






Incorporação de óxido de grafeno em argamassa de revestimento: uma visão sustentável

Incorporation of graphene oxide in coating mortar: a sustainable view

Marla Corso 
Lilian Keylla Berto 
Ana Carolina Dias de Albuquerque 
Jean Halison de Oliveira 
Sílvia Luciana Favaro 
Luciana Cristina Soto Herek Rezende 

Resumo

A nanotecnologia tem avançado muito nos últimos anos, promovendo o surgimento de novos materiais, como o grafite e suas composições, como óxido de grafeno e grafeno. Diante disso, este estudo avaliou física, química e mecanicamente argamassa de revestimento com incorporação de óxido de grafeno nas proporções de 0,04% e 0,1%. A adição provocou mínimas interferências nas propriedades físicas das argamassas contendo óxido de grafeno quando comparada à argamassa de referência, não comprometendo a argamassa final. Porém, com relação às propriedades mecânicas houve um aumento na resistência à compressão nas argamassas modificadas, quando comparadas à argamassa de referência, e a função desejabilidade pôde determinar que, com 82,45% de otimização, a proporção de 0,1% contribuiu para as melhores condições para a resistência à compressão e à tração na flexão das argamassas modificadas. As análises de superfície também colaboraram com a comprovação desse fato, pois é possível visualizar que quando há melhoria na dispersão do óxido de grafeno nas matrizes cimentícias, ocorre melhoria nas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Construção civil. Nanomateriais de carbono. Argamassa. Óxido de grafeno. Propriedades mecânicas.

Abstract

Nanotechnology has greatly developed in recent years, promoting the emergence of new materials, such as graphite and its compositions as graphene oxide and graphene. This study performs a physical, chemical and mechanical evaluation of a coating mortar with graphene oxide incorporation at the proportions of 0.04% and 0.1%. The addition caused minimal interference in the physical properties of graphene oxide-containing mortars, when compared to the reference mortar, without compromising the final mortar. However, with regards to the mechanical properties, there was an increase in the compressive strength of modified mortars when compared to the reference mortar and the desirability function determined that with 82.45% of optimisation, the proportion of 0.1% contributed to improve the conditions for compressive strength and flexural tensile strength of modified mortars. The image analyses also corroborated with this fact, as it was possible to see that when there was better dispersion of graphene oxide on the cementitious matrices, the mechanical properties also improved.

Keywords: Construction. Carbon nanomaterials. Mortar. Graphene oxide. Mechanical properties.

¹Marla Corso
¹UniCesumar
¹Universidade Positivo
Campo Mourão - PR - Brasil

²Lilian Keylla Berto
²UniCesumar
Maringá - PR - Brasil

³Ana Carolina Dias de
Albuquerque
³UniCesumar
Maringá - PR - Brasil

⁴Jean Halison de Oliveira
⁴Universidade Estadual de Maringá
Maringá - PR - Brasil

⁵Sílvia Luciana Favaro
⁵Universidade Estadual de Maringá
Maringá - PR - Brasil

⁶Luciana Cristina Soto Herek
Rezende
⁶UniCesumar
Maringá - PR - Brasil

Recebido em 08/01/19
Aceito em 07/07/19

Introdução

O aumento significativo da população mundial tem proporcionado também o aumento do número de construções e reformas e, conseqüentemente, o cimento tem se destacado pela sua utilização em grande escala, pois é considerado o principal aglutinante dos agregados. Além de ser considerado o material de construção mais utilizado no mundo (BABAK *et al.*, 2014; PARVEEN *et al.*, 2015; TRAGAZIKIS *et al.*, 2018).

Em decorrência desse fato, há uma grande produção e utilização desse material, cerca de 71.000.000 toneladas por ano (CÂMARA..., 2019). Acredita-se que cerca de 7% das emissões globais de dióxido de carbono (CO₂) provém da produção do cimento Portland. Cada tonelada de cimento gera aproximadamente entre 650 kg e 920 kg de CO₂ (ABDEL-GAWWAD; ABO-EL-ENEIN, 2016).

Mesmo que o cimento Portland seja muito utilizado e tenha alta resistência à compressão, os valores de resistência à tração e à flexão são baixos (FERRO *et al.*, 2014; RHEE *et al.*, 2015; SAAFI *et al.*, 2015), o que o torna frágil e com durabilidade reduzida, contribuindo para a formação de fissuras nas estruturas e, conseqüentemente, permitindo deformações (LE; DU; PANG, 2014; CHUAH *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2016).

Essas deformações podem gerar patologias na construção, pois interferem nos agentes presentes no concreto, tais como água, CO₂ e cloreto (DU; PANG, 2015). Para a melhoria das propriedades mecânicas é necessário o desenvolvimento de técnicas e uso de materiais que permitem a fabricação de produtos mais duráveis, redução da quantidade de cimento e a consequente redução de emissão de CO₂ no ambiente (BABAK *et al.*, 2014; RHEE *et al.*, 2015; SUMESH *et al.*, 2017).

Diferentes áreas da ciência vêm analisando o emprego de materiais com o intuito de obter potenciais inovadores. Na área da construção civil, a nanotecnologia merece destaque, pois proporciona a fabricação de materiais com melhores propriedades mecânicas (DU; PANG, 2015; SILVA *et al.*, 2017).

Os nanomateriais, como nanotubos e nanofibras, são exemplos do uso da nanotecnologia na construção civil, pois ao serem adicionados aos compósitos cimentícios apresentam melhorias nas propriedades de resistência à compressão, à flexão e à tração. Chuah *et al.* (2014) e Li *et al.* (2016, 2017) relatam em seus trabalhos que as nanopartículas promovem interações com a argamassa, prevenindo a formação de fissuras em uma escala nanométrica. Outra vantagem é a redução dos fenômenos de capilaridade, uma vez que os nanotubos incorporados reduzem os poros finos da matriz cimentícia e, conseqüentemente, auxiliam em uma melhor durabilidade e resistência ao ataque químico (COLEN; SOARES; BRITO, 2013).

Alguns autores, como Lv *et al.* (2014), Faria *et al.* (2017), He *et al.* (2018) e Long *et al.* (2018) incorporaram óxido de grafeno em argamassa com o objetivo de melhorar as propriedades físicas, mecânicas e morfológicas. Segundo He *et al.* (2018), a incorporação de óxido de grafeno em argamassa nas proporções de 1% e 0,5% aumentou a resistência à compressão em 7,7% e 10,8%, respectivamente.

Os nanomateriais possuem um custo elevado, o que limita sua utilização em larga escala. Mas, mesmo que sejam aplicados em baixa dosagem, contribuem com aumento da durabilidade dos materiais à base de cimento (LE; DU; PANG, 2014), reduzindo a manutenção ao longo da vida útil e minimizando o custo do ciclo de vida da infraestrutura. Com isso, a introdução de nanomateriais na indústria da construção civil auxilia na redução dos impactos das atividades industriais sobre o meio ambiente.

Assim, este trabalho, por meio da incorporação de óxido de grafeno em argamassa de revestimento, teve por objetivo a melhoria de propriedades mecânicas, visando à redução de patologias na construção civil, e diminuindo a necessidade de intervenções nas edificações e a quantidade de resíduos no ambiente.

Metodologia

Obtenção e caracterização dos materiais

Óxido de grafeno

O óxido de grafite foi preparado de acordo com a metodologia de Hummers e Offeman (1958), modificada por Yang *et al.* (2013). Misturou-se 1 g de grafite em pó (Sigma-Aldrich 99,9% de pureza e <20µm) com 60 g de cloreto de sódio P.A. (A.C.S.) em um béquer. A mistura foi macerada em um almofariz até completa homogeneização. Transferiu-se o material para um béquer e adicionou-se 1 L de água deionizada. Filtrou-se o cloreto de sódio dissolvido na água por meio de filtração a vácuo. Levou-se o material à estufa a 90 °C e após secagem dissolveu-se em 23 mL de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄ 98%) (A.C.S.) em agitador marca ATECMED por 8 h. Adicionou-se 3 g de permanganato de potássio 98% (Tecnal), em banho termostático

com temperatura inferior a 20 °C. Aumentou-se a temperatura para 40 °C, sob agitação por 30 min e 70 °C por 45 min. Adicionou-se 3 mL de água deionizada e aqueceu-se a mistura a 105 °C por 5 min duas vezes. Adicionou-se mais 40 mL de água deionizada com temperatura mantida a 100 °C durante 15 min. Finalizou-se a reação adicionando 140 mL de água deionizada e 10 mL de solução de H₂O₂ 30%. Centrifugou-se o material utilizando centrífuga da marca EVLAB, descartando o sobrenadante. Realizou-se a lavagem do sólido precipitado duas vezes com ácido clorídrico (HCl 5%) e, em seguida, três vezes com água deionizada.

