ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO EM PASTAS CIMENTÍCIAS

Mariana Zucchi Vargas – marianazv03@gmail.com
Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - URI
Higor Vinícius Strapasson - higor.strapasson@hotmail.com
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC
Cristina Vitorino da Silva – cristina@uricer.edu.br
Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - URI

RESUMO

As imposições diárias procedentes das mudanças sociais e culturais tornam cada vez mais intrínseca a ideia de que os avanços tecnológicos devem ser simultaneamente associados à sustentabilidade. No setor da construção civil, por exemplo, existe a necessidade de ajustamento no que diz respeito ao demasiado consumo de materiais, principalmente do cimento, uma vez que o mesmo é prejudicial ao meio ambiente devido a liberação de CO2 na sua fase de hidratação. Perante o exposto, a utilização de materiais cimentícios com caráter mais sustentável se intensifica por meio da aplicação de técnicas inovadoras, com destaque para a área da nanotecnologia. Dentre o amplo grupo de nanomateriais existentes, cuja a aplicação em pastas, argamassas e concretos traz resultados positivos, o óxido de grafeno (OG) revela-se eficaz no que diz respeito ao aumento da capacidade resistiva e da durabilidade dos materiais. Para avaliar as alterações macroestruturais de pastas cimentícias frente a adição do nanomaterial supracitado, o vigente estudo objetiva a análise de amostras com adição de 0,03% de OG em comparação com amostras cimentícias de referência (sem qualquer adição de nanomaterial) por meio dos ensaios mecânicos de resistência à tração na flexão e resistência à compressão. Análises quanto a dispersão do nanomaterial por 0 min e 30 min também foram realizadas. Dentre os resultados, identificou-se um acréscimo de 12,27% da resistência à compressão, e um decréscimo da resistência à tração na flexão

de 16%, em relação as pastas de referência. Com a dispersão do nanomaterial, as pastas cimentícias apresentaram um decréscimo nos valores de resistência à tração na flexão e resistência à compressão de 10,64% e 6,39%, respectivamente, quando comparadas as amostras com OG não disperso.

PALAVRAS-CHAVES: MATERIAIS CIMENTÍCIOS, NANOTECNOLOGIA, ÓXIDO DE GRAFENO.

2 ABSTRACT

The daily demands arising from social and cultural changes make the idea that technological advances must be simultaneously associated with sustainability. In the civil construction sector, for example, there is a need for adjustment with regard to overconsumption of materials, mainly the cement, since it is harmful to the environment due to the release of CO2 in its hydration. As previously presented, the use of cementitious materials with a more sustainable character is intensified, through the application of innovative techniques, especially in the area of nanotechnology. Among a large group of existing nanomaterials, whose application in pastes, mortars and concrete brings positive results, graphene oxide (OG) it is effective with regard to the increase of resistive capacity and durability of materials. For the evaluate the macrostructural changes of cementitious pastes in view of the addition of the aforementioned nanomaterial, the current study aims at the analysis of samples with the addition of 0.03% of OG in comparison with the reference cementitious samples (without any addition of nanomaterial) through mechanical tests of flexural tensile strength and compression strength. Analyzes regarding the dispersion of the nanomaterial for 0 min and 30 min were also performed. Among the results, an increase of 12.27% of the compression strength was identified and a decrease in flexural tensile strength of 16%, in relation to the reference pastes. With the dispersion of the nanomaterial, cementitious pastes showed a decrease in the values of flexural tensile strength and compression strength of 10.64% and 6.39%, respectively, when comparing the samples with non-dispersed OG.

Keywords: Cementitious materials, Nanotechnology, Graphene oxide.

3. Introdução

Segundo Morais (2012), a indústria da construção civil fortalece o desenvolvimento econômico do Brasil, devido as características dos seus produtos e a geração de empregos. Porém, quando em comparação à outros setores industriais, torna-se evidente o seu atraso no que diz respeito ao uso de novas tecnologias, principalmente das que possuem caráter sustentável.

