

Avaliação de desempenho de argamassas auto-compactáveis com óxido de grafeno

Performance evaluation of self-compacting mortars with graphene oxide

I. Junior^a, P. R. da Silva^{a,b†}, L. Evangelista^{a,b}

^a Instituto Politécnico de Lisboa, ISEL, Departamento de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal

^b Civil Engineering Research and Innovation for Sustainability - CERIS, IST, UL, Lisboa, Portugal

[†] silvapm@dec.isel.pt

RESUMO

Neste artigo, pretende-se avaliar a viabilidade de produzir argamassas auto-compactáveis (AAC) com recurso a óxido de grafeno (OG). Será avaliado o desempenho de diversas argamassas em que a pasta ligante tradicional, composta com cimento Portland (C) e cinzas volantes das centrais termoelétricas (CV), será reforçada pelo OG e estabelecidas as relações constitutivas que permitam a futura utilização deste tipo de material sem reservas quanto ao desempenho esperado. Actualmente, a reparação e reabilitação de estruturas de betão tem um papel de destaque na indústria da construção e as AAC desempenham um papel vital nesses trabalhos. O cimento, assim como os demais constituintes destas AAC, devem ser cuidadosamente seleccionados, a fim de se obter uma composição adequada com uma mistura granular tão compacta quanto possível e com bom desempenho tanto no estado fresco, como no estado endurecido. O OG é muito reactivo, devido essencialmente à sua elevada superfície específica e apresenta elevado potencial na melhoria das propriedades dessas AAC, principalmente ao nível do seu comportamento mecânico. Desse modo, o presente trabalho tem como principal objectivo avaliar o desempenho das AAC, tanto no estado fresco (auto-compactabilidade) como no estado endurecido (comportamento mecânico e durabilidade), em misturas binárias e ternárias de C, CV e OG. Foram realizadas 6 misturas, nomeadamente: [100%C]; [100%C+0.02%OG]; [100%C+0.06%OG]; [70%C+30%CV]; [70%C+30%CV+0.02%OG]; [70%C+30%CV+0.06%OG]. Os resultados obtidos permitiram verificar que a utilização de OG contribuiu para o decréscimo das propriedades das AAC no estado fresco. No entanto, os resultados obtidos demonstram indicadores promissores no que respeita ao comportamento mecânico das misturas estudadas.

ABSTRACT

In this paper, we intend to evaluate the viability of producing self-compacting mortars (SC_{mortar}) using graphene oxide (GO). The performance of different mortars will be evaluated. For these mortars, the traditional binder, composed of Portland cement (C) and fly ash from thermoelectric power stations (FA), will be reinforced by GO, establishing the constitutive relations that allow the future use of this type of material without reservations regarding expected performance. Currently, the repair and rehabilitation of concrete structures has a prominent role in the construction industry and SC_{mortar} play a vital role in this work. The cement, as well as the other constituents of these SC_{mortar} , must be carefully selected to obtain an adequate composition with a granular mixture as compact as possible and with good performance both in the fresh and in the hardened state. GO is very reactive, essentially due to its high specific surface and has a high potential for

Palavras-chave:

Argamassas auto-compactáveis;
Óxido de grafeno;
Comportamento mecânico;
Durabilidade.

Keywords:

Self-compacting mortars;
graphene oxide;
mechanical properties;
Durability.

improving the properties of these $SC_{mortars}$, mainly in terms of their mechanical behaviour. Thus, the main objective of this work is to evaluate the performance of $SC_{mortars}$, both in the fresh (self-compactability) and in the hardened state (mechanical behaviour and durability), in binary and ternary mixes of C, FA and OG. Six mixes were produced, namely: [100%C]; [100%C+0.02%GO]; [100%C+0.06%GO]; [70%C+30%FA]; [70%C+30%FA+0.02%GO]; [70%C+30%FA+0.06%GO]. The results obtained allowed to verify that the use of GO contributed to the decrease of the $SC_{mortars}$ properties in the fresh state. However, the results obtained demonstrate promising indicators regarding the mechanical behaviour of the mixes studied.

1. Introdução

Para aumentar a fluidez e a estabilidade das argamassas auto-compactáveis (AAC) é necessário um maior teor de finos incluindo necessariamente o cimento. Para esse efeito, são utilizados habitualmente diversos materiais tais como fíleres inertes ou adições pozolânicas. Existe, no entanto, o interesse de, mantendo propriedades de elevado desempenho destas argamassas, diminuir o consumo de cimento ou pelo menos não o aumentar utilizando para esse efeito nanomateriais como por exemplo o óxido de grafeno (OG).

Existe, portanto, um interesse significativo em verificar a viabilidade e validar a produção de AAC com a introdução do referido nanomaterial, de modo a oferecer à indústria um produto de elevado desempenho que dê resposta às actuais exigências dos materiais de reabilitação e que, em simultâneo, possibilite diminuir o consumo de cimento.

A utilização de OG na produção de argamassas e / ou betões apresenta-se como uma potencial mais-valia em termos da sua interacção com a matriz cimentícia, necessitando, no entanto, de mais investigação [1]. As características únicas do OG, como por exemplo a sua superfície áspera, têm uma influência favorável sobre no comportamento mecânico da pasta de cimento. Com a utilização de pequenas quantidades de OG, tão pouco quanto 0,05% (da massa de cimento) é possível aumentar a resistência à compressão em 15–33% e a resistência à flexão em 41–59%, respectivamente [2]. As propriedades superlativas do óxido de grafeno conferem-lhe um futuro promissor quando combinado com cimento, formando um nanocompósito [3-4]. O módulo de elasticidade do OG é estimado em aproximadamente 1 TPa [5]. He e Shi [6] referem que a incorporação de OG na mistura de cimento melhorou a resistência à penetração de cloretos e a resistência ao transporte de iões. É igualmente expectável que a adição de OG a argamassas de cimento aumente a sua resistência ao transporte de fluidos e ao ataque de químicos [7].

Relativamente à influência do OG nas propriedades no estado fresco de argamassas e pastas de cimento é de salientar o trabalho de Wang et al. [8], que verificaram que com o aumento da dosagem de OG a fluidez e o tempo de presa das pastas de cimento diminuiriam, mas a viscosidade aumentou. Especialmente, quando a adição de OG é de até 0,03%, há uma mudança evidente na fluidez, viscosidade e tempo de presa. O referido comportamento demonstra que a adição de OG pode tornar as pastas de cimento mais espessas e pode acelerar o processo de hidratação do cimento. Segundo os autores [8], a diminuição da fluidez e o aumento da viscosidade podem ser atribuídos ao efeito da dimensão nanométrica e superfície específica do OG. A elevada superfície específica conjugada com grupos funcionais de OG contendo oxigénio podem contribuir para o aumento da sua interacção com o cimento hidratado.