Após o processo oxidativo, as amostras foram exfoliadas com o uso de um ultrassom de ponteira (HIELSCHER, UP400St) em modo pulsado com potência de 100 W, amplitude de 100%, durante 30 min, para a obtenção do óxido de grafeno.

Em seguida, a amostra foi liofilizada e, para isso, a solução foi centrifugada (THERMO SCIENTIFIC - SORVALL LEGEND XTR) a 3.000 rpm durante 40 min, o sobrenadante foi removido e o precipitado foi congelado em nitrogênio líquido e liofilizado por 24 h em liofilizador de bancada (MARTINCHRIST - Alpha 1-2 LD Plus).

Após a obtenção do óxido de grafeno, este foi caracterizado por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX), em equipamento Bruker D8 Advance, com fonte de radiação de Cu K α ($\lambda = 0,1542$ nm), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade de 2°/min e ângulo de incidência de 2 θ entre 5° e 40°. Para identificação das fases, os dados obtidos foram comparados à ficha 25-0284 do banco de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Para a microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), equipamento QUANTA 250 da marca FEI, as amostras foram preparadas pela deposição do material em uma fita de carbono, e metalizadas com ouro, e espectroscopia RAMAN, com laser de 532 nm em varredura de 2 m/V utilizando equipamento Bruker, modelo Senterra.

Cimento Portland

Foi utilizado o cimento Portland de uso geral (OPC) Tipo II 32- E.

Agregado miúdo

Como agregado miúdo utilizou-se a areia, conforme C778-13 (AMERICAN..., 2013a). Este foi caracterizado quanto à densidade de massa específica e densidade de massa aparente, conforme C136/C136M-14 (AMERICAN..., 2006). Empregou-se o mesmo agregado para todas as misturas.

Confecção e caracterização dos corpos de prova

O traço unitário empregado nas argamassas modificadas e na argamassa de referência foi de 1:3 (cimento: areia), conforme o item X 4.2 da norma C270 (AMERICANA..., 2014). Utilizou-se 0,4% de superplastificante à base de policarboxilato, em relação ao peso do cimento e relação água-cimento de 0,48, conforme Tabela 1.

Foram preparadas duas argamassas modificadas, a primeira com um teor de adição 0,04% do volume de cimento de óxido de grafeno, denominada de argamassa modificada A, e a segunda com um teor de 0,1% do volume de cimento de óxido de grafeno, denominada de argamassa modificada B. A mistura das argamassas foi realizada conforme a norma C305-14 (AMERICAN..., 2013b) e a mistura dos nanomateriais na pasta foi por dispersão mecânica, direto na mistura seca da argamassa (areia + cimento).

Tabela 1 - Composição da argamassa de referência e a argamassa modificada

Tipo da argamassa	Cimento (g)	Água (g)	Areia (g)	Aditivo superplastificante (%)	Óxido de grafeno (%)	Óxido de grafeno (g)
Referência	625,0	300,0	1.875,0	0,4	0	0
Modificada A	625,0	300,0	1.875,0	0,4	0,04	0,25
Modificada B	625,0	300,0	1.875,0	0,4	0,1	0,62

Depois de preparadas as argamassas, os corpos de provas foram moldados conforme as normativas para cada ensaio e caracterizados de acordo com os ensaios de índice de consistência (AMERICAN..., 2015a, 2013c); retenção de água (AMERICAN..., 2016); determinação da densidade de massa; determinação da densidade de massa teórica sem vazios e teor de ar incorporado (AMERICAN..., 2015b). Após 28 dias, no estado endurecido, foram realizados os testes de determinação da resistência à tração na flexão e à compressão axial (AMERICAN..., 2008a, 2008b), em equipamento DL 30000-EMIC, com taxa de carregamento de 50 N/s durante o teste de tração na flexão, e 500 N/s no teste de resistência à compressão; determinação da densidade de massa aparente no estado endurecido (AMERICAN..., 2017); coeficiente de capilaridade (AMERICAN..., 2015a); e determinação da resistência de aderência à tração de revestimento de paredes e pisos (ABNT, 2010). A partir dos resultados advindos dos ensaios acima foi realizada a análise de variância no intuito de verificar se existiam diferenças significativas entre as médias das argamassas de referência, modificadas A e B, para isso empregou-se o teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

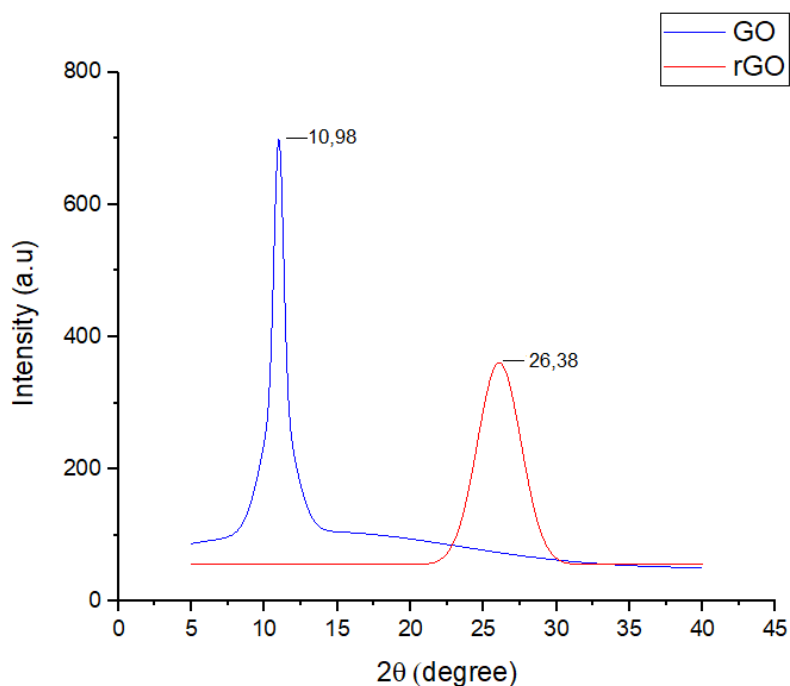
Os corpos de prova resultantes dos ensaios de compressão axial foram analisados quanto à morfologia em equipamento QUANTA 250 da marca FEI.

Resultados e discussões

A Figura 1 apresenta a análise de DRX obtida para o óxido de grafeno comparada ao padrão ICC 25-0284. Os valores da análise de DRX apresentam os picos do OG. Para OG é mostrado um pico de $2\theta = 10,98^\circ$ que confirma ser óxido de grafeno quando comparado com resultados obtidos de $11,98^\circ$ e $10,59^\circ$ por Castro *et al.* (2018). O valor encontrado pode ser utilizado para determinar a distância interplanar que corresponde a 0,9 nm quando o pico se encontra na faixa de 10° (STOBINSKI *et al.*, 2014).

O pico observado na análise de DRX apresenta variações conforme a quantidade de KMnO_4 (permanganato de potássio) utilizado para realizar a oxidação. Com uma variação de 1 g a 6 g do agente oxidante, observou-se picos variando entre $2\theta = 26,15^\circ$ (1 g de KMnO_4) e $2\theta = 10,12^\circ$ (6 g de KMnO_4) para OG, sendo uma relação inversamente proporcional à quantidade do KMnO_4 utilizado. Para a amostra oxidada com 3 g de KMnO_4 , o pico de $2\theta = 11,74^\circ$ é apresentado (KRISHNAMOORTHY *et al.*, 2013), comprovando que a oxidação foi efetiva, o que o torna um material que, quando incorporado em matriz cimentícia, tem por objetivo o aumento da resistência (LONG *et al.*, 2018).

