

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ISIS NAYRA ROLEMBERG PRUDENTE

INFLUÊNCIA DO GRAFENO E DISPERSANTES NA HIDRATAÇÃO,
MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES AUTOLIMPANTES DE
MATRIZES CIMENTÍCIAS

SÃO CRISTÓVÃO, SE-BRASIL

AGOSTO DE 2024

Influência do grafeno e dispersantes na hidratação, microestrutura e propriedades autolimpantes de matrizes cimentícias

ISIS NAYRA ROLEMBERG PRUDENTE

**Tese apresentada junto ao curso de
Doutorado em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade Federal de
Sergipe, na área de concentração de ciência
e tecnologia de materiais como requisito
necessário para obtenção do título de
Doutor.**

ORIENTADORA: PROF^a. DRA. LEDJANE SILVA BARRETO

SÃO CRISTÓVÃO, SE-BRASIL

AGOSTO DE 2024

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Prudente, Isis Nayra Rolemberg
P971i Influência do grafeno e dispersantes na hidratação,
microestrutura e propriedades autolimpantes de matrizes
cimentícias / Isis Nayra Rolemberg Prudente orientadora
Ledjane Silva Barreto. – São Cristóvão, SE, 2024.
130 f.; il.

Tese (doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Sergipe, 2024.

1. Ciência dos materiais. 2. Grafeno. 3. Cimento. I. Barreto,
Ledjane Silva, orient. II. Título.

CDU 66.017

INFLUÊNCIA DO GRAFENO E DISPERSANTES NA HIDRATAÇÃO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES AUTOLIMPANTES DE MATRIZES CIMENTÍCIAS

Isis Nayra Rolemberg Prudente

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Documento assinado digitalmente
 LEDJANE SILVA BARRETO
Data: 16/08/2024 08:36:58-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Ledjane Silva Barreto

Gabriela Borin Barin  Digitally signed by Gabriela Borin Barin
Date: 2024.08.16 15:05:17 +02'00'

Profa. Dra. Gabriela Borin Barin

Documento assinado digitalmente
 ROMULO AUGUSTO ANDO
Data: 16/08/2024 11:14:03-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando

Documento assinado digitalmente
 EULER ARAUJO DOS SANTOS
Data: 19/08/2024 17:14:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Euler Araújo dos Santos

Documento assinado digitalmente
 IARA DE FATIMA GIMENEZ
Data: 19/08/2024 10:28:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Iara de Fátima Gimenez

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Agosto/2024

AGRADECIMENTOS

Sou grato a todos que contribuíram para a realização do meu curso de doutorado. Agradeço imensamente à minha família, especialmente à minha mãe, minha avó e minha irmã, que tiveram paciência e me apoiaram, além dos meus queridos amigos de quatro patas. Um agradecimento especial aos meus amigos de laboratório Héricles, Jander e Jéssica, que com paciência me auxiliaram durante o doutorado, especialmente Jander e Héricles. Não sei como teria terminado essa etapa sem vocês.

Ao André, meu agradecimento especial por ter me acompanhado com paciência, e por ter revisado e avaliado muitos dos trabalhos produzidos durante o doutorado.

Sou grata também aos professores e colaboradores do laboratório de tecnologias ambientais da UFS (Labam), pelo auxílio e concessão do espaço para a criação das microalgas e preparação do GB11.

Agradeço ainda ao professor Rômulo Augusto Ando e ao doutorando Jayr Henrique Marin, do Instituto de Química da USP, pela acolhida na USP e pelo auxílio na realização das medidas de Raman usadas neste trabalho.

Agradeço à coordenação do curso e a todos os professores da UFS, em especial aos professores Wilson Acchar (UFRN), Iara de Fátima Fernandes (UFS), e à minha orientadora Ledjane Barreto, por sua paciência e sabedoria.

Por fim, agradeço às agências CAPES, FAPITEC, FINEP e CNPq pelo financiamento desta pesquisa.

A todos que de alguma forma contribuíram para a concretização desta pesquisa, meu sincero agradecimento.

Resumo da Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (P²CEM) da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.ra.)

**INFLUÊNCIA DO GRAFENO E DISPERSANTES NA HIDRATAÇÃO,
MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES AUTOLIMPANTES DE
MATRIZES CIMENTÍCIAS**

**ISIS NAYRA ROLEMBERG PRUDENTE
AGOSTO/2024**

ORIENTADORA: PROF^a. Dr^a. LEDJANE SILVA BARRETO

DEPARTAMENTO: CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Este estudo investigou a dispersão de nanoplaquetas de grafeno (GNPs) e seu impacto na hidratação, microestrutura, propriedades mecânicas e capacidade de autolimpeza de matrizes cimentícias. O estudo foi dividido em três etapas principais: 1) determinação do tempo ideal de agitação para dispersão de GNPs com e sem policarboxilato (PCE); 2) análise da influência da ordem de adição e agitação do PCE e GNPs na dispersão e estabilidade; 3) avaliação da eficácia de diferentes PCEs na dispersão dos GNPs. A caracterização das pastas de cimento incluiu análise de DRX, TG/TDG e MEV. A capacidade de autolimpeza foi verificada através do teste de crescimento acelerado de microalgas, usando *Chlorella vulgaris* como modelo. Os resultados mostraram que o tratamento ultrassônico foi eficaz na dispersão dos GNPs, e a ordem de adição influenciou a dispersão dos GNPs. A relação entre GNPs e dispersante (g/d) de 1:3 ou superior mostrou-se as mais eficientes. A hidratação inicial foi retardada pela adição de GNPs, mas, quando dispersos com PCE, os GNPs aceleraram a hidratação, especialmente em pequenas quantidades (até 0,12%). Aos 120 dias, as amostras com GNPs dispersos na proporção 1:1 apresentaram a maior taxa de hidratação. Testes mecânicos revelaram que GNPs sem dispersante reduziram a resistência devido à aglomeração, mas o PCE mitigou esse efeito, com a relação g/d ideal de 1:1. Nos testes de autolimpeza, todas as amostras com GNPs demonstraram redução no crescimento de microalgas, com eficácia variando conforme a proporção g/d: 1:3 para 0,03% e 0,12% GNPs, e 1:1 para 0,21% e 0,30%. A homogeneidade dos GNPs nas superfícies das amostras correlacionou-se com a eficácia da autolimpeza.

Palavras Chaves: GNPs, PCE, dispersão, hidratação de matrizes cimentícias, autolimpeza.

Thesis abstract presented to the post-graduate program in Material Science & Engineering (P2CEM) of the Federal University of Sergipe as a partial fulfillment of the requirements for the title of Doctor in Material Science & Engineering (D.ra.)

**INFLUENCE OF GRAPHENE AND DISPERSANTS ON THE
HYDRATION, MICROSTRUCTURE AND SELF-CLEANING
PROPERTIES OF CEMENTITIOUS MATRICES**

AGOSTO/2024

ADVISOR: PROF^a. Dr^a. LEDJANE SILVA BARRETO

DEPARTMENT: MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

This study investigated the dispersion of graphene nanoplatelets (GNPs) and their impact on hydration, microstructure, mechanical properties, and self-cleaning capacity of cementitious matrices. The study was divided into three main stages: 1) determining the optimal stirring time for GNP dispersion with and without polycarboxylate (PCE); 2) analyzing the influence of the order of addition and stirring of PCE and GNPs on dispersion and stability; 3) evaluating the effectiveness of different PCEs in dispersing GNPs. The characterization of cement pastes included X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG/DTG), and scanning electron microscopy (SEM). The self-cleaning capacity was assessed through an accelerated microalgae growth test using *Chlorella vulgaris* as a model. The results showed that ultrasonic treatment effectively dispersed GNPs, and the order of addition influenced their dispersion. The ratio between GNPs and dispersant (g/d) of 1:3 or higher proved to be the most efficient. Initial hydration was delayed by the addition of GNPs, but when dispersed with PCE, GNPs accelerated hydration, especially in small quantities (up to 0.12%). After 120 days, samples with GNPs dispersed at a 1:1 ratio showed the highest hydration rate. Mechanical tests revealed that GNPs without dispersant reduced strength due to nanoparticle agglomeration, but PCE mitigated this effect, with an ideal g/d ratio of 1:1. In the self-cleaning tests, all samples with GNPs showed reduced microalgae growth, with efficacy varying according to the g/d ratio: 1:3 for 0.03% and 0.12% GNPs, and 1:1 for 0.21% and 0.30%. The homogeneity of GNPs on the sample surfaces correlated with self-cleaning effectiveness.

Keywords: GNPs, PCE, dispersion, hydration of cementitious matrices, self-cleaning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Resumo da estrutura da tese	- 22 -
Figura 2. Ilustração do mecanismo de interação entre GO e íons de cálcio. 1) Efeito de ponte, 2) Intercalação entre planos basais, 3) Ligação cruzada dos grupos funcionais de oxigênio. Ilustração adaptada [43,44].....	- 24 -
Figura 3. a-b) Observação visual de dispersões de GO em diferentes meios [45,61].. -	26 -
Figura 4. Ilustração mostrando a diferença de densidade eletrônica entre o óxido de grafeno (GO) e o cálcio: (a) antes da adsorção, (b) e (c) após a adsorção. Crédito da imagem: Sabziparvar et al. [45].....	- 27 -
Figura 5. Protonação e desprotonação de nanofolhas de GO em meios com diferentes pH.	- 29 -
Figura 6. Efeito do pH na dispersão de GO. A) Observação visual das dispersões de GO, b) distribuição do tamanho das partículas de GO c) Análise do potencial zeta [45]. -	30 -
Figura 7. Mecanismos de ação dos GFMs contra diferentes microrganismos.	- 33 -
Figura 8. Ilustração de uma das estruturas de PCE e seu mecanismo de interação com as partículas de cimento.	- 40 -
Figura 9. Mecanismo proposto de interação PCE/GO a) mecanismo por Zhao et al. [104] para pH inferior a 11 e b) pH superior a 11 c) mecanismo proposto por Qin et al. [54] para a dispersão de GO em uma solução de PS.	- 42 -
Figura 10. Modelos de interação dos GFMs e do cimento de 2013 até 2019 (adaptado de [126–129])	- 49 -
Figura 11. Modelos de interação dos GFMs e do cimento de 2021 até 2023 (adaptado de [28,41,111,112])	- 51 -
Figura 12. Gráfico comparativo da resistência à compressão de pastas, argamassas e concretos com adição de a-c) GNP, d-f) GO. PCE = superplastificante à base de policarboxilato, NS = superplastificante de naftaleno, MS = superplastificante de melamina, SDBS = dodecilbenzenossulfonato de sódio, nSiO ₂ = nanosílica, CMK = metacaulim contendo carvão [1,3,6,41,42,46,48,49,58,101,107,108,110,114,120,122,126,129,130,145–158]... -	53 -
Figura 13. Gráfico comparativo da resistência à flexão de pastas, argamassas e concretos com a adição de a-c) GNP, d-f) GO. PCE = superplastificante à base de policarboxilato, NS = superplastificante de naftaleno, MS = superplastificante de melamina, SDBS = dodecilbenzenossulfonato de sódio, nSiO ₂ = nanosílica. [1,3,6,41,42,46,49,58,101,103,108,110,114,120,122,126,129,146,150,153,155,156,158].	- 54 -
Figura 14. Esquema das diferentes ordens de adição e agitação.	- 61 -
Figura 15. Esquema ilustrando a produção da solução de poros de cimento e o experimento para estabilização da dispersão de GNP na presença de SPC.	- 62 -

Figura 16. Avaliação da estabilidade da dispersão de GNP por espectroscopia UV-vis em diferentes durações de agitação utilizando um banho ultrassônico para dispersões armazenadas por diferentes tempos (0, 15 e 30 dias).....	66 -
Figura 17. Parâmetros Raman das dispersões de GNP em diferentes tempos de agitação: a) espectros Raman, b) largura à meia altura da banda G, c) razão ID/IG e d) razão I2D/IG.....	68 -
Figura 18. Avaliação da estabilidade da dispersão de GNP utilizando espectroscopia UV-vis sob várias durações de tratamento ultrassônico com o dispersante D4, empregando a) uma razão grafeno/dispersante (g/d) de 1:1, b) uma razão g/d de 1:3, c) uma razão g/d de.....	70 -
Figura 19. Avaliação da estabilidade da dispersão de GNP usando espectroscopia UV-vis sob diferentes ordens de adição dos reagentes com o auxílio do dispersante D4, empregando a) Ordem 1; b) Ordem 2; c) Ordem 3.	72 -
Figura 20. Parâmetros Raman das dispersões de GNP através de diferentes ordens de adição dos reagentes: a) Espectros Raman, b) Largura de Meia Altura (FWHM) da banda G, c) Razão ID/IG, e d) Razão I2D/IG.	73 -
Figura 21. Avaliação da dispersão e estabilidade do GNP utilizando espectroscopia UV-vis com diferentes dispersantes: a) D1, b) D2, c) D3, d) D5, e) D6.....	75 -
Figura 22. Avaliação da dispersão de grafeno em SPC com diferentes dispersantes no tempo 0 e com 48 horas.	76 -
Figura 23. Gráfico da intensidade dos picos de C ₃ S, C ₂ S e Portlandita, referente a 2 θ igual a 18°, 32,24° e 32,56°, respectivamente, para amostras com 24 horas. a) pastas com adição de 0,03% de GNPs, b) 0,12% de GNPs, c) 0,21% de GNPs, d) 0,30% de GNPs.....	78 -
Figura 24. Porcentagens de portlandita e carbonato de cálcio para as pastas com 24 horas, calculadas a partir do TG/DTA.....	79 -
Figura 25. DRX de pastas de cimento modificadas com GNP e PCE na região de 2 θ entre 8 e 17°, para as pastas com 24 horas.	80 -
Figura 26. MEV da região de fratura das pastas com 24 horas: a-b) Ref., c-e) Ref.+PCE, f-g) 0,12 s/PCE, h-i) 0,12 (1:1), j-k) 0,12 (1:3).	81 -
Figura 27. Gráfico de DTG das pastas de cimento com 24 horas na região de 500-850°C.....	84 -
Figura 28. MEV da superfície das pastas com 24 horas: a-b) Ref., c-e) Ref.+PCE, f-g) 0,12 s/PCE, h-i) 0,12 (1:1), j-k) 0,12 (1:3).	85 -
Figura 29. DRX de pastas de cimento modificadas com GNP e PCE na região de 2 θ entre 8 e 13°. a-b) Amostras de referência, c-e) amostras com adição de 0,03% de GNPs, f-h) adição de 0,12% de GNPs, i-k) adição de 0,21% de GNPs, l-n) adição de 0,30% de GNPs	88 -
Figura 30. DRX de pastas de cimento modificadas com GNP e PCE na região de 2 θ entre 28 e 36°. a-b) Amostras de referência, c-e) amostras com adição de 0,03% de GNPs, f-h) adição de 0,12% de GNPs, i-k) adição de 0,21% de GNPs, l-n) adição de 0,30% de GNPs.	91 -
Figura 31. Gráfico de DTG das pastas de cimento com 28 dias.	92 -

Figura 32. Porcentagens de portlandita e carbonato de cálcio para as pastas com 28 dias, calculadas a partir do TG/DTA.	93 -
Figura 33. MEV da região de fratura das pastas com 28 dias: a-c) Ref., d-f) Ref.+PCE, g-i) 0,12 s/PCE, j-l) 0,12 (1:1), m-o) 0,12 (1:3).	95 -
Figura 34. MEV da superfície das pastas com 28 dias: a-b) Ref., c-e) Ref.+PCE, f-g) 0,12 s/PCE, h-i) 0,12 (1:1), j-k) 0,12 (1:3).	96 -
Figura 35. Gráfico de resistência à compressão das amostras curadas com 28 dias ..	98 -
Figura 36. Cobertura da superfície das amostras por algas pelo teste de crescimento acelerado:a) amostras-controle, b) amostras sem PCE, c) amostras com proporção g/d = 1:1, d) amostras com proporção g/d = 1:3.	100 -
Figura 37. Fotografia das amostras após o ensaio de crescimento acelerado por semana. -	101 -
Figura 38. Imagens gerada por mapeamento feito pelo Raman da banda de G do GNP. . -	103 -

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais metodologias de dispersão dos GFMs	- 36 -
Tabela 2. Nomenclatura dos dispersantes utilizados, PH, teor de sólidos e densidade [resultado (limite mínimo/limite máximo)]......	- 59 -
Tabela 3. Tabela de nomenclatura e composição das argamassas preparadas para o teste de resistência à compressão (g)	- 63 -
Tabela 4. Parâmetros Raman para diferentes durações de agitação das GNPs dispersas apenas em água.	- 67 -
Tabela 5. Parâmetros Raman para diferentes ordens de adição dos reagentes dispersos com D4.	- 73 -
Tabela 6. Tabela comparativa de diferentes trabalhos sobre materiais autolimpantes.....	- 105 -

LISTA DE SIGLAS, NOMENCLATURAS E ABREVIATURAS

AFm: Fases Al_2O_3 - Fe_2O_3 -Mono

AFt: Trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou Etringita

Ag-rGO: Óxido de Grafeno Reduzido com Prata

C-H: Portlandita

CNTs: Nanotubos de Carbono

C-S-H: Silicato de cálcio hidratado

C_2S : Silicato Dicálcico

C_3A : Aluminato Tricálcico

C_3S : Silicato Tricálcico

C_4AF : Ferroaluminato Tetracálcico

DRX: Difração de Raios X

DTG: Termogravimetria Derivada

EDS: Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X

GFMs: Materiais da Família do Grafeno

GNPs: Nanoplaquetas de Grafeno

GQDs: Pontos quânticos de grafeno

GO: Óxido de Grafeno

MS: Superplastificante à base de melamina

NS: Superplastificante à base de naftaleno sulfonato

OD: Densidade Óptica

PCE: Éter policarboxilato

rGO: Óxido de Grafeno Reduzido

SC: Colato de sódio

SDBS: Sulfonato de dodecilbenzeno de sódio

SDS: Dodecil Sulfato de Sódio

SF: Sílica fume

SP: Superplastificante

SPC: Solução de poro de cimento

TiO₂: Óxido de titânio

UVA: Radiação ultravioleta

Uv-vis: Espectroscopia de absorção no Uv-visível

SUMÁRIO

Resumo da Tese.....	vi
Abstract of Thesis.....	vii
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	x
Lista de Siglas, Nomenclaturas e Abrevaturas.....	xi
Sumário.....	xiii
1. INTRODUÇÃO	- 16 -
1.1. OBJETIVO	- 20 -
1.1.1. OBJETIVO GERAL	- 20 -
1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	- 20 -
1.2. ESTRUTURA DO TRABALHO.....	- 21 -
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	- 23 -
2.1. DESAFIOS DA DISPERSÃO DOS MATERIAIS DA FAMÍLIA DO GRAFENO.....	- 23 -
2.1.1. INFLUÊNCIA DOS CÁTIIONS NA AGLOMERAÇÃO DOS GFMS.....	- 24 -
2.1.2. INFLUÊNCIA DO PH NA AGLOMERAÇÃO DO GFMS	- 28 -
2.2. MATERIAIS AUTOLIMPANTES NA CONSTRUÇÃO CIVIL	- 30 -
3. REVISÃO DA LITERATURA	- 34 -
3.1. DISPERSÃO DO GRAFENO EM MATRIZES CIMENTÍCIAS	- 34 -
3.1.2. DISPERSÃO DO GRAFENO COM O AUXÍLIO DE PCE.....	- 39 -
3.2. EFEITOS DOS GFMS NA HIDRATAÇÃO E MICROESTRUTURA DE MATRIZES CIMENTÍCIAS	- 44 -
3.2.2. INFLUÊNCIA DOS GFMS NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO.....	- 44 -
3.2.3. MODELOS DE INTERAÇÃO DOS GFMS E AS MATRIZES CIMENTÍCIAS	- 46 -
3.3. EFEITO DOS GFMS EM DIFERENTES PROPRIEDADES DAS MATRIZES CIMENTÍCIAS.....	- 51 -

3.3.1.	EFEITO DOS GFMS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE MATRIZES CIMENTÍCIAS	- 51 -
3.3.2.	EFEITO DOS GFMS NA PROPRIEDADE DE AUTOLIMPEZA	- 56 -
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	- 59 -
4.3.	MATERIAIS.....	- 59 -
4.4.	AVALIAÇÃO DAS DISPERSÕES DOS GNPS.....	- 59 -
4.4.1.	PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE GRAFENO/PCE EM ÁGUA E NA SOLUÇÃO DE PORO DE CIMENTO.....	- 59 -
4.4.2.	AVALIAÇÃO DO TEMPO DE SONICAÇÃO E ORDEM DE ADIÇÃO DAS DISPERSÕES DE GRAFENO/PCE.....	- 60 -
4.4.3.	AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS DISPERSÕES DE GRAFENO E PCE NA PRESENÇA DA SOLUÇÃO DE POROS DE CIMENTO (SPC)	- 61 -
4.5.	CARACTERIZAÇÃO DAS DIFERENTES COMPOSIÇÕES.....	- 62 -
4.7.	ANÁLISE DE AUTOLIMPEZA	- 63 -
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	- 65 -
5.1.	ANÁLISE DA DISPERSÃO DOS GNP.....	- 65 -
5.1.1.	ANÁLISE DO TEMPO DE AGITAÇÃO NA ESTABILIZAÇÃO DAS DISPERSÕES... -	65 -
5.1.2.	INFLUÊNCIA DO PCE NA ESTABILIZAÇÃO DAS DISPERSÕES	- 69 -
5.1.3.	INFLUÊNCIA DA ORDEM DE ADIÇÃO NA DISPERSÃO E ESTABILIZAÇÃO DO GNP -	70 -
5.1.4.	AVALIAÇÃO DE DIFERENTES DISPERSANTES NA ESTABILIDADE DAS DISPERSÕES.....	- 74 -
5.1.5.	DISPERSÃO DO GRAFENO EM SOLUÇÃO DE PORO DE CIMENTO	- 75 -
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES -	76 -
5.2.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COM 24 HORAS	- 77 -
5.2.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS EM IDADES MAIS AVANÇADAS	- 86 -
5.3.	AVALIAÇÃO DAS INFLUÊNCIA DOS GNPs E DA PROPORÇÃO G/D NAS PROPRIEDADES DE ARGAMASSAS.....	- 97 -
5.3.1.	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS ARGAMASSAS MODIFICADAS - 97 -	
5.3.2.	AVALIAÇÃO DA AUTOLIMPEZA EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES	- 99 -

6. CONCLUSÕES	- 106 -
7. TRABALHOS FUTUROS	- 108 -
8. REFERÊNCIAS	- 109 -

1. INTRODUÇÃO

A indústria da construção é um setor antigo e multifacetado, composto por um complexo sistema que engloba estruturas, sistemas elétricos, hidráulicos, de vedação e acabamento. Assim como a própria indústria, os materiais utilizados por esta são igualmente complexos, com destaque para as matrizes cimentícias, que são essenciais e amplamente utilizadas em praticamente todos os sistemas construtivos. Para as matrizes cimentícias, o principal constituinte é o cimento Portland [1,2]. Este cimento é composto majoritariamente por clínquer, que, por sua vez, é formado por quatro fases principais: silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF). Essas fases são formadas durante o processo de clínquerização em altas temperaturas [1,3,4].

O C_3S , que é o componente predominante no clínquer, é responsável pelas propriedades mecânicas iniciais do cimento, enquanto o C_2S contribui para a resistência a longo prazo [1,2,4]. O C_3A e o C_4AF , por sua vez, influenciam a reatividade e a cor do cimento. Além desses componentes principais, o clínquer pode conter impurezas, como óxidos de magnésio e alumínio, que afetam a estrutura cristalina das fases. Durante a moagem do clínquer, é adicionada gipsita (gesso) para controlar o tempo de pega do cimento, retardando o processo de endurecimento [1–3].

Embora as matrizes cimentícias sejam amplamente utilizadas, espera-se que esses materiais apresentem um desempenho cada vez melhor para se tornarem mais eficientes [5–7], ecológicos [8–10], multifuncionais [11–14] e duráveis [12,15–17]. A durabilidade, em particular, pode ser influenciada por fatores químicos, físicos e biológicos devido à interação com o ambiente de uso, bem como pelas propriedades inerentes dos materiais [18–20]. Por sua vez, a melhoria da durabilidade pode ser alcançada com o desenvolvimento de materiais multifuncionais, que atendem a necessidades técnicas, econômicas e ambientais, baseando-se no controle e na sinergia de propriedades específicas.

Entre as novas funcionalidades incorporadas aos materiais tradicionais, o surgimento de propriedades autolimpantes vem acompanhada de desafios, como a bioincrustação em sistemas de construção [17,19,21] e preocupações com a poluição ambiental [22–24]. A bioincrustação, uma das principais causas de deterioração de

fachadas em edifícios, pode levar à corrosão do substrato, tanto direta quanto indiretamente [12,25,26]. Nos últimos anos, sistemas com propriedades autolimpantes têm ganhado destaque, conferindo às construções a capacidade de manter sua superfície limpa e desinfetada, além de contribuir para a remediação ambiental [12,22,23,26,27]. A metodologia empregada na construção dessas estruturas envolve o uso de aditivos ou a aplicação de recobrimentos específicos para conferir tais habilidades. As possibilidades são vastas, abrangendo desde o uso de semicondutores para a elaboração de materiais autolimpantes [28,29] até o desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas [26].

Nesse contexto, os materiais da família do grafeno (GFMs – da sigla em inglês *Graphene Family Materials*) surgem como uma opção viável para a produção de materiais multifuncionais com diversas capacidades. No caso da autolimpeza, os GFMs apresentam uma capacidade biocida contra uma grande variedade de microrganismos, incluindo microalgas, que são um dos primeiros colonizadores de materiais de construção civil [26]. No entanto, o uso dos GFMs para tal funcionalidade em matrizes cimentícias ainda é um campo de estudo novo, necessitando de ajustes para ser otimizado e mais bem compreendido. Os GFMs variam em termos de espessura, grupos funcionais, número de defeitos, entre outros fatores [30,31]. Entre esses materiais estão o óxido de grafeno (GO), o óxido de grafeno reduzido (rGO) e as nanoplaquetas de grafeno (GNPs). Nos últimos anos, o uso dos GFMs como aditivos em pastas, argamassas e concretos tem recebido atenção significativa devido aos múltiplos benefícios que oferecem. Esses benefícios incluem melhorias nas propriedades mecânicas [32,33], resistência à corrosão [34,35], propriedades elétricas [36–38], propriedades autosensores [39–41] e propriedades autolimpantes [12,42,43].

Apesar do grande potencial desses nanoaditivos para aprimorar matrizes cimentícias, alguns desafios dificultam sua plena utilização, como as dificuldades de dispersão, especialmente ao incorporar grandes quantidades de grafeno [33,44–46]. Em matrizes alcalinas, a alta concentração de íons alcalinos, como os íons cálcio, pode interagir com os grupos funcionais dos GFMs, levando à aglomeração das folhas [47,48]. Além disso, o pH elevado do meio pode reduzir os GFMs. Uma vez parcialmente reduzidas, as interações predominantes entre os grupos funcionais restantes são interações de Van der Waals, levando à aglomeração de GFMs próximos [47,49].

Uma maneira de superar esses problemas é a partir de funcionalizações não covalentes [49–51] ou funcionalizações covalentes [52,53]. Entre os dispersantes mais discutidos na literatura estão os superplastificantes à base de policarboxilato (PCE), dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS), superplastificantes à base de naftaleno (NS), bem como sílica ativa [6,33,49–51,54,55]. Dessa forma, um sistema já complexo, como as matrizes cimentícias, torna-se ainda mais difícil com a incorporação desses nanomateriais e seus agentes dispersantes.

Entre os métodos de funcionalização não covalentes, aqueles que utilizam policarboxilatos à base de éter (PCEs) são os mais comuns devido à sua eficácia e amplo uso na construção [39,56]. Os PCEs podem ser diferenciados com base em parâmetros como a densidade de carga da cadeia principal, o número de cadeias laterais e o comprimento das cadeias laterais. Esses parâmetros afetam a dispersão dos GFMs de maneiras distintas [39,57–59]. Por exemplo, Wang et al. [39], ao investigarem a influência de diferentes estruturas moleculares de PCE na dispersão de GFMs em água deionizada e em uma solução de poros de cimento (SPC), encontraram uma correlação entre a densidade de carga da cadeia principal e a dispersibilidade de GFMs. Na água deionizada, PCEs com maior densidade de carga da cadeia principal resultaram em dispersões de grafeno mais estáveis, ainda que com o mesmo comprimento de cadeia lateral [39].

No entanto, o impacto da estrutura do PCE na dispersão e estabilização do GFM em meio alcalino ainda é um ponto de debate na literatura. Em testes de estabilidade de dispersões de grafeno em PS, Wang et al. [39] observaram que PCEs com alta densidade de carga apresentaram o pior desempenho, ao contrário dos resultados em água deionizada. Por outro lado, Quin et al. [58] concluíram que PCEs com maior densidade de carga foram melhor absorvidos na superfície do GO, resultando em melhor dispersão. Tais discrepâncias podem surgir das diferenças nos grupos funcionais dos GFMs estudados. Enquanto Wang et al. [39] examinaram dispersões de grafeno com baixo teor de oxigênio, Quin et al. [58] focaram em dispersões de GO.

Outro fator crítico é a relação grafeno/dispersante (g/d). Enquanto alguns autores encontraram estabilidade na dispersão dos GFMs em proporções g/d altas (1:5) [57], outros obtiveram os melhores resultados com relação g/d mais baixas, observando uma

queda abrupta na estabilidade das dispersões para proporções mais altas [58]. Mais uma vez, essas diferenças podem estar associadas às diferentes funcionalizações dos GFMs e às características específicas dos GFMs usados nos experimentos. Portanto, é importante avaliar como a proporção g/d afeta diferentes quantidades de GFMs.

Portanto, este trabalho se dedica a três partes: determinar as condições ótimas para dispersão do grafeno; compreender como os GNPs e a proporção g/d afetam a hidratação e a microestrutura de matrizes cimentícias; e, por fim, avaliar como esses parâmetros afetam a resistência à compressão e a propriedade autolimpante de argamassas. Na primeira fase, foi avaliada a dispersão de GNPs em água, investigando três parâmetros principais: tempo de agitação, ordem de mistura do grafeno e dispersante, e o uso de diferentes tipos de PCEs. Além disso, foi analisado o impacto de diferentes proporções de g/d na dispersão e estabilidade ao longo de um período de 30 dias. Na segunda fase, através de caracterização de pastas cimentícias com técnicas de Difração de Raios X (DRX), Termogravimetria (TG/DTG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi avaliado como os GNPs afetam a hidratação nas primeiras idades (24 horas) e ao longo do tempo quando submetidos a cura em água (7-120 dias). Por fim, foram avaliados os efeitos de várias razões g/d e quantidades de GNPs nas propriedades mecânicas e de autolimpeza de argamassas modificadas. Para os testes de autolimpeza, foi realizado o ensaio de crescimento acelerado de microalgas.

1.1. OBJETIVO

1.1.1. Objetivo Geral

- Avaliar a influência das nanoplaquetas de grafeno (GNPs) e da proporção grafeno/dispersante (g/d) nas propriedades de hidratação, microestrutura, resistência mecânica e autolimpeza de matrizes cimentícias

1.1.2. Objetivos Específicos

- Determinar a metodologia mais eficaz para a dispersão de GNPs em matrizes cimentícias.
- Analisar a influência de diferentes concentrações de GNPs e proporções g/d na hidratação e microestrutura de pastas cimentícias.
- Investigar a influência de diferentes concentrações de GNPs e proporções g/d na resistência à compressão de argamassas cimentícias.
- Avaliar e comparar a capacidade de argamassas com diferentes concentrações de GNPs e proporções g/d em inibir o crescimento de microalgas.

1.2. ESTRUTURA DO TRABALHO

O capítulo 2 aborda os principais desafios na dispersão de GFMs em meios alcalinos, como nas matrizes cimentícias, destacando a influência dos cátions e do pH na aglomeração dos GFMs. Além disso, este capítulo apresenta os materiais de construção civil com propriedades autolimpantes, descrevendo as diferentes abordagens para alcançar essa característica, com ênfase em materiais biocidas. Também são discutidos os mecanismos de ação biocida dos GFMs (conforme Figura 1).

O capítulo 3 revisa a literatura em três áreas principais: técnicas de dispersão dos GFMs, impacto dos GFMs na hidratação e microestrutura de matrizes cimentícias, e impacto dos GFMs nas propriedades mecânicas e autolimpantes. Primeiramente, são apresentados estudos sobre as principais técnicas de dispersão e o uso de dispersantes, com destaque para a técnica de dispersão por ultrassom e o uso de PCE. Na segunda parte, são revisados os modelos de interação dos GFMs e sua evolução ao longo do tempo, bem como as divergências na literatura sobre o processo de hidratação e as morfologias dos produtos resultantes nas matrizes cimentícias contendo GFMs. Por fim, são discutidos os efeitos dos GFMs na resistência à compressão e flexão de argamassas, pastas e concretos, além dos estudos sobre o uso de GFMs para desenvolver materiais autolimpantes na construção civil.

O capítulo 4 descreve os materiais e métodos utilizados para determinar a melhor condição de dispersão dos GNPs e a metodologia de preparação das argamassas modificadas com GNP e PCE. Além disso, explica a metodologia de avaliação das propriedades mecânicas e autolimpantes das argamassas modificadas, neste caso, o ensaio de crescimento de microalgas em testes acelerados.

O capítulo 5 apresenta os resultados e discussões em três fases. Na primeira, são exibidos os resultados dos estudos de dispersão dos GNPs em meio alcalino, identificando o melhor tempo, o PCE ideal e a proporção grafeno/dispersante (g/d) mais eficaz. Na segunda parte, é realizada a caracterização das argamassas modificadas, avaliando o efeito de diferentes quantidades de GNPs dispersos em variadas proporções g/d na hidratação e microestrutura de pastas cimentícias. Por fim, a última etapa analisa como as diferentes quantidades de GNPs e as variações nas proporções g/d afetam a resistência à compressão e as propriedades autolimpantes das argamassas.

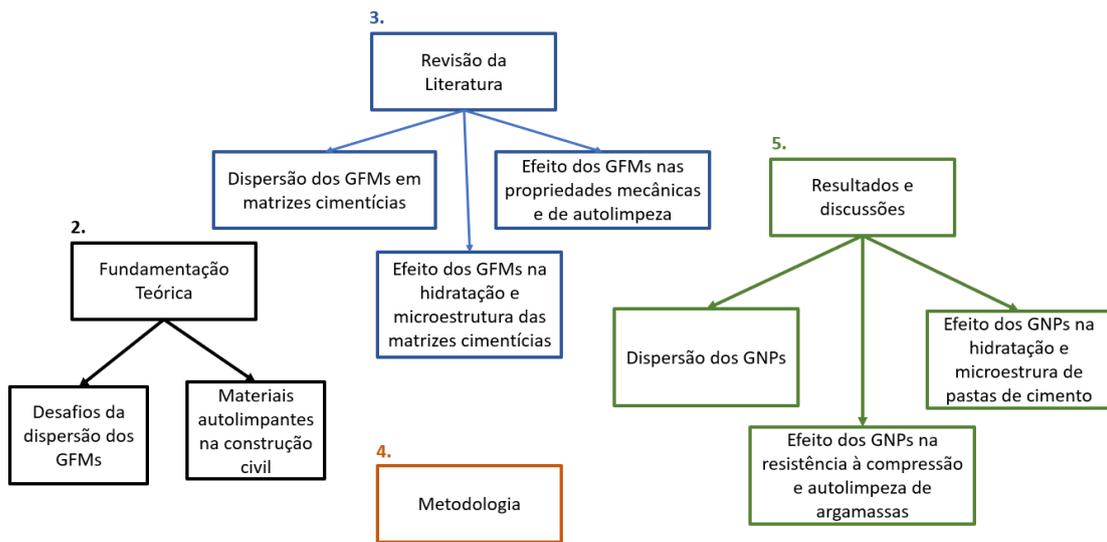


Figura 1. Resumo da estrutura da tese

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. DESAFIOS DA DISPERSÃO DOS MATERIAIS DA FAMÍLIA DO GRAFENO

O grafeno é uma folha única de átomos de carbono sp^2 dispostos de forma hexagonal e que pode apresentar uma dimensão lateral variando de vários nanômetros até a macroescala [60]. É um material que apresenta excelentes propriedades elétricas, térmicas e mecânicas; no entanto, com um preço muito alto [54,61]. Assim, para aplicações na indústria em geral, a produção e utilização de grafeno de camada única sem defeitos seria impraticável, dando origem ao uso de outros materiais relacionados e fazendo com que o termo "grafeno" englobe uma variedade de outros materiais 2D semelhantes ao grafeno [54,60,61]. Portanto, nesse trabalho, esses materiais serão apresentados de forma geral como Materiais da Família do Grafeno (GFMs), que podem diferir entre si, além de outras características, pelo grau de presença de defeitos e grupos funcionais em suas superfícies. Entre os GFMs, há o grafeno de múltiplas camadas, um nanomaterial que possui defeitos mínimos, pouca funcionalização e espessura de 1 a 10 camadas [60,61]. As nanoplaquetas de grafeno (GNPs), também possuem um número insignificante de defeitos e grupos funcionais, apresentando de 10 a 100 camadas e tornando-se uma alternativa mais econômica ao grafeno. Quanto à sua dispersibilidade em água, os GNPs apresentam dificuldades em serem dispersos devido à sua natureza hidrofóbica produto da alta energia superficial e das forças de van der Waals fortes [54,62].

Por sua vez, o óxido de grafeno (GO) é o GFMs que apresenta a melhor resposta de dispersão em água, devido à presença de muitos defeitos e grupos funcionais hidrofílicos, como hidroxilas, epóxidos e carboxílicos. Por outro lado, o óxido de grafeno reduzido (rGO) é o resultado da redução química ou térmica do GO para a remoção parcial de grupos oxigenados presentes em sua superfície [63]. Portanto, o rGO possui menos defeitos e grupos oxigenados em sua estrutura quando comparado ao GO, resultando em propriedades elétricas e térmicas mais próximas às dos GNPs. No entanto, diferente do GO, o rGO e os GNPs apresentam uma maior dificuldade de dispersão em água devido à sua hidrofobicidade [63]. Apesar da excelente dispersão do GO em água, em meios alcalinos, sua dispersão fica comprometida. Nestes meios, como na matriz de cimento, essas nanopartículas tendem a se aglomerar, independentemente de quão bem

dispersa ou estável estava a dispersão de GO na água anteriormente. Portanto, é importante estudar a dispersão desses nanomateriais, uma vez que sua aglomeração pode prejudicar propriedades importantes dos materiais à base de cimento, como trabalhabilidade e resistência mecânica.

2.1.1. Influência dos cátions na aglomeração dos GFMs

A matriz cimentícia é rica em íons alcalinos, como Ca^{2+} , Na^+ , K^+ e Mg^{2+} . Está bem estabelecido que os metais alcalinos têm a capacidade de interagir com o óxido de grafeno (GO), facilitando a interconexão de várias folhas e, assim, induzindo sua aglomeração. (Figura 2)[49]. De acordo com Park et al. [48], íons metálicos M^{2+} são capazes de se ligar aos grupos carboxílico presentes nas bordas de diferentes folhas de GO, resultando em uma ligação cruzada das folhas de GO vizinhas, o que é chamado de efeito de ponte ou de borda. Outra possível interação poderia ter sido a intercalação entre planos basais. Primeiramente, os íons metálicos ácidos de Lewis M^{2+} induzem a abertura de anéis de epóxidos, formando grupos C-OH. Em seguida, duas folhas de GO vizinhas são conectadas (face a face) por meio de ligações alquil ou ligações entre o grupo hidroxila formado e os grupos carbonila já presentes em cada folha de GO com os íons M^{2+} [47,48]. Uma terceira interação entre as folhas de GO, que não depende da presença de íons alcalinos, é a ligação cruzada dos grupos funcionais de oxigênio com as moléculas de água interlamelares por meio de ligações de hidrogênio [47].

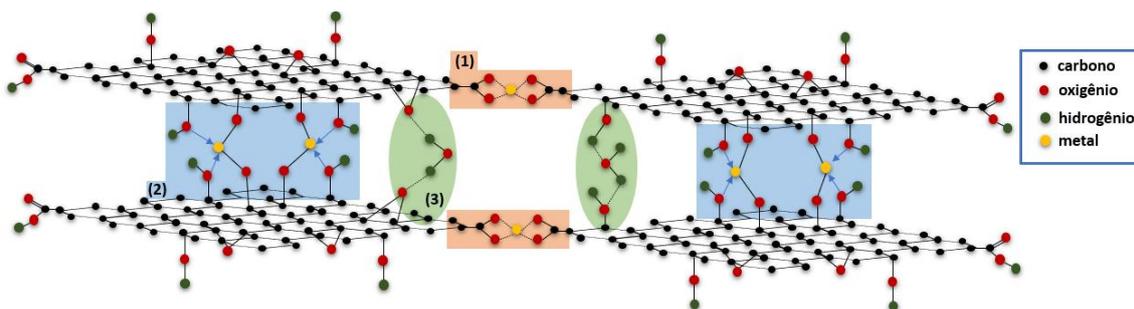
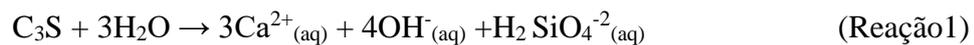


Figura 2. Ilustração do mecanismo de interação entre GO e íons de cálcio. 1) Efeito de ponte, 2) Intercalação entre planos basais, 3) Ligação cruzada dos grupos funcionais de oxigênio. Ilustração adaptada [47,48]

Portanto, ao realizar estudos de dispersão de GFMs para incorporação em matrizes cimentícias, é imperativo realizar testes de estabilidade das dispersões aquosas usando um meio que imite a composição encontrada em matrizes cimentícias. Uma maneira de avaliar esse efeito é usando uma solução de poros de cimento (SPC), que é preparada

agitando cimento em água, seguida por uma etapa de centrifugação e filtragem [49,62]. Dessa forma, a SPC consegue replicar algumas condições encontradas em uma matriz cimentícia, como a presença de íons metálicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) e também o pH em torno de 13 [49]. Outra forma de avaliar a dispersão de GFMs em um meio próximo ao que seria encontrado em matrizes cimentícias seria a avaliação da dispersão quando em contato com suspensões de diferentes cátions [49,62,64,65].

Como ilustrado por Ghazizadeh et al. [65], o óxido de grafeno, inicialmente bem disperso e estável em água, tende a aglomerar na presença de SPC. Esse fenômeno é evidente em seu estudo, onde investigaram a estabilidade de nanocamadas de GO em SPC preparadas a partir de pastas de alita. Nesse caso, a SPC contém predominantemente cálcio em comparação com outros cátions divalentes durante a reação de dissolução em água (Reação 1).



Para entender melhor o papel dos cátions de cálcio no processo de aglomeração do GO, Ghazizadeh et al.[65], também realizaram experimentos de estabilidade com uma solução saturada de hidróxido de cálcio (CH), apresentando um pH próximo ao do SPC, em torno de 12. Assim como no SPC, as dispersões de GO também se aglomeraram, como pode ser visto na Figura 3.a [65]. Como o pH de ambas as soluções estava próximo, o papel do pH foi investigado, realizando testes de estabilidade do GO em uma solução de cloreto de cálcio (CC), que apresentava um pH em torno de 8. Apesar de a solução de CC ter sido preparada com a mesma concentração de íons Ca^{+2} que o CH saturado (concentração de Ca^{+2} de 11,5 mmol/L), observou-se uma boa estabilidade de dispersão do GO, revelando uma dependência do pH para a estabilidade da dispersão.