Dentro do conceito atual de métodos construtivos e materiais inovadores, destaca-se a nanotecnologia; ela é a ciência que possibilita a fabricação de novos produtos, a partir da manipulação da estrutura molecular dos mesmos (TECNOSIL, 2019). Além de potencializar o desempenho de materiais convencionais como o cimento, a nanotecnologia ocasiona melhorias nas propriedades mecânicas de pastas, argamassas e concretos, por meio da inserção de nanopartículas em suas composições (OBATA; MAGALHÃES; ZEQUIN, 2012; BADALOTTI, 2019).

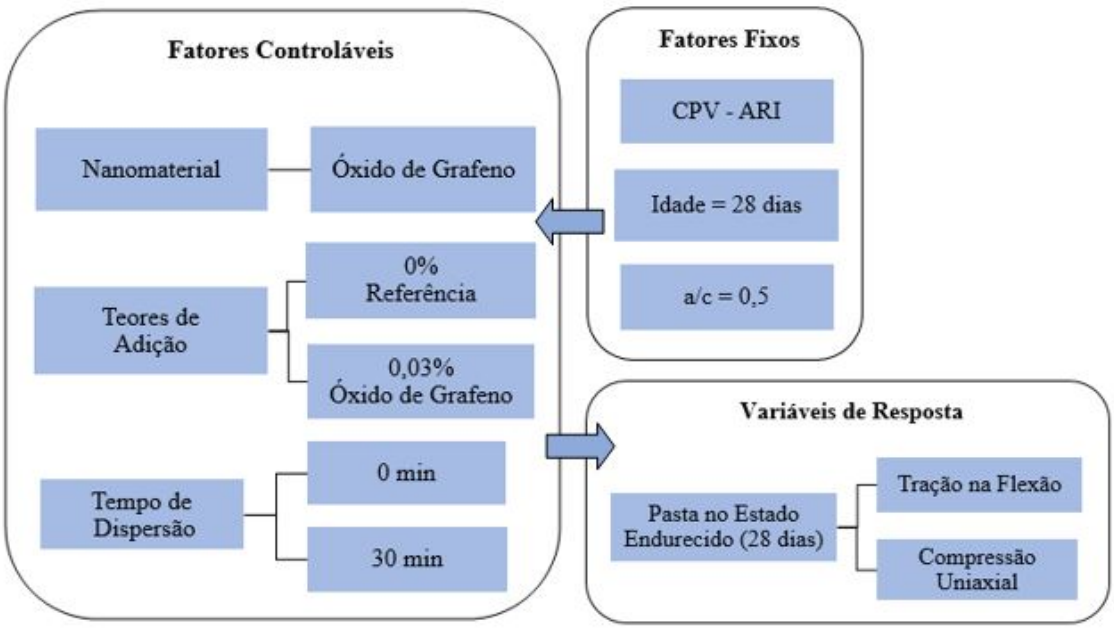
Dentre os nanomateriais amplamente utilizados no setor da construção civil, tem-se o óxido de grafeno (OG). Sua adição em produtos à base de cimento conduz a resultados mais vantajosos indicando um forte potencial para aplicação no setor da construção, aprimorando características de materiais, como resistência à compressão, tração e módulo de elasticidade (BARBOSA, 2015; ANWAR *et al.*, 2020; HO *et al.*, 2020). Ainda, para Li *et al.* (2018), seu baixo custo de produção e alta capacidade dispersiva contribuem na escolha do nanomaterial para reforçar tais propriedades.

Considerando a eficiência do OG quando adicionado em materiais cimentícios, o presente estudo tenciona avaliar os efeitos da adição de 0,03% de OG em pastas cimentícias, frente ao seu comportamento mecânico macroestrutural, em comparação a amostra sem qualquer adição, analisando também a influência da dispersão do nanomaterial por ultrasonicação (com tempos de dispersão de 0 min e 30 min).

