



ESTUDO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM GRAFENO

STUDY OF PORTLAND CEMENT PASTES WITH GRAPHENE

Daniel da Silva Andrade, doutor, UEG/CET – Anápolis / Curso de Arquitetura e Urbanismo, daniel.andrade@ueg.br

Ágata Cristina Moreira Barbosa Fernandes, graduanda, UEG/CET – Anápolis / Curso de Arquitetura e Urbanismo,
agatacrix@aluno.ueg.br

Wilker Kenio Moreira Leonel, graduando, UEG/CET – Anápolis / Curso de Arquitetura e Urbanismo, wilkerleonel@aluno.ueg.br

Resumo: A adição de grafeno em materiais cimentícios pode levar à obtenção de compósitos mais resistentes, duráveis ou com propriedades adequadas para utilizações específicas. Entretanto, pesquisas anteriores demonstram que ainda não há consenso em relação aos teores de adição de grafeno que devem ser utilizados em materiais de matriz cimentícia com intuito de contribuir de forma significativa para o aumento da resistência mecânica. Este trabalho apresenta resultados parciais referentes ao projeto de pesquisa “Efeito do grafeno nas propriedades mecânicas e na microestrutura de materiais cimentícios”, em desenvolvimento na UEG/CET e teve como objetivo investigar o efeito da adição do grafeno, em diferentes teores, na resistência à compressão de materiais cimentícios. Foram produzidas quatro diferentes pastas de cimento Portland, sendo uma de referência com 100% de cimento CPV, uma pasta com 1,0% de substituição do cimento por grafeno, uma pasta com 3,0% de substituição e uma pasta com 5,0% de substituição de cimento por grafeno. Foi avaliada a resistência à compressão em 28 dias de hidratação. Os resultados mostram que as misturas cimentícias com grafeno têm potencial para serem utilizadas em concretos com propriedades específicas.

Palavras-chave: Grafeno. Cimento Portland. Concreto.

Abstract: The addition of graphene to cementitious materials can result in composites with enhanced strength, durability, or properties tailored for specific applications. However, previous studies indicate that there is still no consensus regarding the optimal graphene content to be used in cement-based materials to significantly improve mechanical strength. This study aims to investigate the effect of graphene addition, at different concentrations, on the compressive strength of cementitious materials. Four different Portland cement pastes were prepared: a reference paste composed of 100% Type V Portland cement (CPV), a paste with 1.0% cement replacement by graphene, a paste with 3.0% replacement, and a paste with 5.0% replacement of cement by graphene. Compressive strength was evaluated at 28 days of hydration. The results indicate that cementitious mixtures containing graphene have potential for use in concrete with specific performance requirements.

Keywords: Graphene, Portland Cement, Concrete.

INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos de base cimentícia, incluindo pasta de cimento, argamassa e concreto, são os materiais mais comumente utilizados na construção civil. No entanto, a sua natureza frágil, elevada dureza, baixa resistência à tração e propensão às fissuras são fatores que podem comprometer a durabilidade e resultam em altos custos de manutenção das estruturas. Neste sentido, diversos trabalhos de pesquisa têm sido desenvolvidos, com o objetivo de encontrar materiais que possam limitar o desenvolvimento de fissuras nos compósitos cimentícios, e, dessa forma, possibilitar o aumento do tempo de vida útil das edificações e reduzir a frequência dos ciclos construtivos, o que, por si só, já representa um grande avanço do ponto de vista ambiental (YANG et al., 2017; LI, 2029; TIWARI et al., 2020; HAN et al., 2022).