Para esclarecer o papel de diferentes íons na aglomeração do GO, Sabziparvar et al. [49] conduziram experimentos utilizando NaCl e KCl, além de CaCl_2 , para avaliar a estabilidade de suspensões de GO, com concentrações finais de Ca^{2+} , K^+ e Na^+ de 23 mmol/L, 400 mmol/L e 200 mmol/L, respectivamente. Ao contrário de Ghazizadeh et al.[65], todas as soluções contendo cátions afetaram a dispersão do GO (Figura 3-b), incluindo a solução de cloreto de cálcio. Essa diferença pode estar associada à concentração de íons Ca^{2+} em cada experimento, já que a concentração final de Ca^{2+} no estudo de Sabziparvar et al. [49] foi aproximadamente o dobro da utilizada por

Ghazizadeh et al. [65]. Eles também avaliaram a interação dos cátions e do GO por meio de simulações usando cálculos DFT. Observaram que o oxigênio dos grupos OH na superfície do GO é um centro rico em elétrons que pode afetar a energia de interação de Ca^{2+} , K^+ e Na^+ . Além disso, cada um desses cátions apresentou uma energia de interação diferente, resultando em um posicionamento diferente do grupo funcional OH na proximidade de cada cátion [49].

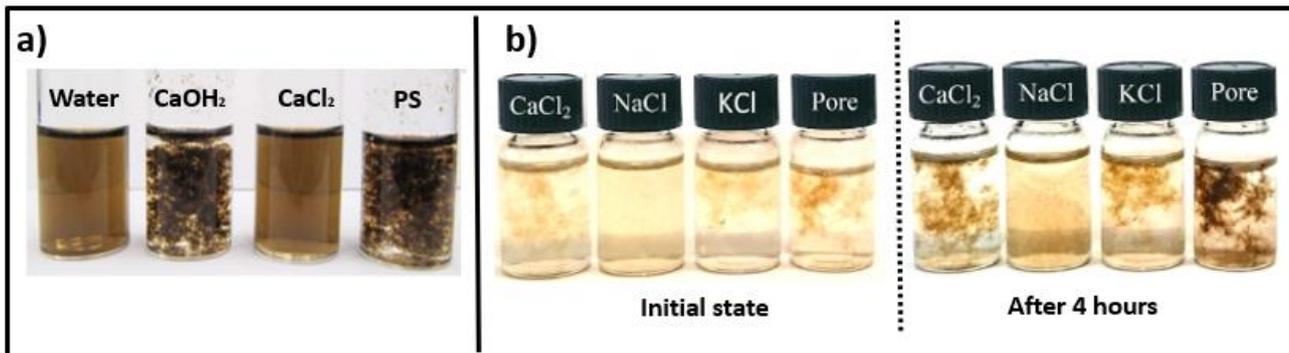


Figura 3. a-b) Observação visual de dispersões de GO em diferentes meios [49,65].

De acordo com os cálculos DFT, o cálcio apresentou uma energia de interação de $-2,23$ eV, localizada a uma distância de $1,98$ Å do oxigênio no grupo OH, enquanto o potássio e o sódio exibiram, respectivamente, energias de interação de $-1,89$ eV, localizadas a $2,41$ Å do oxigênio, e $-1,77$ eV, a uma distância de $2,24$ Å (Figura 4.c) [49]. Esses resultados foram consistentes com os testes laboratoriais, que já mostraram uma menor aglomeração de GO quando em contato com soluções ricas em Na^+ e K^+ .

Essa menor interação entre os grupos funcionais do GO e os cátions monovalentes foi mencionada por outros autores, como Wu et al. [47], que inferiram que tais cátions têm um mecanismo de interação diferente dos cátions bivalentes. Ainda sobre a interação entre íons de cálcio e GO, Sabziparvar et al. [49] apresentaram uma possível explicação, com base em modelos que comparam a interação antes e depois da absorção de cálcio no GO. Assim, antes da absorção, o grupo hidroxila interage com o GO por meio de uma ligação covalente, sem troca de elétrons entre cálcio e GO (Figura 4.a). Por sua vez, após a absorção, os íons de cálcio rompem a ligação covalente C-O transferindo a carga para OH e realizando uma interação eletrostática. Assim, o grupo hidroxila passa a estar localizado em uma posição relativa em relação à superfície do GO, levando à redução do GO, formação de hidróxidos metálicos e, conseqüentemente, à aglomeração do GO (Figura 4.b-c) [49].

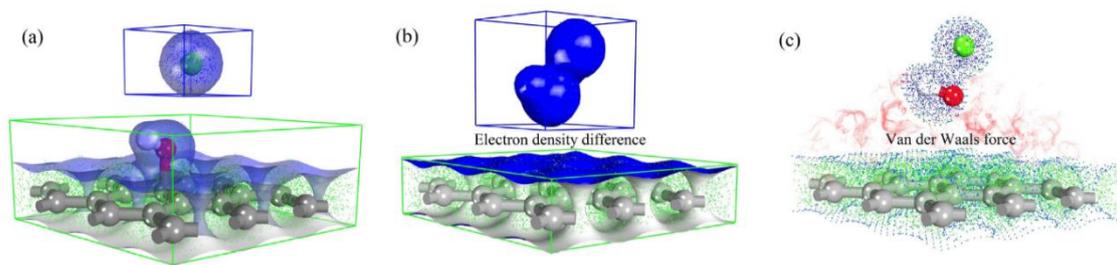


Figura 4. Ilustração mostrando a diferença de densidade eletrônica entre o óxido de grafeno (GO) e o cálcio: (a) antes da adsorção, (b) e (c) após a adsorção. Crédito da imagem: Sabziparvar et al. [49].

Esse processo de aglomeração na presença de íons metálicos variaria de acordo com o tamanho da nanopartícula e o número de grupos funcionais presentes na superfície dos GFMs. Por exemplo, estudos apresentados por Li et al. [66] indicaram que é muito mais difícil aglomerar os pontos quânticos de grafeno (GQDs) do que o GO, porque são comparativamente muito menores. No entanto, até os GQDs exibem comportamento de aglomeração na presença de cátions divalentes, como Ca^{2+} , o que ocorre devido à automontagem dos GQDs em folhas nanométricas semelhantes ao GO com a assistência desses íons [66].

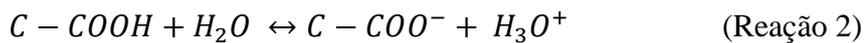
Por sua vez, o número de grupos funcionais na superfície dos GFMs também influencia a estabilidade da dispersão, conforme relatado por Lavagna et al. [67]. Em água, o GO mostrou a maior estabilidade, enquanto os GNPs apresentaram a menor estabilidade devido à sua superfície pouco polar. Os autores também examinaram a estabilidade do rGO com teor de oxigênio de cerca de 20% e do GNP-COOH com teor de oxigênio de cerca de 5%, observando que este último foi o mais estável. Este achado foi atribuído à presença de grupos carboxílicos nas bordas das folhas do primeiro nanomaterial e ao fato de que o rGO utilizado tinha uma microestrutura não-homogênea, com zonas alternadas de alto e baixo teor de oxigênio. Quando expostos a uma solução de hidróxido de cálcio, os GNPs mostraram os melhores resultados, seguidos pelo GNP-COOH, indicando que menor quantidade de grupos funcionais na superfície dos GFMs resultam em menor aglomeração em um meio alcalino [67].

Portanto, é evidente que a maioria dos estudos sobre a aglomeração de GFMs em meio alcalino focou no óxido de grafeno. Como resultado, são propostos mecanismos que ocorrem para outros GFMs com base nos modelos de GO, principalmente com base no número de grupos funcionais presentes em suas superfícies ou em sua ausência.

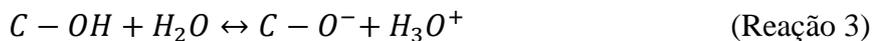
2.1.2. Influência do pH na aglomeração dos GFMs

Outro fator que impacta fortemente a aglomeração de GFMs em compostos de cimento é o pH do meio [47,49,57,68]. Com o objetivo de entender o efeito do pH no processo de aglomeração dos GFMs, Wu et al. [47] avaliaram dispersões de GO em diferentes valores de pH: 2, 5 e 12. Após 24 horas, as dispersões nos pHs 5 e 12 permaneceram estáveis, enquanto aquela no pH 2 apresentou uma aglomeração notável. Observação visual e os resultados das mobilidades eletroforéticas e do diâmetro hidrodinâmico revelaram que as nanopartículas de GO estavam menos carregadas negativamente em baixo pH, com um aumento significativo nos diâmetros hidrodinâmicos ao longo do tempo [47]. Além disso, a carga superficial do GO em solução mudou com o pH de acordo com as seguintes equações:

- 1) Desprotonação de grupos carboxílicos



- 2) Desprotonação de grupos enólicos e fenólicos



Sabe-se que a alta hidrofiliabilidade dos grupos carboxílicos nas bordas das folhas facilita a dispersão do GO. Além disso, a desprotonação do grupo -OH ocorre em menor extensão do que a dos grupos carboxílicos, tendo assim menor efeito na carga superficial do GO com o aumento do pH [47]. Em contraste, os grupos carboxílicos nas bordas tornam-se protonados em baixo pH, enfraquecendo a repulsão eletrostática e favorecendo as interações de Van der Waals (Figura 5). A aglomeração é ainda mais favorecida pelos domínios π -conjugados residuais das folhas de GO e pelos valores de pH superiores a 13, devido ao efeito de “salting-out” causado pelo NaOH adicionado [47].

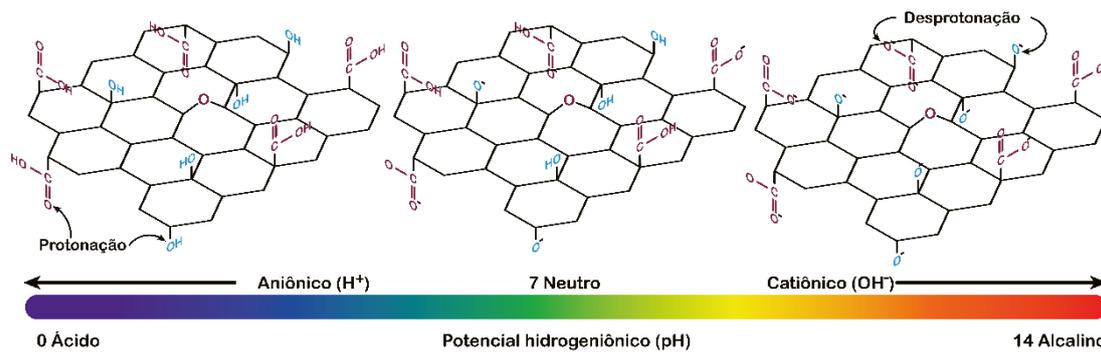


Figura 5. Protonação e desprotonação de nanofolhas de GO em meios com diferentes pH.

Enquanto as matrizes cimentícias constituem um meio altamente alcalino, com valores de pH em torno de 13, a literatura apresenta resultados conflitantes sobre o efeito do pH na agregação de GO dentro dessa faixa. Wu et al. [47] relataram aglomerações de GO em dispersões com pH 13, enquanto Shih et al. [69] observaram uma dispersão completamente estável a pH 14. Para esclarecer essa questão, Sabziparvar et al. [49] investigaram a estabilidade de dispersões de GO em níveis de pH variando de 10 a 12,9. Eles descobriram que todas as amostras, exceto aquelas com pH 12,9, permaneceram homogêneas durante as primeiras 5 horas (Figura 6). No entanto, com o tempo, o tamanho das partículas de GO aumentou à medida que os valores de pH aumentaram, conforme revelado pela análise de espalhamento dinâmico de luz (Figura 6.b), sugerindo uma influência direta do pH na aglomeração do GO [49].

Medições de potencial zeta mostraram uma melhoria na estabilidade da suspensão com o aumento do pH até 10,9, seguida por uma diminuição na estabilidade para pH de 12,3 e pH de 12,9 (Figura 6.c). A simulação de dinâmica molecular demonstrou que em um ambiente alcalino moderado, o aumento do pH resulta na desprotonação de alguns grupos funcionais de GO, levando a uma maior repulsão eletrostática das nanofolhas. Este efeito ocorre até um certo limite de pH, que no caso de Sabziparvar et al. [49] foi 10,9. Após esse limite, em um meio altamente alcalino, a presença de vários íons de sódio pode levar ao desprendimento do grupo hidroxila da superfície de GO e reduzi-lo, como já mencionado. Entre as nanofolhas, que agora estão parcialmente reduzidas, a interação predominante é a atração de van der Waals em vez das forças repulsivas eletrostáticas dos grupos funcionais remanescentes, levando à aglomeração de GO. Assim, confirmando os resultados anteriormente apresentados por Wu et al. [47].

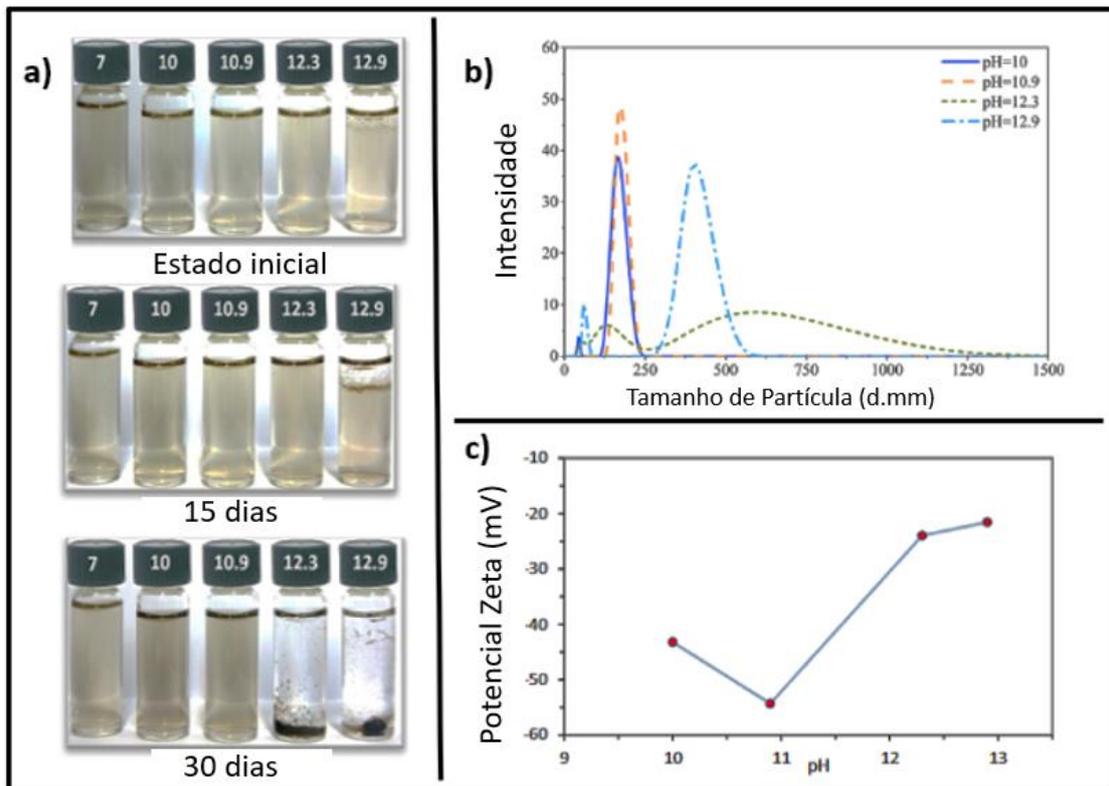


Figura 6. Efeito do pH na dispersão de GO. A) Observação visual das dispersões de GO, b) distribuição do tamanho das partículas de GO c) Análise do potencial zeta [49].

2.2. MATERIAIS AUTOLIMPANTES NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Os materiais autolimpantes são definidos como aqueles capazes de limpar suas próprias superfícies, mantendo-as livres de sujeira [17,24]. Dependendo do material utilizado, essa capacidade pode se estender além da superfície, alcançando o entorno e eliminando poluentes atmosféricos, por exemplo [70]. Além disso, esses materiais podem ser capazes de eliminar poeira, degradar corantes e até mesmo inibir o crescimento de microrganismos, embora nem sempre todas essas características estejam presentes simultaneamente.

Assim, é possível trazer a definição de autolimpeza para termos mais gerais, englobando essas três principais características: ação antimicrobiana, purificação do ar e a própria capacidade de limpeza da superfície. É importante destacar que um mesmo material pode não apresentar todas essas características ao mesmo tempo. Por exemplo, materiais biocidas como a prata ou os GFMs podem ter uma forte ação antimicrobiana, mas não necessariamente eliminam poeira ou degradam poluentes atmosféricos. Em

contrapartida, materiais modificados com fotocatalisadores podem reunir essas três características simultaneamente.

Dentre os materiais que conferem habilidades autolimpantes aos materiais de construção civil, destacam-se os fotocatalisadores, os biocidas e os materiais que criam superfícies superhidrofóbicas. Em termos simples, os materiais superhidrofóbicos são aqueles que mantêm suas superfícies limpas graças ao chamado "efeito Lotus", onde a baixa molhabilidade faz com que a sujeira seja facilmente removida pela chuva [71–73]. Já os materiais com fotocatalisadores são capazes de decompor sujidades, como microrganismos, corantes e poluentes atmosféricos, na presença de luz, transformando-os em compostos inofensivos que são então lavados pela chuva [74,75]. Por fim, os materiais biocidas, através de mecanismos distintos da fotocatalise, também são eficazes na eliminação de microrganismos e na inibição de seu crescimento [12,18,76,77].

Dentre esses três tipos de materiais autolimpantes, este trabalho concentrará sua atenção nos materiais biocidas mais utilizados para promover a autolimpeza em materiais de construção civil, com ênfase nos GFMs.

2.2.1. Materiais Biocidas

Os materiais biocidas são substâncias usadas com o intuito de destruir, minimizar os efeitos, prevenir ou controlar qualquer microrganismo por mecanismos diferentes da ação física ou mecânica e constituem uma ferramenta crucial em diversas aplicações [78]. Nesse contexto, os fotocatalisadores também podem ser categorizados como biocidas, embora, por uma questão de simplificação, este trabalho se concentrará nos biocidas cuja ação não esteja vinculada à fotocatalise.

Um aspecto positivo do uso de biocidas é a sua independência da irradiação luminosa para ativar suas propriedades, tornando-os especialmente adequados para aplicações em ambientes construtivos que demandam proteção antimicrobiana, mas que possuem pouca ou nenhuma iluminação natural, como áreas internas de edifícios e sistemas de encanamento. Por exemplo, a presença de microrganismos em sistemas de encanamento pode desencadear processos deletérios, como a corrosão microbiologicamente influenciada [78–82]. Nesse caso, as bactérias presentes nessas estruturas, por meio de suas atividades metabólicas, podem resultar na transformação do C-S-H das tubulações de concreto em etringita tardia, comprometendo a integridade do

sistema. Nesse contexto, o uso de biocidas emerge como uma solução viável [79,80,82,83].

Na indústria da construção civil, uma variedade de biocidas está disponível, incluindo compostos de boro [83], tungstênio [80], cobre e prata [78,84–87], amônio quaternário [80], aminas heterocíclicas [80], entre outros. Entre eles, os materiais da família do grafeno (GFMs) destacam-se como promissores, não apenas por sua capacidade em melhorar propriedades mecânicas [88–91], mas também por suas propriedades biocidas [12]. Isso ocorre pela capacidade dos GFMs em interromper processos biológicos em uma ampla gama de microrganismos, incluindo vírus, fungos, bactérias e algas [35,92–95].

No caso das bactérias, foram identificados três mecanismos principais de ação dos GFMs [35]:

- 1) Danos físicos: os GFMs podem danificar fisicamente as membranas celulares bacterianas através de um efeito de "nano-lâmina", levando potencialmente à ruptura celular.
- 2) Envolvimento Celular: Os GFMs têm a capacidade de envolver células bacterianas, isolando-as do seu ambiente.
- 3) Indução de estresse oxidativo: GFMs podem induzir a formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) dentro de bactérias, levando ao estresse oxidativo e potencial morte celular.

Estudos também demonstraram os efeitos antivirais e antifúngicos de diferentes GFMs. Ye et al. [93] demonstraram efeitos antivirais semelhantes do GO contra vírus de DNA e RNA, como o vírus da pseudo-raiva (PRV) e o vírus da diarreia epidêmica suína (PEDV). O GO foi capaz de interagir diretamente com as estruturas do vírus, levando à destruição da integridade e função viral. O efeito de envolvimento dos GFMs também foi considerado, uma vez que os vírus estudados pelos autores tinham aproximadamente 100 e 200 nm de diâmetro, enquanto o GO estudado tinha cerca de 500 nm de tamanho. rGO e GO exibiram efeitos antivirais comparáveis, indicando que os grupos contendo oxigênio não são essenciais para esta atividade [93]. Interações eletrostáticas e hidrofóbicas entre GFMs e vírus foram propostas como mecanismos adicionais para interação direta de

víriões [92]. Em seus estudos, GNP e GO foram capazes de inibir o bacteriófago *Escherichia coli* T4 em 100% após 3 horas de exposição aos nanomateriais. Por sua vez, as propriedades antifúngicas do GO foram propostas por Zhang et al. [94], através de mecanismos semelhantes aos que afetam as células bacterianas. Assim, o GO rompe as membranas celulares dos fungos, alterando a pressão osmótica e causando vazamento de ácido nucleico.

No caso das algas, estudos envolvendo GO, rGO e GNPs contra *Chlorella pyrenoidosa* revelaram quatro mecanismos principais de ação: 1) destruição das membranas celulares das algas; 2) estresse oxidativo induzido; 3) efeito de sombreamento e 4) esgotamento de nutrientes [95]. Nos estudos de Zhao et al. [95], o rGO e os GNPs não demonstraram um efeito de sombreamento significativo devido à sua baixa dispersibilidade, sendo assim, os principais mecanismos de ação contra a *Chlorella* foram danos à membrana celular através do contato físico com nanopartículas e estresse oxidativo.

Portanto, podem ser listados três mecanismos proeminentes de GFMs que afetam diferentes microrganismos: o efeito de envolvimento (Figura 7.a), o efeito nano-lâmina (Figura 7.b) e o estresse oxidativo induzido (Figura 7.c).

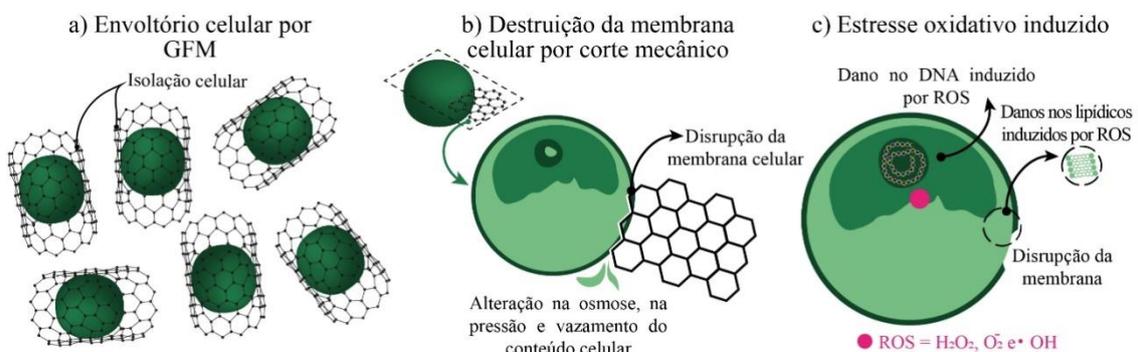


Figura 7. Mecanismos de ação dos GFMs contra diferentes microrganismos.

Em suma, os GFMs representam uma solução promissora para a mitigação dos efeitos prejudiciais dos microrganismos em aplicações de construção civil, oferecendo uma abordagem versátil e eficaz para a proteção de materiais e estruturas.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. DISPERSÃO DO GRAFENO EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

Existem várias metodologias para dispersar GFMs, como moagem de bolas [96–99], agitação magnética [98,100], ultrassom [50,51,64] e mistura de alto cisalhamento [46,62], associadas ou não à funcionalização covalente e não-covalente. Na funcionalização covalente, um novo grupo funcional é ligado covalentemente à camada de grafeno, enquanto no método não-covalente, ocorre a modificação da nanofolha por grupos hidrogênio, ligações iônicas e forças eletrostáticas entre as GFMs e as moléculas funcionais [62,100]. Embora o método covalente, utilizando reagentes altamente reativos, apresente o risco de induzir defeitos estruturais e impactar adversamente as nanopartículas, a abordagem não-covalente oferece estabilidade limitada [64]. Outra consideração do método não-covalente é o fato de que, em um ambiente alcalino, o comportamento de adsorção do surfactante pode ser comprometido, resultando na aglomeração dos GFMs. No entanto, o método não-covalente não altera a estrutura volumétrica do grafeno, e é a forma mais comum de funcionalizar a nanofolha [62].

Nas matrizes cimentícias, a metodologia mais recorrente para dispersar GFMs envolve o uso de um dispersante e algum meio de agitação, sendo o tratamento ultrassônico o método mais utilizado. Nesse sentido, Dung et al. [101] classificaram a dispersão dos GFMs na matriz de cimento em três técnicas principais: dispersão a seco, dispersão úmida sem assistência ultrassônica e dispersão úmida com ultrassom. Na primeira, os GFMs são misturados diretamente com cimento seco em um misturador, e então, a mistura recebe a quantidade certa de água para preparar uma pasta, argamassa ou concreto. Exemplos de trabalhos que seguiram essa linha são os de Prudente et al. [102], que desenvolveram argamassas modificadas com GNPs com o objetivo de produzir argamassas autolimpantes, e o trabalho de Jing et al. [103], que misturou grafeno e cimento a seco por 72 horas para produzir e investigar novos compósitos de cimento. No entanto, a mistura seca pode não ser a técnica mais eficaz para dispersão dos GFMs desde que pode permitir a aglomeração dos mesmos [101].

Na técnica de dispersão úmida, existem duas variações: com ou sem a utilização de um dispersante. Para materiais à base de cimento, o dispersante mais comumente utilizado é o superplastificante, dada sua utilização comum em materiais de construção,

com ênfase nos baseados em policarboxilato (PCE) [101]. Na técnica úmida sem assistência de ultrassom, a dispersão de GFMs é alcançada por meio de agitação mecânica, seguida pela mistura da dispersão aquosa com cimento, como demonstrado por Sheng et al. [104] ao dispersar GO com laranja de metila e PCE. Em outro estudo, Jaramillo et al. [105] exploraram várias técnicas para dispersar GNPs: mistura manual, mistura com furadeira, uma combinação de mistura manual e sonicação, e uma combinação de mistura com furadeira e sonicação. A mistura manual e a mistura com furadeira foram as dispersões menos eficazes, devido à energia insuficiente dessas metodologias para superar as forças de van der Waals entre as folhas, tornando a dispersão de nanopartículas difícil [105]. Portanto, assim como na técnica de mistura seca, esse tipo de dispersão pode não ser considerado o mais eficaz [101].

Por fim, a dispersão pode ser alcançada com o suporte da técnica de sonicação. Assim, a sonicação permite que os GFMs sejam exfoliadas ao superar a energia de ligação nos agregados de nanopartículas e facilitar a absorção do dispersante na superfície dos GFMs [101]. Apesar dessa divisão de técnicas listadas por Dung et al. [101], na literatura, a técnica de mistura a seco não é amplamente discutida, devido a todas as dificuldades em dispersar os GFMs, como já explicado. Da mesma forma, as discussões sobre misturas úmidas na literatura envolvem predominantemente a presença de um dispersante e a assistência de um tratamento ultrassônico, como refletido na Tabela 1.

Tabela 1. Principais metodologias de dispersão dos GFMs

		Metodologia de dispersão			
	GFM	Dispersantes	Uso de sonificador	Uso de agitador	Referência
2015	Grafeno	NS	Sim	-	[50]
2016	GO	SF	Sim	Sim	[51]
2017	GO	PCE	Sim	-	[106]
2018	GO	PCE, Microair 905 and Gum Arabic	Sim	-	[107]
2018	GO	PCE, superplastificantes à base de lignossulfonatos e NS	Sim	Sim	[108]
2018	Grafeno	PCE e NS	Sim	Sim	[109]
2018	GO	NS	Sim	Sim	[110]
2019	GO	Nanosilica	Sim	Sim	[111]
2019	GO	PCE, NS, SDS e sal de alquilamônio	Sim	-	[49]
2019	GO	Trietanolamina	-	Sim	[55]
2019	GNPs	PCE, NS, e MS	Sim	Sim	[112]
2019	GNPs	Nenhum dispersante, apenas álcool etílico e álcool isopropílico foram testados como solventes.	Sim	-	[113]
2020	GO	PCE	Sim	-	[39]
2020	rGO	NS	Sim	-	[6]
2020	GO	APEO, TNWDIS e PCE	Sim	Sim	[114]
2020	GO	Nano sílica	Sim	Sim	[53]
2020	GO	PCE	Sim	Sim	[57]
2020	rGO	PCE	Sim	-	[63]
2021	GO	PCE	Sim	Sim	[58]
2021	GNPs	PCE, NS e superplastificantes à base de lignossulfonatos	Sim	-	[54]
2021	GO	PCE e laranja de metila	-	Sim	[104]
2021	GNPs	PCE	Sim	Sim	[62]
2022	GO erGO	NS	Sim	-	[115]
2022	rGO	PCE	Sim	-	[116]
2022	GNPs	SDBS, polivinilpirrolidona, fosfato de tributyla, brometo de cetiltrimetilamônio	Sim	Sim	[33]
2022	GO	SDBS e PCE	-	Sim	[117]
2022	GO	PCE	Sim	Sim	[118]
2023	Grafeno aquoso	PCE	Sim	-	[101]
2023	GNPs	PCE, SDBS, SC e Pluronic F- 127	Sim	-	[64]
2023	GO	PCE	Sim	Sim	[45]

*NS = Superplastificante à base de naftaleno sulfonato, SF = Sílica fume, PCE = Superplastificante à base de policarboxilato, SDS = Dodecilsulfato de sódio, MS = Superplastificante à base de melamina, SDBS = Sulfonato de dodecilbenzeno de sódio, SC = Colato de sódio.

A Tabela 1 também demonstra que o tratamento ultrassônico é uma das metodologias mais usadas para a dispersão dos GFMs. Essa é uma técnica que possui os mais diversos propósitos, como homogeneização, dispersão de nanopartículas, funcionalização de superfície, redução do tamanho de partículas, entre outros [41,119]. Durante esse processo, ondas ultrassônicas são transmitidas para o meio líquido a ser tratado, resultando em áreas de pressão positiva e negativa que alternam constantemente. Quando essa onda é suficientemente forte, a região de pressão negativa cria cavidades/bolhas preenchidas com vapor líquido que explodem durante a fase de contração [113,119]. A explosão dessas cavidades causa uma grande dispersão e energia, capaz de quebrar as partículas previamente aglomeradas. No caso dos GFMs sua dispersão ocorrerá quando essa energia gerada superar as forças de van der Waals e as forças de empilhamento π - π [41,113,119].

Esse processo utiliza ondas ultrassônicas com frequências maiores que 20 kHz e pode ser realizado por dois tipos de equipamento: o banho ultrassônico e o sonificador de ponta [41]. A maior diferença entre os equipamentos está na energia gerada; enquanto no banho a intensidade é de 10-40 W/L, os sonificadores de ponta alcançam intensidades superiores a 20000 W/L [41]. Além da maior concentração de energia, os sonificadores de ponta possibilitam controlar a frequência e a amplitude utilizadas, parâmetros importantes para o processo de dispersão dos GFMs. A intensidade utilizada pode influenciar o tamanho da cavitação e, portanto, a probabilidade de sua ocorrência por unidade de volume [120]. Assim, quanto maior a intensidade, maior será a amplitude e, conseqüentemente, maiores e mais violentas serão as explosões dessas bolhas. Por sua vez, quanto maior a frequência utilizada, menores serão os períodos acústicos e o tamanho das bolhas, resultando em uma menor intensidade de cavitação [120].

Por exemplo, Jiang et al. [62] analisaram a dispersão de GNPs em água utilizando apenas mistura de alta velocidade ou combinada com um sonificador de ponta com uma amplitude de 40% e uma frequência de 10 Hz [62]. Eles observaram que quando a mistura de alta velocidade foi combinada com a sonicação, o tamanho médio das partículas reduziu de 6,4 μ m para 2,7 μ m. Da mesma forma, Zhang et al. [113] observaram uma redução na espessura e no diâmetro após 4 horas de tratamento por ultrassonificação, diminuindo de 125 μ m e 37,92 μ m para 3,27 μ m e 10,81 nm, respectivamente. Em relação à variação da amplitude, de acordo com Jiang et al. [64], o tamanho das partículas tende

a diminuir quando a amplitude aumenta de 20-40%. No entanto, após 40%, o efeito no tamanho das partículas foi insignificante [64]. Quanto ao tempo de sonicação, o tamanho das partículas diminuiu consistentemente com o tempo. Nos testes realizados em meio alcalino, os autores observaram que a energia de sonicação apresentou a maior influência na qualidade da dispersão dos GFMs [64].

Também é preciso compreender que existe um limite entre a dispersão e a fragmentação do grafeno. Um excesso nos parâmetros de frequência, amplitude e tempo de sonicação pode causar defeitos no grafeno, como: lacunas, defeitos pontuais, discordâncias e defeitos nas bordas, além de reduzir sua razão de aspecto [40,113,119,120]. Outro exemplo é o fato de que a fragmentação pode gerar GFMs com aumento no número de átomos de carbono com ligações erráticas, que quando inseridos em outra matriz podem reagir com esta, levando à formação localizada de carbonetos frágeis e resultando na redução das propriedades térmicas, mecânicas e elétricas da matriz [40,113,119,120]. Nos estudos de Jiang et al. [62], a análise por Raman revelou que o tratamento por ultrassom introduziu defeitos nas bordas das folhas de GFMs e aumentou o número de partículas. No entanto, não produziu defeitos de vacância induzidos por cisalhamento ou defeitos basais no grafeno.

Outro fator a ser considerado é a variação de temperatura durante a etapa de dispersão, comum no processo de tratamento por ultrassom. Especialmente em banhos de ultrassom, o aumento da temperatura é proporcional à duração do uso do equipamento e é limitado pela temperatura da atmosfera circulante [113,119,120]. Uma vez que a temperatura do solvente afeta significativamente suas propriedades, a variação de temperatura pode afetar a dispersão das misturas. Para os GFMs, solventes com baixas temperaturas e viscosidades são mais favoráveis para a dispersão de nanopartículas [41,113]. Isso foi observado por Zhang et al. [113], que dispersaram GNPs em álcool etílico (EA) em diferentes temperaturas. Os menores valores de diâmetro e espessura foram obtidos a uma temperatura de 25°C, com valores próximos a 2 µm e 8,8 nm. À medida que a temperatura aumentava, o tamanho das partículas aumentava, e a aglomeração se tornava mais prevalente [113].

Portanto, é evidente que enquanto o ultrassom é a técnica predominante para dispersar, seja em água pura ou com auxílio de um dispersante, existe uma infinidade de

variações potenciais nas condições de processamento que podem impactar o resultado final da dispersão. Fatores como a escolha do equipamento (banho ou sonda ultrassônica), duração da agitação, frequência e amplitude do equipamento, juntamente com o controle ou não da temperatura, contribuem para a complexidade. Todas essas condições exigem uma consideração minuciosa ao analisar uma metodologia para dispersão dos GFMs.

3.1.2. Dispersão do grafeno com o auxílio de PCE

A dispersão de materiais da família do grafeno em meio aquoso tem sido um tópico amplamente debatido na literatura, com inúmeros dispersantes tendo sido examinados desde 2008 [121]. Dentre os dispersantes mais comumente utilizados e estudados para a dispersão de GFMs estão os superplastificantes à base de policarboxilato (PCE). Os PCE foram descobertos na década de 1980 e são amplamente utilizados na construção civil para reduzir a quantidade de água necessária em misturas cimentícias, melhorando assim a resistência e durabilidade [39,56]. Sua cadeia principal é composta por poli(metacrilatos) (PMA), enquanto suas cadeias laterais são baseadas em poli(oxietileno) (PEO) ou poli(etileno glicol) (PEG), com ligações de éster entre as cadeias [39,54,56,62,106] (Figura 8). Os grupos carboxila fornecem cargas negativas às cadeias principais, sendo também responsáveis pela adsorção das moléculas de PC nos grãos de cimento, enquanto as cadeias laterais hidrofílicas conferem ao polímero uma forma "semelhante a um pente", induzindo uma repulsão histórica entre as partículas de cimento e garantindo a dispersão [39,56,62].

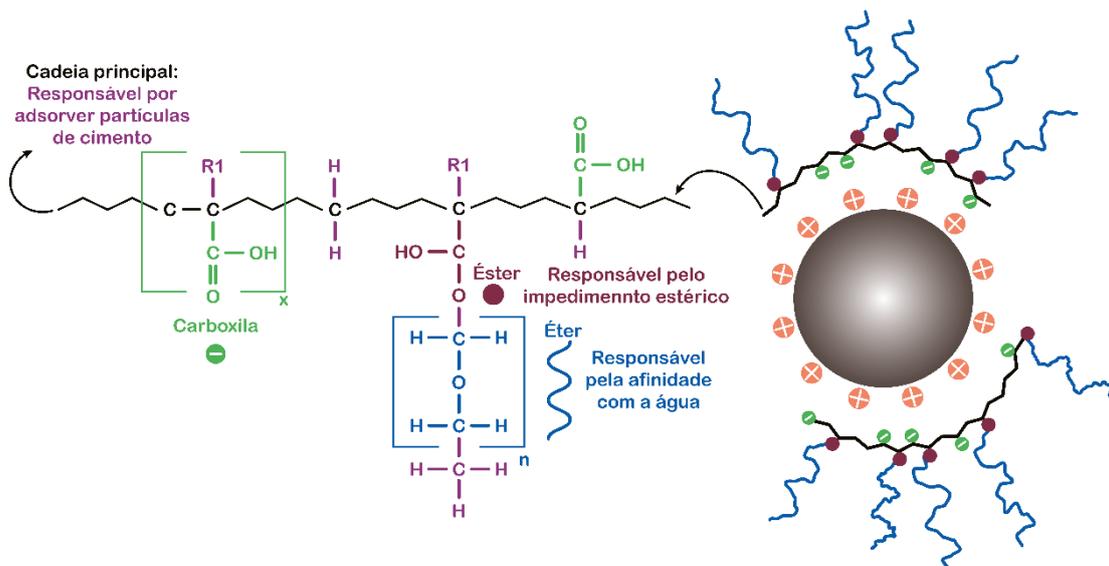


Figura 8. Ilustração de uma das estruturas de PCE e seu mecanismo de interação com as partículas de cimento.

A densidade de carga da cadeia principal e o comprimento das cadeias laterais podem variar entre diferentes tipos de PCE, e esses fatores são decisivos para a eficiência como dispersantes de GFMs em matrizes cimentícias [39,62]. Por exemplo, cadeias laterais longas de PCE podem aumentar a fluidez e diminuir o tempo de pega em matrizes cimentícias [56,122], embora um comprimento excessivo possa reduzir a atração eletrostática entre as superfícies das partículas e as cadeias poliméricas [123]. Além disso, maiores densidades de carga na cadeia principal levam a uma maior adsorção, retenção de água e tempo de pega [56,122]. No entanto, o uso de PCE em matrizes cimentícias requer cautela, pois doses elevadas podem causar exsudação de cimento [123]. Além disso, a relação entre as características do PCE e a dispersão de GFMs em solução aquosa e em SPC pode ser diferente [39,108].

Para a dispersão de GFMs, os PCEs adsorvem na superfície do GO, impulsionados pelo ganho de entropia devido à liberação de moléculas de água e íons ligados à superfície do GO e do PCE em solução aquosa [108]. A boa dispersão do GO na presença de PCEs em solução aquosa resulta da forte ligação de hidrogênio e repulsão estérica entre PCE e GO, ocorrendo por meio de um mecanismo semelhante ao do cimento [106,108]. Em níveis adequados de dispersante, a cadeia principal do PCE pode se ligar aos grupos funcionais no GO, enquanto as cadeias laterais causam repulsão estérica, separando as folhas de GO [106] (Figura 9.a).

De acordo com Qin et al. [58], medições do potencial zeta da dispersão de GO na presença e ausência de PCE em diferentes meios mostraram que quando o GO estava disperso apenas em água, os grupos $-OH$ e $-COOH$ estavam em equilíbrio com suas formas aniônicas $-O^-$ e $-COO^-$, resultando em um pH em torno de 3,2. Nessa condição, o potencial zeta foi de $-34,4$ mV, fornecendo repulsão eletrostática suficiente para manter a dispersão do GO e tamanhos de partículas entre 300-1500 nm. A adição de PCE elevou o potencial zeta para $-18,8$ mV, indicando adsorção de PCE na superfície do GO, apesar de ambos serem carregados negativamente. Assim, os grupos funcionais $-COOH$ do GO formam ligações de hidrogênio com os grupos âncora do PCE (COO^-), reduzindo a entalpia e a energia livre de Gibbs do sistema [58].

No entanto, a interação entre o PCE e o GO difere em uma solução alcalina devido à tendência dos grupos funcionais na superfície do GO de desprotonarem, aumentando sua densidade de carga negativa e favorecendo a repulsão eletrostática entre a superfície do GO e a cadeia principal do PCE [58,108,118]. Zhao et al. [108] propuseram que, ao contrário da dispersão de GO/PCE em solução pura de água, quando o pH excede 11, a cadeia lateral positiva do PCE se fixa na superfície do GO, enquanto a cadeia principal do PCE é orientada em direção à solução devido à forte repulsão eletrostática (Figura 9.b). Com base em medições de potencial zeta, as macromoléculas de PCE aumentam o espaço intercalar entre as nanofolhas, enfraquecendo as forças de van der Waals, enquanto o efeito de impedimento estérico garante a dispersão do GO. O efeito de impedimento estérico das cadeias laterais desloca o plano de cisalhamento para distâncias maiores da superfície do GO, alterando o potencial de negativo para positivo devido à complexação do Ca^{+2} pelos carboxilatos. Fenômenos similares foram propostos por Liu et al. [118].

O papel do pH no mecanismo de dispersão de PCE/GO foi avaliado por meio de medições de potencial zeta por Qin et al. [58], em uma solução de KOH com pH 14. Nesta solução, as dispersões de GO/PCE apresentaram um potencial zeta mais baixo ($-40,2$ mV) em comparação com a dispersão apenas em água ($-18,8$), sugerindo a desprotonação da superfície do GO, o que aumentou a repulsão eletrostática entre as folhas. No entanto, em um meio alcalino, a repulsão eletrostática entre as moléculas de PCE e o GO desprotonado também aumenta, causando a falha na adsorção de PCE na superfície da folha [58]. Em SPC, o potencial zeta da dispersão de PCE/GO mudou para $+1,09$ mV devido à adsorção

de PCE na superfície do GO e ao efeito ponte do Ca^{2+} . Assim, Qin et al. [58] propuseram um mecanismo para a interação GO/PCE que envolve a extensão das cadeias laterais do PCE na solução, impedindo a agregação do GO por impedimento estérico (Figura 9.c). Apesar desses achados, foi observada uma redução na faixa de tamanho de partícula do GO quando disperso com PCE, diminuindo de uma faixa de 700-1500 μm para 4000-5000 nm.

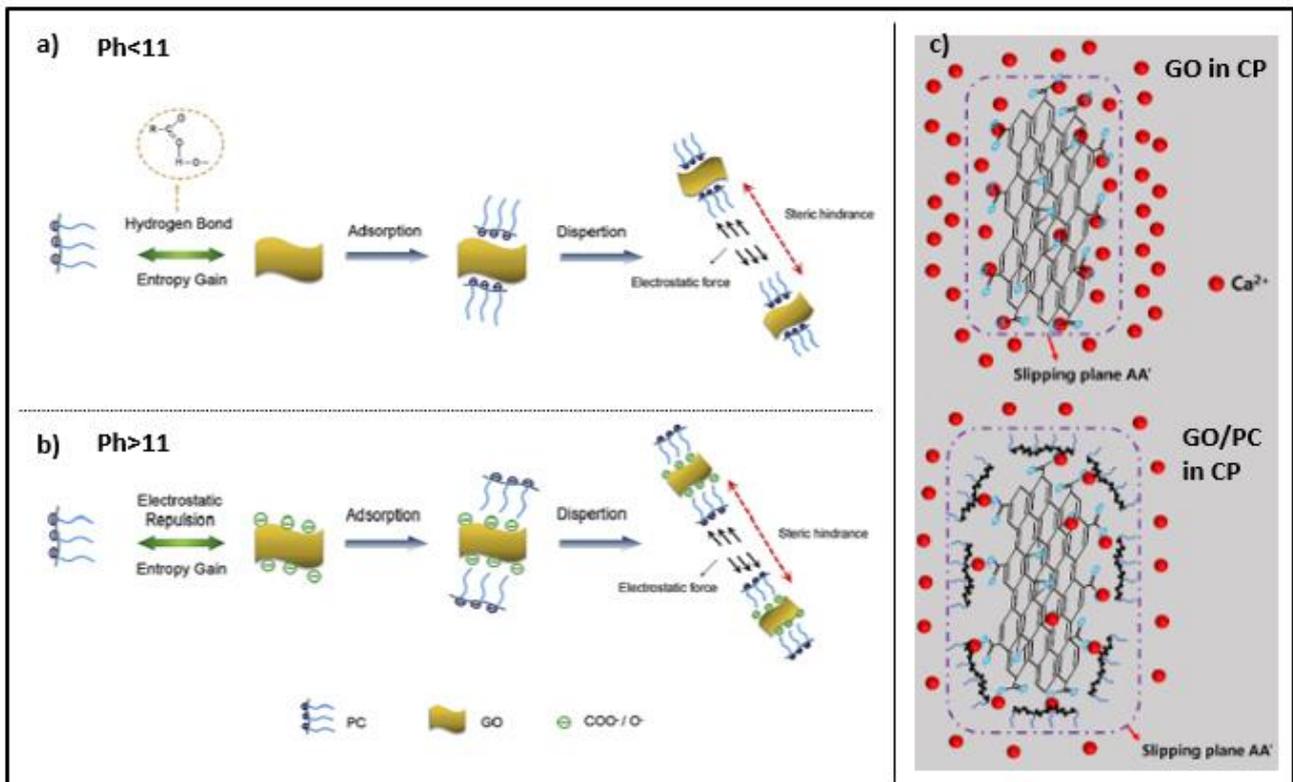


Figura 9. Mecanismo proposto de interação PCE/GO a) mecanismo por Zhao et al. [108] para pH inferior a 11 e b) pH superior a 11 c) mecanismo proposto por Qin et al. [58] para a dispersão de GO em uma solução de PS.

Além disso, Xiong et al. [45] relataram a dispersão do GO utilizando a técnica de ultrassom de alta potência (PUS) em combinação com a adição de PCE. Segundo os autores, a associação de PUS e PCE foi capaz de reduzir a aglomeração, uma vez que o PUS pode reduzir a aglomeração do PCE e aumentar sua absorção na superfície do GO [45]. Descobriu-se também que o PCE funciona bem não apenas para o GO, mas também para outros tipos de GFMs, como nanoplaquetas de grafeno em pó (PG) e grafeno aquoso (AG) [101]. No caso do AG, que é um produto intermediário de grafeno esfoliado eletroquimicamente, fornecido como uma pasta composta por 80% de água e 20% de grafeno, as dispersões na presença de PCE apresentaram boa estabilidade, com o AG

dispersando-se melhor do que o PG. Essa diferença foi atribuída ao fato de que a forma de pasta reduziu as propriedades hidrofóbicas do grafeno, permitindo uma melhor absorção do dispersante. Além disso, isso pode ter induzido repulsão eletrostática entre as folhas de AG, garantindo sua estabilidade [101].

Sabendo que o PCE apresenta uma ampla variedade de arquiteturas moleculares, essa diversidade pode desempenhar um papel importante na dispersão de nanomateriais à base de carbono [39,57–59]. A avaliação da dispersão de grafeno em água e SPC com PCE estruturalmente diferente revelou que os sistemas com cadeias laterais do mesmo tamanho, mas com densidades de carga mais altas, levaram a melhores dispersões devido à repulsão eletrostática [39]. No entanto, a presença de cadeias laterais longas prejudicou a dispersibilidade, pois o impedimento estérico dificultou o agrupamento das moléculas dispersantes nas superfícies. Ainda assim, não há consenso na literatura sobre o efeito da estrutura do PCE em condições fortemente alcalinas. Enquanto alguns estudos [58] relataram a tendência exatamente oposta à relatada por Wang [39], mostrando que são necessários mais estudos para melhor esclarecimento.

A proporção PCE/GFMs também se mostrou outro fator importante que influencia a dispersão de GFMs. Um excesso de PCE pode ultrapassar a concentração micelar crítica, diminuindo sua concentração aparente [106]. A investigação de diferentes razões PCE/GO (PC/GO=1,2,3,4 e 5) em condições alcalinas revelou que razões mais altas retardaram o início da aglomeração [57]. Qin et al. [58] também discutiram que proporções baixas de PCE não cobrem todas as folhas de GO, resultando em forças de repulsão insuficientes para superar as forças de van der Waals entre as nanofolhas próximas, enquanto proporções excessivas levaram à formação de micelas.

3.2. EFEITOS DOS GFMS NA HIDRATAÇÃO E MICROESTRUTURA DE MATRIZES CIMENTÍCIAS

3.2.1. Influência dos GFMs na hidratação do cimento

Explorar a influência dos GFMs no processo de hidratação e microestrutura de matrizes cimentícias é desafiador devido à sua natureza complexa. Essas matrizes englobam várias categorias, como pastas, argamassas e concretos, cada grupo exibindo variações composicionais com a adição de diferentes aditivos, incluindo GFMs e superplastificantes. Além disso, os próprios GFMs compreendem um grupo diversificado, como grafeno de camada única, nanoplaquetas de grafeno e óxidos de grafeno, complicando as tentativas de generalizar seu efeito nas propriedades da matriz. Essa complexidade e diversidade nas composições podem explicar a falta de consenso na literatura em relação às mudanças na reação de hidratação, microestrutura, propriedades mecânicas e modelos de interação entre GFMs e essas matrizes.

Uma das propriedades que apresenta diferentes interpretações na literatura é o processo de hidratação das matrizes de cimento na presença de GFMs. Os GFMs são frequentemente retratados como aceleradores da hidratação, especialmente quando se utiliza GO. No entanto, existem achados conflitantes, especialmente em estudos envolvendo GNP ou GO pouco funcionalizada. Um desses trabalhos foi desenvolvido por Adhikary et al. [65], que investigaram o efeito de diferentes tamanhos de GNPs na hidratação de argamassas de cimento em idades precoces, utilizando PCE e sonicação para a dispersão de partículas. Os autores relataram um atraso na reação de hidratação dependente do tamanho, concluindo que quanto maior a espessura do GNP, maior a aceleração da hidratação do cimento. Para espessuras menores, o atraso na hidratação ocorreu independentemente da quantidade de GNP utilizada. O atraso foi atribuído à densidade de carga aniônica superficial do GNP, que impediu o crescimento de C-S-H [124].

Da mesma forma, Jing et al. [125] relataram influência mínima na hidratação do cimento ao incorporar GNP em pastas de cimento por meio da técnica de mistura a seco, enquanto Jiang et al. [64] indicaram uma ligeira diminuição na hidratação de pastas de cimento modificadas com GNP dispersas com diferentes dispersantes. Esses achados

foram atribuídos à adsorção e aprisionamento de água ao redor do GNP, resultando em menos água para o crescimento de C-S-H [64].

Outros estudos corroboraram esse efeito de atraso ou encontraram um impacto negligenciável dos GFMs na hidratação do cimento, por exemplo, os estudos realizados por Kudzma et al. [126] e Wang et al. [127], que investigaram a adição de GO com baixo teor de oxigênio e grafeno convencional ambos dispersos com PCE, respectivamente. Enquanto isso, Ghazizadeh et al. [65,128] observaram que a influência do GO na hidratação varia com base na composição da matriz de cimento, especialmente em idades precoces. Eles descobriram que o GO acelera a hidratação em pastas produzidas apenas com alita ou cimento Portland comercial, no entanto, os autores observaram o efeito oposto em pastas contendo apenas clínquer puro. A análise de curvas calorimétricas revelou uma diminuição durante o período de aceleração, indicando um atraso nas reações de precipitação. Esse atraso foi atribuído à dificuldade de difusão iônica pelo GO, alterando a concentração iônica na interface líquido-sólido, potencialmente via complexação com cálcio. Os autores propuseram que a posição do GO na matriz de cimento - seja na solução de poros ou na superfície do clínquer - pode ditar seu efeito na hidratação: acelerando a reação enquanto na primeira posição, funcionando como uma superfície adicional para o crescimento de fases hidratadas ou retardando o processo enquanto na segunda posição, como já discutido [65,128].

Continuando sua investigação sobre o impacto do GO na hidratação de tais matrizes, os autores adicionaram gesso ao clínquer, observando um retorno do efeito acelerador na hidratação em estágios iniciais [128]. Esse fato foi atribuído à liberação de íons sulfato pela dissolução do gesso, que adsorve nos sítios de aluminato na superfície do clínquer, alterando sua superfície de duas maneiras possíveis: tornando a superfície do C₃A negativamente carregada, assim, prevenindo a adsorção de GO nesta fase, ou prevenindo a formação do precipitado amorfo ao qual o GO se liga, retardando assim a hidratação [128]. Apesar desses achados, a visão predominante na maioria da literatura considera os GFMs como aceleradores da reação de hidratação de diferentes matrizes cimentícias.

Um aumento no grau de hidratação foi observado nas amostras com GO, evidenciado por um aumento de 6% no conteúdo de Ca(OH)₂ formado em comparação

com as amostras de referência. Os autores sugerem que o processo de hidratação é governado pela nucleação e crescimento de produtos hidratados em pastas de cimento com GO, o que é favorecido pela presença de GO [129]. O estudo de Gong et al. [129] também indicou que as resistências à tração e à compressão de pastas de cimento com GO foram melhoradas em 50% e 46%, respectivamente. Por sua vez, Wang e Pang [112] também estudaram o mecanismo de aumento da resistência mecânica e da hidratação de compósitos de cimento Portland reforçados com teores de 0,03 a 0,12% em massa de GNPs. Semelhante ao observado para o GO, verificou-se que a presença de GNPs acelerou o processo de hidratação e influenciou diretamente a microestrutura, levando à formação de cristais mais finos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, uma maior quantidade de silicatos hidratados e menor porosidade. Após 28 dias de hidratação, a análise de difração de raios X revelou que a presença de GNPs aumentou a intensidade dos picos de portlandita e etringita, indicando uma melhor cristalização dessas fases [112].

Portanto, fica claro que ainda existem alguns pontos na literatura que precisam ser mais bem compreendidos. Por exemplo, entender as interações variadas entre diferentes GFMs e diversas matrizes cimentícias, juntamente com a influência da composição e tamanho das nanopartículas nessa dinâmica, continua sendo imperativo. Além disso, o papel dos dispersantes, um fator crítico, mas ainda negligenciado, na mediação das interações entre produtos cimentícios GFM, requer esclarecimentos. Portanto, a próxima seção trará alguns estudos que discutem modelos prováveis de interação entre GFMs e cimento, bem como estudos que integram dispersantes nessas discussões. Além disso, apresentará os efeitos dos GFMs na resistência mecânica de compósitos de cimento.

3.2.2. Modelos de interação dos GFMs e as matrizes cimentícias

Um dos mecanismos de interação mais frequentemente citados entre GFMs e cimento é descrito por Lv et al. [130], que examinaram argamassas modificadas por GO/PCE em um estudo de 2013. De acordo com seus achados, os grupos funcionais do GO reagiriam com os componentes anidros do cimento, criando locais preferenciais para o crescimento de produtos hidratados. Essa reação prosseguiria, levando à formação de cristais de hidratação semelhantes a colunas espessas, que poderiam evoluir ainda mais para estruturas semelhantes a flores [130]. No entanto, apesar da inclusão de PCE em sua formulação de amostras por Lv et al. [130], esse dispersante não foi considerado na construção do modelo de interação GFM/cimento (Figura 10).

Em 2016, Wang et al. [131] propuseram um modelo para pastas modificadas com GO, sugerindo que as folhas de GO poderiam formar uma rede 3D ligada por COO-Ca-OOC, resultante da reação entre os grupos carboxila do GO e íons de cálcio do CaOH_2 durante a reação de hidratação. Os produtos de hidratação seriam então formados dentro dessa rede de GO. No mesmo ano, Lin et al. [132] propuseram que os GFM's podem atuar como um catalisador para a reação de hidratação do cimento. De acordo com sua pesquisa, os grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do GO possuiriam duas funções principais: 1) atuar como locais ativos para interagir com o cimento e 2) absorver moléculas de água, criando um reservatório de água e canais de transporte de água. Conseqüentemente, a água absorvida nos grupos funcionais poderia interagir com as fases do cimento, levando à formação de hidratos (Figura 10).

Recentemente, Meng et al. [32] propuseram uma ideia semelhante à de Wang et al. [131] e Lin et al. [132], sugerindo que íons de cálcio são inicialmente adsorvidos na superfície de GNP/GO. Conforme o tempo avança, a alta mobilidade iônica promovida por GNP/GO leva à formação de aglomerados iônicos, desenvolvendo assim a geração de produtos de hidratação. No entanto, esses produtos não surgiriam devido ao efeito de nucleação e crescimento do grafeno, mas sim devido ao aumento da mobilidade dos íons gerados por GNP/GO, que promoveriam a nucleação e crescimento de produtos de hidratação, especialmente C-S-H, na superfície das partículas de cimento. Um ponto adicional interessante é a morfologia em forma de agulha de C-S-H descrita pelos autores [32] (Figura 11).

Por outro lado, Kong et al. [115] exploraram o impacto de GO e rGO com diferentes graus de redução, constatando que a quantidade e a morfologia dos produtos de hidratação diferiam com base na quantidade e no tipo de grupos funcionais presentes em GO/rGO. As amostras contendo GO apresentaram uma maior quantidade de produtos de hidratação em comparação com o controle, formando uma microestrutura entrelaçada e densa. Além disso, foram observados produtos esféricos e em forma de diamante, atribuídos ao CaCO_3 na forma de calcita e vaterita. Em amostras com rGO moderadamente reduzido, foi observada uma leve redução na quantidade de produtos de hidratação e a presença de estruturas semelhantes a agulhas de pinheiro e a flores, atribuídas ao CaCO_3 e confirmadas por EDS. Por outro lado, amostras com rGO altamente

reduzido apresentaram uma distribuição não uniforme de produtos de hidratação, juntamente com a presença de fissuras e poros [115].

Posteriormente, os autores propuseram um modelo de interação rGO/cimento. No início da hidratação, para rGO com mais grupos funcionais, a taxa de hidratação aumentaria, levando à formação de C-S-H e C-H [115] (Figura 11). Conforme a hidratação avançava, a superfície de rGO crescia direcionalmente, formando uma região rica em cálcio. Ao mesmo tempo, o rGO contendo grupos oxigenados ácidos seria capaz de neutralizar o ambiente alcalino, produzindo CO_2 , CO e H_2O , promovendo assim as taxas de dissolução do cimento e acelerando a hidratação precoce. Os grupos funcionais do rGO serviam como locais de reação para a carbonatação dos produtos de hidratação e a formação de carbonato de cálcio. Como discutido anteriormente, a morfologia do CaCO_3 variaria de acordo com a quantidade e o tipo de grupos funcionais em GO/rGO, promovendo a formação de microestruturas interconectadas e aumentando a densidade da matriz [115]. Mais uma vez, mesmo que os autores tenham utilizado um dispersante para dispersar o GO/rGO, o dispersante não foi considerado para a construção do modelo de interações nanopartículas/cimento, nem foi abordada a sua potencial influência na hidratação e microestrutura.

Baomin et al. [62], por outro lado, mencionam o uso do dispersante SDBS em suas composições ao propor um modelo de interação GNP/cimento. De acordo com os autores, inicialmente, os grupos hidrofílicos do SDBS seriam absorvidos na superfície do grafeno. Após hidrólise, íons de cálcio seriam então adsorvidos na superfície do GNP com SDBS. Quando a concentração de cálcio supersaturada fosse atingida, CSH e AFt seriam gerados e orientados para o GNP, dentro das zonas ricas em cálcio existentes na superfície [133]. Isso garantiria a formação de microcanais suficientes para o transporte de água retidos na camada de hidrólise das partículas de cimento, facilitando a troca de íons do clínquer e fornecendo mais espaço para a nucleação e crescimento de CSH. O consumo de gesso no clínquer seria mais rápido, levando a uma reação precoce entre AFt e C_4AH_{13} , produzindo AFm mais cedo, o que é a principal razão para a aceleração da reação de hidratação em idades iniciais. Com o tempo, o espaço entre a camada de hidrólise se congestionaria com quantidades de produtos de hidratação, reduzindo a taxa de hidratação. Nas amostras analisadas, os autores observaram uma microestrutura mais compacta e a presença de AFm em idades iniciais (Figura 10) [133].

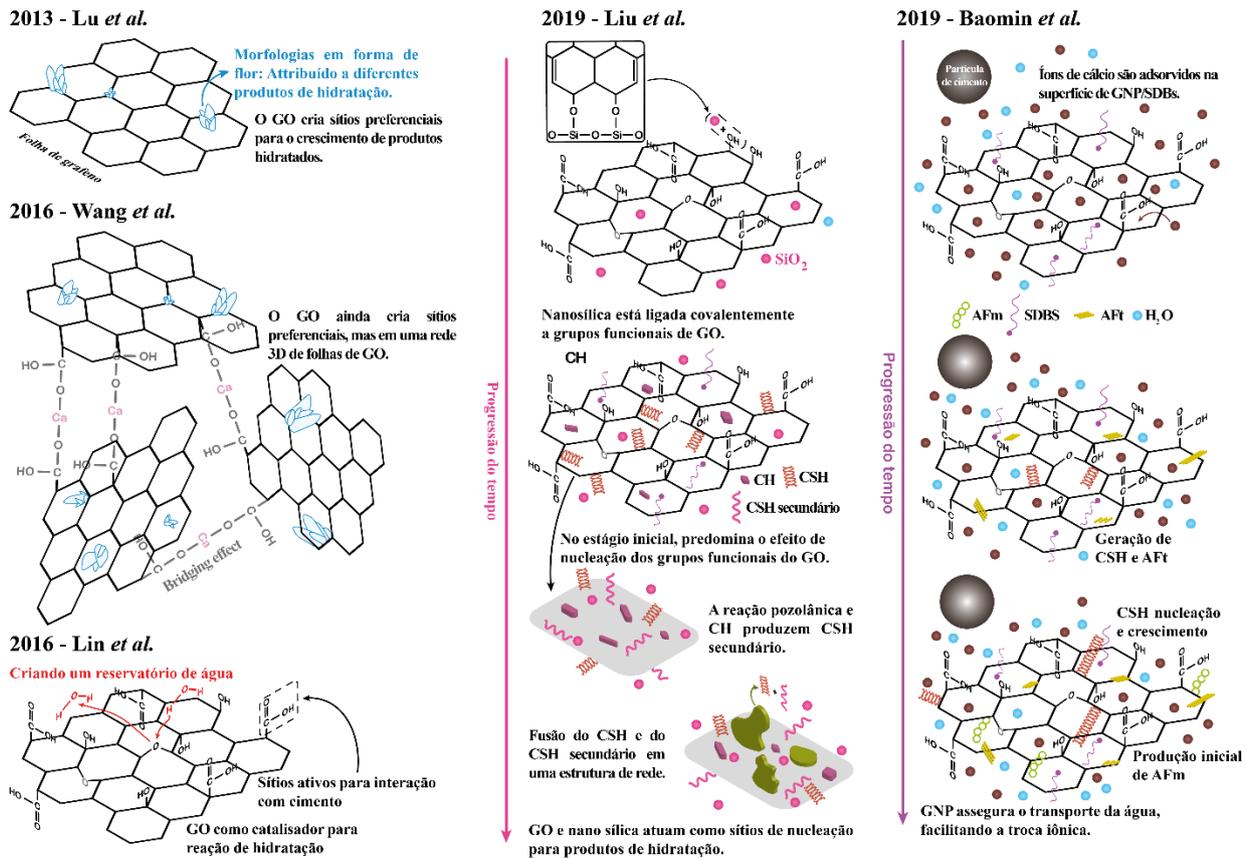


Figura 10. Modelos de interação dos GFMs e do cimento de 2013 até 2019 (adaptado de [130–133])

Por sua vez, Liu et al. [134], que utilizaram nano-sílica para dispersar GO, elaboraram o seguinte modelo de interação entre o híbrido (GO/nano-sílica) e o cimento. Primeiramente, a nano-sílica se dispersaria na superfície do GO via ligações covalentes formadas entre o grupo Si-OH da sílica e os grupos funcionais do GO. Na matriz de cimento, esse nanomaterial híbrido atuaria como local de nucleação para o crescimento dos produtos de hidratação. Durante os estágios iniciais, o efeito de nucleação dos grupos funcionais do GO predominaria, acelerando o processo de hidratação do cimento. Conforme a reação progredisse, a nano-sílica exibiria um efeito pozolânico, reagindo com CH e gerando C-S-H secundário, aumentando assim o fortalecimento da pasta endurecida [134]. Além disso, a interação eletrostática entre as nanopartículas promoveria o crescimento do gel de C-S-H ao redor do híbrido. Com o tempo, esse C-S-H se fundiria com o C-S-H secundário formando a estrutura em rede baseada em GO. Os produtos de hidratação cresceriam nos poros e áreas soltas, produzindo uma microestrutura mais densa. Análises SEM revelaram micrografias exibindo produtos de hidratação com

morfologias colunares e semelhantes a flores, embora os autores não tenham atribuído tais morfologias a nenhuma fase específica (Figura 10) [134].

Em contrapartida, Xiong et al. [45] testaram três metodologias para preparar pastas modificadas com GO: GO misturado com cimento e água com ultrassom (PUS), GO misturado com cimento, água e PCE com agitador mecânico e GO misturado com cimento, água, PCE, com auxílio de PUS. Segundo os autores, quando ondas de PUS são aplicadas durante o processo de mistura, o GO é parcialmente disperso, fornecendo grupos carboxila adicionais para a nucleação de hidratos [45]. O PUS acelera a dissolução de íons de cálcio, promovendo a formação de C-S-H e CH. Quando o PCE é adicionado durante o processo de mistura, a cadeia principal é adsorvida na superfície do GO e fornece impedimento estérico entre as nanopartículas. Além disso, o cálcio interlamelar de C-S-H interage mais fortemente com os grupos carboxila do GO quando o PCE é adicionado. A combinação de PCE e PUS inibe a aglomeração do PCE, e o PCE adere melhor à superfície do GO aumentando a área superficial do GO e fornecendo locais de nucleação para CH e C-S-H (Figura 11) [45].

Da mesma forma, Wang et al. [116] investigaram o desempenho de pastas cimentícias com a adição de rGO disperso com o auxílio de PCE e sonicação. Assim, os autores apontaram dois modelos de interação entre as nanopartículas e o cimento. No primeiro mecanismo, o rGO envolveria as partículas de cimento, formando uma estrutura de núcleo-casca, limitando as interações entre grãos de cimento adjacentes e os grãos de cimento com seus hidratos [116]. Na segunda interação possível, o PCE seria adsorvido na superfície da nanopartícula e induziria a formação de cristais de portlandita com tamanhos de partícula grandes na superfície do GO/PCE (Figura 11). Ambos os mecanismos enfraqueceriam a rede 3D de produtos de hidratação [116].

Como observado, ainda não há consenso sobre o mecanismo de interação GFMs/cimento. Essa falta de consenso pode estar relacionada à complexidade do sistema estudado e à variação tanto das matrizes de cimento usadas para criar os modelos estudados, quanto dos tipos de GFMs usados e das metodologias para dispersar os GFMs e preparar as amostras.

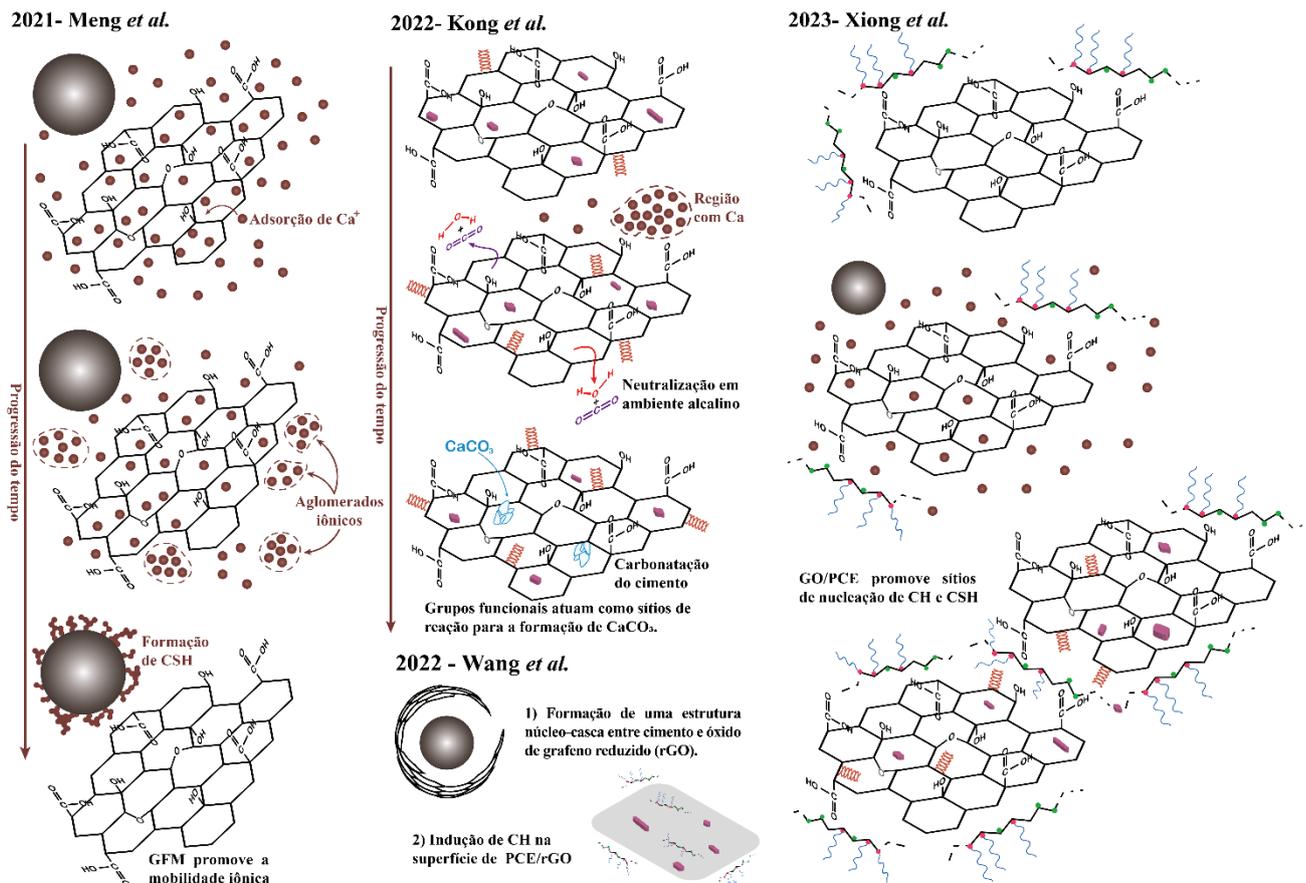


Figura 11. Modelos de interação dos GFMs e do cimento de 2021 até 2023 (adaptado de [32,45,115,116])

3.3. EFEITO DOS GFMS EM DIFERENTES PROPRIEDADES DAS MATRIZES CIMENTÍCIAS

3.3.1. Efeito dos GFMs nas propriedades mecânicas de matrizes cimentícias

A formação de defeitos durante o processo de hidratação, juntamente com uma maior sensibilidade ao ambiente circundante, são características inerentes dos materiais cimentícios. Essas características podem dar origem a fenômenos como o surgimento de vazios e microfissuras, bem como alterações no pH e no equilíbrio entre as fases constituintes [87–89]. Esses fatores podem gradualmente alterar as propriedades do material, comprometendo potencialmente sua resistência mecânica e durabilidade ao longo do tempo. Dadas as notáveis características dos GFMs, como alta área superficial, módulo de elasticidade e resistência à tração [138], extensas pesquisas têm se concentrado em refinar as características das matrizes cimentícias por meio de sua incorporação.

O impacto dos GFMs nas propriedades mecânicas das matrizes cimentícias geralmente engloba avaliações de resistência à compressão, tração e flexão. Numerosos estudos indicam que a adição de GFMs melhora essas propriedades ao controlar a morfologia dos produtos hidratados [129,139–141] e contribuir para o reforço em nanoescala da matriz, melhorando assim as características macroscópicas [142–144]. A redução da porosidade é outro resultado alcançado pela adição de GFMs em compósitos de cimento [129,139,140,143,145]. Essa redução na porosidade não apenas leva a melhorias na resistência mecânica e controle de retração, mas também influencia a durabilidade dos compósitos.

Uma matriz menos porosa exibe menor susceptibilidade à penetração de agentes agressivos, como água, produtos químicos e gases, minimizando assim o potencial de corrosão e degradação. Essa característica implica ainda melhor desempenho da matriz menos porosa em ambientes agressivos. Um estudo conduzido por Wang e Pang [112] revelou um aumento significativo na resistência à compressão de pastas de cimento modificadas com GNP. Esse aumento foi atribuído à redução da porosidade dessas amostras e à capacidade do GNP de aumentar o atrito interno dentro dos compósitos sob cargas externas, dispersando o estresse concentrado e mitigando a propagação de trincas.

Um dos principais desafios no uso de GFMs em matrizes cimentícias é definir as quantidades ideais a serem adicionadas para que as matrizes alcancem seu melhor desempenho e durabilidade. Os sistemas GFMs/cimento têm muitas variáveis que interferem significativamente nos resultados obtidos em cada estudo, como o tipo de matriz em que os GFMs foram adicionados, o tipo de GFMs (GO, GNP, rGO), o tamanho da nanopartícula e a metodologia usada para a dispersão dos GFMs, como pode ser visto nas Figuras 12 e 13. Por exemplo, Yang et al. [146] e Long et al. [147] avaliaram a resistência à compressão de pastas contendo até 0,20% em peso de GO. Enquanto Yang et al. [146] identificaram que a resistência aumenta juntamente com o teor de GO, atingindo o máximo de aumento de resistência a 0,2% em peso de GO (+11,2%) [146], Long et al. [147] descobriram que o aumento de resistência foi maior a 0,10% em peso (+21%) e menor a 0,20% em peso de GO (2,0%) [147]. Da mesma forma, Bagheri et al. [148] e Gholampour et al. [149] avaliaram argamassas com até 0,5% em peso de GO, e seus resultados não apontaram para um conteúdo ideal de adição.

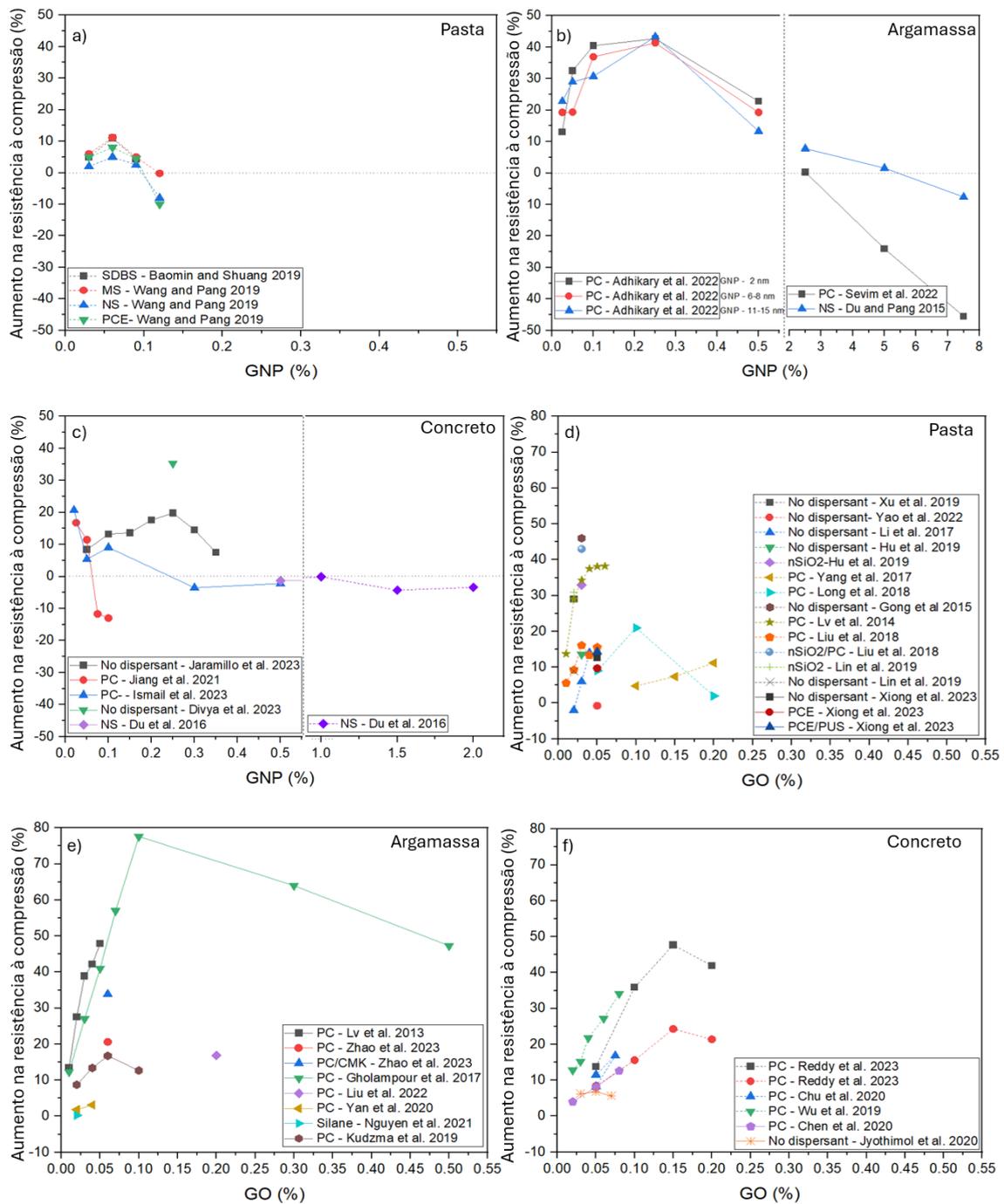


Figura 12. Gráfico comparativo da resistência à compressão de pastas, argamassas e concretos com adição de a-c) GNP, d-f) GO. PCE = superplastificante à base de policarboxilato, NS = superplastificante de naftaleno, MS = superplastificante de melamina, SDBS = dodecilbenzenossulfonato de sódio, nSiO2 = nanosílica, CMK = metacaulim contendo carvão[5,7,10,45,46,50,52,53,62,105,111,112,114,118,124,126,130,133,134,149–162].

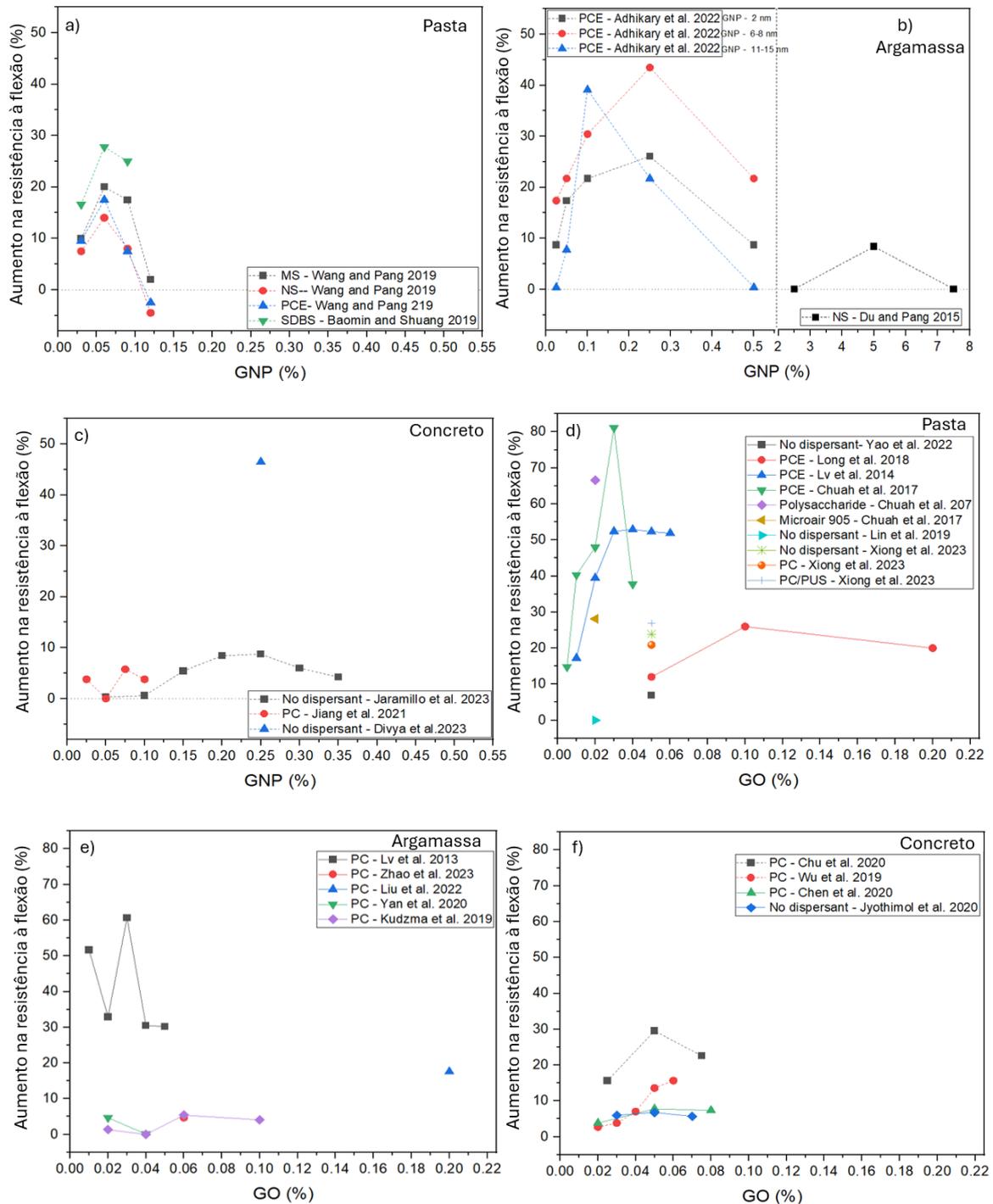


Figura 13. Gráfico comparativo da resistência à flexão de pastas, argamassas e concretos com a adição de a-c) GNP, d-f) GO. PCE = superplastificante à base de policarboxilato, NS = superplastificante de naftaleno, MS = superplastificante de melamina, SDBS = dodecilbenzenossulfonato de sódio, nSiO₂ = nanosílica. [5,7,10,45,46,50,53,62,105,107,112,114,118,124,126,130,133,150,154,157,159,160,162].

Quanto ao tipo de matriz cimentícia, em geral, as argamassas apresentaram propriedades mecânicas superiores em comparação com pastas e concretos. Por exemplo, as Figuras 12 e 13 ilustram essa tendência, onde, sob condições de relação água/cimento similares e mesmo com a adição do mesmo dispersante (PCE) e conteúdo idêntico de GO,

as argamassas demonstraram maiores ganhos de resistência do que as pastas [139,142,146,147,163–165]. De acordo com Lu et al. [163], a melhoria das propriedades das argamassas é explicada pelo efeito de cisalhamento da areia na desagregação do GO, o que melhora a dispersão das nanopartículas dentro da matriz.

Em pastas, a redução na melhoria proporcionada pelas adições de GNP ocorreu com concentrações superiores a 0,06% de grafeno por peso de cimento [112,133], enquanto para argamassas e concretos, essa redução ocorreu em concentrações superiores a 0,25% em peso [46,62,105,124,150–152,166]. Isso confirma o papel significativo da areia no processo de dispersão dos GFMs, já que resultados satisfatórios são alcançados mesmo com quantidades maiores de nanopartículas. Da mesma forma, o GO exibiu o pico de melhoria na resistência à compressão com adições entre 0,03% e 0,05% para pastas [53,111,134,153–155,157,158], 0,1% para argamassas [52,114,118,126,130,149,160] e 0,15% para concretos [10,161,162]. No entanto, concentrações de GNP superiores a 1% em argamassas e concretos não apresentaram impacto ou até mesmo tiveram um impacto negativo na resistência à compressão devido à aglomeração de nanopartículas. No entanto, Sevim et al. [150] demonstraram que os efeitos de aglomeração de GNPs podem ser mitigados com superplastificantes à base de naftaleno, reduzindo as perdas de resistência em tais amostras. Este resultado é promissor, pois permite a incorporação de maiores quantidades de nanopartículas em matrizes cimentícias, potencialmente beneficiando sistemas auto-sensores e de auto-aquecimento, que geralmente requerem adições maiores de GFMs.

Comparando os tipos de GFMs, os GNPs apresentaram um comportamento mais consistente em estudos diferentes, mesmo com diferentes métodos de dispersão, em comparação com estudos com GO. A inconsistência para o GO pode estar ligada à sua maior variabilidade, que, dependendo do método de produção, pode conter quantidades variáveis de grupos funcionais, impactando a dispersibilidade do GO [67]. Tanto a resistência à compressão quanto a resistência à flexão, das matrizes cimentícias modificadas com GO demonstraram desempenho superior, possivelmente devido à interação aprimorada entre GO e os dispersantes, melhorando assim a interação nanopartícula/cimento.

De acordo com as Figuras 12 e 13, as amostras sem dispersante apresentaram desempenho inferior em comparação com aquelas com dispersante na maioria dos casos, destacando o efeito positivo do uso de dispersantes nas propriedades mecânicas. As amostras de concreto com GNP são exceções, nas quais amostras dispersas apenas com sonicação apresentam respostas mecânicas favoráveis (Figura 12.c). Embora o PCE continue sendo o dispersante mais utilizado, as respostas das amostras tanto para resistência à compressão quanto para resistência à flexão exibiram considerável diversidade, mesmo ao empregar quantidades idênticas de nanopartículas e mesmas matrizes.

Essa variabilidade é evidente na Figura 12.d, onde o grau de melhoria na resistência à compressão flutua significativamente entre os dados da literatura compilados para quantidades equivalentes de GO [111,130,134,158,159]. Isso pode ser atribuído ao PCE com diferentes estruturas químicas, resultando em interações distintas com as nanopartículas. Além disso, respostas mecânicas superiores foram observadas para pastas modificadas com GNP e dispersadas com SDBS e MS em comparação com aquelas que empregam PCE. Por outro lado, nas pastas com adições de GO, as amostras com sílica-nano adicionada para a dispersão de GO apresentaram um aumento de 43% na resistência à compressão em comparação com as amostras de controle [134].

3.3.2. Efeito dos GFMS na propriedade de autolimpeza

A pesquisa sobre a incorporação de GFMs em materiais de construção para criar superfícies antimicrobianas ainda está em estágios iniciais, existindo poucos estudos disponíveis. Um desses trabalhos é de Farsinia et al. [167], que desenvolveram tintas acrílicas antimicrobianas à base de água utilizando um nanocompósito de Ag-rGO. A eficácia antibacteriana das tintas contendo o nanocompósito foi comparada com a das nanopartículas de Ag puras contra *E. coli* e *S. aureus*, demonstrando que o nanocompósito apresentou melhor desempenho. A concentração ideal de nanopartículas de Ag foi de 230 ppm contra *E. coli* (redução da densidade óptica (OD) de 0,3 nas amostras controle para aproximadamente 0,22), enquanto o rGO mostrou melhor resultado na concentração de 20 ppm (com redução do DO de 0,3 para 0,12). Enquanto o nanocompósito Ag-rGO teve seu melhor desempenho a 280 ppm, com uma redução drástica da DO de 0,3 para 0,015 [167].

Segundo os autores, a diferença na atividade antibacteriana se deve à interação dos nanomateriais com as células bacterianas, sugerindo que as nanopartículas de Ag interagem fortemente com grupos tiol em enzimas bacterianas, enquanto o rGO causa estresse mecânico e danos físicos às células microbianas [167]. O desempenho superior do nanocompósito é atribuído ao efeito sinérgico entre os componentes. Na formulação da tinta, a maior redução de colônias bacterianas foi observada com 180 ppm de Ag-rGO. Imagens de microscopia de força atômica (AFM) mostraram uma redução no comprimento das células de *E. coli* de 110 nm nas amostras controle para 25 nm na tinta modificada, indicando que o Ag-rGO alterou a estrutura celular da bactéria [167].

O grafeno também já foi avaliado como aditivo autolimpante em argamassas, atuando como um excelente agente antibioincrustante. Para avaliar as propriedades antimicrobianas das argamassas, a maioria dos testes é conduzida em câmaras de crescimento acelerado, onde as amostras são expostas aos microrganismos alvo. Por exemplo, Prudente et al. [12] desenvolveram argamassas dolomíticas com diferentes quantidades de GNP (0,03 a 0,3% em peso), observando uma redução significativa no crescimento de microalgas para concentrações de GNP acima de 0,21% em peso sob condições de crescimento acelerado. Em particular, amostras com 0,3% de GNP apresentaram apenas 2% de cobertura de algas após 8 semanas de teste, em comparação com 93,5% nas amostras de controle. Concentrações mais baixas de aditivo resultaram em colonização perceptível a partir da quinta semana, atribuída à quantidade insuficiente de nanopartículas. Os autores atribuíram a eficácia dos GFMs contra microrganismos devido à interação entre o grafeno e as microalgas, causando danos físicos às membranas e estresse oxidativo [12].

Em outro estudo, Phrompet et al. [11] investigaram cimentos C_3AH_6 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$) com teores de rGO variando de 1 a 4% em peso, notando que a adição de rGO resultou em propriedades antibacterianas dependentes da concentração contra *E. coli*. O mecanismo antibacteriano foi atribuído à extração de fosfolipídios das membranas celulares, causada pela interação entre o rGO e os microrganismos. Além disso, a inclusão de rGO melhorou a microdureza da argamassa, a constante dielétrica, as propriedades eletroquímicas, a condutividade térmica e a resistência elétrica, destacando a capacidade dos GFMs de criar materiais multifuncionais [11].

Assim, pode-se afirmar que a aplicação de GFMs como aditivos para melhorar as propriedades autolimpantes de materiais cimentícios ainda é incipiente, necessitando de mais pesquisas para compreender completamente os mecanismos de interação entre GFMs e diversos microrganismos. Para tornar essa tecnologia mais econômica, são necessárias investigações adicionais para aumentar a eficiência e reduzir a quantidade de GFMs, sem comprometer a eficácia autolimpante.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.3. MATERIAIS

Estudos de dispersão foram realizados utilizando nanoplaquetas de grafeno (GNP, Sigma Aldrich), e policarboxilatos (PCEs) fornecidos pelo grupo ERCA. Por sua vez, o Cimento Portland comum (OPC) foi fornecido pela Votorantim (Unidade Cimento Sergipe S.A.) e seguindo as especificações da NBR 16697 (ABNT, 2018). Já a areia usada foi a padrão brasileira com granulometria fracionada (25% com 0,15 mm, 25% com 0,60 mm, 25% com 0,30 mm e 25% com 1,20 mm).

4.4. AVALIAÇÃO DAS DISPERSÕES DOS GNPS

4.4.1. Preparação das soluções de grafeno/PCE em água e na solução de poro de cimento.

Para preparar as dispersões, foram misturados 0,015 g de nanoplaquetas de grafeno, 15 mL de água e o dispersante com o auxílio de um banho ultrassônico (Unique USC-1880, com 37 kHz), em quatro tempos de mistura diferentes (15, 30, 45 e 60 minutos) em três diferentes razões de massa grafeno/dispersante (1:1, 1:3 e 1:5). Neste trabalho, foram testados seis tipos diferentes de dispersantes (Tabela 2) e todas as dispersões foram feitas em triplicata. Nesse estudo, os dispersantes do tipo PCE são utilizados para manter as dispersões de grafeno estáveis na presença de solução de poro de cimento (SPC).

Tabela 2. Nomenclatura dos dispersantes utilizados, PH, teor de sólidos e densidade [resultado (limite mínimo/limite máximo)].

Nomenclatura	pH ⁱⁱⁱ	Teor de sólidos (%)	Densidade a 25° C (g/cm ³)
D1	5,3 (4,9 -6,9)	34,3 (31,5-34,5)	1,071 (1,040-1,090)
D2	6,0 (5,0 -7,0)	37,5 (36,5-39,5)	1,080 (1,080-1,100)
D3 ⁱⁱ	*(7,0 -9,0)	*(50,0-53,0)	* (1,070-1,110)
D4	6,9 (5,0 -7,0)	31,6 (29,0-32,0)	1,070 (1,030-1,070)
D5	11,2 (10,0 -12,0)	12,4 (11,5-14,5)	1,010 (0,990-1,020)
D6 ⁱ	-	-	-

Observação i. O dispersante D6 é um produto do tipo PCE que está no estado sólido e possui coloração acinzentada, não foram repassadas mais informações pelos fornecedores além de sua coloração.

Observação ii. Os fornecedores não apresentaram os valores de pH, teor de sólidos e densidade do dispersante Fluxer D3, apenas os limites máximo e mínimo da linha.

Observação iii. Os dados de pH, teor de sólidos e densidade foram fornecidos pelo fabricante.

4.4.2. Avaliação do tempo de sonicação e ordem de adição das dispersões de grafeno/PCE

Nesta primeira etapa, foi utilizado apenas um tipo de dispersante, o D4, com o objetivo de determinar o melhor tempo de sonicação para cada relação grafeno/dispersante (g/d). Após identificar o melhor tempo de sonicação, foi realizada uma análise para avaliar como a alteração da sequência de adições de água, grafeno e dispersante interfere na dispersão. Portanto, foram testadas três ordens de adição, conforme ilustrado na Figura 14. Para todas as condições investigadas, foram realizados testes de estabilidade da dispersão ao longo de 15 e 30 dias.

Todas as avaliações anteriormente descritas foram realizadas por meio de análises de espectrofotometria UV-vis. A técnica de espectroscopia UV-Vis é amplamente consolidada na literatura para o estudo da dispersão dos GFMs devido à sua eficácia e simplicidade na caracterização da dispersão desses materiais [168–170]. Nessa técnica, a absorção óptica visível aumenta conforme a dispersão ou esfoliação do grafeno se torna mais eficiente [168,170]. No caso específico deste estudo, os espectros de absorção UV-Vis foram obtidos na faixa de 200 a 650 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (SHIMADZU, Modelo: UV-1800). Para os GNPs, foi observado um pico de absorção característico em torno de 268 nm, o que pode ser atribuído à transição eletrônica $\pi-\pi^*$ dos domínios aromáticos conjugados C–C presentes na estrutura do grafeno [169].

Nos experimentos que analisaram o tempo de agitação e a ordem de mistura dos componentes da dispersão, também foram realizadas análises por espectroscopia Raman. A espectroscopia Raman das amostras foi realizada utilizando um sistema de espectroscopia Raman Witec com um laser de excitação de 532 nm, uma grade de 600 g/mm, 10 acumulações e um tempo de integração de 10 s; além disso, os espectros foram registrados usando uma lente de aumento de 100 vezes. Para essas análises, cerca de 5 mL das dispersões, logo após a sua dispersão, foram depositados em uma placa de Petri e secos em estufa por 24 horas a 60°C, seguindo a metodologia de Baig et al. [171]. Quatro espectros foram registrados em médias para cada amostra. Após a seleção da

ordem de adição mais eficaz, a dispersibilidade e estabilidade das soluções foram avaliadas com os outros PCEs.

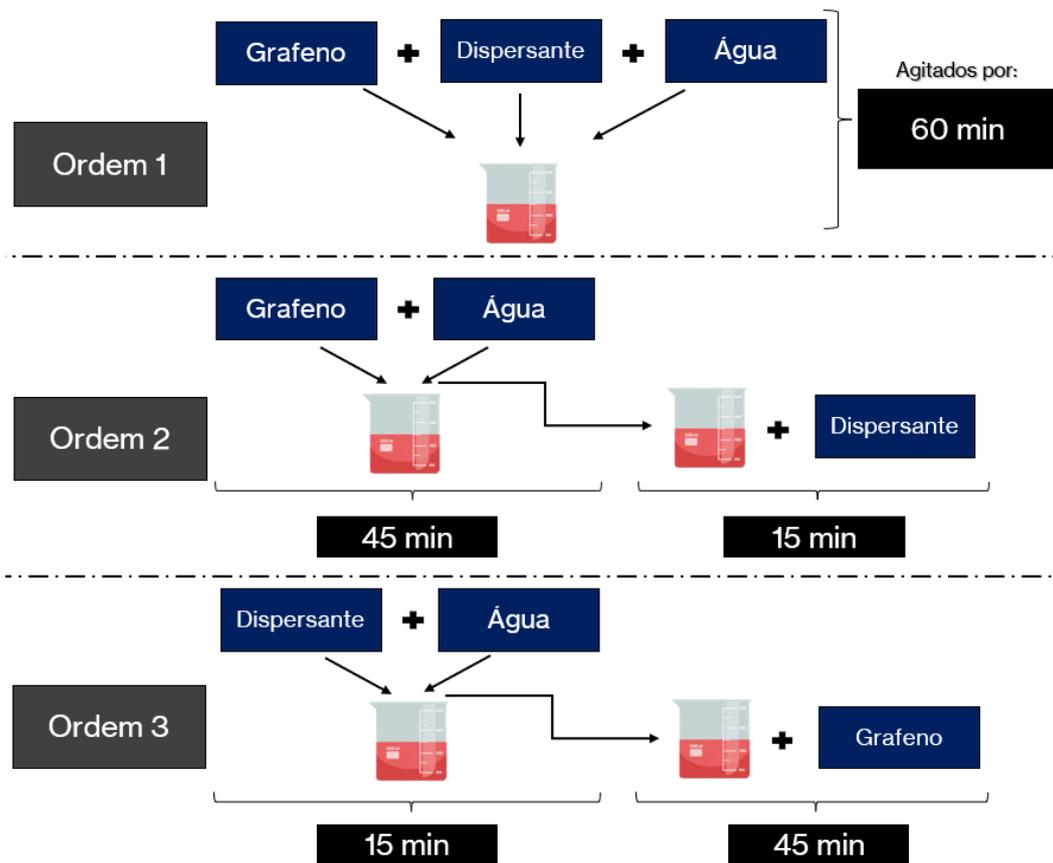


Figura 14. Esquema das diferentes ordens de adição e agitação.

4.4.3. Avaliação da estabilidade das dispersões de grafeno e PCE na presença da solução de poros de cimento (SPC)

Nesta fase, a solução de poros de cimento (SPC) foi introduzida na dispersão de grafeno/PCE e agitada por 5 minutos utilizando equipamento de dispersão ultrassônica. Este procedimento teve como objetivo avaliar a dispersibilidade do grafeno quando exposto à "solução de poros de cimento". A avaliação envolveu a observação visual da dispersão de grafeno quanto a quaisquer sinais de aglomeração. A solução de poros de cimento (SPC) foi preparada usando cimento Portland comum como agente aglutinante. Para esse fim, o cimento foi adicionado a um Becker com 100 mL de água deionizada e agitado por 30 minutos em um agitador magnético, seguindo a metodologia descrita por Jing et al. [172]. Após 30 minutos, a mistura foi centrifugada por 10 minutos a 2500 rpm e filtrada a vácuo (usando papel de filtro de 0,22 μm) para remover qualquer material sólido restante (Figura 15).



Figura 15. Esquema ilustrando a produção da solução de poros de cimento e o experimento para estabilização da dispersão de GNP na presença de SPC.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS DIFERENTES COMPOSIÇÕES

Para a etapa de caracterização, foram preparadas pastas de cimento modificadas com grafeno e PCE. Todas as pastas foram produzidas com uma relação água-cimento de 0,5. As pastas contendo grafeno foram formuladas com adições de GNP variando de 0,03% a 0,3% em peso de cimento. Essas amostras foram preparadas com e sem PCE, sendo adicionado o PCE nas proporções g/d de 1:1 e 1:3. Além disso, foram feitas duas amostras de controle: uma sem grafeno nem PCE (Ref), e outra contendo apenas PCE (Ref+PCE). Com exceção da amostra com 24 horas, após a desmoldagem, as pastas foram curadas em água até o tempo desejado para análise (7 dias, 28 dias e 120 dias).

Nos tempos desejados, as pastas tiveram a reação de hidratação interrompida pela imersão em álcool isopropílico por 90 minutos, seguida de secagem em estufa por 3 horas a 40°C. Após a secagem, as placas foram moídas em almofariz e pistilo de ágata e peneiradas em uma peneira n. 200. Os pós resultantes foram armazenados em eppendorfs e colocados em um dessecador até a data dos ensaios. As análises de DRX foram realizadas para os tempos de 24 horas, 7, 28 e 120 dias, enquanto as demais análises foram realizadas para as amostras curadas nos tempos de 24 horas e 28 dias.

As pastas produzidas foram caracterizadas por difração de raios X utilizando um difratômetro SHIMADZU XRD 6000, à temperatura ambiente, no modo de varredura contínua a 2°/min, usando radiação Cu K α , em um intervalo de 2 θ de 5° a 65. Também foram realizadas análises térmicas com o equipamento NETZSCH STA 449 F1 Jupiter, com aquecimento de 25 a 1000 °C em atmosfera de N₂ e taxa de aquecimento de 10°C/min. As pastas foram ainda caracterizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando um microscópio JEOL, modelo JSM-570. A área superficial e a distribuição de poros foram analisadas com o equipamento Quantachrome NOVA1200, no qual ambas as isotermas de adsorção e dessorção foram medidas.

4.6. ANÁLISE DE RESISTÊNCIA MECÂNICA

Para os testes de compressão, argamassas modificadas com grafeno foram produzidas com uma relação cimento/areia de 1:2 e uma relação água-cimento de 0,5, conforme a Tabela 3. O grafeno foi adicionado em 0,3% e 0,03% do peso do cimento. As amostras foram preparadas com e sem PCE, com adições de PCE nas proporções g/d de 1:1 e 1:3. Além disso, foram preparadas duas amostras de controle: argamassas sem grafeno ou PCE, e argamassas apenas com PCE. Os testes de compressão foram realizados após 28 dias de hidratação, com cura em água usando o equipamento Instron 3385H, aplicando uma força com velocidade de 1 mm/min. Cada composição foi replicada cinco vezes, com amostras medindo 40x40x40 mm. O teste de comparação múltipla de Tukey foi usado para identificar as composições com diferenças significativas.

Tabela 3. Tabela de nomenclatura e composição das argamassas preparadas para o teste de resistência à compressão (g)

	Cimento	Areia	Grafeno	PCE	w/c
Ref	10	20	-	-	0.5
Ref+PCE	10	20	-	0.09	0.5
0.03 (w/PCE)	10	20	0.003	-	0.5
0.03(1:1)	10	20	0.003	0.003	0.5
0.03(1:3)	10	20	0.003	0.009	0.5
0.3 (w/PCE)	10	20	0.03	-	0.5
0.3(1:1)	10	20	0.03	0.03	0.5
0.3(1:3)	10	20	0.03	0.09	0.5

4.7. ANÁLISE DE AUTOLIMPEZA

O crescimento das microalgas nas argamassas foi avaliado a partir de um teste acelerado. Para tanto, foram utilizados dois canais com paredes de vidro contendo suportes, também feitos de vidro, e inclinados a 45°. Esses canais foram preenchidos com 2L de uma solução de meio de cultura (BG11) e alga (*Chlorella vulgaris*), que circularam sobre as amostras através de um sistema de canais de PVC e bomba submersa, funcionando em períodos intermitentes de 15 minutos. A alga *Chlorella vulgaris* foi adquirida da coleção de microrganismos do Laboratório de Tecnologias Ambientais

(Labam) da Universidade Federal de Sergipe e é um microrganismo já estudado na literatura em estudos de materiais autolimpantes [12,173].

Assim, a solução contendo os microrganismos fluíram sobre a superfície das amostras, possibilitando que as microalgas adiram a elas e as colonize. Uma segunda bomba foi colocada no canal, para manter a solução de algas em movimento.

Esse sistema foi equipado com duas lâmpadas UVA (Sylvania blacklight - pico de 365 nm e intensidade de radiação ultravioleta de $0,45 \pm 0,05$ mW/cm²) e duas lâmpadas daylight da Phillips (TL-D de 15 watts). Neste experimento as lâmpadas funcionaram em um período cíclico de 12 horas, para apresentar os períodos de dia e noite que ocorrem na natureza. O período de funcionamento das lâmpadas e da bomba foram controlados por meio de um microcontrolador de hardware de uma placa Arduino. Neste ensaio, que durou 7 semanas, as amostras possuem dimensões de 2,5 cm x 2,5 cm x 1,0 cm e foram fotografadas semanalmente com uma câmera fotográfica Canon Rebel. Nesse ensaio, as duas superfícies da amostra foram analisadas: a superfície superior e a superfície em contato com a forma (Superfície inferior). As fotografias foram tratadas usando o software ImageJ (versão FIJI).

Também foram realizadas análises de espectroscopia Raman na superfície das amostras para avaliar a distribuição dos GNPs nas superfícies. Para isso, foi utilizado um espectrômetro Raman da Witec, equipado com um laser de excitação de 532 nm, uma grade de 600 g/mm e potência do laser de 10 mW. O mapeamento da superfície foi conduzido com uma lente de aumento de 100x, cobriu uma área de 40 x 40 μm², com uma resolução de 40 pontos por linha e 40 linhas por imagem e foi realizada com um tempo de integração de 2 segundos. Os dados obtidos foram processados no software Matlab para a geração das imagens, utilizando a banda G dos GNPs como parâmetro para a construção das imagens.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. ANÁLISE DA DISPERSÃO DOS GNP

5.1.1. Análise do tempo de agitação na estabilização das dispersões

A técnica de espectroscopia UV-Vis é uma metodologia amplamente empregada para avaliar a dispersibilidade de nanomateriais de carbono, com base na relação linear entre a absorvância óptica de uma suspensão e a concentração de partículas em uma solução [39]. Apenas em água, as GNPs apresentam uma tendência a se aglomerar devido à sua alta área específica e à sua natureza hidrofóbica [54,113]. No entanto, um tratamento ultrassônico pode induzir a dispersão, seja pela redução de aglomerados de grafeno para aglomerados menores ou pela quebra das ligações de van der Waals entre as folhas de grafeno [41,174,175]. Apesar da forte tendência do grafeno a permanecer aglomerado na presença de água [54], as curvas experimentais revelaram uma dispersão satisfatória mesmo na ausência de um dispersante (Figura 16), com uma dispersão ótima alcançada aos 45 minutos de tratamento, seguida por um leve declínio com 60 minutos.

De acordo com Liu et al. [176], a absorvância aumenta com o prolongamento do tempo de sonicação, até atingir um valor de saturação correspondente ao máximo de grafeno que pode ser disperso sem o uso de dispersantes. Além disso, ainda de acordo com Liu et al. [176], o tratamento ultrassônico tende a elevar a temperatura da solução, o que pode comprometer sua estabilidade. No presente estudo, não foram implementadas medidas para controle da temperatura durante o processo de sonicação. No entanto, observou-se um aumento gradual da temperatura no banho ultrassônico, diretamente proporcional ao tempo de agitação, conforme ilustrado na Figura S1 do Anexo 1, e que pode ter reduzido a dispersibilidade dos GNPs aos 60 minutos.

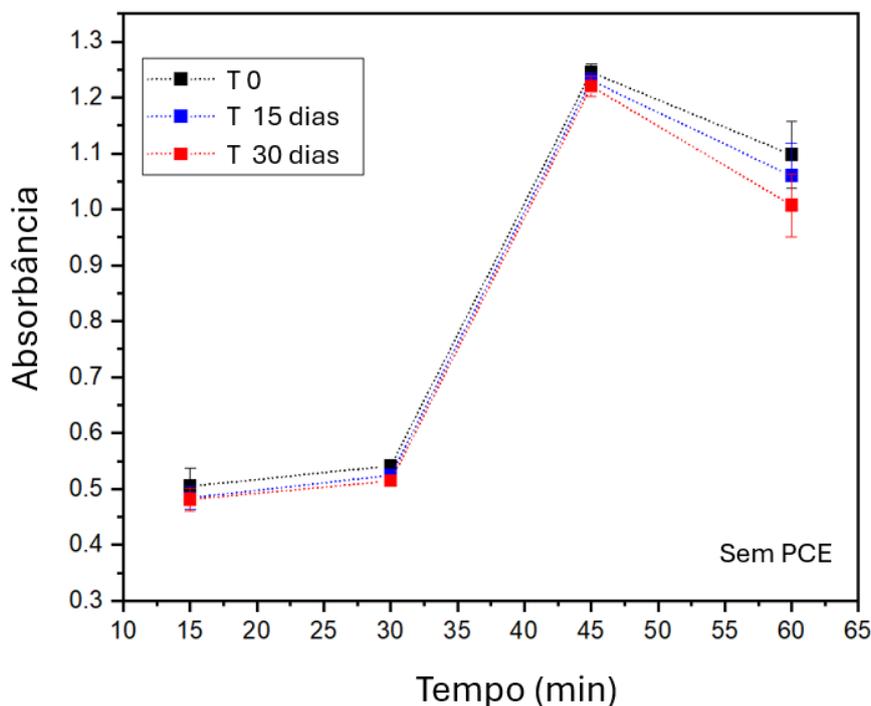


Figura 16. Avaliação da estabilidade da dispersão de GNP por espectroscopia UV-vis em diferentes durações de agitação utilizando um banho ultrassônico para dispersões armazenadas por diferentes tempos (0, 15 e 30 dias).

Por sua vez, a espectroscopia Raman serve como uma ferramenta valiosa para caracterizar as propriedades estruturais das GFMs, permitindo a avaliação de parâmetros-chave como a presença de defeitos e a esfoliação de nanopartículas. A Figura 17 e a Tabela 4 apresentam os dados de Raman das GNPs dispersas apenas em água em diferentes durações de agitação usando um banho ultrassônico. A posição da banda D, indicativa da presença de defeitos, foi consistente em todos os espectros de Raman, incluindo o espectro das GNPs recebidas. A posição da banda G sofreu um deslocamento para maiores números de onda, passando de 1566 cm^{-1} das GNPs recebidas para 1573 cm^{-1} após 15 minutos de agitação, seguido por uma redução gradual para 1568 cm^{-1} após 60 minutos. De acordo com Baig et al. [171], esses deslocamentos para altos números de onda são um sinal de um estado desordenado. Esse aumento inicial na desordem foi atribuído à dificuldade de dispersão das GNP em água sem dispersante, um comportamento que diminuiu com a sonicação prolongada.

Tabela 4. Parâmetros Raman para diferentes durações de agitação das GNPs dispersas apenas em água.

Tempo	Posição D	Posição G	Posição 2D	FWHM (Banda D)	FWHM (BandaG)	FWHM (Banda 2D)	I_D/I_G	$I_D/I_{D'}$	I_{2D}/I_G
0	1331,26	1566,14	2675,73	45,25 ±12,01	28,00 ±1,70	91,64 ±11,04	0,57 ±0,11	1,78 ±0,10	0,41 ±0,007
15	1331,26	1573,45	2679,89	38,75 ±12,64	55,54 ±19,66	70,22 ±17,41	1,15 ±0,08	1,72 ±0,10	0,48 ±0,032
30	1331,26	1571,02	2675,73	53,91 ±14,29	70,88 ±1,72	75,33 ±22,40	1,09 ±0,15	1,41 ±0,04	0,49 ±0,052
45	1331,26	1568,58	2675,73	41,11 ±6,67	65,82 ±1,06	75,27 ±23,62	0,95 ±0,17	1,60 ±0,25	0,59 ±0,033
60	1331,26	1566,14	2677,84	39,32 ±12,01	35,72 ±0,81	86,04 ±6,07	0,42 ±0,11	1,43 ±0,36	0,45 ±0,061

O $I_D/I_{D'}$ define a natureza do defeito, sendo que a banda D' aparece como um ombro dentro da banda G, também indicando o tipo de defeito. Valores de $I_D/I_{D'}$ abaixo de 3,5 sugerem defeitos relacionados a bordas ou limites. Como esses valores permaneceram abaixo de 3,5 para todas as durações de agitação, fica claro que o banho ultrassônico não induziu defeitos de vacância ou defeitos basais induzidos por cisalhamento para nenhum dos tempos de agitação estudados. Apesar disso, a largura à meia altura (FWHM) da banda G sofreu variações consideráveis, sugerindo aglomeração de nanopartículas induzida pela mistura das GNPs em água, resultando em aumento da desordem, o que foi refletido nos resultados Raman. Contudo, com o tempo de agitação de 60 minutos a FWHM retornou a valores mais próximos dos observados nas GNPs sem tratamentos. Além disso, foi observado um aumento na razão I_D/I_G antes desta diminuir novamente para tempos de agitação maiores (Figura 17.c).

Assim, percebe-se que a dispersão das GNPs em apenas água provoca aglomeração das nanopartículas, no entanto, sua redispersão pode ser obtida com um tempo de sonicação mais longo, sem causar novos defeitos. Em contraste, Jiang et al. [62] observaram um aumento na razão I_D/I_G atribuído à fragmentação de nanopartículas. No entanto, nos estudos de Jiang et al. [62], a sonicação com ponteira foi empregada como mecanismo de dispersão, proporcionando maior energia durante a dispersão e, potencialmente induzindo defeitos.

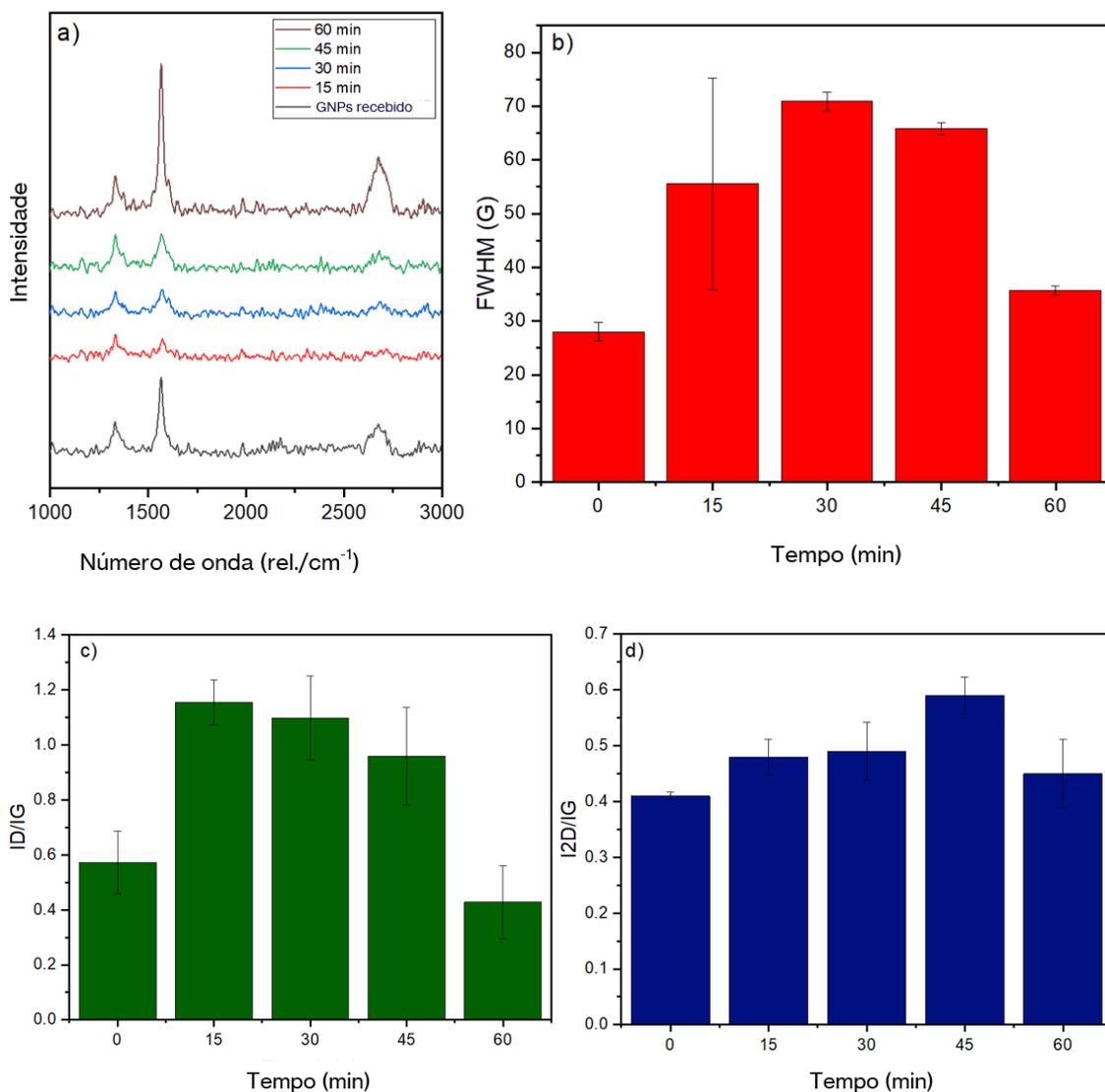


Figura 17. Parâmetros Raman das dispersões de GNP em diferentes tempos de agitação: a) espectros Raman, b) largura à meia altura da banda G, c) razão ID/IG e d) razão I_{2D}/I_G.

O grafeno de camada única usualmente apresenta uma FWHM entre 20-25 cm⁻¹ para a banda 2D e uma razão I_{2D}/I_G próxima a 2 [62]. Portanto, um aumento no número de camadas do grafeno amplia a banda 2D com intensidade menor e reduz a razão I_{2D}/I_G. Neste estudo, o valor médio de FWHM para a banda 2D das GNPs recebidas foi de 91,64 cm⁻¹, o que diminuiu ligeiramente para uma média de 70 a 75 cm⁻¹ após 45 minutos de agitação antes de aumentar novamente para 86 cm⁻¹ em média. A razão I_{2D}/I_G experimentou um leve aumento, de 0,41 para 0,59 após 45 minutos de agitação. Essa redução na FWHM e aumento na I_{2D}/I_G (Figura 17.d) sugerem uma leve esfoliação do GNP, com provável reaglomeração após 45 minutos, como observado nos testes de UV-

Vis. No entanto, como mostrado na Figura 17.a, as dispersões agitadas por 60 minutos exibiram bandas de GNP mais nítidas, semelhantes às do GNP recebido.

5.1.2. Influência do PCE na estabilização das dispersões

A Figura 18 ilustra os resultados do experimento de dispersão de GNP realizado com um tipo de PCE, utilizando durações de sonicação de 15, 30, 45 e 60 minutos, em diferentes razões de grafeno/dispersante (g/d) de 1:1, 1:3 e 1:5. Nesta fase do experimento, apenas o dispersante D4 foi empregado. A avaliação da dispersão de GNP foi realizada exclusivamente utilizando a técnica UV-vis [177]. Consistente com as observações das amostras dispersas apenas com água (Figura 18), aquelas dispersas com PCE em uma razão g/d de 1:1 (Figura 18.a) mostraram uma dispersão ótima aos 45 minutos, seguida de uma leve diminuição após esse tempo. Para uma duração de agitação de 30 minutos, as amostras em uma razão g/d de 1:1 exibiram leve melhoria na dispersão do grafeno em comparação com as amostras sem dispersante, evidenciada pelo aumento da absorvância de 0,53 para 0,63. Esse aprimoramento pode ser atribuído à natureza policarboxilato do dispersante D4, que permite que sua cadeia central envolva a superfície do GNP enquanto suas cadeias laterais dispersam o GNP por repulsão estérica [39,106].

Observou-se uma redução na dispersibilidade do grafeno para uma razão g/d superior a 1:1 (Figura 18-b-c). Em uma duração de agitação de 45 minutos, os valores de absorvância para as razões g/d de 1:3 e 1:5 foram aproximadamente a metade da amostra com razão de 1:1. De acordo com Lu et al. [106], um excesso de PCE na solução, ultrapassando a concentração micelar crítica, leva à formação de micelas e, conseqüentemente, reduz a concentração aparente do dispersante. Contrariando as expectativas, em uma razão g/d de 1:5 e duração de agitação de 60 minutos (Figura 18.c), observou-se um aumento significativo na dispersão do grafeno, com valores de absorvância próximos a 1,0. Esse resultado sugere que concentrações mais altas desse tipo de PCE podem exigir um tempo de sonicação mais longo para uma dispersão ótima.

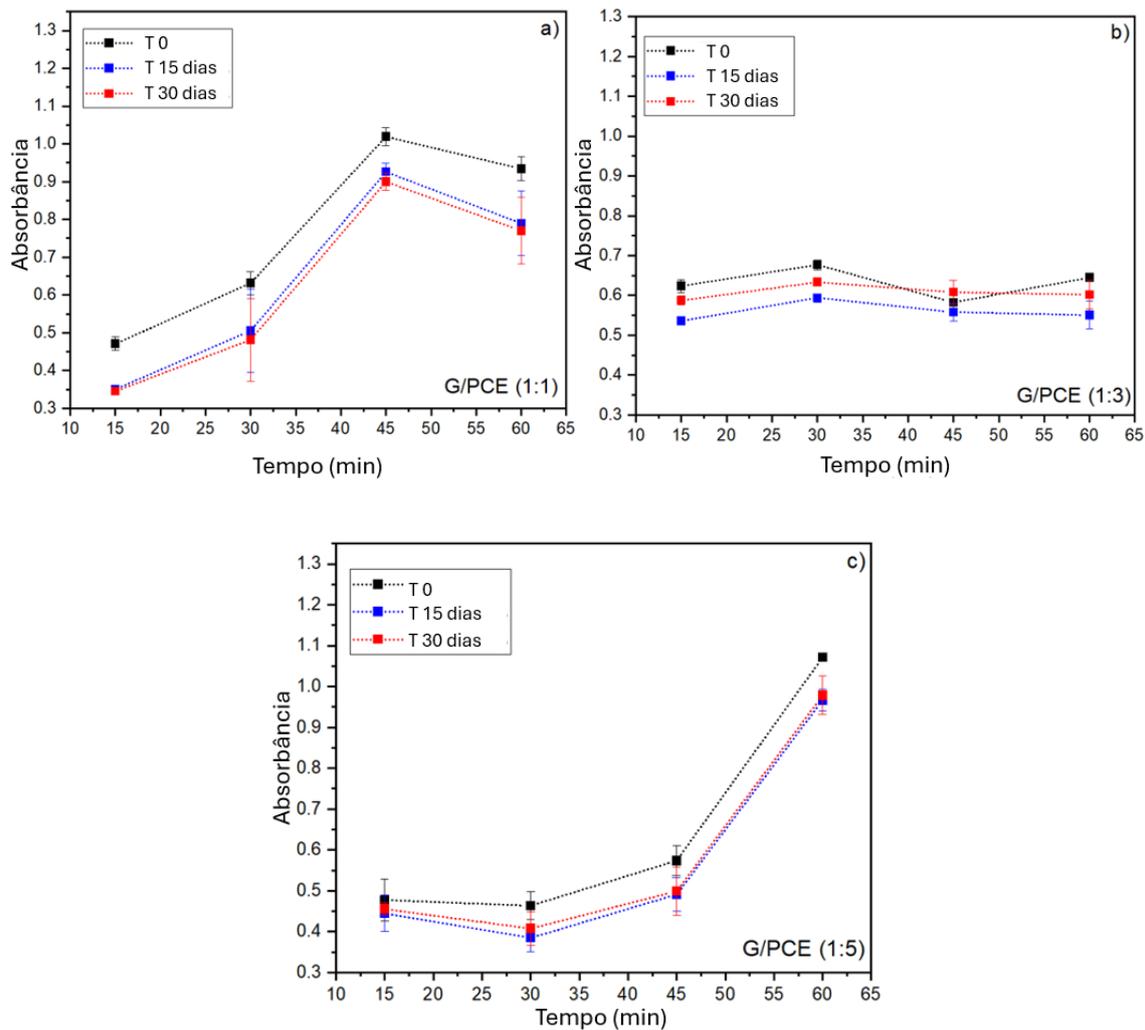


Figura 18. Avaliação da estabilidade da dispersão de GNP utilizando espectroscopia UV-vis sob várias durações de tratamento ultrassônico com o dispersante D4, empregando a) uma razão grafeno/dispersante (g/d) de 1:1, b) uma razão g/d de 1:3, c) uma razão g/d de

As amostras sem dispersante apresentaram variações mínimas durante a avaliação da estabilidade da dispersão por mais de 15 e 30 dias. Por outro lado, as reduções na absorbância foram mais pronunciadas nas amostras tratadas com PCE, com as variações mais significativas ocorrendo em uma razão g/d de 1:1, onde a absorbância caiu de 0,93 para 0,76 ao longo de 30 dias (para dispersões agitadas por 60 minutos) (Figura 18.a). Portanto, a melhor duração de armazenamento para dispersões de grafeno utilizando PCE pode ser inferior a 15 dias.

5.1.3. Influência da ordem de adição na dispersão e estabilização do GNP

Com base nos resultados do ensaio anterior, nesta nova etapa, foi avaliada a influência da ordem de adição dos reagentes na dispersibilidade do grafeno, utilizando

um tempo total de agitação de 60 minutos. Essa influência é ilustrada nos gráficos abaixo (Figura 19). A Ordem 3 (Figura 19.c) demonstrou o pior desempenho para todas as razões testadas, enquanto a Ordem 2 (Figura 19.b) proporcionou a melhor resposta para múltiplas razões g/d, mantendo simultaneamente a estabilidade por um período mais longo. Comparando as Ordens 1 e 2 após um período de 30 dias após a preparação da dispersão, para a razão g/d de 1:1, as amostras preparadas de acordo com a Ordem 1 mostraram uma diminuição de 0,18 unidades de absorvância, enquanto aquelas produzidas de acordo com a Ordem 2 apresentaram uma redução de apenas 0,06 unidades. O desempenho superior da Ordem 2 pode ser atribuído à sonicação inicial do grafeno em água por 45 minutos, alcançando a máxima dispersão do grafeno sob essa condição. Assim, quando o PCE foi adicionado à solução de grafeno, mais superfícies de grafeno estavam disponíveis para interagir com o PCE em comparação com as Ordens 1 e 3, melhorando a dispersão da mistura mesmo com uma quantidade maior de dispersante.

Os resultados de UV-vis são confirmados pelos espectros de Raman realizados para as dispersões com proporção g/d=1:1, conforme mostrado na Figuras 20 e Tabela 5. A Ordem 2 apresentou bandas de GNP mais nítidas e definidas em comparação com as outras ordens, com os valores de FWHM da banda G mais próximos aos do grafeno recebido (Figura 20.a-b). Para o mesmo parâmetro, a Ordem 1 apresentou o maior valor médio de FWHM e o maior desvio padrão para esse resultado, indicando que a metodologia de dispersão da Ordem 1 pode não ser eficiente na produção de uma dispersão homogênea, levando a dispersões com um maior grau de aglomeração em comparação com as outras. A Ordem 1 também mostrou variação na posição da banda G, com um deslocamento para comprimentos de onda mais longos, transitando de 1566 cm^{-1} do GNP recebido para 1573 cm^{-1} (Tabela 5). Assim, também indicando um aumento na desordem em comparação com o grafeno recebido.

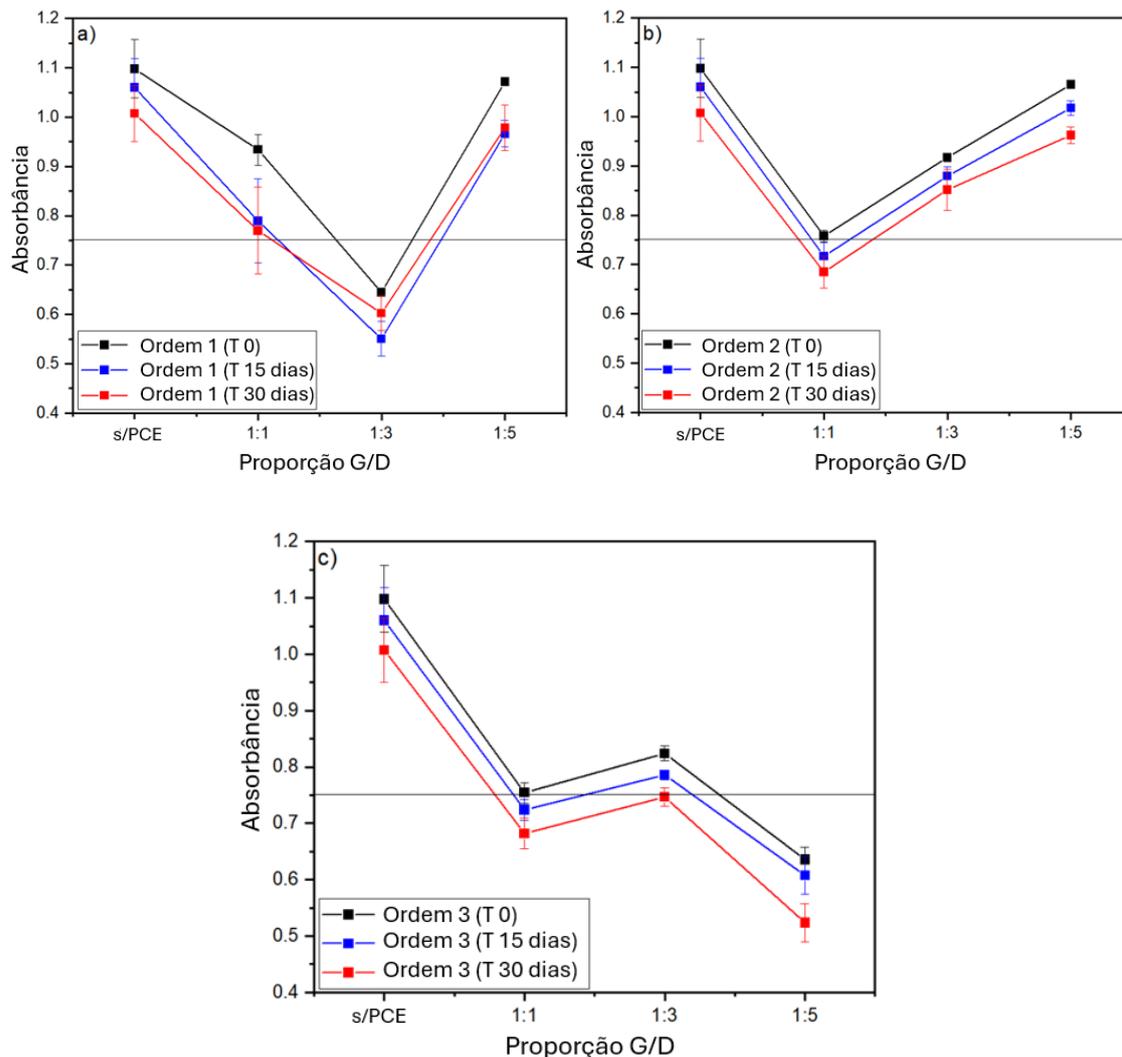


Figura 19. Avaliação da estabilidade da dispersão de GNP usando espectroscopia UV-vis sob diferentes ordens de adição dos reagentes com o auxílio do dispersante D4, empregando a) Ordem 1; b) Ordem 2; c) Ordem 3.

O valor I_D/I_G , um parâmetro indicativo de defeitos, também foi o mais baixo para a Ordem 2, indicando que essa metodologia não induziu novos defeitos (Figura 20.c). Por outro lado, o parâmetro I_{2D}/I_G foi semelhante para todas as ordens de dispersão, com a Ordem 3 apresentando valores médios ligeiramente mais altos. No entanto, este grupo mostrou os maiores desvios padrão, então, considerando esse desvio, os resultados das amostras foram relativamente semelhantes (Figura 20.d). Com base nessas considerações, a Ordem 2 mostrou-se a mais eficiente na dispersão do grafeno.

Tabela 5. Parâmetros Raman para diferentes ordens de adição dos reagentes dispersos com D4.

	Posição D	Posição G	Posição 2D	FWHM (Banda D)	FWHM (Banda G)	FWHM (Banda 2D)	ID/IG	ID/ID'	I2D/IG
Tempo 0	1331.26	1566.14	2675.73	45.25 ±12.01	28.00 ±1.70	91.64 ±11.04	0.57 ±0.11	1.78 ±0.10	0.41 ±0.007
Ordem 1	1331.26	1573.45	2679.89	55.33 ±18.92	50.29 ±14.14	63.39 ±18.75	0.81 ±0.09	1.52 ±0.18	0.41 ±0.079
Ordem 2	1331.26	1568.58	2675.73	33.95 ±10.23	26.86 ±2.50	72.26 ±12.39	0.36 ±0.14	1.37 ±0.21	0.41 ±0.049
Ordem 3	1331.26	1568.58	2679.89	27.25 ±7.24	31.38 ±2.94	67.16 ±19.94	0.56 ±0.05	1.49 ±0.07	0.52 ±0.119

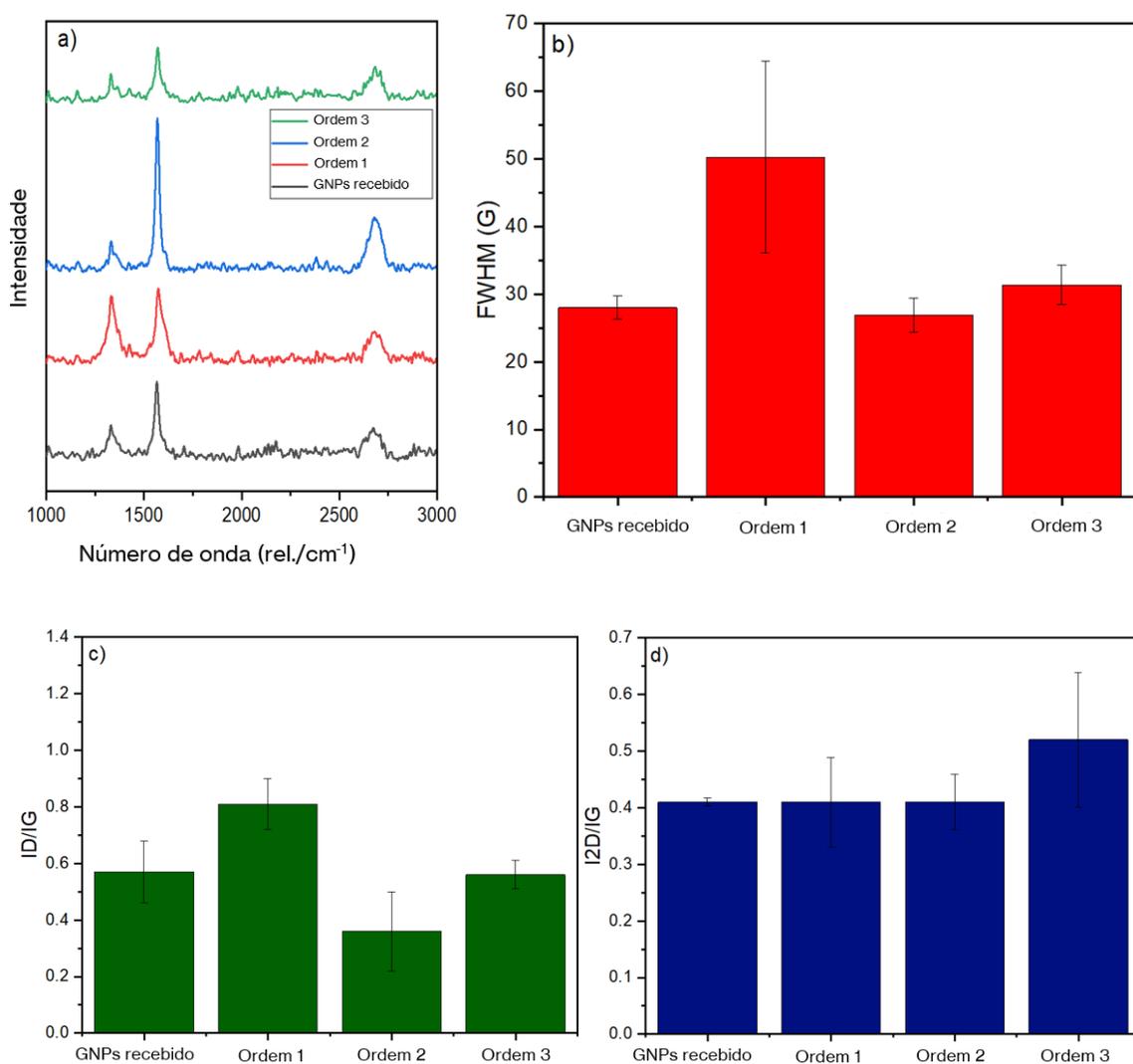
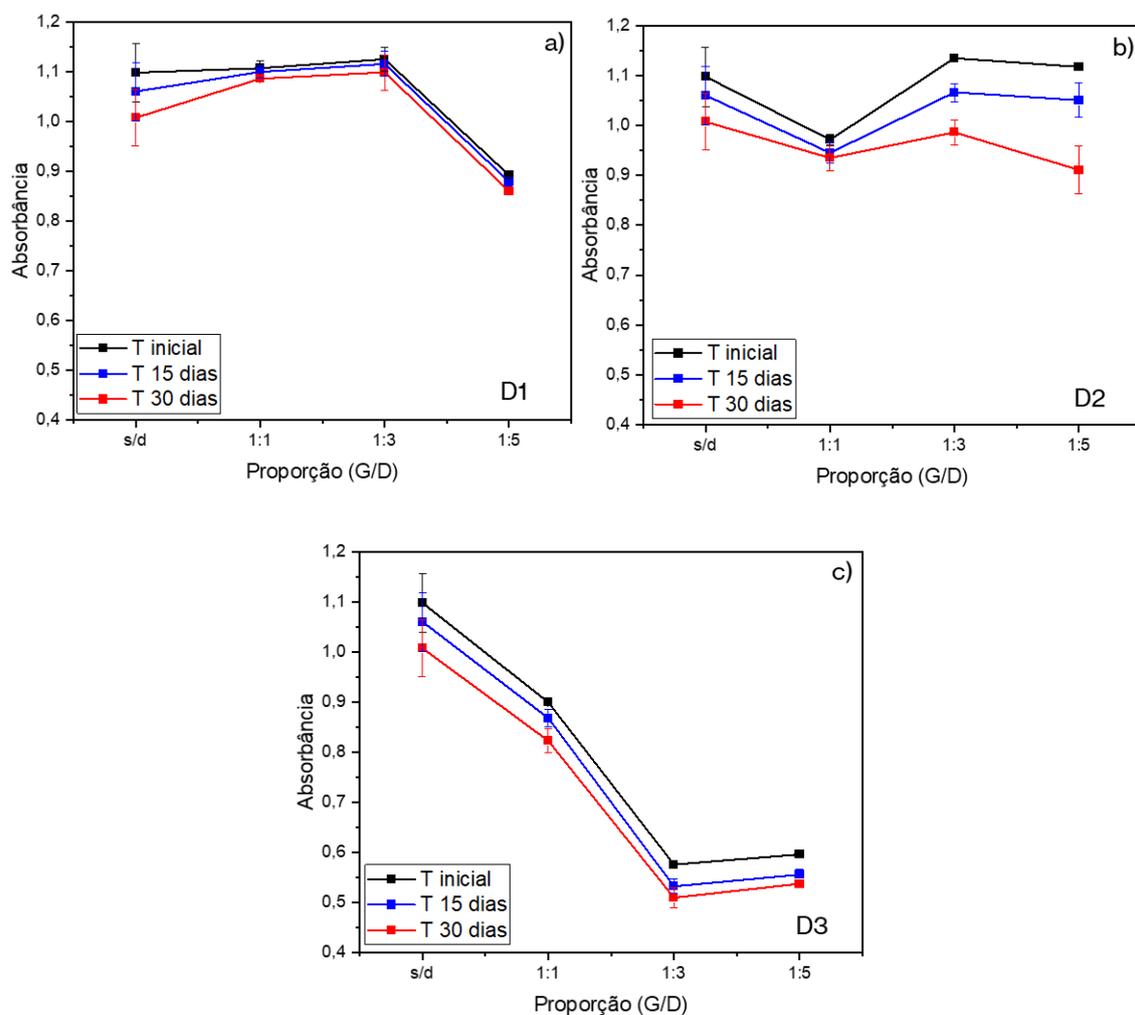


Figura 20. Parâmetros Raman das dispersões de GNP através de diferentes ordens de adição dos reagentes: a) Espectros Raman, b) Largura de Meia Altura (FWHM) da banda G, c) Razão ID/IG, e d) Razão I2D/IG.

5.1.4. Avaliação de diferentes dispersantes na estabilidade das dispersões

Com um tempo de agitação definido em 60 minutos e utilizando a Ordem 2 como metodologia de dispersão, cinco dispersantes adicionais foram testados (Tabela 2). Conforme ilustrado na Figura 21, nenhum dos dispersantes apresentou comportamento consistente em todas as razões g/d. No entanto, os dispersantes D1, D2, D6 e D5 exibiram os maiores valores de absorvância para mais de uma composição. Em termos de estabilidade, os dispersantes apresentaram variações mínimas ao longo dos períodos de 15 e 30 dias, exceto pelo D2, que apresentou uma redução de 0,2 pontos no valor da absorvância para amostras preparadas com uma razão g/d de 1:5 (Figura 21.d).



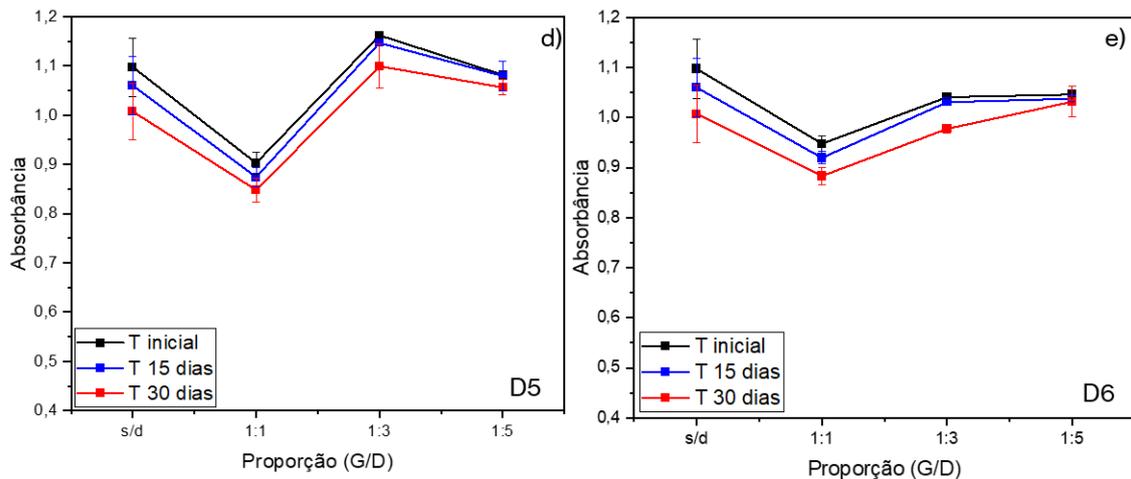


Figura 21. Avaliação da dispersão e estabilidade do GNP utilizando espectroscopia UV-vis com diferentes dispersantes: a) D1, b) D2, c) D3, d) D5, e) D6.

5.1.5. Dispersão do grafeno em solução de poro de cimento

Embora um dispersante específico possa apresentar excelente dispersão do grafeno em água, o mesmo material pode exibir um comportamento completamente oposto quando adicionado a uma matriz cimentícia. Isso ocorre porque os materiais da família do grafeno tendem a aglomerar devido à alta alcalinidade do meio e à alta concentração de cátions presentes em matrizes cimentícias. Diante desse fato, as soluções dispersas foram avaliadas quanto à sua estabilidade pela adição de uma solução de poros de cimento (SPC). Essa avaliação foi realizada visualmente; à medida que o grafeno se deposita devido à presença de SPC, a solução perde sua cor preta inicial.

Como mostrado na Figura 22, o pior desempenho foi observado para o dispersante D5. O comportamento desse dispersante foi semelhante ao da amostra contendo apenas água, com quase sedimentação completa do grafeno nas primeiras 3 horas do experimento. Esse teste corrobora com os estudos apresentados na literatura, pois nem todos os dispersantes que mostraram excelente e estável dispersão do grafeno em água mantiveram seu desempenho na presença da solução de poros de cimento. Após 24 horas, os PCEs D3, D4 e D6 (Figura S.2 – Anexo 1) ainda mostravam grafeno disperso com sedimentação no fundo do recipiente, embora essa dispersão tenha se mostrado instável ao longo do tempo, levando a uma quase sedimentação completa das GNPs após 168 horas.

O melhor resultado foi exibido pelos dispersantes D1 e D2, especialmente o D2. Esse tipo de PCE conseguiu manter o grafeno disperso com pouca mudança na coloração

nas primeiras 24 horas (Figura S1.d do Anexo 1). Embora a sedimentação do grafeno tenha ocorrido ao longo do tempo, o D2 foi o material que melhor manteve a dispersão das GNPs em todas as razões grafeno/dispersante e em todos os momentos. De acordo com Lu et al. [106], a dispersão prévia do grafeno em PCE causa estabilização estérica entre eles, dificultando a interação entre o grafeno e o cimento. Além disso, o PCE reduz a disponibilidade de cálcio na solução de poro de cimento, impedindo a aglomeração do grafeno [49]. No entanto, a ação do PCE pode variar de acordo com as características do dispersante. Segundo Wang et al. [39], enquanto os PCEs com alta densidade de carga e cadeias laterais curtas são mais eficientes na dispersão do grafeno em soluções aquosas, em soluções de poro de cimento, a melhor dispersão é alcançada com PCEs com baixa densidade de carga.

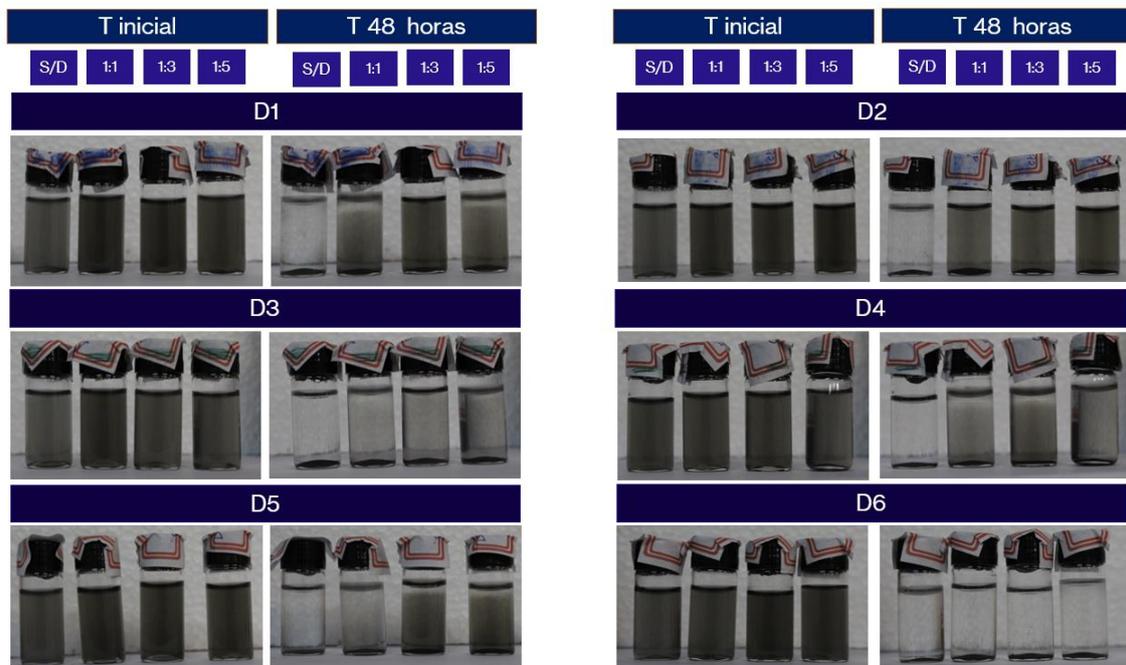


Figura 22. Avaliação da dispersão de grafeno em SPC com diferentes dispersantes no tempo 0 e com 48 horas.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES

5.2.1. Caracterização das amostras com 24 horas

Antes de iniciar a análise, é importante destacar que as amostras de 24 horas não foram curadas em água. Isso significa que a reação de hidratação foi interrompida imediatamente após a desmoldagem, realizada 24 horas após a confecção das amostras. Portanto, essas amostras serão comparadas apenas entre si.

A Figura 23 apresenta a variação na intensidade dos picos de DRX correspondentes às fases de C_3S , C_2S e portlandita (CH) nas pastas analisadas após 24 horas de cura. O gráfico foi construído com base nos picos de difração C_3S em $2\theta = 32,28^\circ$, C_2S em $2\theta = 32,56^\circ$ e portlandita em $2\theta = 18,06^\circ$. Nas Figuras S.3 e S.4. do Anexo 1, encontram-se os difratogramas das amostras usadas para confecção da Figura 23. Na Figura 23 fica evidente que a adição de PCE nas pastas resulta em uma redução no consumo de C_3S e C_2S , além de uma menor formação de CH, indicando o efeito retardador do PCE na hidratação do cimento nas primeiras idades. Em matrizes cimentícias, os PCEs são utilizados como redutores de água e como dispersantes para as partículas de cimento, adsorvendo-se nas superfícies das partículas e separando-as por impedimento estérico [178].

Segundo Puertas et al. [179], nas primeiras idades, superplastificantes como PCE e naftalenos sulfonados adsorvem-se preferencialmente ao C_3A em vez dos silicatos de cálcio, afetando a difusão, nucleação e crescimento das fases hidratadas, resultando no retardo da reação de hidratação. Além disso, os grupos carboxilatos ($-\text{COO}^-$) ao longo da cadeia molecular do PCE formam quelato com os íons metálicos presentes na matriz, deixando a molécula estável, diminuindo a concentração desses íons (como o Ca^{2+}) e retardando a hidratação [179]. Esta redução na quantidade de CH formada também é evidenciada na Figura 24 que mostra uma redução de 61% na quantidade de CH formada.

A hidratação também parece ter sido retardada nas primeiras 24 horas nas amostras que receberam apenas GNPs, sem a adição de PCE. Comparações com a porcentagem de CH formada na amostra controle (Ref.), a partir da Figura 24, indicam que as amostras com adições de 0,03%, 0,12%, 0,21% e 0,30% de GNP apresentaram reduções de 28,98%, 28,98%, 54,90% e 51,12%, respectivamente, nas quantidades de CH presentes. Esse possível retardo na hidratação contraria a maior parte da literatura, que aponta para um efeito acelerador da hidratação dos GFMs nas primeiras idades [112,129].

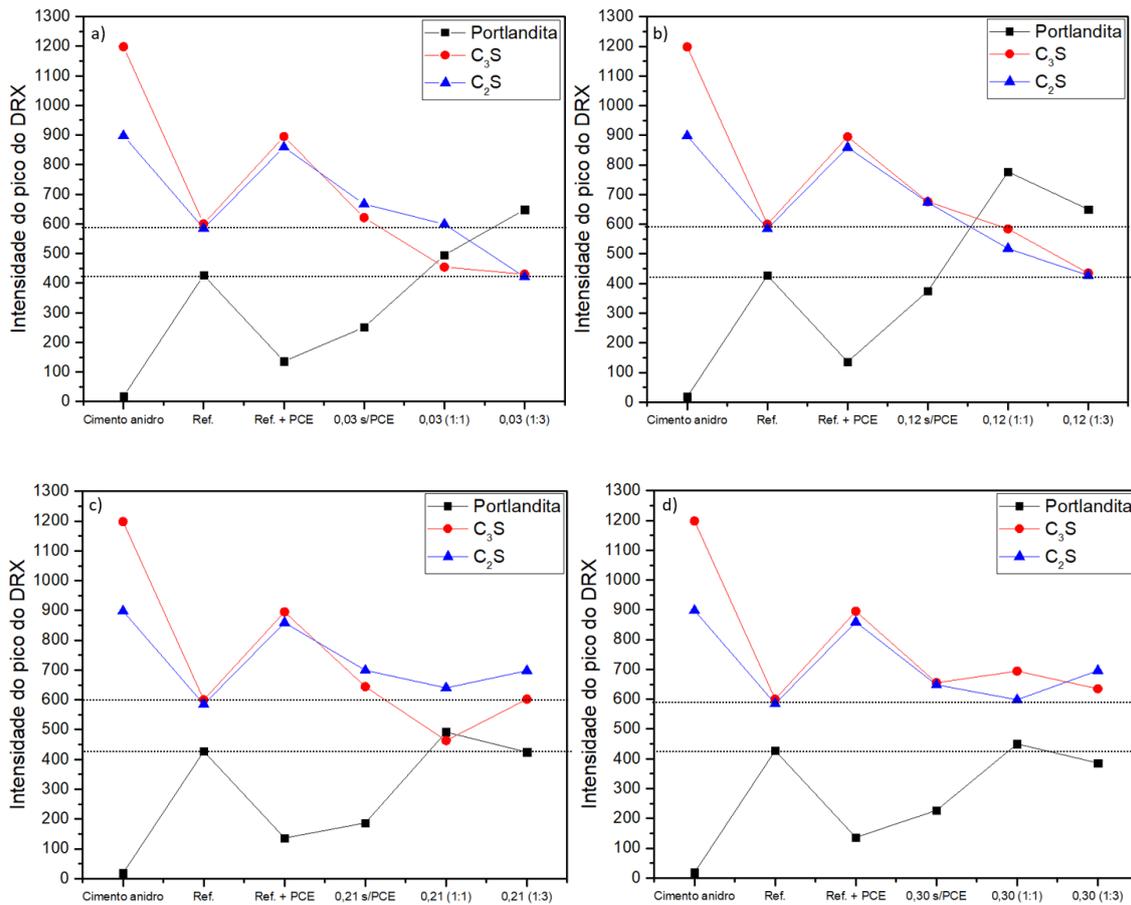


Figura 23. Gráfico da intensidade dos picos de C₃S, C₂S e Portlandita, referente a 2θ igual a 18°, 32,24° e 32,56°, respectivamente, para amostras com 24 horas. a) pastas com adição de 0,03% de GNPs, b) 0,12% de GNPs, c) 0,21% de GNPs, d) 0,30% de GNPs.

Essa controvérsia pode estar associada à falta de clareza na maioria dos trabalhos, que, apesar de utilizarem algum tipo de dispersante durante a preparação de suas amostras, não o consideram durante a etapa de análise, atribuindo puramente aos GFMs o efeito acelerador da reação de hidratação. Ainda assim, alguns trabalhos reportaram esse efeito retardatório, especialmente quando a matriz cimentícia foi modificada com GNPs, rGO ou GO pouco funcionalizados [64,124]. Nesses casos, a desaceleração da reação de hidratação pode ser atribuída à aglomeração dos GNPs na matriz cimentícia ou à adsorção de água pelas nanopartículas, reduzindo o processo de hidratação do cimento [105,180].

Este retardo pode ser confirmado pela intensidade dos picos de C₃S e C₂S remanescentes nas pastas com GNP e sem PCE, que são levemente superiores à amostra controle (Ref.) (Figura 23). Outra possibilidade é a carbonatação de CH, que levaria à redução na quantidade de CH presente nessas amostras. Conforme observado na Figura 24, concomitantemente com a redução de CH, há um leve aumento na quantidade de

carbonato de cálcio. Tanto a redução na quantidade de CH quanto o aumento na quantidade de carbonato de cálcio são semelhantes até a adição de 0,12% de GNP, sofrendo mudanças mais significativas a partir dessa quantidade.

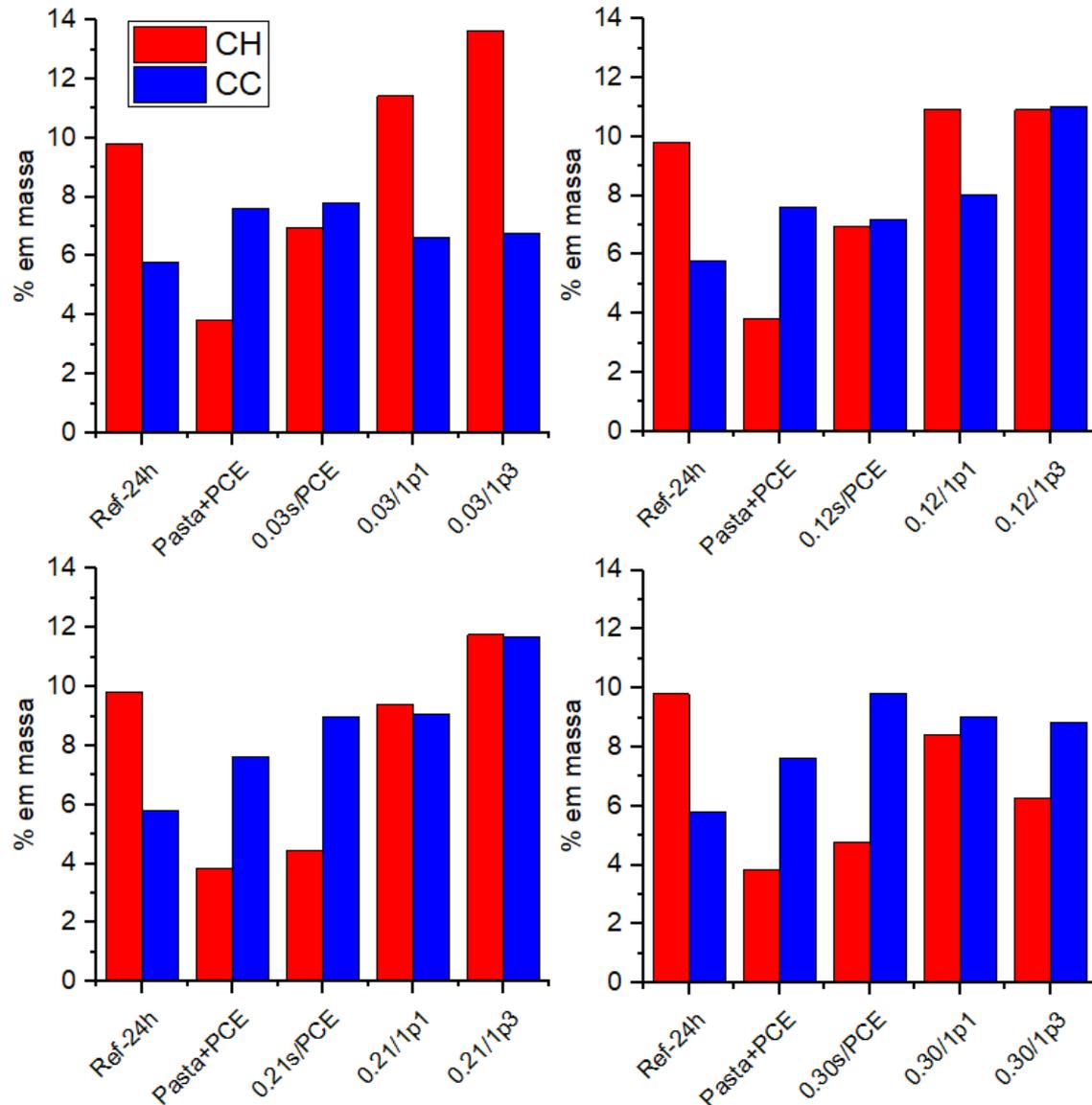


Figura 24. Porcentagens de portlandita e carbonato de cálcio para as pastas com 24 horas, calculadas a partir do TG/DTA.

Contudo, a prévia dispersão dos GNPs com PCE parece favorecer a hidratação dependendo da quantidade de GNP adicionada. Para as amostras com menor teor de GNP, o aumento da quantidade de CH e a redução nas intensidades de C_3S e C_2S remanescentes foram proporcionais ao aumento da proporção g/d. Outro indício da aceleração é a presença de fases de AFm nessas amostras (Figura 25). Segundo Baomin et al., em idades

iniciais, o consumo mais rápido do gesso leva a uma reação precoce entre a etringita (AFt) e o C_4AH_{13} , produzindo AFm e indicando a aceleração da reação.

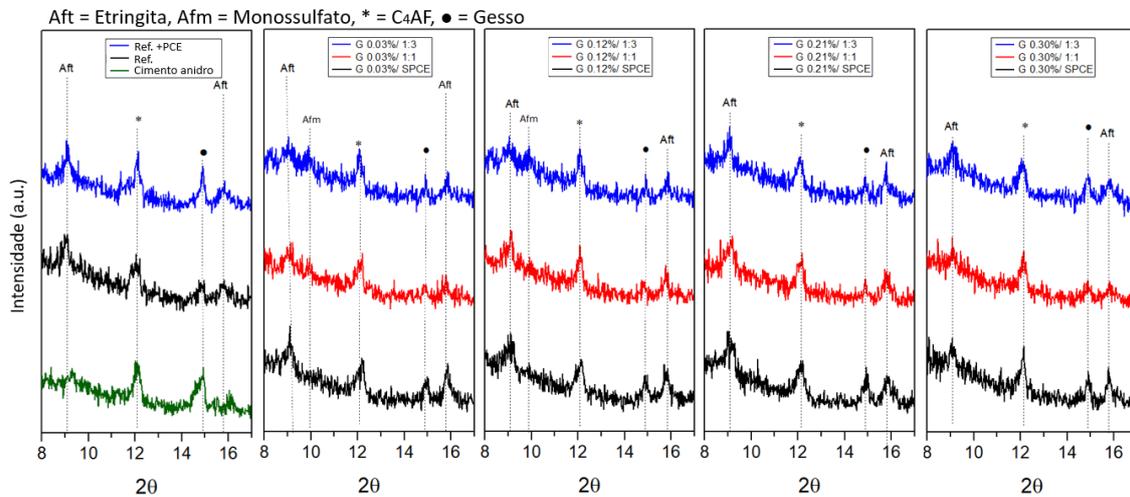


Figura 25. DRX de pastas de cimento modificadas com GNP e PCE na região de 2θ entre 8 e 17°, para as pastas com 24 horas.

Esse fato pode ser confirmado pelas micrografias das pastas com 24 horas, apresentadas na Figura 26. As micrografias foram obtidas a partir da fratura das amostras, especificamente na região onde se encontram as macrobolhas formadas pelo aprisionamento de ar durante a moldagem. A Figura 26.a-b, referente à pasta Ref., mostra um macroporo com a presença de filamentos, possivelmente atribuídos à etringita devido à sua morfologia e à presença de enxofre em proporções compatíveis com essa fase, conforme identificado no EDS. Já as Figuras 26.c-e correspondem à pasta Ref+PCE, na qual não se observou um macroporo bem definido e houve a presença de poucos produtos hidratados. Por exemplo, a Figura 26.d apresenta uma região predominantemente composta de C_3S e C_2S , enquanto a Figura 26.e revela a presença de uma fase em forma de hastes, indicativa de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Esses achados reforçam o efeito retardador do PCE, quanto à hidratação das pastas cimentícias

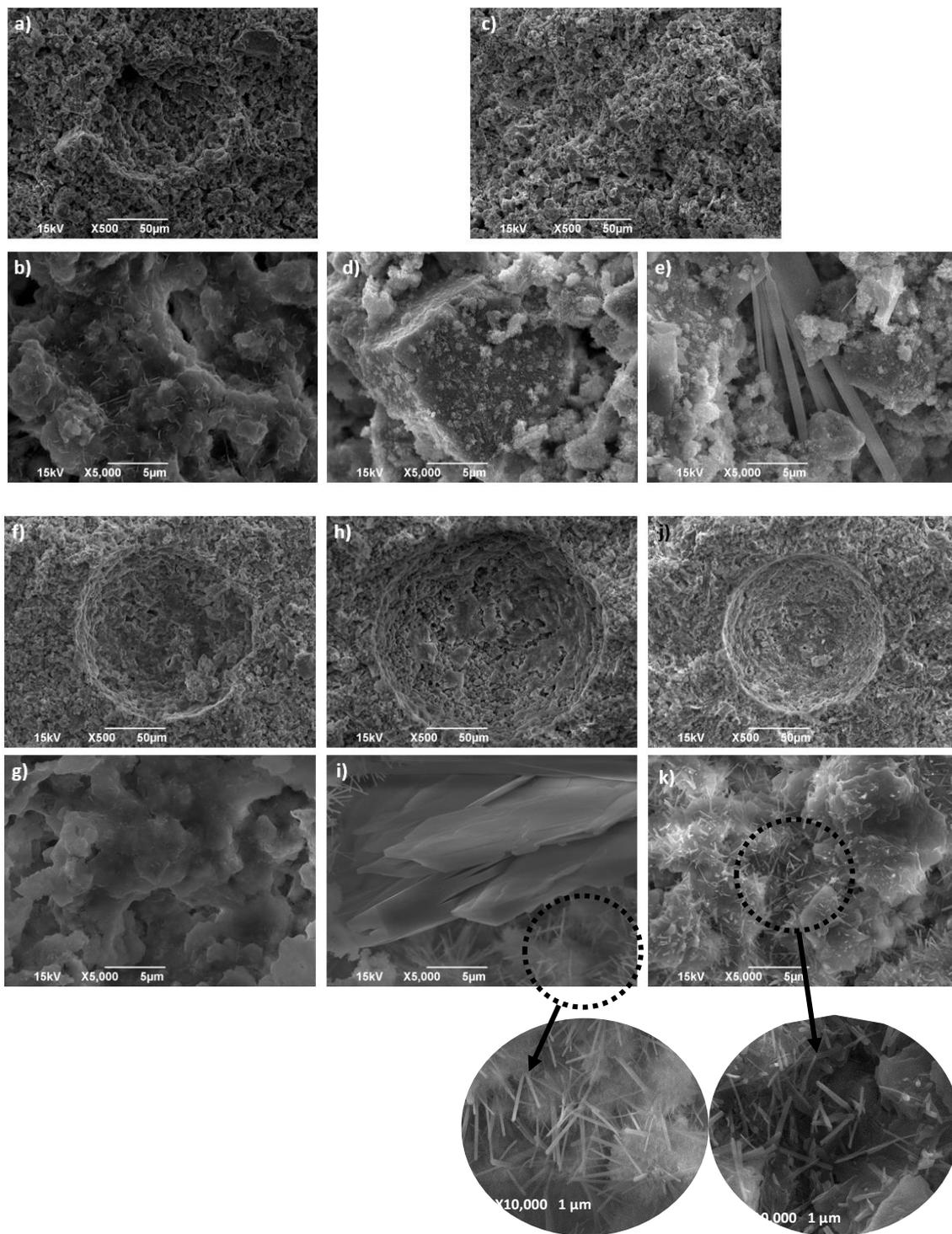


Figura 26. MEV da região de fratura das pastas com 24 horas: a-b) Ref., c-e) Ref.+PCE, f-g) 0,12 s/PCE, h-i) 0,12 (1:1), j-k) 0,12 (1:3).

Nas pastas com 0,12% de GNPs, porém sem PCE, o macroporo é liso e não apresenta produtos hidratados (Figura 26.f-g), o que concorda com os resultados de DRX e TG/DTG que indicam uma hidratação mais lenta em comparação com a Ref. Quando a proporção g/d é alterada para 1:1, é possível observar a presença de agulhas típicas de etringita e placas alongadas de atribuídas à portlandita (Figura 26.h-i). O mesmo ocorre quando a proporção g/d aumenta para 1:3 (Figura 26.f-g). Esses resultados corroboram a hipótese de que as GNPs aceleram preferencialmente a formação das fases de aluminato apenas quando bem dispersas, tendo sua eficácia particularmente aumentada na presença de PCE.

Para adições de 0,21% de GNP, a quantidade de CH formada é semelhante à amostra Ref. quando a proporção g/d é igual a 1:1, contudo, com um maior consumo de C_3S (Figuras 23 e 24). Nessas amostras, o aumento considerável da quantidade de $CaCO_3$ presente pode ser um indicativo de carbonatação da fase de CH. Quando a proporção g/d aumenta para 1:3, observa-se um aumento na quantidade de portlandita formada, de cerca de 19,90% em relação à Ref. Aliado a esse aumento, também é percebido um aumento na quantidade de $CaCO_3$, um aumento de 101,72% quando comparado à referência, indicando uma tendência à carbonatação das fases hidratadas pela adição concomitante de GNPs e PCE.

Contudo, essa tendência cai quando a quantidade de GNP aumenta, independentemente da proporção g/d usada, apresentando quantidades de portlandita inferiores às demais composições, bem como menor quantidade de $CaCO_3$, quando comparado às composições 0,21 (1:1), 0,21 (1:3) e 0,12 (1:3). Esse efeito pode ser atribuído a três possíveis razões: 1) Para as quantidades utilizadas, a proporção de PCE não é ideal, causando aglomeração; 2) As quantidades de PCE adicionadas foram superiores à quantidade de GNPs, formando quelatos com íons dispersos na matriz, reduzindo a quantidade de Ca^{2+} disponíveis para a reação de hidratação e assim retardando essa reação; 3) Para essa quantidade de GNPs, a quantidade de PCE adicionada foi alta o suficiente para causar exsudação, levando parte do cimento, dos GNPs e do PCE para a superfície da amostra.

Para a amostra 0,30 (1:3), a terceira hipótese é mais aceita, já que foi visível a formação de um filme escuro na superfície dessas amostras, como será mostrado na seção 5.3.2, resultante da subida do grafeno e constituintes finos da pasta. Já para as amostras

0,30 (1:1), não foi observada a formação de um filme, e a hipótese de aglomeração dos GNPs também parece improvável, já que essas amostras apresentaram bom comportamento mecânico, incompatível com uma amostra com aglomerações, como será mostrado na seção 5.3.1. Assim, a hipótese mais provável é que a quantidade de PCE usada nessa composição consiga dispersar os GNPs, mas ainda seja maior que o necessário, fazendo com que o excesso de PCE atrase a reação de hidratação sem causar exsudação.

Além disso, a Figura 27 revelou uma variação na região de CaCO_3 para as amostras contendo GNPs. Nessas amostras, observou-se duas bandas de DTG divididas em duas regiões: uma com pico em torno de $670\text{ }^\circ\text{C}$ e outra em torno de $700\text{ }^\circ\text{C}$, indicando a formação de dois tipos de CaCO_3 (Figura 27). A decomposição em temperaturas mais baixas sugere fases menos estáveis de CaCO_3 , [181]. No estudo de Borges et al.[181], que investigou a carbonatação de C-S-H e CH, essa banda em temperaturas mais baixas foi atribuída à aragonita, formada a partir da carbonatação do CH. Neste trabalho, apenas o DRX e o TG/DTA não são suficientes para identificar com precisão os tipos de CaCO_3 presentes nas amostras. Contudo é possível perceber que a tendência para formação desse tipo de CaCO_3 aumenta até a quantidade de 0,12% de GNP e depois volta a decrescer. Para uma mesma quantidade de GNPs, essa tendência aumenta com o aumento da proporção g/d.

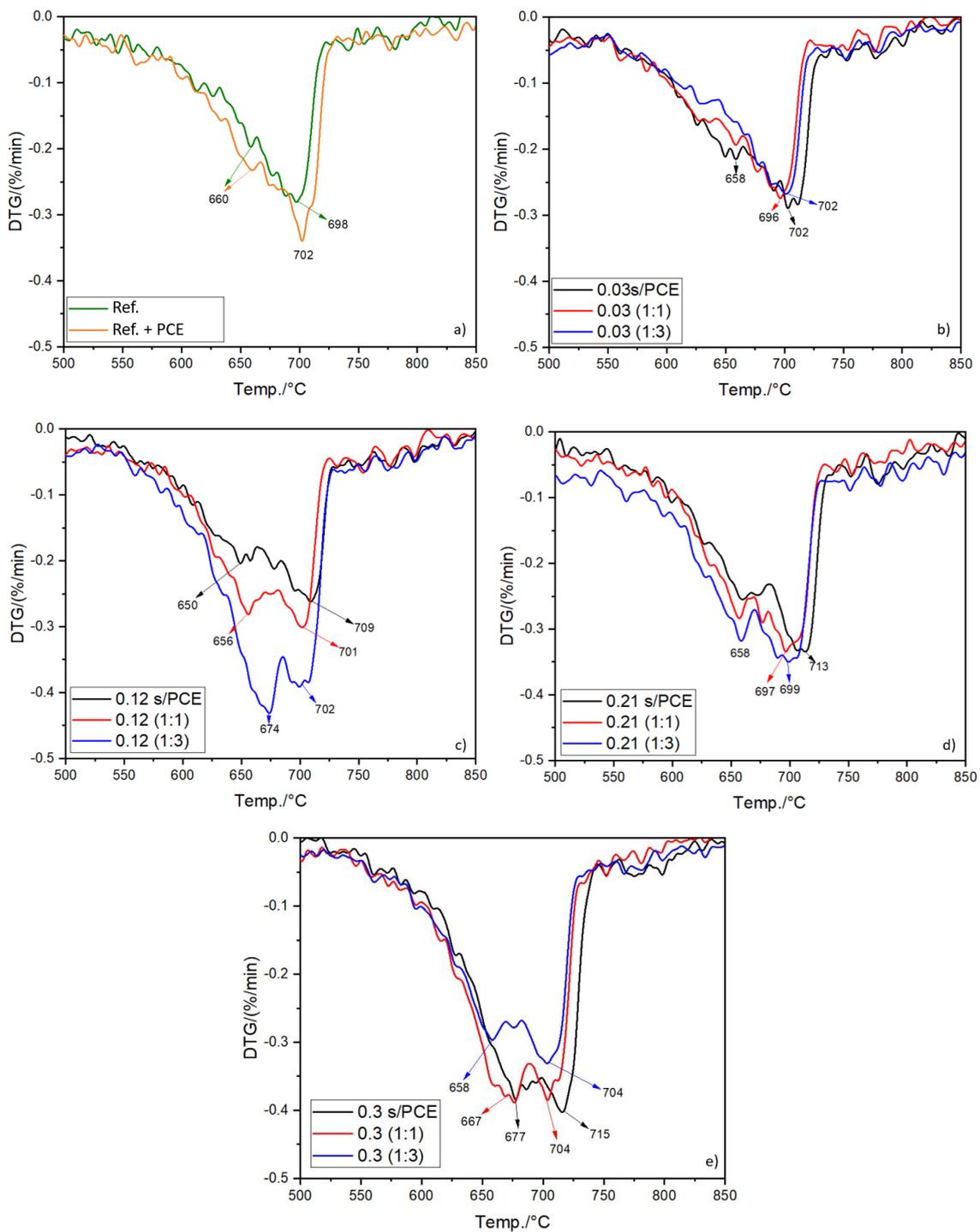


Figura 27. Gráfico de DTG das pastas de cimento com 24 horas na região de 500-850°C.

Por sua vez, a análise por MEV das amostras demonstra claramente a influência dos GNPs e da proporção g/d na morfologia dos carbonatos de cálcio formados. A Figura 28 mostra micrografias das superfícies das amostras. Na Figura 28.a-b, a amostra de referência (Ref.) exibe uma superfície irregular com a presença de CaCO_3 com morfologia próxima à da calcita. Na amostra Ref+PCE, observa-se CaCO_3 com duas

morfologias: uma em forma de feixes, semelhante à aragonita (Figura 28.e), e outra como aglomerados de calcita em formato de flor (Figura 28.d). Esta morfologia em formato de flor já havia sido reportada por Kong et al. [115] em argamassas modificadas com grafeno.

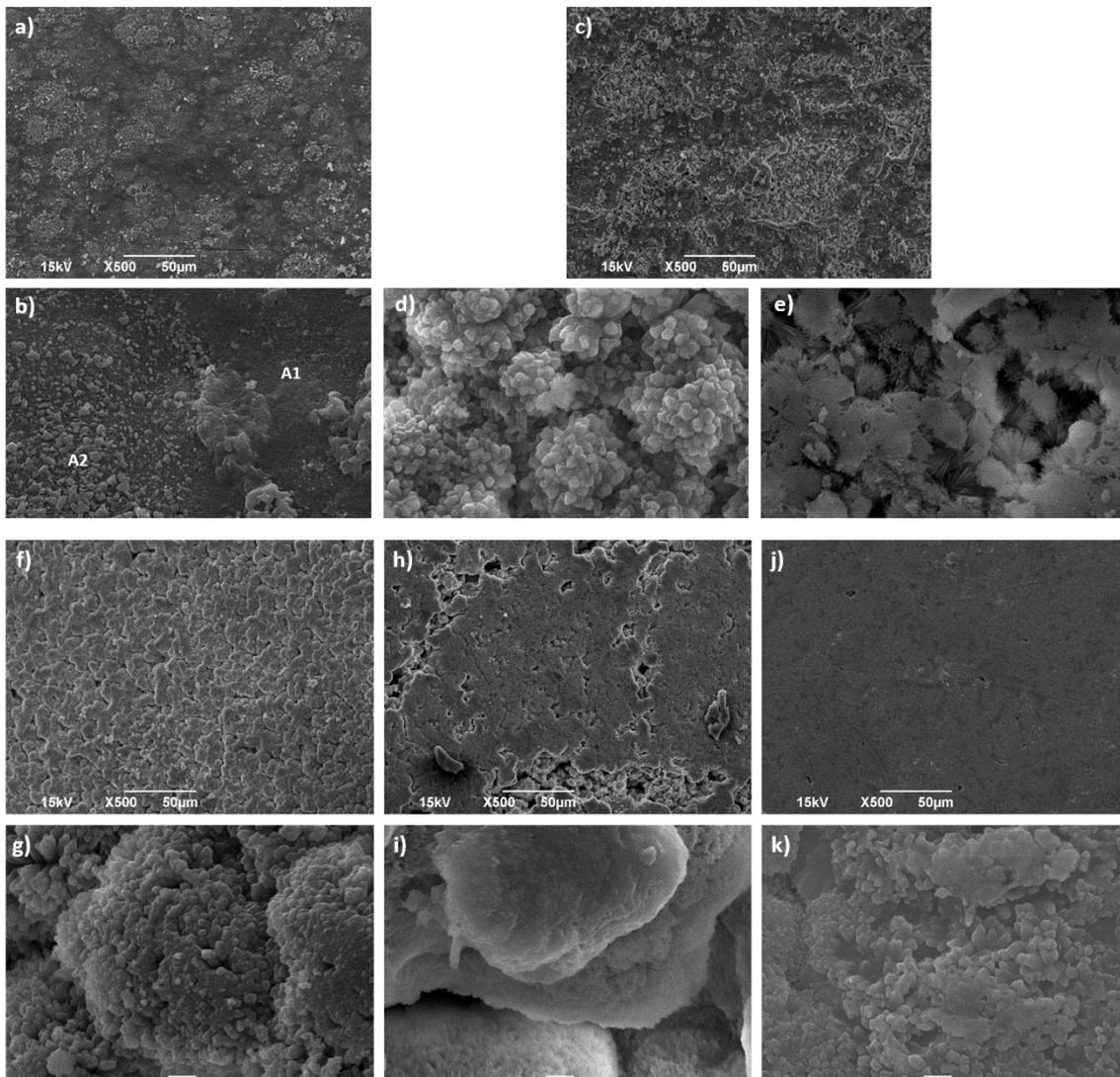


Figura 28. MEV da superfície das pastas com 24 horas: a-b) Ref., c-e) Ref.+PCE, f-g) 0,12 s/PCE, h-i) 0,12 (1:1), j-k) 0,12 (1:3).

Quando os GNPs são adicionados sem PCE, a morfologia em formato de flor reaparece, mas os aglomerados são constituídos por estruturas mais próximas a bastões e não possuem uma aparência tão definida quanto na pasta Ref.+PCE (Figura 28.f). Com a adição de PCE na proporção g/d igual a 1:1, a morfologia muda drasticamente, formando aglomerados pouco definidos (Figura 28.i). Quando a proporção g/d é alterada para 1:3, os aglomerados em forma de flor pouco definidos reaparecem (Figura 28.k). Outro ponto importante é a compactação da superfície das amostras com GNPs e PCE, cuja

densificação se torna mais evidente com o aumento da proporção g/d, o que pode ser benéfico para a criação de superfícies autolimpantes (Figuras 28.f, 28.h e 28.j).

5.2.2. Caracterização das amostras nas demais idades

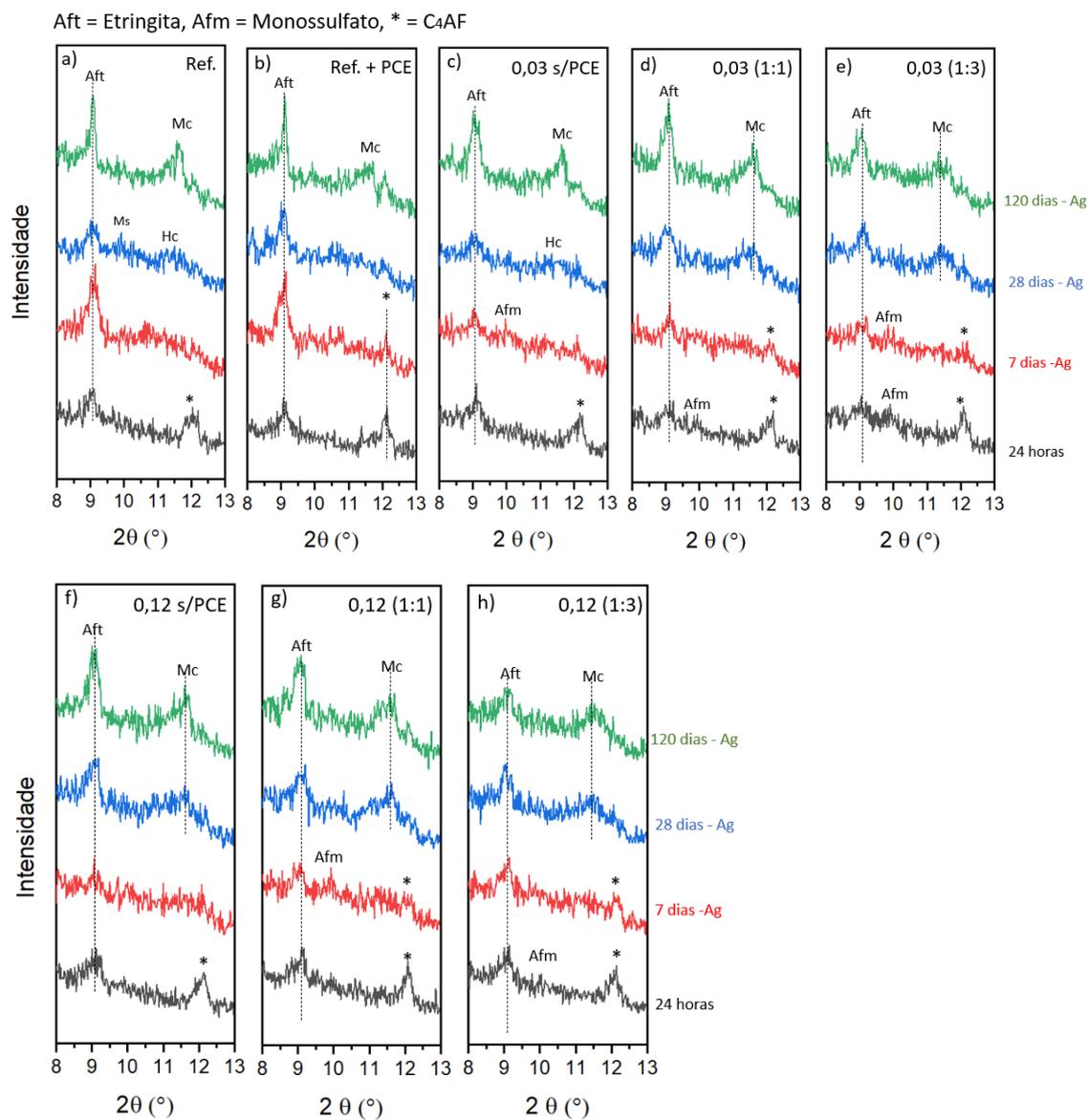
Com 7 dias de cura, a adição de GNPs demonstra causar o retardo do consumo de C₄AF, uma vez que ainda é possível a visualização do seu pico em aproximadamente 2θ igual 12,12° (Figura 29). Esse pico é ainda mais evidente nas amostras com proporção g/d igual a 1:3, possivelmente por um efeito sinérgico entre GNPs e PCE, já que na pasta Ref.+PCE, o pico de C₄AF também é visível com 7 dias.

Para esse tempo, o pico de etringita para as amostras com 0,03, 0,12% e 0,21% de GNPs são muito menos intensos quando comparados com as amostras de referência, e ainda existe a presença de uma banda larga na região de 2θ igual 10°, que pode ser referente à presença de monossulfato (Afm). Assim, a menor intensidade dos picos de etringita (Aft) pode estar relacionado a dois motivos: 1) uma conversão mais lenta de Afm em Aft, 2) o menor consumo de C₄AF e conseqüente menor formação de Aft. Ainda que o C₃A seja mais reativo e seja o primeiro a reagir com o gesso para formar etringita, o C₄AF também reage com o sulfato de cálcio na presença de água, formando etringita a partir da reação abaixo [182,183].



Com 28 dias, percebe-se que comparado com as amostras de referência, a intensidade da banda atribuída ao monocarboaluminato de cálcio é bem mais intensa, especialmente para as amostras com 0,03 e 0,12% de GNPs (Figura 29). Essa quantidade superior também é visível nas amostras de TG/TDG, onde as amostras com 0,03 e 0,12% de GNPs apresentam bandas bem definidas em aproximadamente 156° C (Figura 31). De acordo com Santos [184], essa banda é atribuída à formação de hemicarboaluminato e monocarboaluminato. Essa quantidade mais intensa pode ter sido favorecida pela presença de CaCO₃, que para as idades anteriores apresentavam-se em maior quantidade quando comparado à Ref. Assim, parte desse CaCO₃ teria se transformado em carboaluminatos. Segundo Tambaro Junior et al. [185], a presença de maior quantidade de calcita durante a hidratação favorece a formação de hemicarboaluminato e

monocarboaluminato ao longo do tempo. Esse entendimento é favorecido pela menor quantidades de CaCO_3 nas amostras com 0,03 e 0,12% de GNPs, aos 28 dias.



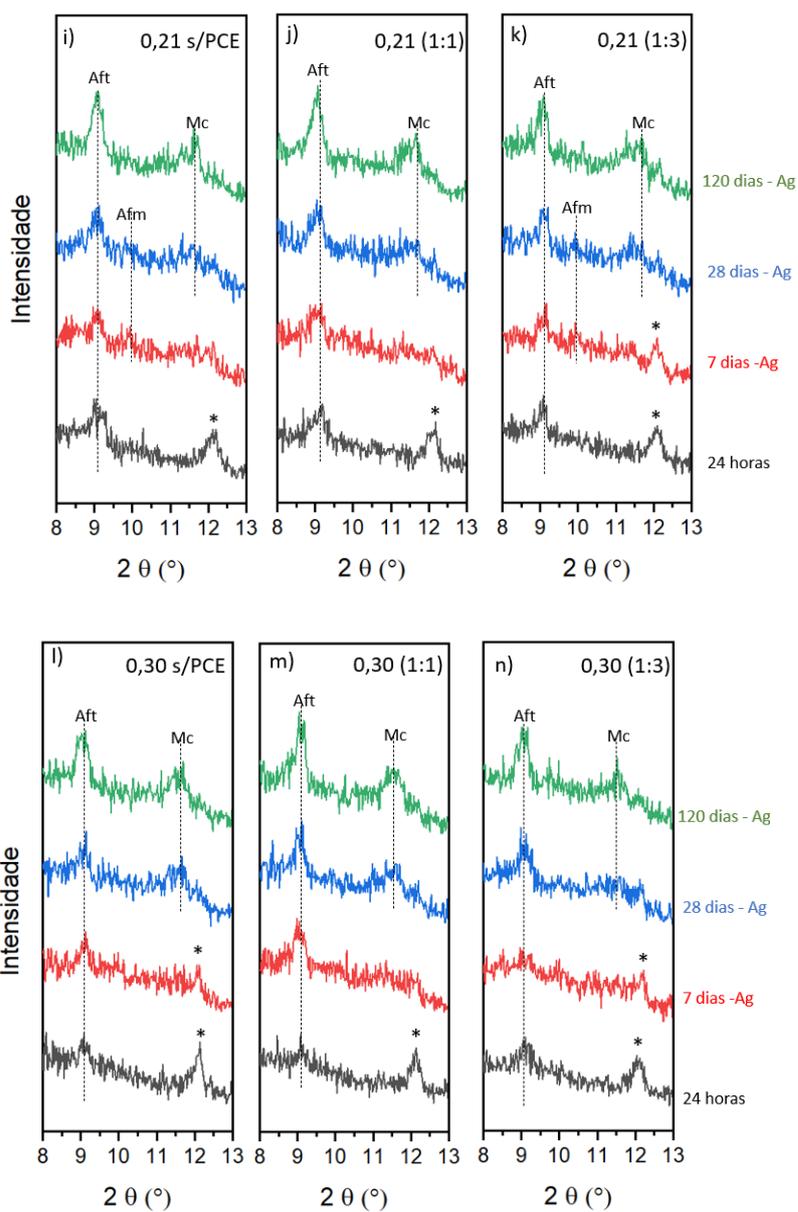
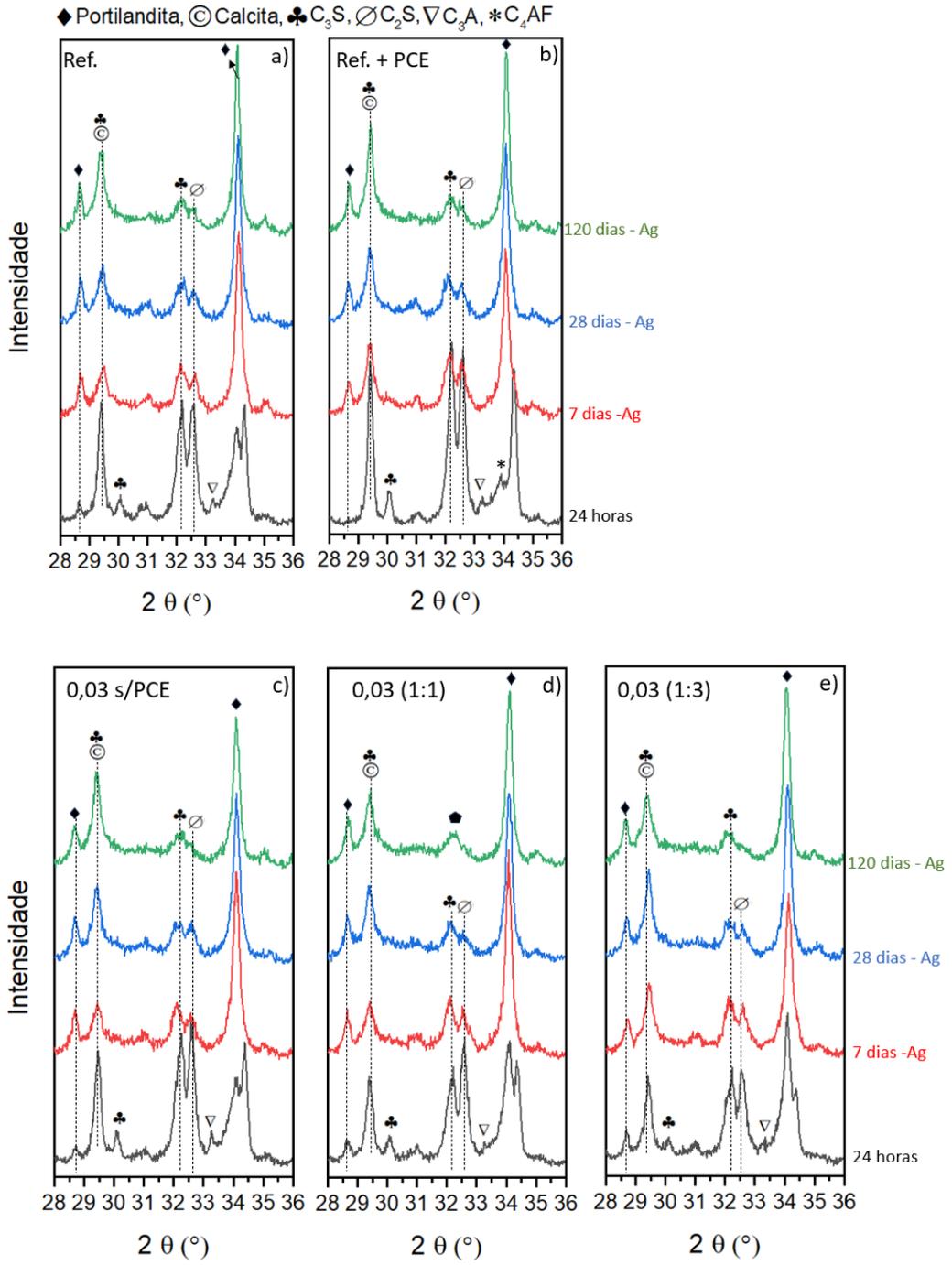
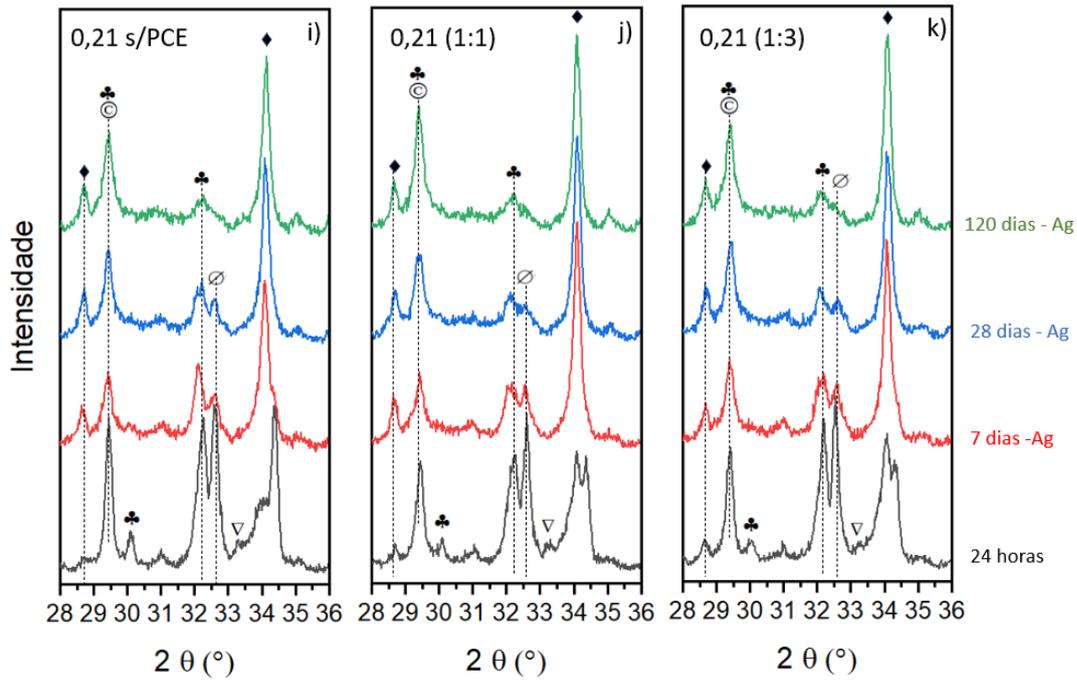
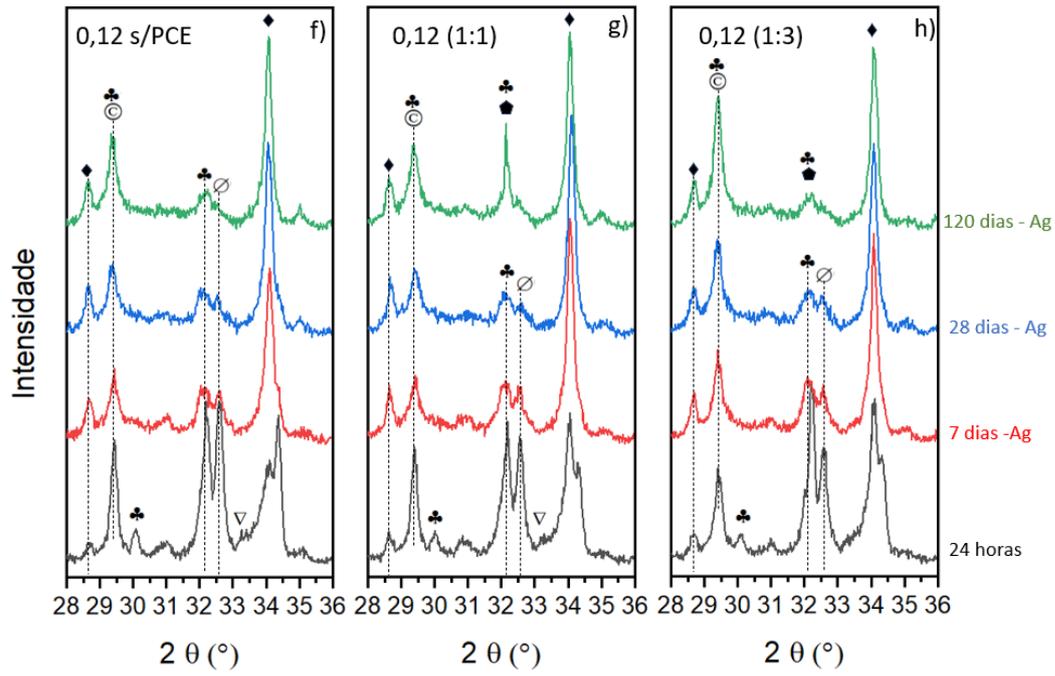


Figura 29. DRX de pastas de cimento modificadas com GNP e PCE na região de 2θ entre 8 e 13° . a-b) Amostras de referência, c-e) amostras com adição de 0,03% de GNPs, f-h) adição de 0,12% de GNPs, i-k) adição de 0,21% de GNPs, l-n) adição de 0,30% de GNPs





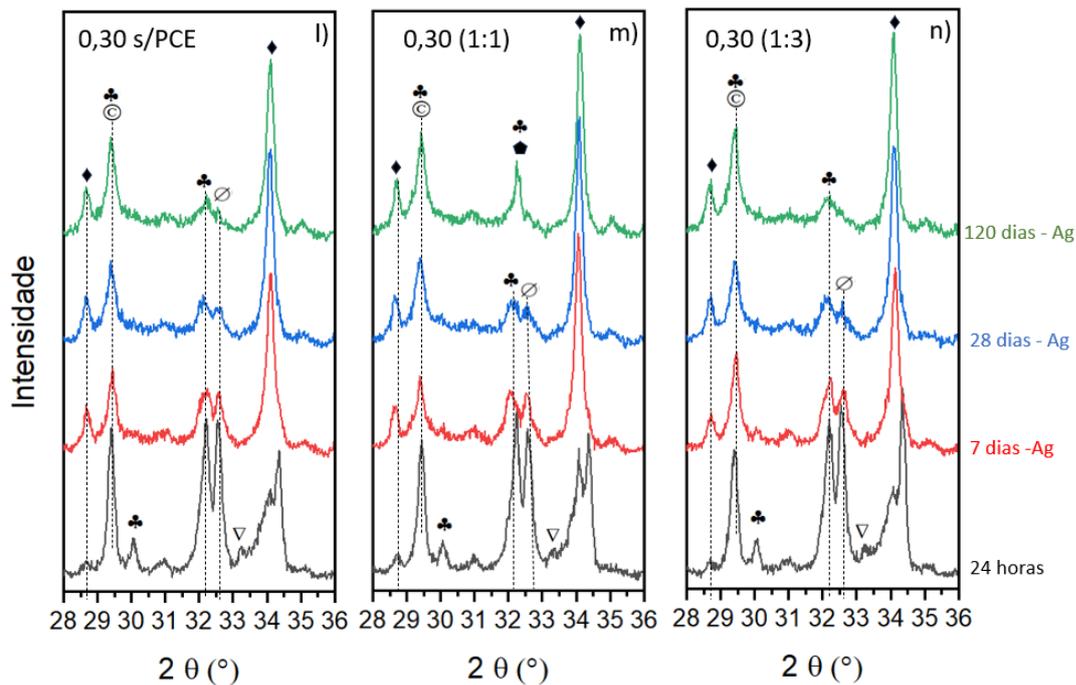


Figura 30. DRX de pastas de cimento modificadas com GNP e PCE na região de 2θ entre 28 e 36° . a-b) Amostras de referência, c-e) amostras com adição de 0,03% de GNPs, f-h) adição de 0,12% de GNPs, i-k) adição de 0,21% de GNPs, l-n) adição de 0,30% de GNPs.

A figura 32 também apontam que a quantidade de portlandita formada nas amostras modificadas com 0,03 e 0,12% de GNPs foi semelhante àquelas da amostra Ref. Para maiores quantidades de GNPs, foi observada uma leve queda nas quantidades de portlandita formada. A exceção foi a amostras 0,2 (1:1), cujo melhor desempenho pode estar associado a uma melhor dispersão dos GNPs para essa proporção g/d.

Tanto a análise térmica quanto o DRX apontam para uma maior presença de etringita para as amostras com adição de GNP, com maiores intensidades para as amostras com proporção g/d de 1:1 (Figuras 29 e 31). As micrografias das pastas com 28 dias apresentam os macroporos das amostras contendo GNPs mais bem preenchidos quando comparados com a referência, a predominância de morfologias atribuídas à portlandita e etringita (Figura 33).

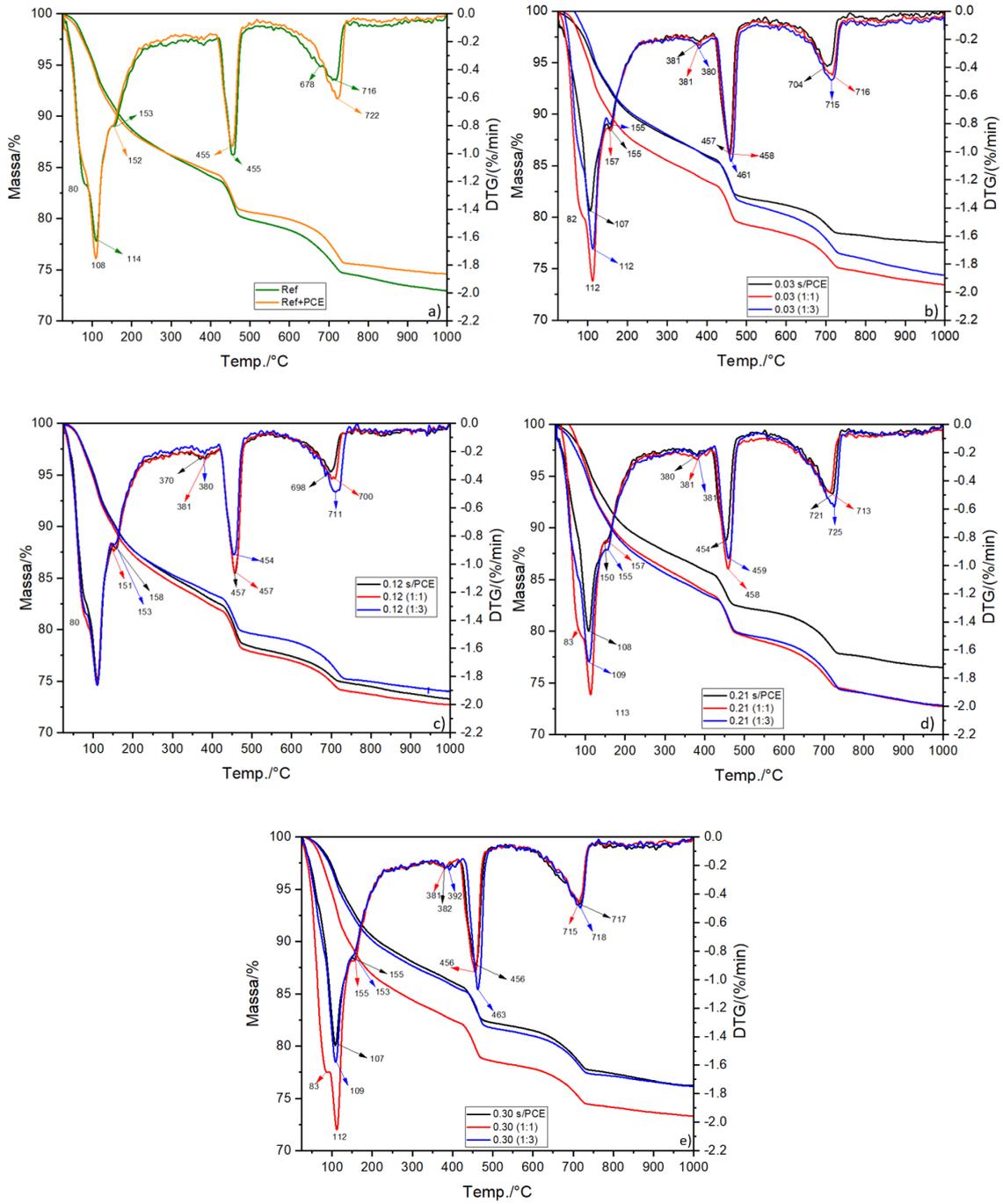


Figura 31. Gráfico de DTG das pastas de cimento com 28 dias.

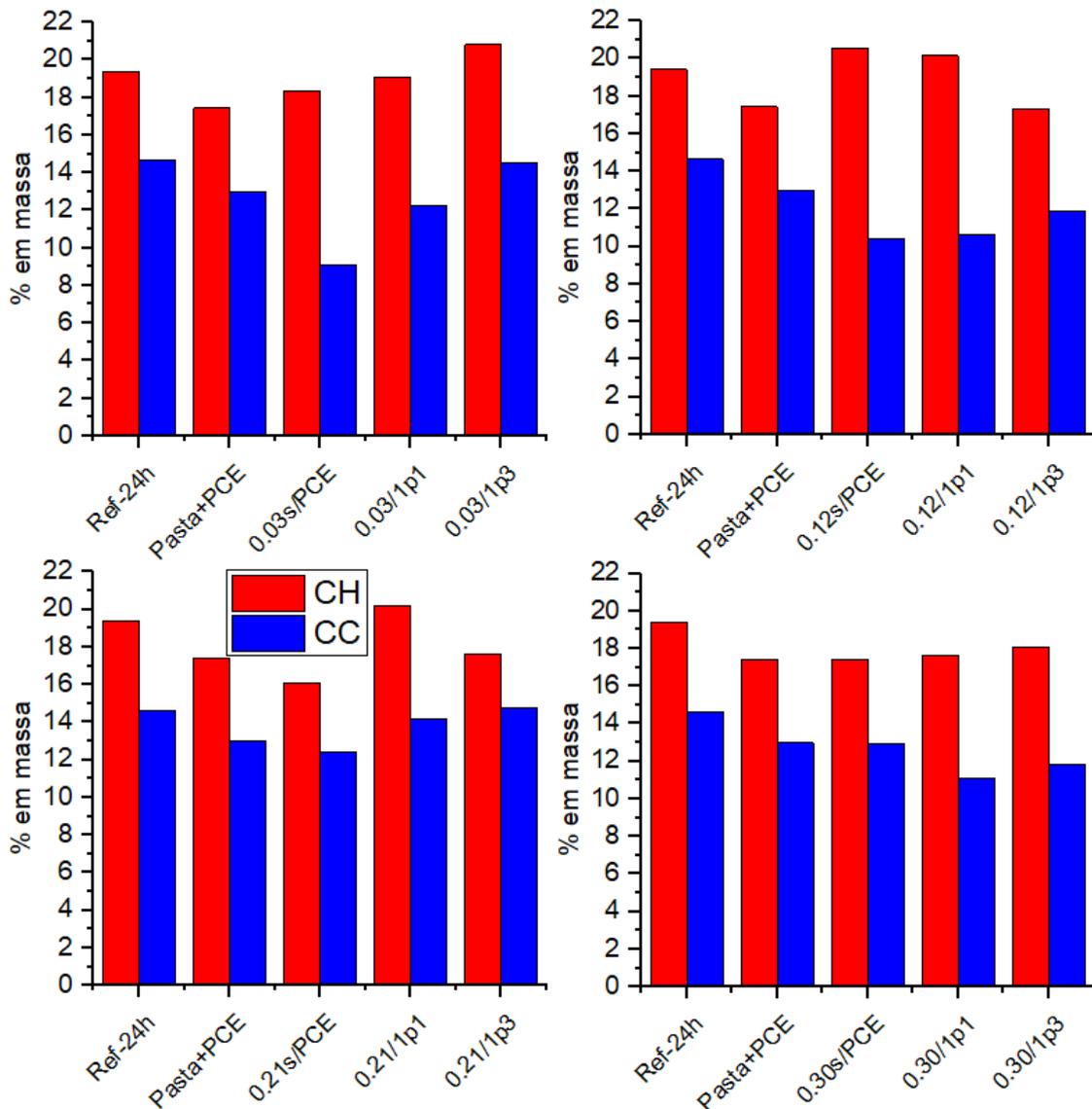


Figura 32. Porcentagens de portlandita e carbonato de cálcio para as pastas com 28 dias, calculadas a partir do TG/DTA.

Por sua vez, as micrografias das superfícies das amostras bem como o DTG na região de CaCO_3 , demonstram que ocorreu a transformação das fases de carbonato de cálcio para fases mais cristalinas e estáveis (Figuras 31 e 34). Enquanto na Ref. observa-se a formação de uma morfologia próxima à calcita, espalhada de forma não homogênea, as amostras contendo GNPs, independentemente da proporção g/d apresenta uma superfície recoberta homogeneamente por calcita. Importante frisar que o tamanho das partículas de calcita nessas amostras é bem maior do que a das partículas presente na Ref. Sendo o maior tamanho encontrado para a amostra 0,12 s/pce (Figura 34.f-k). Nesta, a superfície exibe um aspecto mais granuloso quando comparado com as amostras com PCE. Mais uma vez, esse aspecto mais liso das superfícies podem ser um dos fatores para

os melhores resultados autolimpantes desse tipo de amostra. Já quando a amostra foi modificada apenas com PCE, foi observada a formação de vaterita esferulítica e calcita compacta e lamelar (Figura 34.c-e).

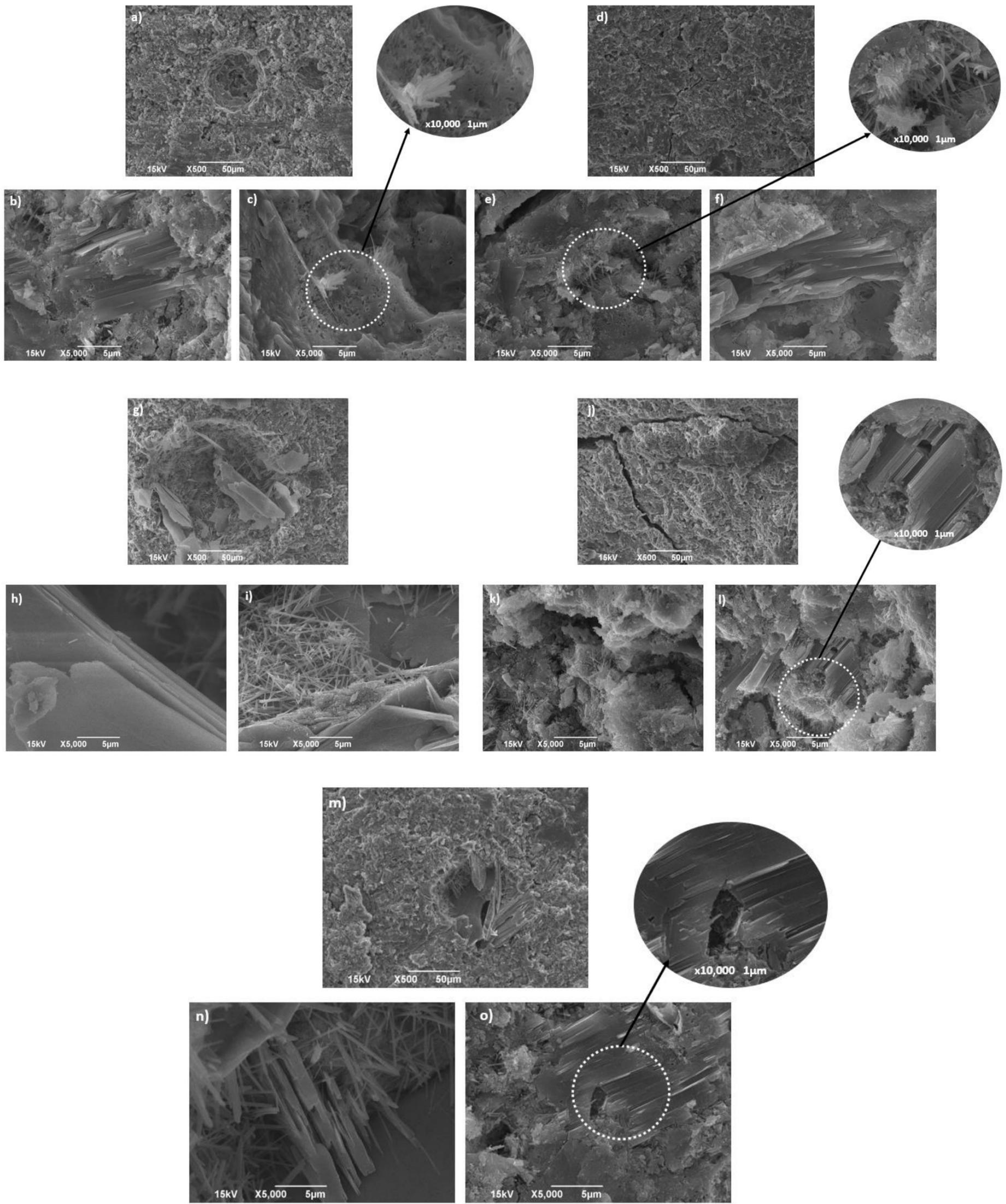


Figura 33. MEV da região de fratura das pastas com 28 dias: a-c) Ref., d-f) Ref.+PCE, g-i) 0,12 s/PCE, j-l) 0,12 (1:1), m-o) 0,12 (1:3).

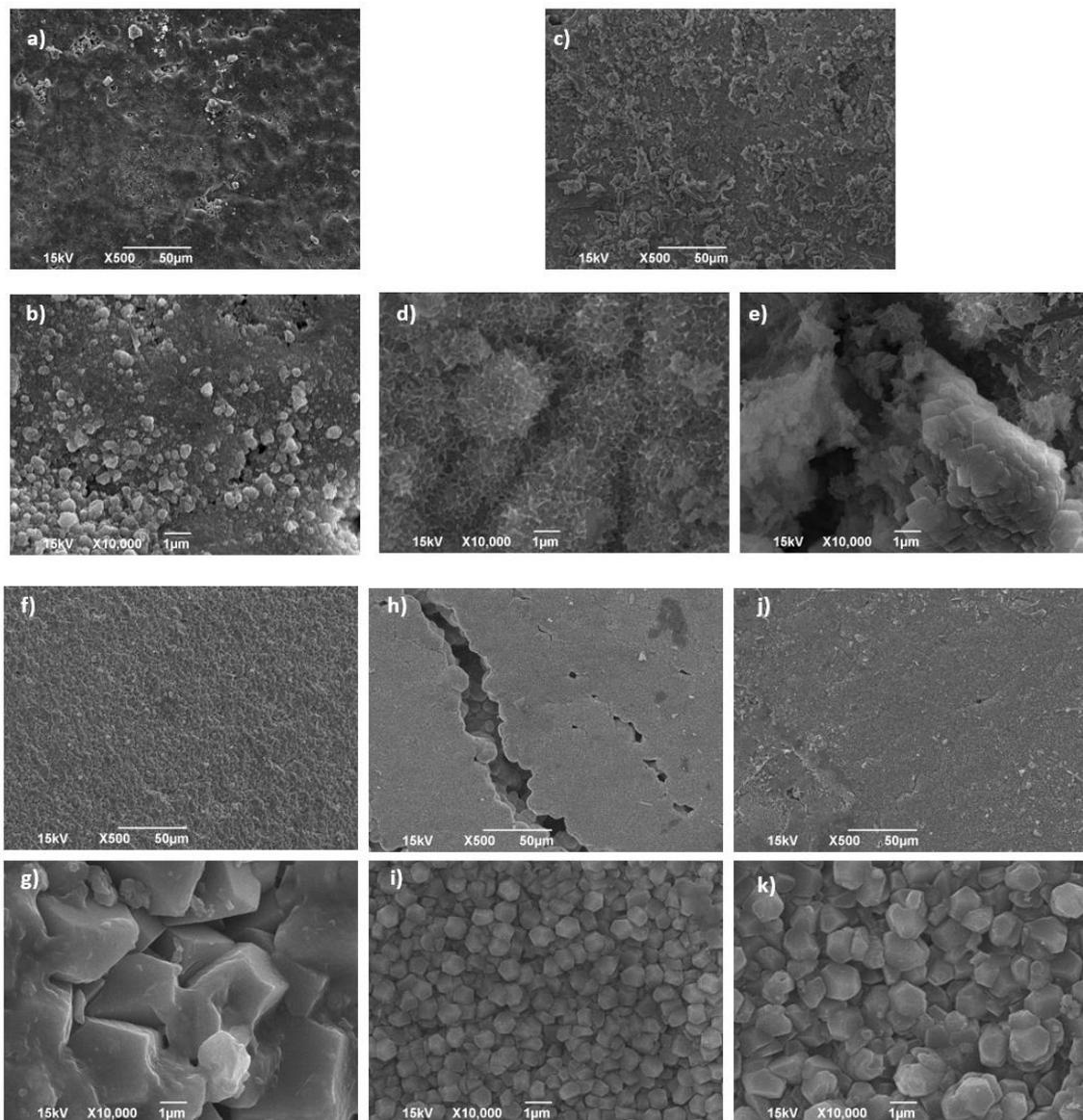


Figura 34. MEV da superfície das pastas com 28 dias: a-b) Ref., c-e) Ref.+PCE, f-g) 0,12 s/PCE, h-i) 0,12 (1:1), j-k) 0,12 (1:3).