Lv et al. [9] produziram diversas pastas de cimento com diferentes proporções de OG, C e superplastificante e verificaram que por cada aumento de 0,01% de OG foi necessário aumentar em 0,03% a quantidade de C de modo a manter a fluidez relativamente à mistura de referência. Nesse sentido, os autores analisaram os efeitos da razão C/OG na fluidez e verificaram que há uma ligeira melhoria na fluidez quando comparada com a mistura de referência. Os autores referem igualmente que a utilização do superplastificante pode eliminar os efeitos negativos do OG na fluidez da pasta de cimento.

Lv et al. [3], avaliaram a resistência à compressão, à flexão e à tracção com a adição de OG em 0,01%, 0,02%, 0,03%, 0,04% e 0,05% em relação à massa de cimento e concluíram que a

resistência à tracção e à flexão aumentaram com o aumento da dosagem de OG até 0,03%. À medida que aumentou a dosagem de OG acima dos 0,03%, os autores referem que as resistências à tracção e flexão diminuíram de modo gradual. As resistências à tracção e à flexão com 0,03% de OG (aos 28 dias de idade) aumentaram 78,6% e 60,7%, respectivamente, o que é significativamente superior aos valores apresentados pela mistura de referência (sem OG). A resistência à compressão aumentou até aos 0,05% de OG, representando aos 28 dias um aumento de 47,9% relativamente à mistura sem OG.

Sun et al. (2020) [10] analisaram igualmente a resistência à flexão e à compressão de argamassas com diferentes proporções de OG, tendo, no entanto, obtido resultados significativamente inferiores aos reportados por Lv et al. [3]. Os autores referem aumentos de 6,25% relativamente à resistência à flexão e 13,23% para a resistência à compressão nas misturas optimizadas com OG em comparação à mistura de referência.

Para as propriedades de durabilidade verifica-se que existem menos trabalhos publicados e que a variabilidade dos resultados é superior ao observado para as propriedades mecânicas. É ainda de destacar o número limitado de estudos sobre o comportamento do OG em misturas binárias de cimento e cinzas volantes.

Nesse sentido, pretende-se avaliar a viabilidade de produzir AAC de elevado desempenho, através da adição de OG. Com estas AAC, pretende-se não só atingir um elevado desempenho relativamente ao comportamento mecânico e à durabilidade como também melhorar o desempenho ambiental da produção deste tipo de materiais de construção. Em resumo, a utilização de OG trará benefícios em termos do desempenho das AAC bem como em termos ambientais ao reduzir a extracção de matéria-prima para a produção de AAC bem como reduzir as emissões de CO₂ causadas pelo seu processo de produção.

2. Descrição da campanha experimental

2.1. Materiais utilizados

Foram utilizados os seguintes materiais:

- um tipo de cimento de acordo com a NP EN 197-1 (Cimento Portland tipo I-52,5 R, com massa volúmica de 3,20 kg/dm³) e uma adição, cinza volante (CV) de acordo com as NP EN 450-1 e NP EN 450-2, com massa volúmica de 2,30 kg/dm³; as granulometrias médias do C e da CV foram de 25 µm e 20 µm, respectivamente;
- duas areias siliciosas de acordo com a NP EN 12620, uma areia grossa (0/4) com massa volúmica de 2,55 kg/dm³, módulo de finura de 3,70 e absorção de água de 1,10% e uma areia fina (0/1) com massa volúmica de 2,58 kg/dm³, módulo de finura de 2,03 e absorção de água de 0,70%;
- um superplastificante (S_p) de elevado desempenho, forte redutor de água, de acordo com as NP EN 934-1 e NP EN 934-2 (uma combinação de policarboxilatos modificados, em solução aquosa com massa volúmica de 1,07 kg/dm³);
- água da rede pública de acordo com a NP EN 1008;
- óxido de grafeno fornecido pela Sigma-Aldrich, com uma dispersão em água de 4 mg/ml.

2.2. Quantidades de amassadura

As quantidades de amassadura apresentadas na Tabela 1 foram obtidas de acordo com o método proposto por Nepomuceno et al. [11-13]. Foram produzidas 6 misturas, 3 só com C e OG e 3 com C, CV e OG:

- C0 = 100% C
- C2 = 100% C + 0,02% OG
- C3 = 100% C + 0,06% OG
- CV0 = 70% C + 30% CV
- CV2 = 70% C + 30% CV + 0,02% OG
- CV6 = 70% C + 30% CV + 0,06% OG

O OG foi calculado em relação à massa de cimento e a água de diluição foi subtraída à água

de amassadura.

Tabela 1 - Quantidades de amassadura

Mat. const. [kg/m ³]	C0	C2	C6	CV0	CV2	CV6
Cimento	350	350	350	245	245	245
CV	---	---	---	53	53	53
S _p	5,9	6,4	6,4	5,4	5,9	5,9
Água	270	270	270	282	282	282
Areia Fina 0/1	761	761	761	759	758	758
Areia Grossa 0/4	758	758	758	756	755	755
OG [mg/m ³]	---	122,5	367,5	---	85,8	257,3
Água/Cimento	0,77	0,77	0,77	1,15	1,15	1,15
Água/Material Cimentício	0,77	0,77	0,77	0,95	0,95	0,95

2.3. Ensaio e preparação de provetes

Ensaio de espalhamento no mini-cone: A determinação do diâmetro médio de espalhamento através do ensaio de espalhamento com recurso a um molde tronco cónico, permite a determinação do parâmetro G_m . neste ensaio, o valor obtido do diâmetro médio de espalhamento (D_m) é expresso através de uma área de espalhamento relativa (G_m) utilizando o método proposto por Okamura et al. [14].

$$G_m = \left(\frac{D_m}{D_0}\right)^2 - 1 \quad (1)$$

em que:

G_m = área de espalhamento relativa;

D_m = diâmetro médio de espalhamento, em mm;

D_0 = diâmetro inicial na base do cone, em mm.

Ensaio de escoamento no mini-funil-V: A determinação do tempo de escoamento através do ensaio de fluidez no mini-funil V, permite o cálculo do parâmetro R_m . Neste ensaio, o resultado obtido pode ser apresentado directamente pelo tempo de escoamento (t), medido em segundos. Pode, no entanto, determinar-se a velocidade relativa de escoamento R_m , utilizando tal como no ensaio de espalhamento o método desenvolvido por Okamura et al. [14]:

$$R_m = \frac{10}{t} \quad (2)$$

em que:

R_m = velocidade relativa de escoamento, em s⁻¹;

t = tempo de escoamento, em segundos.