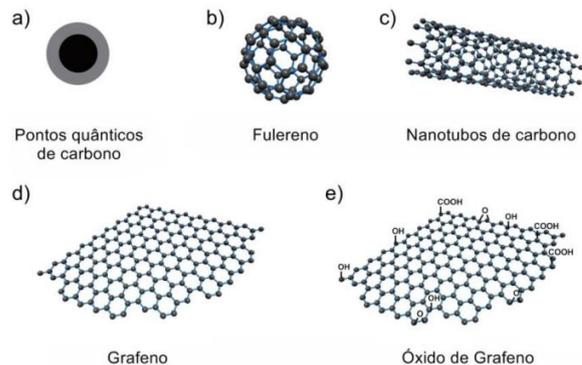
Alguns nanomateriais, com os nanotubos de carbono e o grafeno, podem atuar complementarmente, reforçando os materiais cimentícios, por meio de mecanismos de restrição à iniciação e à propagação das fissuras na escala nanométrica, bem como disponibilização de uma área de superfície específica extremamente elevada para interação com os produtos de hidratação do cimento (LV et al., 2013; HAN et al., 2013; WANG et al. 2015; AMIN et al. 2022).

Os nanomateriais à base de carbono possuem diversas aplicações e podem inovar a ciência de inúmeras maneiras. O elemento chave para a sua popularização, no entanto, é a viabilidade econômica para produção em grande escala. Apesar disso, o grafeno e seus derivados oferecem soluções importantes para as indústrias e seu impacto comercial tende a crescer cada dia mais (ZHANG et al., 2013; PAPAGEORGIOU, KINLOCH e YOUNG, 2017; LIN e DU, 2020).

O grafeno é uma estrutura que serve como base para a formação de diversas outras, possuindo uma ou mais camadas de átomos de carbono em um arranjo hexagonal de duas dimensões. Ele possui grande área superficial específica, ambas as faces disponíveis para adsorção de moléculas, elétrons deslocalizados e facilidade de modificação com grupos funcionais (ZHANG et al., 2013; LIN e DU,

2020). A Figura 1 mostra exemplos típicos de nanomateriais à base de carbono.

Figura 1 – Exemplos típicos de nanomateriais à base de carbono



Fonte: Adaptado de Han et al., 2016

Produtos cimentícios com a incorporação de grafeno têm a capacidade de alterar o crescimento e o rearranjo dos produtos de hidratação do cimento, contribuindo para o aumento das propriedades mecânicas desses produtos. Dependendo do teor da adição de grafeno incorporado em produtos cimentícios é possível perceber influências nos produtos hidratados do cimento como a portlandita, etringita e monossulfato de alumínio, assim formando cristais em forma de flor ou poliedro afetando suas propriedades mecânicas (LV et al., 2013; TONG et al., 2016; ZHANG et al., 2020; AMIN et al., 2022).

Pesquisas anteriores demonstraram que a adição de nanopartículas de grafeno pode influenciar as reações de hidratação do cimento na fase inicial, resultando no efeito de nucleação promovido pela área superficial do nanocompósito. Com o aumento dos teores de grafeno, verifica-se a formação de cristais poliédricos que, apresentam estruturas mais densas, formando produtos mais compactos aumentando a resistência mecânica à compressão. Deste modo, é possível afirmar que o grafeno se deposita sobre a superfície do cimento por meio da sua elevada atração superficial e da presença de grupos hidrofílicos, funcionando assim como pontos de nucleação (TIWARI et al., 2020; HAN et al., 2022).

Justificativa

Como visto, a utilização de nanopátulas de grafeno nos compósitos cimentícios pode propiciar uma melhoria significativa em suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Porém, ainda não há consenso em relação aos teores de adição de grafeno que devem ser utilizados em materiais de matriz cimentícia com intuito de contribuir de forma significativa para o aumento da resistência mecânica.

Objetivo

Esta pesquisa teve como objetivo investigar o efeito da substituição de cimento Portland por diferentes teores de grafeno na resistência à compressão de pastas de cimento Portland. Ressalta-se a importância da investigação mais profunda de misturas cimentícias com grafeno, visando avaliar a influência que a substituição do grafeno, em diferentes teores, pode exercer nas propriedades dos materiais cimentícios.

MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental desta pesquisa será dividido em três etapas. A Etapa 1 teve como objetivo caracterizar os materiais utilizados: grafeno e cimento CPV. Na Etapa 2 foram produzidas as pastas com cimento Portland com grafeno e na Etapa 3 foi avaliada a resistência à compressão das misturas em 28 dias de hidratação.

Materiais Utilizados na Pesquisa

Para a realização da pesquisa foram utilizados os seguintes materiais:

- Cimento Portland CP V-40, conforme classificação da NBR 16697 (ABNT, 2018), devido ao pequeno teor de adições minerais que poderiam influenciar nos resultados da pesquisa;
- Aditivo superplastificante (SP) à base de policarboxilato;
- Grafeno.

Etapa 1 - Caracterização dos materiais

Para caracterizar o grafeno foram realizados os ensaios de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raio X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA). A técnica MET foi realizada de modo a avaliar a morfologia, dispersão, agregação e dimensões das partículas do grafeno. O ensaio FTIR foi utilizado para identificar a composição das amostras através das vibrações específicas que cada tipo de ligação química apresenta. A análise TGA foi realizada nas amostras de grafeno de modo a obter a variação da perda de massa da amostra em função do aumento da temperatura em uma taxa programada, buscando-se compará-las com a amostra de referência. A DRX foi utilizada para identificar estruturas cristalinas nas amostras de grafeno.

Para caracterização do cimento Portland foram realizados os seguintes ensaios:

- Tempos de início e fim de pega (NBR NM 65 - ABNT, 2003);
- Superfície específica Blaine (NBR 16372 - ABNT, 2015);
- Finura por peneiramento (NBR 11579 - ABNT, 2013);
- Resistência à compressão (NBR 7215 - ABNT, 1997).

Etapa 2 – Preparação das pastas

Foram moldados quatro traços de pastas de cimento, sendo um traço referência (REF), um traço substituindo 1,0% em massa do cimento Portland por grafeno, um traço substituindo 3,0% do cimento Portland por grafeno, e um traço substituindo 5,0% de cimento Portland por grafeno. Todas as pastas terão relação $a/agl=0,48$. A nomenclatura dos traços é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Nomenclatura e composição das pastas.

Fonte: Autoria própria.

Para preparação das pastas variou-se o teor de aditivo superplastificante até a pasta resultar no espalhamento de 94±4 mm no ensaio de mini slump descrito por Kantero (1980). Para manter a relação a/agl exata, foram descontadas as quantidades de água do aditivo superplastificante encontradas previamente por meio do ensaio de teor de sólidos.

O processo de preparação das pastas seguiu as recomendações da NBR 16606 (ABNT, 2018), com adaptações. Foram adicionados água, aditivo superplastificante, grafeno e cimento Portland, respectivamente, numa cuba de aço inox. Após o contato do cimento com a água foram contabilizados 30 segundos em repouso, depois o misturador planetário foi ligado com velocidade baixa (rotação em torno de eixo de 140 rpm).

Ele foi desligado por 60 segundos, sendo que durante os primeiros 30 segundos foi realizada a raspagem das paredes internas da cuba com uma espátula de borracha. Após esse processo, o misturador foi ligado com velocidade alta (rotação em torno do eixo de 285 rpm).

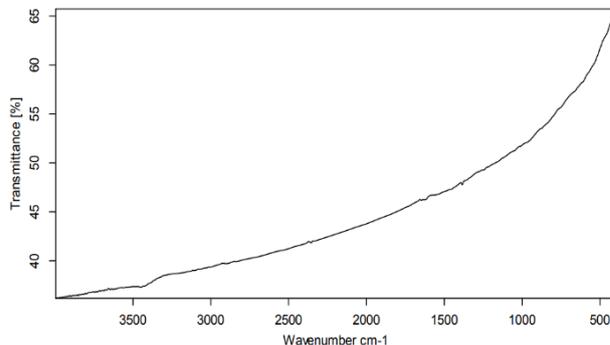
Etapa 3 – Resistência à compressão das pastas

A verificação da resistência à compressão das pastas foi realizada com 28 dias de hidratação em corpos de prova cilíndricos (50 mm de diâmetro x 100 mm de altura). Para cada traço foram rompidos 6 corpos de prova. Com os resultados, foi realizada a análise de variância para verificar se houve diferença significativa de resistência à compressão entre as pastas em cada idade avaliada. Para a análise de variância foi considerado o nível de significância 0,05.

