

CRIAÇÃO, RECICLAGEM E OTIMIZAÇÃO DO CONCRETO COM ÓXIDO DE GRAFENO

Matheus Pedro Del Nero Silva (aluno) e Mauro Cesar Terence (orientador)

Apoio: PIBITI Mackenzie

RESUMO

O premio Nobel de 2010 foi destinado a dois professores vindos da Universidade de Manchester, Inglaterra: o russo naturalizado holandês, Andre Geim, e o russo-britânico, Konstantin Novoselov, por descobertas feitas com base em um material sintético derivado do grafite - o grafeno. Com o passar dos tempos, mais pesquisas foram feitas com fundamentos nesse material. É o caso dessa pesquisa, iniciada em agosto de 2016, que utiliza um procedente do grafeno (o óxido de grafeno ou GO - graphene oxide) como aditivo, visando aprimorar as características do concreto. A partir dele, seria permitida uma menor massa específica, maiores resistências à tração e compressão, assim como melhorias em suas características de trabalhabilidade, como indicado em pesquisas anteriores. Pelo decorrer desses doze meses de pesquisa, muito se aprendeu sobre as características do óxido de grafeno em conjunto com o concreto, fundamentos importantes para o surgimento de alguns indícios de que os resultados das pesquisas estrangeiras sejam realmente verdade, e também um começo para a utilização de grafeno e seus derivados nestas áreas de construção civil no Brasil. Devido a alguns problemas e o cronograma a ser seguido pelo programa de pesquisa, não houve a consolidação de todos os objetivos, porém o que foi pesquisado e adquirido pode ser usado como justificativa para uma futura pesquisa de mesmo ramo.

Palavras-chave: Óxido. Grafeno. Concreto

ABSTRACT

The 2010 Nobel Prize was awarded to two professors from the University of Manchester, England: Russian-born Dutchman Andre Geim and Russian-British Konstantin Novoselov for discoveries made from a synthetic material derived from graphite - graphene. Over time, more research has been done with fundamentals in this material. It is the case of this research, initiated in August 2016, which uses a derivative of graphene (the graphene oxide or GO) as an additive, aiming to improve the characteristics of the Concrete. From it, it would be allowed a lower specific mass, higher tensile and compressive strengths, and so would improvements in their workability characteristics, as previous research indicates it should to. Throughout these twelve months of research, much has been learned about the characteristics of graphene oxide in conjunction with concrete, important grounds for the emergence of some evidence that the results of foreign research are indeed true, and also a

beginning for the use of graphene and its derivatives in these areas of civil construction in Brazil. Due to some problems and the schedule to be followed by the research program, there was no consolidation of all the objectives, however what was researched and acquired, can be used as a justification for future research of the same branch.

Keywords: Oxide. Graphene. Concrete

1. INTRODUÇÃO

A princípio, na proposta, foram apresentados dois grandes temas, sendo que um deles se subdividia. O primeiro tema tinha como objetivo a criação de um concreto melhorado, tendo como diferencial o uso do óxido de grafeno como aditivo para causar tais melhoras. As melhoras visadas no concreto eram: sua maior resistência à tração e compressão, maior trabalhabilidade e uma menor massa específica para um concreto mais leve. A trabalhabilidade do concreto, caso melhorada, seria usada como método de diminuir o desperdício de concreto em obras, que aumenta o preço de construções e demanda de tempo. Já o segundo tema proposto era a de pesquisar meios para a reciclagem do concreto adulterado, para evitar danos ao meio ambiente.

Contudo, nem todos os objetivos da proposta puderam ser alcançados devido a alguns fatores que rodearam o grupo nesse tempo de pesquisa. Devido a esses fatores, o grande foco da pesquisa ficou voltado apenas à produção de um concreto melhorado, principalmente na parte de resistência à compressão, já que essa deve ser provavelmente a característica mais importante do concreto.

Essa convergência na escolha dos objetivos ocorreu devido à grande dificuldade que é a produção de GO. Por ser um processo extremamente complexo e de um custo elevado, grande parte do tempo foi voltado apenas para o aprendizado de sua fabricação, já que o próprio grupo era responsável pela sua criação e, como é um processo que demanda tempo e verba, a racionalização do óxido foi um elemento que induziu a focar em menos temas. Outra coisa que também se manteve como causa de retardo foi a espera para o tempo de cura para as duas baterias de experimento que houve: uma demorou 28 dias e outra, 7 dias.

