

Avaliação do perfil térmico e calor de hidratação de pastas de cimento com adição de óxido de grafeno

Evaluation of the thermal profile and hydration heat of cement pastes with addition of graphene oxide

Ricardo Augusto dos Santos Horta¹ , Júnia Nunes de Paula², José Márcio Fonseca Calixto³

¹Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. R. Raymundo Mattoso, 900, Santa Rita, 35790-000, Curvelo, MG, Brasil.

²Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Av. Amazonas, 7675, Nova Gameleira, 30510-000, Belo Horizonte, MG, Brasil.

³Universidade Federal de Minas Gerais. Av. Pres. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil. e-mail: ricardocivil92@gmail.com, juniapaula@cefetmg.br, calixto@ufmg.br

RESUMO

Os nanomateriais (nanosilica, nanotubos de carbono e derivados do grafeno) vêm sendo investigados como potenciais adições capazes de reforçar a matriz cimentícia, principalmente em relação à resistência à tração, por meio dos mecanismos de restrição à iniciação e à propagação das fissuras na escala nanométrica. Como uma nova classe de nanomaterial em escala bidimensional, o óxido de grafeno (OG) tem recebido grande atenção no meio científico devido à sua elevada superfície específica, boa dispersão em água, condutibilidade térmica e elétrica, elevado módulo de elasticidade, além de elevada resistência à tração. Contudo, tem-se conhecimento de que a adição de nanomateriais em matrizes cimentícias pode provocar alterações na cinética da reação de hidratação do cimento. Isso ocorre devido à elevada superfície específica dos nanomateriais, que requer uma grande quantidade de água no preparo das pastas, influenciando diretamente na velocidade da reação de hidratação e no calor total acumulado. Com base nisso, buscou-se, neste trabalho, investigar os efeitos da adição do óxido de grafeno sobre o perfil térmico e calor de hidratação de pastas de cimento Portland. Foram realizados ensaios com adição de óxido de grafeno produzido e patenteado no CTNano/UFMG¹ em pastas de cimento de classe CP-III-RS-40, nos teores de 0,03%OG e 0,05%OG. No ensaio de calorimetria, foram observados aumentos no pico de temperatura para as pastas de cimento com adição de OG, bem como redução do tempo de pico, o que indica que este nanomaterial de fato altera a cinética da reação de hidratação do cimento, tanto pelo efeito acelerador de pega decorrente do pH ácido da solução de OG, como pelo efeito de adsorção de moléculas de água e componentes do cimento pelos grupos funcionais de oxigênio, o que aumenta a taxa de reação.

Palavras-chave: Compósitos cimentícios; Nanomateriais; Óxido de grafeno; Perfil térmico; Reação de hidratação.

ABSTRACT

Nanomaterials (nanosilica, carbon nanotubes and graphene derivatives) have been investigated as potential additions capable of reinforcing the cement matrix, mainly in relation to tensile strength, through the mechanism of restriction to the initiation and propagation of cracks at the nanometer scale. As a new class of nano-material on a two-dimensional scale, graphene oxide (GO) has received great attention in the scientific field due to its high specific surface, good dispersion in water, thermal and electrical conductivity, high modulus of elasticity, in addition to high tensile strength. However, it is known that the addition of nanomaterials in cementitious matrices can cause changes in the kinetics of the cement hydration reaction. This is due to the high specific surface of nanomaterials, which requires a large amount of water in the preparation of the pastes, influencing the hydration

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

reaction rate and the total accumulated heat. Based on this, the aim of this work was to investigate the effects of the addition of graphene oxide on the thermal profile and hydration heat of Portland cement pastes. Tests were carried out with the addition of graphene oxide produced and patented at CTNano/UFGM in cement pastes class CP-III-RS-40, at levels of 0.03%GO and 0.05%GO. In the calorimetry test, increases in the peak temperature were observed for the cement pastes with the addition of GO, as well as a reduction in peak time, which indicates that this nanomaterial actually changes the kinetics of the cement hydration reaction, both by the accelerating effect of setting due to the acidic pH of the GO solution, and by the adsorption effect of water molecules and cement components by the oxygen functional groups, which increases the reaction rate.

Keywords: Cement composites; Nanomaterials; Graphene oxide; Thermal profile; Hydration reaction.

1. INTRODUÇÃO

O processo de hidratação do cimento consiste na reação entre os grãos de cimento (principalmente silicato dicálcico (C_2S), silicato tricálcico (C_3S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato de cálcio (C_4AF)) e a água para a formação dos produtos de hidratação, como silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), etringita ($C_6AS_3H_{32}$) e monossulfoaluminato hidratado (C_4ASH_{18}). Esse processo provoca um aumento da temperatura da massa de cimento, cujo calor é liberado para o ambiente (processo exotérmico) [1].

O aumento da temperatura no interior de grandes massas de cimento, devido ao calor liberado no processo de hidratação, pode resultar no aparecimento de fissuras de origem térmica: enquanto o núcleo do material cimentício ainda está em processo de expansão devido à grande quantidade de calor liberada na hidratação do cimento, a camada mais externa inicia o processo de resfriamento e retração, gerando tensões internas [2].

As fissuras ocasionadas por elevações de temperatura podem reduzir a capacidade de resistência global da peça estrutural afetada, bem como comprometer a durabilidade do concreto armado, já que permite a entrada de agentes agressivos (dióxido de carbono e íons cloreto, principalmente) com mais rapidez e facilidade, diminuindo a vida útil estrutural. Estas fissuras podem ser evitadas se forem utilizados cimentos com taxas lentas de evolução de calor, os chamados cimentos Portland de baixo calor de hidratação, identificados pela sigla original (CP) acrescido do sufixo BC [3].

O cimento Portland de baixo calor de hidratação, de acordo com a ABNT NBR 16697/2018 – Cimento Portland – Requisitos, é aquele que desprende até 270 J/g de calor nas primeiras 41 horas de hidratação e pode ser qualquer um dos tipos básicos – para tal, deve atender aos requisitos químicos, físicos e mecânicos dos tipos originais [4]. A Figura 1 apresenta o comportamento típico de pastas de cimento Portland quanto à evolução do calor de hidratação.

Pela Figura 1, pode-se inferir que o processo de hidratação do cimento é dividido em cinco estágios distintos. Segundo TAYLOR [1], no estágio I o cimento começa a ser dissolvido na água formando uma solução de íons, dentre os quais o Al^{3+} reage instantaneamente com o gesso e a água do sistema, liberando uma grande quantidade calor em um curto intervalo de tempo (15 a 20 minutos), caracterizando o 1º pico exotérmico. Desta reação resulta a etringita, composto formado por pequenas agulhas ($C_6AS_3H_{32}$).