4. METODOLOGIA

A figura 1 apresenta o programa experimental do estudo; o mesmo exprime a interação entre os fatores controláveis e as variáveis de resposta determinados.

Figura 1 – Programa Experimental



Fonte: Autores, 2021

4.1 ESCOLHA E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS EMPREGADOS

Todas as caracterizações apresentadas a seguir são provenientes do fabricante ou de ensaios realizados no Laboratório de Preparo de Amostras e Técnicas Construtivas (LAPATEC) da URI – Câmpus de Erechim/RS.

4.1.1 CIMENTO PORTLAND

Com o intuito de evitar qualquer tipo de influência nos resultados experimentais, foi escolhido para a confecção das pastas cimentícias o cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CPV-ARI), livre de adições em sua formulação. O seu índice de finura e massa específica foram determinados pelas normas NBR 11579 (ABNT, 2013) e NBR 16605 (ABNT, 2017), atingindo os valores de 2% (porcentagem de resíduos retidos na peneira #200 μm) e 3,12 g/cm³, respectivamente, em concordância com as exigências da NBR 16697 (ABNT, 2018).

4.1.2 ÁGUA

A água utilizada na moldagem das pastas cimentícias foi proveniente da rede de abastecimento pública da cidade de Erechim-RS.

4.1.3 ÓXIDO DE GRAFENO

De acordo com o fabricante, o OG (figura 2) foi caracterizado na forma de dispersão aquosa, com concentração igual a 5 g/l, possuindo de 1 à 7 camadas, dimensão lateral de aproximadamente 5 nm e grau de oxidação de 40% em massa.

Figura 2 – Óxido de grafeno

Fonte: Autores, 2021

4.2 MOLDAGEM E CURA DOS CORPOS DE PROVA

A moldagem e cura das amostras (figura 3) foram de acordo com a NBR 13279 (2005). Os moldes utilizados possuíram formato prismático, com dimensões de 40x40x160 mm (altura x largura x comprimento). Após as moldagens, os corpos de prova (CP's) foram adensados manualmente em mesa e cobertos por um filme de polietileno, com o intuito de evitar a perda de água por evaporação.

O processo de endurecimento das amostras deu-se em câmara climatizada (com UR ≥ 65% e temperatura de 23 ± 2°C) por 48 horas. Para a cura, os CP's foram imersos em água com cal hidratada (CHIII) por 28 dias.

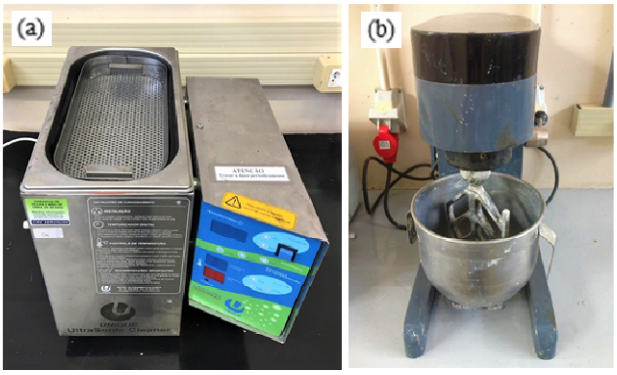
Figura 3 – Procedimentos de moldagem: (a) Molde prismático fixo à mesa para adensamento manual; (b) CP's moldados; (c) Amostra endurecida após 48 horas

Fonte: Autores, 2021

4.3 DISPERSÃO DO NANOMATERIAL

Um dos métodos mais usuais para a separação das partículas de nanomateriais provém da sonicação (SUSIN, 2010). Neste estudo, a dispersão do OG foi realizada pelo equipamento de ultrasonicação por banho da marca UNIQUE UltraSonic Cleaner, com tempo de dispersão fixo em 30 minutos. Após a aplicação deste procedimento, a mistura dos materiais cimento, água e OG foi feita em uma batedeira planetária industrial, conforme a NBR 7215 (ABNT, 2019). A figura 4 mostra os referidos instrumentos.