REFERENCIAL TEÓRICO

Como referência para o projeto, houve dois textos que serviram como guia para o caminhar dos experimentos e como indicação de que os testes poderiam dar certo. Esses são dois textos de origem chinesa, sendo o primeiro intitulado como "Uso de Nano-Folhas de Óxido de Grafeno Para Regular a Microestrutura de Pasta de Cimento Endurecida Para

Aumentar sua Força e Dureza" (em inglês: "Use of Graphene Oxide Nanosheets to Regulate the Microstructure of Hardened Cement Paste to Increase its Strength and Toughness") escrito por Shenghua Lv, Sun Ting, Jingjing Liu e Qingfang Zhou. Já o segundo chama-se: "Características de Absorção de Nano-Folhas de Oxido de Grafeno em Cimento"(em inglês: "Absorption Characteristics of Graphene Oxide Nanosheets on Cement"), escrito por Min Wang, Rumin Wang, Hao Yao, Zhujun Wang e Shuirong Zheng.

As pesquisas citadas nos dois papers apontam grandes melhoras na pasta adulterada, sendo elas a criação de cristais em forma de flores e poliedros que alteram as microestruturas da pasta incrementando suas propriedades mecânicas e estruturais no cimento endurecido. Com o acréscimo do GO, não apenas houve a melhora de resistências mecânicas, mas também houve uma queda significativa na porosidade, diminuindo-a de 30% a menos que 10%. Porém, não apenas houve um contraste nos resultados com a porosidade, mas também demonstra um grande avanço equivalente à quantidade de material adicionado, ou seja, quanto maior a quantidade de GO, mais foram detectadas as melhoras.

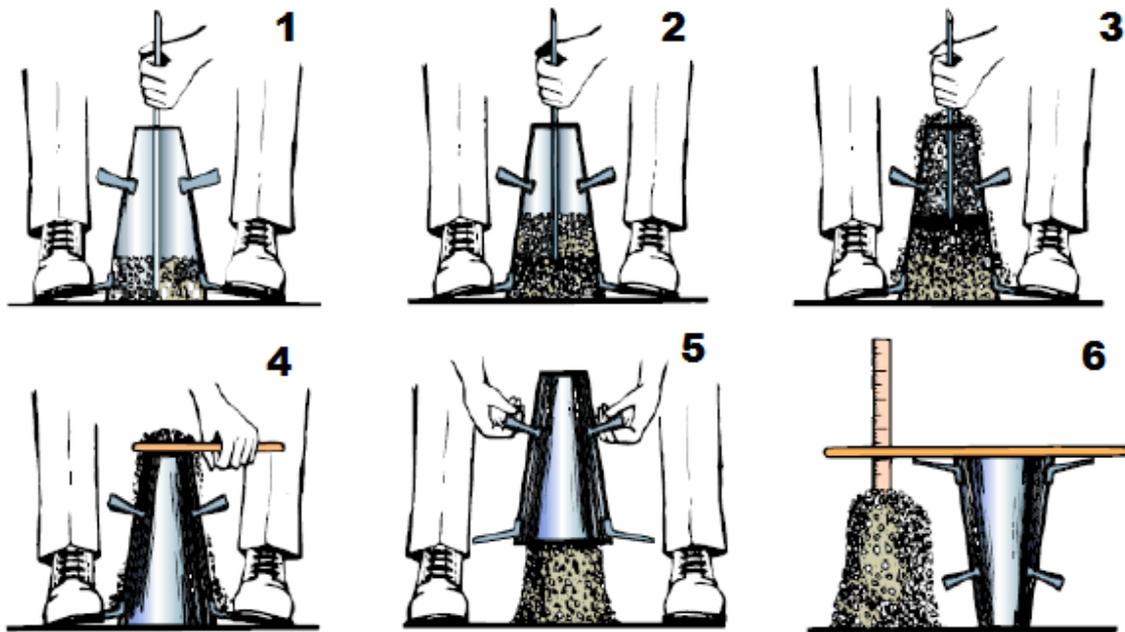
2. METODOLOGIA

Devido a uma convergência de interesse e com intenção de economizar o máximo possível de óxido de grafeno, em razão do custo e do tempo, todos os experimentos foram feitos em um grupo composto por três pessoas, desde a produção de GO até os rompimentos de corpos de prova.