Ensaio de compressão e de flexão: Os ensaios de compressão e de flexão foram realizados de acordo com os procedimentos descritos na NP EN 1015-11, aos 7, 28 e 91 dias de idade, em 3 provetes prismáticos de 160 x 40 x 40 mm por cada mistura e idade. Os referidos provetes são inicialmente ensaiados à flexão, sobrando deste ensaio duas metades sensivelmente iguais que foram ensaiadas à compressão.

Ensaio de capilaridade: o ensaio de absorção de água por capilaridade foi realizado com base no procedimento descrito na EN 13057, aos 28 e 91 dias de idade, durante 72 horas de ensaio, em 3 provetes prismáticos de 160 x 40 x 40 mm. A absorção por capilaridade no tempo t_i é calculada dividindo o aumento da massa pela área da face do provete que esteve em contacto com a água. A absorção de água por capilaridade pode ser expressa em g/cm² para cada tempo t_i .

$$Abs_{capilar} = \frac{M_i - M_0}{A} \quad (3)$$

em que:

M_i = massa do provete no tempo t_i , em g;

M_0 = massa do provete no tempo t_0 , em g;

A = área da face do provete que esteve em contacto com a água, em cm².

3. Apresentação e análise de resultados

3.1. Resultados no estado fresco

No que diz respeito aos resultados referentes ao estudo das AAC no estado fresco, é de salientar o facto de esses resultados constituírem, só por si, um objectivo a atingir. Por outras palavras, as amassaduras foram estudadas e realizadas, com as variações de composição ao nível da quantidade de água e de superplastificante, de modo a permitir o estudo das AAC em misturas com C, CV e OG, mas também a obter um material com um determinado comportamento no estado fresco, isto é, a auto-compactabilidade requerida às AAC.

Enquanto, numa argamassa convencional, é necessário a aplicação de uma energia adicional à fricção interna entre as partículas como modo de as “ajudar” a se distribuírem e preencherem correctamente os moldes, numa AAC tal não pode acontecer porque tem de ser a própria argamassa a conseguir tal efeito. Esse efeito reflecte-se evidentemente nos ensaios no estado fresco e consegue-se com recurso a um correcto dimensionamento das quantidades dos seus constituintes, de acordo com o proposto por Nepomuceno et al. [11-13].

O comportamento da AAC no estado fresco depende de inúmeros factores. Importa, no entanto, referir que a correlação entre os valores obtidos nos vários ensaios se reveste de alguma dificuldade porque os resultados desses ensaios eram já por si um objectivo a atingir. Ou seja, a análise dos resultados no estado fresco a seguir apresentada permite constatar que a totalidade das amassaduras executadas pode ser considerada auto-compactável e as variações observadas nas 2 famílias de argamassas (100%C e 70%C+30%CV) estão directamente relacionadas com a introdução do OG.

São apresentados, na Tabela 2 e na Figura 1 os resultados obtidos no estado fresco, nomeadamente, os parâmetros espalhamento no mini-cone (D_m), área de espalhamento relativa (G_m), tempo de escoamento no mini-funil (t) e velocidade relativa de escoamento (R_m).

Os resultados apresentados relativamente ao mini-cone permitem essencialmente avaliar o diâmetro de espalhamento das AAC. É possível observar que, os resultados obtidos por todas as misturas podem ser considerados satisfatórios, variando entre 210 e 275 mm. Em geral, é possível constatar uma boa distribuição do agregado (areia), sendo de notar a não ocorrência de exsudação nem de segregação. Pode-se ainda observar a presença de agregado mesmo no limite de espalhamento.

Tabela 2 - Resultados no estado fresco

Mistura	Espalhamento no mini-cone			Escoamento no mini-funil		
	D_m [mm]	Δ_{Ref}	G_m	t [s]	Δ_{Ref}	R_m [s ⁻¹]
C0	259,35	---	5,73	9,78	---	1,02
C2	228,00	-12,09	4,20	9,20	-5,95	1,09
C6	210,90	-18,68	3,45	8,51	-13,01	1,18
CV0	273,60	---	6,49	11,04	---	0,91
CV2	257,50	-5,88	5,63	10,35	-6,25	0,97
CV6	233,70	-14,58	4,46	9,48	-14,13	1,05

A influencia do OG no espalhamento é notória e representa uma perda de trabalhabilidade entre 12% e 19 % nas misturas com 100%C e entre 5% e 15 % nas misturas com 70%C+30%CV. O comportamento observado pode ser atribuído à elevada superfície específica do OG que quando adicionado nas argamassas pode provocar a aglomeração das partículas de cimento e desse modo fomenta a formação de flóculos que naturalmente vão limitar a trabalhabilidade das misturas [8, 15].

Analisando os resultados obtidos verifica-se igualmente que a perda de trabalhabilidade é menor nas misturas com CV. Este facto pode ser devido a dois factores:

- Por um lado, as CV são partículas esféricas com menor necessidade de água, que funcionam

como “esferas” entre as partículas de cimento, aumentando, desse modo, a fluidez da mistura;

- Por outro lado, devido à menor finura das partículas de CV (por comparação com as partículas de cimento), as mesmas preenchem os vazios entre as partículas de cimento e desse modo não só melhoram a distribuição granulométrica do material pulverulento como melhoram a fluidez da pasta de cimento [16, 17].