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

O estágio III (4 a 8 horas) é marcado pela concentração crítica de íons cálcio, ocorrendo a hidratação do C_2S e C_3S e a rápida formação de $Ca(OH)_2$ e C-S-H, dando início ao período de pega. A taxa máxima da reação

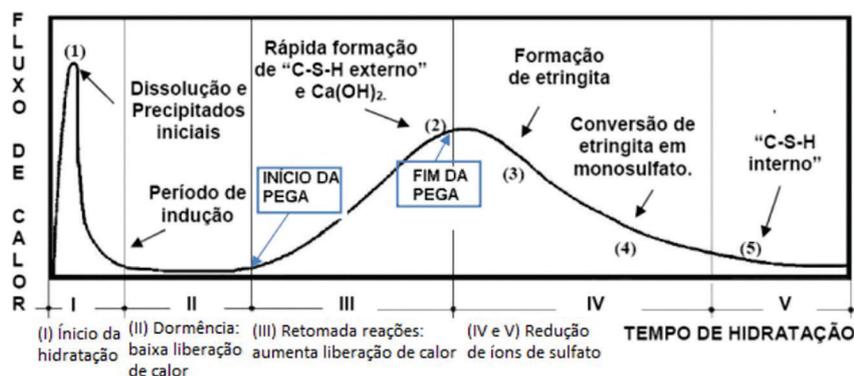


Figura 1: Evolução do calor de hidratação de pastas de cimento Portland (Adaptado de TAYLOR [1]).

de hidratação do C_3S ocorre nesse estágio, promovendo uma forte liberação de calor que dá origem ao 2º pico exotérmico.

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

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

Para a medição do calor acumulado gerado em uma reação de hidratação, utiliza-se a equação proposta por HALLIDAY *et al.* [5], onde m é a massa do material, em g; c é o calor específico do material, em $J/(g \cdot ^\circ C)$; ΔT é a variação de temperatura, em $^\circ C$ e Q é o calor total gerado/absorvido, em J.

$$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta T \tag{1}$$

A norma ASTM C1679 (2014) apresenta o conceito de massa térmica de um dado material, sendo esta o produto da massa do material pelo seu calor específico ($m \cdot c$). Segundo esta norma, o calor específico de $4,18 J/(g \cdot ^\circ C)$ pode ser adotado para a água [6].

Empregando a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), BENEDETTI [7] investigou o calor específico de cimento Portland CP-III-40-RS fabricado no Brasil pela InterCement. Segundo este estudo, o calor específico obtido é uma função linear da temperatura. No caso do CP-III-40-RS, o calor específico é dado pela equação 2, onde T é a temperatura do cimento em $^\circ C$:

$$c = 0,0045 \cdot T + 0,4807 \tag{2}$$

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

Os nanomateriais (nanosilica, nanotubos de carbono e derivados do grafeno) vêm sendo investigados como potenciais adições capazes de reforçar a matriz cimentícia, principalmente em relação à resistência à tração, por meio dos mecanismos de restrição à iniciação e à propagação das fissuras na escala nanométrica, bem como disponibilização de uma área de superfície específica extremamente elevada para interação com os produtos de hidratação do cimento [8].

Dentre os nanomateriais, o óxido de grafeno (OG) apresenta um enorme potencial para aplicação nos compósitos cimentícios. Existem três métodos para obtenção de grafeno e óxido de grafeno. Um deles é conhecido como micro esfoliação mecânica, que consiste no uso de fitas adesivas para retirada de camadas do grafite. Outro é através da deposição química a vapor, em temperaturas elevadas, de átomos de carbono sobre substratos metálicos. Por fim, e o mais utilizado, a micro esfoliação química. Este último método, proposto por Hummers e Hoffman em 1958 (conhecido como Método de Hummers), é baseado na oxidação do grafite para óxido de grafite e, posteriormente, na esfoliação, centrifugação ou dispersão ultrassônica do óxido de grafite para obtenção do óxido de grafeno (Figura 2), o qual passa por um processo de purificação e redução química, dando origem a uma solução de óxido de grafeno [8].

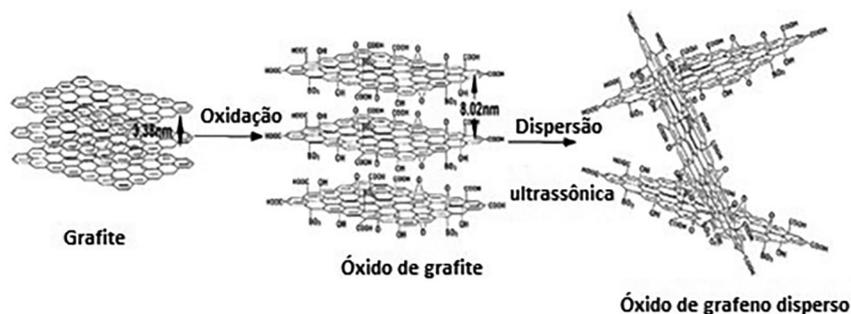


Figura 2: Representação molecular da conversão do grafite em óxido de grafeno pelo método de Hummer [8].

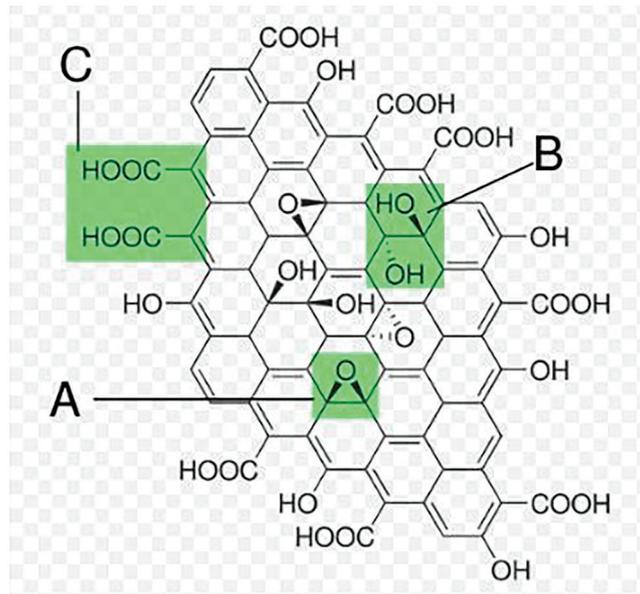


Figura 3: Estrutura molecular do óxido de grafeno (A: Grupo epoxílico, B: Grupo hidroxílico, C: Grupo carboxílico) [2].

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

O OG consiste em uma estrutura plana de átomos de carbono interligados em formato hexagonal, com orbitais hibridizados sp^2 e sp^3 [9]. Segundo LU *et al.* [10], o OG é um material hidrofílico devido à presença de grupos funcionais de oxigênio no plano basal e bordas de sua estrutura molecular (Figura 3).

Como uma nova classe de nanomaterial em escala bidimensional, o OG tem recebido grande atenção em vários campos de aplicação na área de engenharia civil, devido à sua elevada superfície específica, boa dispersão em água, elevada condutividade térmica e elétrica, elevado módulo de elasticidade, além de elevada resistência à tração [11–14].

Segundo YANG *et al.* [14], a incorporação do óxido de grafeno aos materiais cimentícios ajuda a promover a qualidade construtiva, com o seguinte potencial de contribuições:

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

Contudo, tem-se conhecimento de que a adição de nanomateriais em matrizes cimentícias pode provocar alterações na cinética da reação de formação dos produtos de hidratação do cimento. Isso ocorre devido à elevada superfície específica dos nanomateriais, que requer grande quantidade de água no processo de preparo das pastas, influenciando diretamente na velocidade da reação de hidratação e no calor total gerado.