Figura 4 – (a) Equipamento de ultrasonicação por banho; (b) Batedeira planetária industrial



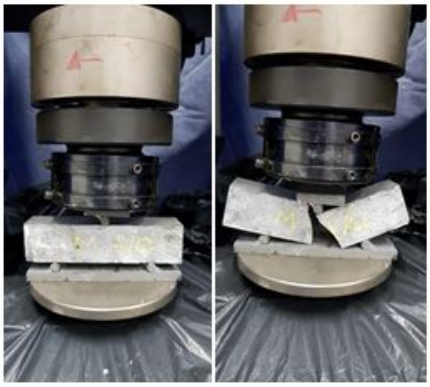
Fonte: Autores, 2021

4.4 ENSAIOS

Para a análise macroestrutural das pastas cimentícias foram realizados os ensaios de resistência mecânica de acordo com o predisposto na norma NBR 13279 (ABNT, 2005). Para o ensaio de resistência à tração na flexão (figura 5), foi aplicada, com o

auxílio de um dispositivo, uma carga de 50 ± 10 N/s nas amostras cimentícias, até a ruptura das mesmas. Já no ensaio de resistência à compressão uniaxial (figura 6), a metade das amostras remanescentes do ensaio de resistência à tração foram submetidas a uma carga de 500 ± 50 N/s, também até a ruptura.

Figura 5 – Procedimentos do ensaio de resistência à tração na flexão



Fonte: Autores, 2021

Figura 6 – Procedimentos do ensaio de resistência à compressão uniaxial

Fonte: Autores, 2021

5. Resultados e discussões

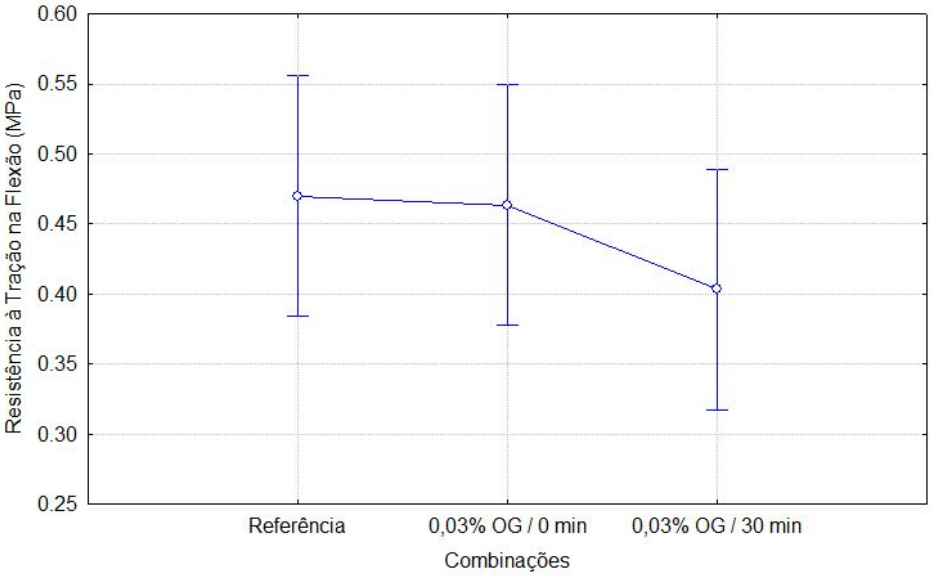
A tabela 1 e as figuras 7 e 8 contemplam os resultados médios obtidos nos ensaios de resistência mecânica. Os quantitativos alcançados foram tratados estatisticamente pelo software Statistica 8.0, com a aplicação do método de análise de variância (ANOVA).

