matrizes de Cimento Portland**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
65. GHERNAOUT, Djamel et al. Controlling coagulation process: From Zeta potential to streaming potential. **American Journal of Environmental Protection**, v. 4, n. 5, p. 16, 2015.
66. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7222 – Concreto e argamassa – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.
67. 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, 2009.
68. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9779 – Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por capilaridade**. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

69. GAO, Yuan et al. Influence of ultrasonication on the dispersion and enhancing effect of graphene oxide–carbon nanotube hybrid nanoreinforcement in cementitious composite. **Composites Part B: Engineering**, v. 164, p. 45-53, 2019.
70. TONEL, Mariana Zancan et al. Estudo ab initio das propriedades estruturais eletrônicas e magnéticas do grafeno carboxilado. **Disciplinarum Scientia Naturais e Tecnológicas**, v. 14, n. 1, p. 131-137, 2013.
71. ZHOU, Cheng et al. Enhanced mechanical properties of cement paste by hybrid graphene oxide/carbon nanotubes. **Construction and Building Materials**, v. 134, p. 336-345, 2017.
72. WANG, Xiluan; BAI, Hua; SHI, Gaoquan. Size fractionation of graphene oxide sheets by pH-assisted selective sedimentation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 16, p. 6338-6342, 2011.
73. LI, Xian et al. Properties and modification mechanism of asphalt with graphene as modifier. **Construction and Building Materials**, v. 272, p. 121919, 2021.
74. KUMAR, N. et al. Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB₂. **Superconductor Science and Technology**, v. 26, n. 9, p. 095008, 2013.
75. OLIVEIRA, A. E. F. et al. Síntese, estudo e caracterização estrutural da redução térmica e com hidrazina do óxido de grafeno por espectroscopia raman e espectroscopia de infravermelho. **Revista Virtual de Química**, v. 11, n. 3, p. 866-877, 2019.
76. KIRKPATRICK, R. James et al. Raman spectroscopy of CSH, tobermorite, and jennite. **Advanced Cement Based Materials**, v. 5, n. 3-4, p. 93-99, 1997.
77. TORRES-CARRASCO, Manuel et al. In situ full view of the Portland cement hydration by confocal Raman microscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 50, n. 5, p. 720-730, 2019.
78. RICHARDSON, I. G. Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of CSH: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. **Cement and concrete research**, v. 34, n. 9, p. 1733-1777, 2004