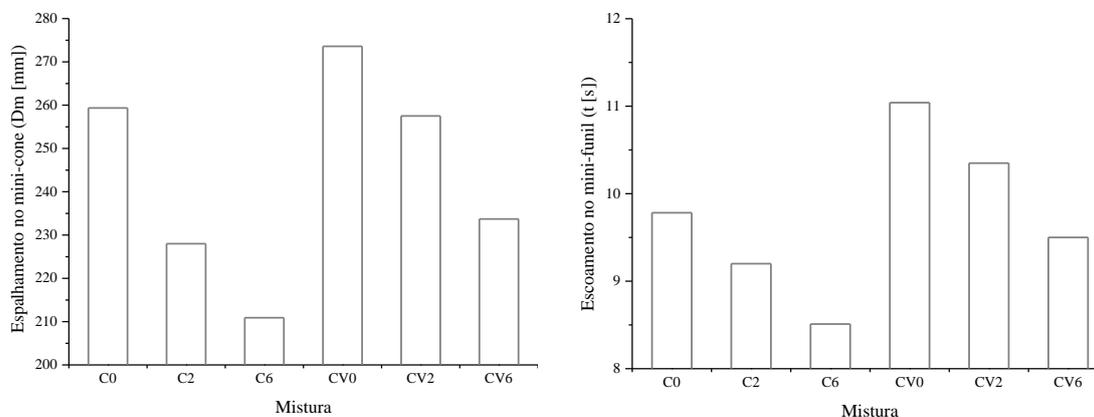


Figura 1 - Espalhamento no mini-cone (esq), Escoamento no mini-funil (dt^a)

Os valores médios apresentados na tabela 2 e na figura 1, relativamente ao tempo de escoamento no mini funil V, permitem avaliar a capacidade das AAC de passar através de pequenas aberturas. Da observação dos resultados, é possível constatar que os valores médios obtidos por todas as misturas estudadas se enquadram como auto-compactáveis, variando, no geral, entre 8,5 e 11 segundos.

Da observação visual do ensaio, é possível verificar o não bloqueio na passagem estreita, a presença de agregado (areia) no topo do molde (antes da abertura da comporta) bem como a não ocorrência de exsudação. Pode ainda observar-se que, após a realização do ensaio, a argamassa continua a apresentar-se como uma massa uniformemente distribuída.

Relativamente ao escoamento no mini-funil verificasse um comportamento análogo ao observado para o espalhamento com uma perda de fluidez entre 5% e 13% para as misturas com 100%C e entre 6% e 14% para as misturas com 70%C+30%CV. A perda de fluidez devida ao aumento da percentagem do OG nas misturas é equivalente ao observado no ensaio de espalhamento.

Pode concluir-se, da análise conjunta dos dois ensaios (mini-cone e mini-funil), que todas as misturas analisadas apresentam coesão, com um aspecto viscoso sem, no entanto, perderem a capacidade de se deformar.

3.2. Resultados no estado endurecido – comportamento mecânico

Os resultados da resistência à compressão e à flexão são apresentados na Tabela 3, Figuras 2 e 3, Tabela 4 e Figuras 4 e 5 respectivamente. Os resultados mostram um aumento considerável nas resistências à compressão e à flexão. A adição de OG aumenta, aos 28 dias, a resistência à compressão de 20 a 24% e resistência à flexão de 3 a 10% nas misturas com 100%C. Nas misturas com 70%C+30%CV o referido aumento é de 16 a 21% na resistência à compressão e de 13 a 20% na resistência à flexão.

O referido aumento da resistência das argamassas com a adição do OG pode ser atribuído à forte interligação entre o OG e a matriz cimentícia [18]. De acordo com Li e Cols [19] O OG contém grupos de ácido carboxílico que conseguem reagir com o CSH e com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o que contribui para a criação de uma forte ligação covalente entre o OG e a matriz cimentícia e, desse modo, melhorar as propriedades mecânicas da mistura. Yang et al [20] apresentam conclusões semelhantes referindo que a adição de OG distribui a tensão imposta pelas cargas externas e reduz a pressão sobre o CSH devido essencialmente à melhor interligação do OG com a matriz cimentícia.

Por outro lado, Lin et al [21], referem que o aumento da resistência devido à adição de OG depende essencialmente do seu contributo para o processo de hidratação do cimento

actuando/funcionando como um catalisador. A elevada superfície específica e capacidade de adsorção de água do OG geram “reservatórios de água” e “canais de transporte” para a fase fluida da mistura (incluindo para as partículas de cimento) promovendo igualmente pontos de nucleação e fomentando o crescimento de cristais de cálcio. No mesmo sentido, Li et al [22], com recurso ao estudo da evolução do calor de hidratação de misturas com OG nas primeiras idades referem que o efeito de nucleação mencionado por Lin et al [21] encurtou a fase de dormência da hidratação do cimento de tal modo que a taxa de hidratação e o calor cumulativo de hidratação da pasta de cimento com OG foram significativamente maiores do que os da pasta de cimento sem OG. Os mesmos autores [22] concluem que o efeito do OG na hidratação do C₃A é significativamente maior do que no C₃S, o que conduz a uma microestrutura mais densa com mais produtos de hidratação envolvendo os poros de OG e consequente melhoria de resistência mecânica das misturas.

Tabela 3 - Resultados no estado endurecido – compressão

Mistura	Resistência à compressão [MPa]								
	f _{cm,7d}	S	ΔRef ^a [%]	f _{cm,28d}	S	ΔRef ^a [%]	f _{cm,91d}	S	ΔRef ^a [%]
C0	14,93	1,61	---	21,88	2,65	---	22,57	2,52	---
C2	18,95	2,82	26,94	26,35	4,26	20,44	28,12	3,45	24,58
C6	20,21	0,21	35,43	27,10	0,38	23,86	28,32	0,36	25,46
CV0	10,77	0,06	---	12,32	0,08	---	13,70	0,08	---
CV2	12,33	0,73	14,49	14,33	1,07	16,33	15,59	0,92	13,80
CV6	12,92	0,37	20,00	14,87	0,48	20,66	16,00	0,44	16,78

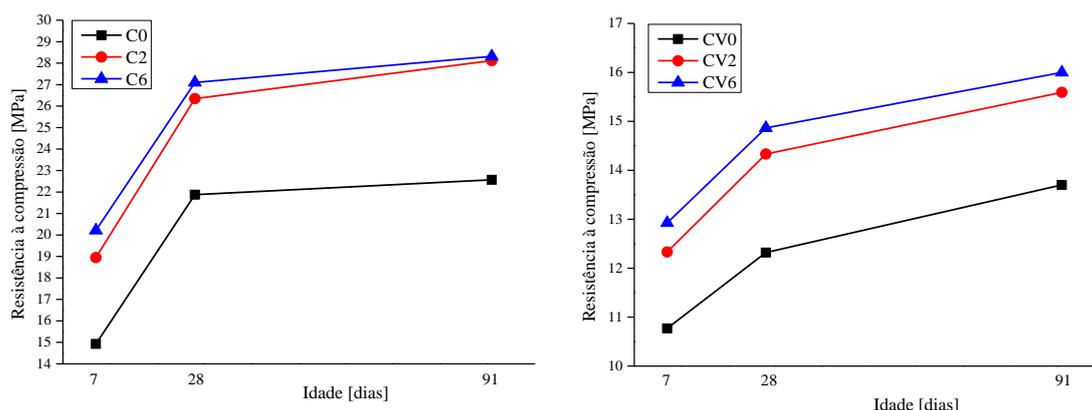


Figura 2 - Variação da resistência à compressão com a idade, misturas 100% C (esq) e misturas 70% C + 30% CV (dt^a)