RESULTADOS

O ensaio FTIR foi realizado no grafeno para identificar a sua composição através das vibrações específicas das suas ligações químicas. A Figura 2 mostra o espectro no infravermelho do grafeno.

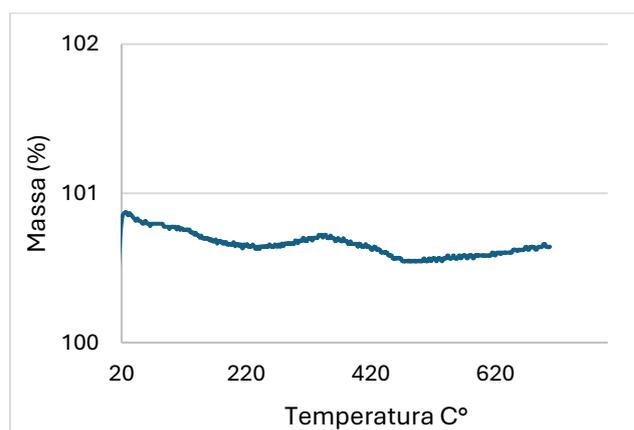
Figura 2 – Espectroscopia no Infravermelho do grafeno.



Fonte: Autoria própria.

A análise TGA foi realizada na amostra de grafeno de modo a obter a variação da perda de massa em função do aumento da temperatura. A Figura 3 mostra um gráfico com a curva termogravimétrica do grafeno.

Figura 3 – Análise termogravimétrica do grafeno.

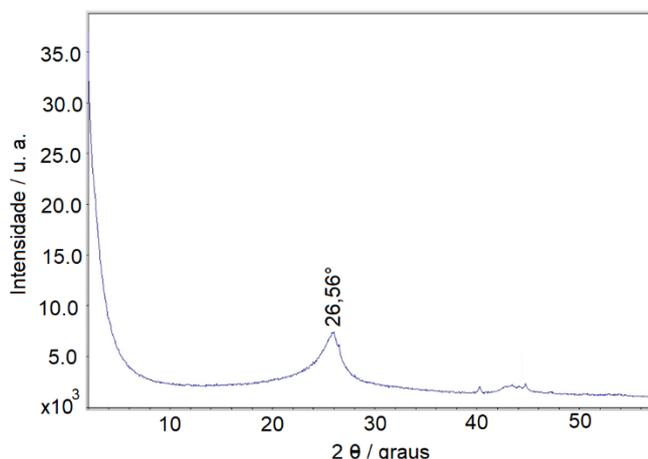


Fonte: Autoria própria.

Pasta	Composição
REF	Referência com 100% de CP V
GR1	99,0% de CP V + 1,0% de grafeno
GR3	97,0% de CP V + 3,0% de grafeno
GR5	95,0% de CP V + 5,0% de grafeno

A difração de raio X foi utilizada para identificar estruturas cristalinas nas amostras de grafeno. A Figura 4 mostra o espectro de DRX do grafeno.

Figura 4 – Difratoograma do grafeno.



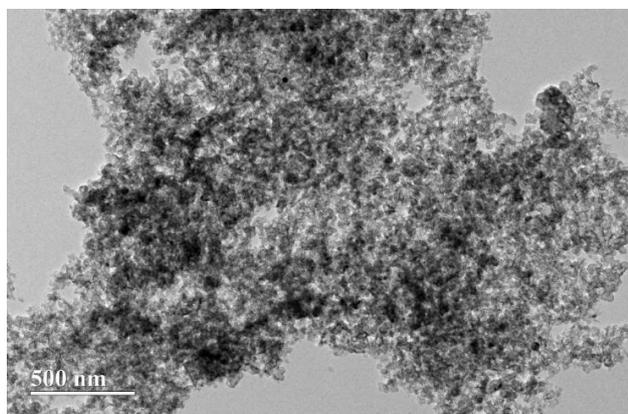
Fonte: Autoria própria.