A primeira atividade em laboratório foi a fabricação do óxido para utilizá-lo como matéria para os próximos experimentos. Devido a copyrights e patentes, o processo de produção não pode ser demonstrado neste artigo. O permitido a se falar é que o processo utilizado na criação do aditivo é o Método de Hummers modificado. Após sua produção, para verificar a qualidade e existência do óxido de grafeno, foi feito um DRX, um processo que lê o raio-x da amostra.

Em relação aos ensaios com concreto, foram feitos os testes com base nas NBR 5739 e NBR NM67, além de todas outras normas envolvendo-os. Todos os testes seguiram a mesma linhagem de testes, tendo como diferença apenas a adição de GO na composição do concreto, seguindo o traço 1:2:3:0.6 de cimento, a areia, brita e água respectivamente. Misturando os componentes em uma betoneira e confeccionando o concreto, colocamos em uma caixa de metal com peso e volume interno já conhecidos. Pesado posteriormente depois de cheia a caixa, conseguimos adquirir a densidade do concreto, subtraindo o peso atual do peso da caixa e dividindo pelo volume interno da caixa.

Após esse processo, misturamos de novo na betoneira. Em seguida, realizamos o slump test, que consiste em preencher em três camadas um tronco de cone invertido de metal até a sua borda superior. A cada camada preenchida, é usado uma haste de metal para condensar o concreto. Quando cheio o tronco de cone, ele é levantado, deixando o concreto em seu interior derramar e moldando o material na forma do tronco de cone. O resultado é analisando de acordo com o quanto a forma deixada se diferencia do molde original em relação a sua altura. Quanto maior a diferença, maior sua trabalhabilidade.



Modo de preparo do Slump test

Novamente os resíduos são devolvidos para a betoneira para serem misturados de novo, enquanto paralelamente os moldes (com 20cm de altura e 10 cm de diâmetro) são preparados, passando-se uma camada de óleo para facilitar a desmoldagem quando o concreto estiver seco. Com os moldes prontos, são preenchidos de acordo com a ABNT NBR 5738, em duas camadas e adensado com 12 golpes da mesma haste de metal utilizada no slump test, e direcionados à câmara úmida para a cura dos corpos de prova.

Três baterias foram moldadas com o tempo de 28 dias de idade. Uma chamada de piloto foi usada como comparação para os resultados, pois não continha aditivos; uma com 0,1% de acréscimo para ver as melhoras que o aditivo causa; e mais uma bateria contendo 0,3% de aditivo, para ver se o aumento do GO melhora suas características. As porcentagens referentes ao acréscimo de aditivo são referentes à quantidade de concreto. Cada bateria foi composta por 4 corpos de prova, exceto a de 0.1%, que teve 5 corpos, apesar do quinto corpo ser um pouco menor. Por esse motivo, foram descartados seus resultados. Nos testes com 7 dias, houve apenas duas baterias: um piloto e outra com 0,1%