A aceleração do processo de hidratação do cimento resulta em melhorias nas propriedades físicas e mecânicas do material, especialmente nas primeiras idades de cura, devido à maior concentração do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) no interior da matriz cimentícia. A nucleação e o rápido crescimento dos cristais de C-S-H contribuem não apenas para o preenchimento dos poros e redução da permeabilidade da matriz cimentícia, pelo seu maior volume em relação aos grãos de silicato de cálcio (C_2S e C_3S), como também para o aumento de resistência mecânica, podendo reduzir o tempo de desfôrma de elementos de concreto.

Com base nisto, buscou-se, neste trabalho, investigar os efeitos da adição do óxido de grafeno sobre o perfil térmico e calor de hidratação de pastas de cimento Portland. De forma a cumprir este objetivo, foram reali-

zados ensaios com adição de óxido de grafeno produzido e patenteado no CTNano/UFGM em pastas de cimento de classe CP-III-RS-40, nos teores de 0,03%OG e 0,05%OG por massa de cimento. Os resultados obtidos serão analisados e, ao final, discutidos.

2. MATERIAIS E MÉTODO

2.1. Materiais

2.1.1. Cimento Portland

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

Os ensaios físicos e químicos do cimento foram realizados na própria fábrica e os relatórios gerados foram disponibilizados pelo fabricante. A Tabela 1 apresenta as principais informações referentes aos ensaios realizados sobre o CP-III-RS-40 e limites normativos da ABNT NBR 16.697/2018 – Cimento Portland – Requisitos.

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

2.1.2. Solução de óxido de grafeno

O óxido de grafeno utilizado neste trabalho foi fornecido pelos laboratórios do CTNano/UFGM na forma de uma solução aquosa com concentração de 5,0 g/L. Em seu processo de obtenção, o OG foi esfoliado por meio de oxidação com ácidos, resultando em estruturas com 1 a 7 folhas de espessura (dimensão lateral de 5 µm), quando então foi realizada a lavagem com água destilada para a retirada do ácido. O seu grau de oxidação é de 40% em massa, sendo que o método utilizado é conforme a patente BR 102016005632-2 A2 e inspirado no Método de Hummers. O OG permanece disperso em solução aquosa pelo tempo médio de 90 dias. A Figura 4 apresenta a solução de OG utilizada.

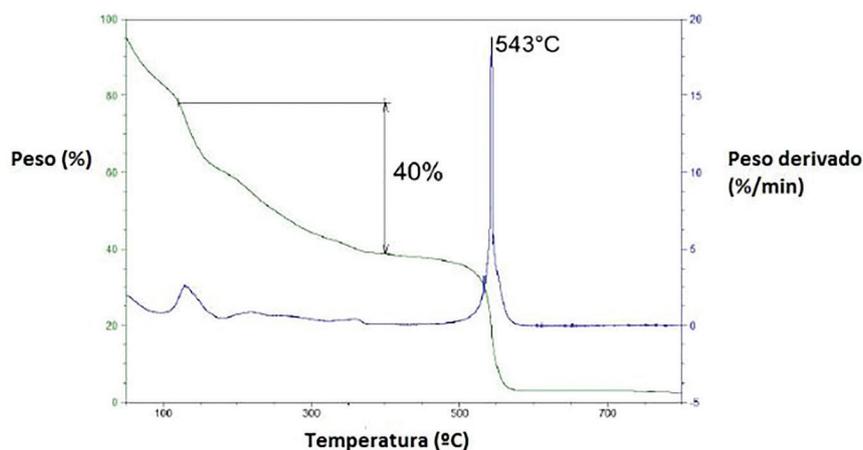
Tabela 1: Resultados dos ensaios físicos e químicos do cimento Intercement e limites normativos.

PARÂMETROS	CP-III-RS-40	
	CIMENTO UTILIZADO (INTERCEMENT)	LIMITES NBR 16.697/2018 [4]
Data de ensacamento	13/08/2016	–
Massa específica (g/cm ³)	3,03	–
Finura Blaine (cm ² /g)	4642	–
Retido na peneira nº 200 (#75 µm) (%)	0,467	≤8,0
Início de pega (min)	180	≥60
Fim de pega (min)	250	≤720
Água de consistência (%)	29,38	–
SO ₃ (%)	2,38	≤4,5
MgO (%)	3,43	–
SiO ₂ (%)	24,09	–
Al ₂ O ₃ (%)	6,36	–
Fe ₂ O ₃ (%)	3,30	–
CaO (%)	54,81	–
Na ₂ O (%)	0,14	–
K ₂ O (%)	0,67	–
Perda ao fogo (%)	3,47	≤6,5
Resíduo insolúvel (%)	1,40	≤5,0



Figura 4: Solução de OG utilizada nos experimentos.

Análise termogravimétrica (TGA)



Análise termogravimétrica de GO sólido, realizada em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

Figura 5: Análise termogravimétrica (TGA) do OG sólido.

A equipe técnica do CTNano/UFMG realizou ensaios de caracterização sobre o óxido de grafeno fornecido para a realização desta pesquisa. Os ensaios de caracterização consistiram em análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). No ensaio de TGA (Figura 5), ficou constatado que a amostra de óxido de grafeno sólido perde até 40% de sua massa quando aquecida a uma temperatura de 400 °C. Na temperatura de 543 °C, a amostra de OG passa quase que em sua totalidade para o estado gasoso. A razão de aquecimento da amostra foi de 5 °C/min.

Para a realização do ensaio de MET (Figura 6), foram depositadas amostras da solução de OG em grades de cobre/carbono. Por meio deste ensaio, foi possível observar, sob as escalas de magnitude de 5 μm (Figura 6a) e 10 nm (Figura 6b), a estrutura bidimensional das folhas de óxido de grafeno. Na Figura 6a observam-se faixas na cor preta/cinza, que são as folhas de OG interligadas. O que aparentam ser “bolhas” são as grades de cobre/carbono. Na Figura 6b podemos ver a estrutura do OG e a região de fronteira com o auxílio de uma lente com maior poder de resolução.