Tabela 1 – Resultados dos ensaios de resistência mecânica

Combinações	**Resistência à Tração na Flexão**			**Resistência à Compressão Uniaxial**		
	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coeficiente de Variação (%)	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coeficiente de Variação (%)
Referência	0,50	0,0021	0,42	36,51	1,9636	5,38
0,03% de OG / 0 min	0,47	0,0000	0,00	40,99	5,1523	12,57
0,03% de OG / 30 min	0,42	0,0000	0,00	38,37	6,6545	44,28

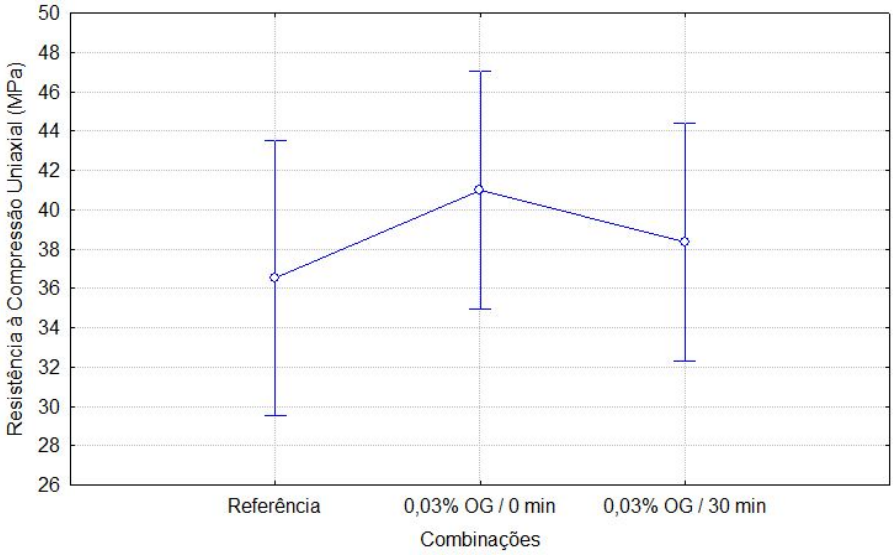
Fonte: AUTORES (2021)

Figura 7 – Resistência à tração na flexão x Combinações de amostras cimentícias



Fonte: Autores, 2021

Figura 8 – Resistência à compressão uniaxial x Combinações de amostras cimentícias



Fonte: Autores, 2021

A tabela 2 mostra por meio da ANOVA, o efeito do OG e da dispersão sobre os ensaios avaliados.

Tabela 2 – ANOVA: Efeito da adição e da dispersão de OG sobre os ensaios de resistência mecânica

	Resistência à Tração na Flexão					**Resistência à Compressão Uniaxial**				
Efeito do OG	GDL	MQ	F	P	Significância	GDL	MQ	F	P	Significância
	2	0,0040	1,0964	0,392791	NS	2	17,81	0,6471	0,548944	NS
Erro	6	0,0036				8	27,53			
Efeito da dispersão	GDL	MQ	F	P	Significância	GDL	MQ	F	P	Significância
	1	0,0054	1,2908	0,319346	NS	1	13,72	0,3873	0,556612	NS
Erro	4	0,0041								

GDL: graus de liberdade; MS: média simples; F (calc.): valor calculado de F; P: nível de significância; S: valor significativo; NS: valor não significativo. Se P < 5%, o valor é significativo.

Fonte: AUTORES (2021)

Observando os valores dispostos na tabela 1 e os gráficos das figuras 7 e 8, nota-se um decréscimo e um aumento, respectivamente, das resistências à tração na flexão e à compressão uniaxial, nas amostras contendo OG, em relação as pastas de referência. Já a tabela 2 evidencia, com o auxílio do método de análise de variância, a insignificância da inserção do nanomaterial e da sua dispersão mediante os ensaios de resistência mecânica.