A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada para obter informações sobre tamanhos e morfologia de partículas do grafeno. Observa-se na Figura 5 uma imagem do grafeno obtida por microscopia eletrônica de transmissão.

Figura 5 – Imagem de aglomerados de partículas de grafeno

Cimento Portland CPV-40		
Ensaio	Unidade	Resultado
Tempo de pega	Início (h:min)	2:28
	Fim (h:min)	3:15
Blaine	cm ² /g	3,435
#200	%	1,90
Resistência à compressão	1 dia (MPa)	14,33
	7 dias (MPa)	31,75
	28 dias (MPa)	42,45

obtida por MET.



Fonte: Autoria própria.

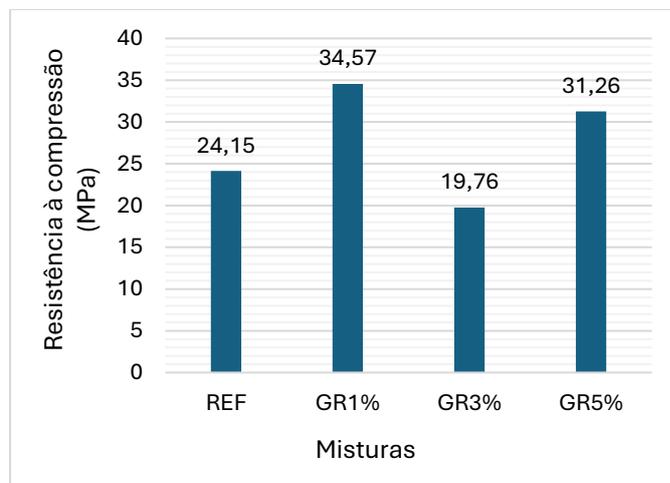
A Tabela 2 apresentam os resultados de caracterização do cimento CPV-40 utilizado nesta pesquisa.

Tabela 2 – Resultados de caracterização do cimento CPV-40.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 6 mostra os resultados de resistência à compressão das pastas estudadas nesta pesquisa.

Figura 6 – Resistência à compressão das pastas de cimento Portland com grafeno.



Fonte: Autoria própria.

DISCUSSÃO

De acordo com o gráfico da Figura 2 não foram observadas bandas significativas no espectro FTIR do grafeno pelo fato desse composto conter apenas ligações simples carbono-carbono, resultando em bandas de baixa intensidade. BERA et al. (2018), GALPAYA et al. (2014) e RUIZ et al. (2019) também obtiveram resultados similares, não havendo bandas significativas, indicando

estrutura inerte. Dessa forma, os trabalhos citados corroboram com os resultados que foram obtidos nesta pesquisa.

Na Figura 3 percebe-se na análise termogravimétrica do grafeno que não há perda de massa significativa, confirmando sua alta estabilidade térmica. Resultados semelhantes foram observados por FATHY et al. (2016), KARAKOTI et al. (2020), SHARMA et al. (2013) e SHEN et al. (2019).

No gráfico da Figura 4 observa-se um pico bem definidos de intensidade elevada a $26,56^\circ$. A presença deste pico corresponde ao espaçamento basal de 0,335 nm característico do grafeno puro.

Observa-se na Figura 5 aglomerados de partículas de grafeno com morfologia indefinida. A tendência de aglomeração das partículas de grafeno se deve ao seu reduzido tamanho de partícula, bem como a sua elevada área superficial específica.

Em relação aos resultados de caracterização do cimento utilizado nesta pesquisa (Tabela 2), a resistência à compressão do cimento CPV-40 atende aos requisitos estabelecidos na NBR 5732 (ABNT, 1991), pois apresentou resistência à compressão maior que 15MPa em 3 dias, maior que 25MPa em 7 dias e do que 40 MPa em 28 dias.