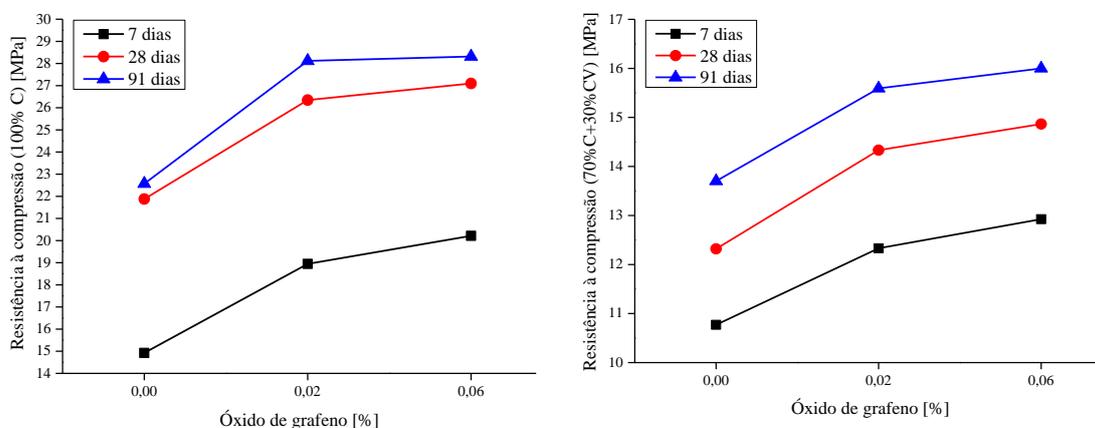


Figura 3 - Variação da resistência à compressão com a percentagem de óxido de grafeno, misturas 100% C (esq) e misturas 70% C + 30% CV (dt^a)

No caso da resistência à compressão verificam-se valores mais significativo nas misturas com 100% C

do que nas misturas com 70%C+30%CV, associado por um lado às diferenças na razão A/C entre as duas famílias de AAC e por outro ao efeito das CV no processo de endurecimento e evolução da resistência. Tal como verificado por Wang et al [17], apesar da diminuição geral da resistência com a adição das CV (por comparação com as misturas 100%C) é possível verificar que a resistência das misturas com CV e OG (CV2 e CV6) é sempre superior à mistura de referência (CV0). Os autores [17] salientam ainda que apesar das desvantagens associadas ao atraso inicial no desenvolvimento da resistência devido às CV, estas podem compensar a perda de fluidez devida ao OG (ver Figura 1 e 2).

Analisando a Figura 3 verificasse que as diferenças na resistência à compressão entre as misturas com 0,02% e 0,06% são reduzidas, apresentando variações inferiores a 3% aos 28 dias e a 1% aos 91 dias nas misturas 100%C e inferiores a 4% aos 28 dias e a 3% aos 91 dias nas misturas 70%C+30%CV. Diversos autores [23-29] referem que a quantidade de OG que otimiza a resistência à compressão deverá estar entre $\approx 0,03\%$ e $\approx 0,07\%$, podendo variar em função da composição do OG. É possível observar, em alguns dos referidos trabalhos, que a partir de $\approx 0,09\%$ (dependendo do tipo de OG) é possível, inclusive, obter uma redução geral do comportamento mecânico.

Tabela 4 - Resultados no estado endurecido – flexão

Mistura	Resistência à flexão [MPa]								
	$f_{ctm,7d}$	S	Δ_{Ref} [%]	$f_{ctm,28d}$	S	Δ_{Ref} [%]	$f_{ctm,91d}$	S	Δ_{Ref} [%]
C0	3,44	0,02	---	4,60	0,02	---	4,90	0,02	---
C2	3,72	0,17	8,08	4,75	0,20	3,28	5,15	0,17	5,09
C6	3,96	0,17	15,09	5,08	0,24	10,37	5,38	0,23	9,90
CV0	2,68	0,14	---	3,01	0,18	---	3,37	0,18	---
CV2	2,98	0,11	11,17	3,41	0,12	13,33	3,81	0,11	13,11
CV6	3,16	0,34	18,06	3,61	0,35	19,91	3,94	0,32	17,03

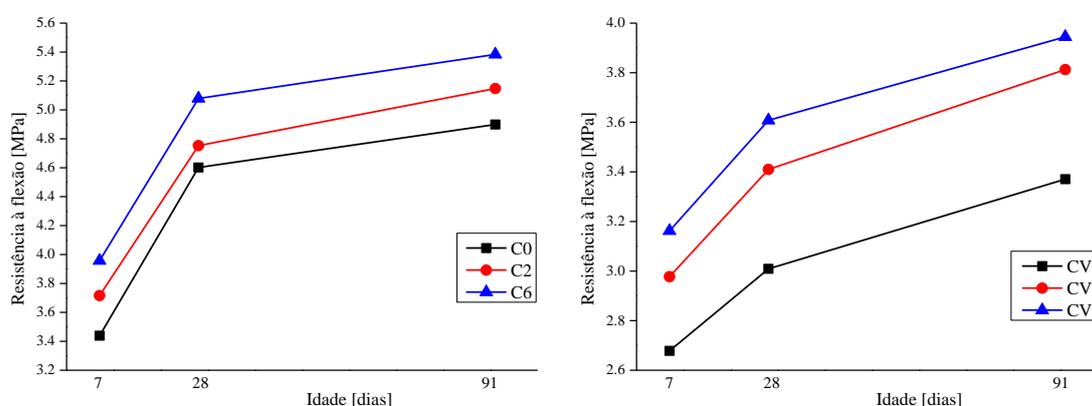


Figura 4 - Variação da resistência à flexão com a idade, misturas 100% C (esq) e misturas 70% C + 30% CV (dt^a)

3.3. Resultados no estado endurecido – absorção de água por capilaridade

Na Tabela 5 e nas Figuras 6 e 7 são apresentados os valores de absorção de água por capilaridade e o respectivo coeficiente de absorção para os 28 e os 91 dias de idade. Relativamente a este mecanismo de transporte verifica-se um comportamento significativamente díspar do observado na resistência mecânica. Nas misturas com C é possível observar que a C2 (com 0,02% de OG) apresenta um desempenho mais favorável que as restantes, enquanto a C6 (com 0,06% de OG) obteve valores de absorção superiores aos da mistura de referência. Esta tendência manteve-se nas duas idades estudadas (28 e 91 dias).