A perda de resistência à tração das amostras contendo OG sob 0 min e 30 min de dispersão em relação a combinação de referência não era esperada, uma vez que o uso de nanomateriais contribui para a densificação da matriz cimentícia, e quando associado a dispersão, a interação satisfatória de todos os constituintes da matriz é garantida, gerando melhorias nas propriedades do produto final (YANG *et al*., 2008; SUSIN, 2010; LV *et al*., 2014; WANG *et al*., 2015; BADALOTTI, 2019). Todavia, esta redução pode ser explicada considerando a percentagem de teor de adição e do tempo de dispersão adotados, conforme os resultados demonstrados no estudo de LV *et al*. (2014). Os referidos autores constataram que para os teores com OG > 0,03% e tempo de dispersão > 40 min, os poros da microestrutura da pasta cimentícia diminuem e a mesma se torna mais uniforme, apresentando uma maior resistência mecânica. Tais melhorias nas pastas podem ser vistas também nos estudos de Pan *et al*. (2015), Wang *et al*. (2015) e Badalotti (2019), com adição de 0,05% de OG.

Já o acréscimo de resistência à compressão presente nas amostras contendo OG, quando comparadas as pastas cimentícias de referência, ocorre devido ao efeito acelerador e comportamento pozolânico dos nanomateriais, que densificam a matriz cimentícia e formam pontos de nucleação; a elevada área superficial do OG e seus grupos funcionais de oxigênio são os responsáveis por tais reações (LV *et al*., 2014; WANG *et al*., 2015; PAN *et al*., 2015; BADALOTTI, 2019; ANWAR *et al*., 2020; YAN *et al*., 2020). De acordo com LV *et al*. (2014), pastas cimentícias que contém até 0,04% de OG apresentam um aumento pouco significativo da resistência à compressão em comparação a pastas sem qualquer adição do nanomaterial. A dispersão dos nanomateriais por 30 min mostrou-se ineficaz quando em comparação aos resultados atingidos entre as combinações com e sem a dispersão. De mesmo modo aos valores obtidos no ensaio de resistência à tração na flexão, fatores como teor de adição, tempo de dispersão ou até mesmo a forma utilizada do nanomaterial (OG em solução aquosa) pode ter influenciado na resistência mecânica das referidas pastas.

6. Conclusão

A melhoria das propriedades químicas e físicas de pastas cimentícias a partir do uso de nanomateriais intensifica a qualidade do produto final concreto. A dosagem da mistura torna-se mais refinada, sendo potencializada com uma criteriosa seleção de materiais, capazes de interagir uns com os outros harmonicamente.

Levando em consideração as análises provenientes das variáveis de resposta deste estudo, para o ensaio de resistência à tração na flexão, as amostras contendo OG apresentaram um decréscimo de até 16% na resistência, em comparação às amostras de referência; as pastas com 0,03% de OG disperso por 30 min apresentaram uma redução de 10,64% na resistência, em relação as amostras com nanomaterial não disperso.

Para o ensaio de resistência à compressão uniaxial, as pastas cimentícias com nanomaterial apresentaram um aumento de 12,27% na resistência. Já a dispersão do OG por 30 min gerou um decréscimo de 6,39% na resistência, quando em comparação as amostras cimentícias com OG não disperso. Ainda, por meio da ANOVA, a inserção do nanomaterial e a dispersão mostraram-se não significativas mediante os ensaios realizados.

De modo geral, almejava-se por resultados mais expressivos. Porém, como forma de fundamentá-los, segundo a literatura, tempos de dispersão e teores de adição de OG maiores que 40 min e 0,03%, respectivamente, apresentam valores de resistência mais relevantes. Ainda, um dos métodos para intensificar o efeito fíller relacionado ao tamanho e a superfície específica das partículas de OG, propiciando melhorias às pastas cimentícias, se baseia na aplicação de superplastificantes (LV *et al*., 2014; WANG *et al*., 2015; BADALOTTI, 2019). Como ideia comum a estes autores, o uso de aditivo superplastificante na confecção de pastas pode promover a formação de cristais maiores durante a cura do cimento, gerando o aumento da resistência mecânica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANWAR, A.; MOHAMMED, B. S.; WAHAB, M. A.; LIEW, M. S. **Enhanced properties of cementitious composite tailored with graphene oxide nanomaterial - A review.** Developments in the Built Environment, v. 01, 100002, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT 2019.