O índice de finura por peneiramento apresentou um valor de 1,90%, estando em conformidade com a NBR 5732 (ABNT, 1991) que estabelece o valor máximo de 10%. O tempo de início de pega também está em conformidade com a norma citada que estabelece o tempo mínimo de 1 hora. A área superficial Blaine apresentou um valor de 3.435 cm^2/g .

No que se refere aos resultados mecânicos contidos na Figura 6, é possível observar que todas as misturas com 1% e 5% de grafeno apresentaram resistência à compressão maior que a mistura Referência. A mistura com 1% de grafeno foi a que apresentou a maior resistência à compressão (34,57MPa). A mistura com 3% de grafeno foi a que apresentou menor resistência à compressão (19,76MPa), acredita-se que houve algum problema nos procedimentos de mistura ou preparação dos corpos de prova deste traço. A análise de variância apresentou diferenças significativas de resistência à compressão entre as amostras.

CONCLUSÕES

Os ensaios de caracterização mostraram que o grafeno utilizado nesta pesquisa se trata de um grafeno puro, sem a presença de contaminantes. A imagem obtida por meio de MET mostra que o grafeno apresenta tendência de aglomeração de partículas.

Os ensaios de caracterização realizados com o cimento Portland mostraram que o cimento utilizado atende os requisitos estabelecidos pelas normas da ABNT.

As misturas com 1% e 5% de grafeno apresentaram os maiores valores de resistência à compressão, sendo que a mistura com 1% de grafeno foi a que apresentou o maior valor de resistência à compressão (34,57MPa). A mistura com 3% de grafeno apresentou o menor resultado de resistência à compressão, porém acredita-se que houve algum problema nos procedimentos de mistura ou preparação dos corpos de prova deste traço.

Os resultados desta pesquisa mostraram que as misturas cimentícias com grafeno têm potencial para serem utilizadas em concretos com propriedades específicas, contudo recomenda-se que mais pesquisas sejam realizadas considerando outros teores de grafeno e outros tipos de cimento.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica da UEG.

REFERÊNCIAS

- AMIN, M. et al. Influence of recycled aggregates and carbon nanofibres on properties of ultra-high-performance concrete under elevated temperatures. *Case Studies in Construction Materials*, v. 16, 2022.
- BERA, M. et al. Facile One-Pot Synthesis of Graphene Oxide by Sonication Assisted Mechanochemical Approach and Its Surface Chemistry. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 18, n. 2, p. 902–912, 29 set. 2018.
- CHUAH, S. et al. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide.



Construction and Building Materials, v. 73, p. 113-124, 2014.

DEVI, S. C.; AHMAD, R. Mechanical and durability performance of concrete incorporating graphene oxide. Journal Of Materials and Engineering Structures, v. 6, p. 201-214, 2019.

DU, H.; GAO, H. J.; PANG, S. D. Improvement in concrete resistance against water and chloride ingress by adding graphene nanoplatelet. Cement and Concrete Research, v. 83, p. 114-123, 2016.

FATHY, M. et al. Absorption of calcium ions on oxidized graphene sheets and study its dynamic behavior by kinetic and isothermal models. Applied Nanoscience (Switzerland), v. 6, n. 8, p. 1105-1117, 1 nov. 2016.

GALPAYA, D. et al. Preparation of graphene oxide/epoxy nanocomposites with significantly improved mechanical properties. Journal of Applied Physics, v. 116, n. 5, p. 053518, 5 ago. 2014.

GHOUCHANI, K.; ABBASI, H.; NAJAF, E. Some mechanical properties and 67 microstructure of cementitious nanocomposites containing nano-SiO₂ and graphene oxide nanosheets. Case Studies in Construction Materials, v. 17, p. e01482, 2022.

GONG, K. et al. Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Portland Cement Paste. Journal of Materials in Civil Engineering, v. 27, fevereiro 2015.