Nas misturas com 70%C+30%CV verificasse um comportamento diferente: a adição de OG não representou qualquer ganho na absorção de água por capilaridade nas duas idades estudadas (28 e 91 dias). Nestas misturas, com o acréscimo de OG, verificasse um aumento tanto da absorção como do respectivo coeficiente. No entanto, como seria expectável, o desempenho

global das misturas melhora com a idade (dos 28 para os 91 dias).

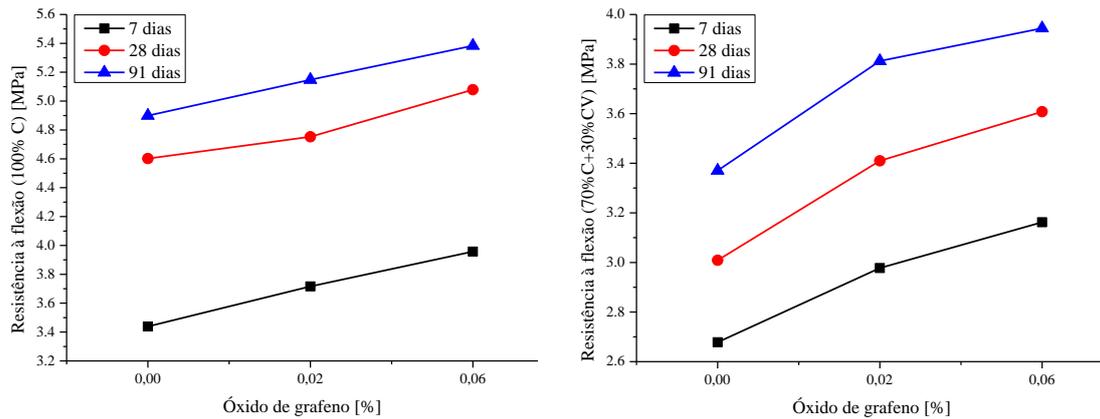


Figura 5 - Variação da resistência à flexão com a percentagem de óxido de grafeno, misturas 100% C (esq) e misturas 70% C + 30% CV (dt^a)

Tabela 5 - Resultados no estado endurecido - capilaridade

Identificação	Mistura	Idade [dias]	Abs t 1/4 horas		Abs t 1/2 horas		Abs t 3/4 horas		Abs t 1 horas		Abs t 2 horas		Abs t 4 horas		Abs t 6 horas		Abs t 24 horas		Abs t 72 horas		Coef de absorção	
			Abs _m	S	Abs _m	S																
			[Kg/m ²]		[Kg/m ²]		[Kg/m ²]		[Kg/m ²]		[Kg/m ²]		[Kg/m ²]		[Kg/m ²]		[Kg/m ²]		[Kg/m ²]		[mm/min ^{0,5}]	
C0	28		0,619	0,169	0,947	0,272	1,241	0,378	1,375	0,412	1,947	0,572	2,741	0,803	3,331	0,969	6,200	1,438	9,897	2,103	0,177	0,999
	91		0,340	0,022	0,526	0,047	0,713	0,021	0,814	0,129	1,177	0,346	1,802	0,232	2,193	0,374	4,693	0,326	8,793	0,374	0,119	0,996
C2	28		0,434	0,009	0,503	0,072	0,644	0,112	0,712	0,106	0,975	0,181	1,384	0,303	1,703	0,397	3,584	0,909	5,319	0,744	0,088	0,997
	91		0,238	0,012	0,280	0,013	0,369	0,063	0,420	0,033	0,591	0,110	0,912	0,088	1,119	0,235	2,725	0,207	4,714	0,318	0,059	0,995
C6	28		0,634	0,047	0,991	0,053	1,288	0,069	1,572	0,084	2,419	0,119	3,728	0,141	4,731	0,181	9,772	0,184	15,453	0,091	0,258	0,989
	91		0,348	0,060	0,551	0,093	0,740	0,039	0,930	0,026	1,463	0,072	2,453	0,041	3,113	0,107	7,881	0,045	12,598	0,148	0,172	0,976
CV0	28		0,403	0,028	0,516	0,009	0,603	0,009	0,691	0,022	0,966	0,078	1,394	0,131	1,734	0,172	4,053	0,347	8,553	1,134	0,090	0,998
	91		0,219	0,036	0,283	0,016	0,339	0,005	0,399	0,007	0,568	0,046	0,878	0,036	1,071	0,096	2,895	0,074	7,592	2,014	0,057	0,995
CV2	28		0,434	0,047	0,647	0,103	0,812	0,131	0,928	0,153	1,469	0,213	2,322	0,297	3,050	0,356	7,541	0,647	15,394	1,431	0,163	0,983
	91		0,237	0,060	0,354	0,018	0,458	0,072	0,537	0,047	0,863	0,125	1,374	0,077	2,012	0,211	5,370	0,138	13,688	2,545	0,105	0,961
CV6	28		0,487	0,019	0,750	0,013	0,975	0,006	1,156	0,019	1,822	0,116	2,859	0,284	3,722	0,434	9,059	1,078	17,553	1,353	0,201	0,984
	91		0,266	0,024	0,412	0,022	0,547	0,003	0,668	0,006	1,132	0,072	1,689	0,074	2,299	0,241	6,439	0,230	15,710	2,422	0,124	0,977

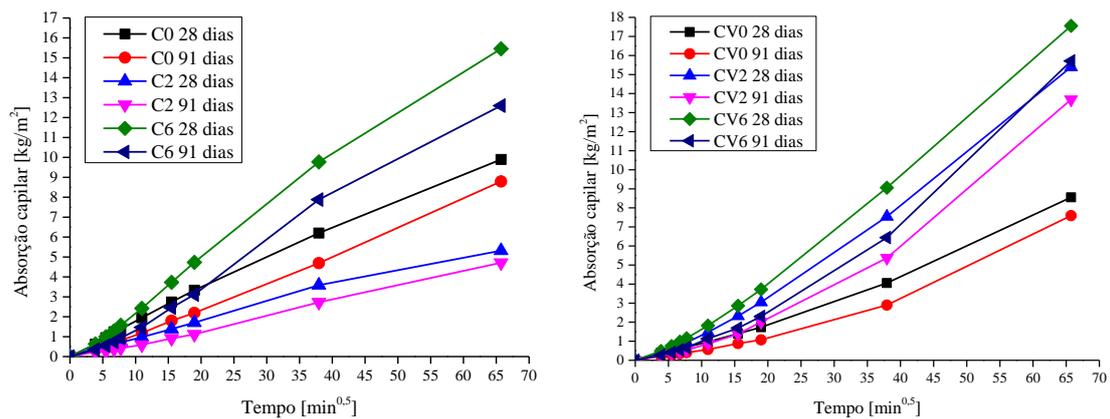


Figura 6 - Curvas de absorção capilar aos 28 e 91 dias para as misturas 100% C (esq) e 70% C + 30% CV (dt^a)