Com 120 dias a reação de hidratação evolui para todas as amostras. Para as amostras com GNPs e proporção g/d igual a 1:1, os picos remanescentes de C_3S e C_2S são os menos intensos, e, em especial para as amostras 0,12 (1:1) e 0,30 (1:1) é observado um pico de em 2θ igual a $32,1^\circ$ que pode ser atribuído à formação de C-S-H (identificada pelo padrão ICSS 00-033-0306) e fases remanescentes de C_3S e C_2S (Figuras 30.g e 30.m). Esse fato aponta para essa proporção como a mais indicada, produzindo maiores quantidades de produtos hidratados ao longo do tempo e contribuindo para melhor resistência das matrizes modificadas.

5.3. AVALIAÇÃO DAS INFLUÊNCIA DOS GNPs E DA PROPORÇÃO G/D NAS PROPRIEDADES DE ARGAMASSAS

5.3.1. Avaliação das propriedades mecânicas das argamassas modificadas

A Figura 35 ilustra os resultados de resistência à compressão das argamassas modificadas com grafeno em diferentes proporções g/d. Os resultados para o Ref e Ref+PCE também estão incluídos. É evidente que a adição de grafeno sozinha causou uma redução na resistência à compressão para ambas as quantidades de GNP analisadas, diminuindo de $27,90 \pm 1,78$ MPa na amostra Ref para $25,23 \pm 2,81$ MPa e $23,99 \pm 4,54$ MPa para as amostras 0,03 (c/PCE) e 0,3 (c/PCE), respectivamente. Essa redução pode ser atribuída à aglomeração de GNP no meio alcalino, resultando em uma matriz não homogênea, ou à adsorção de água pelas nanopartículas, diminuindo a quantidade de água livre disponível para a hidratação da argamassa e, conseqüentemente, reduzindo a resistência mecânica [105,180].

No entanto, esse efeito adverso é mitigado com a adição de PCE em uma proporção g/d de 1:1, aumentando as resistências para $29,33 \pm 2,12$ MPa e $31,44 \pm 2,00$ MPa para as amostras 0,03 (1:1) e 0,3 (1:1), respectivamente. Isso corresponde a um aumento de resistência de 16,25% e 24,61%, respectivamente, em comparação com a amostra Ref, e um aumento de 5,47% para a amostra 0,3 (1:1) em comparação com Ref+PCE. Como mostrado na Figura 10, o uso apenas de PCE é suficiente para melhorar a resposta mecânica das argamassas. De acordo com Javadi et al. [123], essa melhoria ocorre porque o PCE dispersa efetivamente as partículas de cimento dentro da matriz, melhorando a trabalhabilidade e as propriedades mecânicas. Zhang et al. [186] também relataram um leve aumento na resistência à compressão das argamassas modificadas com PCE após 7 dias de cura, dependendo da estrutura molecular dos PCEs utilizados.

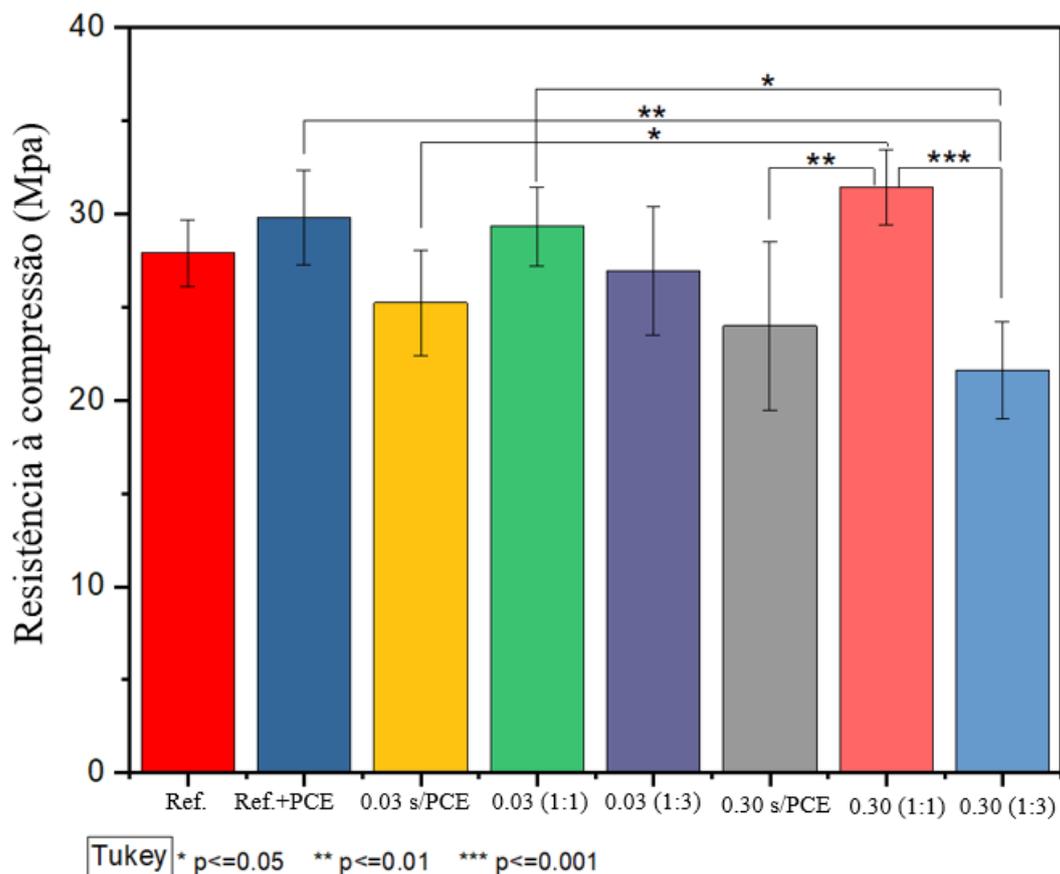


Figura 35. Gráfico de resistência à compressão das amostras curadas com 28 dias

No entanto, quando a razão g/d aumenta para 1:3, é observada uma redução na resistência à compressão das argamassas, particularmente para a amostra 0.3 (1:3), que experimenta uma redução de resistência de 22,51% e 27,47% em comparação com as amostras Ref. e Ref+PCE e Controle 2, respectivamente. Segundo Javadi et al. [123], altas dosagens de PCE podem causar exsudação do cimento, levando a reduções nas propriedades mecânicas. No entanto, neste estudo, a dosagem de PCE utilizada nas amostras 0.3 (1:3) e Ref+PCE é a mesma, porém a amostra Ref+PCE apresenta resistência significativamente maior. Portanto, infere-se que, para as amostras com uma razão g/d de 1:3, a dosagem de dispersante excedeu a concentração micelar crítica, reduzindo a dispersão de GNP, favorecendo a aglomeração de GNP e resultando em perdas mecânicas.

5.3.2. Avaliação da autolimpeza em diferentes composições

O ensaio de crescimento acelerado das microalgas demonstrou que a adição de GNP, independentemente da quantidade utilizada ou da quantidade de usada PCE para dispersão, reduz visivelmente a quantidade de algas que colonizaram a superfície da amostra. Foi observado que o PCE isoladamente não possui efeito significativo na inibição do crescimento de microalgas, indicando que não tem ação antimicrobiana (Figura 36.a e Figura 37).

Para as amostras com grafeno e sem PCE (Figura 36. b.), após 8 semanas, a colonização da superfície foi inferior a 10% para todas as composições, com a menor área de cobertura na amostra com 0,12% de GNP (média de 5,42%). Quando as amostras são dispersas com PCE na proporção g/d de 1:1, a área de colonização diminui consideravelmente para todas as quantidades de grafeno, sendo os menores valores encontrados nas amostras com 0,21% e 0,30% de GNP (cobertura inferior a 1%). Essa redução pode ser atribuída à melhor dispersão do GNP, facilitada pelo PCE, como mostrado na Figura38, que ilustra a distribuição do GNP na superfície das amostras a partir do mapeamento Raman. Para as amostras sem PCE, as argamassas com menor teor de GNP apresentaram uma distribuição mais uniforme do material, enquanto aquelas com 0,21% e 0,3% de GNP mostraram pontos de aglomeração. Com a adição de PCE, a distribuição do GNP melhora, especialmente nas amostras com 0,21% e 0,3%, onde a intensidade da banda do grafeno é maior em toda a superfície.

Quando a proporção G/D aumenta para 1:3, a área colonizada diminui novamente para as composições com 0,03% e 0,12% de grafeno, apresentando uma média de 2,43% e 0,93%, respectivamente, uma redução de 42,96% e 43,73% em comparação com a proporção g/d de 1:1. Esta redução também é atribuída à melhor dispersão do GNP, como evidenciado na Figura 38, que mostra um aumento na intensidade das bandas do grafeno, especialmente para a argamassa 0,12 (1:3). No entanto, para as amostras com maiores teores de grafeno, a colonização da superfície aumenta, chegando a 21,43% na amostra 0,21 (1:3).

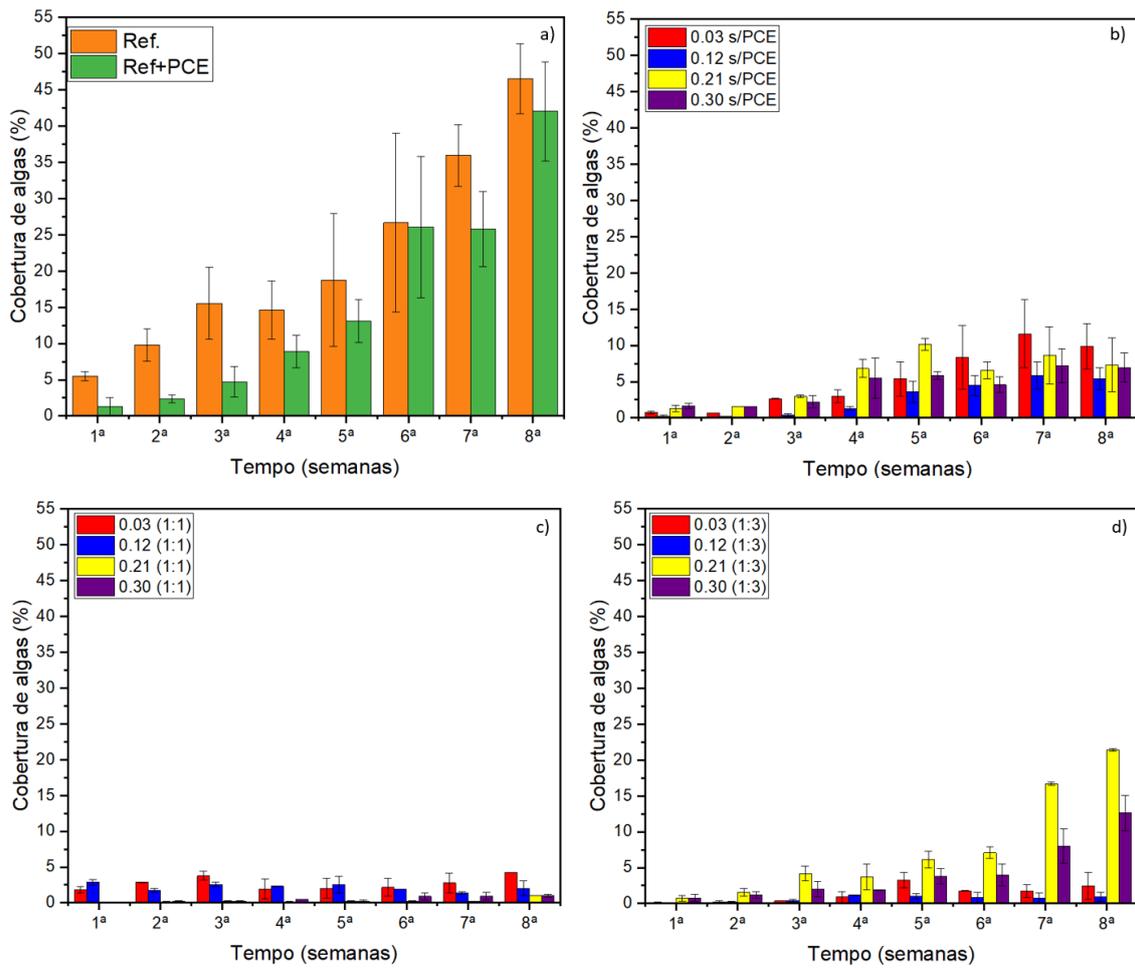


Figura 36. Cobertura da superfície das amostras por algas pelo teste de crescimento acelerado: a) amostras-controle, b) amostras sem PCE, c) amostras com proporção g/d = 1:1, d) amostras com proporção g/d = 1:3.

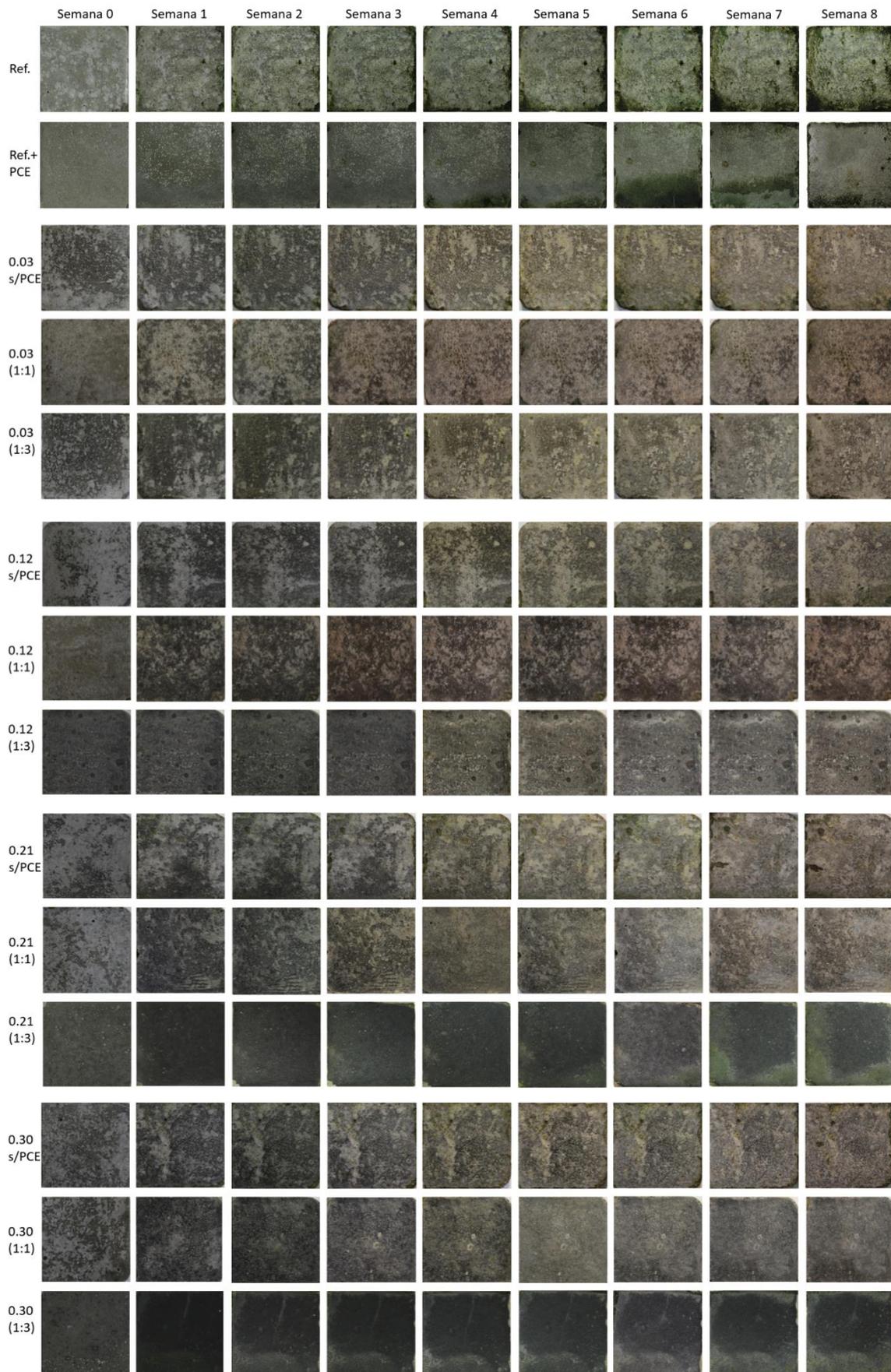


Figura 37. Fotografia das amostras após o ensaio de crescimento acelerado por semana.

Ao analisar as imagens do mapeamento Raman, estas amostras apresentam as maiores intensidades da banda G, mas ainda assim, têm os piores resultados entre todas as composições com adição de GNP. Este efeito negativo pode ser resultado da alta quantidade de PCE, que pode ter causado a exsudação das pastas. Segundo Javadi et al. [123], grandes quantidades de PCE favorecem a exsudação de matrizes cimentícias. Este fenômeno foi observado nas amostras 0,21 (1:3) e 0,30 (1:3), onde foi detectada uma película fina e escura, provavelmente devido à subida do GNP e outras partículas finas da argamassa, como pode ser visto na Figura 37 para essas amostras na Semana 0. Neste caso, é possível que o PCE tenha subido junto com o GNP, dificultando a interação do GNP com as microalgas e diminuindo sua eficiência antimicrobiana.

Além disso, a Figura 37 ilustra que, apesar da baixa colonização das amostras contendo grafeno, houve uma alteração na coloração da superfície ao longo das 8 semanas, sendo a mudança visual menos perceptível na amostra 0,12 (1:3).

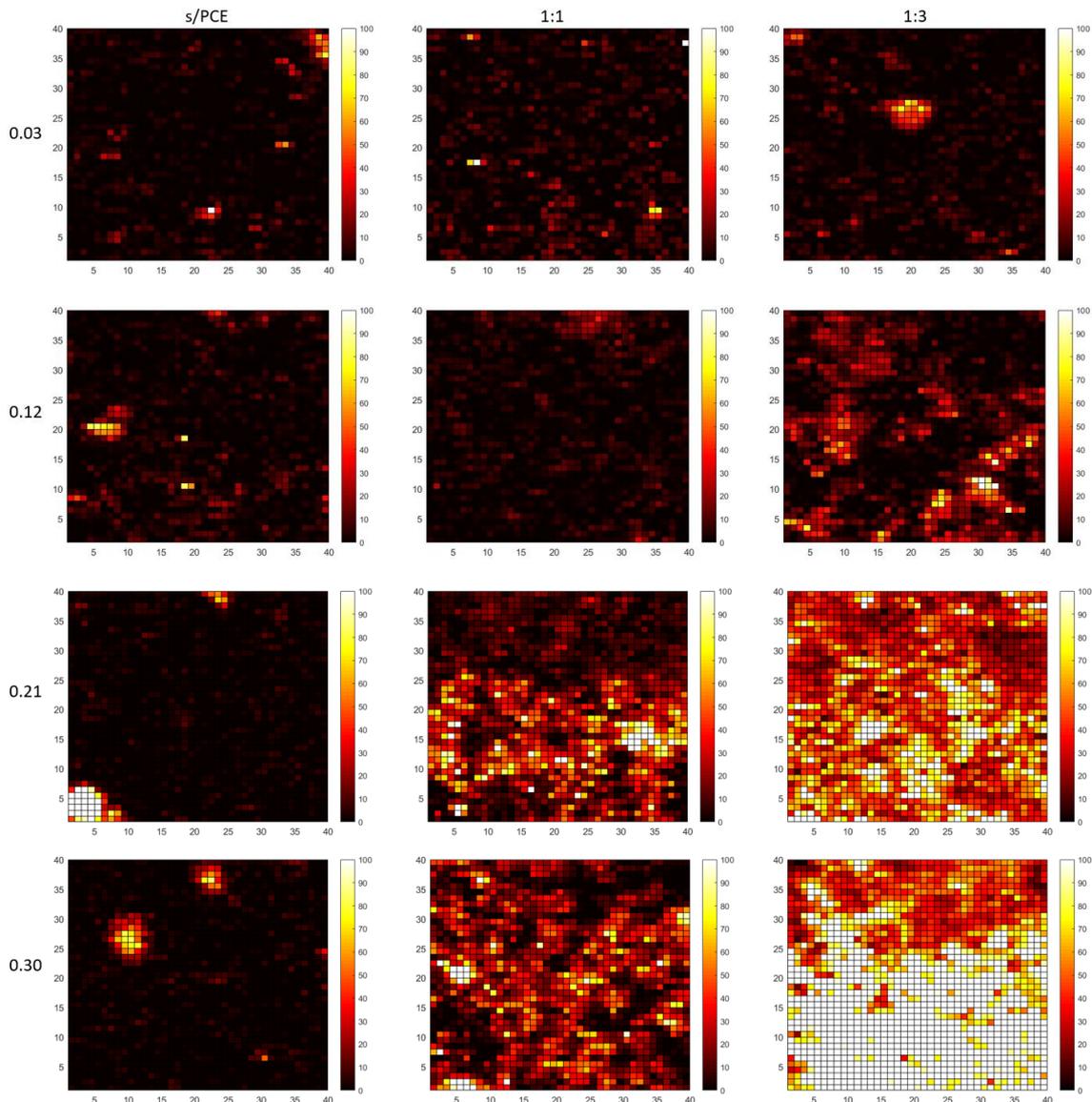


Figura 38. Imagens gerada por mapeamento feito pelo Raman da banda de G do GNP.

Esses resultados confirmam o efeito algicida do GNP, já demonstrado em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa [12], além de evidenciar a importância de uma boa dispersão do GNP para a melhoria das propriedades autolimpantes. Observa-se que, para cada teor de GNP utilizado, existe uma proporção ótima G/D: para quantidades menores que 0,12%, a melhor proporção foi de 1:3, enquanto para teores superiores a esse, a proporção ideal foi de 1:1. Em comparação com o trabalho de Prudente et al.[12], a capacidade autolimpante das argamassas aumentou significativamente com quantidades ainda menores de GNP. Neste estudo, a colonização foi inferior a 1% da superfície com apenas 0,12% de GNP em peso de cimento, enquanto no trabalho de Prudente et al.[12],

a cobertura da superfície foi de 2,5% com a adição de 0,30% em peso de argamassa, o que equivale a 1% em peso de cimento.

A comparação direta com outros trabalhos da literatura é dificultada pela falta de padronização na metodologia para investigar o efeito autolimpante, tanto no aparato utilizado quanto no microrganismo usado como modelo de contaminante e na metodologia de análise dos resultados, como mostrado na Tabela 6. No entanto, as amostras apresentadas neste estudo demonstram uma boa mitigação da colonização das microalgas com uma baixa quantidade de GNP. Além disso, como já demonstrado por Prudente et al., o uso de GNP apresenta um efeito algicida mesmo na ausência de iluminação, o que é um ponto positivo em comparação com matrizes autolimpantes modificadas com fotocatalisadores.

Tabela 6. Tabela comparativa de diferentes trabalhos sobre materiais autolimpantes.

Material promotor da autolimpeza	Tipo de aplicação	Quantidade usada	Material em que foi adicionado	Metodologia de execução do ensaio de autolimpeza	Metodologia de avaliação da colonização dos microrganismos	Tipo de microrganismo usado	Resultado	Referência
Primer e tinta de silicone	Cobertura	N/A	Placa de gesso	As amostras foram inoculadas com suspensão de algas e incubadas por 28 dias.	Medições de concentração de clorofila a avaliação espectrofotométrica de mudança de cor CIE L*a*b e avaliação visual	<i>Stichococcus bacilliaris</i> , <i>Nostoc commune</i> , <i>Pseudochlorella signiensis</i> , <i>Coenochloris signiensis</i>	Após 28 dias e a partir de avaliações visuais, mais de 50% da área de superfície coberta com biofilme para todas as amostras	[187]
nano-Ag/SiO ₂ incorporadas em um produto hidrofóbico (BIOC)	Cobertura	N/A	Argamassa	Simulação de teste acelerado de crescimento de microrganismos (water-run-off)	Avaliação espectrofotométrica de mudança de cor CIE L*a*b	<i>Chlorella</i> , <i>Synechococcus</i> , <i>Phormidium</i>	A menor variação na cor é relatada para amostras tratadas com o produto BIOC	[188]
TiO ₂ com diferentes técnicas de aplicação	Cobertura	N/A	Aglomerado de cimento	Simulação de teste acelerado de crescimento de microrganismos (water-run-off) - 72 horas	As amostras foram fotografadas e a colonização das superfícies foi quantificada com o uso do Image J	<i>Klebsormidium</i> sp	O melhor resultado foi alcançado com um pulverizador, com quase nenhuma colonização	[189]
GNP	Adição	0,03 - 0,3% em peso de argamassa	Rejunte	Simulação de teste acelerado de crescimento de microrganismos (water-run-off) - 8 semanas	As amostras foram fotografadas e a colonização das superfícies foi quantificada com o uso do Image J	<i>Chlorella vulgaris</i> and <i>Scenedesmus</i> sp	A adição de 0,3% de GNP resultou na colonização de 2,5% da superfície da amostra	[12]
GNP+PCE	Adição	0,03 - 0,3% em peso de cimento	Argamassa	Simulação de teste acelerado de crescimento de microrganismos (water-run-off) - 8 semanas	As amostras foram fotografadas e a colonização das superfícies foi quantificada com o uso do Image J	<i>Chlorella vulgaris</i>	A adição de 0,12% de GNP e PCE na proporção G/D de 1:3 resultou na colonização de menos de 1% da superfície da amostra	Esse trabalho

6. CONCLUSÕES

Assim como no desenvolvimento, a conclusão será dividida em três partes, referente à dispersão dos GNPs, da influência dos GNP e proporção g/d na hidratação e microestrutura das matrizes, e, por fim, influência dos GNPs e da proporção g/d nas propriedades mecânicas e de autolimpeza.

1) Dispersão dos GNPs

Os experimentos conduzidos para determinar a dispersão do grafeno em água revelaram vários parâmetros importantes:

- O tempo mais eficiente de tratamento ultrassônico, levando em conta todas as proporções g/d, foi de 60 minutos;
- A ordem ideal de adição dos materiais para obter a melhor dispersão foi a seguinte: primeiro, água e grafeno foram sonicados por 45 minutos, seguida da adição de PCE e mais 15 minutos de sonificação;
- Os dispersantes mais eficazes para grafeno em água foram identificados como a linha D1, D2, D6 e D5;
- Testes de estabilidade indicaram que o tempo máximo de armazenamento para essas dispersões deve ser inferior a 15 dias.

Além disso, os experimentos realizados para dispersar grafeno em SPC revelaram o seguinte:

- D2 foi o dispersante mais eficaz, mostrando os melhores resultados nas primeiras 24 horas de teste e mantendo a maior estabilidade após 168 dias.
- Com D2 como dispersante, a dispersão eficiente foi alcançada com uma razão g/d de 1:3 ou superior.

2) Hidratação e Microestrutura das pastas

- Nas primeiras idades, a adição de apenas GNPs causou um retardo na reação de hidratação, com um menor consumo de C_3S e C_2S e a menor formação de portlandita;
- Quando os GNPs são previamente dispersos com PCE, observou-se um maior consumo de fases anidras e maior quantidade de portlandita formada, especialmente para pequenas quantidades de GNPs (de 0.12% para baixo);

- Nas primeiras 24 horas, a adição de GNPs resultou na formação de CaCO_3 menos estável, como aragonita e vaterita, ou até mesmo carbonato de cálcio amorfo. Além disso, a adição de PCE e GNPs resultou na formação de CaCO_3 com morfologia de flor;

- A adição de GNPs e PCE retardou o consumo de C_4AF , resultando em menores quantidades de etringita aos 7 dias;

- A adição de GNPs independentemente da proporção g/d, acarretou na produção de carboaluminatos precocemente, aos 28 dias, quando comparados com a amostra de referência;

- Aos 28 dias, os macroporos das pastas contendo grafeno estavam mais preenchidos com produtos de hidratação quando comparados com a referência, o que pode ser um indicador de aumento significativo de resistência mecânica;

- Aos 120 dias, foi possível observar uma maior hidratação das amostras com GNPs dispersos com PCE na proporção 1:1.

3) Propriedades mecânicas e autolimpeza.

- A adição de grafeno em argamassas sem um dispersante resultou em redução da resistência mecânica, possivelmente devido à aglomeração de nanopartículas ou adsorção de água dentro da matriz, levando a dificuldades de hidratação. No entanto, o uso de PCE mitigou esse problema, com a razão g/d ideal sendo de 1:1, em concordância com as análises do efeito de hidratação das pastas de cimento;

- No ensaio de autolimpeza, todas as amostras contendo GNPs exibiram um efeito mitigatório quanto ao crescimento de microalgas;

- Foi observado que a otimização na propriedade de autolimpeza variou de acordo com a proporção g/d. Para as amostras com adição de 0,03% e 0,12% a proporção que ofereceu melhores resultados foi a 1:3, enquanto para as amostras com adição de 0,21 e 0,30% de GNPs foi 1:3;

- Foi observado uma correlação entre a homogeneidade da presença de GNPs na superfície das amostras e o efeito autolimpante.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a capacidade das argamassas modificadas com GNPs em inibir o crescimento de outros microrganismos, como bactérias e fungos;
- Desenvolver recobrimentos à base de grafeno e avaliar sua capacidade auto-limpantes;
- Avaliar a capacidade das argamassas aditivadas com GNPs e PCEs em promover propriedades de autocura, auto-sensores e de auto-aquecimento e compreender como a presença de PCE e a proporção g/d utilizada afetam essas propriedades;
- Realizar testes de lixiviação das argamassas modificadas.

8. REFERÊNCIAS

- [1] Costa LF. Estudo do bagaço da cana de açúcar como material para construção civil no estado de pernambuco-sistema ternário com metacaulim e cal hidratada. Universidade Federal de Pernambuco, 2017.
- [2] Bresolin G. Influência das técnicas de cura na resistência do concreto e análise da incorporação de cal hidratada na técnica de cura por aspersão periódica de água. UNIVATES, 2016.
- [3] Nogueira JR. Reciclando Cinzas: Estudo De Viabilidade Para Produção De Blocos Para A Construção Civil A Partir Da Cinza Volante Residual De Um Reator De Leito Fluidizado. Universidade de São Paulo, 2011.
- [4] Wang S, Wang S, Wen Z, Yao M, Wu M. Time-dependent high-pressure CO₂-induced corrosion and mechanical degradation in lightweight fly-ash cement/P110 steel system. *Corros Sci* 2024;231:111954. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2024.111954>.
- [5] Jyothimol P, Hazeena R, Issac MT, Mathiazhagan A. Effect of reduced graphene oxide on the mechanical properties of concrete. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*, vol. 491, Institute of Physics Publishing; 2020. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/491/1/012038>.
- [6] Zhang N, She W, Du F, Xu K. Experimental study on mechanical and functional properties of reduced graphene oxide/cement composites. *Materials* 2020;13. <https://doi.org/10.3390/ma13133015>.
- [7] Chen Z, Xu Y, Hua J, Wang X, Huang L, Zhou X. Mechanical properties and shrinkage behavior of concrete-containing graphene-oxide nanosheets. *Materials* 2020;13. <https://doi.org/10.3390/ma13030590>.
- [8] Chiranjakumari Devi S, Ahmad Khan R. Influence of graphene oxide on sulfate attack and carbonation of concrete containing recycled concrete aggregate. *Constr Build Mater* 2020;250. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118883>.
- [9] Akhtar MN, Jameel M, Ibrahim Z, Bunnori NM. Incorporation of recycled aggregates and silica fume in concrete: an environmental savior-a systematic review. *Journal of Materials Research and Technology* 2022;20:4525–44. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2022.09.021>.
- [10] Chu H, Zhang Y, Wang F, Feng T, Wang L, Wang D. Effect of graphene oxide on mechanical properties and durability of ultra-high-performance concrete prepared from recycled sand. *Nanomaterials* 2020;10:1–17. <https://doi.org/10.3390/nano10091718>.
- [11] Phrompet C, Sriwong C, Ruttanapun C. Mechanical, dielectric, thermal and antibacterial properties of reduced graphene oxide (rGO)-nanosized C₃AH₆ cement nanocomposites for smart cement-based materials. *Compos B Eng* 2019;175. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107128>.
- [12] Rolemberg Prudente IN, Campos dos Santos H, da Cunha Nascimento C, Gimenez IDF, Santana Andrade GR, Acchar W, et al. Anti-biofouling properties of graphene-based

- nanoadditives in cementitious mortars. *Journal of Building Engineering* 2023;74. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.106837>.
- [13] Ozbulut OE, Jiang Z, Harris DK. Exploring scalable fabrication of self-sensing cementitious composites with graphene nanoplatelets. *Smart Mater Struct* 2018;27. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aae623>.
- [14] Gwon S, Moon J, Shin M. Self-heating capacity of electrically conductive cement composites: Effects of curing conditions. *Constr Build Mater* 2022;353:129087. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.129087>.
- [15] Huang T, Sun Z. Advances in multifunctional graphene-geopolymer composites. *Constr Build Mater* 2021;272. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121619>.
- [16] Wang F, Zhu H, Li Y, Gu D, Gao Y, Feng J, et al. Microwave heating mechanism and Self-healing performance of scrap tire pyrolysis carbon black modified bitumen. *Constr Build Mater* 2022;341. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127873>.
- [17] Tobaldi DM, Graziani L, Seabra MP, Henriet L, Ferreira P, Quagliarini E, et al. Functionalised exposed building materials: Self-cleaning, photocatalytic and biofouling abilities. *Ceram Int* 2017;43:10316–25. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.061>.
- [18] Becerra J, Ortiz P, Zaderenko AP, Karapanagiotis I. Assessment of nanoparticles/nanocomposites to inhibit micro-algal fouling on limestone façades. *Building Research and Information* 2020;48:180–90. <https://doi.org/10.1080/09613218.2019.1609233>.
- [19] Jia R, Unsal T, Xu D, Lekbach Y, Gu T. Microbiologically influenced corrosion and current mitigation strategies: A state of the art review. *Int Biodeterior Biodegradation* 2019;137:42–58. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.11.007>.
- [20] Zhao Y, Lei L, Wang Q, Li X. Study of superhydrophobic concrete with integral superhydrophobicity and anti-corrosion property. *Case Studies in Construction Materials* 2023;18. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e01899>.
- [21] Dong Y, Song GL, Zhang J, Gao Y, Wang ZM, Zheng D. Biocorrosion induced by red-tide alga-bacterium symbiosis and the biofouling induced by dissolved iron for carbon steel in marine environment. *J Mater Sci Technol* 2022;128:107–17. <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2022.02.057>.
- [22] Yang L, Hakki A, Zheng L, Jones MR, Wang F, Macphee DE. Photocatalytic concrete for NO_x abatement: Supported TiO₂ efficiencies and impacts. *Cem Concr Res* 2019;116:57–64. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.002>.
- [23] Yang Y, Ji T, Su W, Yang B, Zhang Y, Yang Z. Photocatalytic NO_x abatement and self-cleaning performance of cementitious composites with g-C₃N₄ nanosheets under visible light. *Constr Build Mater* 2019;225:120–31. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.189>.

- [24] G B, Panchangam SC, H SR. Development of self-cleaning cement mortar exposed to indoor and outdoor environment. *Mater Today Proc* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.215>.
- [25] Ranjbari K, Lee WL, Ansari A, Barrios AC, Sharif F, Islam R, et al. Controlling silver release from antibacterial surface coatings on stainless steel for biofouling control. *Colloids Surf B Biointerfaces* 2022;216:112562. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2022.112562>.
- [26] Prudente INR, Santos HC dos, Fonseca JL, Barreto LS. Advancements in self-cleaning building materials: Photocatalysts, superhydrophobic surfaces, and biocides approaches. *Constr Build Mater* 2024;434:136700. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2024.136700>.
- [27] Du H, Shen Y, Zhang W, Kong X, Fu Y. Fabrication of superhydrophobic concrete with stable mechanical properties and self-cleaning properties. *Journal of Building Engineering* 2023:105950. <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2023.105950>.
- [28] Feng S, Li F. Photocatalytic dyes degradation on suspended and cement paste immobilized TiO₂/g-C₃N₄ under simulated solar light. *J Environ Chem Eng* 2021;9:105488. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105488>.
- [29] Qi X, Guo S, Zhang S, Wang T, Jia Z, Li L, et al. Effects of TiO₂-Modified RGO Composites on the Mechanical and Durability Properties of Ordinary Portland Cement Mortars. *ACS Appl Nano Mater* 2022;5:17839–50. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c03794>.
- [30] Yu W, Sisi L, Haiyan Y, Jie L. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. *RSC Adv* 2020;10:15328–45. <https://doi.org/10.1039/d0ra01068e>.
- [31] Yan S, He P, Jia D, Yang Z, Duan X, Wang S, et al. Effect of reduced graphene oxide content on the microstructure and mechanical properties of graphene–geopolymer nanocomposites. *Ceram Int* 2016;42:752–8. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.176>.
- [32] Meng S, Ouyang X, Fu J, Niu Y, Ma Y. The role of graphene/graphene oxide in cement hydration. *Nanotechnol Rev* 2021;10:768–78. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2021-0055>.
- [33] Cui K, Chang J, Sabri MMS, Huang J. Influence of Graphene Nanoplates on Dispersion, Hydration Behavior of Sulfoaluminate Cement Composites. *Materials* 2022;15. <https://doi.org/10.3390/ma15155357>.
- [34] Ji X, Seif A, Duan J, Rashidi A, Zhou Z, Pourhashem S, et al. Experimental and DFT studies on corrosion protection performance of epoxy/graphene quantum dots@TiO₂ nanotubes coatings. *Constr Build Mater* 2022;322. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126501>.
- [35] Dai D, Zhou D, He L, Wang C, Zhang C. Graphene oxide nanocoating for enhanced corrosion resistance, wear resistance and antibacterial activity of nickel-titanium shape

- memory alloy. Surf Coat Technol 2022;431. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.128012>.
- [36] Wang X, Liu X, Zhao C, Zhu P, Liu H. The permeability, mechanical and snow melting performance of graphene composite conductive-pervious concrete. *Journal of Building Engineering* 2023;79:107929. <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2023.107929>.
- [37] Zhou Z, Zhang B, Wang M, Wang W. Early-Age Performance of Graphene-Nanoplatelet-Modified High-Strength Concrete Cured by Electric Thermal Curing in Severe Cold Regions. *Buildings* 2022;12. <https://doi.org/10.3390/buildings12020086>.
- [38] Wang L, Shen A, Wang W, Yang J, He Z, Zhijie T. Graphene/nickel/carbon fiber composite conductive asphalt: Optimization, electrical properties and heating performance. *Case Studies in Construction Materials* 2022;17:e01402. <https://doi.org/10.1016/J.CSCM.2022.E01402>.
- [39] Wang Q, Zhan DF, Qi GD, Wang Y, Zheng HY. Impact of the microstructure of polycarboxylate superplasticizers on the dispersion of graphene. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials* 2020;35:547–58. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(20\)60508-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(20)60508-X).
- [40] Baig Z, Mamat O, Mustapha M, Mumtaz A, Munir KS, Sarfraz M. Investigation of tip sonication effects on structural quality of graphene nanoplatelets (GNPs) for superior solvent dispersion. *Ultrason Sonochem* 2018;45:133–49. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2018.03.007>.
- [41] Sandhya M, Ramasamy D, Sudhakar K, Kadirgama K, Harun WSW. Ultrasonication an intensifying tool for preparation of stable nanofluids and study the time influence on distinct properties of graphene nanofluids – A systematic overview. *Ultrason Sonochem* 2021;73:105479. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2021.105479>.
- [42] Prudente I. INFLUÊNCIA DE ADIÇÕES DE GRAFENO E NANOCOMPÓSITO CdS-DIATOMITA NAS PROPRIEDADES AUTOLIMPANTES DE ARGAMASSA PARA REJUNTAMENTO. Dissertação. Universidade Federal de Sergipe, 2020.
- [43] Prudente I, Nascimento C, Andrade G, Acchar W, Gimenez I, Barreto L. ARGAMASSAS AUTOLIMPANTES PARA INIBIÇÃO DO CRESCIMENTO DE MICROALGAS VERDES. 15º Congreso Internacional de Patología y Recuperación de Estructuras (Artículos completos): Materiales, patrimonio histórico, gestión y normalización, Salta: Ediciones Universidad Católica de Salta; 2020, p. 79–93.
- [44] Liu J, Fu J, Yang Y, Gu C. Study on dispersion, mechanical and microstructure properties of cement paste incorporating graphene sheets. *Constr Build Mater* 2019;199:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.006>.
- [45] Xiong G, Ren Y, Wang C, Zhang Z, Zhou S, Kuang C, et al. Effect of power ultrasound assisted mixing on graphene oxide in cement paste: Dispersion, microstructure and mechanical properties. *Journal of Building Engineering* 2023:106321. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.106321>.

- [46] Divya S, Praveenkumar S, Shamir Akthar A, Karthiksundar N. Performance variation of graphene nanoplatelets reinforced concrete concerning dispersion time. *Mater Today Proc* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.104>.
- [47] Wu L, Liu L, Gao B, Muñoz-Carpena R, Zhang M, Chen H, et al. Aggregation kinetics of graphene oxides in aqueous solutions: Experiments, mechanisms, and modeling. *Langmuir* 2013;29:15174–81. <https://doi.org/10.1021/la404134x>.
- [48] Park S, Lee KS, Bozoklu G, Cai W, Nguyen SBT, Ruoff RS. Graphene oxide papers modified by divalent ions - Enhancing mechanical properties via chemical cross-linking. *ACS Nano* 2008;2:572–8. <https://doi.org/10.1021/nn700349a>.
- [49] Sabziparvar AM, Hosseini E, Chiniforush V, Korayem AH. Barriers to achieving highly dispersed graphene oxide in cementitious composites: An experimental and computational study. *Constr Build Mater* 2019;199:269–78. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.030>.
- [50] Du H, Pang SD. Enhancement of barrier properties of cement mortar with graphene nanoplatelet. *Cem Concr Res* 2015;76:10–9. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.007>.
- [51] Li X, Korayem AH, Li C, Liu Y, He H, Sanjayan JG, et al. Incorporation of graphene oxide and silica fume into cement paste: A study of dispersion and compressive strength. *Constr Build Mater* 2016;123:327–35. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.022>.
- [52] Nguyen HD, Zhang Q, Lin J, Sagoe-Crentsil K, Duan W. Dispersion of silane-functionalized GO and its reinforcing effects in cement composites. *Journal of Building Engineering* 2021;43:103228. <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2021.103228>.
- [53] Lin J, Shamsaei E, Basquiroto de Souza F, Sagoe-Crentsil K, Duan WH. Dispersion of graphene oxide–silica nanohybrids in alkaline environment for improving ordinary Portland cement composites. *Cem Concr Compos* 2020;106. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103488>.
- [54] Papanikolaou I, Ribeiro de Souza L, Litina C, Al-Tabbaa A. Investigation of the dispersion of multi-layer graphene nanoplatelets in cement composites using different superplasticiser treatments. *Constr Build Mater* 2021;293:123543. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.123543>.
- [55] Hu M, Guo J, Fan J, li P, Chen D. Dispersion of triethanolamine-functionalized graphene oxide (TEA-GO) in pore solution and its influence on hydration, mechanical behavior of cement composite. *Constr Build Mater* 2019;216:128–36. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.180>.
- [56] Abile R, Russo A, Limone C, Montagnaro F. Impact of the charge density on the behaviour of polycarboxylate ethers as cement dispersants. *Constr Build Mater* 2018;180:477–90. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.05.276>.