_____. **NBR 11579**: Cimento Portland – Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm (nº 200). Rio de Janeiro: ABNT 2012.

_____. **NBR 13279:** Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos: Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro: ABNT 2005.

_____. **NBR 16605:** Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT 2017.

_____. **NBR 16697**: Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT 2018.

BADALOTTI, M. R. **Análise da influência da adição de óxido de grafeno em pastas de cimento.** 62 f. Universidade Regional do Alto Uruguai e das Missões – Campus Erechim, 2019.

BARBOSA, D. F. **Influência do óxido de grafeno em argamassas de cal hidráulica natural.** 167 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil – Perfil de Construção) – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2015.

HO, V. D.; NG, C.; OZBAKKALOGLU, T.; GOODWIN, A.; McGUCKIN, C.; KARUNAGARAN, R. U.; LOSIC, D. **Influence of pristine graphene particle sizes on physicochemical, microstructural and mechanical properties of Portland cement mortars.** Construction and Building Materials, v. 264, 120188, 2020.

LI, X.; WANG, L.; LIUB, Y.; LIC, W.; DONGB, B.; DUAN, W. H. **Dispersion of graphene oxide agglomerates in cement paste and its effects on electrical resistivity and flexural strength**. Cement and Concrete Composites, v. 92, p. 145-154, 2018.

LV, S.; LIU, J.; SUN, T.; MA, Y.; ZHOU, Q. **Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process.** Construction and Building Materials, v. 64, p. 231-239, 2014.

MORAIS, J. F. **Aplicações da nanotecnologia na indústria da construção: Análise experimental em produtos cimentícios com nanotubos de carbono.** 187 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil - Tecnologia da Construção) – Universidade Federal Fluminense, Niterói/RJ, 2012.

OBATA, S. H.; MAGALHÃES, I. M.; ZEQUIN, F. P. **Uso do dióxido de titânio e a sustentabilidade nos materiais de construção civil.** XII Safety, Health and Environment World Congress, São Paulo, p. 128-132, 2012.

PAN, Z.; HE, L.; QIU, L.; KORAYEM, A. H.; LI, G.; ZHU, J. W.; WANG, M. C. **Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite.** Cement & Concrete Composites, v. 58, p. 140-147, 2015.

SUSIN, S. B. **Avaliação das técnicas de dispersão mecânica e ultrassônica de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em resina epóxi.** 96 f. Dissertação (Mestrado em Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul/RS, 2010.

TECNOSIL. **Nanotecnologia na construção civil: quais as principais aplicações (e consequências)?** Tecnosil, São Paulo. Disponível em: <https://www.tecnosilbr.com.br/nanotecnologia-na-construcao-civil-quais-as principaisaplicacoes-e-consequencias/>. Acesso em: 04 nov, 2019.

WANG, Q.; WANG, J.; LU, C. X.; LIU, B. W.; ZHANG, K.; LI, C. Z. **Influence of graphene oxide additions on the microstruture and mechanical strength of cement.** New Carbon Materials, v. 30, p. 349-356, 2015.

YAN, X.; ZHENG, D.; YANG, H.; CUI, H.; MONASTERIO, M.; LO, Y. **Study of optimizing graphene oxide dispersion and properties of the resulting cement mortars.** Construction and Building Materials, v. 257, 119477, 2020.

YANG, R. Y.; YU, A. B.; CHOI, S. K.; COATES, M. S.; CHAN, H. K. **Agglomeration of fine particles subjected to centripetal compaction.** Powder Technology, v. 184, 2008.