HAN, B. et al. Transport Properties of Carbon-Nanotube/Cement Composites. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 22, n. 1, p. 184-189, 2013.

HAN, C.; ZHANG, N.; XU, Y. J. Structural diversity of graphene materials and their multifarious roles in heterogeneous photocatalysis. Nano Today, v. 11, n. 3, p. 351-372, 2016.

HAN, S. et al. Graphene-oxide-reinforced cement composites mechanical and microstructural characteristics at elevated temperatures. Nanotechnology Reviews. v. 11, n. 1, p. 3174-3194, 2022.

KARAKOTI, M. et al. Binder-free reduced graphene oxide as electrode material for efficient supercapacitor with aqueous and polymer electrolytes: v. 32, n. 2, p. 175-182, 10 mar. 2020.

KIGOZI, M. et al. Synthesis and characterization of graphene oxide from locally mined graphite flakes and its supercapacitor applications. Results in Materials, v. 7, p. 100113, 1 set. 2020.

LI, C. Y. et al. Dynamic increased reinforcing effect of graphene oxide on cementitious nanocomposite.

Construction and Building Materials, v. 206, p. 694- 702, maio 2019.

LI, Z. et al. Carbon-based functional nanomaterials: Preparation, properties and applications. Composites Science and Technology, v. 179, p. 10-40, 2019.

LIN, Y.; DU, H. Graphene reinforced cement composites: A review. Construction and Building Materials, v. 265, 2020.

LU, Cong et al. Effect of graphene oxide on the mechanical behavior of strain hardening cementitious composites. Construction and Building Materials, v. 120, p. 457-464, 2016.

LV, S. et al. Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process. Construction and Building Materials, v. 64, p. 231-239, 201

LV, S. et al. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. Construction and Building Materials, v. 49, p. 121-127, setembro 2013.

PAN, Z. et al. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide/cement composite. Cement and Concrete Composites, v. 58, p. 140-147, 2015.

PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. Progress in Materials Science, v. 90, p. 75-127, julho 2017.

RUIZ, S. et al. Antimicrobial Films Based on Nanocomposites of Chitosan/Poly(vinylalcohol)/Graphene Oxide for Biomedical Applications. Biomolecules 2019, Vol. 9, Page 109, v. 9, n. 3, p. 109, 18 mar. 2019.

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete - A review. Construction and Building Materials, v. 24, p. 2060-2071, maio 2010.

SHANG, Y. et al. Effect of graphene oxide on the rheological properties of cement pastes. Construction and Building Materials, v. 96, p. 20-28, agosto 2015.

SHARMA, P. et al. Synthesis, characterization and catalytic application of Au NPs-reduced graphene oxide composites material: an eco-friendly approach. Catalysis Communications, v. 40, p. 139-144, 5 out. 2013.

SHEN, L. et al. Analysis of Chemical Structure of Reduced Graphite Oxide Synthesized in Different Reduction Atmospheres. ChemistrySelect, v. 4, n. 5, p. 1745-1752, 7 fev. 2019.



TIWARI, S. K. et al. Graphene research and their outputs: Status and prospect. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, v. 5, n. 1, p. 10–29, 2020.

TONG, T. et al. Investigation of the effects of graphene and graphene oxide nanoplatelets on the micro- and macro-properties of cementitious materials. *Construction and Building Materials*, v. 106, p. 102–114, 2016.

VIEIRA, T. A. Redução eletroquímica do óxido de grafeno utilizando sistemas de análise por injeção em batelada. Trabalho de Conclusão de Curso. Bacharelado em Química Industrial. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia – MG, 2019.

WANG, M. et al. Adsorption characteristics of graphene oxide nanosheets on cement. *The Royal Society of Chemistry*, v. 6, p. 63365–63372, 2016.

WANG, Y. et al. Synthesis and comparative study of the photocatalytic performance of hierarchically porous polymeric carbon nitrides. *Microporous and Mesoporous*