Os referidos resultados estão em linha com o observado por outros autores. Mohammed et al [7] referem que a adição de OG aumenta a quantidade de pequenos poros presentes na matriz cimentícia, aumentando significativamente a quantidade de poros com dimensão inferior a 15 nm. Outros autores [30, 31, 32] referem que a adição de OG pode conduzir a um aumento na parcela de poros capilares na faixa de 100 a 1000 nm. As variações nos valores apresentados estão

claramente associadas às diferenças no tipo de OG bem como às diferentes dosagens estudadas pelos referidos autores. Bykkam [30] e Lv S et al [31] afirmam que o referido comportamento pode ser atribuído ao facto de algumas camadas de OG possuírem folhas tridimensionais interligadas formando uma estrutura porosa semelhante a um material “esponjoso”.

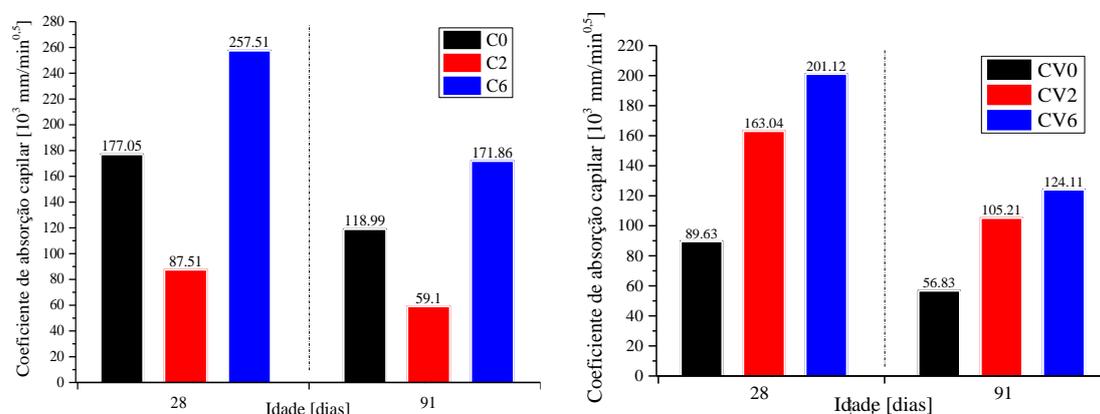


Figura 7 - Coeficientes de absorção capilar aos 28 e 91 dias para as misturas 100% C (esq) e 70% C + 30% CV (dt^a)

4. Conclusões

Todas as misturas estudadas, só com C, com CV em substituição parcial do cimento e com a adição de OG, cumprem os requisitos no que diz respeito à viscosidade, capacidade de escoamento e capacidade de passagem em espaços confinados e, portanto, podem ser classificadas como auto-compactáveis. Ou seja, a incorporação do OG permitiu a produção de ACC com um desempenho adequado no estado fresco, apesar de, no entanto, ter ocorrido alguma perda de trabalhabilidade compensada com o ajuste nas dosagens de superplastificante. A referida perda de desempenho ocorreu essencialmente devido à elevada superfície específica das partículas de OG que tendencialmente dificultam a dispersão das partículas de cimento, limitando desse modo o escoamento.

A adição de OG melhorou significativamente o desempenho mecânico de todas as misturas estudadas. Considerando os 28 dias de idade de ensaio é de salientar um aumento de 35% na resistência à compressão da mistura com C e 0,06% de OG por comparação com a mistura de referência. O referido aumento generalizado do comportamento mecânico de todas as misturas estudadas está fortemente relacionado com para a melhoria da interligação entre o OG e a matriz cimentícia bem como com o seu contributo para o processo de hidratação do cimento funcionando como um catalisador na reacção.

No geral verifica-se que a melhoria do desempenho mecânico das misturas com a adição de OG está fortemente relacionado com a melhoria da microestrutura devido ao efeito regulador de OG, acelerando o processo de hidratação, regulando os cristais de hidratação, otimizando a estrutura dos poros e melhorando a interface de ligação da matriz cimentícia.

No caso da absorção de água por capilaridade observasse um comportamento distinto do comportamento mecânico. Nas misturas com 100% de C obteve-se uma melhoria com 0,02% de OG que se anula com 0,06%. Nas misturas binárias observa-se uma perda global de desempenho com a adição do OG. As propriedades do OG apresentam uma influência significativa no desempenho das misturas, no entanto, existem diversos estudos que apontam para um aumento da parcela de poros capilares com a adição de OG.

Com o presente trabalho foi possível verificar, no geral, uma melhoria no desempenho das argamassas produzidas com OG, demonstrando a viabilidade desta adição, por exemplo, na contribuição para a redução da quantidade de cimento nas misturas não só de argamassas como até de betões. Será, no entanto, essencial realizar mais estudos que permitam verificar a influencia da adição do OG na durabilidade das misturas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio do Instituto Politécnico de Lisboa (IPL) através do financiamento do projecto de investigação científica “LOWCO2MPOSITES - Durable environmental-friendly cement composites using very low binder contents (IPL/2022/ LOWCO2MP_ISEL)”. Agradece-se de igual modo o apoio do centro de investigação CERIS - IST.