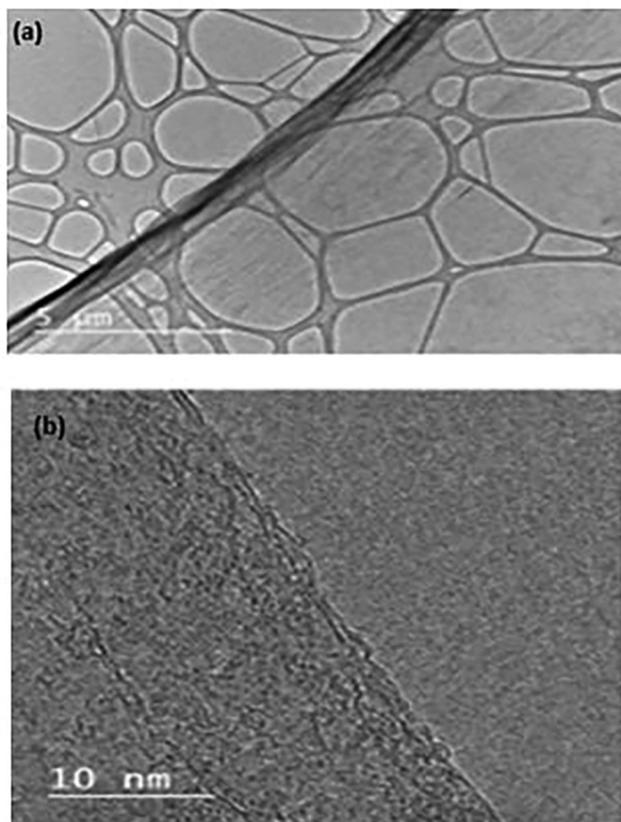


Figura 6: Microscopia eletrônica de transmissão (MET), obtida pela deposição da dispersão de OG em grades de cobre/carbono. Escalas de magnitude de 5 μm (a) e 10 nm (b).

Tabela 2: Composição das pastas de cimento.

IDENTIFICAÇÃO	CIMENTO (g)	SOLUÇÃO DE OG 5,0g/L (mL)	ÁGUA (mL)
CP-III-REF	720	0	360
CP-III-0,03%OG	720	43,20	316,80
CP-III-0,05%OG	720	72	288

2.1.3. Água

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

2.2. Método

2.2.1. Dosagem dos materiais

Pela revisão de literatura, foi identificado que os teores de adição de OG que conduzem aos melhores resultados de resistência mecânica foram de 0,03% [15–19] e 0,05% por massa de cimento [16, 19–21]. De forma a evitar o uso de aditivos plastificantes, que podem interferir nos resultados, utilizou-se uma relação água cimento de 0,5. Com base nestes parâmetros, determinou-se a composição das pastas de cimento a serem submetidas aos ensaios de calor de hidratação, conforme mostra a Tabela 2. Os cálculos realizados para a determinação da composição das amostras são demonstrados no Apêndice A.

2.2.2. Preparo das pastas de cimento

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



Figura 7: Misturador de palhetas Chandler Engineering TM.



Figura 8: Consistômetro atmosférico utilizado na homogeneização das pastas: à esquerda o perfil do equipamento e à direita o painel de controle.

As pastas de cimento foram preparadas em uma cuba de inox com capacidade para 600 mL por meio de um misturador de palhetas, disponível no CTNano/UFGM. A ordem para colocação dos materiais seguiu a seguinte sequência: (i) adição de água; (ii) adição da solução de óxido de grafeno e (iii) adição do cimento. Na Figura 7 é mostrado o misturador de palhetas *Chandler Engineering*TM utilizado.

A programação da agitação mecânica consistiu em 2 ciclos de rotação a $5.000 \text{ rpm} \pm 200 \text{ rpm}$ por 30 segundos com uma mistura manual de 15 segundos durante o intervalo entre os ciclos. Esta energia de mistura foi definida com base nos estudos realizados por RAUCCI *et al.* [22], SOARES [23] e a partir de calibrações realizadas no Laboratório de Cimento do CTNano/UFGM. Tal procedimento foi definido pelo fato de proporcionar melhor mistura da pasta cimentícia e menor interferência no sistema de hidratação do cimento.

2.2.3. Homogeneização das pastas

Após o preparo das pastas, foi realizada a sua homogeneização utilizando um consistômetro atmosférico (Figura 8), modelo 1200 da marca *Chandler Engineering*TM. O equipamento é basicamente um recipiente com um banho de água no qual são alojados dois cilindros que giram a $150 \pm 15 \text{ rpm}$. Cada célula apresenta internamente uma palheta estacionária imersa na pasta de cimento, que por sua vez transmite o torque imposto pela pasta a uma mola acoplada a um dial, indicando a consistência da pasta.

O procedimento de homogeneização das pastas foi realizado conforme PROCELAB [24]. Consistiu em verter as pastas de cimento recém-preparadas para o cilindro e condicioná-las por 20 minutos, sendo que a



Figura 9: Calorímetro utilizado nos experimentos.

temperatura do banho manteve-se em $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após este período, a palheta é retirada e a pasta de cimento é agitada por mais 5 segundos com o auxílio de uma espátula. O período de 20 minutos de condicionamento no consistômetro foi definido de acordo com PROCELAB [24] e MAKAR *et al.* [25].

Segundo MAKAR *et al.* [25], as principais reações de hidratação do cimento Portland ocorrem principalmente pela formação dos compostos aluminato tricálcico (C_3A), silicato tricálcico (C_3S), aluminoferrato tetra-cálcico (C_4AF) e silicato dicálcico (C_2S). No início do processo de hidratação (primeiro estágio), o C_3A reage instantaneamente com a água e o sulfato de cálcio do sistema, sendo esta uma reação altamente exotérmica e pouco controlada, com duração aproximada de 20 minutos [25]. Após este intervalo de tempo a pasta de cimento inicia o estágio de dormência ou de indução, período em que a evolução do calor de hidratação é relativamente baixa e a consistência da pasta é mantida constante até o início da pega. É neste período em que deve ser iniciado o ensaio de calor de hidratação sobre as pastas de cimento.

2.2.4. Ensaio de calorimetria semi-adiabática diferencial

Para avaliar o calor liberado no processo de hidratação de pastas de cimento com adição de OG e das pastas de cimento de referência, foi utilizado um calorímetro, denominado Calorimètre de Langavant, da fabricante francesa Ateliers Dyé Méca, disponível no CTNano/UFG. O equipamento pode ser visto na Figura 9.

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

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

e da amostra inerte ao longo do ensaio. A curva de evolução do calor de hidratação que mais se assemelha ao comportamento médio das três réplicas analisadas é selecionada como resultado.

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

Este ensaio foi executado com base nos procedimentos técnicos descritos na norma norte-americana ASTM C1679-17 – Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry [6].

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

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Perfis térmicos obtidos no ensaio de calorimetria

Conforme descrito no capítulo de Metodologia, foram determinados um total de 3 perfis térmicos para cada traço analisado, bem como o perfil térmico médio, para as pastas de cimento CP-III-40 RS, conforme Figuras 10 a 12. A variação de temperatura (Δt) é sempre medida da amostra em estudo em relação à amostra inerte.