- [57] Zhao L, Zhu S, Wu H, Zhang X, Tao Q, Song L, et al. Deep research about the mechanisms of graphene oxide (GO) aggregation in alkaline cement pore solution. *Constr Build Mater* 2020;247. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118446>.
- [58] Qin W, Guodong Q, Dafu Z, Yue W, Haiyu Z. Influence of the molecular structure of a polycarboxylate superplasticiser on the dispersion of graphene oxide in cement pore solutions and cement-based composites. *Constr Build Mater* 2021;272:121969. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121969>.
- [59] Liebscher M, Lange A, Schröfl C, Fuge R, Mechtcherine V, Plank J, et al. Impact of the molecular architecture of polycarboxylate superplasticizers on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in aqueous phase. *J Mater Sci* 2017;52:2296–307. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0522-3>.
- [60] Bianco A, Cheng HM, Enoki T, Gogotsi Y, Hurt RH, Koratkar N, et al. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon N Y* 2013;65:1–6. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2013.08.038>.
- [61] Parviz D, Irin F, Shah SA, Das S, Sweeney CB, Green MJ. Challenges in Liquid-Phase Exfoliation, Processing, and Assembly of Pristine Graphene. *Advanced Materials* 2016;28:8796–818. <https://doi.org/10.1002/adma.201601889>.
- [62] Jiang Z, Sevim O, Ozbulut OE. Mechanical properties of graphene nanoplatelets-reinforced concrete prepared with different dispersion techniques. *Constr Build Mater* 2021;303. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124472>.
- [63] Valizadeh Kiamahalleh M, Gholampour A, Tran DNH, Ozbakkaloglu T, Losic D. Physiochemical and mechanical properties of reduced graphene oxide–cement mortar composites: Effect of reduced graphene oxide particle size. *Constr Build Mater* 2020;250. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118832>.
- [64] Jiang Z, Atilhan M, Ozbulut OE. Exploring optimal dispersion process parameters for fabrication of graphene-reinforced cement composites. *Constr Build Mater* 2023;372. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130805>.
- [65] Ghazizadeh S, Duffour P, Skipper NT, Billing M, Bai Y. An investigation into the colloidal stability of graphene oxide nano-layers in alite paste. *Cem Concr Res* 2017;99:116–28. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.011>.
- [66] Li Q, Chen B, Xing B. Aggregation Kinetics and Self-Assembly Mechanisms of Graphene Quantum Dots in Aqueous Solutions: Cooperative Effects of pH and Electrolytes. *Environ Sci Technol* 2017;51:1364–76. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04178>.
- [67] Lavagna L, Massella D, Priola E, Pavese M. Relationship between oxygen content of graphene and mechanical properties of cement-based composites. *Cem Concr Compos* 2020;103851. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103851>.
- [68] Hou D, Yang T, Tang J, Li S. Reactive force-field molecular dynamics study on graphene oxide reinforced cement composite: Functional group de-protonation, interfacial bonding

- and strengthening mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2018;20:8773–89. <https://doi.org/10.1039/c8cp00006a>.
- [69] Shih CJ, Lin S, Sharma R, Strano MS, Blankschtein D. Understanding the pH-dependent behavior of graphene oxide aqueous solutions: A comparative experimental and molecular dynamics simulation study. *Langmuir* 2012;28:235–41. <https://doi.org/10.1021/la203607w>.
- [70] Khannyra S, Mosquera MJ, Addou M, Gil MLA. Cu-TiO₂/SiO₂ photocatalysts for concrete-based building materials: Self-cleaning and air de-pollution performance. *Constr Build Mater* 2021;313:125419. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.125419>.
- [71] Peng J, Zhao X, Wang W, Gong X. Durable Self-Cleaning Surfaces with Superhydrophobic and Highly Oleophobic Properties. *Langmuir* 2019;35:8404–12. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01507>.
- [72] Lei L, Wang Q, Xu S, Wang N, Zheng X. Fabrication of superhydrophobic concrete used in marine environment with anti-corrosion and stable mechanical properties. *Constr Build Mater* 2020;251:118946. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118946>.
- [73] Song J, Zhao D, Han Z, Xu W, Lu Y, Liu X, et al. Super-robust superhydrophobic concrete. *J Mater Chem A Mater* 2017;5:14542–50. <https://doi.org/10.1039/c7ta03526h>.
- [74] MacPhee DE, Folli A. Photocatalytic concretes - The interface between photocatalysis and cement chemistry. *Cem Concr Res* 2016;85:48–54. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.03.007>.
- [75] Nava-Núñez MY, Jimenez-Relinque E, Grande M, la Cruz AM De, Castellote M. Photocatalytic BiOX mortars under visible light irradiation: Compatibility, Nox efficiency and nitrate selectivity. *Catalysts* 2020;10. <https://doi.org/10.3390/catal10020226>.
- [76] Becerra J, Zaderenko AP, Sayagués MJ, Ortiz R, Ortiz P. Synergy achieved in silver-TiO₂ nanocomposites for the inhibition of biofouling on limestone. *Build Environ* 2018;141:80–90. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2018.05.020>.
- [77] Graziani L, Quagliarini E, Osimani A, Aquilanti L, Clementi F, Yéprémian C, et al. Evaluation of inhibitory effect of TiO₂ nanocoatings against microalgal growth on clay brick façades under weak UV exposure conditions. *Build Environ* 2013;64:38–45. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.03.003>.
- [78] Reiß F, Kiefer N, Noll M, Kalkhof S. Application, release, ecotoxicological assessment of biocide in building materials and its soil microbial response. *Ecotoxicol Environ Saf* 2021;224. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112707>.
- [79] Haile T, Nakhla G. Inhibition of microbial concrete corrosion by Acidithiobacillus thiooxidans with functionalised zeolite-A coating. *Biofouling* 2009;25:1–12. <https://doi.org/10.1080/08927010802354052>.

- [80] Kong L, Zhang B, Fang J. Study on the applicability of bactericides to prevent concrete microbial corrosion. *Constr Build Mater* 2017;149:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.108>.
- [81] Haile T, Nakhla G, Allouche E. Evaluation of the resistance of mortars coated with silver bearing zeolite to bacterial-induced corrosion. *Corros Sci* 2008;50:713–20. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.08.012>.
- [82] Zhu Z, Chu H, Jiang S, Guo MZ, Xu Y, Liang Y, et al. Improvement in the microbially induced corrosion resistance of concrete sewers using electrodeposition. *Cem Concr Compos* 2022;134. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104803>.
- [83] Iyigundogdu Z, Saribas I. The effect of various boron compounds on the antimicrobial activity of hardened mortars. *Constr Build Mater* 2022;351. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128958>.
- [84] Qing Y, Li K, Li D, Qin Y. Antibacterial effects of silver incorporated zeolite coatings on 3D printed porous stainless steels. *Materials Science and Engineering C* 2020;108. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110430>.
- [85] Ferraris M, Perero S, Ferraris S, Miola M, Vernè E, Skoglund S, et al. Antibacterial silver nanocluster/silica composite coatings on stainless steel. *Appl Surf Sci* 2017;396:1546–55. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.207>.
- [86] Grengg C, Koraimann G, Ukrainczyk N, Rudic O, Luschig S, Gluth GJG, et al. Cu- and Zn-doped alkali activated mortar – Properties and durability in (bio)chemically aggressive wastewater environments. *Cem Concr Res* 2021;149. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106541>.
- [87] Salah I, Parkin IP, Allan E. Copper as an antimicrobial agent: Recent advances. *RSC Adv* 2021;11:18179–86. <https://doi.org/10.1039/d1ra02149d>.
- [88] Qureshi TS, Panesar DK. Nano reinforced cement paste composite with functionalized graphene and pristine graphene nanoplatelets. *Compos B Eng* 2020;197:108063. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108063>.
- [89] Lee SJ, Jeong SH, Kim DU, Won JP. Graphene oxide as an additive to enhance the strength of cementitious composites. *Compos Struct* 2020;242:112154. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112154>.
- [90] Lin Y, Du H. Graphene reinforced cement composites: A review. *Constr Build Mater* 2020;265:120312. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120312>.
- [91] Long WJ, Ye TH, Gu YC, Li HD, Xing F. Inhibited effect of graphene oxide on calcium leaching of cement pastes. *Constr Build Mater* 2019;202:177–88. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.194>.
- [92] Matharu RK, Porwal H, Chen B, Ciric L, Edirisinghe M. Viral filtration using carbon-based materials. *Med Devices Sens* 2020;3. <https://doi.org/10.1002/mds3.10107>.

- [93] Ye S, Shao K, Li Z, Guo N, Zuo Y, Li Q, et al. Antiviral Activity of Graphene Oxide: How Sharp Edged Structure and Charge Matter. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7:21578–9. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06876>.
- [94] Zhang X, Cao H, Wang J, Li F, Zhao J. Graphene Oxide Exhibits Antifungal Activity against *Bipolaris sorokiniana* In Vitro and In Vivo. *Microorganisms* 2022;10. <https://doi.org/10.3390/microorganisms10101994>.
- [95] Zhao J, Cao X, Wang Z, Dai Y, Xing B. Mechanistic understanding toward the toxicity of graphene-family materials to freshwater algae. *Water Res* 2017;111:18–27. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.12.037>.
- [96] Guo W, Chen G. Fabrication of graphene/epoxy resin composites with much enhanced thermal conductivity via ball milling technique. *J Appl Polym Sci* 2014;131. <https://doi.org/10.1002/app.40565>.
- [97] Yu M, Shao D, Lu F, Sun X, Sun H, Hu T, et al. ZnO/graphene nanocomposite fabricated by high energy ball milling with greatly enhanced lithium storage capability. *Electrochem Commun* 2013;34:312–5. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.07.013>.
- [98] Liang A, Jiang X, Hong X, Jiang Y, Shao Z, Zhu D. Recent developments concerning the dispersion methods and mechanisms of graphene. *Coatings* 2018;8. <https://doi.org/10.3390/coatings8010033>.
- [99] Jing GJ, Ye ZM, Li C, Cui J, Wang SX, Cheng X. A ball milling strategy to disperse graphene oxide in cement composites. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials* 2019;34:569–77. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(19\)60032-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(19)60032-6).
- [100] Yue L, Pircheraghi G, Monemian SA, Manas-Zloczower I. Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets - Dispersion and synergy effects. *Carbon N Y* 2014;78:268–78. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.003>.
- [101] Dung NT, Su M, Watson M, Wang Y. Effects of using aqueous graphene on behavior and mechanical performance of cement-based composites. *Constr Build Mater* 2023;368. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130466>.
- [102] Rolemberg Prudente IN, Campos dos Santos H, da Cunha Nascimento C, Gimenez I de F, Santana Andrade GR, Acchar W, et al. Anti-biofouling properties of graphene-based nanoadditives in cementitious mortars. *Journal of Building Engineering* 2023;74:106837. <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2023.106837>.
- [103] Jing G, Ye Z, Lu X, Hou P. Effect of graphene nanoplatelets on hydration behaviour of Portland cement by thermal analysis. *Advances in Cement Research* 2017;29:63–70. <https://doi.org/10.1680/jadcr.16.00087>.
- [104] Sheng K, Li D, Yuan X. Methyl orange assisted dispersion of graphene oxide in the alkaline environment for improving mechanical properties and fluidity of ordinary portland cement composites. *Journal of Building Engineering* 2021;43. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.103166>.

- [105] Jaramillo LJ, Kalfat R. Fresh and hardened performance of concrete enhanced with graphene nanoplatelets (GNPs). *Journal of Building Engineering* 2023;75. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.106945>.
- [106] Lu Z, Hanif A, Ning C, Shao H, Yin R, Li Z. Steric stabilization of graphene oxide in alkaline cementitious solutions: Mechanical enhancement of cement composite. *Mater Des* 2017;127:154–61. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2017.04.083>.
- [107] Chuah S, Li W, Chen SJ, Sanjayan JG, Duan WH. Investigation on dispersion of graphene oxide in cement composite using different surfactant treatments. *Constr Build Mater* 2018;161:519–27. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.154>.
- [108] Zhao L, Guo X, Liu Y, Ge C, Chen Z, Guo L, et al. Investigation of dispersion behavior of GO modified by different water reducing agents in cement pore solution. *Carbon N Y* 2018;127:255–69. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.016>.
- [109] Bai S, Jiang L, Xu N, Jin M, Jiang S. Enhancement of mechanical and electrical properties of graphene/cement composite due to improved dispersion of graphene by addition of silica fume. *Constr Build Mater* 2018;164:433–41. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.176>.
- [110] Lu Z, Hou D, Hanif A, Hao W, Sun G, Li Z. Comparative evaluation on the dispersion and stability of graphene oxide in water and cement pore solution by incorporating silica fume. *Cem Concr Compos* 2018;94:33–42. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2018.08.011>.
- [111] Hu M, Guo J, Li P, Chen D, Xu Y, Feng Y, et al. Effect of characteristics of chemical combined of graphene oxide-nanosilica nanocomposite fillers on properties of cement-based materials. *Constr Build Mater* 2019;225:745–53. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.079>.
- [112] Wang B, Pang B. Mechanical property and toughening mechanism of water reducing agents modified graphene nanoplatelets reinforced cement composites. *Constr Build Mater* 2019;226:699–711. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.229>.
- [113] Zhang B, Chen T. materials Study of Ultrasonic Dispersion of Graphene Nanoplatelets 2019. <https://doi.org/10.3390/ma12111757>.
- [114] 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. *Constr Build Mater* 2020;257. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119477>.
- [115] Kong X, Wang R, Zhang T, Sun R, Fu Y. Effects of graphene oxygen content on durability and microstructure of cement mortar composites. *Constr Build Mater* 2022;354. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129121>.
- [116] Wang X, Feng D, Zhong J, Shi X. Reinforcement of cement paste by reduced graphene oxide: effect of dispersion state. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions* 2022;55. <https://doi.org/10.1617/s11527-021-01826-3>.

- [117] Samimi K, Pakan M, Eslami J, Asgharnejad L. Investigation of two different water-dispersed graphene on the performance of graphene/cement paste: Surfactant and superplasticizer effect. *Constr Build Mater* 2022;349. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128756>.
- [118] Liu B, Wang L, Pan G, Li D. Dispersion of graphene oxide modified polycarboxylate superplasticizer in cement alkali solution for improving cement composites. *Journal of Building Engineering* 2022;57. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104860>.
- [119] Geetha Bai R, Muthoosamy K, Shipton FN, Manickam S. Acoustic cavitation induced generation of stabilizer-free, extremely stable reduced graphene oxide nanodispersion for efficient delivery of paclitaxel in cancer cells. *Ultrason Sonochem* 2017;36:129–38. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2016.11.021>.
- [120] Cheng Q, Debnath S, Gregan E, Byrne HJ. Ultrasound-Assisted swnts dispersion: Effects of sonication parameters and solvent properties. *Journal of Physical Chemistry C* 2010;114:8821–7. <https://doi.org/10.1021/jp101431h>.
- [121] Paredes JI, Villar-Rodil S, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir* 2008;24:10560–4. <https://doi.org/10.1021/la801744a>.
- [122] Yamada K, Takahashi T, Hanehara S, Matsuhisa M. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cem Concr Res* 2000;30:197–207. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00230-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00230-6).
- [123] Javadi A, Jamil T, Abouzari-Lotf E, Soucek MD, Heinz H. Working Mechanisms and Design Principles of Comb-like Polycarboxylate Ether Superplasticizers in Cement Hydration: Quantitative Insights for a Series of Well-Defined Copolymers 2021. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08566>.
- [124] Adhikary SK, Rudžionis Ž, Tučkutė S. Characterization of aerogel and EGA-based lightweight cementitious composites incorporating different thickness of graphene platelets. *Journal of Building Engineering* 2022;57. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104870>.
- [125] Jing G, Ye Z, Lu X, Hou P. Effect of graphene nanoplatelets on hydration behaviour of Portland cement by thermal analysis. *Advances in Cement Research* 2017;29:63–70. <https://doi.org/10.1680/jadcr.16.00087>.
- [126] Kudžma A, Škamat J, Stonys R, Krasnikovs A, Kuznetsov D, Girskas G, et al. Study on the effect of graphene oxide with low oxygen content on Portland cement based composites. *Materials* 2019;12. <https://doi.org/10.3390/MA12050802>.
- [127] Wang Q, Wang J, Lu CX, Liu BW, Zhang K, Li CZ. Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials* 2015;30:349–56. [https://doi.org/10.1016/s1872-5805\(15\)60194-9](https://doi.org/10.1016/s1872-5805(15)60194-9).
- [128] Ghazizadeh S, Duffour P, Skipper NT, Bai Y. Understanding the behaviour of graphene oxide in Portland cement paste. *Cem Concr Res* 2018;111:169–82. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.016>.

- [129] Gong K, Pan Z, Korayem AH, Qiu L, Li D, Collins F, et al. Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Portland Cement Paste. *Journal of Materials in Civil Engineering* 2015;27. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001125](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001125).
- [130] Lv S, Ma Y, Qiu C, Sun T, Liu J, Zhou Q. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. *Constr Build Mater* 2013;49:121–7. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022>.
- [131] Wang M, Wang R, Yao H, Farhan S, Zheng S, Du C. Study on the three dimensional mechanism of graphene oxide nanosheets modified cement. *Constr Build Mater* 2016;126:730–9. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.092>.
- [132] Lin C, Wei W, Hu YH. Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2016;89:128–33. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.11.002>.
- [133] Baomin W, Shuang D. Effect and mechanism of graphene nanoplatelets on hydration reaction, mechanical properties and microstructure of cement composites. *Constr Build Mater* 2019;228. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116720>.
- [134] Liu H, Yu Y, Liu H, Jin J, Liu S. Hybrid effects of nano-silica and graphene oxide on mechanical properties and hydration products of oil well cement. *Constr Build Mater* 2018;191:311–9. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.10.029>.
- [135] Matalkah F, Jaradat Y, Soroushian P. Plastic shrinkage cracking and bleeding of concrete prepared with alkali activated cement. *Heliyon* 2019;5:e01514. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01514>.
- [136] Hong M, Lei D, Zhu F, Bai P, He J. Experimental research on aggregate restrained shrinkage and cracking of early-age cement paste. *Cem Concr Res* 2023;172:107246. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107246>.
- [137] Briendl LG, Grengg C, Müller B, Koraimann G, Mittermayr F, Steiner P, et al. In situ pH monitoring in accelerated cement pastes. *Cem Concr Res* 2022;157:106808. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106808>.
- [138] Chuah S, Pan Z, Sanjayan JG, Wang CM, Duan WH. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. *Constr Build Mater* 2014;73:113–24. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.040>.
- [139] Lv S, Liu J, Sun T, Ma Y, Zhou Q. Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process. *Constr Build Mater* 2014;64:231–9. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.061>.
- [140] Murugan M, Santhanam M, Sen Gupta S, Pradeep T, Shah SP. Influence of 2D rGO nanosheets on the properties of OPC paste. *Cem Concr Compos* 2016;70:48–59. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.03.005>.

- [141] Alkhateb H, Al-Ostaz A, Cheng AH-D, Li X. Materials Genome for Graphene-Cement Nanocomposites. *J Nanomech Micromech* 2013;3:67–77. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)NM.2153-5477.0000055](https://doi.org/10.1061/(ASCE)NM.2153-5477.0000055).
- [142] Lv S, Ma Y, Qiu C, Sun T, Liu J, Zhou Q. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. *Constr Build Mater* 2013;49:121–7. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022>.
- [143] Wang B, Pang B. Mechanical property and toughening mechanism of water reducing agents modified graphene nanoplatelets reinforced cement composites. *Constr Build Mater* 2019;226:699–711. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.229>.
- [144] Wang L, Li G, He C, Tang Y, Yi B. Preparation and properties of nano-carbon black modified ultra-high-performance concrete. *Case Studies in Construction Materials* 2022;17. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01378>.
- [145] Hawreen A, Bogas JA, Dias APS. On the mechanical and shrinkage behavior of cement mortars reinforced with carbon nanotubes. *Constr Build Mater* 2018;168:459–70. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.146>.
- [146] Yang H, Monasterio M, Cui H, Han N. Experimental study of the effects of graphene oxide on microstructure and properties of cement paste composite. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2017;102:263–72. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.07.022>.
- [147] Long WJ, Wei JJ, Xing F, Khayat KH. Enhanced dynamic mechanical properties of cement paste modified with graphene oxide nanosheets and its reinforcing mechanism. *Cem Concr Compos* 2018;93:127–39. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.07.001>.
- [148] Bagheri A, Negahban E, Asad A, Abbasi HA, Raza SM. Graphene oxide-incorporated cementitious composites: a thorough investigation. *Mater Adv* 2022;3:9040–51. <https://doi.org/10.1039/d2ma00169a>.
- [149] Gholampour A, Kiamahalleh MV, Tran DNH, Ozbakkaloglu T, Losic D. Revealing the dependence of the physiochemical and mechanical properties of cement composites on graphene oxide concentration. *RSC Adv* 2017;7:55148–56. <https://doi.org/10.1039/c7ra10066c>.
- [150] Sevim O, Jiang Z, Ozbulut OE. Effects of graphene nanoplatelets type on self-sensing properties of cement mortar composites. *Constr Build Mater* 2022;359:129488. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.129488>.
- [151] Ismail FI, Shafiq N, Abbas YM, Ateya ES, Zahid M, Bheel N, et al. The behavior of graphene-nanoplatelets-based high-performance concrete under ambient curing. *Structures* 2023;47:694–708. <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2022.11.086>.
- [152] Du H, Gao HJ, Pang SD. Improvement in concrete resistance against water and chloride ingress by adding graphene nanoplatelet. *Cem Concr Res* 2016;83:114–23. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.005>.

- [153] Xu G, Du S, He J, Shi X. The role of admixed graphene oxide in a cement hydration system. *Carbon N Y* 2019;148:141–50. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.03.072>.
- [154] Yao Y, Zhang Z, Liu H, Zhuge Y, Zhang D. A new in-situ growth strategy to achieve high performance graphene-based cement material. *Constr Build Mater* 2022;335. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127451>.
- [155] Li X, Liu YM, Li WG, Li CY, Sanjayan JG, Duan WH, et al. Effects of graphene oxide agglomerates on workability, hydration, microstructure and compressive strength of cement paste. *Constr Build Mater* 2017;145:402–10. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.058>.
- [156] Yang H, Monasterio M, Cui H, Han N. Experimental study of the effects of graphene oxide on microstructure and properties of cement paste composite. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2017;102:263–72. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.07.022>.
- [157] Long WJ, Wei JJ, Xing F, Khayat KH. Enhanced dynamic mechanical properties of cement paste modified with graphene oxide nanosheets and its reinforcing mechanism. *Cem Concr Compos* 2018;93:127–39. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.07.001>.
- [158] Gong K, Pan Z, Korayem AH, Qiu L, Li D, Collins F, et al. Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Portland Cement Paste. *Journal of Materials in Civil Engineering* 2015;27. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0001125](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0001125).
- [159] Lv S, Liu J, Sun T, Ma Y, Zhou Q. Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process. *Constr Build Mater* 2014;64:231–9. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.061>.
- [160] Zhao W, Chen Y, Liu Z, Wang L, Li X. Effects of surface-modified coal-bearing metakaolin and graphene oxide on the properties of cement mortar. *Constr Build Mater* 2023;372. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130796>.
- [161] Reddy PVRK, Prasad DR. The role of graphene oxide in the strength and vibration characteristics of standard and high-grade cement concrete. *Journal of Building Engineering* 2023;63. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.105481>.
- [162] Wu YY, Que L, Cui Z, Lambert P. Physical properties of concrete containing graphene oxide nanosheets. *Materials* 2019;12. <https://doi.org/10.3390/MA12101707>.
- [163] Lu Z, Chen B, Leung CKY, Li Z, Sun G. Aggregation size effect of graphene oxide on its reinforcing efficiency to cement-based materials. *Cem Concr Compos* 2019;100:85–91. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.04.005>.
- [164] Gholampour A, Kiamahalleh MV, Tran DNH, Ozbakkaloglu T, Losic D. Revealing the dependence of the physiochemical and mechanical properties of cement composites on graphene oxide concentration. *RSC Adv* 2017;7:55148–56. <https://doi.org/10.1039/c7ra10066c>.

- [165] Liu B, Wang L, Pan G, Li D. Dispersion of graphene oxide modified polycarboxylate superplasticizer in cement alkali solution for improving cement composites. *Journal of Building Engineering* 2022;57. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104860>.
- [166] Du H, Pang SD. Dispersion and stability of graphene nanoplatelet in water and its influence on cement composites. *Constr Build Mater* 2018;167:403–13. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.02.046>.
- [167] Farsinia F, Goharshadi EK, Ramezani N, Sangatash MM, Moghayedi M. Antimicrobial waterborne acrylic paint by the additive of graphene nanosheets/silver nanocomposite. *Mater Chem Phys* 2023;297. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127355>.
- [168] Yue L, Pircheraghi G, Monemian SA, Manas-Zloczower I. Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets - Dispersion and synergy effects. *Carbon N Y* 2014;78:268–78. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.003>.
- [169] Ren Y, Rao R, Bhusal S, Varshney V, Kedziora G, Wheeler R, et al. Hierarchical Assembly of Gold Nanoparticles on Graphene Nanoplatelets by Spontaneous Reduction: Implications for Smart Composites and Biosensing. *ACS Appl Nano Mater* 2020;3:8753–62. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01555>.
- [170] Texter J. Graphene dispersions. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 2014;19:163–74. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.04.004>.
- [171] Baig Z, Mamat O, Mustapha M, Mumtaz A, Munir KS, Sarfraz M. Investigation of tip sonication effects on structural quality of graphene nanoplatelets (GNPs) for superior solvent dispersion. *Ultrason Sonochem* 2018;45:133–49. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.03.007>.
- [172] Jing G, Xu K, Feng H, Wu J, Wang S, Li Q, et al. The non-uniform spatial dispersion of graphene oxide: A step forward to understand the inconsistent properties of cement composites. *Constr Build Mater* 2020;264:120729. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120729>.
- [173] Pfindler S, Munch T, Bousta F, Alaoui-Sosse L, Aleya L, Alaoui-Sossé B. Bleaching of biofilm-forming algae induced by UV-C treatment: a preliminary study on chlorophyll degradation and its optimization for an application on cultural heritage. *Environmental Science and Pollution Research* 2018;25:14097–105. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1654-6>.
- [174] Farade RA, Izzri N, Wahab A, Mansour D-EA, Azis NB, Jasni BT, et al. Investigation of the Effect of Sonication Time on Dispersion Stability, Dielectric Properties, and Heat Transfer of Graphene Based Green Nanofluids BDV Breakdown voltage CSO Cottonseed oil DBF Dielectric base fluid DNF Dielectric nanofluid EDL Electrical double layer Enh. Enhancement Expt. Experiment RTP Room temperature and pressure n.d. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3069282>.
- [175] Muthoosamy K, Manickam S. State of the art and recent advances in the ultrasound-assisted synthesis, exfoliation and functionalization of graphene derivatives. *Ultrason Sonochem* 2017;39:478–93. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2017.05.019>.

- [176] Liu J, Fu J, Yang Y, Gu C. Study on dispersion, mechanical and microstructure properties of cement paste incorporating graphene sheets. *Constr Build Mater* 2019;199:1–11. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.12.006>.
- [177] Tambe P, Sharma A, Kulkarni H, Panda B. Solvent assisted dispersion of graphene and its PVA nanocomposites coating: Processing and characterization. *Mater Today Proc* 2022;56:1383–90. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.11.434>.
- [178] Kong FR, Pan LS, Wang CM, Zhang D La, Xu N. Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste. *Constr Build Mater* 2016;105:545–53. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.178>.
- [179] Puertas F, Santos H, Palacios M, Martínez-Ramírez S. Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes. *Advances in Cement Research* 2005;17:77–89. <https://doi.org/10.1680/adcr.2005.17.2.77>.
- [180] Arslan S, Öksüzer N, Gökçe HS. Improvement of mechanical and transport properties of reactive powder concrete using graphene nanoplatelet and waste glass aggregate. *Constr Build Mater* 2022;318:126199. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.126199>.
- [181] Borges PHR, Costa JO, Milestone NB, Lynsdale CJ, Streatfield RE. Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS. *Cem Concr Res* 2010;40:284–92. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.020>.
- [182] Rahhal V, Cabrera O, Delgado A, Pedrajas C, Talero R. C4AF ettringite and calorific synergic effect contribution. *J Therm Anal Calorim* 2010;100:57–63. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0204-3>.
- [183] Bishop M, Bott SG, Barron AR. A new mechanism for cement hydration inhibition: Solid-state chemistry of calcium nitrilotris(methylene)triphosphonate. *Chemistry of Materials* 2003;15:3074–88. <https://doi.org/10.1021/cm0302431>.
- [184] Santos HC dos. INFLUÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO DE CÁLCIO NA FORMAÇÃO DE ETRINGITA TARDIA EM PASTAS DE CIMENTO SUBMETIDAS À CURA TÉRMICA HERICLES CAMPOS DOS SANTOS. Dissertação. Universidade Federal de Sergipe, 2020.
- [185] Tambara Júnior LUD, dos Santos Lima GT, Silvestro L, Ruviaro AS, Gleize PJP, de Azevedo ARG. Influence of polycarboxylate superplasticizer and calcium sulfoaluminate cement on the rheology, hydration kinetics, and porosity of Portland cement pastes. *Journal of Building Engineering* 2023;68. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.106120>.
- [186] Zhang L, Miao X, Kong X, Zhou S. Retardation effect of PCE superplasticizers with different architectures and their impacts on early strength of cement mortar. *Cem Concr Compos* 2019;104:103369. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2019.103369>.

- [187] Komar M, Szulc J, Kata I, Szafran K, Gutarowska B. Development of a Method for Assessing the Resistance of Building Coatings to Photoautotrophic Biofouling. *Applied Sciences (Switzerland)* 2023;13. <https://doi.org/10.3390/app13148009>.
- [188] Domínguez M, Zarzuela R, Moreno-Garrido I, Carbú M, Cantoral JM, Mosquera MJ, et al. Anti-fouling nano-Ag/SiO₂ ormosil treatments for building materials: The role of cell-surface interactions on toxicity and bioreceptivity. *Prog Org Coat* 2021;153. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106120>.
- [189] Trávníčková E, Pijáková B, Marešová D, Bláha L. Antifouling performance of photocatalytic superhydrophobic coatings against *Klebsormidium* alga. *J Environ Chem Eng* 2020;8:104153. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104153>.

Anexo 1

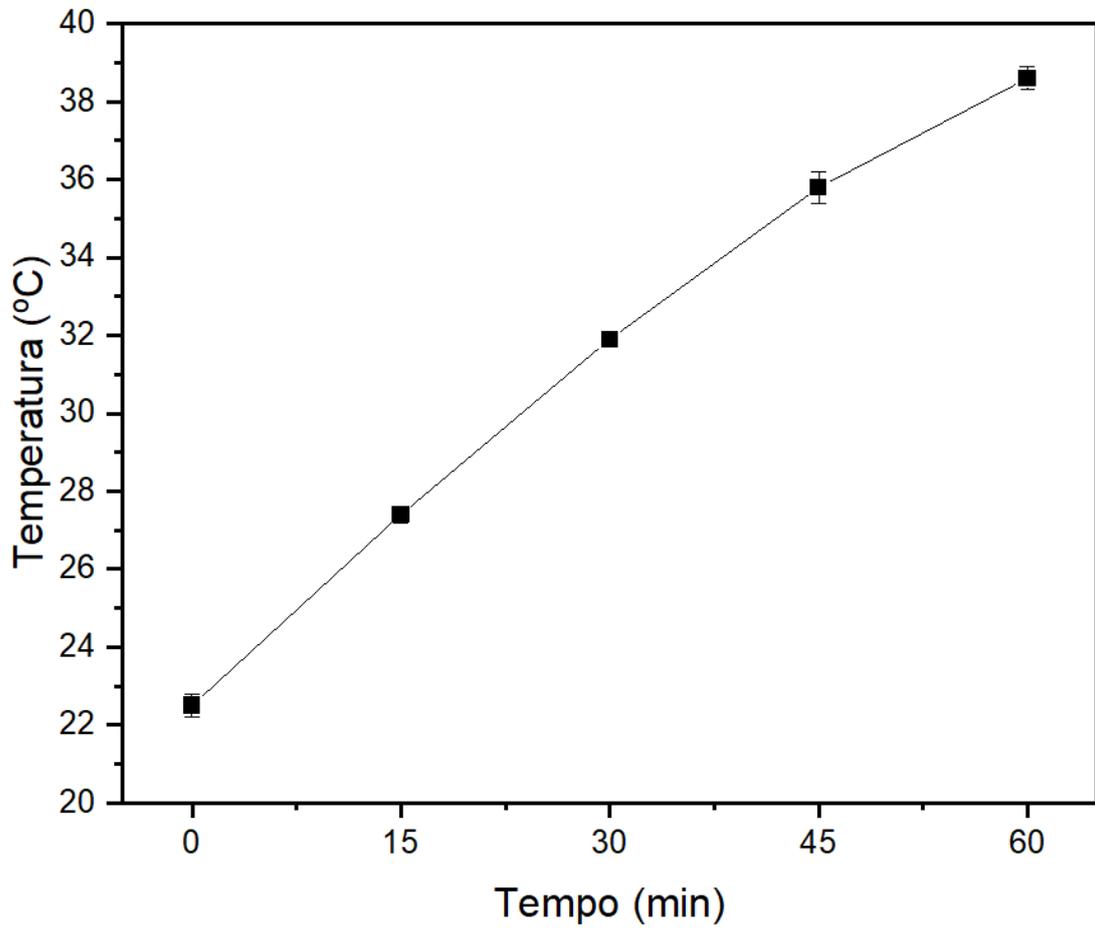


Figura S. 1. Evolução da temperatura no banho ultrassônico ao longo do tempo



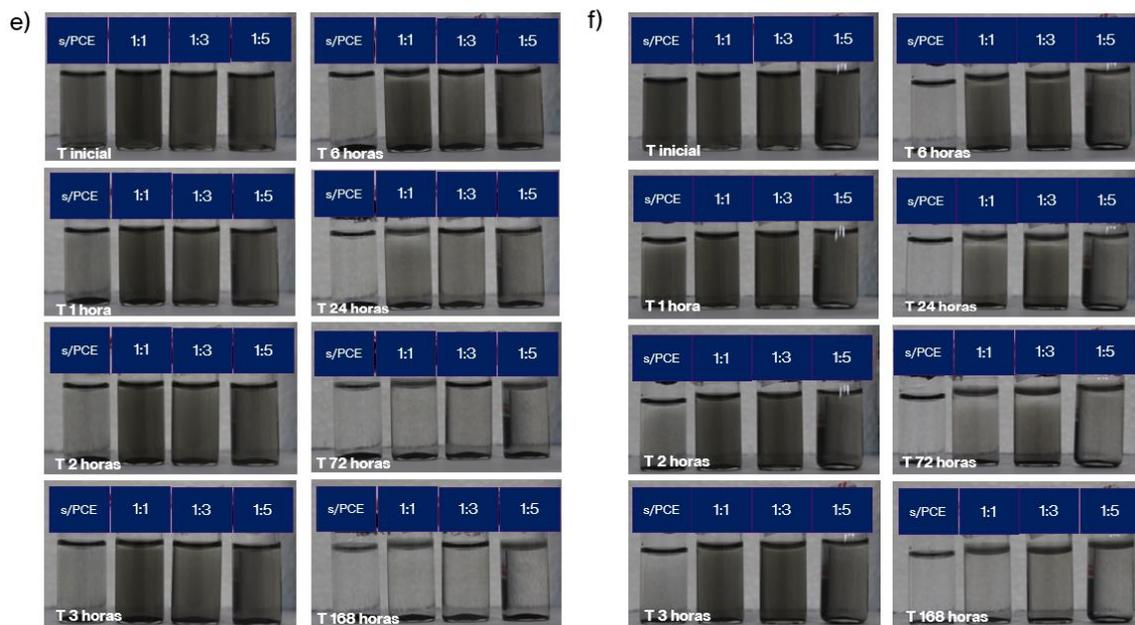


Figura S. 2. Avaliação da dispersão de grafeno em SPC com diferentes dispersantes ao longo do tempo: 0, 1, 2, 3, 6, 24, 72, 168 horas. a) D6, b) D5, c) D1, d) D2, e) D3, f) D4

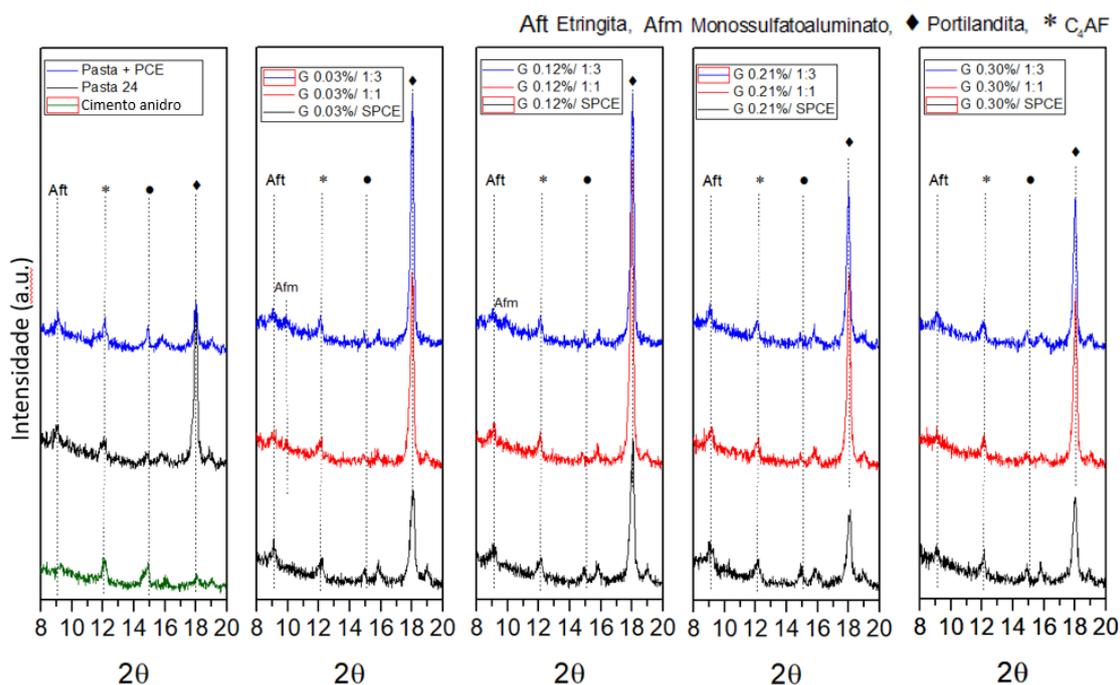
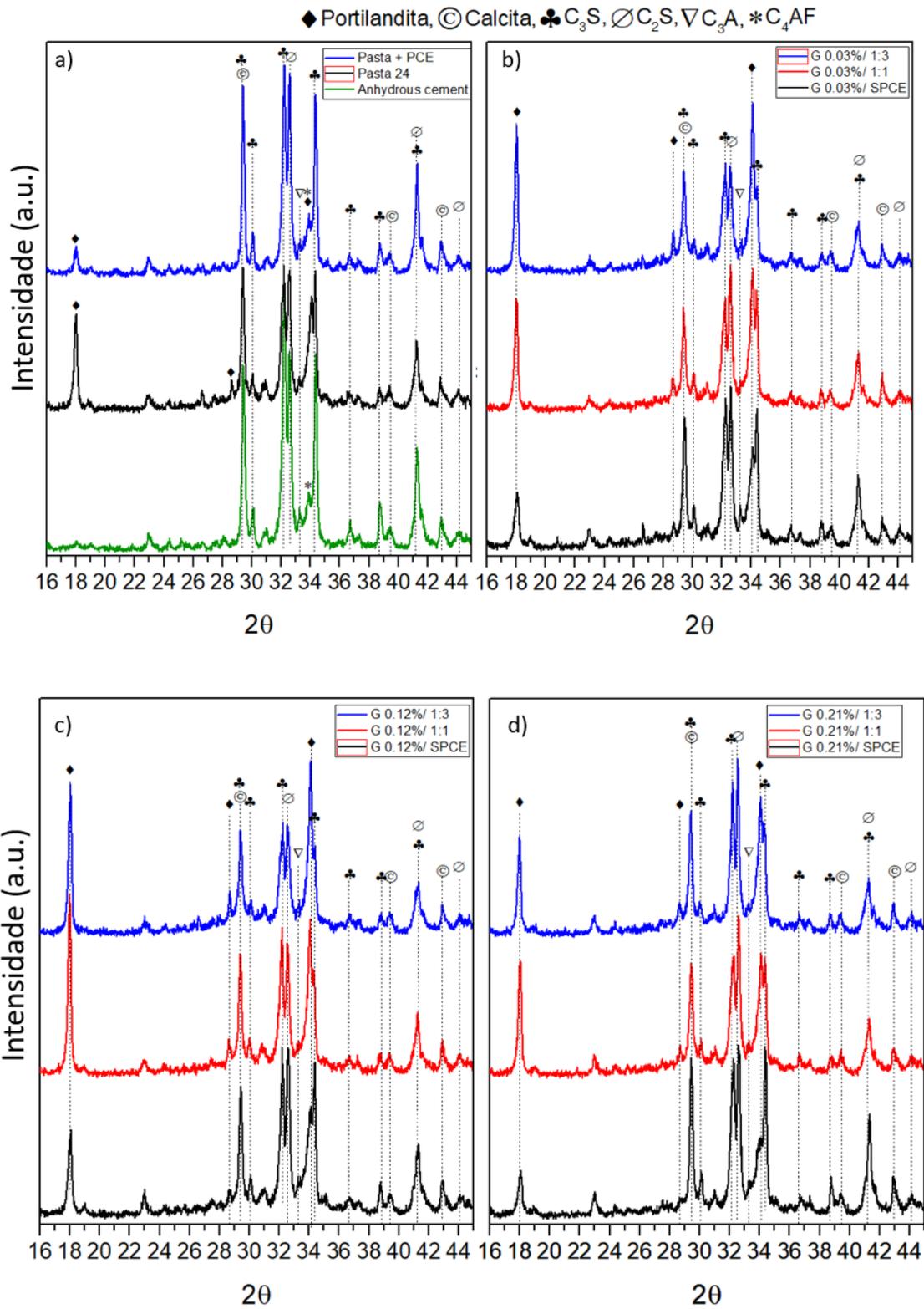


Figura S. 3. DRX de pastas de cimento modificadas com GNP e PCE e das amostras de referência na região de 2θ entre 8 e 20° .



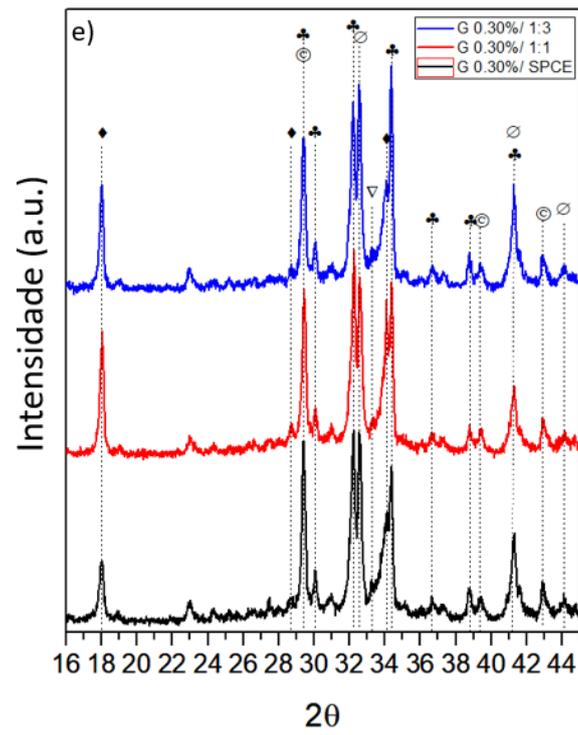


Figura S. 4. DRX de pastas de cimento modificadas com GNP e PCE na região de 2θ entre 16 e 46° . a) Amostras de referência, b) amostras com adição de 0,03% de GNPs, c) adição de 0,12% de GNPs, d) adição de 0,21% de GNPs, e) adição de 0,30% de GNPs