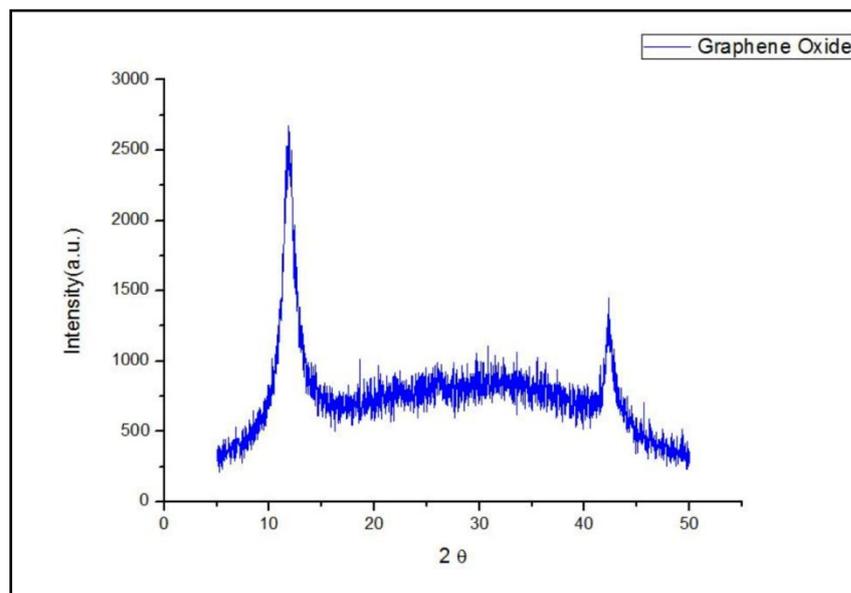
de aditivo, seguindo o mesmo padrão. A única diferença, além da idade, foi a forma de inserção do GO na hora da mistura, que já foi pré-dissolvido em água para evitar acúmulo de material em pequenas áreas.

Chegada a idade suficiente para a ruptura, levamos os corpos para a prensa hidráulica para ruptura dos mesmos. Seguindo as orientações da NBR 5739, os corpos de prova são posicionados um a um na prensa, com os respectivos pratos para o processo e rompidos, tendo a força de ruptura anotada para análise. Além disso, um documento visual foi registrado para averiguação e classificação do tipo de ruptura de cada corpo de prova.

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

Como a base para todo o projeto era o óxido de grafeno, começamos pela sua produção, visto que ele seria necessário para todas as etapas seguintes. Como explicado antes, não posso divulgar os métodos de produção passo a passo, devido a patentes pertencentes à Instituição Mackenzie e aos responsáveis por sua criação. Apesar de um processo difícil e trabalhoso, porém, o grupo conseguiu produzir uma quantidade equivalentemente alta, que foi suficiente pra todas as experiências.

Contudo, apesar de uma boa quantidade, houve um problema a certo modo em sua leitura pelo DRX, que nos demonstra se há óxido de grafeno e também um pouco de sua qualidade. O ideal seria um grande pico, com uma queda repentina e um decréscimo lento em seguida, mas, como podemos ver, houve um outro pico em seguida, o que preocupou um pouco o grupo.



Teste DRX

Este segundo pico pode demonstrar uma péssima qualidade do óxido, ou até talvez que não possua muito GO na amostra, restando apenas grafite.

Contudo, prosseguimos com a pesquisa e começamos os testes envolvendo o concreto e seu aditivo. No dia 18/04/2017, moldamos os corpos de prova para serem rompidos em 28 dias. No dia da moldagem, fizemos ensaios para descobrir sua densidade e trabalhabilidade. Esses testes, como podemos ver, ficaram de acordo com os indícios das duas pesquisas feitas pelos chineses, tendo uma trabalhabilidade relativamente baixa e uma queda sutil na densidade.

Resistência à compressão 28 dias					
Moldagem: 18/04/2017					
Desmoldagem: 20/04/2017					
Ruptura: 16/05/2017					
Traço: 1:2:3:0,6:x (cimento:areia:brita:água:aditivo)					
Aditivo (x)	Massa Cx Vazio (kg)	Massa Cx Cheio (kg)	Volume (L)	Densidade (kg/m ³)	Slump (mm)
0	2,58	9,88	3,055	3234,04	10
0,10%	2,58	9,84	3,055	3220,95	25
0,30%	2,58	9,78	3,055	3201,31	35

Tabela por Camila Andrade

Passados 28 dias e com as três baterias prontas para serem rompidas, fomos ao laboratório de Materiais de Construção para prosseguir com o rompimento. Iniciamos com os copos piloto, com os de 0,1% de aditivo e enfim com o de 0,3%.

Como podem ser observados na tabela a seguir, os resultados não mantiveram uma homogeneidade nos resultados, ou seja, houve muita variação.