Figura 1 - Análise DRX do óxido de grafeno



A espectroscopia Raman, Figura 2, é uma ferramenta utilizada com o objetivo de realizar a elucidação estrutural de materiais carbônicos, tais como grafite e diamante (KRISHNAMOORTHY *et al.*, 2013), e pode ser utilizada também para caracterização do óxido de grafeno. O espectro do OG analisado, conforme Figura 2, possui uma banda D de maior intensidade localizada em 1.323 cm^{-1} e uma banda G de menor intensidade em 1.584 cm^{-1} . A razão entre as intensidades da banda D e G é de $ID/IG = 1,07$. A literatura apresenta o mesmo perfil de intensidade para cada banda e valores de deslocamento Raman de 1.331 cm^{-1} para banda D, 1.591 cm^{-1} para banda G e $ID/IG = 1,04$ (CASTRO *et al.*, 2018).

A banda G está relacionada à vibração dos átomos de carbono (FARIA *et al.*, 2017; CASTRO *et al.*, 2018). A banda D corresponde a defeitos estruturais do material devido à oxidação. O processo de oxidação para obtenção do OG trabalha com grupos oxigenados, que causam defeitos estruturais no material, fazendo com que a intensidade da banda D aumente. Essa mudança pode ser comprovada pela diferença entre o grafite e o OG, pois a banda D tem menor intensidade que a banda G quando o grafite ainda não passou pelo processo de oxidação. Com o processo, a intensidade da banda D passa a ser maior que a da banda G (WANG *et al.*, 2008).

A razão entre as intensidades das bandas também pode ser utilizada para identificar os defeitos na estrutura do material. Quando o valor calculado é menor que um, a banda G tem maior intensidade que a banda D. Quando o valor calculado é maior que um, a banda D tem maior intensidade que a banda G, comprovando a oxidação e a presença de grupos oxigenados na estrutura (MUNIR *et al.*, 2015; CASTRO *et al.*, 2018), que quando incorporado a uma matriz tem por objetivo o reforço da estrutura do material, assim como Long *et al.* (2018) verificaram.

Na Figura 3a e 3b tem-se as imagens de grafite e óxido de grafeno, respectivamente. É possível observar a presença das folhas do OG na Figura 3b, quando analisada operando a 20 kV. Assim, tem-se um indicativo do processo de oxidação do material, uma vez que há uma rugosidade oriunda do aumento no espaçamento entre as folhas, conforme observado na imagem.

Em relação às propriedades físicas do cimento Portland utilizado, os valores obtidos foram de $3,06\text{ g/cm}^3$, $2,21\text{ g/cm}^3$ e 6% em relação à massa específica, massa unitária e teor de pozolana, respectivamente.

De acordo com as características físicas obtidas para o agregado miúdo, conforme Tabela 2, os valores estão de acordo com o recomendado para a utilização em uma argamassa de revestimento, com uma absorção de 0,24%, índice de volume de vazios de 43,7%. Batiston (2012) encontrou valores próximos.

Figura 2 - Raman do óxido de grafeno

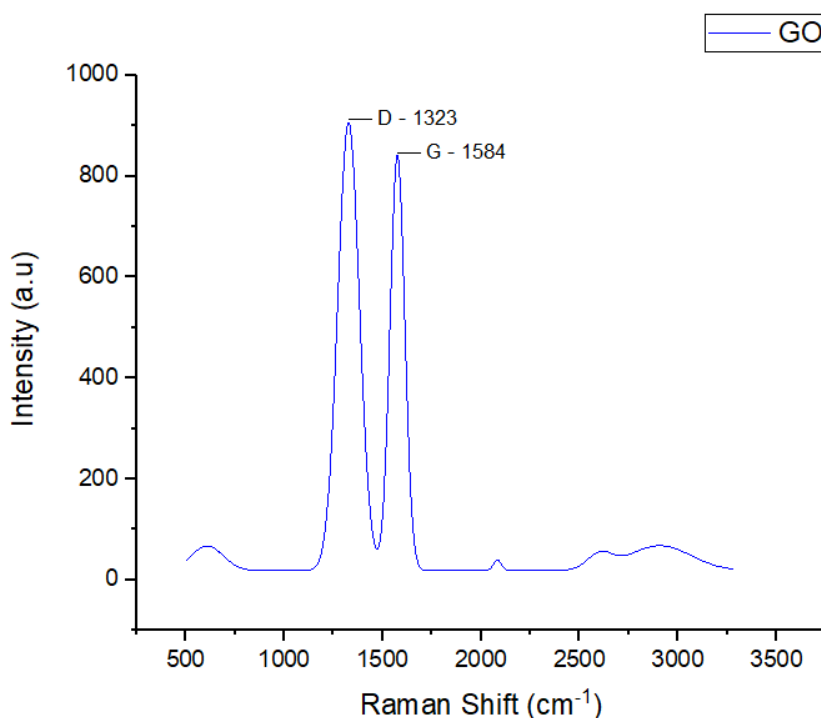
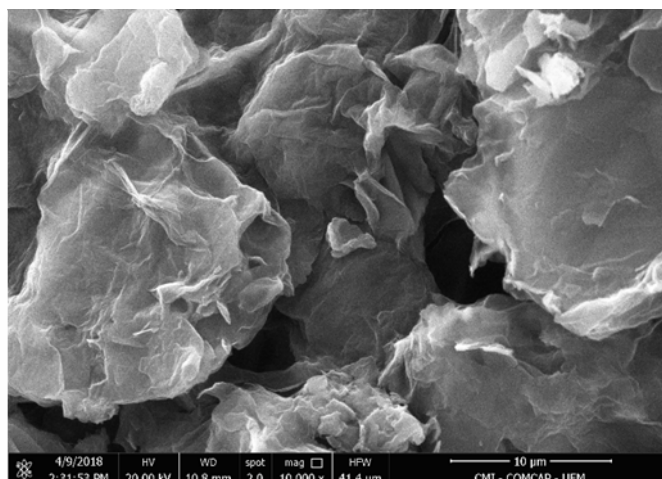
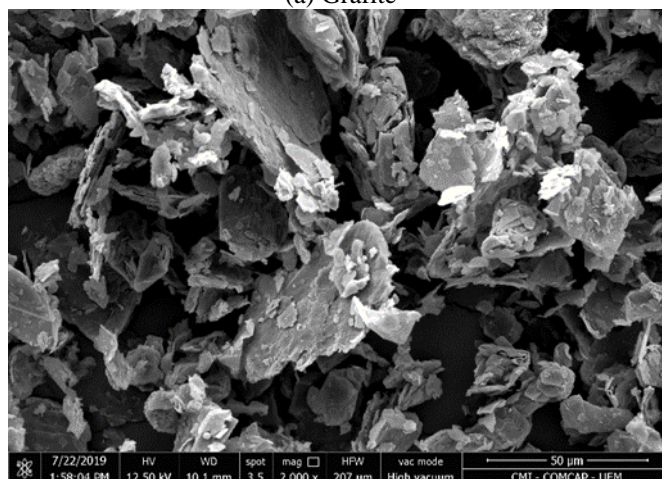


Figura 3 - Morfologia



(a) Grafite



(b) Grafite após oxidação – óxido de grafeno

Tabela 2 - Características do agregado miúdo

Massa específica aparente seca (g/cm ³)	Massa específica (g/cm ³)	Massa específica (g/cm ³)	Absorção %	Massa Unitária (g/cm ³)	Índice de volume de vazios (%)
2,631	2,636	2,646	0,24	1,489	43,7

A composição granulométrica, conforme Figura 4, apresenta qual porcentagem do agregado miúdo está em uma granulometria de 9,5 mm a 0,15 mm, característica para a composição utilizada em argamassa de revestimento.

Após a realização dos testes do agregado miúdo, foram preparadas as amostras das argamassas para os ensaios físicos e mecânicos. De posse dos resultados, realizou-se a análise de variância com o emprego do teste de Tukey para verificar se existiam diferenças significativas entre as argamassas. As Tabelas 3 e 4 apresentam esses resultados.

Em relação à fluidez da pasta de cimento, foi realizado o ensaio de índice de consistência na argamassa de referência, argamassa modificada A e argamassa modificada B. Pelos resultados apresentados na Tabela 3, é possível verificar que não houve diferenças significativas entre as argamassas acrescidas de óxido de grafeno, mas diferiram da amostra referência. As argamassas modificadas tiveram um aumento na sua fluidez de 11,38%, conforme Figura 5a. Pode-se dizer que a superfície específica das nanopartículas do OG e os grupos funcionais com oxigênio não promoveram uma absorção de água livre nos estágios iniciais da argamassa. Isso

pode ter acontecido pelo fato de o óxido de grafeno ter uma elevada superfície e com a complementação da incorporação do aditivo policarboxilato houve a entrada de água quando misturado ao óxido de grafeno, promovendo aumento da trabalhabilidade dos materiais (BATISTON, 2012).