Referências

- [1] S. Chuah, Z. Pan, J. Sanjayan, C. Wang, W. Duan, Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide (Review), *Constr. Build. Mater.*, 73 (2014) 113-124.
- [2] P. Hou, S. Kawashima, D. Kong, D. Corr, J. Qian, S. Shah, Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property, *Compos. Part B: Eng.*, 45(1) (2013) 440–8.
- [3] S. Lv, Y. Ma, C. Qiu, J. Liu, T. Sun, Q. Zhou, Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites, *Constr. Build. Mater.*, 49 (2013) 121–127.
- [4] Z. Pan, W. Duan, D. Li, F. Collins, Graphene oxide reinforced cement and concrete, Monash University, [WO2013096990 A1], 2013.
- [5] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. Kim, S. Bose, J. Lee, Recent advances in graphene-based polymer composites, *Prog. Polym. Sci.*, 35(11) (2010) 1350–1375.
- [6] X. He, X. Shi, Chloride permeability and microstructure of Portland cement mortars incorporating nanomaterials, *Transp. Res. Rec.*, 2070(1) (2008) 13–21.
- [7] A. Mohammed, J.G. Sanjayan, W.H. Duan, A. Nazari, Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites, *Constr. Build. Mater.*, 84 (2015) 341-347.
- [8] Q. Wang, J. Wang, C. Lu, B. Liu, K. Zhang, C. Li, Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement, *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, 30(4) (2015) 349–356.
- [9] S. Lv, L. Deng, W. Yang, Q. Zhou, Y. Cui, Fabrication of polycarboxylate/graphene oxide nanosheet composites by copolymerization for reinforcing and toughening cement composites, *Cem. Concr. Compos.*, 66 (2019) 1–9.
- [10] H. Sun, L. Ling, Z. Ren, S. Memon, F. Xing, Effect of graphene oxide/graphene hybrid on mechanical properties of cement mortar and mechanism investigation, *Nanomaterials*, 10(1) (2020).
- [11] M. Nepomuceno, L. Oliveira, Parameters for self-compacting concrete mortar phase, *ACI Mater. J.*, 253 (2008) 323–340.
- [12] M. Nepomuceno, L. Oliveira, S. Lopes, Methodology for mix design of the mortar phase of self-compacting concrete using different mineral additions in binary blends of powders, *Constr. Build. Mater.*, 26 (2012) 317–326.
- [13] P. Silva, J. de Brito, J. Costa, Viability of two new mix design methodologies for SCC, *ACI Mater. J.*, 108(6) (2011) 579–588.
- [14] H. Okamura, K. Ozawa, M. Ouchi, Self-Compacting Concrete, *Struct. Concr. J.*, Thomas Telford Ltd, 1 (1) (2000) 3-17.
- [15] S.H. Lv, Y.J. Ma, C.C. Qiu, T. Sun, J. Liu, Q. Zhou, Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites, *Constr. Build. Mater.*, 49 (2013) 121–127.
- [16] Y.R. Zhang, X.M. Kong, Z.C. Lu, et al., Influence of triethanolamine on the hydration product of portlandite in cement paste and the mechanism, *Cem. Concr. Res.* 87 (2016) 64–76.
- [17] Q. Wang, X. Cui, J. Wang, S. Li, C. Lv, Y. Dong, Effect of fly ash on rheological properties of graphene oxide cement paste, *Constr. Build. Mater.* 138 (2017) 35–44.
- [18] Z. Pan, L. He, L. Qiu, A. H. Korayem, G. Li, J. W. Zhu, F. Collins, D. Li, W. H. Duan, M. C. Wang, Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide–cement composite,

- Cem. Concr. Compos. 58 (2015) 140–147.
- [19] G. Li, P. Wang, X. Zhao, Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes, *Carbon*, 43(6) (2005) 1239–1245.
- [20] H. Yang, M. Monasterio, H. Cui, N. Han, Experimental study of the effects of graphene oxide on microstructure and properties of cement paste composite, *Compos.: Part A*, 102 (2017) 263–272.
- [21] C. Lin, W. Wei, Y.H. Hu, Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process, *J. Phys. Chem. Solid.*, 89 (2016) 128–133.
- [22] W. Li, X. Li, S.J. Chen, Y.M. Liu, W.H. Duan, S.P. Shah, Effects of graphene oxide on early-age hydration and electrical resistivity of Portland cement paste, *Construct. Build. Mater.*, 136 (2017) 506–514.
- [23] R. Kaur, N.C. Kothiyal, H. Arora, Studies on combined effect of superplasticizer modified graphene oxide and carbon nanotubes on the physico-mechanical strength and electrical resistivity of fly ash blended cement mortar, *J. Build. Eng.* 30 (2020) 101304.
- [24] Z. Lu, D. Hou, L. Meng, G. Sun, C. Lu, Z. Li, Mechanism of cement paste reinforced by graphene oxide/carbon nanotubes composites with enhanced mechanical properties, *RSC Adv.*, 5(122) (2015) 100598–100605.
- [25] C. Zhou, F. Li, J. Hu, M. Ren, J. Wei, Q. Yu, Enhanced mechanical properties of cement paste by hybrid graphene oxide/carbon nanotubes, *Construct. Build. Mater.*, 134 (2017) 336–345.
- [26] S. Najafshad, H.D. Manesh, S.M. Zebarjad, N. Hataf, Y. Mazaheri, Production and investigation of mechanical properties and electrical resistivity of cement-matrix nanocomposites with graphene oxide and carbon nanotube reinforcements, *Arch. Civ. Mech. Eng.*, 20(2) (2020) 57.
- [27] H. Sun, L. Ling, Z. Ren, S.A. Memon, F. Xing, Effect of graphene Oxide/Graphene hybrid on mechanical properties of cement mortar and mechanism investigation, *Nanomaterials*, 10(1) (2020) 113.
- [28] H. Liu, Y. Yu, H. Liu, J. Jin, S. Liu, Hybrid effects of nano-silica and graphene oxide on mechanical properties and hydration products of oil well cement, *Construct. Build. Mater.*, 191 (2018) 311–319.
- [29] C. Lin, W. Wei, Y.H. Hu, Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process, *J. Phys. Chem. Solid.*, 89 (2016) 128–133.
- [30] S. Bykkam, V. Rao, S.C. Ch, T. Thunugunta, Synthesis and characterization of graphene oxide and its antimicrobial activity against *Klebsiella* and *Staphylococcus*, *Int. J. Adv. Biotechnol. Res.*, 4 (2013) 142–146.
- [31] S. Lv, Y. Ma, C. Qiu, Q. Zhou, Regulation of go on cement hydration crystals and its toughening effect, *Mag. Concr. Res.*, 65 (2013) 1246–1254.
- [32] S. Panzavolta, B. Bracci, C. Gualandi, M. Focarete, E. Treossi, K. Kouroupis-Agalou, et al., Structural reinforcement and failure analysis in composite nanofibers of graphene oxide and gelatin, *Carbon*, 78 (2014) 566–77.

ORCID

Pedro Miguel Soares Raposeiro da Silva

0000-0001-8770-8439 (<http://orcid.org/0000-0001-8770-8439>)

Luis Manuel Faria da Rocha Evangelista

0000-0001-8406-6864 (<https://orcid.org/0000-0001-8406-6864>)