Resistência à compressão 28 dias					
Corpo de Prova	Diametro (mm)	Carga (kgf)	Resistência (Mpa)	Diferença resistencia (%)	resistencia
0 A	101,19	24600	30,59	-	
0 B	100,14	24000	30,47	-	
0 C	100,06	23600	30,01	-	
0 D	100,37	18600	23,51	-	
0,01% A	100,42	25300	31,94	11,50%	
0,01% B	99,98	22800	29,04	1,38%	
0,01% C	100,16	19700	25	-12,72%	
0,01% D	100,54	23600	29,73	3,79%	
0,01% E	99,43	26300	33,87	18,24%	
0,03% A	100,07	24200	30,77	7,42%	
0,03% B	100,02	24100	30,67	7,07%	
0,03% C	101,08	25000	31,15	8,74%	
0,03% D	99,92	22000	28,06	-2,04%	

A diferença foi baseada na média das resistências dos cps sem aditivo (28,645)

Tabela por Camila Andrade

Distanciamento dos Valores de Compressão

Conteúdo de GO (%)	Média de Resistência (MPa)	Valores Extremos (MPa)/ Variação com relação a média (%)	
		Máximo/%	Mínimo/%
28 dias			
0	28.645	30.59/6.79%	23.51/17%
0.1	28.9275	31.94/10.41%	25/13.57%
0.3	30.1625	31.15/3.27%	28.06/6.97%

Começando com uma análise da bateia feita com 0,1% de aditivo, há de se ver que houve um corpo com uma melhora de mais de 10%, sem contar o corpo E desta bateria, que chegou a quase 20%, mas teve de ser descartado devido a sua deformidade. Apesar de uma melhora aparente no corpo A, os três corpos seguintes não mantiveram o mesmo êxito, já que o corpo C teve um decréscimo no resultado de 12%, e os corpos B e D não tiveram a melhora esperada pelo grupo. Em contradição à bateria de 0,1%, os que obtiveram 0,3% de aditivo, mantiveram uma maior homogeneidade nos resultados, mantendo-se no entorno de 7,5% de melhora, nos 30,75 MPa. Porém, a base de comparação para os resultados era o paper "Uso de Nano-Folhas de Óxido de Grafeno Para Regular a Microestrutura de Pasta de Cimento Endurecida Para Aumentar sua Força e Dureza" (em inglês: "Use of Graphene Oxide Nanosheets to Regulate the Microstructure of Hardened Cement Paste to Increase its Strength and Toughness"), escrito por Shenghua Lv, Sun Ting, Jingjing Liu e Qingfang Zhou, e, como se vê a seguir, não obtivemos um rendimento satisfatório em relação a ele.

Outro fator a se observar foi a relação água-cimento, que teve de passar um pouco do aconselhável (de 0.4 á 0.5). Este fato ocorreu devido à baixa trabalhabilidade do concreto junto com o aditivo, que ficaria ruim para moldar os corpos e até mesmo na hora de preencher o tronco de cone do slump test. Como já é de conhecimento, quanto mais diferente a relação a/c do aconselhável, menor sua resistência.

Força de Compressão (MPa/porcentagem de aumento)		
Conteúdo de GO (%)	7 dias	28 dias
0 (amostra de controle)	36.74/0	59.31/0
0.1	45.31/23.3	69.65/17.4
0.2	49.51/34.75	77.82/31.2
0.3	55.56/51.22	86.62/46.1
0.4	58.61/59.5	92.36/55.7
0.5	62.25/69.4	93.38/57.4
0.6	63.27/72.7	94.26/58.5

Tabela retirada do paper *Uso de Nano-Folhas de Óxido de Grafeno Para Regular a Microestrutura de Pasta de Cimento Endurecida Para Aumentar sua Força e Dureza*

A seguir vão estar relacionadas as fotos dos corpos de prova já rompidos, junto com uma classificação do tipo de ruptura (segundo a NBR 5739):