Em relação ao teste de retenção de água, verificou-se que as argamassas modificadas não diferem entre si ao nível de significância de 5%, mas diferem da argamassa referência e tiveram 1,10% menor retenção de água em relação à argamassa de referência, conforme Figura 5b.

Figura 4 - Composição granulométrica do agregado miúdo

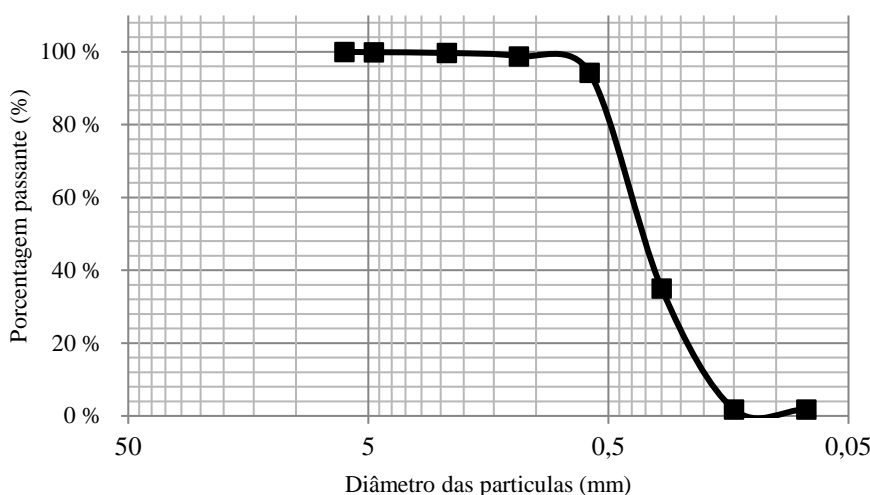
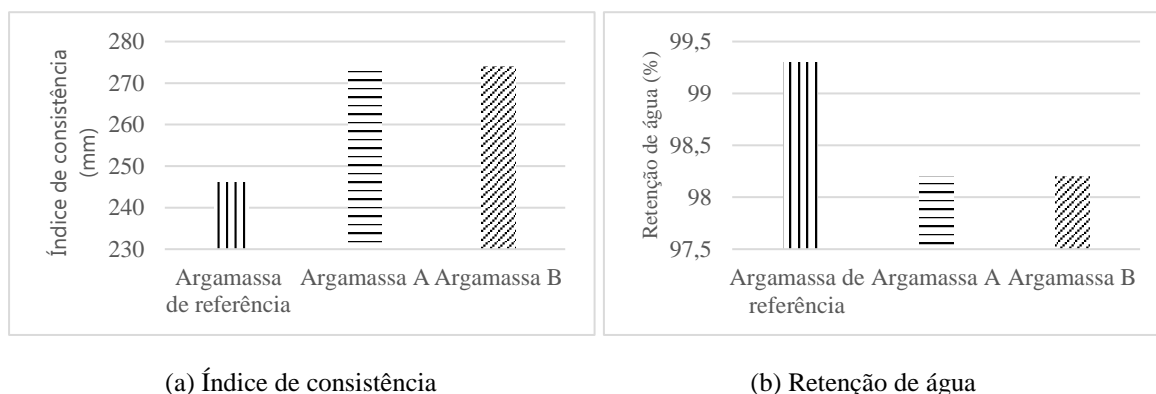


Tabela 3 - Médias e desvios padrões dos ensaios físicos realizados nas argamassas

Ensaio	Argamassas		
	Referência	Modificada A	Modificada B
Índice de consistência (mm)	246,00 ^b ±0,58	275,00 ^a ±0,57	275,00 ^a ±0,56
Retenção de água (%)	99,40 ^a ±0,06	98,30 ^b ±0,05	98,30 ^b ±0,06
Densidade de massa (kg/m ³)	1893,00 ^a ±0,58	1817,00 ^b ±0,59	1818,00 ^b ±0,57
Densidade da massa teórica da argamassa (dt), sem vazios (kg/m ³)	2309,00 ^a ±0,58	2309,00 ^a ±0,58	2309,00 ^a ±0,67
Teor de ar incorporado (%)	18,10 ^b ±0,01	21,30 ^a ±0,02	21,30 ^a ±0,02
Determinação da densidade de massa aparente no estado endurecido (kg/m ³)	1632,00 ^b ±4,16	1787,00 ^a ±13,58	1795,00 ^a ±7,80
Determinação da absorção de água por capilaridade (g/cm ²) 10 min	0,04 ^c ±0,00	0,07 ^b ±0,00	0,18 ^a ±0,00
Determinação da absorção de água por capilaridade (g/cm ²) 90 min	0,14 ^a ±0,01	0,16 ^a ±0,01	0,08 ^b ±0,01
Coefficiente de capilaridade (g/dm ² . min. ^{1/2})	1,43 ^a ±0,03	1,43 ^a ±0,12	1,57 ^a ±0,07

Nota: sobrescritos iguais na mesma linha, para a mesma variável resposta, indicam médias sem diferença estatisticamente significativa com 5% no Teste de Tukey.

Figura 5 - Resultado dos ensaios



Devido à grande superfície de área dos nanomateriais, há maior necessidade de água para molhar a superfície desses materiais. Dessa forma, os nanomateriais podem promover uma redução do teor de água (CHUAH et al., 2014). Isso pode estar relacionado com a redução dos poros abertos na matriz cimentícia, resultando na dificuldade de penetração da água, assim como Du e Pang (2015) também verificaram por meio da adição de nanopartículas de grafeno.

Com a redução dos poros na matriz cimentícia, pode-se dizer que a adição de OG em compósitos cimentícios promovem melhoria em relação à resistência a elementos agressivos, pois a conexão entre a matriz cimentícia com o óxido de grafeno permite a criação de uma barreira e, conseqüentemente, a redução da penetração de agentes agressivos nos compósitos (FARIA *et al.*, 2017).

A Figura 6a e 6b apresenta os resultados obtidos para as argamassas modificadas e de referência no estado fresco. Pelos dados apresentados na Tabela 3 é possível verificar que não houve diferenças significativas entre as argamassas modificadas, mas sim destas em relação à argamassa de referência em relação à densidade de massa. Já em relação à densidade de massa teórica, não houve diferenças significativas entre nenhuma das três amostras. Isso mostra que as nanopartículas não interferiram nesses parâmetros.

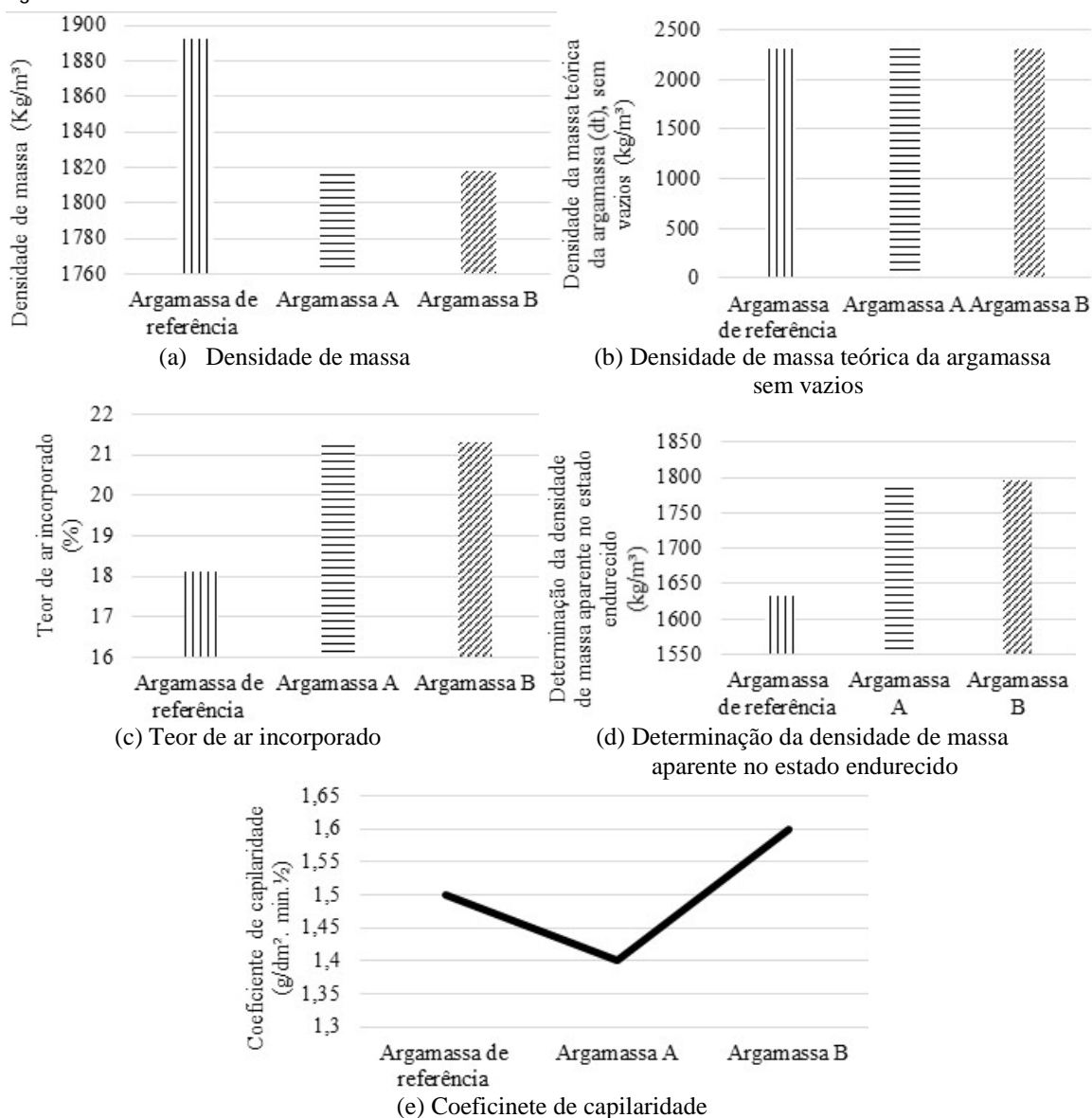
Em relação ao teor de ar incorporado, verificou-se que houve um aumento de aproximadamente 18%, tanto na argamassa A quanto na argamassa B, em relação à argamassa modificada, conforme Figura 6c. Nota-se que o aumento do teor de óxido de grafeno não influenciou no aumento do teor de ar incorporado. Pode-se dizer que com a adição de OG, a porosidade aberta tende a aumentar, aumentando assim o teor de ar incorporado (FARIA *et al.*, 2017), e quando exposto às regiões úmidas torna a argamassa mais resistente à penetração, reduzindo possíveis problemas patológicos (MOHAMMED *et al.*, 2015).

No teste densidade de massa aparente no estado endurecido, verificou-se aumento de 9,49% e 9,98% da argamassa A e B, respectivamente, em comparação com a argamassa de referência, conforme Figura 6d, valor este corroborado pelo teste de Tukey, que mostrou não haver diferença significativa entre as modificadas e sim destas em relação à amostra referência. O resultado obtido é satisfatório, e comprova que o OG adicionado tem função de diminuir a porosidade do material, pelo fato de atuar como um aglutinante estrutural, segundo Silva *et al.* (2017).

Em relação ao coeficiente de capilaridade, notou-se que a argamassa A obteve menor coeficiente, e a argamassa B obteve maior coeficiente, quando comparadas com a argamassa de referência, conforme Figura 6e. Mas mesmo apresentando essa pequena diferença, o teste de Tukey mostrou, pela Tabela 3, que não houve diferenças significativas entre as amostras. A adição de óxido de grafeno pode ter promovido o refinamento dos poros, transformando-os de macroporos em microporos, assim como Marcondes (2012) também verificou, comprovando a efetividade da adição de OG em argamassa de revestimento. Conforme se aumentou o teor de OG, promoveu-se o aumento de monocamadas de materiais.

Com o intuito de analisar a influência do óxido de grafeno nas propriedades mecânicas da argamassa, foram realizados os teste de tração na flexão e logo após o teste de compressão axial.

Figura 6 - Resultado dos ensaios



Quanto ao teste de resistência à tração na flexão, a argamassa de referência teve melhor resultado, conforme Figura 7a, que não apresentou diferença significativa da argamassa modificada A, conforme dados apresentados na Tabela 4. As argamassas modificadas A e B tiveram uma redução na resistência à tração de 6,12% e 26,53%, respectivamente. Mesmo com a redução, os resultados obtidos estão dentro da normativa. Pode-se dizer que há uma tendência decrescente de resistência à flexão ou efeito insignificante da adição de óxido de grafeno em compósito cimentício (DU; PANG, 2015). No caso, a adição de OG foi decrescente, assim como Batiston (2012) e Faria *et al.* (2017) também verificaram. Isso pode ser explicado devido à difícil dispersão do óxido de grafeno em matriz cimentícia, pois quanto maior a quantidade adicionada, mais difícil a dispersão (BATISTON, 2012).

Com relação à resistência à compressão axial, conforme Figura 7b, pode-se verificar que houve um aumento conforme o aumento da quantidade de óxido de grafeno, corroborado pelo teste de Tukey apresentado na Tabela 4. Isso indica que a adição de óxido de grafeno em argamassa favoreceu no processo de hidratação e pôde preencher os poros da matriz cimentícia, o que é comprovado pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura, Figura 9, melhorando dessa forma essa propriedade mecânica da argamassa, assim como He *et al.* (2018) também verificaram. Além disso, há reações interfaciais dos grupos de ácidos carboxílicos de folhas OG e CSH ou Ca (OH)₂ grupos da matriz de cimento. Essa reação cria uma ligação covalente na interface

entre o OG e a matriz cimentícia, promovendo uma transferência de carga para o óxido de grafeno (SILVA *et al.*, 2017).

As argamassas modificadas tiveram melhor resultado e enquanto a argamassa A teve um aumento de 3,7% em relação à argamassa de referência, a argamassa B teve aumento de 24,3%. Esse resultado contrapõe resultados de alguns pesquisadores, como Faria *et al.* (2017) e Ghazizadeh *et al.* (2018), que constataram melhores resultados de argamassa com adição de óxido de grafeno em baixas dosagens de OG, entre 0,03% a 0,05%.

Em relação ao comportamento mecânico, além do teste de resistência à flexão e à compressão axial, realizou-se o teste de determinação do potencial de aderência à tração. Nesse teste, verificou-se que a argamassa de referência obteve melhor resultado, comparado às argamassas A e B, conforme Figura 7c, mas não apresentaram diferenças significativas entre as médias. A argamassa A teve uma redução de 0,87% e a argamassa B teve uma redução de 2,63%, em relação à argamassa de referência. A Figura 8 apresenta a relação entre a resistência à tração na flexão e a resistência à compressão axial.

Pela Figura 8 é possível confirmar os resultados apresentados anteriormente, ou seja, à medida que se adiciona o óxido de grafeno na argamassa, há um aumento significativo na resistência à compressão e uma diminuição significativa na resistência à tração na flexão. Isso pode estar relacionado com a dispersão dos nanomateriais e com o fator *a/c* da pasta cimentícia. Segundo Moraes *et al.* (2018), a aglomeração dos nanomateriais pode reduzir a eficiência do reforço e a incorporação dos nanomateriais promove a redução do teor de água, diminuindo a redução da resistência à flexão, caso não seja aumentada a quantidade de água.

Pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para as argamassas de referência e argamassas A e B, com ampliações de 5.000x e operando a 15 kV, 10 kV e 15 kV respectivamente, sugere-se que as nanopartículas de OG podem promover a formação de cristais devido às reações de hidratação do cimento, conforme observado por Lv *et al.* (2014). As Figuras 9a, 9b e 9c comprovam isso.

É possível observar a zona interfacial entre o OG e a argamassa na Figura 9c. Nota-se uma camada de OG na argamassa, o que segundo He *et al.* (2018) essa camada pode desempenhar uma redução da retenção de umidade na argamassa. Além disso, segundo Long *et al.* (2018), o OG pode formar ligações covalentes com a argamassa, melhorando a ligação interfacial e proporcional aumento nas propriedades mecânicas, conforme verificado na Figura 9b e 9c.

Figura 7 - Resultado dos ensaios

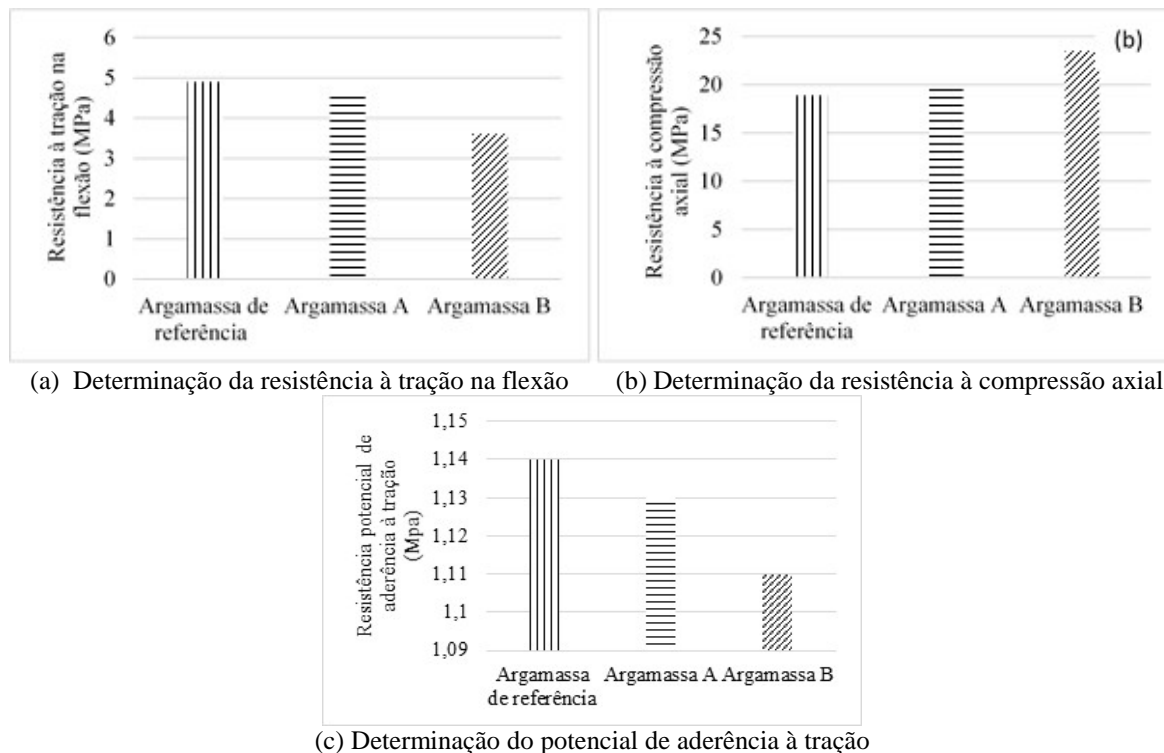


Tabela 4 - Médias e desvios padrões dos ensaios mecânicos realizados nas argamassas

Ensaio	Argamassas		
	Referência	Modificada A	Modificada B
Resistência à tração na flexão (Mpa)	4,73 ^a ±0,09	4,60 ^a ±0,06	3,60 ^b ±0,06
Resistência à compressão axial (Mpa)	18,90 ^b ±0,20	19,67 ^b ±0,15	23,50 ^a ±0,40
Resistência potencial de aderência à tração (Mpa)	1,10 ^a ±0,03	1,13 ^a ±0,08	1,14 ^a ±0,08

Nota: sobrescritos iguais na mesma linha, para a mesma variável resposta, indicam médias sem diferença estatisticamente significativa com 5% no Teste de Tukey.

Figura 8 - Interação entre a resistência à tração e a resistência à compressão axial

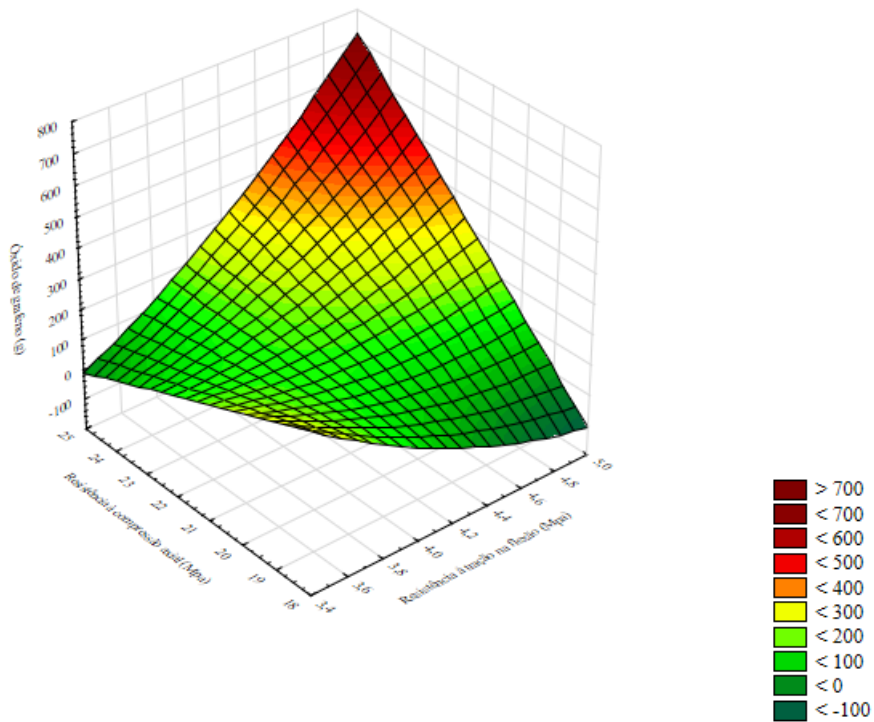
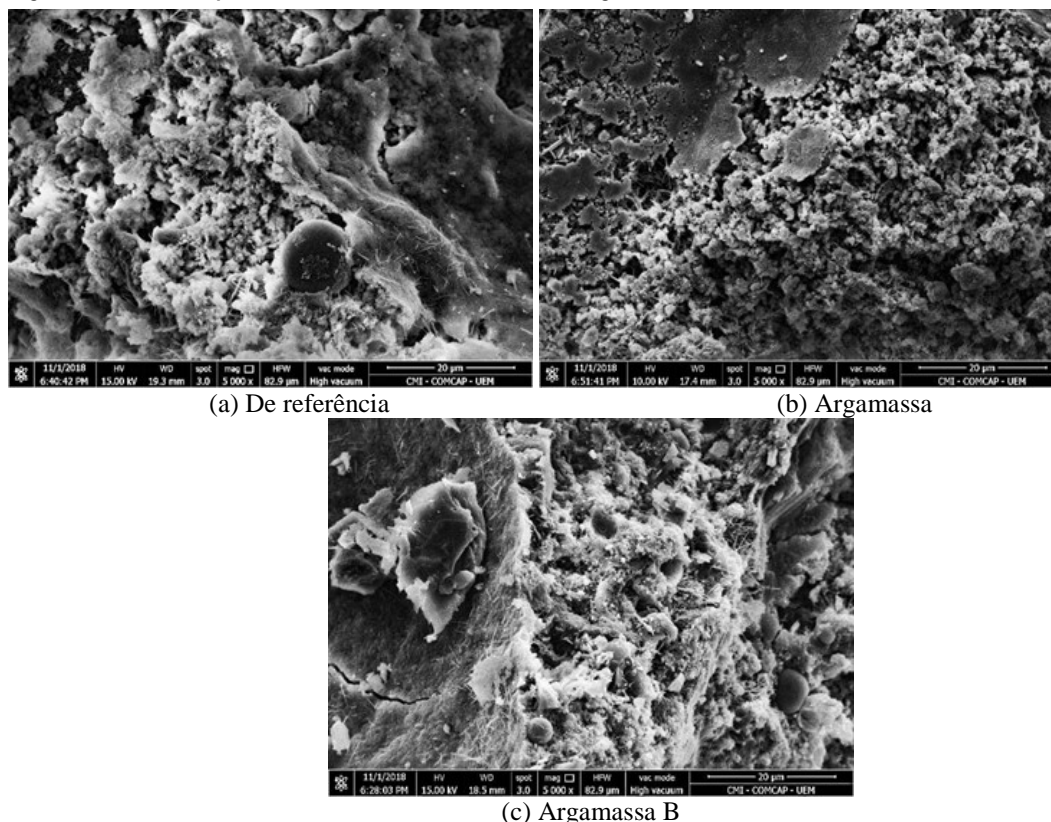


Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura das argamassas



A superfície apresenta aspecto regular quando se compara a adição de óxido de grafeno à argamassa A. Já na argamassa B, a superfície apresenta um aspecto irregular e com aumento da quantidade de poros, isso pode ter sido causado pela má dispersão do óxido quando adicionado diretamente no cimento, diminuindo a resistência à flexão, conforme verificado no resultado do teste de resistência à flexão da Tabela 4.

Corroborando a quantidade em gramas do óxido de grafeno determinada para as argamassas modificadas, a Figura 10 apresenta a função desejabilidade em relação à resistência à compressão axial e à resistência à tração na flexão.

Relacionando a quantidade de óxido de grafeno (0,00 g; 0,25 g e 0,62 g) adicionada às argamassas modificadas com as variáveis de resistência à tração na flexão, cujo intuito é diminuir quando na adição do óxido de grafeno e a resistência à compressão axial, cuja finalidade é aumentar com a adição do óxido de grafeno, é possível verificar na Figura 10 que a quantidade ótima do óxido de grafeno é dada com 0,1%. Com essa quantidade, existe uma função otimizada equivalente a 82,43% que sinaliza ser essa a quantidade de óxido de grafeno mais indicada para ser adicionada à argamassa, mesmo quando as três argamassas estudadas tiveram a ruptura na argamassa e se classificaram na Classe A3, segundo a NBR 15258 (ABNT, 2005), atendendo, portanto, aos parâmetros para comercialização.

Em relação aos resultados mecânicos das argamassas modificadas, verifica-se na Tabela 5 que com um método de dispersão, como, por exemplo, ultrasonificação ou sonificação, pode haver melhoria nos resultados em relação à incorporação direta na pasta de cimento.

Faria *et al.* (2017) realizaram um estudo comparativo em diferentes proporções de óxido de grafeno, sendo que em uma amostra houve a dispersão aquosa e em outra amostra a inserção do OG foi direta nos agregados secos da argamassa. Os melhores resultados foram nas amostras com dispersão do óxido. Porém, ambas as argamassas tiveram resultados favoráveis para sua utilização e aplicação na construção civil.

Figura 10 - Função desejabilidade e óxido de grafeno na mistura das argamassas

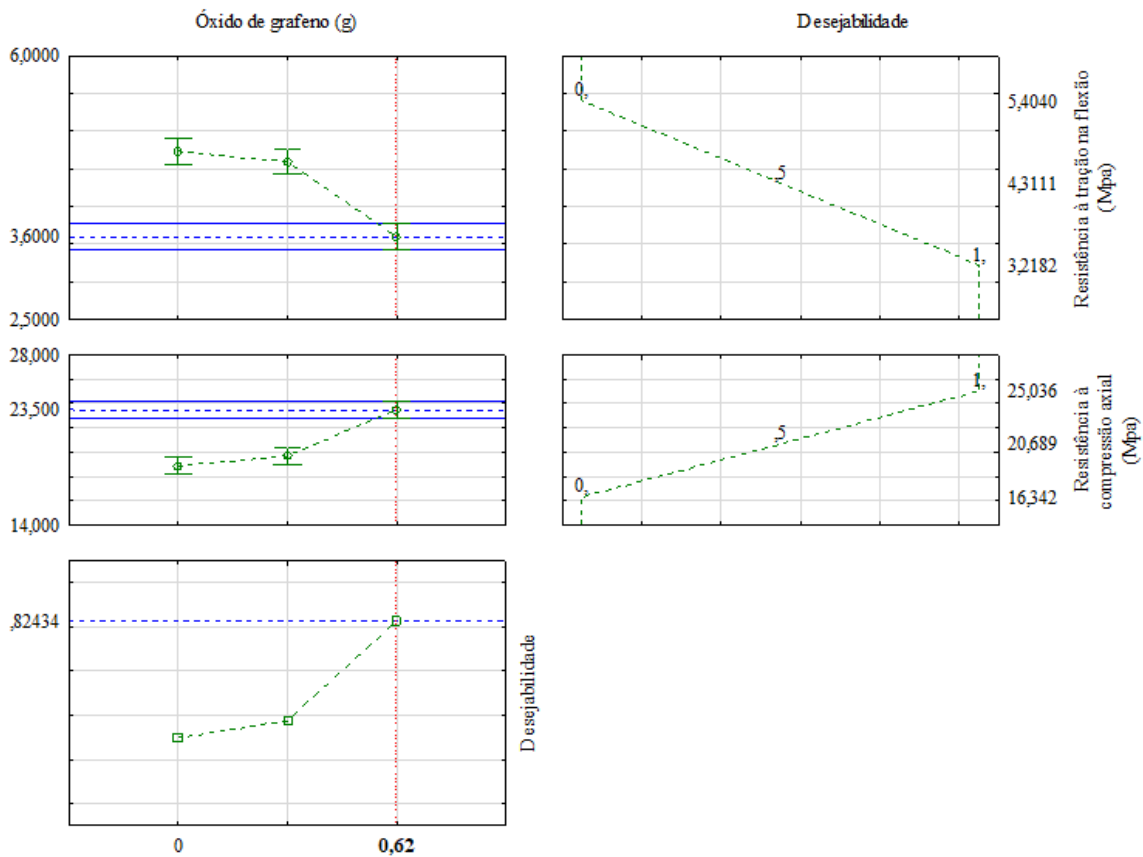


Tabela 5 - Propriedades mecânicas de compostos cimentícios com nanomateriais à base de carbono

Matriz	Nanomaterial (ac%)	Método de dispersão	Resultados (comparados com um composto de referência)
Pasta cimentícia	OG (0,04/0,06)	Sonificação	Resistência à flexão: 67% (com 0,04%) Resistência à compressão: 59% (com 0,06%)
Pasta cimentícia	OG (0,08)	Sonificação com sílica e centrifugação	Resistência à flexão: 30% Resistência à compressão: 12%
Pasta cimentícia	OG (0,05)	Ultrasonificação	Resistência à compressão: 19%
Argamassa	OG (0,05)	Já disperso	Resistência à flexão: 71% Resistência à compressão: 24%
Argamassa	OG (0,4)	Sonificação e deposição eletroforética	Resistência à flexão: 6% Resistência à compressão: 5%
Argamassa	OG (0,03)	Ultrasonificação	Resistência à flexão: 78,6%
Argamassa	OG (2,0)	Ultrasonificação	Resistência à flexão: 24%

Fonte: adaptado de Faria *et al.* (2017).

Conclusão

Com base nos resultados obtidos, é possível verificar que a adição de óxido de grafeno no teor de 0,04% e 0,1% interferiram nas características da argamassa de revestimento, tais como: fluidez; densidade de massa; teor de ar incorporado; determinação da densidade de massa aparente no estado endurecido; e coeficiente de capilaridade. Pelo fato de não serem significativas nos resultados, não há interferência na qualidade da argamassa final.

Quanto aos ensaios mecânicos, constatou-se que as argamassas modificadas tiveram maior influência na resistência à compressão quando comparadas com a argamassa de referência. A argamassa B, com maior quantidade de óxido de grafeno, obteve melhor resultado na resistência à compressão axial. Em relação ao teste de determinação do potencial de aderência à tração, a argamassa de referência obteve melhor resultado, porém as argamassas modificadas com óxido de grafeno também atendem às exigências da norma, e dentre as quantidades de óxido de grafeno adicionadas às argamassas modificadas, a função desejabilidade comprovou com 82,43% de otimização que 0,62 g é a quantidade ideal do óxido de grafeno para ser incorporada à argamassa.

Por meio das análises de superfície, nota-se a interação da argamassa com as nanopartículas de OG, contribuindo com a ligações interfaciais na pasta cimentícia e proporcionando melhorias nas propriedades mecânicas.

Referências

- ABDEL-GAWWAD, H.A.; ABO-EL-ENEIN, S.A. A novel method to produce dry geopolymer cement powder. **HBRC Journal**, v. 12, n. 1, p. 13-24, 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C136/C136M**: standard test method for sieve analysis of fine and coarse aggregates. West Conshohocken, 2006.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C1437**: standard test method for flow of hydraulic cement mortar. West Conshohocken, 2015a.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C1506**: standard test method for water retention of hydraulic cement-based mortars and plasters. West Conshohocken, 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C1794**: standard test methods for determination of the water absorption coefficient by partial immersion. West Conshohocken, 2015a.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C185**: standard test method for air content of hydraulic cement mortar. West Conshohocken, 2015b.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C230/C230M-14**: standard specification for flow table for use in tests of hydraulic cement. West Conshohocken, 2013c.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C270**: specification for mortar for unit masonry. West Conshohocken, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C305**: standard practice for mechanical mixing of hydraulic cement pastes and mortars of plastic consistency. West Conshohocken, 2013b.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C348-14**: standard test method for flexural strength of hydraulic-cement mortars. West Conshohocken, 2008a.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C349-14**: standard test method for compressive strength of hydraulic-cement mortars (using portions of prisms broken in flexure). West Conshohocken, 2008b.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C490/C490M-17**: use of apparatus for the determination of length change of hardened cement paste, mortar, and concrete. West Conshohocken, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C778-13**: standard specification for standard sand. West Conshohocken, 2013a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13528**: determinação da resistência potencial de aderência à tração. Rio de Janeiro, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15258**: argamassa para revestimento de paredes e tetos: determinação da resistência potencial de aderência à tração. Rio de Janeiro, 2005.
- BABAK, F. *et al.* Preparation and mechanical properties of graphene oxide: cement nanocomposites. **The Scientific World Journal**, n. 1, p.1-10, 2014.
- BATISTON, E. R. **Incorporação de nanotubos de carbono em matriz de cimento portland**. Florianópolis, 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

- CÂMARA BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO. **Consumo, produção e valores de materiais de construção**. Disponível em: <http://www.cbicdados.com.br/menu/materiais-de-construcao/cimento>. Acesso em: 4 jan. 2019.
- CASTRO, V. L. *et al.* Nanoecotoxicity assessment of graphene oxide and its relationship with humic acid. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 37, n. 7, p. 1998-2012, 2018.
- CHUAH, S. *et al.* Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. **Construction and Building Materials**, v. 73, n.1, p.113-124, 2014.
- COLEN, I. F.; SOARES, A.; BRITO, J. A Nanotecnologia aplicada às argamassas de revestimento. **Revista Internacional**, v. 11, n. 34, p. 42-51. 2013.
- DU, H.; PANG, S. D. Enhancement of barrier properties of cement mortar with graphene nanoplatelet. **Cement and Concrete Research**, v. 76, n. 1, p. 10-19, 2015.
- FARIA, G. S. *et al.* Production and characterization of graphene oxide and reduced graphene oxide with different oxidation times. **Revista Matéria**, v. 22, 2017.
- FARIA, P. *et al.* New composite of natural hydraulic lime mortar with graphene oxide. **Construction and Building Materials**, v. 156, n. 1, p.1150-1157, 2017.
- FERRO, G. *et al.* New concepts for next generation of high performance concretes. **Procedia Materials Science**, v. 3, n. 1, p.1760-1766, 2014.
- GHAZIZADEH, S. *et al.* Understanding the behaviour of graphene oxide in Portland cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 1, n. 1, p. 1-14, 2018.
- HE, J. *et al.* Laboratory investigation of graphene oxide suspension as a surface sealer for cementitious mortars. **Construction and Building Materials**, v. 162, n. 1, p. 65-79. 2018.
- HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, mar. 1958.
- KRISHNAMOORTHY, K. *et al.* The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38-49, 2013.
- LE, J.; DU, H.; PANG, S. D. Use of 2D Graphene Nanoplatelets (GNP) in cement composites for structural health evaluation. **Composites Part B: Engineering**, v. 67, n. 1, p. 555-563, 2014.
- LI, X. *et al.* Effects of graphene oxide agglomerates on workability, hydration, microstructure and compressive strength of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 145, n. 1, p.402-410, 2017.
- LI, X. *et al.* Incorporation of graphene oxide and silica fume into cement paste: a study of dispersion and compressive strength. **Construction and Building Materials**, v. 123, n. 1, p. 327-335, 2016.
- LONG, W. J. *et al.* Performance enhancement and environmental impact of cement composites containing graphene oxide with recycled fine aggregates. **Journal of Cleaner Production**, v. 194, n. 1, p. 193-202, set. 2018.
- LV, S. *et al.* Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process. **Construction and Building Materials**, v. 64, n. 1, p. 231-239, 2014.
- MARCONDES, C. G. N. **Adição de nanotubos de carbono em concretos de cimento portland**: absorção, permeabilidade, penetração de cloretos e propriedades mecânicas. Curitiba, 2012 Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- MOHAMMED, A. *et al.* Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties. **Construction and Building Materials**, v. 84, n. 1, p. 341-347, 2015.
- MORAES, K. K. *et al.* Avaliação das propriedades mecânicas de compósitos de matriz cimentícia com microcelulose cristalina. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 3, p. 1-16, 2018.
- PARVEEN, S. *et al.* Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique. **Cement and Concrete Research**, v. 73, n. 1, p. 215-227, 2015.
- RHEE, I. *et al.* Compressive strength sensitivity of cement mortar using rice husk-derived graphene with a high specific surface area. **Construction and Building Materials**, v. 96, n. 1, p. 189-197, 2015.

- SAAFI, M. *et al.* Enhanced properties of graphene/fly ash geopolymeric composite cement. **Cement and Concrete Research**, v. 67, n. 1, p. 292-299, 2015.
- SILVA, R. A. *et al.* Enhanced properties of cement mortars with multilayer graphene nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 149, p. 378-385, 2017.
- STOBINSKI, L. *et al.* Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, p. 145-154, 2014.
- SUMESH, M. *et al.* Incorporation of nano-materials in cement composite and geopolymer based paste and mortar: a review. **Construction and Building Materials**, v. 148, n. 1, p. 62-84, 2017.
- TRAGAZIKIS, I. K. *et al.* Acoustic emission investigation of the effect of graphene on the fracture behavior of cement mortars. **Engineering Fracture Mechanics**, p. 1-8, jan. 2018.
- WANG, G. *et al.* Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 22, p. 8192-8195, 2008.
- YANG, K. *et al.* Preparation and functionalization of graphene nanocomposites for biomedical applications, **Nature Protocols**, v. 8, n. 12, p. 2392-2403, 2013.

Marla Corso

Mestre em Tecnologias Limpas | UniCesumar | Doutoranda em Gestão Ambiental | Universidade Positivo | Rodovia BR 158, Km 207 | CEP 87309-650 | Campo Mourão - PR - Brasil | Tel.: (44) 3518-2500 | E-mail: marlacorso@hotmail.com

Lilian Keylla Berto

Mestranda do Programa de Mestrado em Tecnologias Limpas | UniCesumar | Avenida Guedner, 1610, Jardim Aclimação | Maringá - PR - Brasil | CEP 87020-900 | Maringá - PR - Brasil | Tel.: (44) 3027-6360 | E-mail: lilianberto_engenharia@hotmail.com

Ana Carolina Dias de Albuquerque

Mestranda do Programa de Mestrado em Tecnologias Limpas | UniCesumar | E-mail: acdalbuquerque@hotmail.com

Jean Halison de Oliveira

Pesquisador do Programa de Pós Graduação em Química | Universidade Estadual de Maringá | Avenida Colombo, 5790, Bloco 15 | Maringá - PR - Brasil | CEP 87020-270 | Tel.: (44) 3011-4040 | E-mail: jean.halison@gmail.com

Silvia Luciana Favaro

Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica | Universidade Estadual de Maringá | Tel.: (44) 3011-4197 | E-mail: slfavaro@hotmail.com

Luciana Cristina Soto Herek Rezende

Programa de Mestrado em Tecnologias Limpas | UniCesumar | Pesquisadora | Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação | Avenida Guedner, 1610, Jardim Aclimação | Maringá - PR - Brasil | CEP 87020-900 | Tel.: (44) 3027-6360 | E-mail: luciana.rezende@unicesumar.edu.br

Ambiente Construído

Revista da Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído

Av. Osvaldo Aranha, 99 - 3º andar, Centro

Porto Alegre - RS - Brasil

CEP 90035-190

Telefone: +55 (51) 3308-4084

Fax: +55 (51) 3308-4054

www.seer.ufrgs.br/ambienteconstruido

E-mail: ambienteconstruido@ufrgs.br



This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.