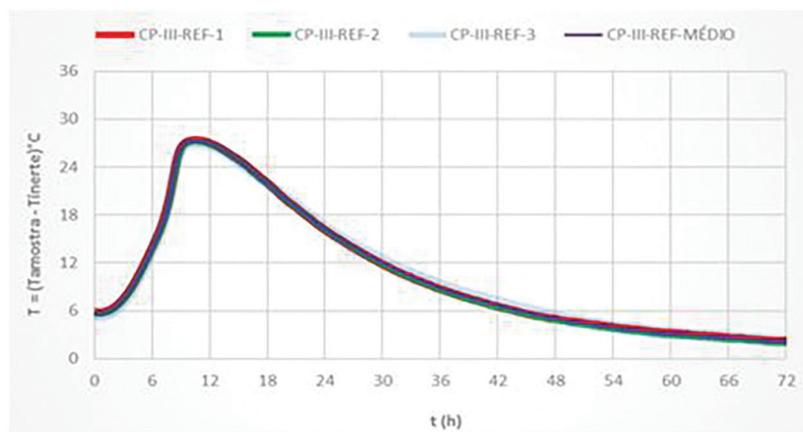


Figura 10: Perfis térmicos das réplicas de CP-III-REF, além do perfil térmico médio.

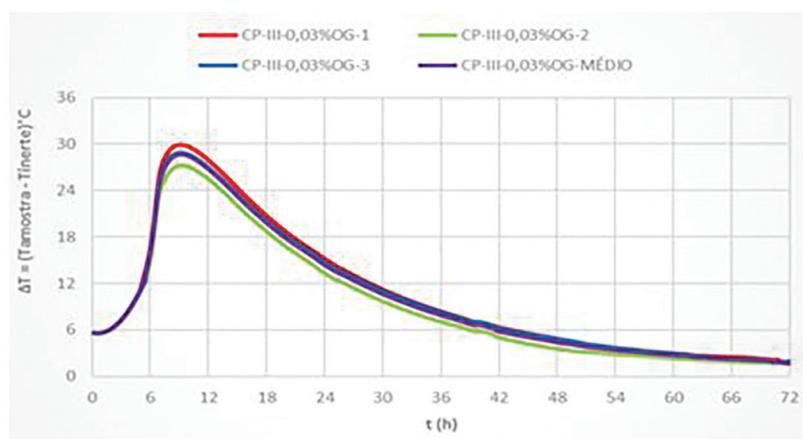


Figura 11: Perfis térmicos das réplicas de CP-III-0,03%OG, além do perfil térmico médio.

Em seguida, o perfil térmico mais representativo para cada teor analisado foi selecionado como resultado. O parâmetro utilizado para se definir o perfil térmico mais representativo foi o desvio-padrão em relação à média, para cada intervalo de tempo, dos valores de ΔT . A escolha pelo perfil térmico mais representativo ao invés do perfil térmico médio é devida ao fato deste corresponder a um perfil real de uma amostra de pasta de cimento. O resultado é mostrado nas Figuras 13 a 15.

A Figura 16 reúne os perfis térmicos mais representativos para cada teor analisado. Pela Figura 16, pode-se perceber que os perfis térmicos das pastas de cimento com 0,03% OG e 0,05% OG são praticamente idênticos. Isto indica que é necessária a adição de uma pequena quantidade de OG para intensificar a cinética da reação de hidratação do cimento, sendo que adições maiores que 0,03% por massa de cimento não produzem efeitos adicionais significativos. No entanto, faz-se necessária a reprodução deste experimento para teores de OG acima de 0,05% no futuro, como forma de verificar esta hipótese.

Estes resultados são condizentes com aqueles encontrados por LIU *et al.* [26], YANG *et al.* [14] e LI *et al.* [27], que relataram aumentos na taxa de hidratação do cimento pela presença de OG e, como consequência, a carbonatação da Portlandita (CH) e do silicato-hidrato de cálcio (C-S-H) foram inibidas durante as primeiras idades devido a esse aumento do grau de hidratação [28]. Além disso, o OG também é apontado como sendo ponto de nucleação das reações de hidratação [27, 29–31].

BAOMIN e SHUANG [32] investigaram o calor de hidratação de pastas de cimento com incorporação de OG nos teores de 0,03%, 0,06% e 0,09%. Os resultados indicaram que compostos de cimento com 0,06%OG apresentaram a maior taxa de liberação de calor na reação de hidratação, porém, proporções de OG iguais ou superiores a 0,06% tendem a inibir a hidratação, devido às dificuldades de dispersão de grandes quantidades do nanomaterial e consequente floculação.

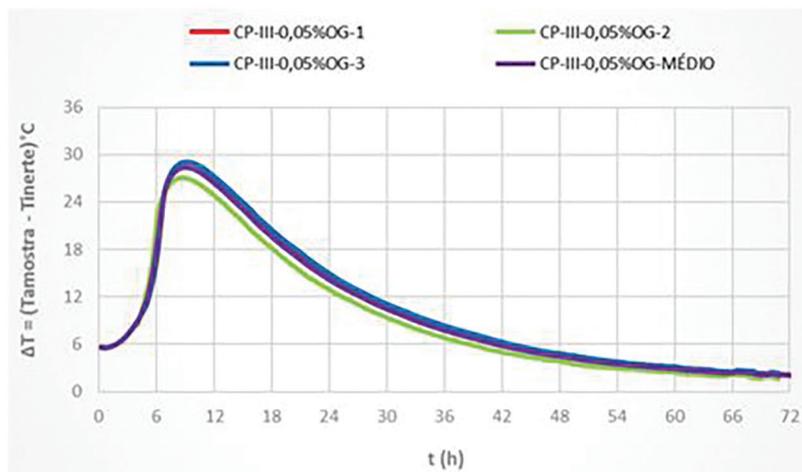


Figura 12: Perfis térmicos das réplicas de CP-III-0,05%OG, além do perfil térmico médio.

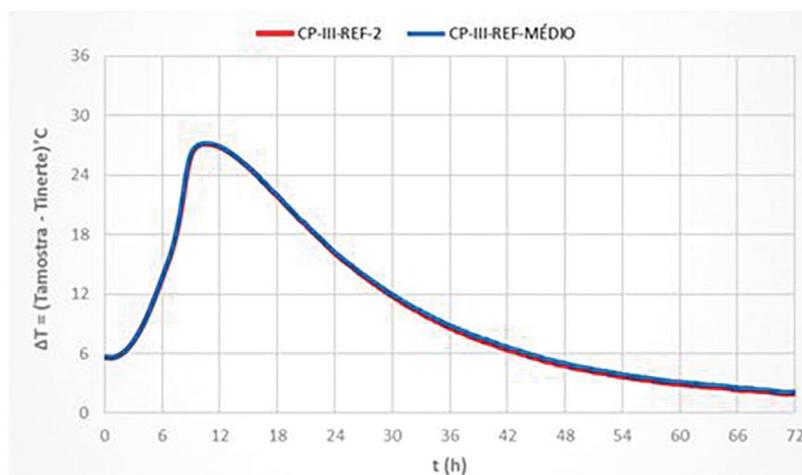


Figura 13: Perfil térmico mais representativo do CP-III-REF e perfil térmico médio.

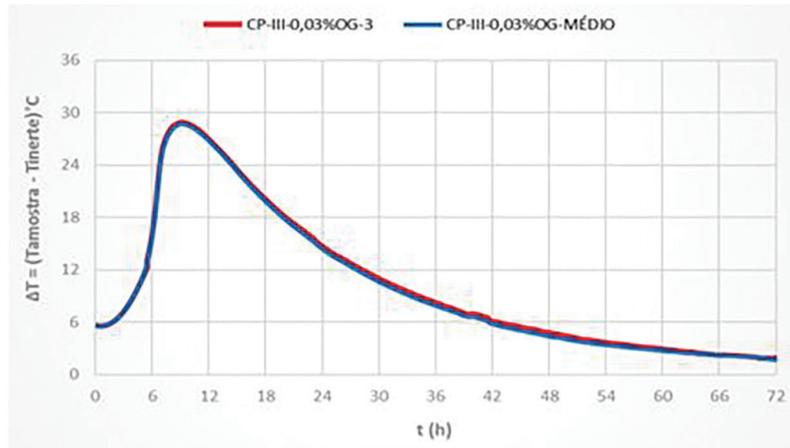


Figura 14: Perfil térmico mais representativo do CP-III-0,03%OG e perfil térmico médio.

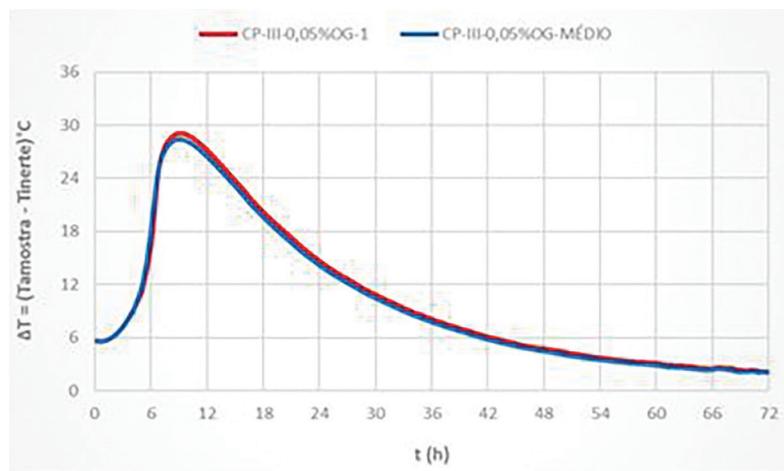


Figura 15: Perfil térmico mais representativo do CP-III-0,05%OG e perfil térmico médio.

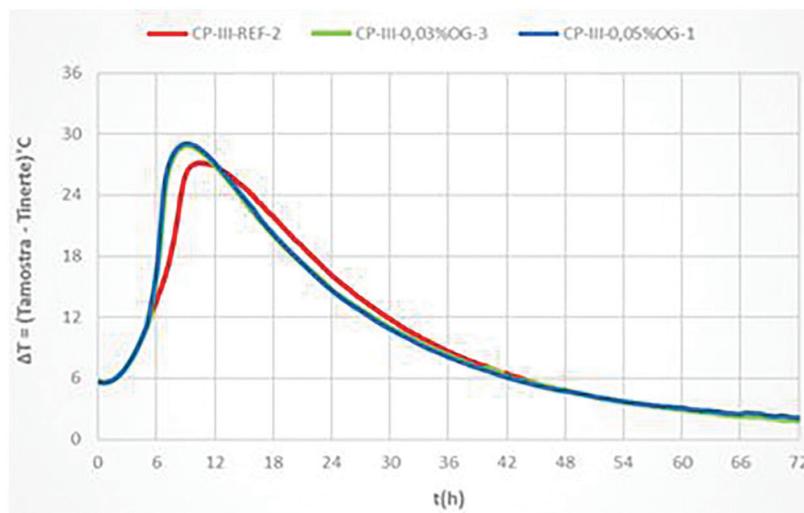


Figura 16: Perfis térmicos mais representativos para cada traço analisado.

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

A Tabela 3 apresenta as variações máximas de temperatura (pico exotérmico) das pastas de cimento em função do teor de OG analisado, bem como parâmetros estatísticos relacionados. Os resultados obtidos para cada amostra são apresentados no Apêndice B.

Tabela 3: Variações máximas de temperatura ($\Delta t_{\text{máx}}$) em relação às amostras inertes, e parâmetros estatísticos relacionados.

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

¹N.A: não se aplica.

Tabela 4: Tempo para registro das variações máximas de temperatura ($\Delta t_{\text{máx}}$) e parâmetros estatísticos relacionados.

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

¹N.A: não se aplica.

A Tabela 4 apresenta o tempo para registro das variações máximas de temperatura (pico exotérmico) das pastas de cimento em função do teor de OG analisado, bem como parâmetros estatísticos relacionados. Os resultados obtidos para cada amostra são apresentados no Apêndice B.

De acordo com as Tabelas 3 e 4, pode-se verificar que o pico de variação de temperatura ($\Delta t_{\text{máx}}$) passou de 27,23°C (CP-III-REF) para 28,67°C (CP-III-0,03%OG) e para 28,40°C (CP-III-0,05%OG). Pode-se observar também que o tempo em que foi registrado o pico de temperatura foi reduzido de 10,40 horas (CP-III-REF) para 9,12 horas (CP-III-0,03%OG) e para 9,01 horas (CP-III-0,05%OG). Como dito no subitem 2.3.2, neste pico exotérmico ocorre principalmente a reação de formação do C-S-H, e, em menor proporção, a reação de formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Conclui-se então que o OG foi responsável por acelerar a reação de formação do silicato de cálcio hidratado, e, além disso, por proporcionar um aumento do pico de temperatura registrado. No entanto, uma diferença muito pequena do pico de temperatura e do tempo para sua ocorrência foi registrada comparando-se o CP-III-0,03%OG e o CP-III-0,05%OG.

Estes resultados indicam que o OG de fato altera a cinética da reação de formação do C-S-H. Um possível mecanismo de ação que explica este fenômeno, segundo [8, 30] é a adsorção de moléculas de água e componentes do cimento (principalmente C3S e C2S) pelos grupos funcionais de oxigênio (carboxila, carbonila, hidroxila e epóxi) presentes na estrutura molecular do OG. A maior proximidade entre as moléculas de água e os componentes do cimento contribui para o aumento da probabilidade de colisão entre as partículas, facilitando assim a reação de hidratação.

Outra possibilidade é que, devido ao pH ácido da solução de OG, ele atue como acelerador de pega em regiões localizadas no interior da pasta de cimento, contribuindo favoravelmente para a cinética da reação de hidratação e inibindo a carbonatação. Alguns dos principais aceleradores de pega disponíveis no mercado são ácidos [33].

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

O baixo coeficiente de variação apresentado nas Tabelas 3 e 4, inferior a 5%, indica que os resultados obtidos apresentam boa precisão e confiabilidade.

3.3. Calor acumulado

Para obter as curvas de calor acumulado de cada pasta, os valores de ΔT em cada instante, das curvas representativas dos perfis térmicos, foram multiplicados pela massa térmica das pastas de cimento. Para o cálculo da massa térmica, multiplicou-se a massa de cada um dos componentes das pastas pelo seu respectivo calor específico. A massa de pasta de cimento utilizada nas garrafas de Langavant é de 270 g, sendo composta por 180 g de cimento

Tabela 5: Equações para o cálculo do calor acumulado das pastas de cimento analisadas ($\Delta T^* = (\text{Tamostra} - \text{Tinerte}) \text{ } ^\circ\text{C}$).

PASTA DE CIMENTO	CALOR ACUMULADO (MJ)
CP-III-REF	$10^{-6} \times [180 \times (0,0045 \times T + 0,4807) + 90 \times 4,18] \cdot \Delta T^*$
CP-III-0,03%OG	$10^{-6} \times [180 \times (0,0045 \times T + 0,4807) + 89,946 \times 4,18] \cdot \Delta T^*$
CP-III-0,05%OG	$10^{-6} \times [180 \times (0,0045 \times T + 0,4807) + 89,91 \times 4,18] \cdot \Delta T^*$

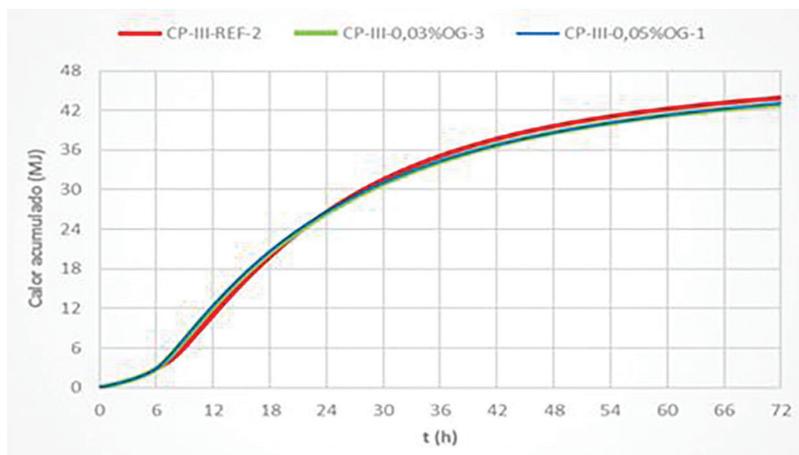


Figura 17: Curvas do calor acumulado (MJ) em função do tempo (h) para as pastas de cimento mais representativas do CP-III.

Tabela 6: Calor acumulado (MJ) gerado pelo CP-III-REF ao longo do ensaio.

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

e 90 g de água (reduz para 89,946 g com a adição do 0,03% OG e para 89,91 g com a adição de 0,05% OG). Para o calor específico da água, foi utilizado o valor de 4,18 J/(g.°C). Para o calor específico do cimento Portland foi adotada a função linear da temperatura: $c = 0,0045.T + 0,4807$, apresentada na revisão bibliográfica. Como a quantidade de OG adicionada às pastas é muito pequena em relação à quantidade de água e cimento, optou-se por desprezar a sua massa térmica.

A Tabela 5 apresenta como ficaram as equações para o cálculo do calor acumulado, em megajoules (MJ), para cada teor analisado.

A partir das equações desta tabela, determinou-se as curvas do calor acumulado das pastas de cimento mais representativas de cada traço, conforme mostra a Figura 17.

As Tabelas 6, 7 e 8 apresentam os valores do calor acumulado médio de cada teor analisado, em megajoules, registrado a cada 12 horas de ensaio, bem como parâmetros estatísticos relacionados. Os valores obtidos para o calor acumulado de cada amostra individualmente são apresentados no Apêndice B.

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

Tabela 7: Calor acumulado (MJ) gerado pelo CP-III-0,03% OG ao longo do ensaio.

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

Tabela 8: Calor acumulado (MJ) gerado pelo CP-III-0,05% OG ao longo do ensaio.

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

Pelas Tabelas 6, 7 e 8, é possível constatar que, ao final das 72 horas de hidratação, o calor acumulado médio dos teores analisados é muito próximo. Decidiu-se então por realizar o teste estatístico de t-student para comparação de médias, o qual pode ser visualizado no Apêndice C.

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

3.4. FLUXO de Calor

Para a obtenção das curvas do fluxo de calor (Φ) durante a reação de hidratação realizou-se a derivada das curvas do calor acumulado em função do tempo. Para isso, traçou-se as linhas de tendência das curvas do calor acumulado apresentadas na Figura 17, sendo obtidos polinômios de 2º grau, com um coeficiente de determinação R^2 de 0,99. A partir das equações destes polinômios, efetuou-se o cálculo da derivada em função do tempo, obedecendo à equação 3:

$$\Phi = dQ/dt \quad (3)$$

As curvas do fluxo de calor obtidas são apresentadas na Figura 18.

Como se pode observar, o fluxo de calor apresenta o comportamento de uma equação do 1º grau decrescente, com as maiores taxas de hidratação da pasta ocorrendo nos momentos iniciais da mistura. A partir do instante $t = 63$ h o fluxo de calor torna-se pouco relevante. As curvas obtidas para os 3 teores de OG analisados são estatisticamente iguais, conforme identificado por meio do teste de t-student, para um nível de significância de 95%.

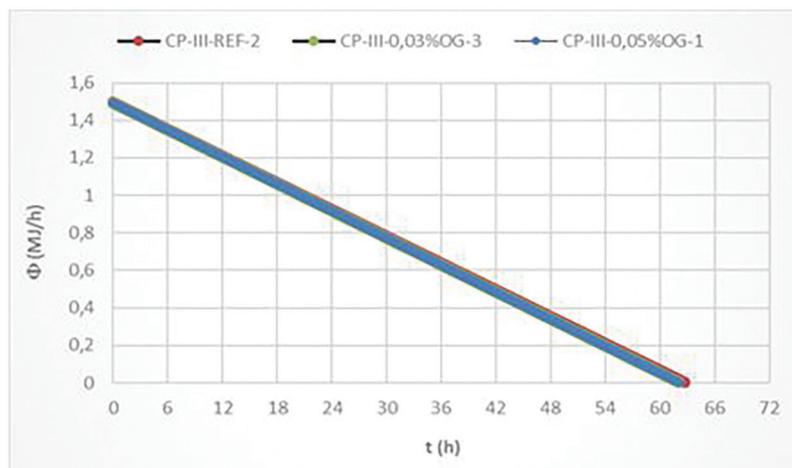


Figura 18: Fluxo de calor (Φ) em função do tempo durante a reação de hidratação das pastas de cimento.

4. CONCLUSÃO

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

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

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

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

Estes resultados são condizentes com aqueles encontrados na literatura que aborda o mesmo assunto. Entretanto, propõe-se, para estudos futuros, o uso de técnicas de observação da microestrutura (MET/MEV) dos compósitos cimentícios com adição de OG, combinado com uma análise termogravimétrica (TGA), a fim de verificar a influência deste nanomaterial no mecanismo de nucleação, crescimento e separação de fases dos produtos de hidratação do cimento.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), o Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais (CTNano/UFMG), o Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear da Comissão Nacional da Energia Nuclear (CDTN/CNEN) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio técnico e financeiro fornecido para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] TAYLOR, H.F.W., *Cement Chemistry*, 2 ed., London, Thomas Telford, 1997. <http://dx.doi.org/10.1680/cc.25929>.
- [2] MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M., *Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais*, 3 ed., São Paulo, Ibracon, 2008, 674 p.
- [3] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, *O que é CP de baixo calor de hidratação?* <https://www.abcp.org.br/cms/perguntas-frequentes/o-que-e-cp-de-baixo-calor-de-hidracao/>, acessado em outubro de 2020.

- [4] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, *ABNT NBR 16697:2018 – Cimento Portland – Requisitos*, Rio de Janeiro, ABNT, 2018.
- [5] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J., *Fundamentos de Física, V.2 Gravitação, Ondas, Termodinâmica*. 9 ed., Rio de Janeiro, LTC, 2012.
- [6] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *ASTM C1679: Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry*, West Conshohocken (PA), ASTM International, 2014.
- [7] BENEDETTI, A.Z., “Avaliação da temperatura gerada pelo calor de hidratação de pastas de cimento Portland fabricadas com nanotubos de carbono”, Tese de M.Sc., Programa de Pós-graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.
- [8] LV, S.; MA, Y.; QIU, C., *et al.*, “Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites.”, *Construction & Building Materials*, v. 49, pp. 121–127, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022>.
- [9] MOHAMMED, A.; SANJAYAN, J.G.; DUAN, W.H., *et al.*, “Incorporating graphene oxide in cement composites: a study of transport properties.”, *Construction & Building Materials*, v. 84, pp. 341–347, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.083>.
- [10] LU, C.; LU, Z.; LI, Z., *et al.*, “Effect of graphene oxide on the mechanical behavior of strain hardening cementitious composites.”, *Construction & Building Materials*, v. 120, pp. 457–464, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.122>.
- [11] LIN, C.; WEI, W.; HU, Y.H., “Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process.”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 89, pp. 128–133, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.11.002>.
- [12] HOU, D.; LU, Z.; LI, X., *et al.*, “Reactive molecular dynamics and experimental study of graphene-cement composites: structure, dynamics and reinforcement mechanisms.”, *Carbon*, v. 115, pp. 188–208, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.013>.
- [13] ZHAO, L.; GUO, X.; GE, C., *et al.*, “Mechanical behavior and toughening mechanism of polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide reinforced cement composites.”, *Composites. Part B, Engineering*, v. 113, pp. 308–316, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.01.056>.
- [14] YANG, H.; CUI, H.; TANG, W., *et al.*, “A critical review on research progress of graphene/cement based composites.”, *Composites. Part A, Applied Science and Manufacturing*, v. 102, pp. 273–296, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.07.019>.
- [15] GONG, K.; PAN, Z.; KORAYEM, A.H., *et al.*, “Reinforcing effects of graphene oxide on portland cement paste.”, *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 27, n. 2, pp. 1–6, 2015.
- [16] LV, S.; LIU, J.; SUN, T., *et al.*, “Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process.”, *Construction & Building Materials*, v. 64, pp. 231–239, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.061>.
- [17] LV, S.H.; DENG, L.J.; YANG, W.Q., *et al.*, “Fabrication of polycarboxylate/graphene oxide nanosheet composites by copolymerization for reinforcing and toughening cement composites.”, *Cement and Concrete Composites*, v. 66, pp. 1–9, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.11.007>.
- [18] WANG; WANG, R.; YAO, H., *et al.*, “Study on the three dimensional mechanism of graphene oxide nanosheets modified cement.”, *Construction & Building Materials*, v. 126, pp. 730–739, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.092>.
- [19] PAN; HE, L.; QIU, L., *et al.*, “Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide – cement composite.”, *Cement and Concrete Composites*, v. 58, pp. 140–147, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.02.001>.
- [20] WANG, Q.; WANG, J.; LU, C., *et al.*, “Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement.”, *New Carbon Materials*, v. 30, n. 4, pp. 349–356, Ago. 2015. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5805\(15\)60194-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5805(15)60194-9).
- [21] LIU, J.; FU, J.; NI, T., *et al.*, “Fracture toughness improvement of multi-wall carbon nanotubes/graphene sheets reinforced cement paste.”, *Construction & Building Materials*, v. 200, pp. 530–538, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.141>.
- [22] RAUCCI, J.S.; CECEL, R.T.; ROMANO, R.C.O., *et al.*, “Effect of mixing method on the mini-slump spread of Portland cement pastes.”, *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 11, n. 2, pp. 410–431, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1983-41952018000200010>.

- [23] SOARES, P.A., “*Caracterização da reologia no estado fresco de pastas de cimento Portland fabricadas com nanotubos de carbono sintetizados diretamente sobre o clínquer*”, Tese de M.Sc., Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019, 198 p.
- [24] PROCELAB, *Procedimentos e Métodos de Laboratório destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos*, Rio de Janeiro, Petrobras, 2005.
- [25] MAKAR, J.M.; CHAN, G.W., “Growth of cement hydration products on single-walled carbon nanotubes.”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 92, n. 6, pp. 1303–1310, 2009. doi: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03055.x>.
- [26] LIU, H.; YU, Y.; LIU, H., *et al.*, “Hybrid effects of nano-silica and graphene oxide on mechanical properties and hydration products of oil well cement.”, *Construction and Building Materials*, v. 191, pp. 311–319, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.029>.
- [27] LI, X.; LU, Z.; CHUAH, S., *et al.*, “Effects of graphene oxide aggregates on hydration degree, sorptivity, and tensile splitting strength of cement paste.”, *Composites. Part A, Applied Science and Manufacturing*, v. 100, pp. 1–8, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.05.002>.
- [28] LONG, W.-J.; WEI, J.-J.; XING, F., *et al.*, “Enhanced dynamic mechanical properties of cement paste modified with graphene oxide nanosheets and its reinforcing mechanism.”, *Cement and Concrete Composites*, v. 93, pp. 127–139, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.07.001>.
- [29] MOKHTAR, M.M.; ABO-EL-ENEIN, S.A.; HASSAAN, M.Y., *et al.*, “Mechanical performance, pore structure and micro-structural characteristics of graphene oxide nano platelets reinforced cement.”, *Construction & Building Materials*, v. 138, pp. 333–339, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.021>.
- [30] LIN, C.; WEI, W.; HU, Y.H., “Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process.”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 89, pp. 128–133, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.11.002>.
- [31] LU, Z.; LI, X.; HANIF, A., *et al.*, “Early-age interaction mechanism between the graphene oxide and cement hydrates.”, *Construction & Building Materials*, v. 152, pp. 232–239, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.176>.
- [32] BAOMIN, W.; SHUANG, D., “Effect and mechanism of graphene nanoplatelets on hydration reaction, mechanical properties and microstructure of cement composites”, *Construction & Building Materials*, v. 228, pp. 1, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116720>.
- [33] RAMACHANDRAN, V.S., *Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science, and Technology*, 2 ed., New Jersey, Noyes Publications, 1995, 1153 p.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

The following online material is available for this article:

Apêndice A – Determinação da composição das pastas de cimento.

Apêndice B – Resultados do ensaio de calorimetria.

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