IDADE: 28 dias
ADITIVO: 0%
LETRA: A
RUPTURA: TIPO C



IDADE: 28 dias
ADITIVO: 0%
LETRA: B
RUPTURA: TIPO B



IDADE: 28 dias
ADITIVO: 0%
LETRA: C
RUPTURA: TIPO B



IDADE: 28 dias
ADITIVO: 0%
LETRA: D
RUPTURA: TIPO A



IDADE: 28 dias
ADITIVO: 0.1%
LETRA: A
RUPTURA: TIPO A



IDADE: 28 dias
ADITIVO: 0.1%
LETRA: B
RUPTURA: TIPO B



IDADE: 28 dias
ADITIVO: 0.1%
LETRA: C
RUPTURA: TIPO F



IDADE: 28 dias
ADITIVO: 0.1%
LETRA: D
RUPTURA: TIPO E



IDADE: 28 dias
ADITIVO: 0.1%
LETRA: E
RUPTURA: TIPO E



IDADE: 28 dias
ADITIVO: 0.3%
LETRA: A
RUPTURA: TIPO D



IDADE: 28 dias
ADITIVO: 0.3%
LETRA: B
RUPTURA: TIPO E



IDADE: 28 dias
ADITIVO: 0.3%
LETRA: C
RUPTURA: TIPO E



IDADE: 28 dias
ADITIVO: 0.3%
LETRA: D
RUPTURA: TIPO A

Como as expectativas não foram alcançadas, criamos duas hipóteses para o ocorrido. Já que foi adicionado o GO em pó, a primeira hipótese era a de que havia acúmulo do aditivo em algumas regiões, responsável por alguns corpos terem tido um desempenho bom e outros nem tanto. Já a segunda suposição era a de que o óxido usado não era de boa qualidade ou que parte dele possa ser apenas grafite, e que temos como fundamento o DRX atípico. Dadas as suposições, optamos por fazer mais um teste, porém, devido ao tempo curto, fizemos os corpos de prova com apenas 7 dias de idade, mas com a diferença de pré dissolver o óxido de grafeno em uma solução, evitando que ele se acumule em apenas algumas partes.

Fizemos a moldagem no dia 14/06/2017 contendo apenas duas baterias de testes, uma piloto e outra contendo 0.1% de aditivo. Para a surpresa do grupo, o slump test, desta vez no concreto contendo o aditivo, obteve uma melhora considerável. Sua densidade, porém, manteve-se igual à do piloto, como podemos observar na tabela a seguir.

Resistência à compressão 7 dias					
Moldagem: 14/06/2017					
Desmoldagem: 15/06/2017					
Ruptura: 21/06/2017					
Traço: 1:2:3:0,6:x (cimento:areia:brita:água:aditivo)					
Aditivo (x)	Massa Cx Vazio (kg)	Massa Cx Cheio (kg)	Volume (L)	Densidade (kg/m ³)	Slump (mm)
0	2,58	9,78	3,055	3201,31	35
0,10%	2,58	9,78	3,055	3201,31	80

Tabela por Camila Andrade

Passados 7 dias para a cura do concreto, levamos o corpo para a prensa e fazer sua ruptura. Nesses testes houve um resultado estranho, visto que com 28 dias nas baterias, houve aumentos nas forças necessárias para romper os copos, enquanto nos testes com 7 dias todos os corpos tiveram um decréscimo nas forças de compressão

Resistência à compressão 7 dias					
Corpo de Prova	Diâmetro (mm)	Carga (kgf)	Resistência (Mpa)	Diferença (%)	resistencia
0 A	100	16950	21,58	-	
0 B	100,2	17200	21,81	-	
0 C	100	17100	21,77	-	
0 D	100	16100	20,5	-	
0,01% A	100,3	15100	19,11	-10,76%	
0,01% B	100,5	14200	17,9	-16,41%	
0,01% C	100,6	14800	18,62	-13,05%	
0,01% D	100,3	15500	19,62	-8,38%	
A diferença foi baseada na média das resistências dos cps sem aditivo (21,415)					

Tabela por Camila Andrade

Conteúdo de GO (%)	Média de Resistência (MPa)	Valores Extremos (MPa)/ Variação com relação a media (%)	
		Máximo/%	Mínimo/%
7 dias			
0	21.415	21.81/1.84	20.50/4.27
0.1	18.8125	19.62/4.29	17.9/4.95

A amostra manteve-se muito mais constante em seus resultados, tendo um baixo desvio e mesmo com um baixo desempenho de compressão, provou ser uma mistura mais homogênea, descartando a primeira hipótese e fortificando a segunda. Os fatores que mais contribuem para a afirmação da segunda hipótese estão relacionados com a constância dos resultados com compressão e até mesmo a piora nos resultados pode ajudar a comprová-la.

Como ela manteve-se com pouco desvio da média, a mistura não conteve acúmulo de matéria e, devido à piora nos testes, a qualidade do GO pode ser posta em dúvida.

A seguir vão estar relacionadas as fotos dos corpos de prova já rompidos, junto com uma classificação do tipo de ruptura (segundo a NBR 5739):



IDADE: 7 dias
ADITIVO: 0%
LETRA: A
RUPTURA: TIPO E



IDADE: 7 dias
ADITIVO: 0%
LETRA: B
RUPTURA: TIPO E



IDADE: 7 dias
ADITIVO: 0%
LETRA: C
RUPTURA: TIPO C



IDADE: 7 dias
ADITIVO: 0%
LETRA: D
RUPTURA: TIPO C



IDADE: 7 dias
ADITIVO: 0.1%
LETRA: A
RUPTURA: TIPO A



IDADE: 7 dias
ADITIVO: 0.1%
LETRA: B
RUPTURA: TIPO E



IDADE: 7 dias
ADITIVO: 0.1%
LETRA: C
RUPTURA: TIPO E



IDADE: 7 dias
ADITIVO: 0.1%
LETRA: D
RUPTURA: TIPO C

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com alta expectativa em cima dos resultados, era de se esperar que fossem alcançados resultados similares aos das pesquisas usadas como base, porém, como os dados, apesar de bons, não conseguiram se aproximar dos da pesquisa, outra bateria de testes foi feita. Nesta segunda bateria, as resistências foram ainda mais baixas, chegando a serem piores do que os testes piloto.

Como conclusão tirada dessas duas baterias de testes feitas, podemos tirar que houve algum erro durante o processo, que o torna não conclusivo, visto que o tempo de ação para o óxido de grafeno agir pode ser maior que os 7 dias, ou que houve algum erro de processo na fabricação, devido ai DRX ter aparecido com mais um pico.

Gostaria de encerrar este trabalho agradecendo a todos os envolvidos que me ajudaram durante todos os processos e etapas que passei durante esses doze meses. Agradecimentos aos funcionários do laboratório de Materiais de Construção: José Maria e Lazaro; aos alunos de mestrado da Engenharia de Materiais: Carolina Tegon e Andressa Oliveira; aos membros do grupo de iniciação científica no qual estava incluso: Giovana Camargo Albuquerque e Camila Andrade; e ao meu orientador Mauro Cesar Terence.

Indico uma nova pesquisa para a consolidação das teorias utilizando os mesmos métodos, porém com amostras diferentes de óxido de grafeno, visto que as amostras usadas neste estavam com análises duvidosas no DRX.

5. REFERÊNCIAS

"Uso de Nano-Folhas de Oxido de Grafeno Para Regular a Microestrutura de Pasta de Cimento Endurecida Para Aumentar sua Força e Dureza" (em inglês: "Use of Graphene Oxide Nanosheets to Regulate the Microstructure of Hardened Cement Paste to Increase its Strength and Toughness") escrito por Shenghua Lv, Sun Ting, Jingjing Liu e Qingfang Zhou;

"Características de Absorção de Nano-Folhas de Oxido de Grafeno em Cimento"(em inglês: "Absorption Characteristics of Graphene Oxide Nanosheets on Cement"), escrito por Min Wang, Rumin Wang, Hao Yao, Zhujun Wang e Shuirong Zheng;

Norma ABNT NBR 5737- Cimentos Portland Resistentes a Sulfatos;

Norma ABNT NBR 5738- Procedimento Para Moldagem e Cura de Corpos de Prova;

Norma ABNT NBR 5739- Ensaio de Compressão de Corpos de Prova Cilíndricos;

Norma ABNT NBR NM67- Determinação da Consistência Por Abatimento de Cone;

Contatos: e-mail aluno: matheuspedro.1@hotmail.com e e-mail orientador: