

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Construção Civil

Bianca da Silva Lima Miconi Costa

**DESENVOLVIMENTO DE UM COMPOSTO CIMENTÍCIO FOTOCATALÍTICO
COM ADIÇÕES DE $g\text{-C}_3\text{N}_4$ E GRAFENO**

Belo Horizonte

2022

Bianca da Silva Lima Miconi Costa

**DESENVOLVIMENTO DE UM COMPOSTO CIMENTÍCIO FOTOCATALÍTICO
COM ADIÇÕES DE g-C₃N₄ E GRAFENO**

Versão final

Dissertação apresentada Programa de Pós-Graduação em Construção Civil da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Construção Civil.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Houmard

Coorientador: Dr. Tarcizo da Cruz Costa de Souza

Belo Horizonte

2022

Costa, Bianca da Silva Lima Miconi.

C837d

Desenvolvimento de um composto cimentício fotocatalítico com adições de g-C₃N₄ e grafeno [recurso eletrônico] / Bianca da Silva Lima Miconi Costa. – 2022.

1 recurso online (133 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Manuel Houmard.

Coorientador: Tarcizo da Cruz Costa de Souza.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 121-133.

Bibliografia: f. 105-120.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Construção civil - Teses. 2. Materiais de construção - Teses. 3. Cimento - Teses. 4. Grafeno - Teses. 5. Reologia - Teses. 6. Fotocatálise - Teses. I. Houmard, Manuel. II. Souza, Tarcizo da Cruz Costa de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 691(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL - MESTRADO

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Às quatorze horas do dia trinta e um de maio de dois mil e vinte e dois, por meio de sistema de interação de áudio e vídeo em tempo real (plataforma Google Meet), realizou-se a sessão pública para a defesa da Dissertação de **BIANCA DA SILVA LIMA MICONI COSTA**. A presidência da sessão coube ao Prof. Dr. Manuel Noel Paul Georges Houmard (Orientador). Inicialmente, o presidente fez a apresentação da Comissão Examinadora assim constituída: Prof. Dr. Tarcizo da Cruz Costa de Souza (Coorientador - UFMG), Prof. Dr. Fernando do Couto Rosa Almeida (UFMG), Prof. Dr. Luiz Orlando Ladeira (UFMG), Prof. Dr. Péter Ludvig (Examinador externo - CEFET-MG) e Prof. Dr. Manuel Noel Paul Georges (Orientador - UFMG). Em seguida, a candidata fez a apresentação do trabalho que constitui sua Dissertação de Mestrado, intitulada: "**DESENVOLVIMENTO DE UM COMPOSTO CIMENTÍCIO FOTOCATALÍTICO COM ADIÇÕES DE g-C₃N₄ E GRAFENO**". Seguiu-se a arguição pelos examinadores e logo após, a Comissão reuniu-se, sem a presença da candidata e do público e decidiu considerar **aprovada** a Dissertação de Mestrado. O resultado final foi comunicado publicamente à candidata pelo presidente da Comissão. Nada mais havendo a tratar, o presidente encerrou a sessão e lavrou a presente ata que, depois de lida, se aprovada, será assinada pela Comissão Examinadora.

Belo Horizonte, 23 de junho de 2022.

Assinatura dos membros da banca examinadora:



Documento assinado eletronicamente por **Tarcizo da Cruz Costa de Souza, Usuário Externo**, em 23/06/2022, às 14:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando do Couto Rosa Almeida, Professor do Magistério Superior**, em 23/06/2022, às 15:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Péter Ludvig, Usuário Externo**, em 23/06/2022, às 16:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Manuel Noel Paul Georges Houmard, Professor do Magistério Superior**, em 23/06/2022, às 16:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Orlando Ladeira, Professor do Magistério Superior**, em 30/06/2022, às 15:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Chahud, Coordenador(a) de curso de pós-graduação**, em 01/07/2022, às 17:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1541966** e o código CRC **20A6D936**.

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, pelo zelo e compreensão em todos os momentos. Especialmente em memória do meu pai, Robspierre Miconi Costa, que está descansando no céu.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus amados pais. À minha mãe, Águeda Luzia da Silva Lima Miconi Costa, e ao meu pai, Robspierre Miconi Costa (*in memoriam*), que sempre incentivaram meus estudos e lutaram para me proporcionar uma educação da melhor qualidade. Sem vocês eu nunca teria chegado até aqui. Eu tenho muito orgulho de vocês, pelos pais incríveis que são.

Ao meu noivo, Filemon Pereira do Carmo, por sempre estar ao meu lado e me apoiar durante toda a minha jornada, da pós ao mestrado. Menção honrosa para as (milhares) de vezes que você se disponibilizou para me levar de carona para a UFMG e o CTNano.

Ao meu orientador, professor Dr. Manuel Houmard. Obrigada por ser essa pessoa tão humilde. Agradeço a confiança e liberdade depositada para execução dessa pesquisa. Sou grata também pelas orientações e conselhos. Não poderia deixar de comentar sobre sua paciência e compreensão, principalmente durante esses mais de três anos de mestrado. Aprendi muito com você, eu não poderia ter um orientador melhor.

Ao meu coorientador, Dr. Tarcizo da Cruz Costa de Souza, que sempre foi tão paciente e disponível. Você foi um verdadeiro parceiro ao me ajudar a executar todos os meus ensaios no CTNano. Você foi muito presente e importante durante toda a minha pesquisa, especialmente na parte prática.

Por fim, agradeço aos meus colegas e amigos que fiz na UFMG, no mestrado (DEMC), na Diretoria de Inovação e Metodologias de Ensino (GIZ) e no grupo de caronas de Betim. Agradecimento especial à Raquel Kenya Ferreira Gonçalves de Oliveira, que me salvava quase todos os dias nas caronas para o CTNano / UFMG, e à Isabela Cristina Passos e Possas, grande colega do GIZ.

RESUMO

A ineficiência no quesito durabilidade e manutenção das construções faz com que uma grande quantidade de materiais seja consumida. Por conseguinte, o desenvolvimento de materiais avançados é necessário para que essa situação possa ser revertida. Neste contexto, a fotocatalise é vista como uma das “alternativas verdes” mais promissoras. Além de contribuir para uma melhor qualidade do ar através da decomposição de contaminantes, esse processo ainda pode ser explorado em materiais de construção de maneira a promover propriedades autolimpantes. Assim sendo, os principais objetivos com a realização dessa pesquisa são: 1) verificar a eficiência da atividade fotocatalítica de pastas de cimento produzidas com a combinação de dois nanomateriais, um deles ainda pouco explorado em matrizes cimentícias: o g-C₃N₄; 2) examinar a influência dos nanomateriais nas propriedades reológicas, mecânicas e fotocatalíticas em pastas de cimento. Considerando uma possível sinergia do g-C₃N₄ com o grafeno e almejando um aumento da resistência mecânica, este também foi adicionado à matriz cimentícia. Os materiais compósitos foram então caracterizados e avaliados nos estados fresco e endurecido. No tocante à resistência mecânica, os maiores ganhos foram obtidos com as pastas que continham grafeno, chegando a 17,7% de aumento na resistência à compressão e 13% de aumento na resistência à tração na flexão. O g-C₃N₄ não promoveu alterações mecânicas significativas, quando incorporado em teores intermediários ou altos. Por outro lado, do ponto de vista reológico, o g-C₃N₄ foi o maior responsável por grandes alterações no estado fresco. Para verificar a atividade fotocatalítica, foi avaliada a taxa de remoção do corante indicador azul de metileno em água com o tempo. As amostras com a maior porcentagem de g-C₃N₄, com ou sem grafeno, foram as que apresentaram os melhores resultados deste parâmetro, alcançando praticamente 60% de remoção do corante. Este trabalho indica uma significativa tendência de aplicação prática do g-C₃N₄ e do grafeno para a produção de materiais compósitos cimentícios com capacidades fotocatalíticas potencialmente aprimoradas.

Palavras-chave: Pastas de cimento; g-C₃N₄; Grafeno; Reologia; Comportamento mecânico; Fotocatalise.

ABSTRACT

Inefficiency in terms of durability and maintenance in buildings causes a large consumption of materials. Therefore, the development of advanced materials is necessary to be able to reverse this situation. In this context, photocatalysis is seen as one of the most promising “green alternatives”. In addition to contribute to a better air quality through the decomposition of contaminants, this process can still be explored in construction materials to promote self-cleaning properties. Therefore, the main objectives of this research are: 1) verify the efficiency of the photocatalytic activity of a cement paste manufactured with the combination of two nanomaterials, one of them still few studied in cementitious matrices: the g-C₃N₄; 2) check the influence of the nanomaterials on the rheological, mechanical, and photocatalytic properties of cement pastes. Considering a possible synergy between the g-C₃N₄ and graphene materials and aiming to improve the mechanical strength, graphene was also added to the cementitious matrix. The composite materials were then characterized and evaluated in the fresh and hardened states. Regarding the mechanical strength, the greatest gains were obtained with pastes containing graphene, reaching a 17.7% increase in compressive strength and a 13% increase in flexural tensile strength. The graphitic carbon nitride did not promote significant mechanical changes when incorporated at intermediate or high levels. On the other hand, from a rheological point of view, the g-C₃N₄ was the most responsible for large changes in the fresh state. To determine the photocatalytic activity, the removal rate of methylene blue dye in water as a function of the time was evaluated. The samples with the highest percentage of g-C₃N₄, with or without graphene, were the ones showing the best results for this parameter, reaching approximately 60% of dye removal. This research indicates a significant trend for the practical application of g-C₃N₄ and graphene to produce cementitious composite materials with potentially enhanced photocatalytic capabilities.

Keywords: Cement pastes; g-C₃N₄; Graphene; Rheology; Mechanical behavior; Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Emissão de CO ₂ por setor (esquerda); emissão de CO ₂ por material (direita)	23
Figura 2 – Esquema de excitação do fotocatalisador	10
Figura 3 – Energia de <i>bandgap</i> de materiais semicondutores típicos.....	15
Figura 4 – Evolução anual do número de artigos relacionados ao g-C ₃ N ₄ (banco de dados Scopus).....	18
Figura 5 – Padrões de conexão dos alótropos (a) triazina, (b) heptazina	19
Figura 6 – Configurações do g-C ₃ N ₄	19
Figura 7 – Exemplos típicos de nanomateriais à base de carbono	24
Figura 8 – Nanomateriais e suas classificações	25
Figura 9 – Hibridização sp ² (destaque) dos átomos de carbono na estrutura do grafeno	29
Figura 10 – Aplicações fotocatalíticas de fotocatalisadores à base de grafeno	31
Figura 11 – Estrutura do g-C ₃ N ₄	34
Figura 12 – a) Melamina em um crisol; b) Crisol selado com papel alumínio para ir à estufa	36
Figura 13 – Estufa utilizada para sintetização do g-C ₃ N ₄	36
Figura 14 – Rampa de aquecimento e resfriamento durante a síntese do g-C ₃ N ₄	37
Figura 15 – g-C ₃ N ₄ <i>bulk</i>	37
Figura 16 – a) Material parcialmente esfoliado; b) Autoclave	38
Figura 17 – a) Esfoliação hidrodinâmica; b) Banho ultrassônico; c) g-C ₃ N ₄	39
Figura 18 – Grafeno	40
Figura 19 – Processo de preparação do g-C ₃ N ₄ para incorporação nas pastas	43
Figura 20 – a) Processo de preparação do grafeno; b) Esfoliação do material.....	44
Figura 21 – Aparelho (<i>mixer</i>) utilizado para mistura das pastas	44
Figura 22 – Reômetro rotativo	48
Figura 23 – Seção transversal do recipiente porta-amostra do reômetro.....	48
Figura 24 – Rampa de aceleração (1) e desaceleração (2) do reômetro rotativo	49

Figura 25 – Ensaio de miniabatimento cone de Kantro	50
Figura 26 – a) e b) Cura úmida; c) Cura submersa.....	50
Figura 27 – Corpos de prova antes (a) e após (b) o ensaio de resistência à tração na flexão	51
Figura 28 – Aparatos de pesagem hidrostática das amostras (a) e ensaio na câmara a vácuo (b).....	53
Figura 29 – a) Aparato utilizado para os ensaios de fotocatalise; b) Lâmpadas LED.....	56
Figura 30 – a) Preparação do ensaio; b) Amostras imersas no AM; c) Agitador magnético	57
Figura 31 – Alíquotas coletadas em diferentes períodos	57
Figura 32 – Curva de calibração.....	58
Figura 33 – Imagens de MO das amostras de g-C ₃ N ₄ do lote L1, alíquota MIX.....	61
Figura 34 – Imagens de MO das amostras de g-C ₃ N ₄ do lote L2, alíquota MIX.....	62
Figura 35 – Imagens de MO das amostras de g-C ₃ N ₄ do lote L1, alíquota SBN.....	63
Figura 36 – Imagens de MO das amostras de g-C ₃ N ₄ do lote L2, alíquota SBN.....	64
Figura 37 – Imagens de MO das amostras de g-C ₃ N ₄ do lote L1, alíquota MIX (esquerda) e L2, alíquota MIX (direita)	65
Figura 38 – Imagens de MO das amostras de g-C ₃ N ₄ do lote L1, alíquota SBN (esquerda) e L2, alíquota SBN (direita)	66
Figura 39 – FTIR do g-C ₃ N ₄	67
Figura 40 – Comparação entre padrão do nano-CN e <i>bulk</i> -CN	68
Figura 41 – MET do nano-C ₃ N ₄	69
Figura 42 – MET do nano-C ₃ N ₄ em diferentes escalas.....	70
Figura 43 – Imagens de MET do grafeno, estrutura em forma de folhas	71
Figura 44 – Imagens de MET do grafeno, ênfase para a estrutura folhosa	72
Figura 45 – Imagens de MET do grafeno com estrutura similar a um “papel alumínio amassado”	72

Figura 46 – Espectroscopia Raman do grafeno produzido neste trabalho.....	73
Figura 47 – Curva de defloculação correspondente a avaliação do teor ótimo de aditivo SP	75
Figura 48 – Curva de fluxo típica.....	76
Figura 49 – Curvas de fluxo descendentes mais representativas de cada composição...	77
Figura 50 – Valores médios de limite de escoamento	77
Figura 51 – Valores médios de viscosidade plástica	78
Figura 52 – Diâmetro de espalhamento pelo método de Kantro.....	78
Figura 53 – Relação entre limite de escoamento e diâmetro de espalhamento.....	79
Figura 54 – Relação entre diâmetro de espalhamento e viscosidade plástica.....	82
Figura 55 – Relação entre limite de escoamento e viscosidade plástica	83
Figura 56 – Resistência à compressão.....	86
Figura 57 – Resistência à tração na flexão.....	87
Figura 58 – MEV da amostra REF: a) Presença de CaOH_2 na pasta cimentícia (seta); b) Fissura	89
Figura 59 – Imagens MEV da amostra GCN-25 mostrando possíveis placas de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ envelopadas por produtos de hidratação.....	90
Figura 60 – Imagem MEV da amostra com 0,50% de adição de $\text{g-C}_3\text{N}_4$	91
Figura 61 – Imagem MEV da amostra com 1,00% de adição de $\text{g-C}_3\text{N}_4$	91
Figura 62 – Imagens MEV da amostra G, destaque para diferentes configurações dos produtos de hidratação do cimento	92
Figura 63 – MEV da amostra G, destaque para produtos de hidratação em formato de barras.....	93
Figura 64 – MEV da amostra G: a) Redução do tamanho de fissuras; b) Densificação da matriz	94
Figura 65 – Porosidade total (Pt), aberta (Pa) e absorção de água por imersão (Ai) das amostras estudadas neste trabalho.....	95

Figura 66 – Densidade das amostras.....	97
Figura 67 – Eficiência de remoção do AM aplicado em compósitos cimentícios com g-C ₃ N ₄ e grafeno sob a irradiação de luz visível.....	98
Figura 68 – Eficiência de remoção do AM pelas amostras após iluminação com luz visível (desconsiderando o período sem iluminação).....	100
Figura 69 – MET do nano g-C ₃ N ₄ . Detalhe em 100nm.....	122
Figura 70 – MET do nano-C ₃ N ₄ . Destaque para partículas agregadas.....	122
Figura 71 – Imagens de MO das amostras de g-C ₃ N ₄ do lote L1, alíquota MIX.....	123
Figura 72 – Imagens de MO das amostras de g-C ₃ N ₄ do lote L1, alíquota MIX.....	123
Figura 73 – Imagens de MO das amostras de g-C ₃ N ₄ do lote L1, alíquota MIX.....	124
Figura 74 – Imagens de MO das amostras de g-C ₃ N ₄ do lote L1, alíquota SBN.....	124
Figura 75 – Imagens de MO das amostras de g-C ₃ N ₄ do lote L1, alíquota SBN.....	125
Figura 76 – Imagens de MO das amostras de g-C ₃ N ₄ do lote L2, alíquota MIX.....	125
Figura 77 – Imagens de MO das amostras de g-C ₃ N ₄ do lote L2, alíquota MIX.....	126
Figura 78 – Imagens de MO das amostras de g-C ₃ N ₄ do lote L2, alíquota MIX.....	126
Figura 79 – Imagens de MO das amostras de g-C ₃ N ₄ do lote L2, alíquota SBN.....	127
Figura 80 – Imagens de MET da microestrutura do grafeno produzido.....	128
Figura 81 – Imagens de MET de nanofolhas de grafeno sobrepostas (região escura) ..	128
Figura 82 – Imagens de MET da microestrutura do grafeno produzido (1 µm).....	129
Figura 83 – Imagens de MET da microestrutura do grafeno produzido (500 nm).....	129
Figura 84 – Curva de fluxo descendente (REF).....	130
Figura 85 – Curva de fluxo descendente (CN-25).....	130
Figura 86 – Curva de fluxo descendente (CN-50).....	131
Figura 87 – Curva de fluxo descendente (CN-100).....	131
Figura 88 – Curva de fluxo descendente (G).....	131
Figura 89 – Curva de fluxo descendente (GCN-25).....	132
Figura 90 – Curva de fluxo descendente (GCN-50).....	132

Figura 91 – Curva de fluxo descendente (GCN-100).....	132
-------------------------------------------------------	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados	6
Tabela 2 – Objetivos da ONU alcançados por meio da fotocatalise heterogênea.....	12
Tabela 3 – Características básicas do dióxido de titânio	16
Tabela 4 – Principais constituintes do clínquer	27
Tabela 5 – Materiais comerciais adquiridos para elaboração das pastas	35
Tabela 6 – Traços e denominação das pastas	42
Tabela 7 – Identificação dos lotes	59
Tabela 8 – Diâmetros de espalhamento (método de Kantro) em função do teor de aditivo SP	74
Tabela 9 – Rendimentos das sínteses.....	121
Tabela 10 – Parâmetros reológicos das pastas.....	130
Tabela 11 – Valores de resistência mecânica	133

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM – Azul de metileno

BC – Banda de condução

BG – *Bandgap*

BV – Banda de valência

COV – Compostos orgânicos voláteis

CP – Cimento *Portland*

CP V-ARI – Cimento *Portland* de alta resistência inicial

CTNano – Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da UFMG

DEMC – Departamento de Engenharia e Materiais de Construção

DEMET – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

FAP – *German Federation for applied Photocatalysis* (Federação Alemã de Fotocatálise Aplicada)

NBR – Norma Brasileira

NFC – Nanofibras de carbono

NS – Nanosílica

NTC – Nanotubos de carbono

OG – Óxido de grafeno

OGR – Óxido de grafeno reduzido

ONU – Organização das Nações Unidas

POA – Processos oxidativos avançados

SC – Sílica coloidal

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

UN – *United Nations* (Nações Unidas)

UV – Ultravioleta

WHO – *World Health Organization* (Organização Mundial da Saúde)

LISTA DE SÍMBOLOS

μm	Micrômetro
~	Aproximadamente
<	Menor que
>	Maior que
Å	Ångström
C	Carbono
CaO	Óxido de cálcio
CH	Hidróxido de cálcio / Portlandita
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
C-A-S-H	Etringita
CO ₂	Gás carbônico
e^-	Elétron
eV	Elétron-volt
g-C ₃ N ₄	Nitreto de carbono grafítico
$\cdot\text{OH}$	Radical hidroxila
H ₂	Molécula de hidrogênio
H ₂ O	Água
$h\nu$	Energia de fóton
h^+	Lacuna fotogerada
KBr	Brometo de potássio
M	Concentração molar por litro
nm	Nanômetro
NO _x	Óxidos de nitrogênio
O ₂ ⁻	Ânion superóxido
O ₂	Molécula de oxigênio
TiO ₂	Dióxido de titânio
V	Volt

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	22
	2.1 Objetivo Geral	22
	2.2 Objetivos Específicos.....	22
3	ESTADO DA ARTE	23
	3.1 Poluição da construção civil	23
	3.2 Fotocatálise Heterogênea: mecanismos e aplicações.....	8
	3.3 Materiais Fotocatalíticos	13
	3.3.1 Apresentação Geral	13
	3.3.2 Nitreto de carbono grafítico (<i>g-C₃N₄</i>)	17
	3.4 Nanomateriais	23
	3.4.1 Apresentação Geral	23
	3.4.2 Nanomateriais em matrizes cimentícias	26
	3.4.3 Grafeno	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
	4.1 Materiais.....	35
	4.1.1 Materiais comerciais	35
	4.1.2 Síntese do <i>g-C₃N₄</i>	35
	4.1.3 Síntese do grafeno.....	39
	4.2 Preparação das pastas de cimento	40
	4.2.1 Determinação do teor ótimo do aditivo superplastificante das pastas de cimento.....	40
	4.2.2 Traços e processo de produção das pastas de cimento	41
	4.3 Métodos de caracterização.....	45
	4.3.1 Caracterização microestrutural dos nanomateriais.....	45
	4.3.1.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	45
	4.3.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão.....	45
	4.3.1.3 Microscopia Óptica	46
	4.3.1.4 Espectroscopia Raman.....	47
	4.3.2 Caracterização microestrutural da matriz cimentícia	52
	4.3.3 Comportamento reológico.....	47
	4.3.4 Moldagem das amostras e processo de cura	50
	4.3.5 Resistência mecânica	51
	4.3.6 Determinação da porosidade.....	53

4.3.7 Avaliação da atividade fotocatalítica	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1 Microestrutura dos nanomateriais.....	59
5.1.1 g-C ₃ N ₄ : microscopia óptica	59
5.1.2 g-C ₃ N ₄ : espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	67
5.1.3 g-C ₃ N ₄ : microscopia eletrônica de transmissão	68
5.1.4 Grafeno: microscopia eletrônica de transmissão	70
5.1.5 Grafeno: Espectroscopia Raman	73
5.2 Teor ótimo do aditivo superplastificante	74
5.3 Caracterização do comportamento reológico	75
5.4 Comportamento mecânico	86
5.5 Microestrutura dos compósitos	89
5.6 Porosidade	95
5.7 Comportamento fotocatalítico	98
6 CONCLUSÕES.....	102
RERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
APÊNDICE.....	121
APÊNDICE A – Síntese do nitreto de carbono grafitico	121
APÊNDICE B – Imagens de MET do g-C ₃ N ₄	122
APÊNDICE C – Microscopia óptica fotoluminescente do g-C ₃ N ₄	123
APÊNDICE D – Microscopia eletrônica de transmissão do grafeno	128
APÊNDICE E – Parâmetros reológicos e curvas de fluxo	130
APÊNDICE F – Parâmetros de resistência mecânica	133

1 INTRODUÇÃO

Pode-se considerar que a Revolução Industrial (séculos XVIII e XIX) não apenas provocou mudanças nas relações trabalhistas, econômicas e tecnológicas a nível mundial, como também agravou diversos problemas no tocante ao meio ambiente (COSTA, 2019).

Desde então, os elevados índices de produção e consumo da indústria vêm ocasionando uma série de impactos que vão desde a poluição de rios, mares e solos, até a danificação da atmosfera e ecossistemas (FERREIRA, 2005; MEHTA; MONTEIRO, 2014). Este cenário torna-se ainda mais alarmante quando é levado em consideração que, até 2050, a população mundial irá chegar ao marco de quase 10 bilhões de habitantes, conforme estima o Departamento de Assuntos Econômicos e Sociais da ONU (ONU, 2019).

Globalmente, o acréscimo populacional terá como consequência direta o aumento pela necessidade de urbanização e, portando, também será maior o consumo de materiais e insumos essenciais para a construção civil, como é o caso do Cimento *Portland* (CP) e do aço. Segundo Miller *et al.* (2018), essa demanda ocorrerá tanto em países onde o ambiente construído perdeu a funcionalidade e está obsoleto; quanto naqueles que irão investir em uma expansão tecnológica, com infraestruturas mais inteligentes e eficientes. Todavia, a produção do CP é um processo altamente energético e poluente, principalmente durante a manufatura do clínquer (SORRENTINO, 2011).

Segundo Worrell *et al.* (2001), a indústria do cimento em 2001 foi responsável por 5% do consumo total de energia mundial. Em 2019, por outro lado, Talaei *et al.* (2019) informaram que este número esteve entre 5 e 9%. Com relação às emissões de CO₂, Allwood e Cullen (2012) estimam que o Cimento *Portland* seja responsável por aproximadamente 20% do total mundial.

Tendo em vista o panorama apresentado, entende-se que um dos principais desafios do mundo contemporâneo seja a mitigação dos impactos ambientais, principalmente por parte da indústria da construção civil. Para isso, é necessário que sejam desenvolvidas novas tecnologias, materiais e métodos que propiciem menor impacto ao ambiente e que, ao mesmo tempo, promovam eficiência e alto desempenho durante toda a vida útil de edificações.

Como uma das alternativas mais promissoras a essa demanda, a fotocatalise vem sendo cada vez mais explorada. Esse processo químico atua acelerando reações de fotodegradação e pode contribuir tanto para a redução da poluição atmosférica, principalmente em grandes centros urbanos; quanto para a redução dos impactos ambientais causados pela manutenção e limpeza das superfícies das estruturas.

A presente pesquisa concentra-se no potencial de aplicação de materiais fotocatalíticos em matrizes cimentícias, avaliados suas interações com as propriedades reológicas e mecânicas em pastas de cimento. Entende-se que a pesquisa aqui desenvolvida poderá servir como base para futuros estudos, resultando em impactos positivos tanto para o âmbito acadêmico, quanto para o viés econômico e ambiental. Isso porque, além de possuir um potencial para reduzir os gastos com manutenção e limpeza de estruturas expostas ao ambiente, a fotocatalise ainda é capaz de promover a decomposição de óxidos de nitrogênio e outros gases poluentes. Assim, não apenas a superfície da estrutura permanece limpa, como também a qualidade do ar pode melhorar.

Este estudo justifica-se por ser uma inovação com ótica científica de um material com “propriedades interessantes e grandes potenciais para aplicações fotocatalíticas” (FRESNO *et al.*, 2014); principalmente no que se refere a materiais de construção, onde ele pode ser bastante explorado: o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄). Quando aplicado em matrizes cimentícias, acredita-se que esse material pode propiciar resultados fotocatalíticos interessantes.

Para tanto, o primeiro passo para sua possível escalabilidade é entender sua influência nas propriedades reológicas e mecânicas em pastas de cimento. Esses pontos são críticos para qualquer novo material com potencial para aplicações em compósitos cimentícios empregados na construção civil. Em outras palavras, a fotocatalise precisa acontecer sem comprometer as demais propriedades do compósito.

O procedimento metodológico consiste na utilização de dois nanomateriais. Além do g-C₃N₄, também foi utilizado o grafeno visando preservar as propriedades mecânicas das amostras produzidas, além de auxiliar no processo de fotocatalise.

Esta pesquisa está dividida em seis capítulos. A introdução constitui o primeiro capítulo, onde uma visão geral sobre o tema é apresentada. São

abordados tópicos como: relevância da pesquisa, justificativa, hipóteses e resumo da metodologia. No segundo capítulo são expostos os objetivos gerais e específicos. O terceiro capítulo discorre sobre o estado da arte da fotocatalise. São retratados pontos-chave, como: nanomateriais em matrizes cimentícias; exemplos de fotocatalisadores e aplicações usuais. O quarto capítulo compreende o relato da pesquisa, incluindo os materiais e métodos adotados. O quinto capítulo contempla os resultados obtidos e discussões. Por fim, o sexto capítulo compreende as considerações finais e sugestões para trabalhos futuros.

2 OBJETIVOS

A seguir serão apresentados os objetivos desta pesquisa abrangendo, respectivamente, o objetivo geral e os objetivos específicos.

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo consiste produzir e avaliar um composto cimentício com adições de g-C₃N₄ e grafeno para aplicações fotocatalíticas no âmbito da construção civil.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste estudo, por sua vez, compreendem:

- Examinar a influência dos nanomateriais nas propriedades reológicas, mecânicas e fotocatalíticas em pastas de cimento;
- Verificar se o composto híbrido grafeno/g-C₃N₄ apresenta resultados favoráveis para a fotocatalise em materiais cimentícios;
- Avaliar resistência mecânica à compressão e à tração na flexão para verificar viabilidade da utilização do composto desenvolvido em relação aos materiais cimentícios convencionais;
- Comparar diferentes teores de grafeno e g-C₃N₄.

3 ESTADO DA ARTE

3.1 Poluição da construção civil

Sabe-se que, desde o último século, o volume de poluentes lançados à atmosfera vem apresentando uma tendência de crescimento acelerado. De acordo com (OLIVEIRA *et al.*, 2019), essa situação já não representa mais um problema pontual, mas sim uma questão de prioridade global.

Os processos de combustão química e térmica necessários para a fabricação do cimento são um dos principais responsáveis por essas emissões. Segundo (SORRENTINO, 2011), a produção do clínquer, por si só, é capaz de emitir uma série de poluentes químicos à atmosfera, entre eles: óxidos de enxofre, como SO₂ e SO₃; metais pesados; e gases como NO_x e CO₂.

Em uma pesquisa recente datada de 2018, estima-se que a etapa de produção do cimento seja responsável por, aproximadamente, 8% da emissão total de gás carbônico a nível mundial. Além disso, avalia-se que o consumo deste insumo possa ultrapassar os quatro bilhões de toneladas por ano (LEHNE; PRESTON, 2018).

Allwood e Cullen (2012) relatam que a indústria da construção é responsável por 31% do total de emissões de CO₂ por setor, enquanto a produção de cimento é responsável por quase 20% das emissões de CO₂ por indústria (Figura 1).

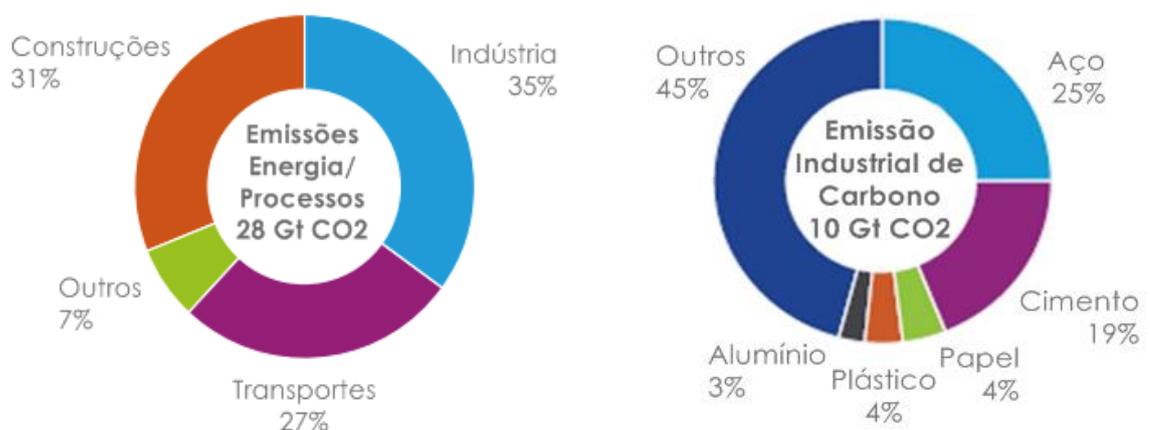


Figura 1 – Emissão de CO₂ por setor (esquerda); emissão de CO₂ por material (direita)
Fonte: Adaptado de Allwood e Cullen (2012)

Entre as principais estratégias que visam à mitigação dos impactos ambientais promovidos pela construção civil, encontram-se os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA). Segundo Souza (2010, p. 39), considerado uma tecnologia limpa por não envolver “formação de lodo e transferência de fase dos poluentes”, este tipo de processo é capaz de promover a eficiência ambiental através da degradação não seletiva de poluentes.

De acordo com Teodoro *et al.* (2017), POA compreendem as reações químicas catalisadas ou não pela luz ultravioleta capazes de gerar, principalmente, a formação de radicais do tipo hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Em virtude da elevada natureza oxidante deste composto ($\sim 2.8\text{V}$), a hidroxila é capaz de decompor uma série de moléculas orgânicas presentes na água, no ar e nos solos. Ao final da reação, são emitidos alguns produtos como H_2O , íons inorgânicos e outras substâncias menos tóxicas e mais biodegradáveis (FERREIRA; DANIEL, 2004; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; TEODORO *et al.*, 2017).

Processos Oxidativos Avançados podem ser classificados como sistemas heterogêneos ou homogêneos. Na Tabela 1 estão representados os seus sistemas típicos, assim como os principais processos relativos à sua aplicação envolvendo ou não radiação ultravioleta (UV).

Tabela 1 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O_3/UV	
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Fotocatálise
	$\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$	Heterogênea
	Foto-Fenton ¹	
Sem irradiação	O_3 / OH^-	
	$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_3/\text{Catalisador}$
	Reativo de Fenton	

Fonte: Adaptado de Souza (2010)

¹ Solução de $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ (PETROVIC; RADJENOVIC; BARCELO, 2011).

Alguns dos estudos sobre processos oxidativos avançados homogêneos compreendem temas como: remoção de surfactantes aniônicos² de soluções aquosas (ARSLAN *et al.*, 2018); remoção de compostos orgânicos voláteis (COV) em meio aquoso (LIU *et al.*, 2017); degradação de ibuprofeno (XIANG; FANG; SHANG, 2016) e degradação de poluentes orgânicos em águas residuais (YANG *et al.*, 2009).

Os estudos relacionados à fotocatalise heterogênea, por outro lado, por envolverem, em grande parte, uma reação fotoquímica provocada por radiação ultravioleta, apresentam maior variedade de pesquisas além do tratamento de água e efluentes.

As pesquisas desenvolvidas pelos seguintes autores são exemplos, entre os quais: aplicação ambiental para limpeza de gases de combustão, estudada por Ross (2019); geração de hidrogênio, avaliada por Zhang e Sun (2018); fotorredução de CO₂, observada por (FRESNO *et al.*, 2014); destruição de patógenos, esterilização de hospitais e tratamento para o câncer, discutidos por (IBHADON; FITZPATRICK, 2013).

Conforme exposto, a interdisciplinaridade desse tópico é evidenciada com estudos em diferentes áreas do conhecimento, compreendendo desde os ramos da física, química, engenharia e ciência dos materiais até os ramos da saúde; como biologia, farmacologia e medicina (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; TEOH; SCOTT; AMAL, 2012).

A fotocatalise é o processo que tem a capacidade de acelerar uma reação fotoquímica na presença de um catalisador. Para que esse processo aconteça, é necessário que determinado comprimento de onda de luz tenha energia suficiente para excitar os elétrons do material semicondutor sólido (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; LI; WU, 2015).

Tendo em vista o potencial de aplicação da fotocatalise heterogênea e sua rápida expansão nos últimos anos, a presente pesquisa foi voltada para este tópico, com ênfase para o estudo de um material fotocatalítico em particular: o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄). Estes assuntos serão abordados nos próximos itens.

² Os surfactantes aniônicos são compostos que possuem um ou mais grupos polares que, quando dissolvidos em água, originam íons carregados negativamente (COLPANI, 2017).

3.2 Fotocatálise Heterogênea: mecanismos e aplicações

Em julho de 1972, os químicos japoneses Akira Fujishima e Kenichi Honda utilizaram um eletrodo de TiO_2 para tentar promover a decomposição de água em moléculas de oxigênio e hidrogênio. O eletrodo de dióxido de titânio foi conectado a um contra eletrodo de platina. Foi descoberto que, quando a superfície do TiO_2 era irradiada por luz de comprimento de onda $< 415 \text{ nm}$, a molécula de água era decomposta em H_2 e O_2 mediante reações de oxidação e redução, sem a necessidade de voltagem externa (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2007).

Essa importante descoberta ocorreu em um momento oportuno, coincidindo com a crise petrolífera de 1973 e a crise mundial de energia da década de 1970. Sete anos depois, a mesma dupla de pesquisadores japoneses juntamente com Tooru Inoue e Satoshi Konishi, descobrira que um semicondutor fotossensível poderia ser utilizado para redução de moléculas de CO_2 em outras substâncias gasosas menos poluentes (INOUE *et al.*, 1979).

Com descobertas tão importantes acontecendo em um intervalo de tempo tão curto, a comunidade científica rapidamente começou a se interessar pelo tema, investigando novas aplicações da pesquisa. Levando em conta o panorama dos anos 70, os principais estudos desenvolvidos compreendiam temas como a remediação de problemas ambientais e geração de energia alternativa. Desde então, a fotocatálise começou, aos poucos, a receber atenção internacional.

Atualmente, as principais aplicações para essa tecnologia compreendem: autolimpeza (pavimentos, túneis, painéis solares, luzes, telhados, banheiros, cozinhas); antiembaçante (espelhos, janelas, compartimentos de geladeira, filmes de vidro, faróis); esterilização de instrumentos médicos; controle da poluição do ar; degradação de óxidos de nitrogênio, bactérias, vírus e odores; descontaminação de efluentes; geração de H_2 ; hidrofília de superfícies e remoção de metais pesados (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000; IBHADON; FITZPATRICK, 2013).

De acordo com os autores Teoh, Scott e Amal (2012), o fundamento da fotocatálise baseia-se na geração de pares de elétrons livres e lacunas eletrônicas (e^- / h^+) mediante a irradiação de um fotocatalisador, isto é, uma substância que tem a propriedade de absorver fótons e acelerar reações químicas quando em contato com a radiação emitida pela luz.

Segundo Fujishima e Honda (1972), este material (geralmente um semiconductor) possui bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC); a energia necessária para passar de uma banda para a outra é chamada de *bandgap*.

Conforme Fujishima, Rao e Tryk (2000), para que a reação fotocatalítica aconteça é necessário que os elétrons do semiconductor sejam excitados por fótons de energia maior ou igual à sua energia de *bandgap* (Eq. 1). De acordo com a Equação de Planck³, essa energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda (Eq. 2).

$$E \geq E_{BG} \quad (1)$$

$$E_{BG} = hc / \lambda \quad (2)$$

Onde:

E = Energia do fóton [eV]

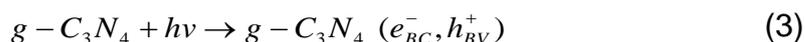
E_{BG} = Energia de *bandgap* [eV]

h = Constante de Planck ($\sim 6,62 \times 10^{-34}$ J·s)

c = Velocidade da luz no vácuo ($\sim 2,99 \times 10^8$ m·s⁻¹)

λ = Comprimento de onda da luz [nm]

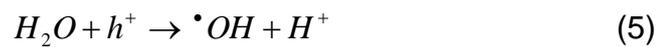
Como resultado à excitação, dá-se uma movimentação de elétrons da banda de valência para a de condução (BV→BC) gerando, então, lacunas eletrônicas (h^+) na banda de valência e elétrons livres na banda de condução (FUJISHIMA; HONDA, 1972; COELHO, 2017). Essa reação está representada na Equação 3, onde foi utilizado o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) como semiconductor (PHOON *et al.*, 2021; SANTIAGO *et al.*, 2022).



A existência de pares de buracos e elétrons livres permite a geração de radicais superóxidos (O₂⁻), através da interação dos elétrons com o oxigênio (Eq.

³ A equação de Planck foi inicialmente usada para descrever o movimento browniano das partículas. Desde a descoberta da constante h , ela se tornou especialmente importante para medições elétricas, determinação de massa e avaliação de efeitos na teoria quântica. Na eq. (2), a energia dos elétrons é igual à energia dos raios-x com um determinado λ . Este é medido a partir da difração de Bragg para sólidos cristalinos, onde $\lambda = 2d \sin \theta$ (RISKEN, 1996; STEINER, 2013).

4). Positivamente carregada pela presença das lacunas eletrônicas, a superfície do fotocatalisador faz com que a água presente no ar perca elétrons e se transforme em radicais $\cdot\text{OH}$, altamente reativos (Eq. 5). Através de reações de oxidação e redução, os radicais $\text{O}_2^{\cdot-}$ e $\cdot\text{OH}$ atuam na degradação contínua e não seletiva de compostos orgânicos e inorgânicos (ZIOILLI; JARDIM, 1998; FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000; TEOH; SCOTT; AMAL, 2012; IBHADON; FITZPATRICK, 2013; LI; WU, 2015).



O processo químico da fotocatalise está esquematizado na Figura 2. Ao ser irradiado por uma fonte de luz com determinado comprimento de onda (principalmente radiação UV), o fotocatalisador é capaz de promover a decomposição de diferentes substâncias.

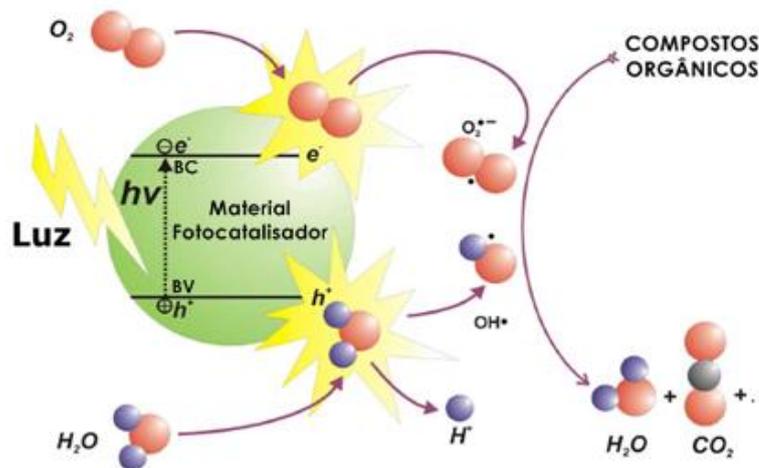


Figura 2 – Esquema de excitação do fotocatalisador

Fonte: Adaptado de Ibhaddon e Fitzpatrick (2013)

Com base nos autores Ibhaddon e Fitzpatrick (2013); Teodoro *et al.*, (2017); Petrovic, Radjenovic e Barcelo (2011); Suri *et al.* (1993); pode-se dizer que entre as vantagens de utilização da fotocatalise, os seguintes aspectos são enfatizados:

- a fotocatalise é uma fonte alternativa para a geração de hidrogênio;

- é uma tecnologia de baixo custo, gerando economia principalmente em operações de larga escala;
- as reações fotocatalíticas operam à temperatura ambiente;
- elevada adaptabilidade em diversos campos de aplicação;
- colabora para a sustentabilidade ambiental;
- diversos fotocatalisadores podem ser utilizados na reação;
- a radiação luminosa utilizada é de fácil acesso, como a luz do sol;
- o fotocatalisador não é consumido na reação, portanto a fotodegradação permanece de maneira contínua e ininterrupta até que a substância catalisadora seja removida, ou até a inexistência de reagentes;
- a fotocatalise promove melhor qualidade de vida devido à eliminação de substâncias indesejadas.

Com relação ao último tópico, é importante ressaltar que a melhoria na qualidade de vida da população é um dos objetivos mundiais da Organização das Nações Unidas (ONU)⁴. Portanto, é válido considerar a fotocatalise como uma tecnologia multidisciplinar e acessível, podendo ser um dos caminhos para a promoção do bem-estar social e ambiental.

Em um documento publicado pela mesma organização em 2019, foi anunciado que problemas respiratórios acarretados pela poluição do ar podem ocasionar uma redução na expectativa de vida de, em média, dois anos (UN, 2019). Outrossim, em um relatório da Organização Mundial da Saúde datado de 2014, foi estimado que o número total de mortes causadas pela poluição do ar em 2012 alcançou 7 milhões de pessoas, dos quais mais da metade ocorreram devido à poluição do ar em ambientes externos (WHO, 2014).

Isso mostra a necessidade e senso de urgência pelo desenvolvimento de tecnologias que possam reduzir, mesmo que em pequenas quantidades, o volume e variedade de contaminantes liberados na atmosfera. Por este motivo, embora ainda precise ser aprimorada, considera-se que a decomposição de compostos orgânicos seja o principal benefício da fotocatalise.

⁴ <https://un.org/sustainabledevelopment/sustainable-development-goals/>. Acesso em 26 fev. 2020.

Tendo em vista o panorama apresentado, foi elaborada uma tabela para evidenciar os benefícios da fotocatalise heterogênea (Tabela 2). Para isso, foram conduzidas relações de comparação entre este tópico e os objetivos mundiais da ONU para o desenvolvimento sustentável. Pode-se perceber que, em um total de 17 objetivos, sete conseguem ser tangenciados pela tecnologia estudada. Isso equivale a quase 50% do total (~42%). Além disso, dentro dos sete, quatro englobam diretamente as construções (objetivos 9, 11, 12 e 13).

Tabela 2 – Objetivos da ONU alcançados por meio da fotocatalise heterogênea

Objetivo	Descrição	Papel da fotocatalise
3	Garantir uma vida saudável e promover o bem-estar para todos em todas as idades	Decomposição de substâncias indesejadas presentes no ar, entre as quais: bactérias, vírus, patógenos, fungos e partículas sólidas
6	Garantir acesso à água e saneamento para todos	Descontaminação de água e efluentes, promovendo maior acesso ao recurso
7	Garantir o acesso à energia acessível, confiável, sustentável e moderna	Geração de H ₂ para utilização como energia limpa e renovável
9	Construir infraestrutura resiliente, promover a industrialização sustentável e promover a inovação	Eficiência ambiental de construções dos mais diversos tipos, em ambientes externos e internos, garantida por meio da decomposição de poluentes, melhoria da qualidade do ar e redução no consumo e gastos com materiais em longo prazo (manutenção)
11	Tornar as cidades inclusivas, seguras, resilientes e sustentáveis	
12	Garantir padrões de consumo e produção sustentáveis	
13	Tomar medidas urgentes para combater as mudanças climáticas e seus impactos	

Fonte: Autora (2020)

Em contrapartida, a fotocatalise também enfrenta alguns obstáculos que podem limitar sua eficácia. Beeldens (2008) relata que a eficiência da reação fotoquímica é diretamente influenciada por fatores externos, como: temperatura, intensidade de irradiação de luz, umidade relativa do ar, pluviosidade, velocidade do vento incidente, tempo e tamanho da superfície de contato. No caso, quanto maior a superfície de contato, maior será a efetividade da reação.

A maior desvantagem observada, no entanto, se trata da recombinação eletrônica. De acordo com Li e Wu (2015), da mesma maneira que os pares e^- / h^+ podem reagir com diferentes compostos, eles também podem reagir entre si para se recombinarem, voltando ao estado fundamental de energia. Assim, determinada parcela desses pares tende a se recombinar, dissipando sua energia em forma de calor (Δ) (Eq. 6).



Segundo Melo e Silva (2011), uma técnica utilizada para retardar as reações de recombinação eletrônica consiste na utilização de reagentes doadores de elétrons, como ácidos orgânicos, hidrocarbonetos e álcoois. Uma vez “sacrificados”, esses componentes reagem com os buracos eletrônicos (h), ocasionando um aprimoramento quântico no fotocatalisador. No entanto, como esses reagentes são consumidos durante o processo de fotocatalise, é necessária sua incorporação contínua para a manutenção da reação (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017).

3.3 Materiais Fotocatalíticos

3.3.1 Apresentação Geral

Atualmente existe uma gama relevante de materiais catalisadores capazes de absorver a radiação UV, o que facilita o processo de fotocatalise heterogênea, tornando-o flexível e adaptável aos recursos disponíveis.

Em contrapartida, propriedades do fotocatalisador como estabilidade a longo termo, volume de poros, constituição química, grau de cristalinidade, energia de

bandgap, área superficial específica e tamanho de partícula são fatores que podem afetar a eficácia da conversão de radiação luminosa em energia para a fotocatalise (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2007; TONG *et al.*, 2012; LI; WU, 2015).

De acordo com Chu *et al.* (1989), uma adequada configuração de *bandgap* promove melhor absorção de fótons, aprimora a capacidade de formação de pares (e^- / h^+) e aperfeiçoa as reações de oxidação e redução.

Com relação à constituição química, sabe-se que essa propriedade interfere diretamente na transferência de elétrons e, portanto, também influencia nas reações redox. A resistência à fotocorrosão também pode ser afetada por este parâmetro, assim como pela estrutura cristalina do semicondutor (TONG *et al.*, 2012).

Fotocatalisadores podem ser utilizados em sua forma pura ou modificados, na configuração de nanotubos ou nanocompostos. Também podem ser utilizados para a fabricação de um compósito com outros materiais (DA SILVA; LANSARIN, 2013; MOMA; BALOYI, 2019). Assim, algumas dessas limitações podem ser solucionadas, promovendo uma reação fotoquímica mais eficiente e aplicável.

Outro processo consiste na dopagem, onde a superfície do fotocatalisador é carregada com platina, paládio, óxido de níquel, rutênio ou outros materiais (geralmente metais ou outros semicondutores). A heterojunção entre os dois catalisadores promove a formação de um campo elétrico interno que ajuda a reduzir a recombinação eletrônica; modular a energia de banda; melhorando assim a condutividade elétrica e, conseqüentemente, a capacidade fotocatalítica (TONG *et al.*, 2012).

Os principais fotocatalisadores utilizados atualmente são materiais que apresentam elevada natureza oxidante, entre os quais: TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS , $CdSe$, WO_3 , Fe_2O_3 e $BiVO_4$. A energia de *bandgap* de alguns destes semicondutores está representada no esquema da Figura 3.

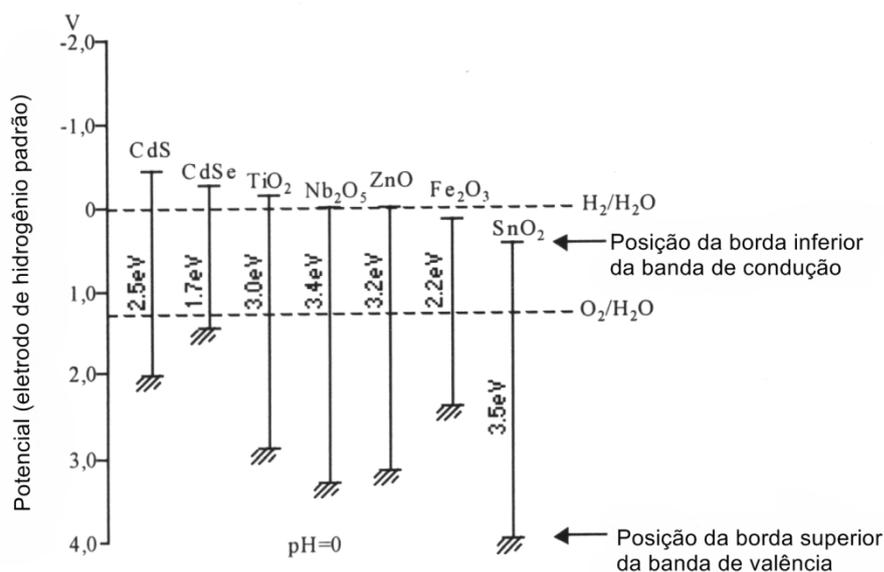


Figura 3 – Energia de *bandgap* de materiais semicondutores típicos
 Fonte: Adaptado de (BENEDIX *et al.*, 2000)

De acordo com Yan *et al.* (2009), o sulfeto de cádmio está sendo amplamente utilizado para geração de H₂, principalmente em ambientes que apresentam elevadas quantidades de S⁻² e SO₃⁻², já que sua natureza positiva é capaz de oxidar com mais eficácia estas substâncias.

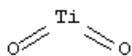
Por outro lado, o CdS não consegue adsorver moléculas de O₂ de maneira satisfatória. Embora seja capaz de receber comprimentos de onda de até 510nm, o semicondutor acaba sofrendo fotocorrosão quando irradiado. Assim, a molécula é decomposta em S e Cd⁺² e a fotocatalise é comprometida (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Estudos recentes apontam que os semicondutores SrTiO₃, NaTaO₃ e CdSe também podem ser aproveitados para a produção de H₂. Em sua grande maioria, sua eficiência foi aumentada com a utilização de um co-catalisador, como na pesquisa de Sato *et al.* (2001), onde foi utilizado RuO₂ carregado com Mn₂O₄ (M=Ca, Sr, Ba), Sr₂SnO₄ e NaSbO₃ (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017).

O compósito Ag₂CrO₄-GO também já foi avaliado como potencial fotocatalisador. Em uma pesquisa datada de 2015, foi observada uma alta estabilidade deste material para a degradação de azul de metileno, até 3,5 vezes maior do que quando comparada ao Ag₂CrO₄ no estado puro (XU *et al.*, 2015).

Apesar da ampla diversidade e abrangência de aplicações da fotocatalise heterogênea, ainda é necessário potencializar novos fotocatalisadores para que a reação química seja mais eficiente. No campo da engenharia civil e materiais de construção, o dióxido de titânio é o mais comumente utilizado entre todos os fotocatalisadores. A Tabela 3 resume as principais características do TiO₂. As informações foram extraídas do banco de dados PubChem⁵.

Tabela 3 – Características básicas do dióxido de titânio

Fórmula molecular	TiO ₂
Peso molecular	79,87 g/mol
Densidade	3,89 g/cm ³ (anatase) 4,25 g/cm ³ (rutilo) 4,12 g/cm ³ (brookita)
Geometria molecular	
Estado físico	Sólido branco
Nomenclaturas	Dióxido de titânio Óxido de titânio(IV) Titânia Nano-TiO ₂ Anatase Rutilo Brookita
Odor	Sem odor
Solubilidade em água	Insolúvel
Ponto de fusão	~1855 °C
Ponto de ebulição	2500~3000 °C
Risco à saúde	Evidências insuficientes em humanos para a carcinogenicidade
Risco químico	Baixo

Fonte: Autora (2020)

⁵ PubChem é o maior banco de dados do mundo sobre elementos e produtos químicos, moléculas, estruturas e mais. Link de acesso: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

Por outro lado, pesquisas envolvendo a produção do g-C₃N₄ apresentam resultados interessantes e promissores para a área da fotocatalise. A seguir, ele será mais bem discutido.

3.3.2 Nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄)

Além do nano-TiO₂, outro material semicondutor que recentemente começou a ser aproveitado como fotocatalisador é o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄). Neste subitem, serão explorados os principais aspectos do g-C₃N₄. Estudos recentes e aplicações serão abordados e, sua estrutura cristalina, será discutida.

O princípio dos trabalhos sobre este tema é datado de 1834, quando os químicos *Jöns Jacob Berzelius* e *Justus von Liebig* sintetizaram o primeiro polímero a partir do nitreto de carbono, denominado “*melon*”. Este material é considerado um dos polímeros sintéticos mais antigos já produzidos (THOMAS *et al.*, 2008).

Em 1922, algumas descobertas relacionadas à estrutura desse composto foram expostas por Franklin (1922). Mais de 65 anos depois, no final dos anos 80, Liu e Cohen (1989) previram que a síntese do alótropo β-C₃N₄ poderia consistir em um material muito mais rígido. Alguns anos mais tarde, Wang *et al.* (2009) descobriram que o C₃N₄ poderia ser aplicado como catalisador para a geração de hidrogênio e oxigênio (THOMAS *et al.*, 2008; DONG *et al.*, 2014; LIU; WANG; ANTONIETTI, 2016).

Deveras, logo ficou claro que o g-C₃N₄ poderia ser ainda mais promissor, principalmente devido a seu potencial para uma diversidade de aplicações ambientais e energéticas. Essa óptica fez com que a atenção mundial voltasse para a síntese desse alótropo, aumentando exponencialmente o número de publicações sobre o tema. Esse crescimento pode ser notado na Figura 4. Os dados coletados foram extraídos da base Scopus⁶.

Ao contrário do TiO₂, que é um óxido metálico, o g-C₃N₄ é um semicondutor não metálico e polimérico. Além disso, é composto por alguns dos elementos mais abundantes da Terra: o carbono e o nitrogênio ((ZHOU *et al.*, 2016a); (XU *et al.*, 2015; YUAN Y. *et al.*, 2015; ZULUAGA *et al.*, 2015).

⁶ Banco de dados de resumos e citações da literatura, como periódicos científicos e livros.

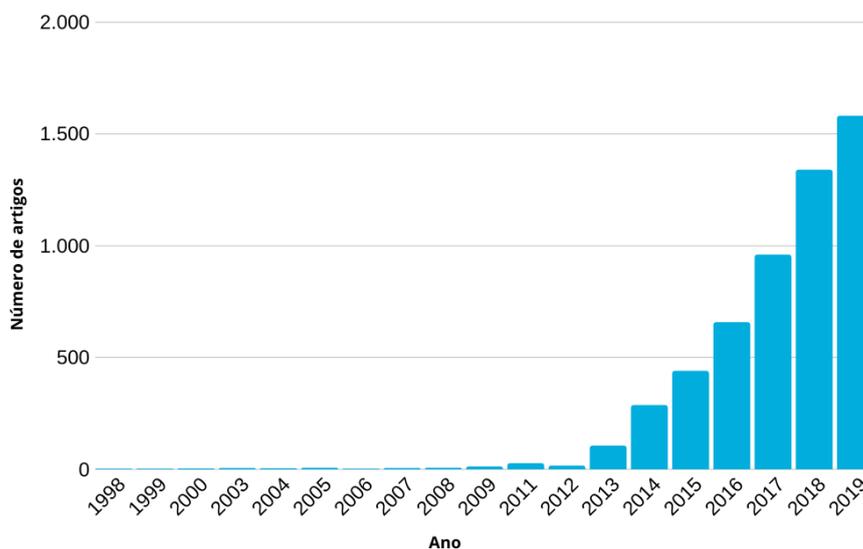


Figura 4 – Evolução anual do número de artigos relacionados ao g-C₃N₄ (banco de dados Scopus)
Fonte: Autora (2020)

De acordo com (NASERI *et al.*, 2017) e Wang *et al.* (2009), em temperatura ambiente o g-C₃N₄ é o alótropo mais estável entre todos os nitretos de carbono que, além do nitreto de carbono grafítico, também compreendem: α e β -C₃N₄, C₃N₄ cúbico e pseudocúbico. Sua estrutura é composta por um sistema de camadas semelhante ao do grafite, por isso o uso do vocábulo “grafítico” (NASERI *et al.*, 2017).

Em média, a distância entre camadas corresponde a 3,26 Å e a distância interplanar varia de 6,71 a 6,81 Å (LIU *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2009). A presença de carbono e nitrogênio faz com que fortes ligações covalentes C–N sejam estabelecidas em cada camada, as quais são unidas por forças de Van der Waals (LIU; WANG; ANTONIETTI, 2016).

A unidade estrutural básica do g-C₃N₄ é composta por três anéis planos de tri-s-triazina, também conhecida como heptazina (Figura 5). Essa estrutura, responsável pelo comportamento térmico e químico do semicondutor, é capaz de resistir a ataques químicos diversos e apresentar comportamento não volátil até 600°C. Se a temperatura atingir 700°C, o material será praticamente decomposto (DONG *et al.*, 2014; LIU; WANG; ANTONIETTI, 2016; TAY *et al.*, 2015).

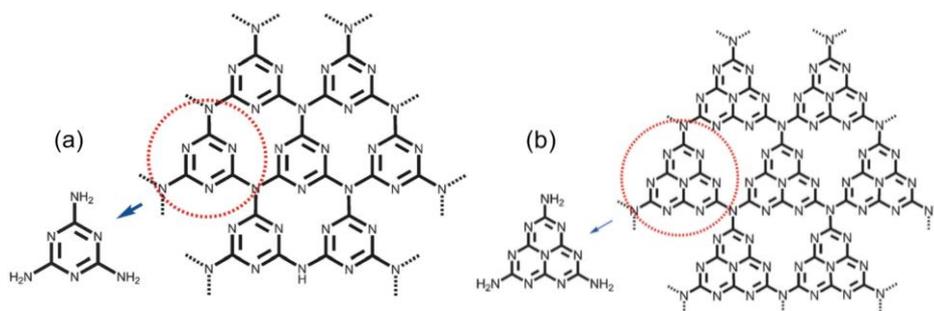


Figura 5 – Padrões de conexão dos alótropos (a) triazina, (b) heptazina
 Fonte: Adaptado de Liu, Wang e Antonietti (2016)

O nitreto de carbono gráfico é considerado um fotocatalisador orgânico e sustentável, principalmente por ser livre de metais. Suas características mais notáveis incluem sua elevada estabilidade química, térmica e excelentes propriedades eletrônicas e ópticas⁷. Ainda, este material é de baixo custo e de fácil síntese, o que facilita sua utilização em meios onde os recursos são limitados (HE *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2014).

Este material livre de hidrogênio pode ser sintetizado por meio da polimerização de precursores ricos em N e C, como é o caso da melamina ($C_3H_6N_6$), cianamida (CH_2N_2) e dicianodiamida ($C_2H_4N_4$) (THOMAS *et al.*, 2008).

Segundo Liu, Wang e Antonietti (2016), o g- C_3N_4 é ainda flexível quanto à morfologia, que pode ser produzida de acordo com os objetivos que se deseja alcançar. Configuração porosa, tubular, esférica, lamelar e estruturação na forma de nanoparticulados e nanofolhas são alguns exemplos (Figura 6).

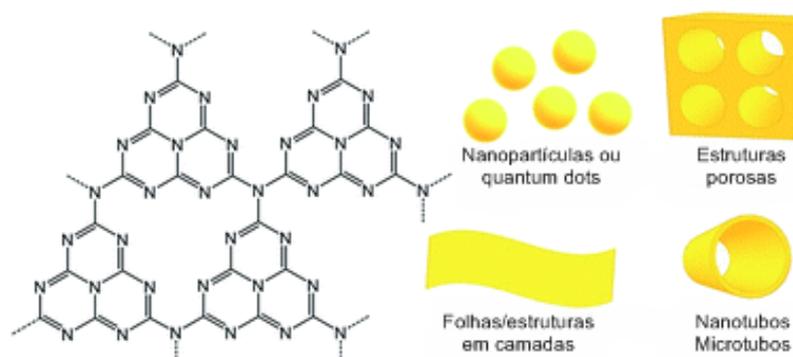


Figura 6 – Configurações do g- C_3N_4
 Fonte: Adaptado de Yang, Zhang e Schnepf (2015)

⁷ Relacionada à resposta de determinado material à sua interação com radiação eletromagnética, como a luz visível (CALLISTER, 2011).

As principais aplicações do g-C₃N₄ incluem: fotorredução de CO₂ e outros poluentes; conversão de energia; dissociação da molécula de água; degradação de contaminantes; e cobertura em células fotovoltaicas, para potencializar a absorção de luz (LI *et al.*, 2014).

Em adição, as bandas de condução e valência do nitreto de carbono grafitico possuem propriedades catódicas e anódicas suficientes para que ocorra redução de H⁺/H₂ e oxidação de O₂/H₂O. A BC (-1,3 V) é composta predominantemente de orbitais 2p de átomos de nitrogênio; enquanto a BV (1,4 V) é constituída basicamente por uma hibridização dos estados 2p do nitrogênio e 2p do carbono (FRESNO *et al.*, 2014; TAY *et al.*, 2015; ZULUAGA *et al.*, 2015; NASERI *et al.*, 2017).

Essa hibridização faz com que uma elevada taxa de recombinação eletrônica dos pares e^- / h^+ seja observada, reduzindo a atividade fotocatalítica do g-C₃N₄ puro. Devido ao seu *bandgap* intermediário de 2,7 eV, ele é mais bem aproveitado na fotocatalise quando é excitado por luz visível de comprimento até ~420 nm (WANG *et al.*, 2015; NASERI *et al.*, 2017). Quando combinado com outros fotocatalisadores de menor energia de banda, como o grafeno, a eficiência da reação pode aumentar (LI; WU, 2015).

Outra barreira que este semiconductor pode apresentar é com relação à sua área superficial específica relativamente pequena (2–10 m²·g⁻¹), o que interfere no comportamento fotocatalítico (ZHANG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2016a). Isto, pois, conforme anteriormente mencionado, quanto maior é a área superficial específica, maior será a superfície de contato e, portanto, mais efetiva será a reação de fotocatalise.

Pelas razões expostas, diversos estudos vêm sendo conduzidos nos últimos anos, de maneira a solucionar as limitações deste material tão promissor e aprimorar sua atividade fotocatalítica. Na presente pesquisa, a utilização do grafeno junto ao g-C₃N₄ visa aprimorar a fotocatalise. Sua utilização se dá por possuírem estruturas muito similares; além do grafeno possivelmente contribuir para a necessidade em se isolar elétrons e buracos, capturando e^- .

Além do grafeno, outros materiais e técnicas vêm sendo utilizados, incluindo: dopagem com enxofre e outros elementos metálicos e ametálicos, para diminuição do *bandgap*; elaboração de materiais híbridos e nanocompósitos para separação

eletrônica mais efetiva; sintetização de nanofolhas com áreas superficiais maiores e introdução de mesoporos para aumento da adsorção (YAN; YANG, 2011; HONG *et al.*, 2012; NIU *et al.*, 2012; SHEN *et al.*, 2014; TAY *et al.*, 2015; NASERI *et al.*, 2017).

De acordo com (WEN *et al.*, 2017), nos últimos anos muitos materiais fotocatalíticos nanoestruturados à base de nitreto de carbono grafítico vêm sendo desenvolvidos. Este interesse dá-se, principalmente, devido à sua capacidade de combinação com outros semicondutores.

Este último aspecto foi recentemente estudado por Fu *et al.* (2020). Estes autores sintetizaram um fotocatalisador 3D utilizando nanotubos de carbono, g-C₃N₄, TiO₂ e grafeno. A fonte de luz utilizada foi uma lâmpada de xenônio. Além de observarem uma redução na recombinação de pares fotoinduzidos, os autores verificaram uma degradação de fenol que atingiu 90% em 120 min.

A estrutura em camadas do nitreto de carbono grafítico permite que uma fina camada de material seja depositada na superfície de nanomateriais. O método foi estudado por Xu *et al.* (2015) com a formação de uma heteroestrutura TiO₂/g-C₃N₄. Segundo os autores, a espessura da camada pode ser facilmente modificada alterando a quantidade de precursor. Foi relatado que essa camada é efetiva em transportar e^- , fazendo com que elétrons adicionais sejam movidos da banda de condução do g-C₃N₄ para a mesma banda do TiO₂.

O nitreto de carbono grafítico também já foi estudado na forma de compósito com prata e dióxido de titânio. Preparado através do método de liofilização a vácuo, Yan *et al.*, (2020) verificaram a eficiência da atividade fotocatalítica da substância. Foi verificada redução na energia de *bandgap*, aumentando a absorção de luz; aumento do desempenho de degradação de azul de metileno (97,3% em 1h) e 84% de redução da bactéria *escherichia coli* em duas horas de irradiação luminosa.

Os pesquisadores Zhang *et al.* (2013) desenvolveram nanofolhas ultrafinas de g-C₃N₄ para aprimorar a absorção de fótons e a resposta fotocatalítica do material. Foi descoberto que a solução produzida é estável em ambientes ácidos e alcalinos. Também foi verificada uma boa biocompatibilidade, não toxicidade, boa solubilidade em água, fotoabsorção e fotoluminescência; classificando, portanto, o material desenvolvido como candidato para aplicações em bioimagem e utilidades biomédicas.

A influência de diferentes precursores nas propriedades do nitreto de carbono grafítico foi estudada por Ragupathi, Panigrahi e Subramaniam (2020). Os autores observaram que a adição de glicina na ureia reduziu a energia de *bandgap* e, portanto, aumentou a faixa de absorção de luz favorecendo o desempenho fotocatalítico do material.

Sun *et al.* (2020) utilizaram melamina modificada com glicose como único precursor da reação formando o nitreto de carbono. Foi formada uma heterojunção na interface entre o *bulk* g-C₃N₄ e a nanofolha de g-C₃N₄. Esse material apresentou uma melhor absorção de luz visível, fato que contribuiu para a geração de H₂.

Os autores Akhundi e Habibi-Yangjeh (2017) utilizaram dois materiais diferentes, desenvolvendo um compósito para aumento da atividade fotocatalítica. Nanofolhas de nitreto de carbono grafítico foram carregadas com CuCr₂O₄ em sua superfície. A maior atividade foi observada com 10% de carregamento, onde se observou uma degradação do corante rodamina B até 4,8 vezes superior quando comparado com folhas que não foram carregadas.

Todas as pesquisas expostas evidenciam o potencial do g-C₃N₄ como um material fotocatalítico atóxico e extremamente versátil para o desenvolvimento de compósitos avançados nas mais diversas áreas de aplicação. Não obstante, o uso de nanomateriais à base de carbono, como o grafeno, pode ser relevante para que os resultados obtidos com o nitreto de carbono grafítico atinjam melhores rendimentos na fotocatalise.

No próximo item deste texto serão discutidos tópicos relacionados aos nanomateriais, sua incorporação em matrizes cimentícias e exemplos de nanomateriais à base de carbono. Estes materiais podem potencializar a fotocatalise de determinado material e, ainda, promover o reforço da estrutura, como no caso do grafeno.

3.4 Nanomateriais

3.4.1 Apresentação Geral

A ciência dos materiais e a nanotecnologia chegaram a um nível de avanço onde o desenvolvimento de materiais avançados, principalmente nanomateriais, tornou-se algo bastante tangível. Sua síntese pode ser realizada de várias maneiras diferentes e, ao mesmo tempo, possui a flexibilidade necessária para se adaptar às necessidades de diversas áreas do conhecimento, desde a medicina até a engenharia.

No estudo de Kumar *et al.* (2020), por exemplo, foi feita uma revisão a respeito da aplicação de nanomateriais para um possível tratamento/prevenção de alguns problemas do sistema nervoso, como a perda de comunicação entre neurônios e células e degeneração nervosa.

Os principais campos de aplicação dos nanomateriais envolvem bens comerciais, de construção, componentes em aparelhos eletrônicos, produtos de beleza, tintas, cimento, vidros, semicondutores e, até mesmo, produtos alimentares e cosméticos (EDEBALI; OZTEKIN; ARSLAN, 2018). Além disso, conforme anteriormente exposto, eles também podem ser aproveitados para geração de bioimagens e descontaminação da água.

A principal característica que distingue os nanomateriais dos demais é seu tamanho reduzido, que pode variar de 1 a 100 nm. Essa particularidade faz com que eles apresentem propriedades únicas, como áreas superficiais específicas elevadas e alta reatividade. Assim, eles são capazes de aprimorar o desempenho dos demais materiais nos quais são inseridos. Materiais nanoestruturados não compreendem apenas nanopartículas, mas também nanotubos, nanofibras e diversas outras formas, morfologias e configurações (DI PAOLA *et al.*, 2012; KHIN *et al.*, 2012).

Nanoestruturas podem possuir dimensões nulas, unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) ou, até mesmo, tridimensionais (3D). A Figura 7 ilustra algumas dessas estruturas a base de carbono, as quais estão divididas de acordo com sua dimensão. Os itens “a” e “b” são exemplos de nanomateriais de dimensões nulas;

o item “c” é um exemplo de nanomaterial unidimensional; já os itens “d” e “e” compreendem nanomateriais bidimensionais.

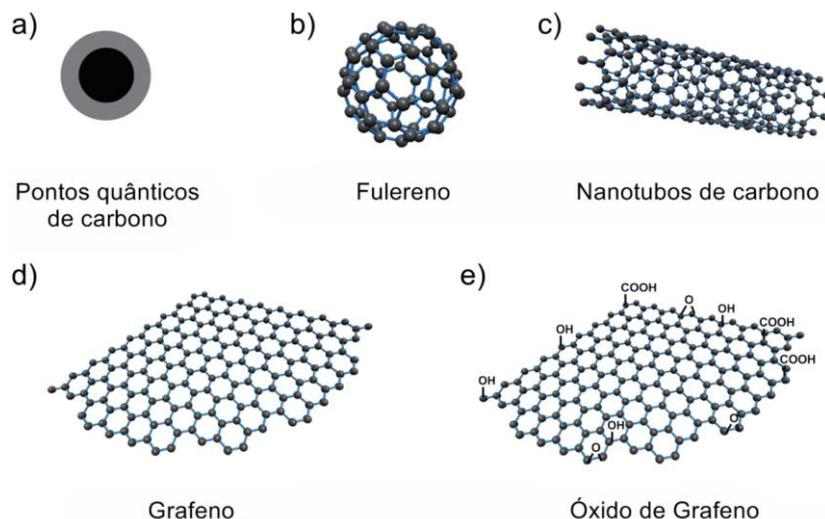


Figura 7 – Exemplos típicos de nanomateriais à base de carbono
Fonte: Adaptado de Han *et al.* (2016)

Nanomateriais, em geral, podem ser utilizados de maneira individual ou então combinados com algum outro semicondutor de dimensões nanométricas (10^{-9} m), de acordo com o objetivo que se almeja alcançar. Quando a segunda opção é adotada, um material ainda mais eficiente é obtido. No trabalho de Gonçalves (2019), por exemplo, foi elaborado um compósito utilizando TiO_2 e óxido de grafeno reduzido. Um dos resultados destacados pelo autor foi justamente o fato de que este produto foi capaz de apresentar uma atividade fotocatalítica superior, principalmente em função da combinação entre os dois semicondutores.

Segundo Kumar *et al.* (2020), nanomateriais são basicamente divididos em dois grupos fundamentais: substâncias orgânicas e inorgânicas. Essas divisões compreendem uma diversidade muito grande de materiais, entre os quais: metais, ligas, materiais magnéticos, *quantum dots*, polímeros, nanopartículas, compósitos, nanofibras e nanomateriais à base de carbono. A Figura 8 representa as principais categorias de nanomateriais.

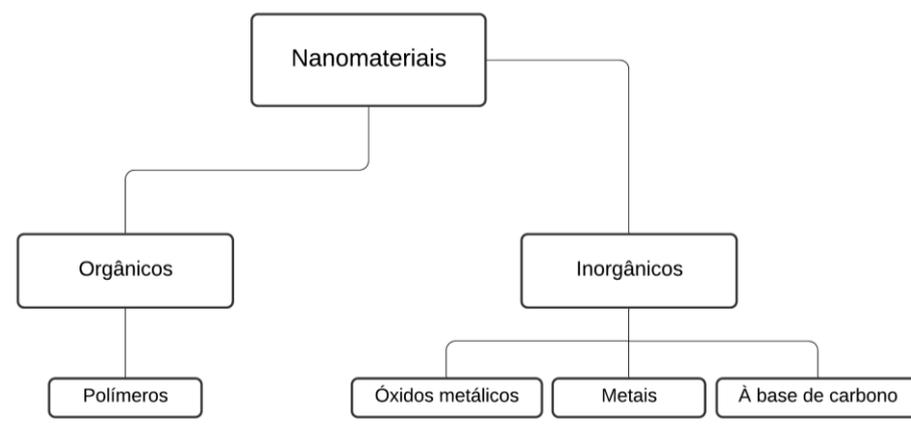


Figura 8 – Nanomateriais e suas classificações
Fonte: Adaptado de (HUSEIEN; SHAH; SAM, 2019) (2019)

De acordo com Sobolev e Gutiérrez (2005), estes materiais podem ser produzidos a partir de diferentes matérias primas, que comumente passam por um tratamento químico ou por processo de cominuição. Não obstante, os autores Husein, Shah e Sam (2019) relatam que a eficiência relacionada à produção e aplicabilidade do nanomaterial dependerá essencialmente de sua constituição química e grau de pureza.

Segundo os mesmos autores, a técnica de moagem consiste em submeter materiais de grandes dimensões a processos de cominuição, onde grandes volumes podem ser produzidos de uma vez. Esse aspecto faz com que a cominuição seja mais viável economicamente e, portanto, é amplamente aplicada em indústrias. Além disso, as propriedades físicas e químicas do material permanecem inalteradas a nível atômico.

O tratamento químico, por outro lado, obtém como resultado materiais de propriedades e aspectos físico-químicos bem mais uniformes, mas que, muitas vezes, possuem sínteses limitadas à escala de laboratório. Nesse sentido, seu custo é fortemente ligado à escala de produção. Apesar disso, o arranjo atômico e molecular desses materiais apresenta um grau de ordenação muito elevado, o que permite o desenvolvimento de materiais muito mais avançados. Na área da fotocatalise, por exemplo, praticamente todos os fotocatalisadores são sintetizados através de processos químicos. Assim, eles são capazes de exibir propriedades muito atrativas com relação à condutividade eletrônica, absorção ótica e reatividade química (HUSEIN; SHAH; SAM, 2019).

Em geral, na construção civil são aproveitados diversos tipos de nanomateriais em matrizes cimentícias e concretos, principalmente à base de carbono como nanofibras e nanotubos. Isso se dá principalmente devido ao bom relacionamento entre o material e a matriz. Nesta pesquisa, será dada ênfase para o nitreto de carbono grafítico, tendo em vista o potencial desse material para o desenvolvimento de compósitos cimentícios “mais verdes” e eficientes.

Nos materiais de construção também é comum o aproveitamento de nanomateriais ricos em carbono. Esses são especialmente interessantes, pois permitem com que as estruturas apresentem maiores índices de resistência mecânica e durabilidade.

Sendo assim, no próximo item serão apresentados alguns dos nanomateriais comumente incorporados em misturas à base de cimento, como é o caso dos nanotubos de carbono. Também será feito um resumo sobre os principais compostos químicos do Cimento *Portland*.

3.4.2 *Nanomateriais em matrizes cimentícias*

A nanotecnologia tem se mostrado de grande importância para que a engenharia civil, construções e materiais sejam mais funcionais e eficientes. A incorporação de nanomateriais aos tradicionais materiais de construção faz com que suas propriedades sejam aprimoradas e, ainda, que novas funcionalidades sejam adicionadas. Segundo os autores Hamidi e Aslani (2019), melhorias na durabilidade, resistência mecânica, qualidade e aumento da vida útil da estrutura refletem apenas algumas das vantagens que podem ser adquiridas por meio da utilização de nanomateriais em matrizes cimentícias.

Materiais cimentícios são produzidos a partir da mistura de Cimento *Portland* (CP) com outros insumos que, em geral, procuram conferir maior resistência mecânica às estruturas. O CP é composto em grande parte por clínquer, componente este que consiste em quatro fases principais: C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF (ISAIA, 2011; SCRIVENER; NONAT, 2011). Para facilitar a abreviação das fórmulas moleculares descritas acima, os seguintes óxidos são comumente substituídos por letras, onde: C = CaO; A = Al_2O_3 ; S = SiO_2 e F = Fe_2O_3 . A Tabela

4 resume a principal função de cada constituinte, assim como suas respectivas nomenclaturas⁸.

Tabela 4 – Principais constituintes do clínquer

Notação química / Fórmula molecular	Nomenclaturas	Função
C_3S / Ca_3SiO_5 / $3CaOSiO_2$	Silicato tricálcico / alita	Responsável pela resistência mecânica nas primeiras idades
C_2S / Ca_2SiO_4 / $2CaOSiO_2$	Silicato dicálcico / belita	Responsável pela resistência mecânica em longo prazo
C_3A / $Ca_3Al_2O_6$ / $3CaOAl_2O_3$	Aluminato tricálcico / aluminato	Principal responsável pela pega
C_4AF / $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ / $4CaOAl_2O_3Fe_2O_3$	Ferro aluminato tetracálcico / ferrita	Responsável pela durabilidade e resistência a sulfatos

Fonte: Autora (2020)

É importante mencionar que a taxa de hidratação e porcentagem das fases do clínquer irá determinar a quantidade de constituintes formados, como o CH, C-S-H e C-A-S-H, onde H = H₂O. No trabalho de Scrivener *et al.* (2019), foi verificado que as propriedades mecânicas, desde os primeiros dias, dependem essencialmente da quantidade dessas diferentes fases.

A adição de nanomateriais em produtos à base de cimento pode promover ou retardar as reações de hidratação, assim como aumentar ou diminuir a proporção desses constituintes. A título de exemplo, segundo os autores Chen J. *et al.* (2012) e Zhang *et al.* (2015), a introdução de nano-TiO₂ é capaz de fomentar as reações de hidratação do cimento, influenciando positivamente no comportamento mecânico do material endurecido.

Nanofibras (NFC) e nanotubos (NTC) de carbono também fazem parte do grupo de materiais avançados que podem ser utilizados em materiais cimentícios para aprimoramento de suas propriedades. De acordo com Jung *et al.* (2020), mesmo em quantidades relativamente pequenas esses materiais conseguem agir como reforços estruturais.

⁸ Dados baseados nas bibliografias de Oliveira et al. (2019); Isaia (2011); Sorrentino (2011).

Em função de sua estrutura e ligações atômicas, os NTC podem apresentar propriedades características de materiais metálicos ou semicondutores. Sua porção cilíndrica consiste em uma única (ou várias) folhas de grafeno, um alótropo do carbono que será discutido mais à frente (DRESSELHAUS M.; DRESSELHAUS G.; SAITO, 1995; LI; WU, 2015; JUNG *et al.*, 2020).

Nanofibras de carbono, por outro lado, apesar de constituírem células unitárias bastante diferentes dos nanotubos de carbono, possuem propriedades químicas bastante semelhantes. NFC apresentam um arranjo que pode ser adaptado em diferentes configurações de acordo com o tamanho das partículas, possuindo características físicas bastante interessantes (RODRIGUEZ; KIM; BAKER, 1994).

Outro nanomaterial que é frequentemente empregado em materiais de construção é a nanosílica (NS). De acordo com Senff *et al.* (2009), quando incorporada em matrizes cimentícias, a NS atua como nano fíler, preenchendo espaços vazios entre o gel de C-S-H. A nanosílica também apresenta comportamento pozolânico, o que significa que ela pode reagir com o CH para aumentar a quantidade de silicato de cálcio hidratado.

Um compósito cimentício preparado com NTC, NFC e sílica ativa foi desenvolvido por Ludvig *et al.* (2017); as adições foram sintetizadas diretamente no clínquer e na sílica ativa. A resistência à compressão e à flexão aumentaram 5,4% e 14,1% para o clínquer nanoestruturado enquanto, para a sílica nanoestruturada, o aumento nessas propriedades foi de 39,6% e 9,4%, respectivamente. Os resultados obtidos pelos autores ilustram a importância e relevância dos estudos com nanomateriais em matrizes cimentícias.

O grafeno é um material avançado que também pode ser inserido em bases cimentícias. Constituindo-se em uma forma alotrópica do carbono, ele possui características muito desejáveis em estruturas, principalmente com relação à fotocatalise. O grafeno é usualmente combinado com outros semicondutores para que a eficiência da reação seja beneficiada. Como sua estrutura é bastante semelhante à do g-C₃N₄ estudado neste trabalho, o efeito deste semicondutor merece ser destacado. Assim, as propriedades e principais estudos relacionados ao grafeno serão mais bem discutidos no subitem a seguir.

3.4.3 Grafeno

Apesar de ter sido mencionado em alguns estudos anteriores, a revolução do grafeno teve início apenas no final de 2004 quando foi reportado, pela primeira vez, a produção em laboratório de folhas à base de carbono (NOVOSELOV *et al.*, 2004; SCHWIERZ, 2010).

O grafeno é um elemento cristalino composto basicamente por carbono, cuja configuração eletrônica no estado fundamental possui 6 elétrons e compreende as camadas *K* e *L*: $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. De acordo com Saito, Dresselhaus G. e Dresselhaus M. (1998), o orbital $1s^2$ possui os elétrons mais fortemente conectados. No grafeno, a hibridização dos átomos de C adjacentes é do tipo sp^2 (Figura 9). Os átomos de carbono (pontos verdes) são interligados em uma estrutura que lembra a configuração de favos de mel (LI; KANER, 2008; LI *et al.*, 2014).

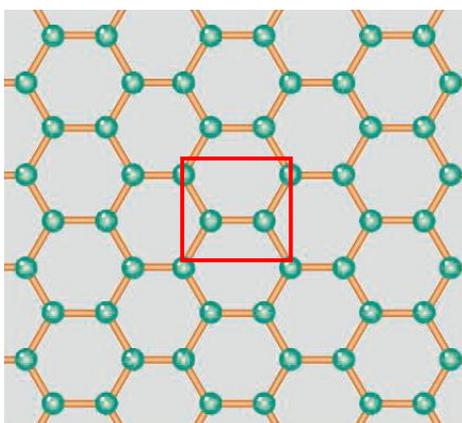


Figura 9 – Hibridização sp^2 (destaque) dos átomos de carbono na estrutura do grafeno
Fonte: Li e Kaner (2008)

Segundo Schwierz (2010), cada folha individual de grafeno possui dimensões nanométricas, sendo completamente formada por hexágonos regulares com um átomo de carbono em cada extremidade. Ao contrário da estrutura unidimensional dos nanotubos de carbono previamente discutidos, o grafeno de folha única é composto por uma estrutura bidimensional e possui área superficial específica extremamente elevada ($\sim 2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Excepcionais características ópticas, mecânicas, químicas e eletrônicas são algumas das características desse semimetal (LI *et al.*, 2014; LI; WU, 2015).

Conforme Fresno *et al.* (2014), a elevada condutividade térmica e excelente mobilidade de elétrons também são notáveis neste nanomaterial. Respectivamente, estes valores são equivalentes a: $5.000 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ e $200.000 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. De acordo com os autores Li e Wu (2015) além do grafeno, algumas das alotropias mais comuns do carbono incluem: diamante, fulereno, grafite, NTC, NFC e óxido de grafeno (OG).

Tanto o grafeno quanto o óxido de grafeno podem ser obtidos a partir do grafite. O grafeno é usualmente produzido através da técnica de clivagem micromecânica do grafite, onde esse material é submetido a processos mecânicos ou químicos que resultam em folhas individuais. O grafeno também pode ser sintetizado via esfoliação química, síntese orgânica e crescimento epitaxial. No entanto, alguns desses processos não são muito utilizados por apresentarem algumas limitações (FERRARI *et al.*, 2006; LI; KANER, 2008).

Em geral, quando produzido em grandes quantidades, os custos do grafeno não são muito altos. Entretanto, segundo Li e Kaner (2008) o maior problema não é com relação ao preço nem quanto ao método de síntese, mas sim sobre o êxito em manter as folhas de grafeno separadas. Caso medidas específicas de proteção não sejam aplicadas, as nanofolhas de grafeno irão se aglomerar espontaneamente, podendo até mesmo se reorganizar na forma do grafite.

O grafeno tem despertado muito interesse para aplicação em matrizes cimentícias, como reforço estrutural e, na fotocatalise, como fotocatalisador. Apesar de possuir energia de *bandgap* igual à zero, este atributo pode ser modificado em laboratório de acordo com as necessidades da pesquisa. Quando aplicado em reações de fotocatalise, por exemplo, o grafeno pode ser utilizado em conjunto com outros materiais de maior energia de banda. De fato, estudos apontam que o emprego de folhas de grafeno junto a outros semicondutores pode aumentar eficientemente o rendimento da reação (LI; WU, 2015).

De acordo com Zhang *et al.* (2020), compósitos bidimensionais sintetizados com grafeno em sua composição possuem uma estrutura eletrônica mais eficiente. Isso faz com que o grafeno seja bastante utilizado como nanocompósito nos mais diversos campos de estudo da fotocatalise (Figura 10).

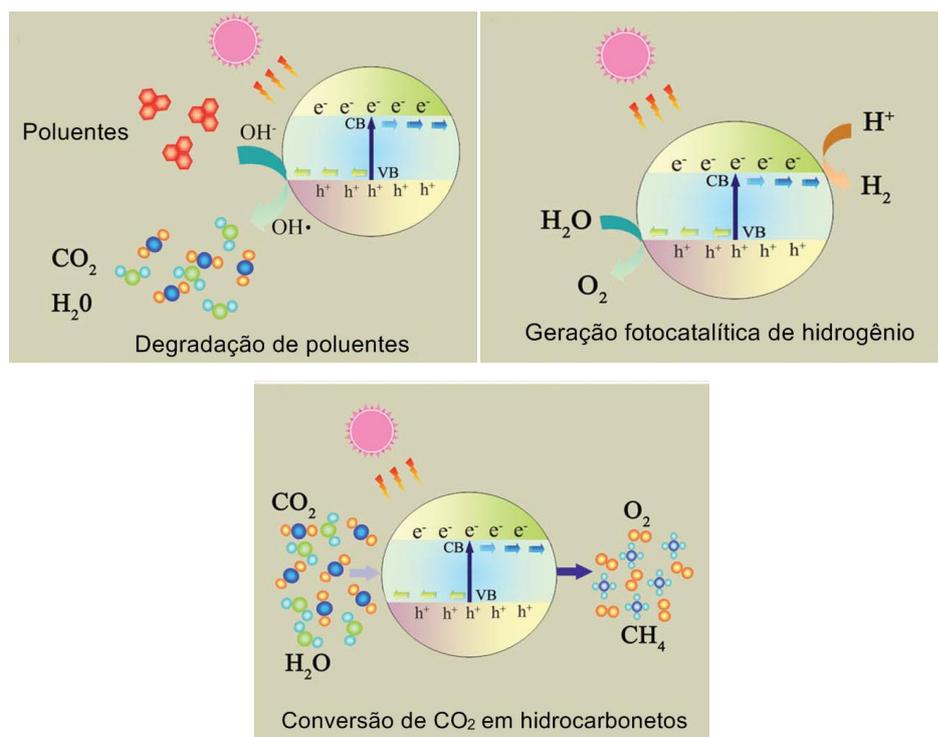


Figura 10 – Aplicações fotocatalíticas de fotocatalisadores à base de grafeno
 Fonte: Adaptado de An e Yu (2011)

Li *et al.* (2014) apontam que quando utilizado para aplicações fotocatalíticas junto ao g-C₃N₄, o grafeno apresenta as propriedades necessárias para aumentar a condutividade desse semicondutor, beneficiando a reação. Na pesquisa de Hou *et al.* (2012) foi inserida uma folha de grafeno como revestimento intermediário entre a heterojunção do α -Fe₂O₃ com o BiV_{1-x}Mo_xO₄. Notou-se que o grafeno atuou como uma espécie de conexão entre os dois semicondutores, favorecendo a transferência de elétrons.

Em 2012, Liao *et al.* sintetizaram um composto híbrido de óxido de grafeno e g-C₃N₄, onde o grafeno foi inserido em sua superfície. Constatou-se uma maior absorção de luz no espectro visível e aprimoramento considerável na fotocatalise: o híbrido OG/g-C₃N₄ apresentou fotodegradação do corante rodamina B até 3,8 vezes maior quando comparado ao nitreto de carbono gráfico isolado.

Ainda com relação ao OG em aplicações fotocatalíticas, Gonçalves (2019) desenvolveu um composto de TiO₂ e óxido de grafeno reduzido (OGR). Quanto maior era a concentração de OGR, menor era a energia de *bandgap*. Os melhores índices de atividade fotocatalítica foram observados quando os nanocompósitos

foram preparados com 1% em peso de OGR. Para este teor de incorporação, o *bandgap* observado foi igual a 2,9 eV.

Ahmad, Majid e Dar (2018) produziram um nanocompósito binário de NiO tipo-*p*/OG tipo-*n* e verificaram sua atividade fotocatalítica com a degradação do corante azul de metileno (AM). A heterojunção *p-n* ocorreu entre as estruturas do NiO e do OG. A melhor atividade catalítica foi observada com 65% de óxido de grafeno, onde 97% do AM foi decomposto em 50 minutos. Essa eficiência foi atribuída à capacidade de separar elétrons e buracos. Os autores informaram que o aumento da temperatura não teve impacto significativo na reação.

O óxido de grafeno também já foi estudado em conjunto com o óxido de grafeno reduzido e o g-C₃N₄. Na pesquisa de Aleksandrak, Kukulka e Mijowska (2017), as propriedades de fotoluminescência e fotocatalise deste compósito foram investigadas, em diferentes tamanhos do OG e do OGR. O híbrido que continha nanopartículas de OGR (4–150 nm) apresentou a maior fotoatividade em comparação com o OGR (150 nm–7.2µm) e o OG nas dimensões correspondentes.

Yang *et al.* (2015), utilizaram pireno (C₁₆H₁₀) como precursor de carbono para sintetizar grafeno em um substrato de Si/SiO₂. Esse compósito, ao passar por um tratamento térmico, foi convertido em filmes de grafeno de alta qualidade, com espessura aproximadamente igual a 1 nm e 5µm de comprimento. Considerando a boa cristalinidade e alta qualidade dos filmes, ele pode ser futuramente aplicado para o tratamento de águas residuais (ZHANG *et al.*, 2020).

A geração de hidrogênio a partir da decomposição da água também é uma aplicação amplamente estudada para o grafeno. Shen et al (2011), desenvolveram um compósito de TiO₂/OGR obtido via tratamento hidrotermal iônico. Em comparação com compósitos TiO₂/NTC, os resultados obtidos foram bastante superiores: a taxa de geração de hidrogênio atingiu 20 µmol·h⁻¹. Xiang, Yu e Jaroniec (2011) também verificaram a produção de H₂. Dessa vez, o grafeno foi utilizado com o g-C₃N₄. O melhor resultado obtido foi observado com a incorporação de 1% em peso de grafeno, alcançando uma geração de H₂ de 451 µmol·h⁻¹ g⁻¹, excedendo o nitreto de carbono grafitico puro em mais de 3 vezes (AN e YU, 2011).

Em função de atributos tão interessantes, o grafeno também tem sido aplicado em componentes eletrônicos, como células solares e transistores. Não obstante, sua adição em materiais cimentícios também é bastante promissora. Dela

Veja e Vasquez Jr. (2019) sintetizaram partículas de grafeno ($< 20\mu\text{m}$) a partir do tratamento por plasma de partículas de grafite. O material obtido foi inserido em uma pasta de cimento (0,1 e 0,5% em peso). Os autores observaram 56% de aumento na resistência à compressão aos 28 dias, para um teor de 0,5%.

Pastas de cimento reforçadas com NTC e nanofolhas de grafeno foram investigadas por Liu *et al.* (2019b). Para um teor de incorporação de 0,05% em peso de cimento anidro, as propriedades mecânicas e tenacidade à fratura aumentaram 54,1% e 42,6%. Além disso, o volume e a distribuição de poros foram reduzidos. Os resultados favoráveis foram possíveis devido à forte relação entre grafeno/produtos de hidratação do cimento. Ho *et al.* (2020) apontam que essa relação é capaz de aumentar o teor de C-S-H, promovendo uma melhor hidratação da pasta. No estudo desses autores, os melhores resultados foram observados com 0,07% de grafeno, que promoveu 34,3% e 26,9% de aumento na resistência à compressão e tensão aos 28 dias, respectivamente.

Liu *et al.* (2019a) sintetizaram nanofolhas de grafeno altamente dispersadas, que foram inseridas na matriz cimentícia via mistura de alta velocidade. Após o procedimento experimental, observou-se que a resistência à compressão aos sete dias apresentou aumento de aproximadamente 15% (para 0,025% em relação à massa de cimento). Para este mesmo teor de adição, a resistência à tração e flexão direta aumentaram 15,2% e 23,6%, respectivamente. O grafeno também promoveu um aumento da hidratação e auxiliou a reduzir o aparecimento de fissuras.

Conforme exposto, existe grande interesse na utilização de nanomateriais derivados do carbono para obtenção de melhores resultados mecânicos e maior eficiência fotocatalítica. Assim, o grafeno e o óxido de grafeno vêm sendo combinados com o nitreto de carbono grafítico para produção de materiais cada vez mais avançados.

Contudo, destaca-se que o grafeno é o alótropo do carbono que possui estrutura cristalina mais semelhante à estrutura do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Figura 11). Portanto, para a fotocatalise, mais interessante do que a utilização de nanotubos de carbono ou óxidos de grafeno, seria a utilização do grafeno cristalino.

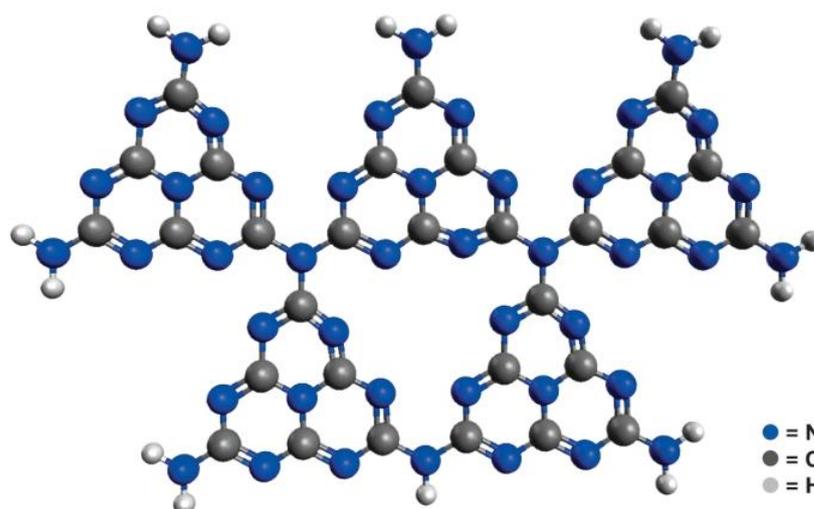


Figura 11 – Estrutura do g-C₃N₄
Fonte: Mansor *et al.* (2016)

Com a revisão exposta, é nítido que o grafeno possui um potencial muito grande para favorecer as reações da fotocatalise, assim como para promover um reforço estrutural em compósitos cimentícios. Por esta razão, entende-se que a utilização do g-C₃N₄ em conjunto com o grafeno permitirá o preparo de um compósito cimentício com propriedades fotocatalíticas e mecânicas aprimoradas. Assim, o capítulo 4 discorre sobre o relato da pesquisa, descrevendo todos os materiais e técnicas que foram adotadas para a produção deste compósito avançado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos metodológicos e materiais adotados para o desenvolvimento deste trabalho são descritos a seguir. Os ensaios foram realizados nos laboratórios do Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno – CTNano/UFMG. Alguns ensaios microscópicos foram realizados no Centro de Microscopia da UFMG (Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil).

4.1 Materiais

4.1.1 Materiais comerciais

Os materiais que foram adquiridos e utilizados para produzir a base das pastas cimentícias desta pesquisa estão indicados na tabela abaixo (Tabela 5).

Tabela 5 – Materiais comerciais adquiridos para elaboração das pastas

	CP V-ARI (Cauê Intercement)
Base das pastas cimentícias	Água de abastecimento da cidade de Belo Horizonte
	Aditivo superplastificante ADM 518 (GCP <i>Applied Technologies</i>)

Fonte: Autora (2020)

4.1.2 Síntese do $g\text{-C}_3\text{N}_4$

O processo de produção do nitreto de carbono grafítico foi realizado com base no que descrevem Papailias *et al.* (2015). A metodologia utilizada pelo autor foi adaptada após realização de uma série de testes preliminares.

Para a síntese do material foram adicionados 600 g de melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) em um crisol de carbeto de silício (SiC). O recipiente foi selado com papel alumínio e inserido em um forno do tipo “mufla” para que o material pudesse ser submetido a altas temperaturas, em uma taxa controlada (Figuras 12 e 13).



Figura 12 – a) Melamina em um crisol; b) Crisol selado com papel alumínio para ir à estufa
Fonte: Autora (2020)



Figura 13 – Estufa utilizada para síntese do g-C₃N₄
Fonte: Autora (2020)

O processo ocorreu em uma atmosfera oxidante inicialmente em temperatura ambiente, com taxa de aquecimento de 5°C/min; permanecendo até que a temperatura atingisse 550°C. Após atingir o patamar desejado, este parâmetro foi mantido constante durante um período de 2 horas. Por fim, o aquecimento foi desligado e o sistema passou por um processo de resfriamento natural até atingir novamente a temperatura ambiente (Figura 14).

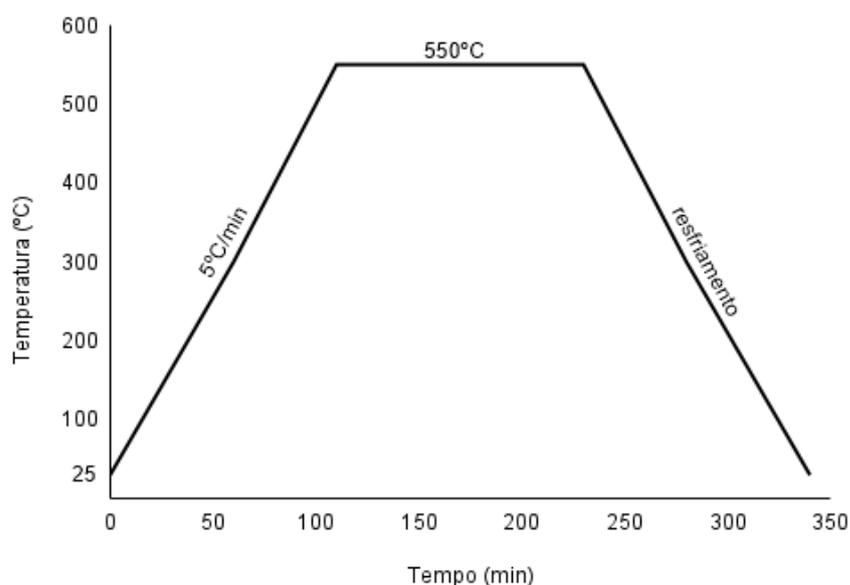


Figura 14 – Rampa de aquecimento e resfriamento durante a síntese do g-C₃N₄
Fonte: Autora (2022)

O procedimento acima descrito foi repetido até a produção de, aproximadamente, 1500 g de g-C₃N₄. A Tabela 9 (Apêndice A) apresenta o rendimento de todas as sínteses. Em geral, eles se mantiveram acima de 56% e a média geral dos rendimentos foi de 52,74% ± 7,91%. Como produto, obteve-se o g-C₃N₄ *bulk* (Figura 15).



Figura 15 – g-C₃N₄ *bulk*
Fonte: Autora (2020)

Nesse estado, as folhas do nitreto de carbono grafítico ficam empilhadas umas sobre as outras, o que não é tão interessante para ser aplicado como adição na matriz de um material (JIANG *et al.*, 2016b). A esfoliação do material *bulk*, por

outro lado, permite a obtenção de nanofolhas bidimensionais do g-C₃N₄ (estado nano), com características muito mais interessantes, como aumento da área superficial específica e melhor configuração eletrônica (LIN; WANG, 2013; ZHOU *et al.*, 2016b; GONÇALVES, 2019). Vale mencionar que suas propriedades estruturais básicas não sofrem alteração após esfoliação (KIM; HWANG; YU, 2007; LIU J. *et al.*, 2011).

Portanto, o g-C₃N₄ *bulk* sintetizado foi submetido a um processo de esfoliação hidrodinâmica em solução aquosa. Assim, o nitreto de carbono grafitico foi inserido em um liquidificador em proporções 3:1 (água destilada/g-C₃N₄) em massa. O equipamento permaneceu ligado durante 30 min. Durante este tempo, foram feitas pausas de 10 em 10 min. Em cada pausa, o liquidificador foi desligado por 1 min. O conteúdo parcialmente esfoliado foi introduzido em uma autoclave, com volume útil de aproximadamente 1,6 L e inserido na estufa mufla (Figura 16). A temperatura foi ajustada para 180°C e nesta permaneceu por 3h. Posteriormente, procedeu-se com o processo de resfriamento até atingir a temperatura ambiente. O objetivo deste procedimento foi promover um processo hidrotermal, de forma a melhorar o processo de separação das folhas de C₃N₄.



Figura 16 – a) Material parcialmente esfoliado; b) Autoclave
Fonte: Autora (2020)

Após o fim deste procedimento, o g-C₃N₄ (em estado pastoso) passou por um novo processo de esfoliação hidrodinâmica, desta vez no misturador Silverson® L5M-A (Figura 17a). Em uma mistura de proporções 1:2 (água destilada / g-C₃N₄), o equipamento permaneceu ligado por 5 min a uma rotação de 4.000 RPM e posteriormente 15 min a 6.000 RPM, totalizando 20 minutos de agitação. Por fim, o

nitreto de carbono grafítico foi deixado em banho ultrassônico por 1 hora (Figura 17b). A concentração final, aproximada, da solução de $g-C_3N_4$ foi de $207,4 \text{ g.L}^{-1}$. O nitreto de carbono grafítico foi mantido em suspensão aquosa para uma melhor incorporação nas pastas de cimento (Figura 17c).



Figura 17 – a) Esfoliação hidrodinâmica; b) Banho ultrassônico; c) $g-C_3N_4$
Fonte: Autora (2020)

4.1.3 Síntese do grafeno

O grafeno utilizado nesta pesquisa foi obtido a partir do processo de pirólise⁹ do politereftalato de etileno (PET). Realizou-se a síntese conforme descrito no pedido de patente BR 10 2017 021032-4 de Ladeira *et. al* (2017) e posteriormente um tratamento térmico em alta temperatura utilizando a metodologia denominada “*molten salt*”, conforme Kamali, Yang e Sun (2019).

De forma simplificada, o politereftalato de etileno foi utilizado como precursor de carbono para produção da estrutura gráfica inicial. Assim, o precursor foi inserido em um reator adequado para condicionamento da atmosfera de síntese e controle da temperatura. Para o processo de pirólise, o índice de aquecimento foi de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até que se atingisse o patamar de 550°C . Após atingir esta temperatura, esta foi mantida por 3 horas e posteriormente iniciou-se o processo de resfriamento.

⁹ Decomposição térmica de macromoléculas em moléculas menores, quando um material é submetido a elevadas taxas de temperatura. Essa reação pode ocorrer em ambientes com baixo ou nenhum índice de O_2 (SILVÉRIO; BARBOSA; PILÓ-VELOSO, 2008).

O material resultante desta primeira etapa de carbonização foi coletado e misturado com NaCl (NEON), na proporção de 1:2 em massa, respectivamente. Esta mistura, na forma de pó, foi inserida em um forno tubular e sob atmosfera de argônio, o sistema foi aquecido até 1300°C em uma taxa de aquecimento de 7,5 °C.min⁻¹. Após atingir a temperatura, esta foi mantida durante 60 min e posteriormente iniciou-se o processo de resfriamento ainda sob atmosfera inerte de argônio. Ao final do processo, o material resultante (grafeno e NaCl) foi lavado e filtrado sucessivas vezes até a dissociação e remoção completa do sal. O material resultante apresentou o aspecto de um pó fino, passante na peneira 300 mesh (abertura de 0,047 mm), e de cor preta conforme mostrado na Figura 18.



Figura 18 – Grafeno
Fonte: Autora (2021)

4.2 Preparação das pastas de cimento

4.2.1 *Determinação do teor ótimo do aditivo superplastificante das pastas de cimento*

Para identificar a melhor faixa de compatibilidade entre o cimento e o aditivo superplastificante (SP) utilizados, foram produzidas cinco pastas com diferentes teores de SP que variavam de 0,1% a 0,5% (superplastificante em relação à massa de cimento). As quantidades de cimento e água foram fixadas em 890 g e 354 mL,

respectivamente (fator $a/c = 0,40$). Cada teor foi avaliado utilizando um reômetro (Rheotest – RN 4.1) controlado por computador e, em paralelo, testes de miniabatimento de tronco de cone desenvolvidos por Kantro (1980) foram realizados (ASTM C1611 2009).

De posse dos resultados de viscosidade plástica (μ) obtidos pela reometria, foi desenhada a curva de defloculação resultante para avaliar o teor ótimo de SP em função da menor viscosidade plástica. Em linhas gerais, o teor ótimo correspondeu a menor quantidade (teor) de superplastificante necessária para promover a fluidez da pasta.

4.2.2 Traços e processo de produção das pastas de cimento

Para a produção das pastas, utilizou-se o Cimento Portland do tipo CP V-ARI Estrutural da marca Cauê – InterCement® (em conformidade com a Norma Brasileira ABNT NBR 16697); água de abastecimento da cidade de Belo Horizonte e aditivo superplastificante ADM 518 a base de éter policarboxílico, da marca GCP *Applied Technologies*. A relação água/cimento fixa adotada foi de 0,4 e, para elaboração de cada pasta, foram utilizados 890 g de cimento e após a determinação do teor ótimo, 3,56 mL do aditivo superplastificante.

As pastas de cimento foram produzidas em sete diferentes traços, além da referência, sem adição de $g-C_3N_4$ ou grafeno. Cada traço foi produzido em um volume no qual fosse possível ensaiá-lo por três vezes consecutivas. As triplicatas foram utilizadas nos ensaios de miniabatimento, reologia e, quando endurecidas, foram aproveitadas para a moldagem dos corpos de prova utilizados nos ensaios de resistência mecânica e fotocatalise.

Com isso, objetivou-se a realização de um estudo comparativo entre os resultados e, assim, a validação da média aritmética, determinação dos desvios-padrões e remoção dos *outliers*. A realização dessas repetições ajudou a promover uma maior padronização dos resultados. As respectivas dosagens e especificações de cada amostra estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6 – Traços e denominação das pastas

Denominação	Cimento (g)	Água (g)	Superplastificante (g)	Suspensão aquosa*		Grafeno (g)**
				g-C₃N₄ (g)	Água (g)	
REF	890	354,00	3,56	-	-	-
CN-25	890	345,50	3,56	2,23	10,73	-
CN-50	890	337,00	3,56	4,45	21,45	-
CN-100	890	320,00	3,56	8,90	42,90	-
G	890	354,00	3,56	-	-	0,10
GCN-25	890	345,50	3,56	2,23	10,73	0,10
GCN-50	890	337,00	3,56	4,45	21,45	0,10
GCN-100	890	320,00	3,56	8,90	42,90	0,10

*Suspensão aquosa com g-C₃N₄. Concentração = 207,4 g/L.

**Aproximadamente 1% de grafeno em relação ao maior teor de g-C₃N₄.

Fonte: Autora (2021)

A produção das pastas foi feita em laboratório com temperatura controlada entre 20–25 °C ± 2 °C. A umidade relativa do ar variou entre 15% e 30%. As proporções adotadas para incorporação do nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) foram de 0,25%; 0,50% e 1% em massa em relação à massa de cimento anidro. Conforme visto na literatura, nos trabalhos de Wang X. *et al.* (2010) e Maeda *et al.* (2009), a incorporação do g-C₃N₄ em teores baixos já é capaz de promover a fotocatalise.

Nas pastas produzidas com esse nanomaterial, para que a relação a/c se mantivesse fixa, a parte correspondente ao g-C₃N₄ na solução aquosa foi descontada da massa total de água. Este procedimento foi feito conforme descrito por de Souza *et al.* (2020). Na prática, o traço CN-25, por exemplo, que possui 12,96 g de suspensão aquosa (sendo 2,23 g de g-C₃N₄ e 10,73 g de água), permanece com uma relação a/c = 0,4 quando o valor de 2,23 g é descontado da quantidade de água total. Para incorporação nas pastas, o g-C₃N₄ foi misturado junto a um béquer com água e SP (Figura 19). O teor de SP foi fixado em 3,56 mL

enquanto as quantidades de água eram diferentes de acordo com cada traço (Quadro 1).



Figura 19 – Processo de preparação do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ para incorporação nas pastas
Fonte: Autora (2021)

Quanto às pastas produzidas com grafeno, foi determinado o valor fixo de aproximadamente 1% em massa em relação ao maior teor de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (i.e. do material com 1% de $g\text{-C}_3\text{N}_4$). Para tanto, foram avaliados os resultados de trabalhos anteriores, como o de Corso *et al.* (2020), Gonçalves (2019) e Xiang, Yu e Jaroniec (2011) onde, assim como nos trabalhos feitos com $g\text{-C}_3\text{N}_4$, foram produzidos nanocompósitos em teores na faixa de 0,1% a 1%. Nas duas últimas referências, os melhores resultados foram obtidos com a incorporação de 1% em peso de grafeno em relação a massa do outro semiconductor. Em geral, quando a porcentagem de nanomateriais ultrapassa 1%, a aglomeração e/ou a influência das nanofolhas começa a prejudicar tanto as propriedades mecânicas quanto as fotocatalíticas.

Para melhor incorporação do grafeno nas pastas cimentícias, o material foi misturado com água em um béquer e 0,5 mL de aditivo superplastificante (SP) (Figura 20a). Essa mistura foi introduzida no equipamento Silverson® L5M-A, sendo submetida ao mesmo processo de esfoliação mecânica feita no $g\text{-C}_3\text{N}_4$: o dispositivo ficou ligado por 5 min a 4.000 RPM e 15 min a 6.000 RPM, finalizando 20 minutos de agitação (Figura 20b). Por último, o restante do SP (3,06 mL) foi diluído junto ao conteúdo do béquer e reservado.

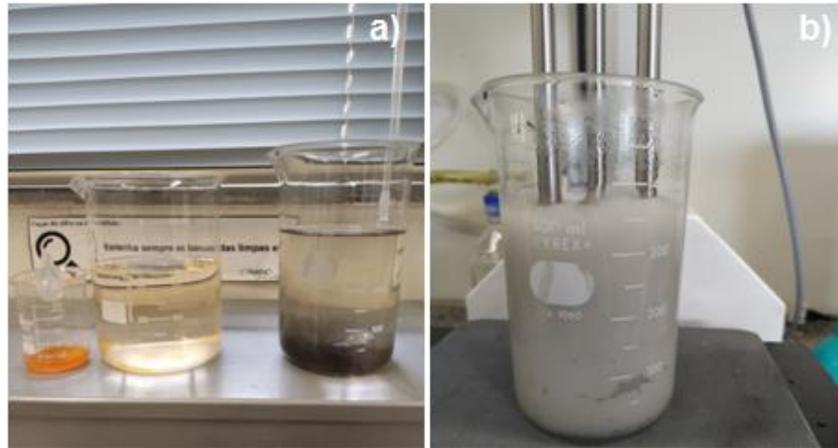


Figura 20 – a) Processo de preparação do grafeno; b) Esfoliação do material
Fonte: Autora (2021)

Para mistura das pastas de cimento, os conteúdos correspondentes à parte líquida de cada traço (água, SP, suspensão aquosa) foram introduzidos em um equipamento Modelo 3260 *Constant Speed Mixer – Chandler Engineering®* (Figura 21). Com o equipamento (*mixer*) ligado a 4.000 ± 200 RPM, o cimento foi lentamente despejado durante 60 s. Depois, o aparelho foi desligado e uma espátula foi utilizada para ajudar a misturar resquícios de cimento aglomerados ou presentes na parede interna do copo do *mixer*. O processo foi repetido mais uma vez e, por fim, o aparelho foi ligado por mais 120 s. Este procedimento foi adaptado dos autores de Souza *et al.* (2020).



Figura 21 – Aparelho (*mixer*) utilizado para mistura das pastas
Fonte: Autora (2021)

4.3 Métodos de caracterização

4.3.1 Caracterização microestrutural dos nanomateriais

Diferentes técnicas foram adotadas para caracterização a nível microestrutural do g-C₃N₄ e do grafeno, compreendendo: FTIR (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier), MET (microscopia eletrônica de transmissão), MO (microscopia óptica) e Espectroscopia Raman. A seguir, os respectivos métodos e procedimentos serão descritos.

4.3.1.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Os padrões e ligações químicas do g-C₃N₄ foram analisados através da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), no Espectrômetro *Frontier* FTIR da marca PerkinElmer®, utilizando o modo de transmitância. Desta forma, para a realização do ensaio coletou-se 1 mg de nitreto de carbono grafítico, que passou por um pré-tratamento de duas horas a 10°C. Por fim, o material foi misturado com 100 mg de KBr e compactado em pallets. Os padrões do g-C₃N₄ foram tomados na faixa de 4000 a 500 cm⁻¹ (DE SOUZA, 2021).

4.3.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão

As microestruturas do grafeno e do g-C₃N₄ foram avaliadas com o auxílio de um Microscópio Eletrônico de Transmissão (modelo TEM – Tecnai G2-20 – SuperTwin FEI).

Para obtenção das imagens de MET do grafeno, o material seco foi diluído em etanol e, em seguida, encaminhado para o ultrassom de banho onde permaneceu durante 5 minutos até a solução ficar com estabilidade homogênea. Posteriormente, com o auxílio de uma pipeta, o material foi coletado e depositado sobre a grade da microscopia de transmissão.

No caso do nitreto de carbono grafítico, a metodologia adotada para obtenção das imagens de MET foi simplificada. Uma alíquota da solução de g-C₃N₄ (preparada conforme descrito no item 4.1.2) foi tomada e, com o auxílio de uma

pipeta, coletada e posteriormente depositada sobre a grade da microscopia de transmissão para obtenção das imagens.

4.3.1.3 Microscopia Óptica

A presença de defeitos e desordens em sua estrutura influencia diretamente a fotoluminescência do g-C₃N₄ (DAS *et al.*, 2017; PATIR; GOGOI, 2018). A presença de fotoluminescência é um bom indicativo para avaliar se o nitreto de carbono grafítico está bem esfoliado e, portanto, favorável para aplicações fotocatalíticas. Assim, um microscópio óptico (MO) trinocular com iluminação transmitida da marca ZEISS foi empregado para análise da fotoluminescência do g-C₃N₄ (CN) produzido.

Para tanto, uma fração referência do lote de CN foi utilizada. A suspensão foi dividida em dois lotes e cada um deles foi submetido a processos distintos. No primeiro lote (L1), a suspensão passou por um banho ultrassônico durante 60 min, com o intuito de dispersar as partículas e reduzir o número de camadas do CN. No outro lote (L2), o ultrassom não foi utilizado. Ainda, como o g-C₃N₄ tende a se depositar no fundo dos recipientes, duas alíquotas diferentes foram coletadas de cada lote (mix e sobrenadante).

Cada lote foi agitado manualmente durante 5 segundos; essa alíquota foi identificada como “mix”. Depois de algum tempo, quando o g-C₃N₄ havia voltado a se concentrar na parte inferior do recipiente, coletou-se a alíquota “sobrenadante”, contendo apenas a parte da suspensão onde o CN estava mais disperso. Ao final do procedimento, foram obtidos dois lotes distintos, cada um contendo uma alíquota “mix” e uma “sobrenadante”.

Por fim, frações de cada lote foram inseridas sobre lâminas de ensaio (limpas com álcool isopropílico) e expostas à temperatura ambiente até evaporação total da gota. Todas as lâminas foram encaminhadas até o MO para obtenção das imagens.

4.3.1.4 Espectroscopia Raman

Ensaio de Espectroscopia Raman foram realizados sob temperatura ambiente com o auxílio do equipamento WiTec Alpha 300™, para determinação das bandas do grafeno produzido. Os resultados obtidos estão relacionados às ligações entre os átomos de carbono, do tipo sp², estruturados em uma rede hexagonal. Os espectros foram aferidos conforme de Souza (2021), “(...) registrados de 280 a 5070 cm⁻¹ com 457 nm e ajustados para uma potência de 1 mW com 6 acumulações de 10 s cada”.

4.3.2 Comportamento reológico

Pastas de cimento caracterizam-se como fluidos não newtonianos, isto é, a tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de deformação do material (BIRD; DAI; YARUSSO, 1983; FOX; MCDONALD, 1985; JIANG S. *et al.*, 2018). Fluidos não newtonianos se comportam como um sólido não deformável quando a tensão de cisalhamento é menor do que o limite de escoamento (τ) e, somente quando a tensão aplicada excede o τ_0 , é que ocorre o fluxo do material (TATTERSALL; BANFILL, 1983; MAHAUT *et al.*, 2008; ROUSSEL *et al.*, 2012).

O limite de escoamento pode ser obtido através das curvas de fluxo, que relacionam a tensão e a taxa de cisalhamento. Vale mencionar que existe uma região não linear nas curvas de fluxo, presente em baixas taxas de cisalhamento, que é mais bem representada pelo modelo de Bingham modificado (FEYS *et al.*, 2017; DE SOUZA *et al.*, 2020). Esta equação relaciona parâmetros de tensão de cisalhamento (τ), tensão de escoamento (τ_0), viscosidade plástica (μ) e taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) (Eq. 7).

$$\tau = \tau_0 + \mu \cdot \dot{\gamma} + c \cdot \dot{\gamma}^2 \quad (7)$$

O trecho ascendente da curva (aceleração) é geralmente mais instável do que o descendente (desaceleração) (WALLEVIK, 2005; FEYS *et al.*, 2017). Portanto, para determinar o comportamento reológico das pastas de cimento deste estudo, os dados foram extraídos a partir da curva descendente, de desaceleração.

A análise reológica foi realizada imediatamente após a produção das pastas de cimento. Para isso, uma fração equivalente a 50 mL de pasta foi inserida em um recipiente do Reômetro rotativo RHEOTEST® RN 4.1 (Figura 22).



Figura 22 – Reômetro rotativo
Fonte: Autora (2021)

O fluido ficou contido na lacuna circular entre o rotor (*spindle*) e o porta amostra. A mecânica do reômetro ocorre através da medição do torque originado pela pasta ao *spindle*, correlacionando-a a tensão de cisalhamento. Assim, o fluido teve seu comportamento reológico avaliado à medida que o rotor girava em taxas de cisalhamento pré-determinadas. Essa análise foi repetida três vezes para cada traço até a obtenção de todas as curvas de fluxo. A Figura 23 ilustra a seção transversal do recipiente.

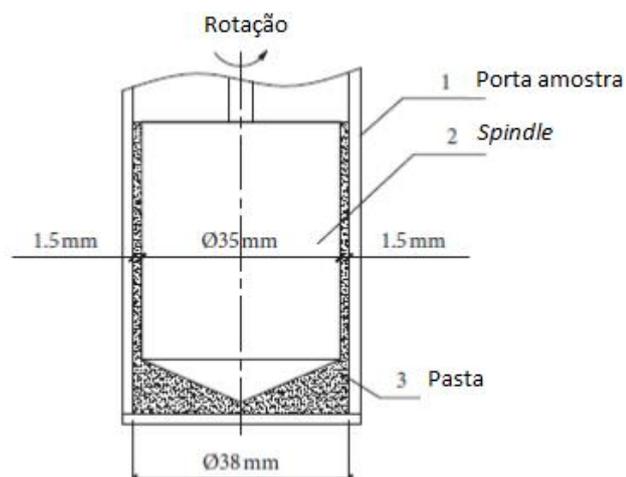


Figura 23 – Seção transversal do recipiente porta-amostra do reômetro
Fonte: Adaptado de SKRIPKIUNAS *et al.* (2018)

O trecho ascendente das curvas de fluxo passou por uma taxa de aceleração cisalhante correspondente a 0 a 100s^{-1} durante 2 minutos. Por sua vez, as curvas de fluxo descendentes foram submetidas a uma taxa de cisalhamento de desaceleração de 100 a 0s^{-1} , durante outros 2 minutos, totalizando 4 minutos de ensaio e duas rampas (Figura 24). Essa metodologia foi feita conforme Soares (2019). Os dados obtidos das análises de reometria de fluxo foram tratados considerando o modelo de Bingham (Equação 7). Após tratamento dos dados foram elaboradas as curvas de fluxo e, a partir delas, determinadas a viscosidade plástica e limite de escoamento.

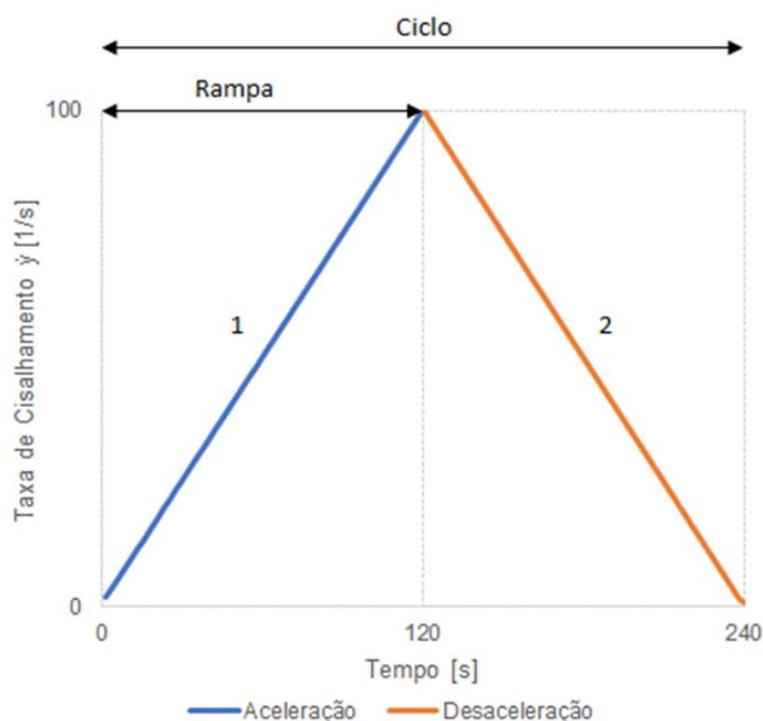


Figura 24 – Rampa de aceleração (1) e desaceleração (2) do reômetro rotativo
Fonte: Soares (2019)

Em paralelo ao ensaio de reologia de fluxo, a fluidez de cada mistura foi avaliada através do método no miniabatimento de Kantro, determinando possíveis alterações na trabalhabilidade ocasionadas com a incorporação de nanomateriais na mistura. Em um cone de acrílico (Figura 25) com 38 mm de diâmetro, despejou-se aproximadamente 70 mL de pasta.



Figura 25 – Ensaio de miniabatimento cone de Kantro
Fonte: Autora (2021)

Em seguida, 10 golpes foram empregados com um bastão de vidro, adensando a pasta e evitando a formação de bolhas no interior do aparato. No topo do cone, o excesso de pasta foi removido com o auxílio de uma espátula colher. Imediatamente, o molde acrílico foi removido manualmente com velocidade apropriada e, as medidas dos diâmetros de espalhamento delimitados pelo papel milimetrado presente na base, anotados. O procedimento foi feito em conformidade com a literatura (RAUCCI *et al.*, 2018; SOARES, 2019).

4.3.3 Moldagem das amostras e processo de cura

Após caracterização de seu comportamento reológico, as pastas de cimento frescas foram introduzidas em fôrmas metálicas prismáticas, com 25 mm de largura, 25 mm de altura, 140 mm de comprimento e volume aproximado de 175 mL cada. As fôrmas foram untadas com desmoldante e encaminhadas para a cura úmida por 24 horas (Figura 26a, 26b). Após esse período, as amostras foram desformadas e submetidas à cura submersa durante 28 dias (Figura 26c).

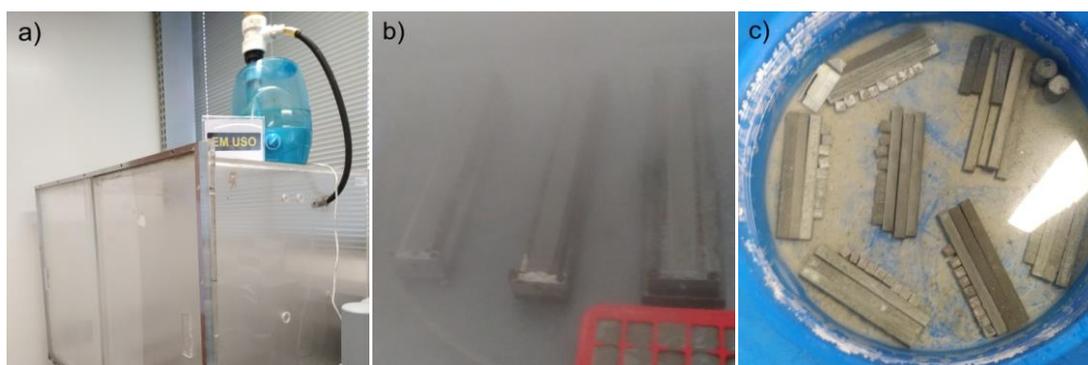


Figura 26 – a) e b) Cura úmida; c) Cura submersa
Fonte: Autora (2021)

4.3.4 Resistência mecânica

Após o processo de cura submersa durante 28 dias, foram realizados os ensaios de resistência mecânica à compressão e à tração na flexão. Para tanto, os corpos de prova de dimensões $25 \times 25 \times 140 \text{ mm}^3$ foram cortados ao meio e avaliados em máquinas universais servo-controladas de ensaios mecânicos destrutivos.

Utilizando o equipamento EMIC®, Modelo DL 10000, procedeu-se com o primeiro teste nos corpos de prova prismáticos em forma de vigas, que consistiu no ensaio de flexão 3 pontos. Foi utilizado vão de apoio de 140 mm e velocidade de aplicação de carga por deslocamento do pórtico foi de $0,05 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ durante o ensaio.

Antes deste processo de aplicação constante de carga, para promover uma melhor acomodação do corpo de prova nos apoios do aparato de forma a reduzir o surgimento de deformações por acomodação, uma pré carga de 15 N durante 120 s foi adotada. Três amostras de cada um dos oito traços foram testadas, totalizando 24 corpos de prova. Para direcionar a propagação da fissura de ruptura no corpo de prova, foram feitos entalhes de 0,5 cm de profundidade no centro de cada CP, para que elas tendessem a ruptura no terço central (Figura 27).

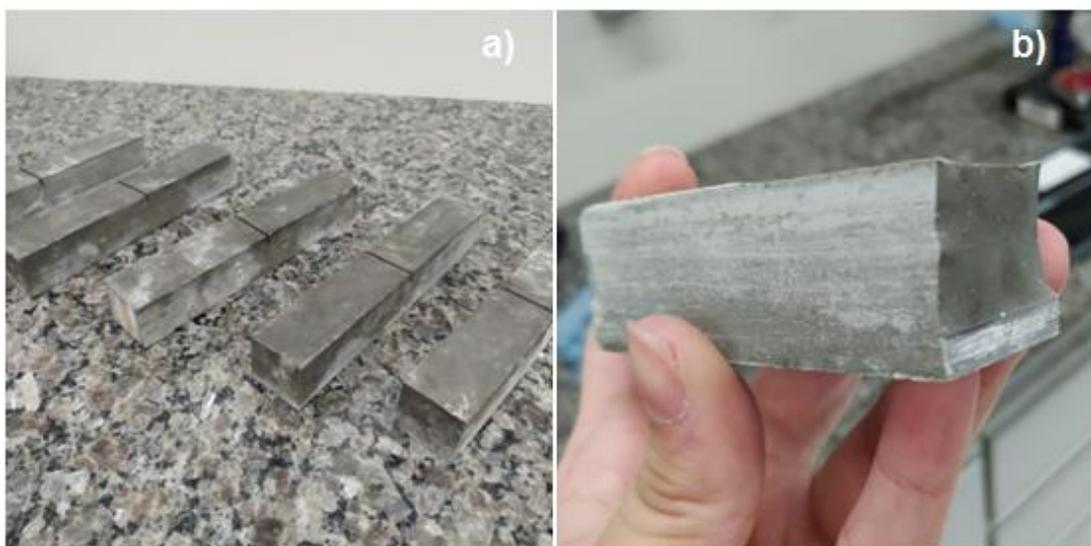


Figura 27 – Corpos de prova antes (a) e após (b) o ensaio de resistência à tração na flexão
Fonte: Autora (2021)

As tensões foram determinadas a partir do cálculo da Eq. 8, na qual:

σ_f = resistência à tração na flexão (MPa);

P = carga de ruptura (N);

L = vão de apoio (mm);

b = largura do corpo de prova (mm);

h = altura do corpo de prova (mm).

$$\sigma_f = \frac{1.5 \cdot P \cdot L}{(b \cdot h)^2} \quad (8)$$

Os fragmentos remanescentes dos ensaios de tração na flexão foram aproveitados para realização dos testes de compressão mecânica, utilizando o equipamento EMIC® Modelo DL 20000. A velocidade de aplicação de carga por deslocamento do pórtico foi de 0,5 mm.min⁻¹. A região de compressão foi delimitada com o auxílio de uma placa metálica (b = 26,05 mm; d = 25,22 mm), que foi posicionada na parte superior dos CPs. Os valores das tensões resistentes foram obtidos através da Eq. 9, na qual:

σ_c = resistência à compressão (MPa);

F = carga aplicada (kN);

A = área de contato da amostra (mm²).

$$\sigma_c = \frac{F}{A} \cdot 1000 \quad (9)$$

4.3.5 Caracterização microestrutural da matriz cimentícia

A utilização de um Microscópio Eletrônico de Varredura (modelo SEM-FIB – Quanta FEG 3D FEI) possibilitou maior entendimento sobre algumas propriedades da matriz cimentícia dos corpos de prova (CPs), como a dispersão dos nanomateriais, porosidade e existência de fissuras.

Para tanto, as amostras precisaram passar por um processo de preparação. Assim, pequenos fragmentos foram retirados dos corpos de prova mais representativos estatisticamente (previamente utilizados para os ensaios de resistência mecânica).

Por fim, suas faces foram submetidas a um processo de lixamento/polimento mecânico e encaminhadas para o MEV. Em suma, a preparação da superfície viabiliza a incidência do feixe de íons nas amostras e favorece a qualidade dos resultados.

4.3.6 Determinação da porosidade

Para avaliação da densidade e volume de poros nas pastas endurecidas, o princípio de Arquimedes foi utilizado. Ao submetê-las a ensaios de absorção de água por imersão, aferiu-se a quantidade de massa deslocada e absorvida (RICHARDS; LINDLEY, 2006).

Inicialmente foram preparadas pastas de cimento, seguindo os procedimentos anteriormente relatados (item 4.2.2), e estas dispostas em moldes de silicone em formato cúbico ($\approx 2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$). Logo após a moldagem, as pastas foram submetidas à cura em câmara úmida durante 24 h e posteriormente desmoldadas e inseridas em um tanque para cura submersa por 28 dias. Para cada pasta, cinco corpos de prova foram utilizados no procedimento.

A massa seca (m_s), úmida (m_u) e saturada (m_{sat}) de todas as amostras foi aferida em uma balança de precisão (Marte®, modelo AD3300). A m_s foi a primeira a ser medida. Logo após, os espécimes foram submersos em um béquer com água e encaminhados para a câmara a vácuo, onde permaneceram por 20 minutos. Com isso, objetivou-se forçar a introdução do fluido nos espaços vazios existentes nas amostras (Figura 28b).

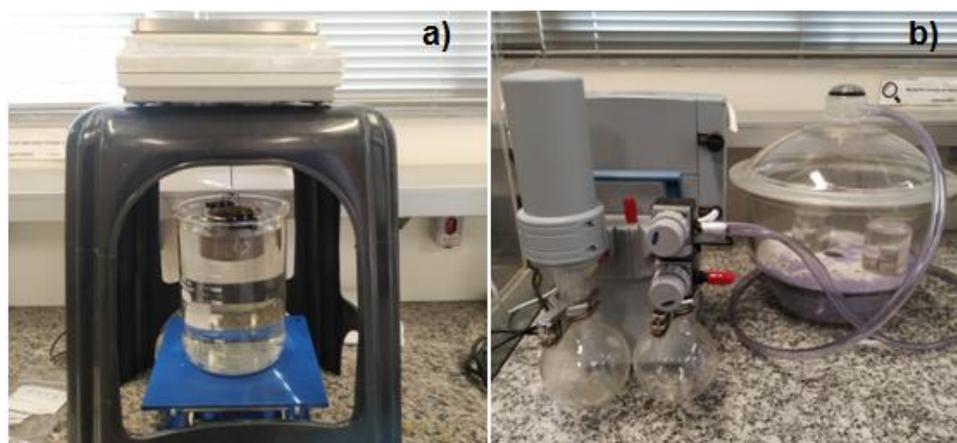


Figura 28 – Aparatos de pesagem hidrostática das amostras (a) e ensaio na câmara a vácuo (b)
Fonte: Autora (2021)

Após este procedimento, cada espécime foi retirado da submersão e teve sua massa mensurada através de uma pesagem hidrostática utilizando a montagem apresentada na Figura 28a, obtendo então a m_{sat} .

A massa úmida foi a última a ser aferida e, para isso, foi utilizado um pano para remover a água remanescente do exterior das amostras. Para obtenção da porosidade total (Pt), porosidade aberta (Pa), densidade (ρ) e absorção de água por imersão (Ai) foram utilizadas as equações abaixo, respectivamente:

$$\% Pt = 100 \times \left(1 - \frac{d_{\text{água}} \times m_s}{d \times (m_u - m_{sat})} \right) \quad (10)$$

$$\% Pa = 100 \times \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_{sat}} \right) \quad (11)$$

$$\rho = \frac{d_{\text{água}} \times m_s}{m_u - m_{sat}} \quad (12)$$

$$\% Ai = 100 \times \frac{m_u - m_s}{m_s} \quad (13)$$

Onde:

m_s = massa seca;

m_u = massa úmida (fora d'água);

m_{sat} = massa saturada (submersa);

$d_{\text{água}}$ = densidade da água (adotada 1 g/cm³);

ρ = densidade (g/cm³);

d = densidade aparente das partículas de cimento após hidratação (3,15 g/cm³).

4.3.7 Avaliação da atividade fotocatalítica

Em soluções, a fotocatalise pode ser facilmente verificada com a utilização de um espectroscópico no ultravioleta e visível (UV-vis), avaliando a deterioração do elemento degradado em função da variação da concentração da solução. Por

outro lado, em matrizes cimentícias a medida semiquantitativa do processo de degradação é usualmente realizada por meio da observação da perda de coloração de um pigmento orgânico com o tempo (PENG *et al.*, 2018; HAMIDI; ASLANI, 2019).

Algumas outras técnicas já foram testadas, como a de Jimenez-Relinque e Castellote (2015), onde a aplicação de uma sonda de ácido tereftálico foi utilizada para avaliar a taxa de geração de radicais $\cdot\text{OH}$. Assim, o comportamento fotocatalítico da reação pôde ser verificado de maneira quantitativa.

Um procedimento semiquantitativo foi explorado pelo grupo de Mills *et al.* (2014). Em sua pesquisa, os autores utilizaram corantes redutores juntamente de um material doador de elétrons. Assim, a eficiência da reação pôde ser verificada. Entretanto, algumas dessas técnicas não são capazes de avaliar a ação fotocatalítica de todos os tipos de materiais, em especial superfícies porosas como o concreto e demais estruturas à base de cimento (HAMIDI; ASLANI, 2019).

Por este motivo, na falta de métodos padronizados para verificação dessa propriedade e considerando que a avaliação da eficiência da fotocatalise ainda é muito experimental em matrizes cimentícias, a metodologia adotada nesta pesquisa consistiu na adaptação da literatura para o desenvolvimento de um experimento personalizado, descrito com detalhes nos parágrafos a seguir.

A atividade fotocatalítica do material compósito foi examinada sob a irradiação de luz visível em um ambiente controlado. O aparato utilizado para este ensaio consistiu em uma câmara (Figura 29a), com dimensões aproximadas de 120 cm de comprimento, 45 cm de altura e 30 cm de profundidade, vedadas para a incidência externa de luz e com um conjunto de lâmpadas fixado na parte superior, conforme Figura 29b.

Dentro da câmara, elaborou-se uma análise quantitativa da degradação do corante indicador azul de metileno (AM) com o tempo. Em um recipiente de vidro cúbico ($9 \times 7 \times 6 \text{ cm}^3$), similar a um aquário, foram despejados 80 mL de AM de concentração igual a 10 mg.L^{-1} .

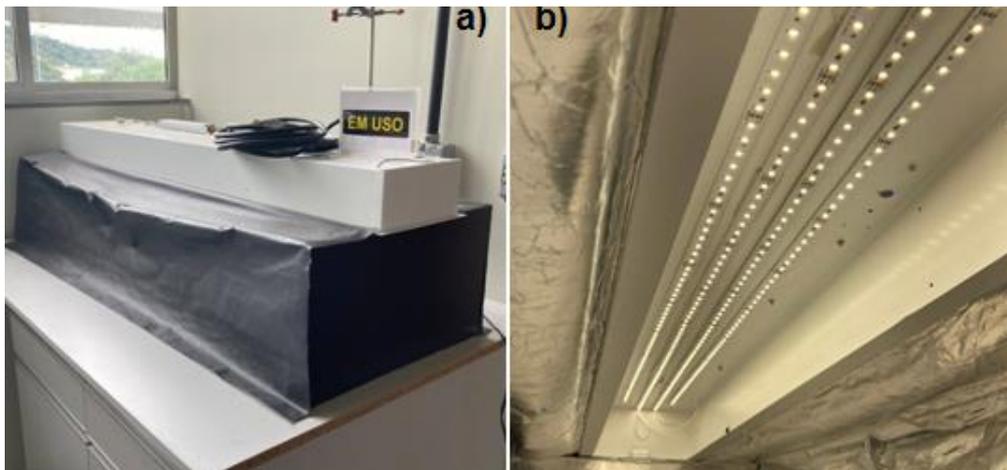


Figura 29 – a) Aparato utilizado para os ensaios de fotocatalise; b) Lâmpadas LED
Fonte: Autora (2021)

A princípio, a solução de azul de metileno foi submetida à irradiação de lâmpadas de intensidade constante, do tipo LED¹⁰, por 60 min (fotólise). A degradação do azul de metileno foi desprezível em comparação com a taxa de degradação alcançada pelas amostras de pasta de cimento contendo os nanomateriais (g-C₃N₄ e grafeno). Portanto, a fotólise do corante não será considerada nas próximas discussões.

Ao final do teste de fotólise, e antes do início dos testes fotocatalíticos, verificou-se o comportamento das amostras com relação à adsorção. Para cada pasta de cimento, quatro corpos de prova (CPs) foram inseridos em cada um dos cantos do recipiente (Figura 30a, 30b), que foi colocado sobre um agitador magnético para garantir um fluxo constante da solução em todas as amostras (Figura 30c).

Imediatamente, manuseou-se uma micropipeta para coleta de três alíquotas do recipiente, cada uma com 40 μ L. Desse modo, a alteração no ambiente de testes foi mínima. O recipiente com as amostras permaneceu no escuro, dentro da câmara, e com o sistema de agitação magnética ligado, onde ficou por 60 min. Ao final desse tempo, o procedimento de coleta da alíquota se repetiu.

¹⁰ Lâmpadas Phillips 33W, LED, de luz branca.

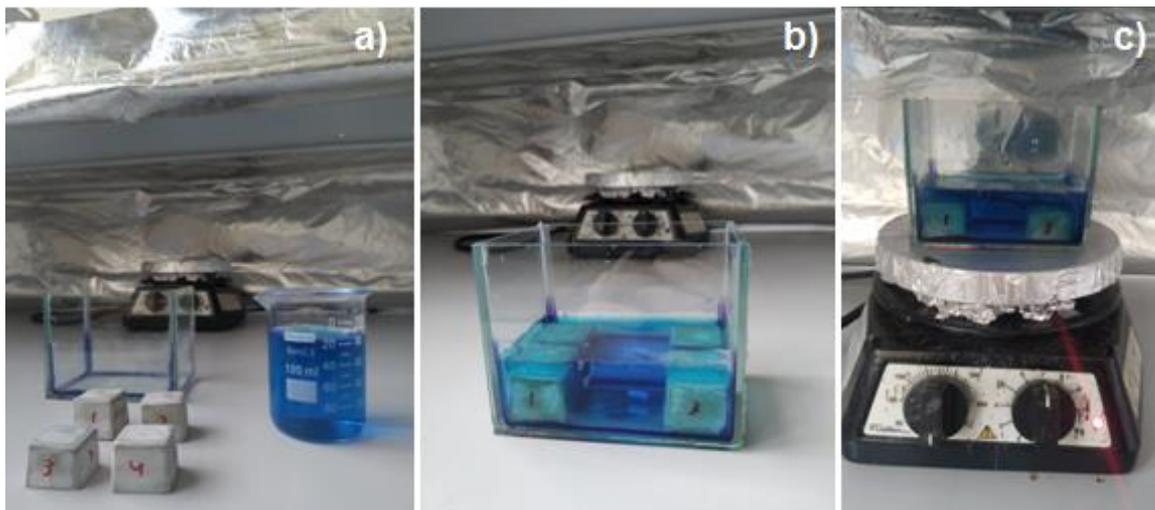


Figura 30 – a) Preparação do ensaio; b) Amostras imersas no AM; c) Agitador magnético
Fonte: Autora (2021)

Depois que o equilíbrio da adsorção foi estabelecido¹¹ deu-se início à aferição da atividade fotocatalítica. Prontamente, as lâmpadas que simulam o efeito da irradiação de luz visível foram acionadas. A distância entre as lâmpadas e as amostras foi de 23 cm.

Alíquotas foram coletadas de hora em hora (Figura 31), totalizando 5h de experimento (1h no escuro e 4h sob a incidência de luz visível). Esse procedimento foi repetido para todos os traços das pastas de cimento preparadas, totalizando 15 alíquotas por traço (3 alíquotas retiradas por hora, durante 5 horas). Em paralelo, registros fotográficos foram capturados para realização de uma análise qualitativa.



Figura 31 – Alíquotas coletadas em diferentes períodos
Fonte: Autora (2021)

¹¹ A realização de ensaios no escuro mediu o comportamento da adsorção dos CPs testados. Foi averiguado que, após 1h no escuro, a adsorção é mínima. Logo, este período foi considerado como ponto de equilíbrio da adsorção.

As alíquotas foram encaminhadas para o espectrofotômetro UV-Visível (PerkinElmer®, Modelo Lambda 35) e os dados obtidos foram tratados nos softwares PerkinElmer e OriginLab 2021. Por fim, a equação do 1º grau obtida através da curva de calibração (Figura 32) permitiu correlacionar a absorbância máxima do AM (665 nm) em cada alíquota para obtenção dos dados de concentração.

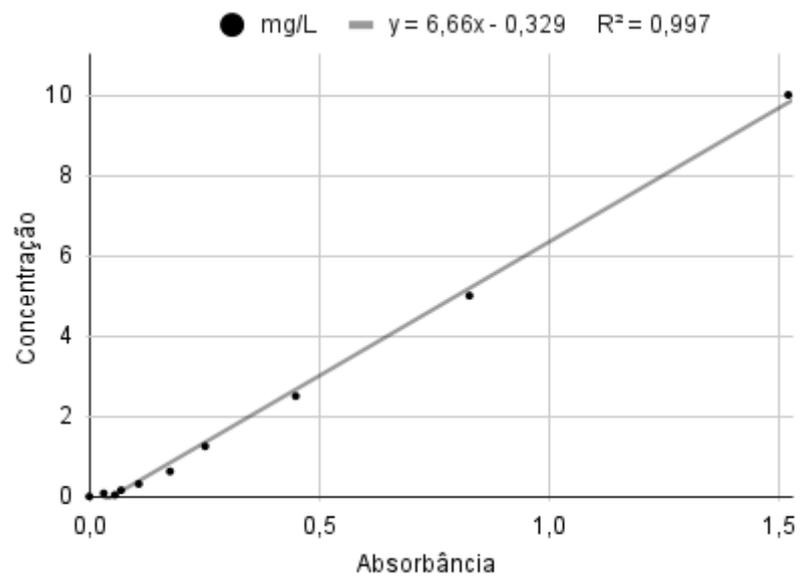


Figura 32 – Curva de calibração
Fonte: Autora (2021)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O teor ótimo do aditivo e as proporções de nanomateriais foram previamente estabelecidas com base em testes preliminares e a partir da literatura. Os comportamentos reológicos, no estado fresco; e mecânicos, no estado endurecido das pastas de cimento foram avaliados. A reologia, porosidade, comportamento mecânico e fotocatalítico foram aferidos. Para cada pasta produzida, em cada análise, triplicatas das amostras/análises foram feitas, para determinação da média aritmética e desvio padrão, obtendo-se a significância estatística e garantindo que todos os resultados sejam diretamente comparáveis.

5.1 Microestrutura dos nanomateriais

5.1.1 *g-C₃N₄: microscopia óptica*

A Tabela 7 identifica todos os lotes produzidos conforme metodologia descrita no item 4.3.1.3.

Tabela 7 – Identificação dos lotes

Lote	Ultrassom	Sobrenadante	Mistura (mix)
L1-SBN	Sim	Sim	Não
L1-MIX	Sim	Não	Sim
L2-SBN	Não	Sim	Não
L2-MIX	Não	Não	Sim

Fonte: Autora (2021)

A seguir são expostas as respectivas imagens de cada lote (Figuras 33 a 38). A base com todas as figuras pode ser localizada no Apêndice C. É importante mencionar que nessas figuras as partículas estão mais aglomeradas (gota), do que no cenário real dos ensaios. Por fim, a fotoluminescência é oriunda do próprio material, não foi adicionado nenhum tipo de reagente.

Observando as Figuras 33, 34, 35 e 36 é nítido que as amostras do lote L1 estão mais fotoluminescentes que o lote L2, indicando redução do número de camadas. O lote L1-SBN também apresentou mais indícios de partículas fotoluminescentes do que o L2-SBN. Entende-se, com isso, que o ultrassom

contribuiu para uma melhor esfoliação das camadas do nitreto de carbono grafítico. Ademais, como esperado, as partículas dos lotes com alíquotas sobrenadantes apresentaram menor quantidade de g-C₃N₄ e, portanto, menos fotoluminescência quando em comparação com as alíquotas “mix”, para uma mesma escala (20 μm).

As figuras 37 e 38 são cortes obtidos por aproximação (zoom) das lentes do MO. Novamente, é perceptível maior esfoliação e do L1-MIX e L1-SBN em relação aos demais lotes: suas placas possuem menos camadas e estas apresentam formatos mais uniformes.

Considerando os motivos expostos na discussão acima, nesta pesquisa, todas as pastas que foram produzidas com g-C₃N₄ foram preparadas com utilização de ultrassom, com base nos parâmetros do lote L1-MIX.

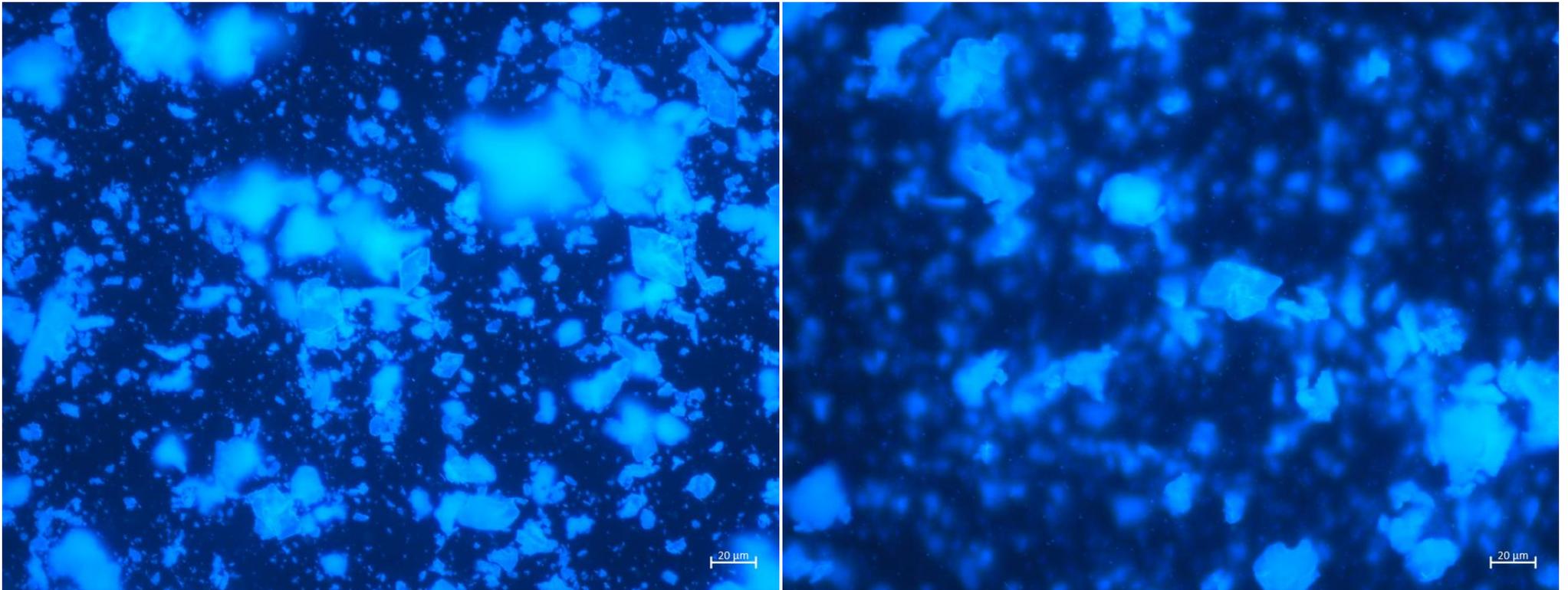


Figura 33 – Imagens de MO das amostras de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ do lote L1, alíquota MIX
Fonte: Autora (2020)

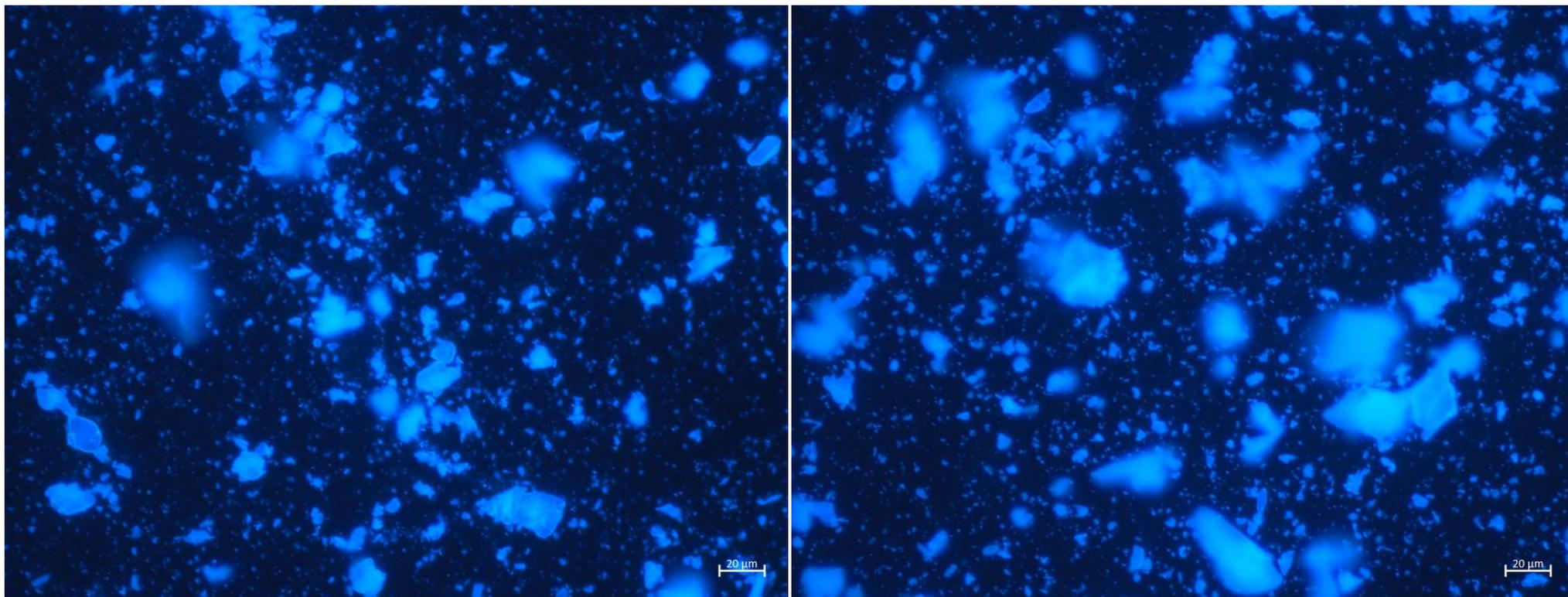


Figura 34 – Imagens de MO das amostras de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ do lote L2, alíquota MIX
Fonte: Autora (2020)

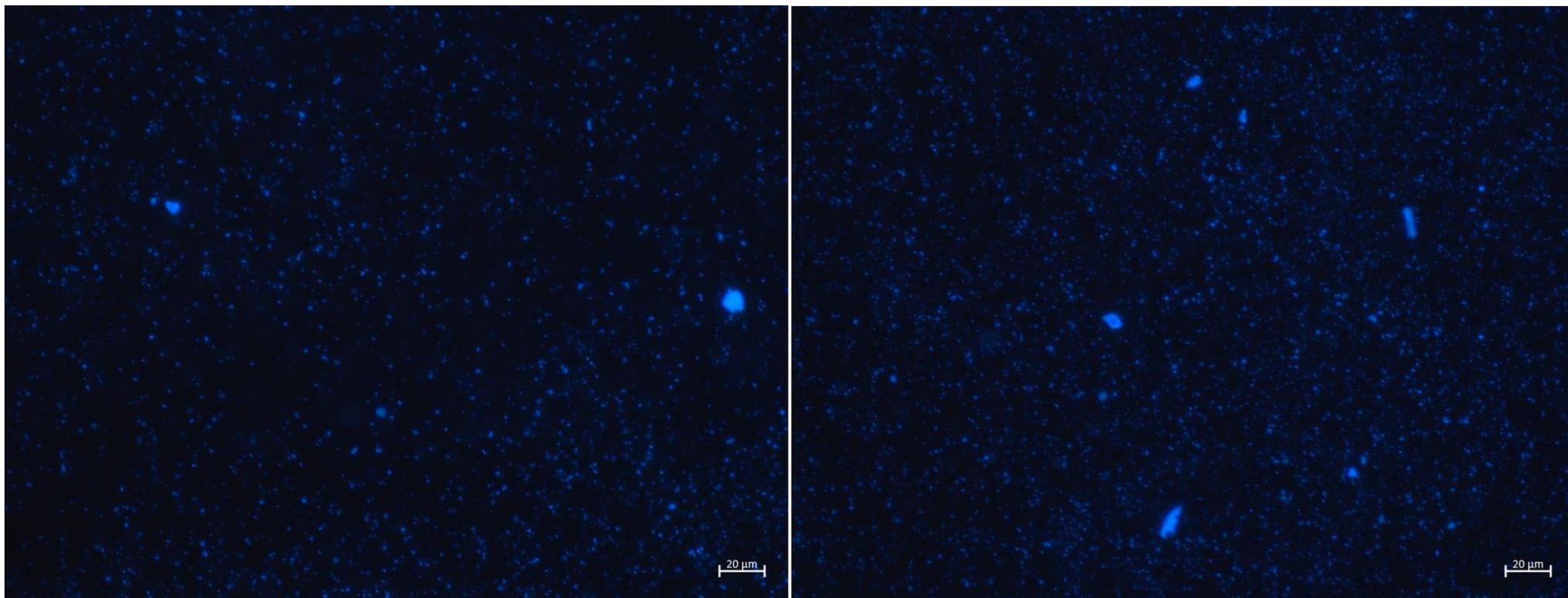


Figura 35 – Imagens de MO das amostras de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ do lote L1, alíquota SBN
Fonte: Autora (2020)

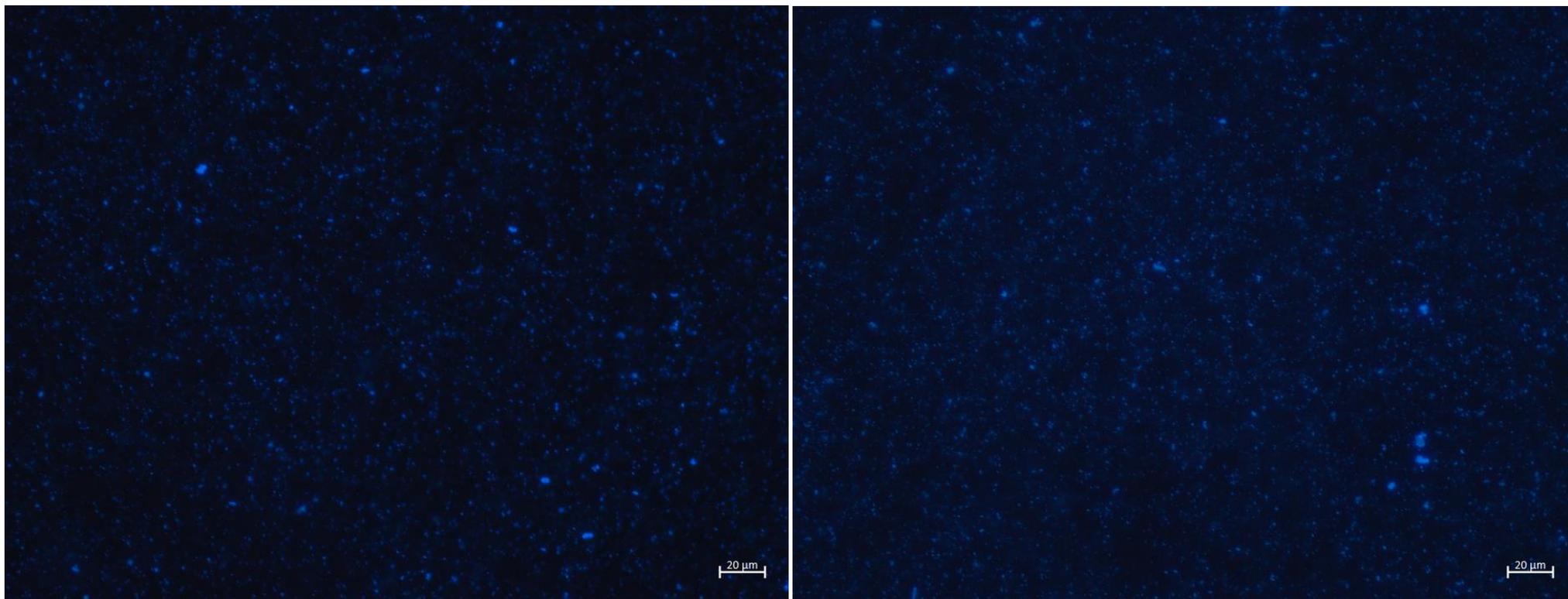


Figura 36 – Imagens de MO das amostras de g-C₃N₄ do lote L2, alíquota SBN
Fonte: Autora (2020)

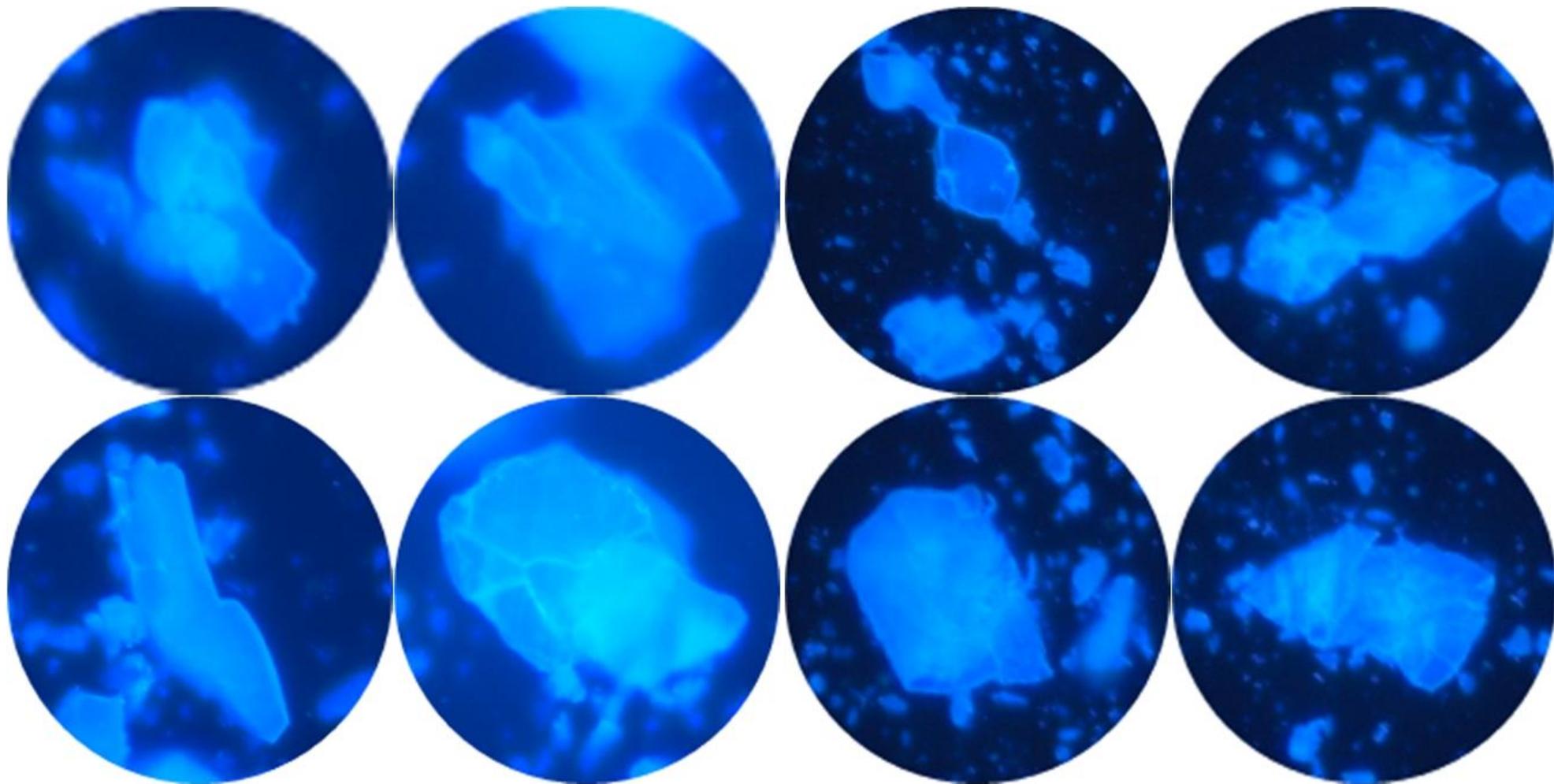


Figura 37 – Imagens de MO das amostras de g-C₃N₄ do lote L1, alíquota MIX (esquerda) e L2, alíquota MIX (direita)
Fonte: Autora (2020)

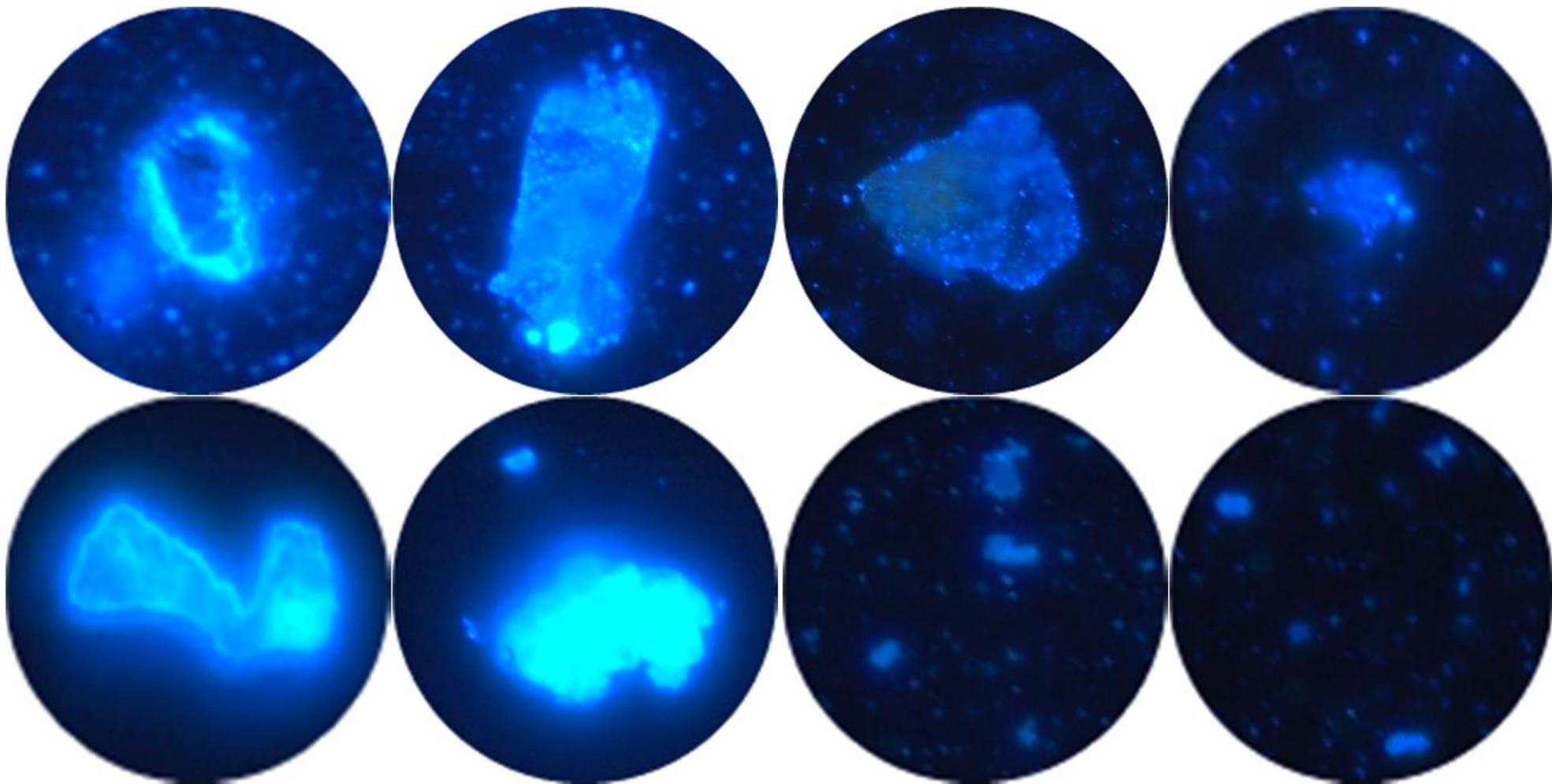


Figura 38 – Imagens de MO das amostras de g-C₃N₄ do lote L1, alíquota SBN (esquerda) e L2, alíquota SBN (direita)
Fonte: Autora (2020)

5.1.2 $g\text{-C}_3\text{N}_4$: espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Os resultados da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram utilizados para verificar os padrões e ligações químicas do $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Na Figura 39 é possível visualizar os padrões típicos deste nanomaterial.

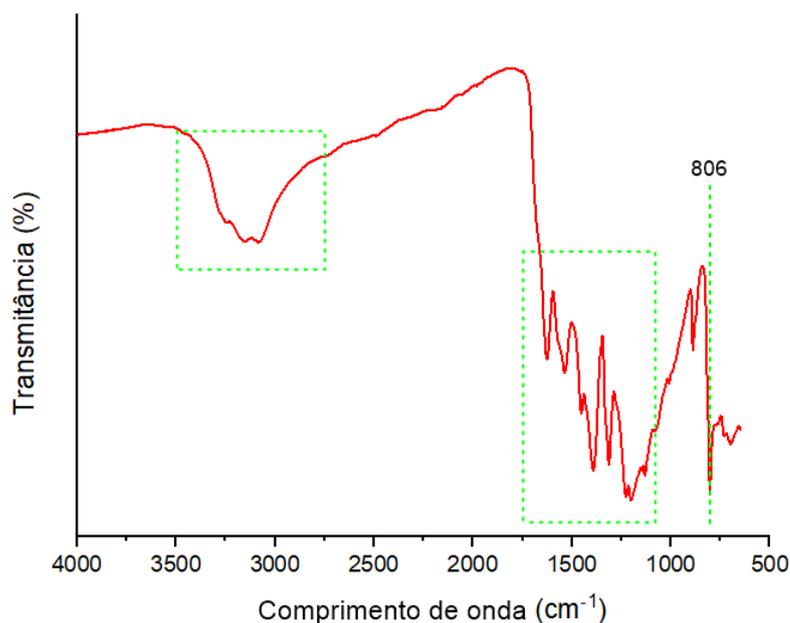


Figura 39 – FTIR do $g\text{-C}_3\text{N}_4$
Fonte: Autora (2021)

O pico acentuado identificado no comprimento de onda 806 cm^{-1} é atribuído à vibração das unidades típicas de heptazina (tri-s-triazina) do nitreto de carbono gráfico. A série de picos observada na região entre 1200 e 1700 cm^{-1} corresponde à vibração dos grupos derivados da heptazina, C–N e C=N. Por sua vez, a banda verificada entre a frequência de 3100 e 3500 cm^{-1} é atribuída à ligação dos grupos N–H (GUO *et al.*, 2017; TAN *et al.*, 2018).

Quando o padrão de FTIR acima (nano- $g\text{-C}_3\text{N}_4$) é comparado ao padrão de um $g\text{-C}_3\text{N}_4$ *bulk* (Figura 40) é notável que o material no estado nano possui picos bem mais intensos, o que é atribuído à diferença entre a estrutura cristalina dos dois estados (TAN *et al.*, 2018).

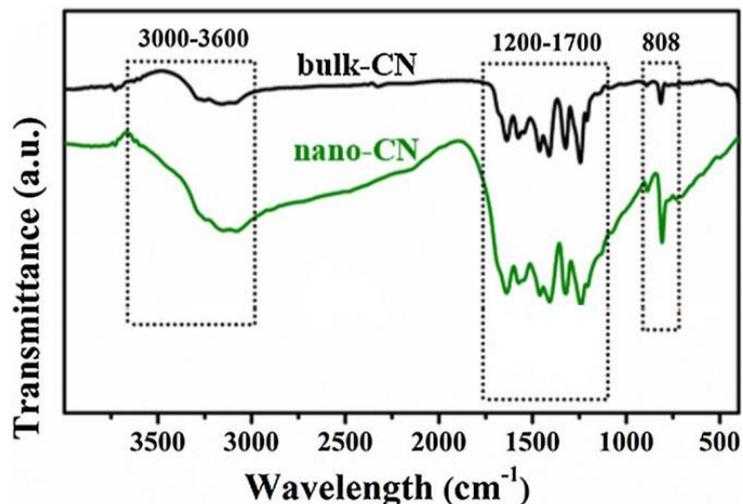


Figura 40 – Comparação entre padrão do nano-CN e *bulk*-CN
 Fonte: Adaptado de Tan *et al.* (2018)

A discussão acima indica que os processos de esfoliação mecânica e hidrodinâmica foram desenvolvidos nesta pesquisa de forma eficiente, o que resulta em um g-C₃N₄ bem esfoliado. Este ponto será discutido com maiores evidências no capítulo sobre o comportamento mecânico das amostras.

5.1.3 g-C₃N₄: microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para visualização do tamanho e morfologia das partículas do nitreto de carbono grafítico e, também, do grafeno, o qual será discutido no item 5.1.4.

As Figuras abaixo evidenciam a morfologia básica do g-C₃N₄ sintetizado nesta pesquisa. Imagens complementares podem ser encontradas no Apêndice B. Nota-se que o produto obtido apresenta uma configuração micrométrica de folhas estruturadas em camadas, conforme Figura 6 do item 3.3.2.

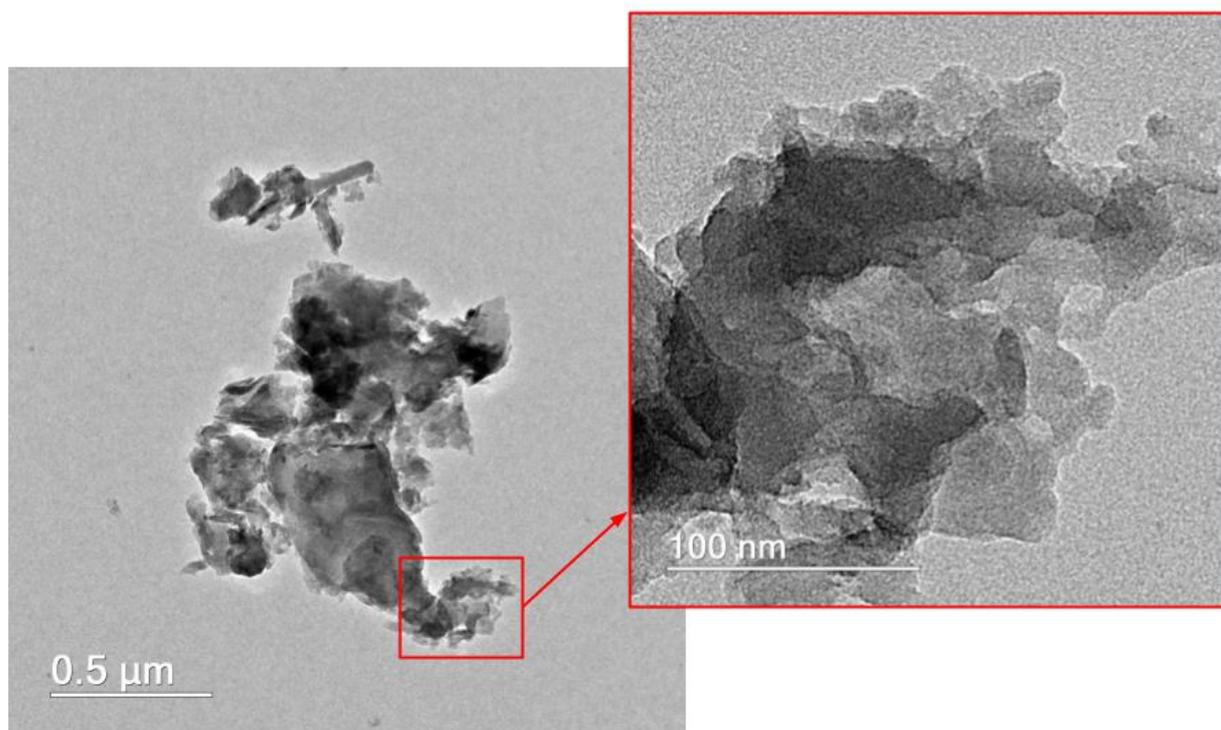


Figura 41 – MET do nano-C₃N₄
Fonte: Autora (2022)

O mesmo resultado foi obtido por Jiang J. *et al.* (2016a) e YunYang *et al.* (2017). Em seus trabalhos, ambos autores informam que, após esfoliado, o nitreto de carbono grafítico apresenta configuração em formato de nanofolhas ultrafinas, folhas estas que se sobrepõem umas sobre as outras. De fato, na Figura 41, as partes mais escuras indicam regiões de grande aglomeração e justaposição das folhas.

Na Figura 42 é possível perceber, em menores escalas, a estrutura do g-C₃N₄. Os resultados apresentados confirmam que o processo de esfoliação do g-C₃N₄ *bulk* (item 4.1.2) foi eficaz para a obtenção nitreto de carbono grafítico no estado nano.

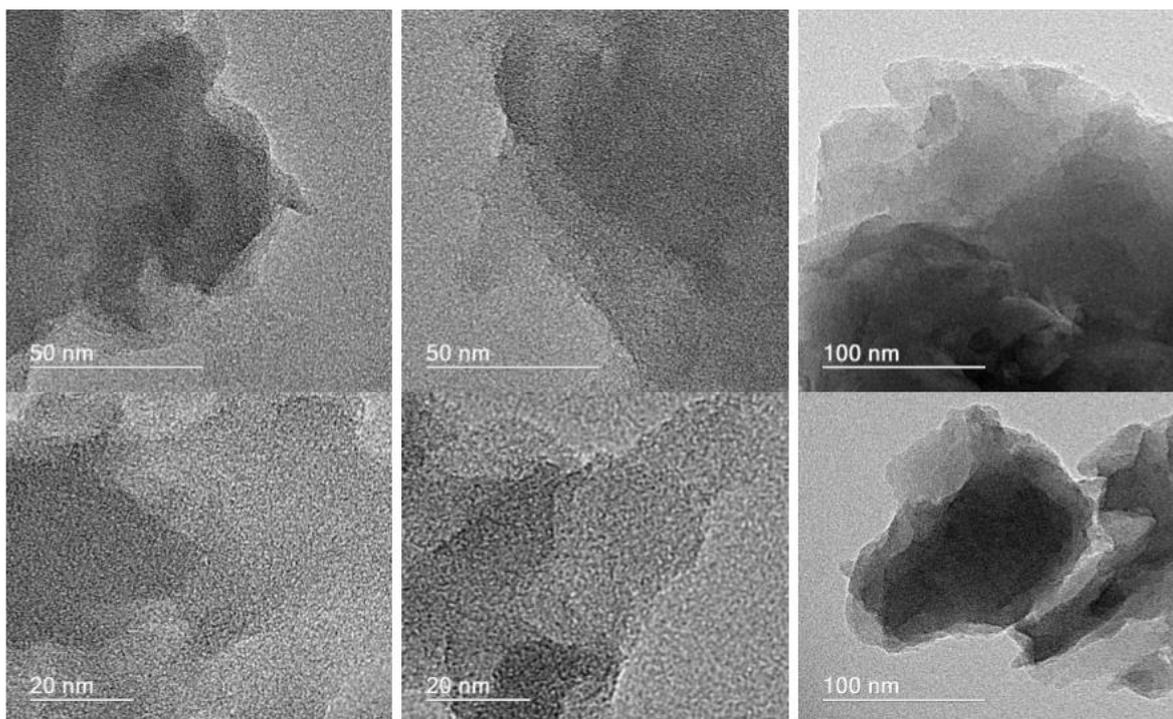


Figura 42 – MET do nano-C₃N₄ em diferentes escalas
Fonte: Autora (2022)

5.1.4 Grafeno: microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para verificar a grandeza e formato das partículas do grafeno produzido. A imagem abaixo ilustra a microscopia do grafeno produzido (Figura 43). É perceptível que o material possui uma estrutura de carbono com um aspecto folhoso similar a um “papel alumínio amassado”. De fato, Yang Y. *et al.* (2013) informa em sua pesquisa que a existência de texturas irregulares é algo comumente observado no grafeno.

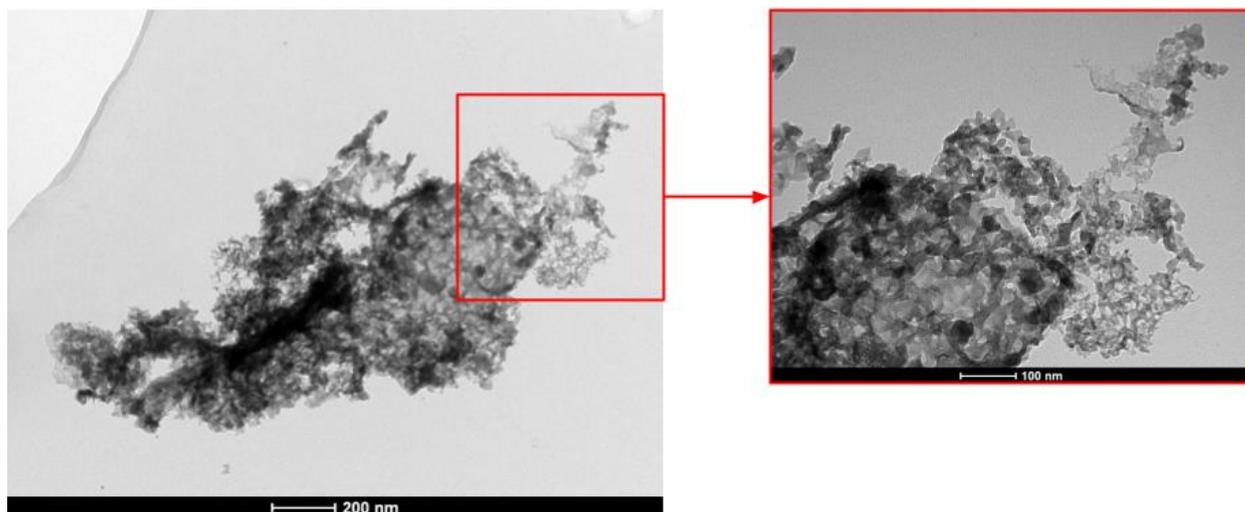


Figura 43 – Imagens de MET do grafeno, estrutura em forma de folhas
Fonte: Autora (2022)

A estrutura encontrada (Figuras 44 e 45) sugere que o grafeno potencialmente irá atuar como ponto de nucleação. Segundo Li X. *et al.* (2017), este mecanismo ocorre devido ao tamanho reduzido da partícula de grafeno que, em conjunto à sua elevada área superficial específica, favorece a formação de pontos de nucleação e, portanto, proporciona uma melhor hidratação para o cimento. Como consequência, as propriedades mecânicas são significativamente aprimoradas (LV *et al.*, 2014).

Este resultado era algo esperado, pois nanoestruturas de carbono do tipo “seed” costumam se comportar desta forma. O grafeno, por exemplo, é capaz de alterar e coordenar o formato e a disposição dos produtos de hidratação do cimento. Agindo como “fôrmas” em sua formação, as nanofolhas de grafeno influenciam na configuração de estruturas variadas para os produtos de hidratação (LV *et al.*, 2014). Demais imagens do MET podem ser encontradas no Apêndice D.

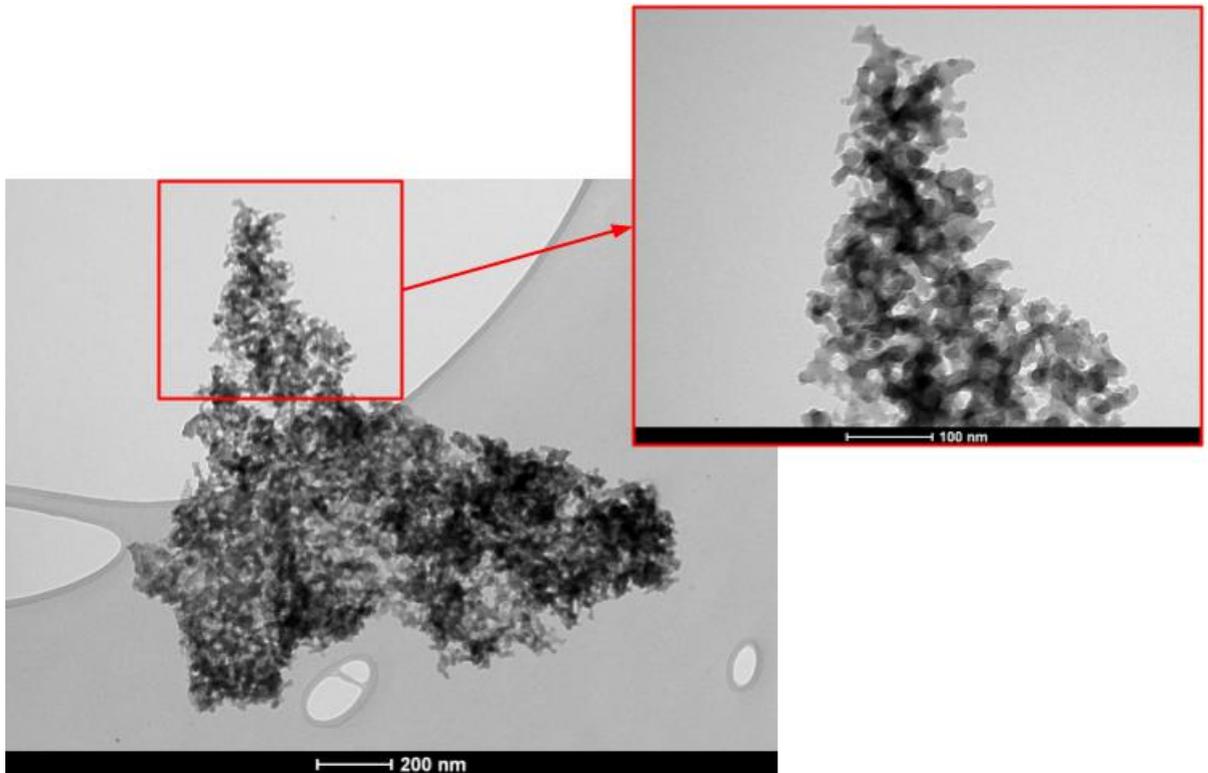


Figura 44 – Imagens de MET do grafeno, ênfase para a estrutura folhosa
Fonte: Autora (2022)

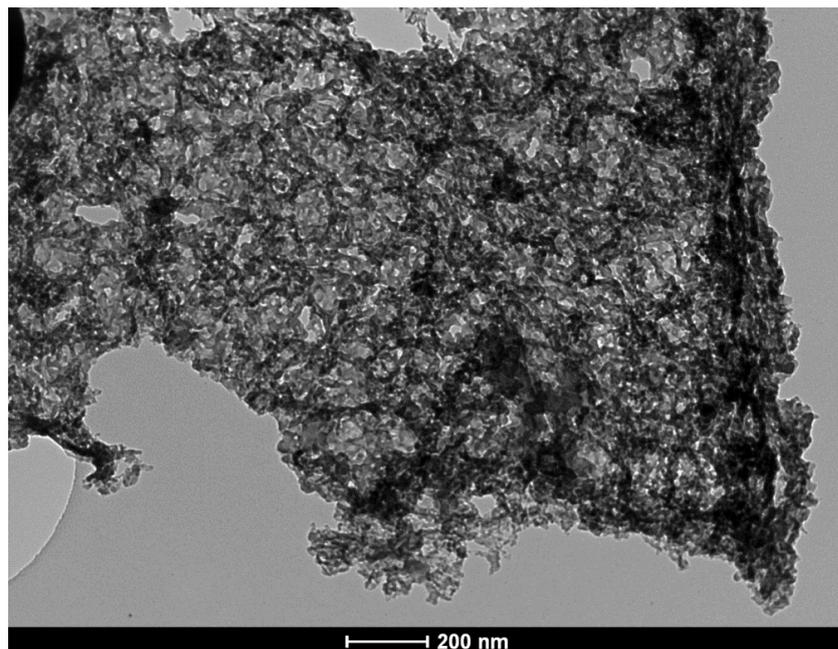


Figura 45 – Imagens de MET do grafeno com estrutura similar a um “papel alumínio amassado”
Fonte: Autora (2022)

5.1.5 Grafeno: Espectroscopia Raman

Ensaio de Espectroscopia Raman foram realizados para determinação das bandas do grafeno produzido. Identificou-se a formação de picos característicos de materiais carbonosos: bandas G (1500 a 1600 cm^{-1}) e D (1200 a 1400 cm^{-1}), assim como outros picos de segunda ordem (Figura 46).

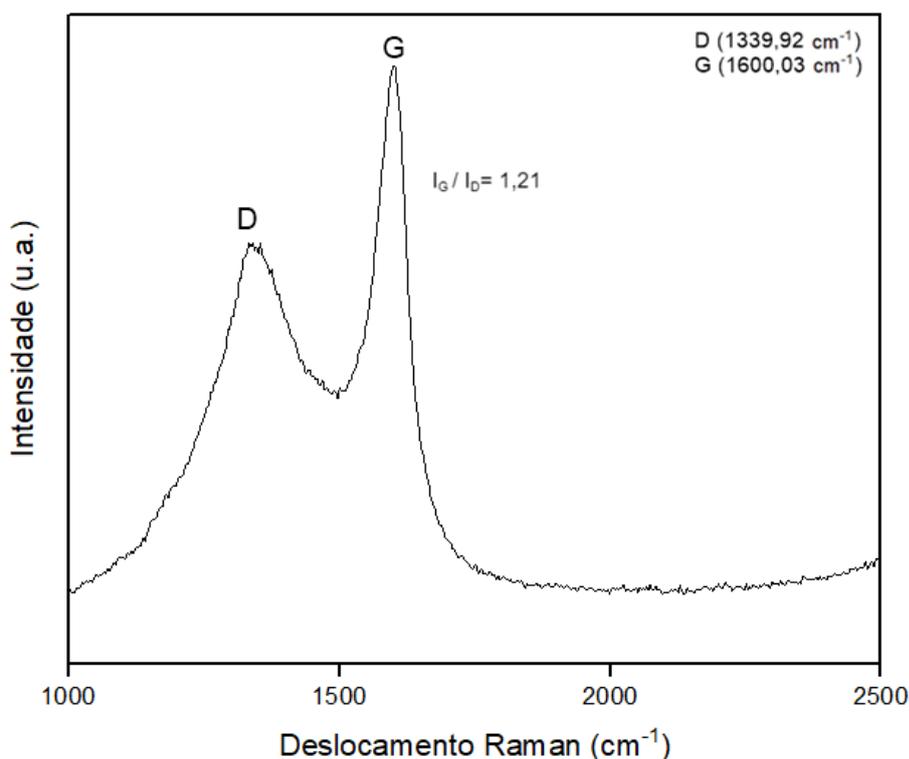


Figura 46 – Espectroscopia Raman do grafeno produzido neste trabalho
Fonte: Autora (2021)

A banda G está relacionada às ligações carbono-carbono em hibridização sp^2 das folhas de grafeno. A manifestação da banda D, por outro lado, demonstra que existem desordens estruturais presentes no grafeno. Estes defeitos geralmente são ligados à maior quantidade de carbonos sp^3 , o que aponta para a existência de grupos funcionais (GADELHA, 2013; DE OLIVEIRA, 2014; C. DIAS *et al.*, 2020). Do ponto de vista da fotocatalise a presença de defeitos estruturais é conveniente, pois promove a formação de radicais livres e estimula reações de oxidação e redução (LIAO *et al.*, 2012; DÍAZ, 2020).

Por fim, a relação $I_G/I_D > 1$ significa que a intensidade da banda relacionada à grafitação é maior e, comparativamente, o material tem mais organização do que defeitos.

5.2 Teor ótimo do aditivo superplastificante

Conforme descrito no item 4.2.1, o aditivo SP foi testado em diferentes proporções, sendo elas: 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4% e 0,5% (SP em relação à massa de cimento anidro). A partir do ensaio de miniabatimento, foram obtidos os diâmetros de espalhamento (Tabela 8). Nota-se um aumento de 45% entre a faixa de 0,1 a 0,2%; 52% de 0,2 a 0,3%; 33% de 0,3 a 0,4% e 9% de 0,4 a 0,5%. Conforme esperado, o aumento do teor de aditivo SP resultou no aumento do diâmetro de espalhamento em todas as pastas.

Tabela 8 – Diâmetros de espalhamento (método de Kantro) em função do teor de aditivo SP

Teor aditivo (%)	Valor médio (mm)	Desvio padrão (mm)
0,1	21,83	3,00
0,2	31,67	2,80
0,3	48,17	2,90
0,4	64,08	2,30
0,5	69,54	4,55

Fonte: Autora (2022)

Por fim, os dados da reometria de fluxo (item 4.3.2) foram utilizados para obtenção da curva de defloculação conforme apresentado na Figura 47. Conforme visto na literatura, o teor ótimo de uma mistura é aquele correspondente ao menor valor de viscosidade plástica (μ) (DAMINELI *et al.*, 2016). Analisando o gráfico, é possível perceber que de 0% a 0,4% a curva tende para a diminuição da μ com o aumento do teor de aditivo. Para confirmar essa tendência, foi necessário avaliar também o teor de 0,5%. Com a análise do ponto correspondente a 0,5% é possível perceber que, na realidade, a viscosidade plástica só diminuiu até atingir o seu teor ótimo e, então, seus valores começam a aumentar novamente.

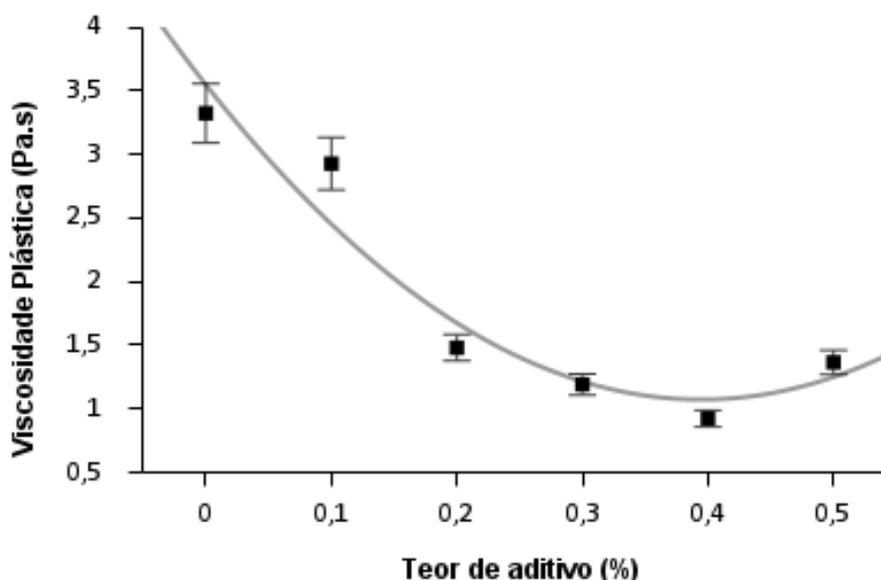


Figura 47 – Curva de defloculação correspondente a avaliação do teor ótimo de aditivo SP
Fonte: Autora (2021)

Com base na análise da curva de defloculação e dos diâmetros de espalhamento, o teor ótimo de SP adotado para a produção de todas as pastas desta pesquisa foi igual a 0,4% (em relação à massa de cimento).

5.3 Caracterização do comportamento reológico

A partir dos dados obtidos com base na Equação 7, os parâmetros reológicos das pastas cimentícias desenvolvidas neste estudo estão retratados no “Apêndice E” e foram determinados a partir da curva de desaceleração (Tabela 10). A figura 48 ilustra uma típica curva de fluxo obtida neste trabalho. De acordo com os autores Jiang S. *et al.* (2018), o *loop* demarcado pelas curvas aceleração e desaceleração (histerese), aponta que o material compósito passou por uma “quebra” a nível microestrutural, ocasionada devido ao cisalhamento imposto pelo rotor do reômetro. Isso faz com que ocorra uma redução da tensão de cisalhamento para uma mesma taxa de cisalhamento.

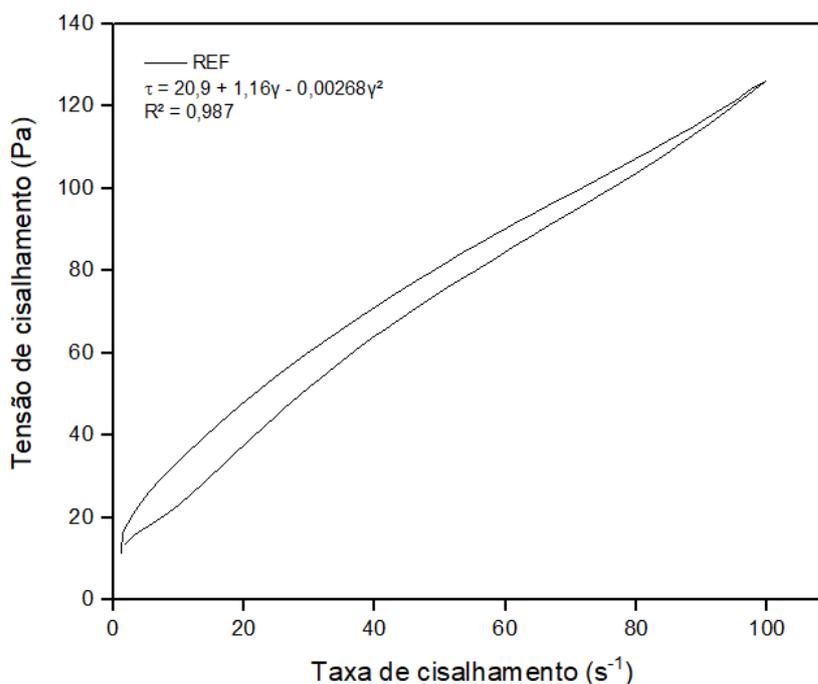


Figura 48 – Curva de fluxo típica
 Fonte: Autora (2021)

Neste trabalho, apenas os trechos descendentes das curvas foram levados em consideração, devido à estabilidade previamente explicada. As curvas de desaceleração mais representativas de cada pasta de cimento investigada estão disponíveis no Apêndice E. A Figura 49 contém um comparativo entre elas. A observação dos dados aponta que, em geral, maiores tensões de cisalhamento são obtidas com ausência ou menores quantidades de nanomateriais (REF, CN-25 e G), considerando uma mesma taxa de cisalhamento.

A pasta G apresentou um comportamento semelhante à REF. As pastas CN-50 e CN-100 apresentam um comportamento quase idêntico. As menores tensões de cisalhamento, para uma taxa de cisalhamento constante, foram atingidas pelas amostras GCN-25 e GCN-50, que também se assemelham em comportamento. Por fim, a pasta cimentícia GCN-100 ficou alocada em uma região intermediária.

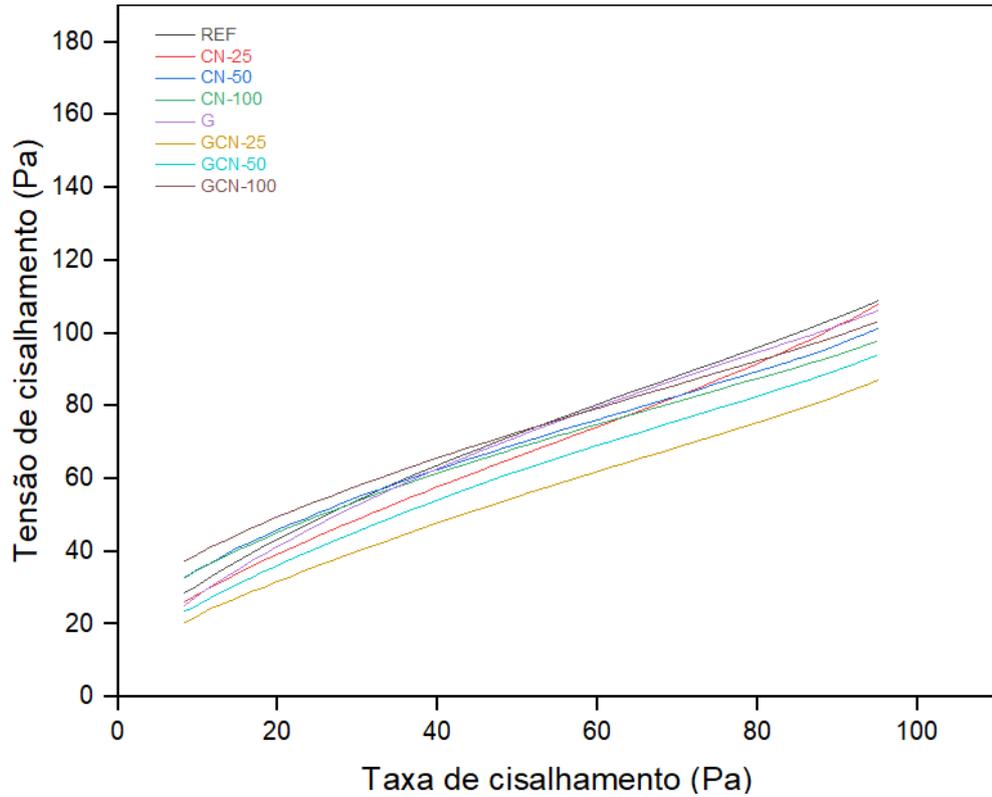


Figura 49 – Curvas de fluxo descendentes mais representativas de cada composição
Fonte: Autora (2021)

As Figuras 50, 51 e 52 ilustram os valores médios dos parâmetros de limite de escoamento (τ_0), viscosidade plástica (μ) e diâmetro de espalhamento, respectivamente.

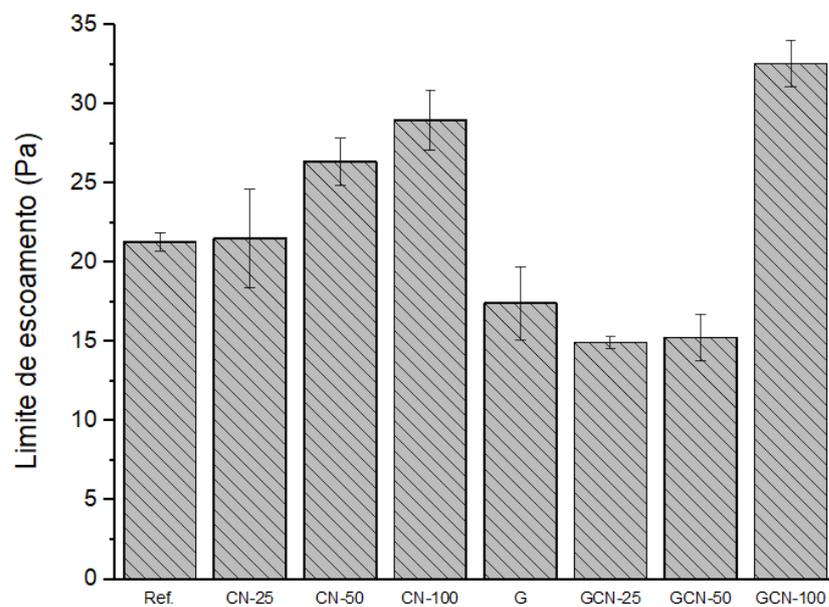


Figura 50 – Valores médios de limite de escoamento
Fonte: Autora (2021)

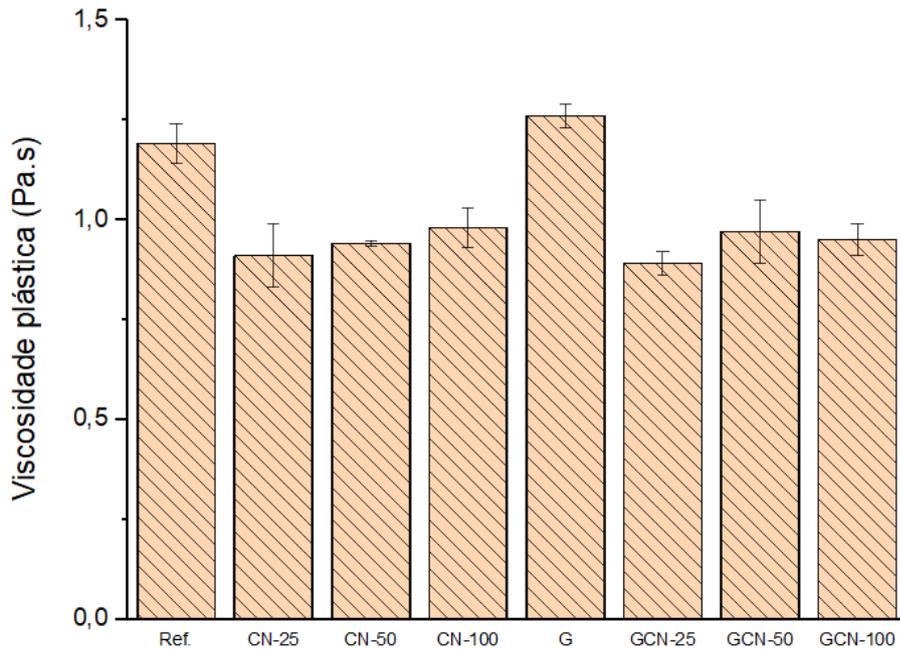


Figura 51 – Valores médios de viscosidade plástica
Fonte: Autora (2021)

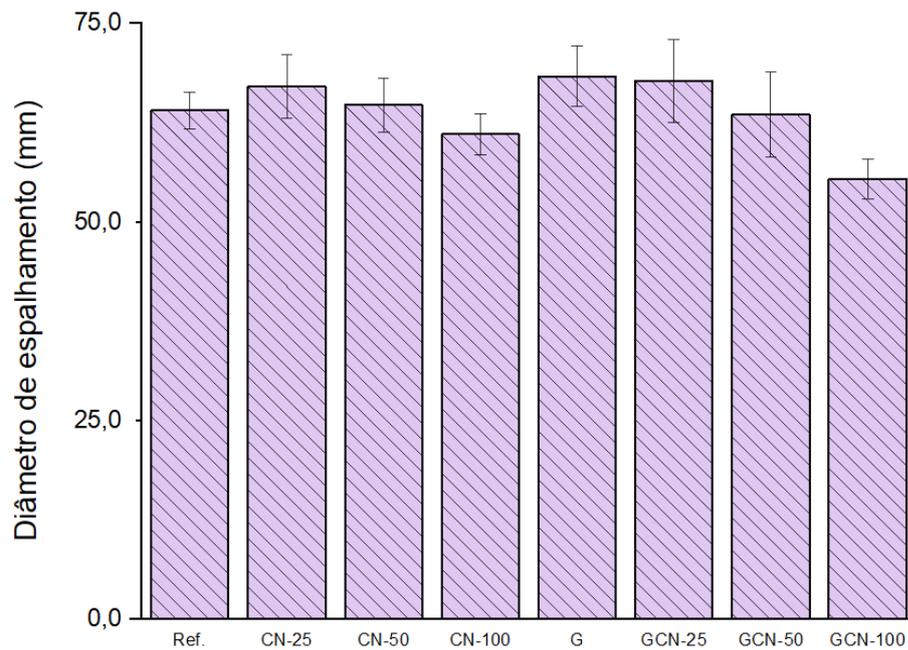


Figura 52 – Diâmetro de espalhamento pelo método de Kantro
Fonte: Autora (2021)

A análise da variância dos resultados do τ_0 , μ e diâmetro de espalhamento mostra que alguns comportamentos tendem a se repetir e, portanto, podem ser separados em grupos distintos. Para melhor visualização do comportamento de cada amostra, foram elaboradas três correlações. Na primeira (Figura 53),

relaciona-se o limite de escoamento (τ_0) ao diâmetro de espalhamento. Observa-se claramente uma fragmentação dos resultados em três grupos bem distintos dentro de faixas de valores.

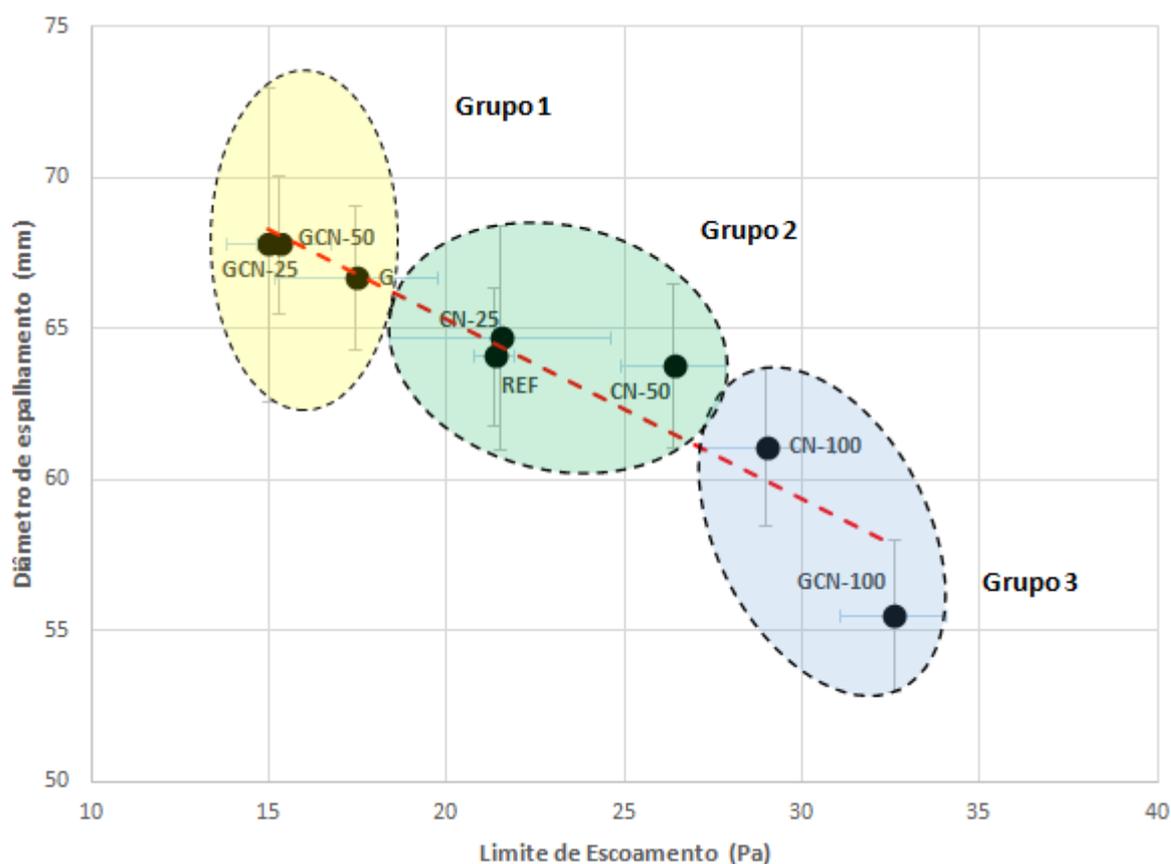


Figura 53 – Relação entre limite de escoamento e diâmetro de espalhamento
Fonte: Autora (2021)

No Grupo 1 estão concentradas todas as amostras que contém grafeno, com exceção de uma (GCN-100), que será discutida mais à frente. É perceptível a tendência de diminuição do limite de escoamento conforme o aumento do teor de g-C₃N₄. Exceção se faz quando considerada a presença de grafeno nas amostras (GCN-25 e GCN-50 – Grupo 1). A fluidez das amostras deste grupo aumentou quando comparada à referência (REF) apresentando, como consequência, um aumento do diâmetro de espalhamento. Infere-se, por isso, que o aumento do teor de grafeno foi o maior responsável por este comportamento.

O trabalho de Liu J. *et al.* (2019b) confirma que, de fato, a adição de grafeno possui grande influência na trabalhabilidade das misturas. Além disso, a elevada área superficial específica desse nanomaterial aumenta sua necessidade por água,

o que pode fazer com que moléculas de H₂O sejam adsorvidas em sua superfície, influenciando o crescimento de produtos de hidratação, como o hidróxido de cálcio (GONG *et al.*, 2015; JIANG S. *et al.*, 2018; LIU J. *et al.*, 2019a; LIU J. *et al.*, 2019b; SKRIPKIUNAS *et al.*, 2018; SOARES, 2019; HO *et al.*, 2020).

Entretanto, uma possível explicação para a redução do τ_0 observada no Grupo 1 τ_0 são alterações na velocidade de hidratação. Segundo Ghazizadeh *et al.* (2018), o grafeno é capaz de acelerar, mas também retardar a taxa de hidratação do cimento. Os autores pontuam que isso ocorre devido à interação entre o grafeno e a superfície das partículas de clínquer em hidratação, o que limita temporariamente a formação dos produtos de hidratação mencionados acima. É explicado que essa interação pode se dar através da redução na concentração de íons dissolvidos ou através da resistência apresentada pelo grafeno à difusão de íons na superfície sólido-líquido.

Yang H. *et al.* (2017) alcançaram o mesmo resultado descrito acima. Eles descrevem que, nas primeiras etapas de hidratação, o grafeno absorveu não apenas água como também moléculas de O₂ e íons Ca⁺², situação que culminou no crescimento limitado de Ca(OH)₂. Destacam ainda que, ao final do processo da cura, a hidratação foi acelerada.

De fato, Chen J. *et al.* (2012) e Zhang R. *et al.* (2015) discutem que a adição de nanomateriais em produtos à base de cimento pode promover ou retardar as reações de hidratação. Como os parâmetros reológicos de todas as amostras da presente pesquisa foram aferidos imediatamente após a produção das pastas, as hipóteses acima são explicações plausíveis para a “redução” do parâmetro limite de escoamento pelo grafeno.

Outra proposição levantada por Gong *et al.* (2015) é a de que apenas pequenas quantidades de grafeno (do nível de 0,03% em relação à massa de cimento) são capazes de reduzir a trabalhabilidade das pastas. Isto é, aumentar o limite de escoamento. Quando teores superiores são adicionados, o mesmo comportamento não se repete. Vale ressaltar que quando utilizado, a quantidade de grafeno presente nas pastas do presente trabalho foi de 1,00% em relação a massa de cimento. Valor superior ao citado por Gong *et al.* (2015).

No Grupo 2 podemos perceber que a adição de g-C₃N₄ em pequenos teores (CN-25) não foi capaz de interferir de maneira significativa nos parâmetros em

questão, visto que os valores médios do limite de escoamento (21,5 Pa) e do diâmetro de espalhamento (64,7 mm) foram praticamente os mesmos da referência, 21,3 Pa e 64,1 mm, respectivamente. Quando o desvio padrão é levado em consideração, uma tendência de aumento do τ_0 é perceptível. Esse comportamento é confirmado com a amostra CN-50 que, com o dobro de concentração da amostra anterior, apresenta um τ_0 médio de 26,35 Pa (~24% de aumento em relação à pasta de referência – REF). O diâmetro de espalhamento apresentou uma pequena variação entre as amostras desse grupo, mas é possível perceber uma tendência de redução deste parâmetro com o aumento do teor de incorporação do g-C₃N₄, o que é coerente com o aumento do limite de escoamento.

Segundo Yang Y. *et al.* (2019), quando a taxa de incorporação do g-C₃N₄ é igual a 0,5% ou 1%, o grau e a aceleração de hidratação do cimento são aprimorados. Esse fenômeno pode acontecer com partículas ultrafinas, como o nitreto de carbono gráfico, que potencialmente agem como pontos de nucleação heterogênea para os produtos de hidratação (AZEVEDO; GLEIZE, 2018; VILELA ROCHA *et al.*, 2019).

Por último, no Grupo 3 estão concentradas as amostras que mais se divergiram em relação à referência (REF). Em comum a elas (CN-100 e GCN-100) destaca-se a alta concentração de g-C₃N₄ (1% em relação à massa de cimento). Respectivamente, o τ_0 aumentou 36% e 53% e, como esperado, o diâmetro de espalhamento reduziu 4,7% e 13,4%. De fato, estudos anteriores indicam que o aumento no teor de adição de nanopartículas reduz a trabalhabilidade e o diâmetro de espalhamento das pastas cimentícias (CHEN G. *et al.*, 2019).

Como informado no capítulo de “Estado da Arte”, a maioria dos estudos com g-C₃N₄ e cimento têm ênfase no seu potencial fotocatalítico, deixando de lado sua influência na reologia. A falta de bibliografias sobre esse assunto indica que o comportamento em questão ainda precisa ser bastante explorado para que seja mais bem compreendido. De toda forma, os resultados aqui obtidos apresentam uma diretriz com relação as possíveis influências deste material no comportamento reológico de pastas de cimento no estado fresco.

Na segunda correlação (Figura 54), a relação entre viscosidade plástica (μ) e diâmetro de espalhamento também revela grupos distintos. Tomando-se como referência uma mesma viscosidade plástica, as pastas com maior teor de grafeno

e $g\text{-C}_3\text{N}_4$ estão no mesmo grupo (Grupo A). No Grupo B, por outro lado, estão situadas as pastas REF e G, ou seja, sem $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

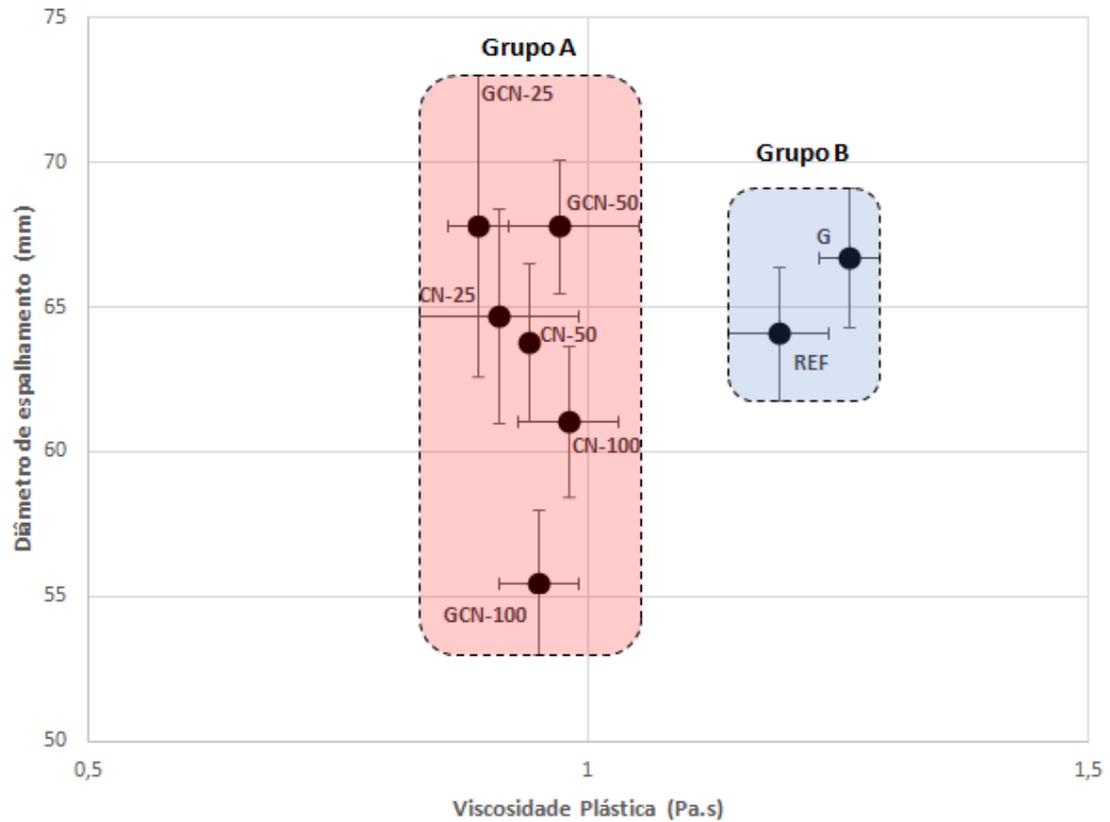


Figura 54 – Relação entre diâmetro de espalhamento e viscosidade plástica
Fonte: Autora (2021)

É perceptível que quanto maior o teor de nanomaterial incorporado, menor o abatimento. Quando comparadas à pasta de referência (REF), a μ de todas as pastas diminuiu com o aumento do teor de nanomateriais adicionados à mistura, exceto a do grafeno isolado, que praticamente não apresentou variação. Isso mostra que a presença do nitreto de carbono grafítico exerce influência sobre esse comportamento. Ademais, segundo os autores Du, Gao e Pang (2016), materiais cimentícios reforçados com grafeno podem ser tão fluidos quanto materiais cimentícios simples, quando o superplastificante é adicionado entre 0,6% a 1,5% em relação à massa de cimento. No presente trabalho, o SP foi adicionado em uma faixa próxima à estudada pelos autores, 0,4% em relação à massa de cimento, o que pode explicar a tendência de comportamento apresentada pela amostra G.

Em uma última correlação (Figura 55), novamente grupos distintos podem ser verificados, relacionando-se os valores da viscosidade plástica aos valores do limite de escoamento.

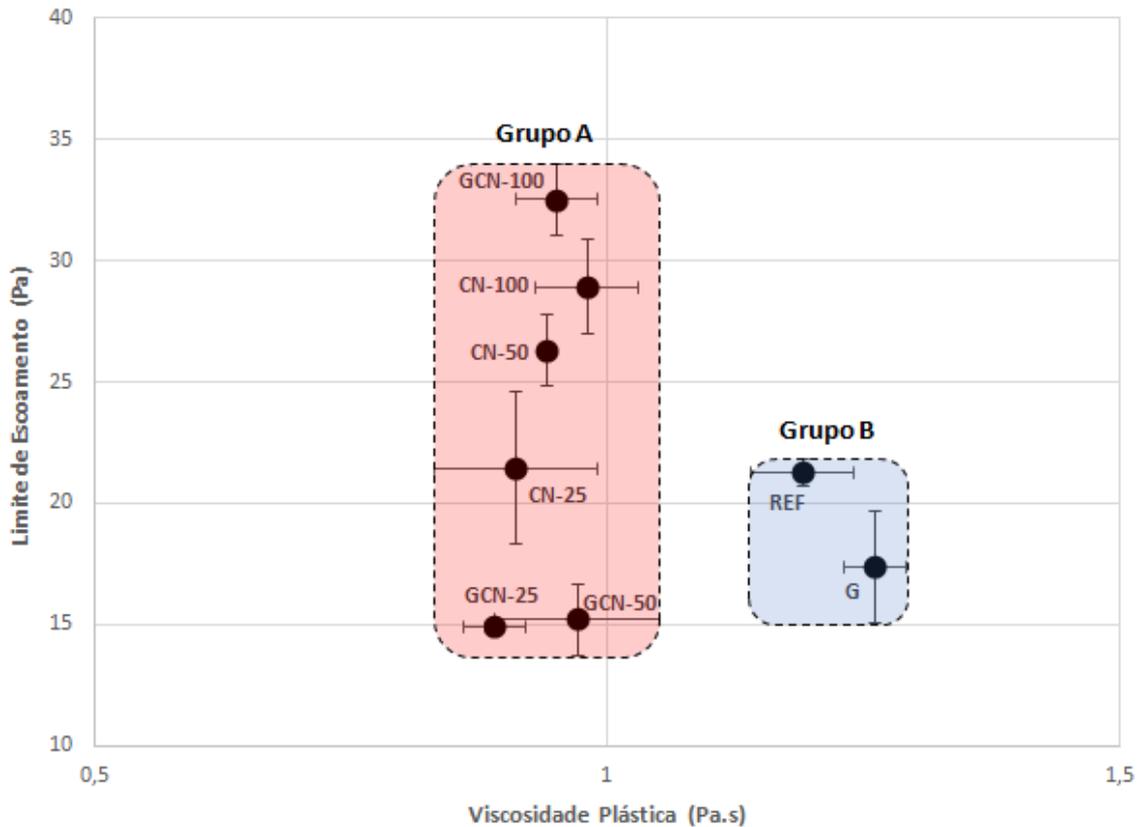


Figura 55 – Relação entre limite de escoamento e viscosidade plástica
Fonte: Autora (2021)

Em suma, para as pastas estudadas, o limite de escoamento varia de $14,95 \pm 0,35$ a $32,55 \pm 1,48$ Pa, aumentando conforme aumenta o teor de $g-C_3N_4$. Considerando o desvio padrão, todos os valores de τ_0 das pastas que contém apenas este nanomaterial estão iguais (CN-25) ou acima (CN-50, CN-100) da REF. Isso indica um possível efeito fíler por parte do nitreto de carbono gráfico, aumentando o grau de empacotamento das partículas e, conseqüentemente, o atrito entre elas. Efeito este que reflete no limite de escoamento.

Para as pastas que contém grafeno, observa-se uma redução significativa do limite de escoamento. Estatisticamente, as pastas G, GCN-25 e GCN-50 apresentam valores equiparados, entre 15 e 16 Pa, correspondendo a uma diminuição de 30% do τ_0 em relação à REF.

Por outro lado, a pasta GCN-100 atingiu mais que o dobro desse valor, alcançando 32,55 Pa (mais de 40% de aumento em relação à referência). Isso mostra que a influência do g-C₃N₄ prevalece sobre o aumento do limite de escoamento e, o grafeno, sobre a diminuição. Segundo Castro, Libório e Pandolfelli (2011), o comportamento de cada elemento adicionado a uma matriz cimentícia pode prevalecer ou não, influenciando um ou mais parâmetros da reologia de um fluido.

Apesar do grafeno potencialmente levar a uma diminuição do limite de escoamento, quando comparada à amostra CN-100, o τ_0 da pasta GCN-100 é ainda 12,35% superior. Considerando que ambas possuem o mesmo teor de nitreto de carbono grafítico, se diferindo apenas pela presença de grafeno, provavelmente existe alguma interação física/química entre os dois nanomateriais que potencializa a influência do g-C₃N₄ na amostra GCN-100. Tendência contrária ao observado nas demais pastas.

Conforme discutido anteriormente, tanto o grafeno quanto o g-C₃N₄ são capazes de influenciar o grau de hidratação de pastas de cimento, pois favorecem a formação dos produtos de hidratação. Ademais, o nitreto de carbono grafítico é conhecido por sua alta capacidade de combinação com outros materiais, principalmente semicondutores (HOU *et al.*, 2012; WEN *et al.*, 2017).

Considerando os argumentos acima, e tendo em vista a semelhança de estruturas entre os dois nanomateriais em questão, pode-se considerar que os resultados obtidos com o GCN-100 foram influenciados diretamente por esta combinação.

A viscosidade plástica manteve-se entre $0,89 \pm 0,03$ e $1,26 \pm 0,03$ Pa·s. Pode-se observar uma tendência de queda da viscosidade plástica conforme são adicionados nanomateriais à pasta. A amostra com grafeno isolado foi a única que mostrou um valor superior à referência (6% de aumento), resultado também observado por Shuang e Baomin (2019) *apud* Lin e Du (2020), que adicionaram grafeno em pastas de cimento. Jiang S. *et al.* (2018) apontam que isso acontece principalmente devido à elevada área superficial específica do grafeno.

Investigando os resultados do miniabatimento, percebe-se que os valores variaram de $55,5 \pm 2,5$ a $67,8 \pm 2,3$ mm. Em geral, existe uma tendência de redução do diâmetro de espalhamento com o aumento do teor de adição de nanopartículas

(CHEN G. *et al.*, 2019). Esse comportamento se repete em todas as pastas que contém nitreto de carbono grafítico. As pastas que obtiveram os menores valores de espalhamento foram a CN-100 (61,1 mm \pm 2,6) e a GCN-100 (55,5 mm \pm 2,5), o que corresponde a uma redução de 5% e 13% em relação à referência, respectivamente.

Considerando a perspectiva da trabalhabilidade das pastas produzidas, existe uma correlação direta desse parâmetro com os limites de escoamento. A análise das Figuras 53 e 54 permite concluir que os menores diâmetros de espalhamento foram obtidos com os maiores valores do limite de escoamento. Este comportamento está em conformidade com a literatura (KOKADO *et al.*, 2000; ROUSSEL; COUSSOT, 2005; GAO; FOURIE, 2015; RAUCCI *et al.*, 2018; YUAN, Q. *et al.*, 2018; DE SOUZA *et al.*, 2020). Apesar da coerência dos resultados de miniabatimento, este teste não é muito acurado, o que justifica os maiores valores de desvio padrão. De toda forma, pode ser considerado um método prático para avaliações preliminares de tendências de comportamento reológico.

Infere-se, por fim, que o g-C₃N₄ foi o maior responsável por grandes alterações no comportamento reológico (até 40% de aumento do τ_0 e até 25% de redução da μ). Conforme discutido anteriormente, o nitreto de carbono grafítico potencialmente atua na matriz de cimento como ponto de nucleação para os produtos de hidratação.

Da perspectiva do grafeno, ele foi o principal responsável pela “diminuição” do τ_0 (30%) e aumento da μ (6%). Os autores Skripkiunas *et al.* (2018) alcançaram resultados bastante similares com a utilização de NTC. Eles detectaram uma diminuição do limite de escoamento correspondente a 30,7% e um aumento na viscosidade plástica em 29,6%. Por outro lado, o efeito de hidratação tardia mencionado anteriormente pode estar se sobrepondo aos reais resultados do grafeno no favorecimento do limite de escoamento.

5.4 Comportamento mecânico

Após o fim do período de cura das pastas de cimento (28 dias), todas as amostras endurecidas foram submetidas aos ensaios destrutivos de resistência mecânica. A tabela contendo com os valores absolutos deste experimento está disponível no Apêndice F (Tabela 11).

A Figura 56 apresenta os resultados de resistência à compressão, assim como seus respectivos desvios. Importante mencionar que todos os percentuais de aumento e redução das propriedades mecânicas discutidos a seguir foram calculados com relação à amostra REF.

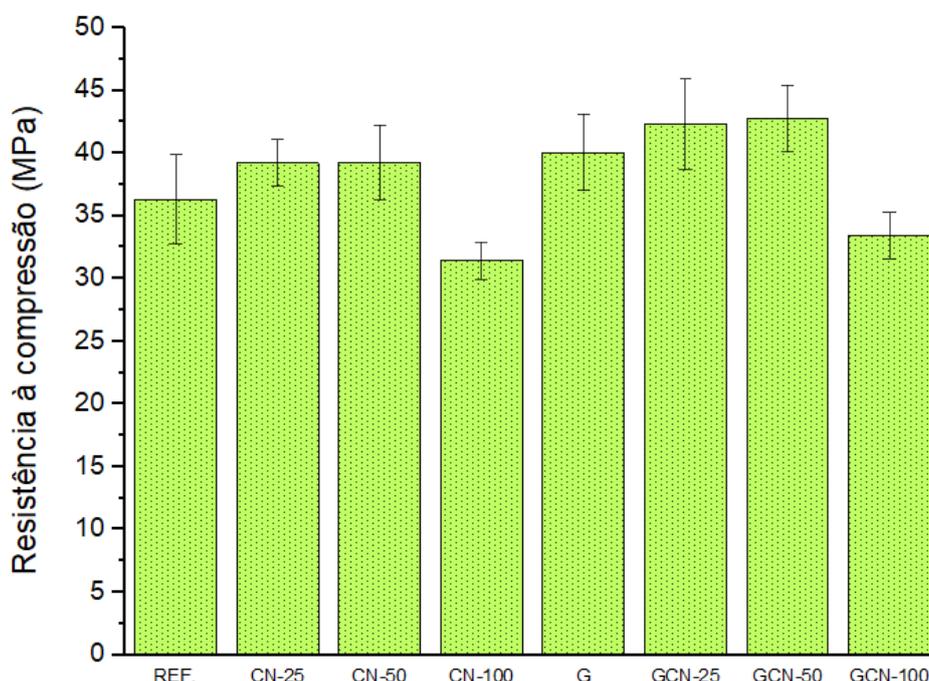


Figura 56 – Resistência à compressão
Fonte: Autora (2021)

Embora o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ seja um material comumente aproveitado na fotocatalise, observa-se que, para pequenos teores de incorporação (CN-25, CN-50) é perceptível uma ligeira tendência de aumento da resistência à compressão (menos de 10%). Não obstante, considerando as barras de erro essa variação é praticamente desprezível. Assim, entende-se que em pequenos teores o nitreto de carbono grafitico não foi capaz de alterar consideravelmente este parâmetro.

Uma tendência oposta é observada nas amostras CN-100 e GCN-100. Em

ambas, houve uma redução de 13,50% e 7,95%, respectivamente. Isso indica que quando o g-C₃N₄ é incorporado no teor de 1% (em relação à massa de cimento), pode existir uma aglomeração entre suas partículas que faz com que as propriedades mecânicas como um todo sejam prejudicadas.

Como esperado, as amostras com grafeno (G, GCN-25, GCN-50) revelaram os melhores resultados de resistência à compressão, sinalizando aumentos de 10,3%, 16,4% e 17,7%, respectivamente. Conforme descrito na revisão bibliográfica, resultados similares foram observados para as pastas com grafeno (LIU J. *et al.*, 2019a). Em concordância com os dados já expostos, os resultados favoráveis podem ter sido alcançados devido à melhor taxa de hidratação da pasta promovida pelo grafeno em maiores idades, como também pelo fato do nanomaterial atuar como fíler e/ou reforço mecânico ancorando entre si as partículas de cimento hidratado.

Assim, em conformidade com resultados discutidos em capítulos anteriores, mesmo em quantidades relativamente pequenas os nanomateriais à base de carbono, como o grafeno e os nanotubos de carbono, já conseguem agir como reforços estruturais (JUNG *et al.*, 2020). Tratando-se da resistência à tração na flexão, os resultados obtidos podem ser constatados na Figura 57.

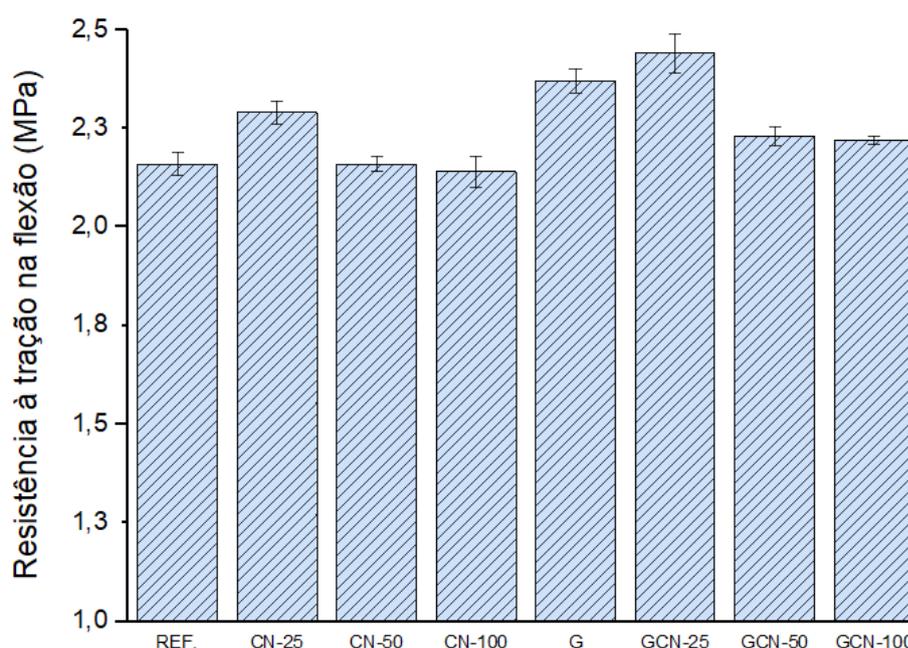


Figura 57 – Resistência à tração na flexão

Fonte: Autora (2021)

Os valores médios de resistência à compressão (36,32 MPa) e resistência à tração na flexão (2,16 MPa) da amostra referência estão coerentes com resultados de pesquisas anteriores (BEZERRA; ALMEIDA, 2019; DE SOUZA *et al.*, 2020). É perceptível que quando o nitreto de carbono grafítico é incorporado em teores intermediários e altos (CN-50, CN-100) existe uma pequena tendência de redução da tração na flexão com o aumento da adição. Contudo, considerando o desvio padrão essa variação é praticamente desprezível. Deste modo, entende-se que para maiores teores o nitreto de carbono grafítico não é capaz de alterar consideravelmente este parâmetro. Por outro lado, a amostra CN-25 exibiu um aumento de 6% em relação à REF.

As leves tendências de aumento observadas pela amostra CN-25 na resistência à compressão e à tração na flexão podem ser explicadas pela sua estrutura plana. Conforme exposto previamente ela é bem similar à do grafeno, nanomaterial este que é conhecido por aumentar a resistência mecânica em compósitos.

Novamente, de acordo com o esperado, os melhores resultados de resistência à tração na flexão foram observados nas amostras contendo grafeno (G e GCN-25) sendo correspondentes a, respectivamente: $2,37 \pm 0,03$ MPa e $2,44 \pm 0,05$ MPa, o que equivale a um aumento de 9,72% e 13% em relação à REF.

Os espécimes GCN-50 (2,23 MPa) e GCN-100 (2,22 MPa), apesar de apresentarem valores superiores do que o CN-50 e o CN-100, parecem ser influenciados negativamente pela presença conjunta do grafeno e do $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Apesar de bem esfoliado, o nano $g\text{-C}_3\text{N}_4$ pode apresentar aglomeração entre suas partículas quando sua incorporação excede 0,25% em relação à massa de cimento.

Conclui-se, portanto, que para as incorporações estudadas, o teor ótimo capaz de promover um incremento das propriedades mecânicas em geral corresponde ao menor teor de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, ou seja, a amostra GCN-25, ou apenas com a presença do grafeno, amostra G. Comparadas à REF, cada uma delas promoveu um acréscimo de, respectivamente, 16,44% e 10,30% na resistência à compressão; além de 13% e 9,72% na resistência à tração na flexão.

A amostra GCN-25 em particular, obteve resultados superiores devido à baixa incorporação do nano $g\text{-C}_3\text{N}_4$, e, também, em razão da presença do grafeno nas pastas. Novamente, os ganhos mecânicos são ocasionados por conta da forte

relação entre as folhas de grafeno e os produtos de hidratação do cimento, o que tem como consequência um reforço da matriz; além, é claro, de sua ação física como reforço em escalas micro e nanométricas. Por fim, trabalhos anteriores também apontam para melhores resultados mecânicos com menores teores de incorporação dos nanomateriais (BROWN; SANCHEZ, 2018; DELA VEJA; VASQUEZ JR., 2019; KONSTA-GDOUTOS; DANOGLIDIS; SHAH, 2019; LIU *et al.*, 2019a; LIU *et al.*, 2019b; CORSO *et al.*, 2020; HO *et al.*, 2020; JUNG *et al.*, 2020).

5.5 Microestrutura dos compósitos

Com a idade de 28 dias, os compósitos cimentícios endurecidos foram analisados no microscópio eletrônico de varredura. Os resultados e imagens mais significativos serão discutidos a seguir.

Inicialmente, considerando a amostra REF (Figura 58-a), é possível notar o aparecimento do hidróxido de cálcio (CaOH_2), um típico produto da hidratação do cimento. Também foram observadas algumas fissuras, de tamanho aproximado $1\mu\text{m}$ (Figura 58-b).

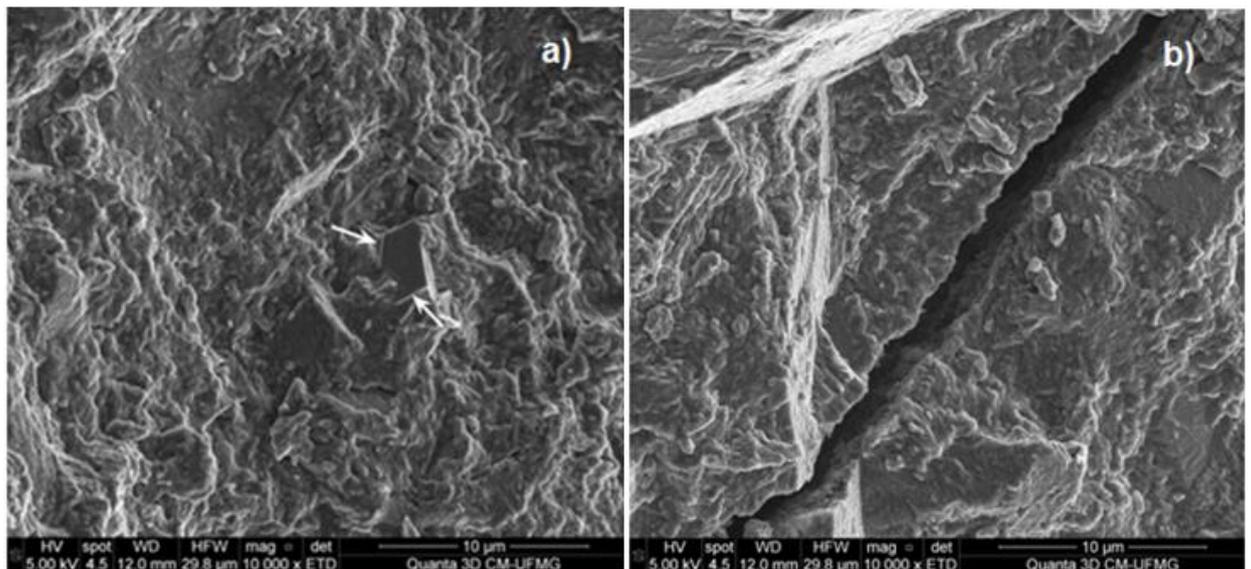


Figura 58 – MEV da amostra REF: a) Presença de CaOH_2 na pasta cimentícia (seta); b) Fissura
Fonte: Autora (2021)

No tocante às amostras com nitreto de carbono gráfico (CN-25, CN-50, CN-100), o mesmo não pôde ser identificado tão nitidamente, pois, hipoteticamente, foi

envolvido por produtos de hidratação mais densos (Figura 59), o que possivelmente aponta para um elevado grau de hidratação. Essa hipótese foi baseada no trabalho dos autores Yang Y. *et al.* (2019), que obtiveram os mesmos resultados. Os autores afirmam, ainda, que o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ pode promover o aumento da dureza microscópica do compósito, pois proporciona um “intertravamento mecânico” entre os produtos de hidratação do cimento.

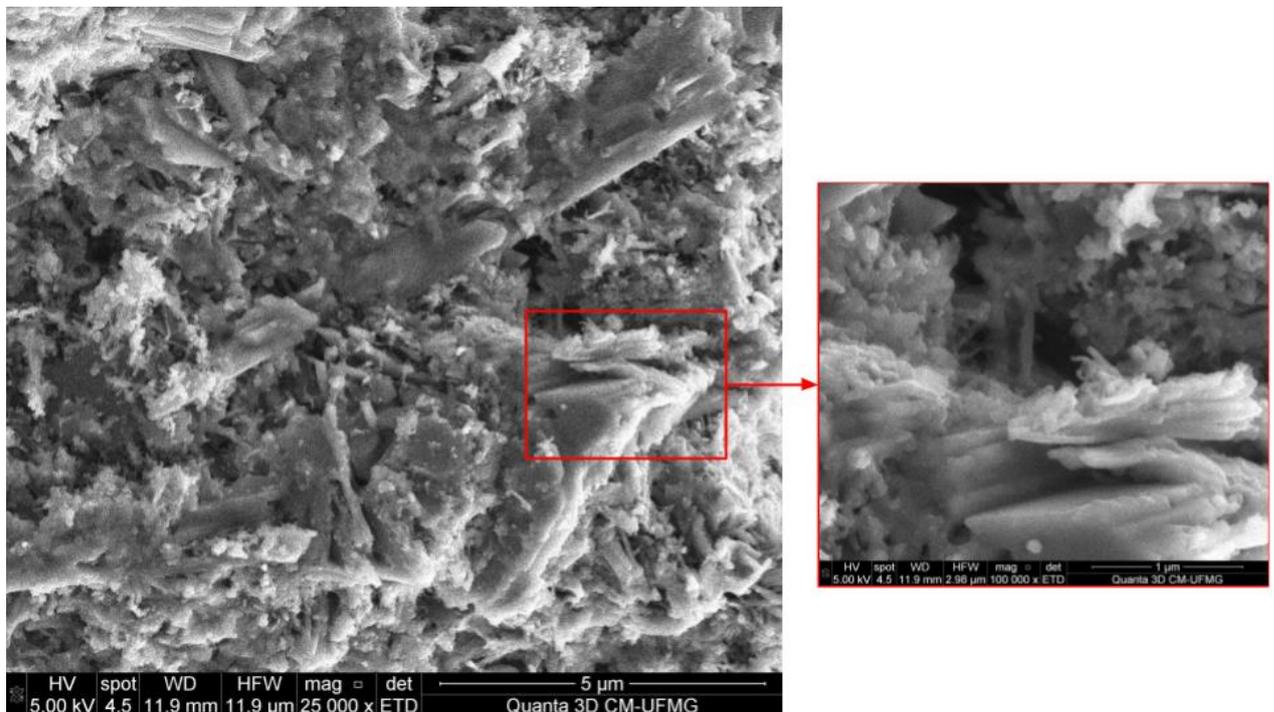


Figura 59 – Imagens MEV da amostra GCN-25 mostrando possíveis placas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ envelopadas por produtos de hidratação

Fonte: Autora (2021)

Para todos os teores de adição de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, não houve mudança significativa na morfologia geral. No entanto, verificou-se que os produtos de hidratação estão mais “compactados” e espalhados de maneira uniforme na superfície (Figuras 60 e 61). Isso é um indicativo de que a hidratação está em um grau maior, quando comparada à amostra REF e, também, reforçam a hipótese de que o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ possivelmente aprimora a dureza microscópica da matriz cimentícia (YANG Y. *et al.*, 2019).

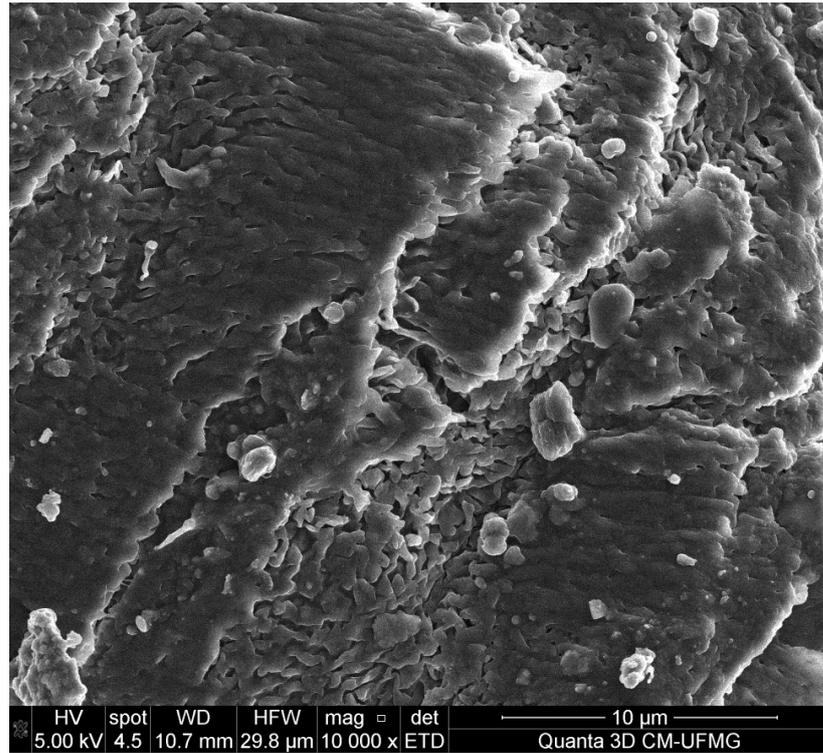


Figura 60 – Imagem MEV da amostra com 0,50% de adição de g-C₃N₄
Fonte: Autora (2021)

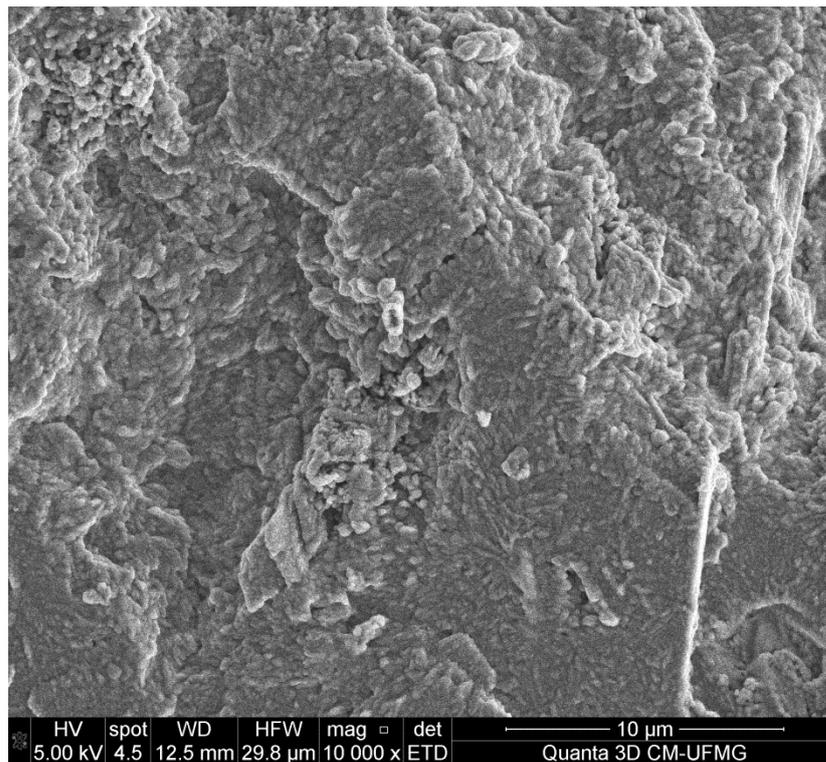


Figura 61 – Imagem MEV da amostra com 1,00% de adição de g-C₃N₄
Fonte: Autora (2021)

Por outro lado, teores muito altos de incorporação de CN (2% em relação à massa de cimento) podem, de acordo com a literatura, promover o efeito contrário, prejudicando o grau de hidratação e ocasionando um aumento de poros da estrutura (YANG Y. *et al.*, 2019). Este resultado confirma a teoria de que o nitreto de carbono grafitico, quando adicionado em excesso, pode ser prejudicial para a matriz cimentícia como um todo e, principalmente, para o comportamento mecânico. Este assunto será abordado com mais detalhes nos capítulos que se seguem.

Quanto ao grafeno, em concordância com hipóteses anteriores, sua presença na matriz influencia diretamente a formação de produtos de hidratação com as mais diversas configurações (Figuras 62 e 63), que variam de flores e agulhas à cristais e barras.

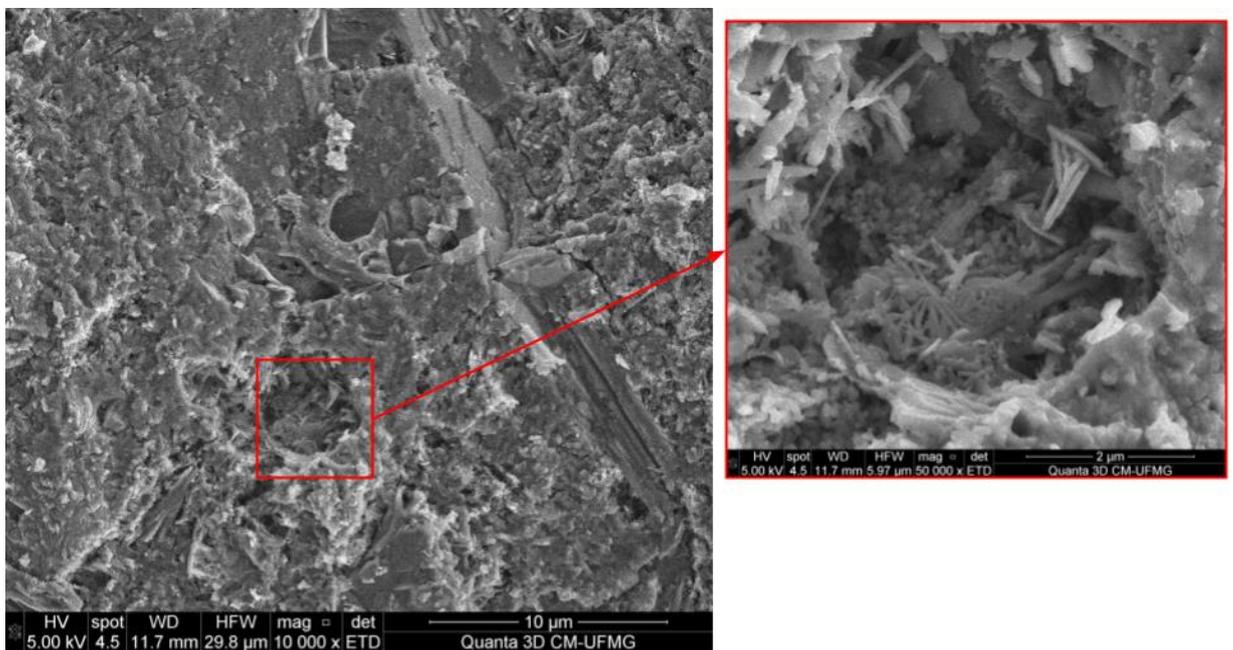


Figura 62 – Imagens MEV da amostra G, destaque para diferentes configurações dos produtos de hidratação do cimento
Fonte: Autora (2021)

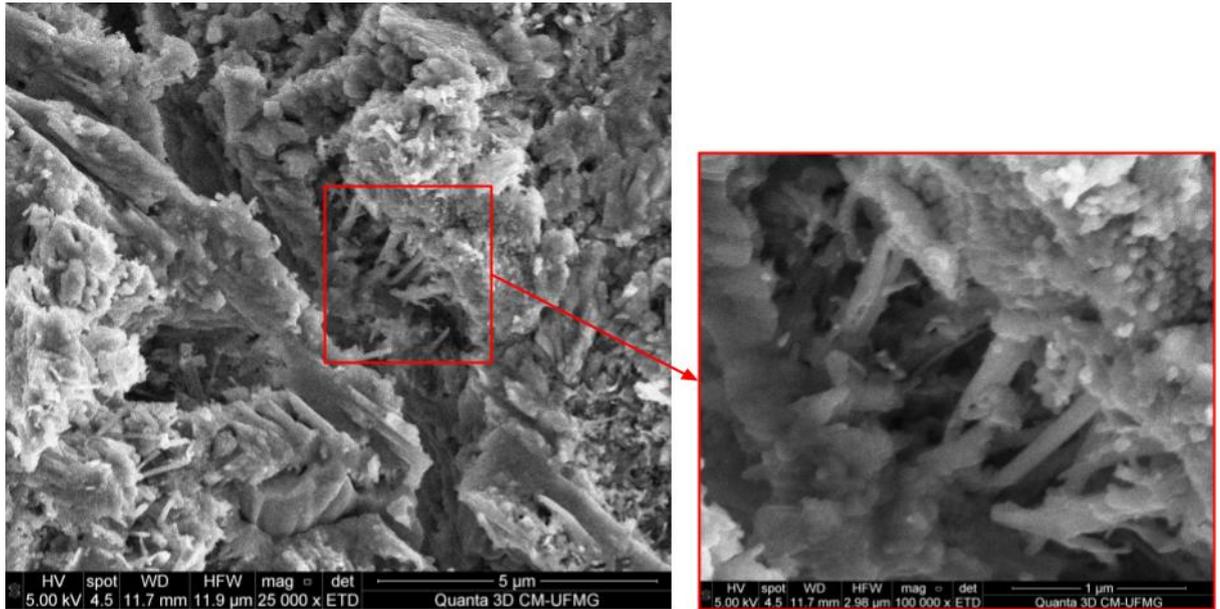


Figura 63 – MEV da amostra G, destaque para produtos de hidratação em formato de barras
Fonte: Autora (2021)

Os autores Lv *et al.* (2014) notaram que os produtos de hidratação ficam mais densos à medida que o teor de grafeno aumenta. Ainda segundo os mesmos autores, em idades mais avançadas (28 dias), os produtos de hidratação em matrizes cimentícias com grafeno possuem formatos que se assemelham a uma estrutura mais compacta.

Os autores Li X. *et al.* (2017) obtiveram os mesmos resultados. A microestrutura das pastas de cimento que continham grafeno foram densificadas pela presença do nanomaterial. De fato, as imagens obtidas na presente pesquisa aproximam-se para a mesma tendência de comportamento (Figura 64-b). Observaram-se, também, indícios que apontam para uma possível densificação da matriz e redução do diâmetro das fissuras em comparação à amostra REF (Figura 64-a).

Por fim, ressalta-se que apesar da análise MEV possuir algumas limitações, pode-se notar, de forma pontual, um possível refinamento da estrutura de poros da matriz cimentícia avaliada. Os resultados indicam que o grafeno pode influenciar significativamente na microestrutura do compósito.

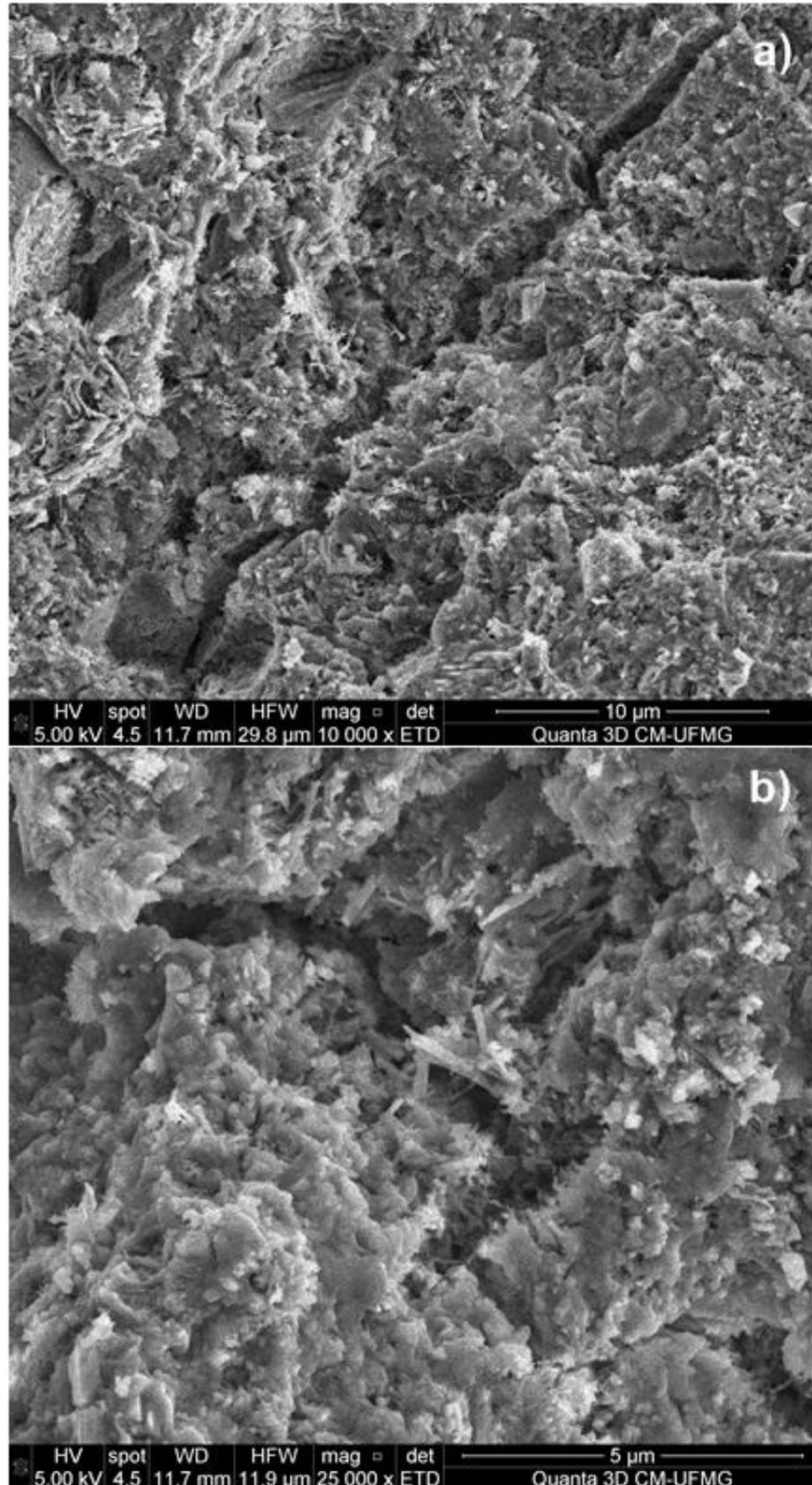


Figura 64 – MEV da amostra G: a) Redução do tamanho de fissuras; b) Densificação da matriz
Fonte: Autora (2021)

5.6 Porosidade

Os resultados relativos à porosidade total (Pt), porosidade aberta (Pa) e absorção de água por imersão (Ai) podem ser observados na Figura 65. Os valores de porosidade total são lidos no eixo esquerdo, enquanto os valores de absorção de água por imersão e porosidade aberta são lidos no eixo da direita.

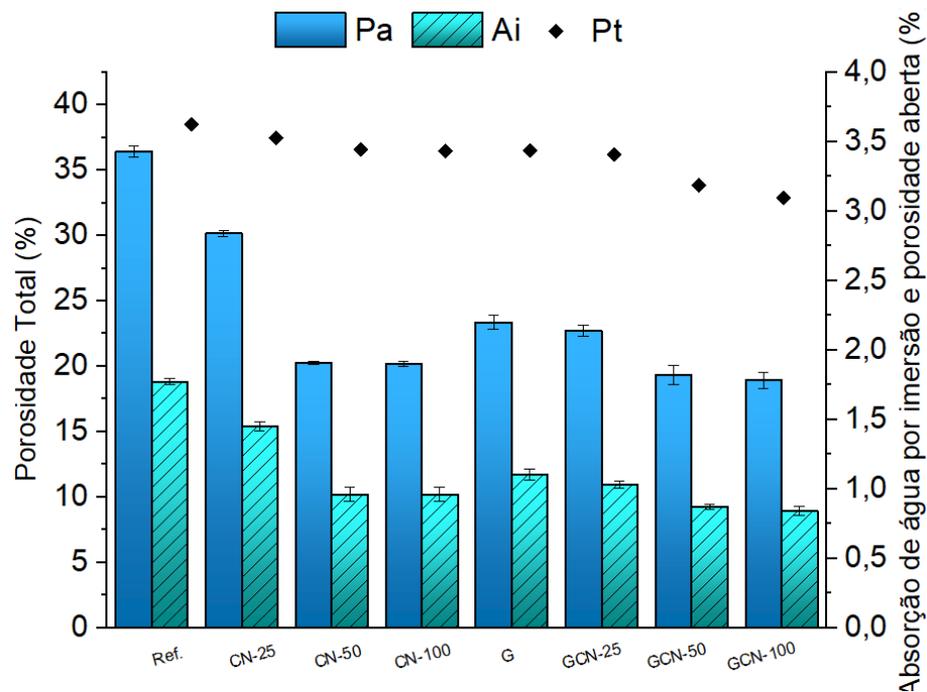


Figura 65 – Porosidade total (Pt), aberta (Pa) e absorção de água por imersão (Ai) das amostras estudadas neste trabalho

Fonte: Autora (2021)

Para os teores estudados, todos os parâmetros acima foram reduzidos quando comparados à amostra referência, o que é considerado um resultado positivo no âmbito da construção civil, mas nem tão interessante para a fotocatalise. Essa discussão será aprofundada mais à frente.

Analisando as amostras que contêm apenas nitreto de carbono grafítico (CN-25, CN-50, CN-100), o espécime CN-25 apresentou uma redução de, aproximadamente, 3% da porosidade total, 17% da porosidade aberta e 18% da absorção de água por imersão em relação à REF. As amostras CN-50 e CN-100 não apresentaram diferença significativa entre seus resultados e ajudaram a reduzir, principalmente, a Pa e a Ai em 45% e 46%, respectivamente. Com relação à porosidade total, ambas reduziram em média 5%.

Em concordância com os resultados abordados anteriormente, o $g-C_3N_4$ parece estar atuando como fíler, preenchendo os vazios dos corpos de prova e, conseqüentemente, reduzindo sua porosidade. Outra situação que favoreceu a redução da porosidade foi a possível atuação do CN como ponto de nucleação, melhorando a hidratação da pasta. Ao mesmo tempo, possivelmente as adições do nível de 1% começam a apresentar aglomeração e, por isso, não exibem aprimoramentos tão significativos na porosidade quando as amostras CN-50 e CN-100 são comparadas.

No que diz respeito ao grafeno, ele foi capaz de reduzir a Pt, Pa e Ai em, respectivamente, 5%, 36% e 38% em relação à referência. Resultados similares foram obtidos por Gong *et al.* (2015) e Corso *et al.* (2020), que também trabalharam com adição de grafeno em matrizes de cimento.

Estudos anteriores indicam que o grafeno é capaz de, mesmo em quantidades bem reduzidas, interagir com os produtos de hidratação de modo a refinar os poros da pasta de cimento, aumentando sua compacidade e, como consequência, sua resistência mecânica final (SILVA *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2019a; LIU *et al.*, 2019b; CORSO *et al.*, 2020). Ademais, o aprimoramento da hidratação discutido em capítulos anteriores, está diretamente conectado à redução da porosidade aberta na matriz de cimento hidratado. Como consequência, menos agentes agressivos conseguem penetrar no compósito e, portanto, ele se torna mais resistente aos fatores externos (DU; GAO; PANG, 2016; FARIA *et al.*, 2017).

No tocante aos compósitos híbridos (GCN-25, GCN-50 e GCN-100) os resultados seguem a mesma tendência anterior: os parâmetros em geral diminuem com o aumento do teor de $g-C_3N_4$, que por sua vez está atuando como fíler e agente de nucleação da hidratação e, em contrapartida, o grafeno parece influenciar principalmente na redução da porosidade total. A interação química entre grafeno – $g-C_3N_4$ mencionada no item 5.2 pode ser novamente averiguada: esses traços em específico apresentam uma leve tendência de melhoria dos parâmetros analisados.

A pasta GCN-100 foi a que obteve os melhores resultados, alcançando 15% de redução na Pt, 48% de diminuição da Pa e 52% de abatimento da absorção de água por imersão. Por outra perspectiva, a diferença entre as amostras GCN-50 e

GCN-100 é pouco considerável, assim como ocorreu com as amostras CN-50 e CN-100.

A Figura 66 a seguir, exibe os valores de densidade (massa específica seca) em g/cm^3 . Para o cálculo desse parâmetro foi considerada apenas a densidade aparente das partículas de cimento após hidratação ($3,15 \text{ g/cm}^2$). A densidade dos nanomateriais foi desconsiderada.

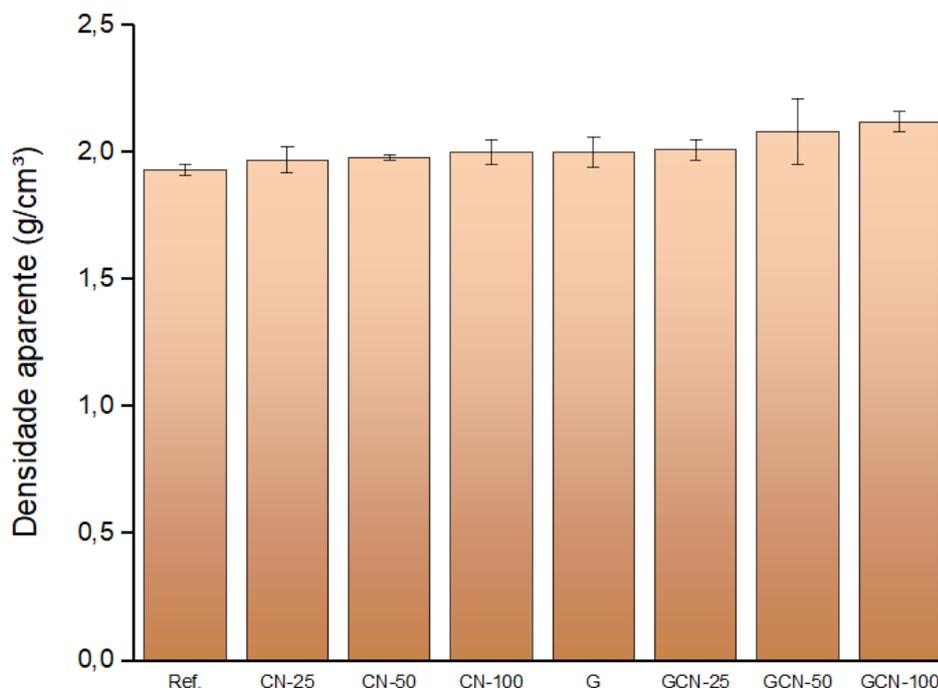


Figura 66 – Densidade das amostras
Fonte: Autora (2021)

Considerando as amostras CN-25, CN-50, CN-100, G e GCN-25, é possível perceber uma leve tendência de aumento da densidade em relação à referência ($1,93 \text{ g.cm}^3$), variando de $1,97$ a 2 g.cm^3 . Essa alteração foi ainda mais considerável para os traços GCN-50 e GCN-100, que atingiram valores de $2,08$ e $2,12 \text{ g/cm}^3$, respectivamente, representando acréscimos de $7,8\%$ e $9,8\%$ em relação à REF. Essa tendência está coerente com os dados de porosidade e absorção de água por imersão: novamente, as amostras GCN-50 e GCN-100 foram as que exibiram os melhores resultados.

O aumento na densidade pode ser justificado pelo conceito de empacotamento de partículas. O grafeno e o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ possuem partículas de diferentes tamanhos, logo, a combinação dos dois nanomateriais é capaz de

promover um refinamento dos poros, aumento da nucleação e, por conseguinte, aumento da massa específica seca (LOPES, 2019). O grafeno, particularmente, mesmo em uma quantidade reduzida é muito leve e capaz de se dispersar bem na matriz. Com um volume bem disperso, mais poros são fechados e, portanto, existe uma redução da P_t e aumento da densidade aparente.

5.7 Comportamento fotocatalítico

Nesta etapa, a porcentagem de remoção do corante AM foi testada sob a irradiação de luz visível artificial, considerando o $g-C_3N_4$ como agente fotocatalítico principal. Os resultados da influência de diferentes teores de adição dos nanomateriais ($g-C_3N_4$ e grafeno) são apresentados. A Figura 67 representa o gráfico com os resultados da concentração *versus* tempo.

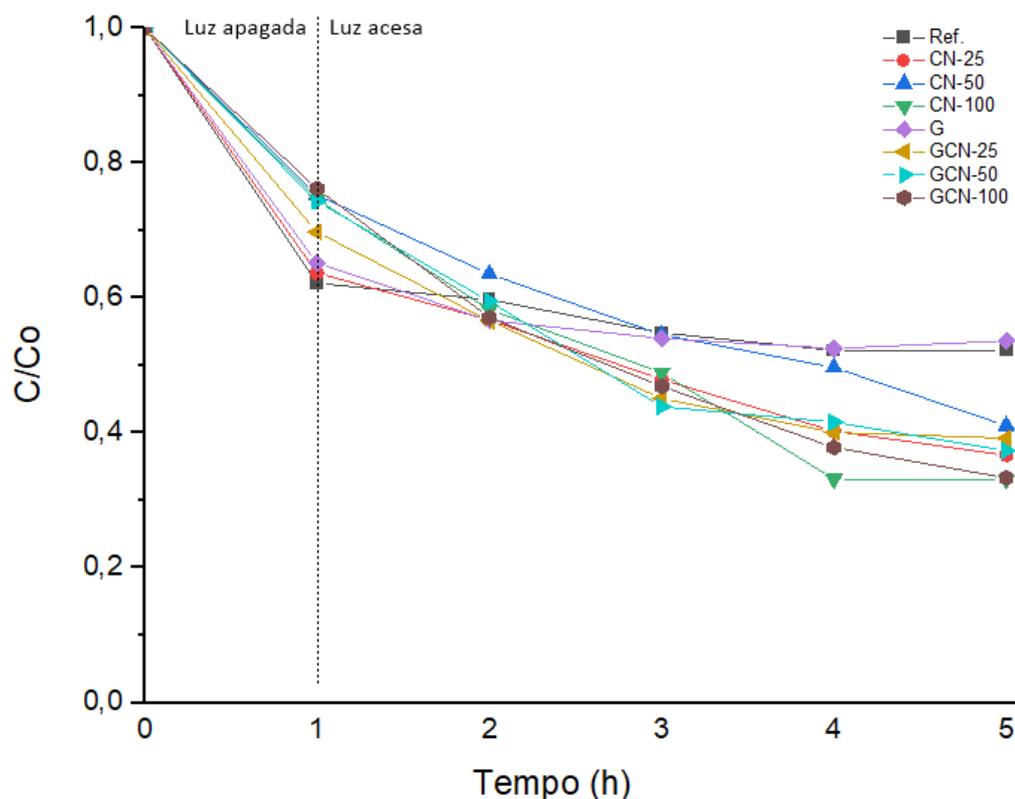


Figura 67 – Eficiência de remoção do AM aplicado em compósitos cimentícios com $g-C_3N_4$ e grafeno sob a irradiação de luz visível
Fonte: Autora (2021)

É possível notar que durante o período de ausência de luz houve adsorção em todas as amostras. Quando comparados aos valores previamente discutidos de

porosidade, os resultados de adsorção estão coesos: as amostras mais porosas (REF, CN-25 e G) foram as que apresentaram maior diminuição da concentração, provavelmente pelo processo de adsorção. Além disso, a elevada área superficial específica do grafeno também pode estar relacionada à capacidade de adsorção, assim como observado por Gonçalves (2019) e Han, Zhang, Xu (2016).

Para as amostras REF e G, após a fase de adsorção (ausência de luz), não foi observada uma taxa de remoção considerável. Este resultado era esperado, já que o grafeno não é capaz de realizar reações de fotocatalise por si só, e é mais comumente empregado como um cocatalisador para aperfeiçoar o desempenho fotocatalítico de semicondutores (HAN; ZHANG; XU, 2016). A leve diminuição da concentração de AM sendo então atribuída ao fim do processo de adsorção física que ocorreu principalmente durante a primeira hora com ausência de luz.

Visivelmente, a amostra CN-50 foi a que exibiu a menor velocidade de degradação no intervalo de 1h a 4h. Por outro lado, tornou-se a mais acelerada no período entre 4h – 5h. As demais curvas parecem exibir uma taxa de remoção similar até 3h. Em contrapartida, devido à inclinação de sua reta no trecho compreendido entre 3h – 4h entende-se que a amostra CN-100 foi a que apresentou maior velocidade de remoção do corante no período de tempo estudado.

Analisando o decréscimo da concentração em função do tempo no intervalo entre 1h e 5h, é possível obter a porcentagem de eficiência de remoção do corante por cada compósito (Figura 68). Verifica-se que o aumento do teor de g-C₃N₄ é favorável para o aprimoramento da habilidade fotocatalítica do compósito cimentício. Esta mesma tendência foi obtida por Yang Y. *et al.* (2019), os autores afirmam que quanto maior a quantidade de nitreto de carbono gráfitico exposta ao agente “contaminante”, maior a degradação.

De forma análoga, os espécimes CN-100 e GCN-100 foram os que apresentaram os melhores resultados de remoção de AM após o período de adsorção e então durante a iluminação com luz visível, correspondendo a, respectivamente, 55,7% e 56,3% de eficiência de degradação do AM, o que seria significativo do poder fotocatalítico mais acentuado para essas amostras.

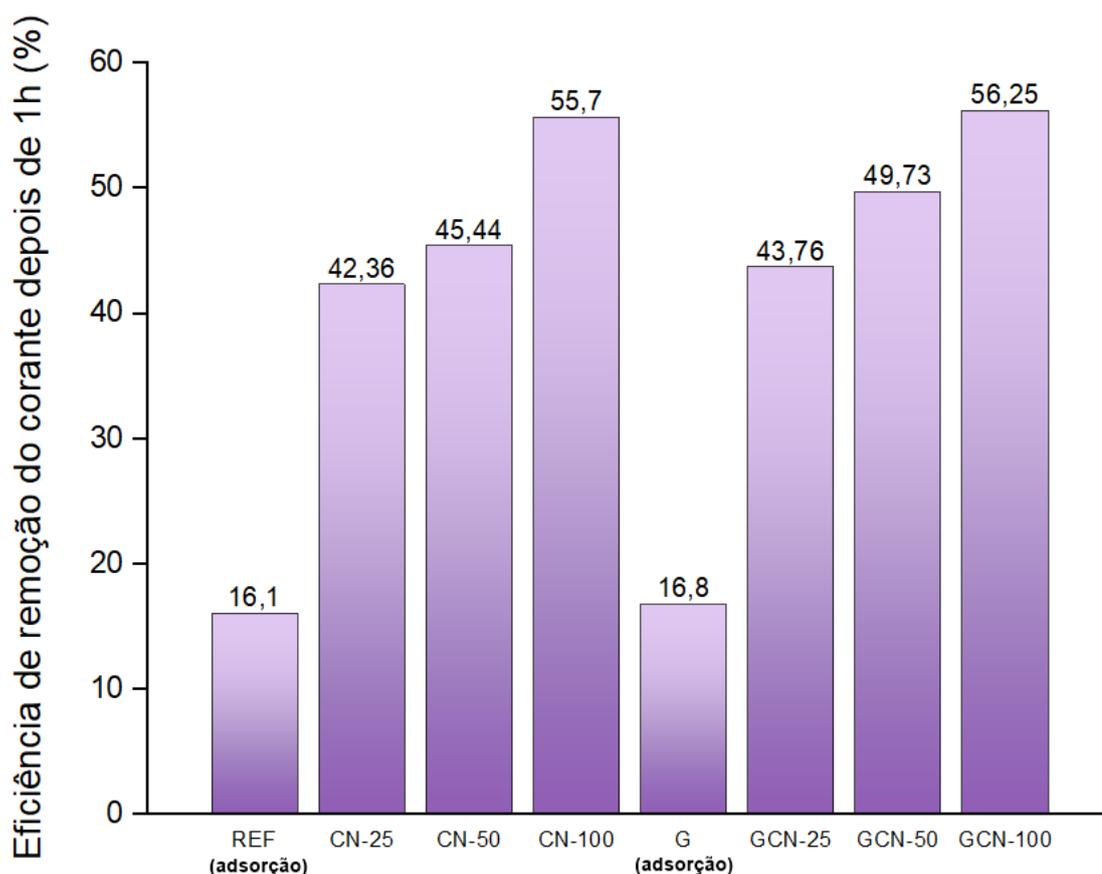


Figura 68 – Eficiência de remoção do AM pelas amostras após iluminação com luz visível (desconsiderando o período sem iluminação)
Fonte: Autora (2021)

Em contrapartida, é possível perceber que a remoção do corante é maior nas amostras produzidas com o compósito híbrido g-C₃N₄/grafeno. Isso pode acontecer porque a interface entre as partículas dos dois nanomateriais é capaz de promover uma maior atividade dos sítios (buracos eletrônicos) e, portanto, aprimora a taxa de transferência de elétrons (e^-) (JIANG W. *et al.*, 2016b). Destaca-se, no entanto, que quando comparadas às amostras produzidas apenas com nitreto de carbono gráfico, essa diferença foi pouco relevante.

De acordo com alguns estudos, quando o grafeno é utilizado em proporções muito elevadas isso pode ser prejudicial para o aprimoramento da fotocatalise, visto que grande parte da luz incidente sobre sua superfície acaba sendo absorvida por suas partículas. Com uma quantidade reduzida de luz disponível para o nitreto de carbono gráfico, a formação de pares e^- / h^+ é prejudicada (LI Y. *et al.*, 2014; DÍAZ, 2020). Além disso, pesquisas apontam que apesar do grafeno ser excelente para aprimorar a energia de *bandgap* e a separação e transferência de cargas, sua

fotoatividade ainda é insatisfatória sob a incidência de luz visível (HAN; ZHANG; XU, 2016).

Outra possível justificativa para o desempenho g-C₃N₄/grafeno abaixo do esperado é sua porosidade reduzida em relação à referência, assunto discutido na seção anterior. Essa é uma característica excelente do ponto de vista mecânico e de durabilidade, mas certamente não satisfatório no âmbito da fotocatalise. Estruturas porosas possuem maior facilidade em captar a luz incidente, facilitando a transferência de cargas e favorecendo uma maior atividade dos sítios eletrônicos (ZHOU *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2018).

Em síntese, as amostras com nitreto de carbono grafitico puro (CN-25, CN-50, CN-100) exibiram fotoatividade satisfatória, atingindo até 55,7% de remoção do corante durante a iluminação com luz visível. Isso indica que a sua energia de banda está adequada. Já nos híbridos g-C₃N₄/grafeno (GCN-25, GCN-50, GCN-100) uma maior eficiência da fotocatalise pode ter sido comprometida principalmente pela baixa porosidade e teor de incorporação do grafeno (1%); ao passo que o g-C₃N₄ é o principal responsável pela fotoatividade.

Não obstante, a tendência de aumento da fotocatalise nos compósitos híbridos (mesmo que pequena), indica que a presença do grafeno ajuda a reduzir uma parcela da taxa de recombinação eletrônica. Combinado com nanomateriais fotocatalíticos, o grafeno possui um comportamento similar aos nanotubos de carbono: aumenta a área superficial do fotocatalisador e reduz a taxa de recombinação eletrônica (SAITO, 1995; DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, 1995; LI Y. *et al.*, 2014; LI; WU, 2015; MAMBA; MISHRA, 2016; DÍAZ, 2020; JUNG *et al.*, 2020).

6 CONCLUSÕES

Um compósito cimentício para a construção civil contendo grafeno e g-C₃N₄ foi produzido. A influência das adições em diferentes teores sobre seu comportamento reológico, microestrutura, porosidade, resistência mecânica e fotocatalise foram expostos e discutidos.

Do ponto de vista da reologia, o g-C₃N₄ foi o maior responsável por grandes alterações do comportamento no estado fresco das pastas, pois potencialmente atua como ponto de nucleação para os produtos de hidratação e modifica a plasticidade do compósito. Por outro lado, o grafeno foi o principal responsável pela redução do limite de escoamento (τ_0) e aumento da viscosidade plástica (μ).

Observou-se, ainda, que possivelmente existe alguma interação física/química ocorrendo entre o g-C₃N₄ e o grafeno, relação esta capaz de influenciar alguns resultados. É o caso da diferença de mais de 12% observada entre o limite de escoamento das amostras CN-100 e GCN-100. Quanto ao diâmetro de espalhamento, notou-se que este parâmetro tende a diminuir conforme o teor de adição de nanopartículas vai crescendo.

Foi detectada uma redução da porosidade onde o g-C₃N₄ foi apontado como fíler e, o grafeno, como um “aglutinante” dos produtos de hidratação capaz de refinar os poros e, como consequência, aumentar sua resistência mecânica final. Do lado da densidade, o aumento desse parâmetro foi contemplado devido ao empacotamento das partículas dos nanomateriais utilizados. Para a construção civil, quanto menor a porosidade de um material compósito cimentício, melhor será sua resistência mecânica e durabilidade aos agentes agressivos do meio externo. Por outro lado, no tocante à fotocatalise, materiais mais porosos podem ser mais indicados.

Fazendo uma paráfrase sobre a resistência mecânica, o teor ótimo foi identificado como sendo a amostra GCN-25 (13% de aumento na resistência à tração na flexão e 16,44% de aumento na resistência à compressão). Na presente pesquisa, observou-se que adições muito elevadas de g-C₃N₄ podem ser prejudiciais para a resistência mecânica, especialmente à compressão (quase 15% de redução). Por outro lado, os benefícios observados derivam, principalmente, da

relação entre grafeno e produtos de hidratação além de sua influência como reforço estrutural, o que é amplamente conhecido na literatura.

Com relação à fotocatalise, as amostras produzidas com nitreto de carbono grafítico puro atingiram níveis consideráveis de remoção do AM, chegando a quase 60%. Isso sugere que o g-C₃N₄ está atuando como condutor de buracos eletrônicos, como reportado na bibliografia. Sob outra perspectiva, os resultados do material híbrido g-C₃N₄/grafeno não foram tão eficientes quanto era esperado. Isso pode ter acontecido principalmente devido à redução da porosidade. No entanto, ainda existe uma tendência de aumento da fotocatalise nos compósitos com os dois nanomateriais, indicando que o grafeno, além de aprimorar as propriedades mecânicas, pode atuar também como condutor de elétrons, influenciando positivamente a fotocatalise.

Não obstante, levando em consideração as etapas do processo de produção do grafeno assim como o custo de sua produção em larga escala, entende-se que este material, apesar de aprimorar as propriedades mecânicas do compósito, não é indispensável para que um bom resultado fotocatalítico seja obtido.

Para produções industriais em larga escala, a amostra CN-25 é a mais indicada. Apesar de não possuir os maiores índices de fotocatalise desta pesquisa, ela pode ser produzida sem grafeno e com ¼ da quantidade de g-C₃N₄ utilizada na amostra CN-100 e, ainda assim, apresentar bons resultados. Por fim, a amostra CN-25 possui uma porosidade menor que a referência e que, ao mesmo tempo, não é tão reduzida quanto as demais amostras, o que beneficia a fotocatalise.

Para a construção civil, os objetivos finais de cada estrutura precisam ser ponderados para determinação assertiva do melhor teor de incorporação do g-C₃N₄ e do grafeno. Os efeitos provocados pelos nanomateriais podem variar de acordo com suas propriedades físicas, químicas, nanométricas e, sobretudo, em consoante com o teor de incorporação adotado. Caso o alvo seja aumentar a durabilidade, o GCN-100 é o traço mais indicado por aparentemente deixar a estrutura mais densa e menos porosa.

Por outro lado, visando a fotocatalise, existe uma tendência de melhoria desse parâmetro com maiores teores de incorporação de nitreto de carbono grafítico. Neste caso, almejando a máxima efetividade fotocatalítica o traço indicado

seria o CN-100. Não obstante, visando a economia em detrimento do máximo desempenho, o traço ideal seria o CN-25.

Em conclusão, o composto cimentício desenvolvido nesta pesquisa é uma solução em potencial para atender aos objetivos da ONU para o desenvolvimento sustentável. A tecnologia que foi utilizada é de baixo custo, escalável, de fácil acesso e, também, adaptável para os mais diversos campos de aplicação. O g-C₃N₄ possui sintetização simplificada e conhecida na bibliografia e o grafeno foi produzido a partir do PET de pós-consumo. Ainda, o processo fotocatalítico é econômico, já que o fotocatalisador não é consumido na reação. Todos os argumentos levantados apontam para a sustentabilidade do material produzido.

Atentando-se para os pontos acima e, também, para os resultados obtidos, entende-se que o g-C₃N₄ apresenta uma excelente capacidade para alavancar a fotocatalise e seus benefícios para o meio ambiente, assim como o grafeno de pós-consumo. Não obstante, níveis satisfatórios de remoção podem ser obtidos sem a utilização do grafeno, beneficiando o processo no quesito socioambiental.

É necessária uma maior investigação sobre a relação do nitreto de carbono grafitico em conjunto com o grafeno em matrizes cimentícias, assunto ainda pouco abordado pela literatura. Desta forma, sugere-se, para trabalhos futuros, os seguintes tópicos:

- Influência do g-C₃N₄ nas propriedades reológicas das pastas de cimento;
- Estudo aprofundado das reações de hidratação em matrizes contendo grafeno e g-C₃N₄;
- Correlação entre a luz de lâmpadas artificiais com a luz natural para aplicações de nanomateriais nas superfícies;
- Avaliar a eficiência de remoção sob a irradiação de luz em intervalos de tempo maiores (dias/semanas).

Por fim, entende-se que a presente pesquisa pode servir como referência para o desenvolvimento de compósitos fotocatalíticos ainda mais sustentáveis e inovadores nas edificações. Assim, é possível que padrões de consumo e produção sustentáveis sejam atingidos pela indústria da construção civil.

RERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, J.; MAJID K.; DAR, M. A. Controlled synthesis of p-type NiO/n-type GO nanocomposite with enhanced photocatalytic activity and study of temperature effect on the photocatalytic activity of the nanocomposite. **Applied Surface Science**, v. 457, p. 417–426, 2018.

AKHUNDI, A.; HABIBI-YANGJEH, A. Graphitic carbon nitride nanosheets decorated with CuCr_2O_4 nanoparticles: Novel photocatalysts with high performances in visible light degradation of water pollutants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 504, p. 697–710, 2017.

ALEKSANDRZAK, M.; KUKULKA, W.; MIJOWSKA, E. Graphitic carbon nitride/graphene oxide/reduced graphene oxide nanocomposites for photoluminescence and photocatalysis. **Applied Surface Science**, v. 398, p. 56–62, 2017.

AZEVEDO, N. H. DE; GLEIZE, P. J. P. Effect of silicon carbide nanowhiskers on hydration and mechanical properties of a Portland cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 388–395, 30 abr. 2018.

ÁLVAREZ, E. Y. Low cost system for measuring the evolution of mechanical properties in cement mortars as a function of mixing water. **Construction and Building Materials**, v. 244, p. 118127, 2020.

ALLWOOD, J. M.; CULLEN, J. M. **Sustainable materials with both eyes open**. Cambridge, England: UIT Cambridge, 2012.

AMETA, R.; AMETA, S. C. Binary semiconductors. In: _____. (eds). **Photocatalysis: Principles and Applications**. 1. ed. London, England: CRC Press, 2016. p. 17–34.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1611**: Standard Test Method for Slump Flow of Self-Consolidating Concrete. Pennsylvania, 2009.

AN, X.; YU, J. C. Graphene-based photocatalytic composites. **RSC Advances**, v. 1, p. 1426–1434, 2011.

ARSLAN, A. *et al.* Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions by $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ advanced oxidation process: Process optimization with response surface methodology approach. **Sustainable Environment Research**, v. 28, p. 65–71, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697**: Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

AZAROFF, L. V. *et al.* X-ray diffraction. **Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances**, v. 31, n. 6, p. 878, 1975.

BAI, J.; ZHOU, B. Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 10131–10176, 2014.

BEELENS, A. Air Purification by Pavement Blocks: Final results of the research at the BRRC. In: **Transport Research Arena Europe**. Ljubljana, Slovenia: TRA, 2008.

BENEDIX, R. *et al.* Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials. **Lacer**, p. 157–168, 2000.

BEZERRA, I. E. P.; ALMEIDA, D. G. Análise Comparativa Entre Argamassas de Cimentos Portland Variando o Tipo de Cimento (CPII F 32, CPII F 40 e CPV-ARI). In: **ENCONTRO CIENTÍFICO DAS ENGENHARIAS**, 9., 2019, Rio Verde. **Anais eletrônicos [...]** Rio Verde: Universidade de Rio Verde, 2019. 18p. Disponível em: <https://www.unirv.edu.br/conteudos/fckfiles/files/An%C3%A1lise%20Comparativa%20Entre%20Argamassas%20de%20Cimentos%20Portland%20Variando%20o.pdf>.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.

BJÖRNSTRÖM, J. *et al.* Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement. **Chemical Physics Letters**, v. 392, n.1–3, p. 242–248, 2004.

BIRD, R.; DAI, B.; YARUSSO, G. C. The Rheology and Flow of Viscoplastic Materials. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 1, n. 1, p. 1-70, 1983.

BROWN, L.; SANCHEZ, F. Influence of carbon nanofiber clustering in cement pastes exposed to sulfate attack. **Construction and Building Materials**, v. 166, p. 181–187, 2018.

BYRANVAND, M. M. *et al.* A Review on synthesis of nano-TiO₂ via different methods. **Journal of Nanostructures**, v. 3, n. 1, p. 1–9, 2013.

CALLISTER JR, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro, Brasil: LTC, 2011.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1–2, p. 33–177, 2004.

CARRIÇO, A. *et al.* Durability of multi-walled carbon nanotube reinforced concrete. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 121–133, 2018.

CASTRO A. L., LIBÓRIO J. B. L., PANDOLFELLI V. C. Reologia de concretos de alto desempenho aplicados na construção civil. **Revista Cerâmica**, São Carlos, v. 57, p. 63-75, 2011.

C. DIAS, G. *et al.* A CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE ÓXIDO DE GRAFENO PREPARADOS PELO MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO. **Revista Tecnológica**, v. 29, n. 1, p. 199–216, 2020.

CHEN, G. *et al.* Graphene nanoplatelets impact on concrete in improving freeze-thaw resistance. **Applied Sciences** (Switzerland), v. 9, n. 17, 2019.

CHEN, J.; KOU, S.-C.; POON, C.-S. Hydration and properties of nano-TiO₂ blended cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 5, p. 642–649, 2012.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.

CHU, V. *et al.* Photocurrent collection in a Schottky barrier on an amorphous silicon-germanium alloy structure with 1.23 eV optical gap. **Applied Physics Letters**, v. 55, n. 3, p. 262–264, 1989.

COELHO, L. L. **Incorporação de lantânio e óxido de grafeno para modular a fotoatividade em nanopartículas de TiO₂**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017. Disponível em: repositorio.ufsc.br/handle/123456789/185597. Acesso em: 27 fev. 2020.

COLPANI, G. L. **Dopagem de nanopartículas de TiO₂ com terras raras via ultrassom e funcionalização com carboximetil-β-ciclodextrina para fotocatalise heterogênea**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017. Disponível em: repositorio.ufsc.br/handle/123456789/188667. Acesso em: 28 fev. 2020.

CORSO, M. *et al.* Incorporação de óxido de grafeno em argamassa de revestimento: uma visão sustentável. **Ambiente Construído**, v. 20, n. 1, p. 297–312, 2020.

COSTA, B. S. L. M. **Um estudo sobre a sustentabilidade**. Monografia (Especialização) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019. Disponível em: hdl.handle.net/1843/30920. Acesso em: 21 nov. 2019.

DAMINELI, B. L. *et al.* Viscosity prediction of cement-filler suspensions using interference model: A route for binder efficiency enhancement. **Cement and Concrete Research**, v. 84, p. 8–19, 2016.

DANTAS, S. R. A. *et al.* Influence of the nano TiO₂ dispersion procedure on fresh and hardened rendering mortar properties. **Construction and Building Materials**, v. 215, p. 544–556, 2019.

DAS, D. *et al.* Defect induced tuning of photoluminescence property in graphitic carbon nitride nanosheets through synthesis conditions. **Journal of Luminescence**, v. 185, p. 155–165, 2017.

DE JONG, K. P.; GEUS, J. W. Carbon nanofibers: Catalytic synthesis and applications. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 42, n. 4, p. 481–510, 2000.

DELA VEGA, MA. S. D. C.; VASQUEZ JR., M. R. Plasma-functionalized exfoliated multilayered graphene as cement reinforcement. **Composites Part B**, v. 160, p. 573–585, 2019.

DE OLIVEIRA, V. C. G. **Espectroscopia Raman em Super-Redes de Grafeno**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

DE SOUZA, T. C. C. **Síntese contínua e caracterização de cimento portland fabricado com nanotubos de carbono**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015. Disponível em: researchgate.net/publication/293826875_Sintese_continua_e_caracterizacao_de_cimento_Portland_fabricado_com_nanotubos_de_carbono/citations. Acesso em: 17 mar. 2020.

DE SOUZA, T. C. C. *et al.* Evaluation of the rheological behavior, hydration process, and mechanical strength of Portland cement pastes produced with carbon nanotubes synthesized directly on clinker. **Construction and Building Materials**, v. 248, 2020.

DÍAZ, Y. A. B. **Síntesis de nanocompuestos a base de grafeno 3D y nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄) para aplicaciones en fotocatalisis**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2020.

DI PAOLA, A. *et al.* A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 3–29, 2012.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5–8, p. 53–229, 2003.

DONG, G. *et al.* A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 20, n. 1, p. 33–50, 2014.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Physics of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 33, n. 7, p. 883–891, 1995.

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

EDEBALI, S.; OZTEKIN, Y.; ARSLAN, G. Chapter 4 - Metallic Engineered Nanomaterial for Industrial Use. In: HUSSAIN, C. M. (eds). **Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications: A volume in Micro and Nano Technologies**. 1. ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2018. p. 67–73.

FERRARI, A. C. *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 18, p. 1–4, 2006.

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005. Disponível em: teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-15032006-084739/publico/TESE.SHS.FERREIRA.16.12.2005.pdf. Acesso em: 01 out. 2019.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 335–342, 2004.

FERREIRA NETO, V. J. M. **Processo fotocatalítico aplicado à geração de energia: redução fotocatalítica de dióxido de carbono**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/dissertacoes-de-mestrado/2015. Acesso em: 21 out. 2019.

FEYS, D. *et al.* Measuring rheological properties of cement pastes: Most common techniques, procedures and challenges. **RILEM Technical Letters**, v. 2, p. 129–135, 2017.

FOX, R.W.; MCDONALD, A.T. **Introduction to Fluid Mechanics**. 8. ed. New York: John Wiley & Sons, 1985. 899 p.

FRANKLIN, E. C. The ammono carbonic acids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 44, n. 3, p. 486–509, 1922.

FRESNO, F. *et al.* Photocatalytic materials: Recent achievements and near future trends. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 9, p. 2863–2884, 2014.

FU, Z. *et al.* Construction of three-dimensional g-C₃N₄/Gr-CNTs/TiO₂ Z-scheme catalyst with enhanced photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 510, p. 145494, 2020.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37–38, 1972.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, p. 1–21, 2000.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, n. 5–6, p. 750–760, 2006.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 14, p. 2664–2672, 2007.

GADELHA, A. C. **Elementos de Espectroscopia Raman em Grafeno**. Monografia (Bacharelado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

GAO, J.; FOURIE, A. Spread is better: An investigation of the mini-slump test. **Minerals Engineering**, v. 71, p. 120–132, 2015.

GHAZIZADEH, S. *et al.* Understanding the behaviour of graphene oxide in Portland cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 111, p. 169–182, 1 set. 2018.

GILLAN, E. G. Synthesis of nitrogen-rich carbon nitride networks from an energetic molecular azide precursor. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 12, p. 3906–3912, 2000.

GONÇALVES, B. DE S. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos TiO₂-OGR para aplicações fotocatalíticas**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019. Disponível em: repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/30287/1/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20-%20Bruno.pdf. Acesso em: 12 mar. 2020.

GONG, K. *et al.* Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Portland Cement Paste. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 2, 2015.

GRAZIANI, L. *et al.* Durability of self-cleaning TiO₂ coatings on fired clay brick façades: Effects of UV exposure and wet & dry cycles. **Building and Environment**, v. 71, p. 193–203, 2014.

GUAN, K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films. **Surface and Coatings Technology**, v. 191, n. 2–3, p. 155–160, 2005.

GUO, S. *et al.* **Synthesis of magnetic g-C₃N₄ by one-step method and its adsorption performance for Cd(II)**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **Anais...**Institute of Physics Publishing, 2017.

HAMIDI, F.; ASLANI, F. TiO₂-based photocatalytic cementitious composites: Materials, properties, influential parameters, and assessment techniques. **Nanomaterials**, v. 9, n. 10, 2019.

HAMMEL, E. *et al.* Carbon nanofibers for composite applications. **Carbon**, v. 42, n. 5–6, p. 1153–1158, 2004.

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

HAN, X. *et al.* Interactions between Carbon Nanomaterials and Biomolecules. **Journal of Oleo Science**, v. 65, n. 1, p. 1–7, 2016.

HE, F. *et al.* The synthesis of condensed C-PDA-g-C₃N₄ composites with superior photocatalytic performance. **Chemical Communications**, v. 51, n. 31, p. 6824–6827, 2015.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-Gel Process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171–180, 1995.

HO *et al.* Electrochemically produced graphene with ultra large particles enhances mechanical properties of Portland cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 234, p. 117403, 2020.

HONG, J. D. *et al.* Mesoporous carbon nitride within situ sulfur doping for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 30, p. 15006–15012, 2012.

HOU, Y. *et al.* Visible light-driven α -Fe₂O₃ nanorod/graphene/BiV_{1-x}Mo_xO₄ core/shell heterojunction array for efficient photoelectrochemical water splitting. **Nano Letters**, v. 12, n. 12, p. 6464–6473, 2012.

HOUARD, M. *et al.* Morphology and natural wettability properties of sol-gel derived TiO₂-SiO₂ composite thin films. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 1405–1414, 2007.

HUSEIEN, G. F.; SHAH, K. W.; SAM, A. R. M. Sustainability of nanomaterials based self-healing concrete: An all-inclusive insight. **Journal of Building Engineering**, v. 23, n. January, p. 155–171, 2019.

IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013.

INOUE, T. *et al.* Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. **Nature**, v. 277, p. 637–638, 1979.

ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo, Brasil: Ibracon, 2011.

JIANG, J. *et al.* Use of single-layer g-C₃N₄/Ag hybrids for surface-enhanced raman scattering (SERS). **Scientific Reports**, v. 6, 2016a.

JIANG, S. *et al.* Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers. **Construction and Building Materials**, v. 158, p. 786–800, 2018.

JIANG, W. *et al.* Enhancement of catalytic activity and oxidative ability for graphitic carbon nitride. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 28, p. 87–115, 2016b.

JIMENEZ-RELINQUE, E.; CASTELLOTE, M. Quantification of hydroxyl radicals on cementitious materials by fluorescence spectrophotometry as a method to assess the photocatalytic activity. **Cement and Concrete Research**, v. 74, p. 108–115, 2015.

JUNG, M. *et al.* Cement and Concrete Research Carbon nanotubes (CNTs) in ultra-high performance concrete (UHPC): Dispersion, mechanical properties, and electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness (SE). **Cement and Concrete Research**, v. 131, n. August, p. 106017, 2020.

KAMALI, A. R.; YANG, J.; SUN, Q. Molten salt conversion of polyethylene terephthalate waste into graphene nanostructures with high surface area and ultra-high electrical conductivity. **Applied Surface Science**, v. 476, p. 539–551, 2019.

KANTRO, D. L. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste - A Miniature Slump Test. **Cement, Concrete, and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95–102, 1980.

KAWAHARA, T. *et al.* A patterned TiO₂(anatase)/TiO₂(rutile) bilayer-type photocatalyst: Effect of the anatase/rutile junction on the photocatalytic activity. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 15, p. 2811–2813, 2002.

KOKADO *et al.* Study on a method of obtaining rheological coefficients of high-flow concrete with numerical analysis. **Doboku Gakkai Ronbunshu**, v. 648, p. 109–125, 2000.

KIM, M.; HWANG, S.; YU, J. S. Novel ordered nanoporous graphitic C₃N₄ as a support for Pt-Ru anode catalyst in direct methanol fuel cell. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 17, p. 1656–1659, 2007.

KHIN, M. M. *et al.* A review on nanomaterials for environmental remediation. **Energy and Environmental Science**, v. 5, n. 8, p. 8075–8109, 2012.

KONSTA-GDOUTOS, M. S.; DANOGLIDIS, P. A.; SHAH, S. P. High modulus concrete: Effects of low carbon nanotube and nanofiber additions. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 103, n. July, 2019.

KUMAR, R. *et al.* Advances in nanotechnology and nanomaterials based strategies for neural tissue engineering. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 57, n. February, 2020.

KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13211–13241, 2011.

LADEIRA, L. O. *et al.* Método de síntese de grafeno 3D a partir do politereftalato de etileno (PET). **Patente**: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020170210324, Brasil, 2017.

LATROCHE, M. *et al.* New hollandite oxides: $\text{TiO}_2(\text{H})$ and $\text{K}_{0.06}\text{TiO}_2$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 81, n. 1, p. 78–82, 1989.

LEHNE, J.; PRESTON, F. Making concrete change: Innovation in low-carbon cement and concrete. **Chatham House Report**, n. June, p. 1–122, 2018.

LI, D.; KANER, R. B. Graphene-based materials. **Science Magazine**, v. 320, n. May, p. 1170–1172, 2008.

LI, H. *et al.* Effects of particle size, crystal phase and surface treatment of nano- TiO_2 on the rheological parameters of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 239, p. 117897, 2020.

LI, J.; WU, N. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n.3, p. 1337–1972, 2015.

LI, X. *et al.* Effects of graphene oxide agglomerates on workability, hydration, microstructure and compressive strength of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 145, p. 402–410, 2017.

LI, Y. *et al.* Enhancing the photocatalytic activity of *bulk* $\text{g-C}_3\text{N}_4$ by introducing mesoporous structure and hybridizing with graphene. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 436, p. 29–36, 2014.

LIAO, G. *et al.* Graphene oxide modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ hybrid with enhanced photocatalytic capability under visible light irradiation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 2721–2726, 2012.

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

LIN, Z.; WANG, X. Nanostructure engineering and doping of conjugated carbon nitride semiconductors for hydrogen photosynthesis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 6, p. 1735–1738, 2013.

LIU, A. Y.; COHEN, M. L. Prediction of New Low Compressibility Solids. **Science**, v. 245, n. 4920, p. 841–842, 1989.

LIU, G. *et al.* $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$: An efficient aqueous advanced oxidation process for VOCs removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 324, p. 44–50, 2017.

LIU, J. *et al.* Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 38, p. 14398–14401, 2011.

LIU, J. *et al.* Fracture toughness improvement of multi-wall carbon nanotubes/graphene sheets reinforced cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 200, p. 530–538, 2019b.

LIU, J. *et al.* Study on dispersion, mechanical and microstructure properties of cement paste incorporating graphene sheets. **Construction and Building Materials**, v. 199, p. 1–11, 2019a.

LIU, J.; WANG, H.; ANTONIETTI, M. Graphitic carbon nitride “reloaded”: Emerging applications beyond (photo)catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 8, p. 2308–2326, 2016.

LOPES, H. M. T. **Aplicação do conceito de empacotamento de partículas na otimização de dosagem de concretos de cimento Portland**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18134/tde-04072019-123140/pt-br.php>. Acesso em: 26 jan. 2022.

LUDVIG, P. *et al.* Analysis of cementitious composites prepared with carbon nanotubes and nanofibers synthesized directly on clinker and silica fume. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 6, p. 06017001, 2017.

LV, S. *et al.* Use of graphene oxide nanosheets to regulate the microstructure of hardened cement paste to increase its strength and toughness. **CrystEngComm**, v. 16, n. 36, p. 8508–8516, 2014.

MACHULEK JR. *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis for reducing pollution. **Environmental Science and Engineering**, v. 10, p. 159–192, 2017.

MAEDA, K. *et al.* Photocatalytic activities of graphitic carbon nitride powder for water reduction and oxidation under visible light. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 12, p. 4940–4947, 2009.

MAHAUT, F. *et al.* Effect of coarse particle volume fraction on the yield stress and thixotropy of cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 11, p. 1276–1285, 2008.

MAMBA, G.; MISHRA, A. K. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 195, p. 347–377, 2016.

MANSOR, N. *et al.* Graphitic Carbon Nitride-Graphene Hybrid Nanostructure as a Catalyst Support for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. **ECS Transactions**, v. 75, n. 14, p. 885–897, 2016.

MARCHAND, R.; BROHAN, L.; TOURNOUX, M. TiO₂(B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇. **Materials Research Bulletin**, v. 15, n. 8, p. 1129–1133, 1980.

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 561–571, 2017.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais**. 2. ed. São Paulo: Ibracon, 2014.

MELO, M. O.; SILVA, L. A. Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1399–1406, 2011.

MILLER, S. A. *et al.* Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 115–124, 2018.

MILLS, A. *et al.* Photocatalytic activity indicator inks for probing a wide range of surfaces. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 290, p. 63–71, 2014.

MIYAUCHI, M. *et al.* Zeta potential and photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂ thin films. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, n. 4, p. 865–870, 2004.

NASERI, A. *et al.* Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for solar hydrogen generation: Recent advances and future development directions. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 45, p. 23406–23433, 2017.

NEACȘU, I. A. *et al.* Chapter 9 - Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering. In: GRUMEZESCU, A. M. (eds). **Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering: Applications of Nanobiomaterials**, v. 4., 1. ed. Oxford, United Kingdom: William Andrew, 2016. p. 271–295

NICHOLLS, D. **Complexes and first-row transition elements**. London, England: Macmillan, 1974.

NIKBIN, I. M. *et al.* Gamma ray shielding properties of heavy-weight concrete containing Nano-TiO₂. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 162, p. 157–167, 2019.

NIU, P. *et al.* Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 22, p. 4763–4770, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 2, n. 1, p. 69–72, 1998.

NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

OLIVEIRA, F. A. C. *et al.* Portland cement clinker production using concentrated solar energy: A proof-of-concept approach. **Solar Energy**, v. 183, n. March, p. 677–688, 2019.

PAPAILIAS, T. *et al.* Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 278–286, 2015.

PALHARES, H. G. **Otimização das propriedades fotocatalíticas de nanocompósitos TiO₂-SiO₂ sintetizados por tecnologia sol-gel e processo hidrotermal**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019. Disponível em: <hdl.handle.net/1843/RAOA-BCTMC9>. Acesso em: 06 mar. 2020.

PATIR, K.; GOGOI, S. K. Facile Synthesis of Photoluminescent Graphitic Carbon Nitride Quantum Dots for Hg²⁺ Detection and Room Temperature Phosphorescence. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 2, p. 1732–1743, 2018.

PENG, F. *et al.* New g-C₃N₄ based photocatalytic cement with enhanced visible-light photocatalytic activity by constructing muscovite sheet/SnO₂ structures. **Construction and Building Materials**, v. 179, p. 315–325, 10 ago. 2018.

PETROVIC, M.; RADJENOVIC, J.; BARCELO, D. Advanced oxidation processes (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment. elimination of pharmaceuticals. **The holistic approach to environment**, v. 1, n. 2, p. 63–74, 2011.

PICHAT, P. *et al.* Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 63, n. 2–4, p. 363–369, 2000.

PHOON, B. L. *et al.* Highly mesoporous g-C₃N₄ with uniform pore size distribution via the template-free method to enhanced solar-driven tetracycline degradation. **Nanomaterials**, v. 11, n. 8, 2021

RAGUPATHI, V.; PANIGRAHI, P.; SUBRAMANIAM, N. G. Bandgap engineering in graphitic carbon nitride: Effect of precursors. **Optik**, v. 202, p. 163601, 2020.

RAJENDRAN, S. *et al.* **Green Photocatalysts for Energy and Environmental Process**. 1. ed. Cham, Switzerland: Springer Nature, 2020.

RAUCCI, J. S. *et al.* Effect of mixing method on the mini-slump spread of Portland cement pastes. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 11, n. 2, p. 410–431, 2018.

RICHARDS, F. M.; LINDLEY, P. F. Determination of the density of solids. **International Tables for Crystallography**, v. C, cap. 3.2, p. 156–159, 2006.

RISKEN, H. **The Fokker-Planck equation: Methods of solution and applications**. 2. ed. New York, USA: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996.

RODRIGUEZ, N. M.; KIM, M. S.; BAKER, R. T. K. Carbon nanofibers: A unique catalyst support medium. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 50, p. 13108–13111, 1994.

ROSS, J. H. Chapter 13 - Environmental Catalysis. In: _____. (aut.). **Contemporary Catalysis: Fundamentals and current applications**. 1. ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2019. p. 291–314.

ROUSSEL, N. *et al.* The origins of thixotropy of fresh cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 148–157, 2012.

ROUSSEL, N.; COUSSOT, P. "Fifty-cent rheometer" for yield stress measurements: from slump to spreading flow. **Journal of Rheology**, v. 49, n. 705, 2005.

SAINI, A.; ARORA, I.; RATAN, J. K. Photo-induced hydrophilicity of microsized-TiO₂ based self-cleaning cement. **Materials Letters**, v. 260, p. 126888, 2020.

SAITO, R.; DRESSELHAUS G.; DRESSELHAUS, M. S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. In: _____. (aut.). **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. 2. ed. London, England: Imperial College Press, 1998.

SAKAI, N. *et al.* quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO₂ thin film surfaces by the reciprocal of contact angle. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 4, p. 1028–1035, 2003.

SAKTHIVEL, S.; KISCH, H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide. **Angewandte Chemie: International Edition**, v. 42, n. 40, p. 4908–4911, 2003.

SANTIAGO, A. A. G. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of CaMoO₄/g-C₃N₄ composites obtained via sonochemistry synthesis. **Materials Research Bulletin**, v. 146, 2022.

SATO, J. *et al.* New photocatalyst group for water decomposition of RuO₂-loaded p-block metal (In, Sn, and Sb) oxides with d¹⁰ configuration. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 26, p. 6061–6063, 2001.

SCHWIERZ, F. Graphene transistors. **Nature Nanotechnology**, v. 5, n. 7, p. 487–496, 2010.

SCRIVENER, K. *et al.* Advances in understanding cement hydration mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 124, p. 105823, 2019.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651–665, 2011.

SENF, L. *et al.* Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 7, p. 2487–2491, 2009.

SHEN, J. *et al.* Ionic liquid-assisted one-step hydrothermal synthesis of TiO₂-reduced graphene oxide composites. **Nano Research**, v. 4, n. 8, p. 795–806, 2011.

SHEN, J. *et al.* Template-free preparation and properties of mesoporous g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposite photocatalyst. **CrystEngComm**, v. 16, n. 10, p. 1868–1872, 2014.

SHUANG, D.; BAOMIN, W. Study on dispersion of graphene nanoplates and rheological properties, early hydration of cement composites. **Materials Research Express**, v. 6, n. 9, 2019.

SILVA, W. L. DA.; LANSARIN, M. A. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 382–386, 2013.

SILVA, R. A. *et al.* Enhanced properties of cement mortars with multilayer graphene nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 149, p. 378–385, 2017.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; PILÓ-VELOSO, D. A pirólise como técnica analítica. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1543–1552, 2008.

SIMONS, P. Y.; DACHILLE, F. The structure of TiO₂II, a high-pressure phase of TiO₂. **Acta Crystallographica**, v. 23, p. 334–336, 1967.

SKRIPKIUNAS, G. *et al.* Rheological properties of cement pastes with multiwalled carbon nanotubes. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2018, 2018.

SOARES, P. DE A. **Caracterização da Reologia no Estado Fresco de Pastas de Cimento Portland Fabricadas com Nanotubos De Carbono Sintetizados Diretamente Sobre O Clínquer**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUOS-BCLP8K>. Acesso em: 17 nov. 2021.

SOBOLEV, K.; GUTIÉRREZ, M. F. How nanotechnology can change the concrete world. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 84, n. 11, p. 16–20, 2005.

SORRENTINO, F. Chemistry and engineering of the production process: State of the art. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 616–623, 2011.

SOUZA, B.M. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reúso de efluentes de refinaria de petróleo.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/dissertacoes-de-mestrado/2010-1. Acesso em: 24 fev. 2020.

SUN, S. *et al.* Facile constructing of isotype g-C₃N₄(*bulk*)/g-C₃N₄(*nanosheet*) heterojunctions through thermal polymerization of single-source glucose-modified melamine: An efficient charge separation system for photocatalytic hydrogen production. **Applied Surface Science**, v. 500, p. 143985, 2020.

SURI, R. P. S. *et al.* Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environmental Research**, v. 65, n. 5, p. 665–73, 1993.

STEINER, R. History and progress on accurate measurements of the Planck constant. **Reports on Progress in Physics**, v. 76, n. 1, p. 1–46, 2013.

TALAEI, A. *et al.* Assessment of long-term energy efficiency improvement and greenhouse gas emissions mitigation options for the cement industry. **Energy**, v. 170, p. 1051–1066, 2019.

TAN, Y. *et al.* One-step synthesis of nanostructured g-C₃N₄/TiO₂ composite for highly enhanced visible-light photocatalytic H₂ evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 230, p. 260–268, 2018.

TATTERSALL, G.H.; BANFILL, P.F.G. **The rheology of fresh concrete.** London: Pitman, 1983. 356 p.

TAY, Q. *et al.* Defect engineered g-C₃N₄ for efficient visible light photocatalytic hydrogen production. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 14, p. 4930–4933, 2015.

TEODORO, A. *et al.* Desinfecção de água cinza por fotocatalise heterogênea: Disinfection of greywater by heterogeneous photocatalysis. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 5, p. 1017–1026, 2017.

TEOH, W. Y.; SCOTT, J. A.; AMAL, R. Progress in heterogeneous photocatalysis: From classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 5, p. 629–639, 2012.

THOMAS, A. *et al.* Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 41, p. 4893–4908, 2008.

TONG, H. *et al.* Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges. **Advanced Materials**, v. 24, n. 2, p. 229–251, 2012.

United Nations, Department of economic and social affairs, Population Division. **World Population Prospects 2019: Highlights.** ST/ESA/SER.A/423, 2019.

VILELA ROCHA, V. *et al.* The influence of carbon nanotubes on the fracture energy, flexural and tensile behavior of cement based composites. **Construction and Building Materials**, v. 209, p. 1–8, 2019.

WALLEVIK, J. E. Thixotropic investigation on cement paste: Experimental and numerical approach. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 132, n. 1–3, p. 86–99, 2005.

WANG, R. *et al.* Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces. **Advanced Materials**, v. 10, n. 2, p. 135–138, 1998.

WANG, X. *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. **Nature**, v. 8, p. 76–80, 2009.

WANG, Y. *et al.* Synthesis and comparative study of the photocatalytic performance of hierarchically porous polymeric carbon nitrides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 211, p. 182–191, 2015.

WEN, J. *et al.* A review on g-C₃N₄ -based photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 391, n. August, p. 72–123, 2017.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, Public Health, Social and Environmental Determinants of Health Department. **Burden of disease from Household Air Pollution for 2012: Summary of results**, 2014.

WORRELL, E. *et al.* Carbon dioxide emissions from the global cement industry. **Annual Review of Energy and the Environment**, v. 26, p. 303–329, 2001.

WU, S. Z.; LI, K.; ZHANG, W. D. On the heterostructured photocatalysts Ag₃VO₄/g-C₃N₄ with enhanced visible light photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 324, p. 324–331, 2015.

WU, X; HOLBIG, E; STEINLE-NEUMANN, G. Structural stability of TiO₂ at high pressure in density-functional theory-based calculations. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, n. 29, p. 295501, 2010.

XIANG, Q.; YU, J.; JARONIEC, M. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity of graphene/C₃N₄ composites. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 7355–7363, 2011.

XIANG, Y.; FANG J.; SHANG C. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process. **Water Research**, v. 90, p.301–308, 2016.

XU, J. *et al.* g-C₃N₄ modified TiO₂ nanosheets with enhanced photoelectric conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 274, p. 77–84, 2015.

YAGHOUBI, H.; TAGHAVINIA, N.; ALAMDARI, E. K. Self cleaning TiO₂ coating on polycarbonate: Surface treatment, photocatalytic and nanomechanical properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 9–10, p. 1562–1568, 2010.

YAN, D. *et al.* Construction of g-C₃N₄/TiO₂/Ag composites with enhanced visible-light photocatalytic activity and antibacterial properties. **Ceramics International**, v. 46, n. 1, p. 696–702, 2020.

YANG, H. *et al.* Experimental study of the effects of graphene oxide on microstructure and properties of cement paste composite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 102, p. 263–272, 2017.

YANG, Y. *et al.* Enhancing graphene reinforcing potential in composites by hydrogen passivation induced dispersion. **Scientific reports**, v. 3, n. 3, p. 2086, 2013.

YANG, Y. *et al.* Bottom-up fabrication of graphene on silicon/silica substrate via a facile soft-hard template approach. **Nature**, v. 5, n. 13480, 7 p., 2015.

YANG, Y. *et al.* Photocatalytic NO_x abatement and self-cleaning performance of cementitious composites with g-C₃N₄ nanosheets under visible light. **Construction and Building Materials**, v. 225, n. x, p. 120–131, 2019.

YANG, Z.; ZHANG, Y.; SCHNEPP, Z. Soft and hard templating of graphitic carbon nitride. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 27, p.14081–14092, 2015.

Yuan, Q. *et al.* Effect of mineral admixtures on the structural build-up of cement paste, **Construction and Building Materials**, v. 160, p. 117–126, 2018.

YUAN, Y. *et al.* High-yield synthesis and optical properties of g-C₃N₄. **Nanoscale**, v. 7, n. 29, p. 12343–12350, 2015.

YUNYANG *et al.* Determination of trace uric acid in serum using porous graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) as a fluorescent probe. **Microchimica Acta**, v. 185, n. 1, p. 1–9, 2017.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 9, p. 2073–2076, 1998.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 15, p. 3481–3487, 2000.

ZHANG, J. *et al.* New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 38, p. 20382–20386, 2014.

ZHANG, J. *et al.* Sulfur-mediated synthesis of carbon nitride: Band-gap engineering and improved functions for photocatalysis. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 3, p. 675–678, 2011.

ZHANG, J.; SUN, H. 6 - Carbon nitride photocatalysts. In: LIN, Z.; YE, M.; WANG, M. (eds.). **Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy**. 1. ed. Duxford, United Kingdom: Woodhead Publishing, 2018. p. 103–126.

ZHANG, L. *et al.* New two-dimensional porous graphitic carbon nitride nanosheets for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution under visible-light irradiation. **Catalysis Science & Technology**, v. 8, n. 15, p. 3846–3852, 2018.

ZHANG, R. *et al.* Influences of nano-TiO₂ on the properties of cement-based materials: Hydration and drying shrinkage. **Construction and Building Materials**, v. 81, p. 35–41, 2015.

ZHANG, S. *et al.* Recent developments of two-dimensional graphene-based composites in visible-light photocatalysis for eliminating persistent organic pollutants from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 390, p. 124642, 2020.

ZHANG, X. *et al.* Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase C_3N_4 nanosheets for bioimaging. **Applied Surface Science**, v. 135, n. 1, p. 18–21, 2013.

ZHOU, L. *et al.* Recent advances in non-metal modification of graphitic carbon nitride for photocatalysis: A historic review. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 19, p. 7002–7023, 2016.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2 . **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319–325, 1998.

ZULUAGA, S. *et al.* Structural band-gap tuning in g- C_3N_4 . **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 2, p. 957–962, 2015.

APÊNDICE**APÊNDICE A – Síntese do nitreto de carbono gráfico**

Tabela 9 – Rendimentos das sínteses

Lote	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento (%)
1	300	117,7	39,23
2	300	121,24	40,41
3	100	41,67	41,67
4	100	41,7	41,70
5	100	41,58	41,58
6	300	172,52	57,51
7	100	58,54	58,54
8	100	57,39	57,39
9	100	58,22	58,22
10	300	176,48	58,83
11	100	57,74	57,74
12	100	58,45	58,45
13	100	57,48	57,48
14	300	174,5	58,17
15	100	56,55	56,55
16	100	56,89	56,89
17	100	56,22	56,22

Fonte: Autora (2021)

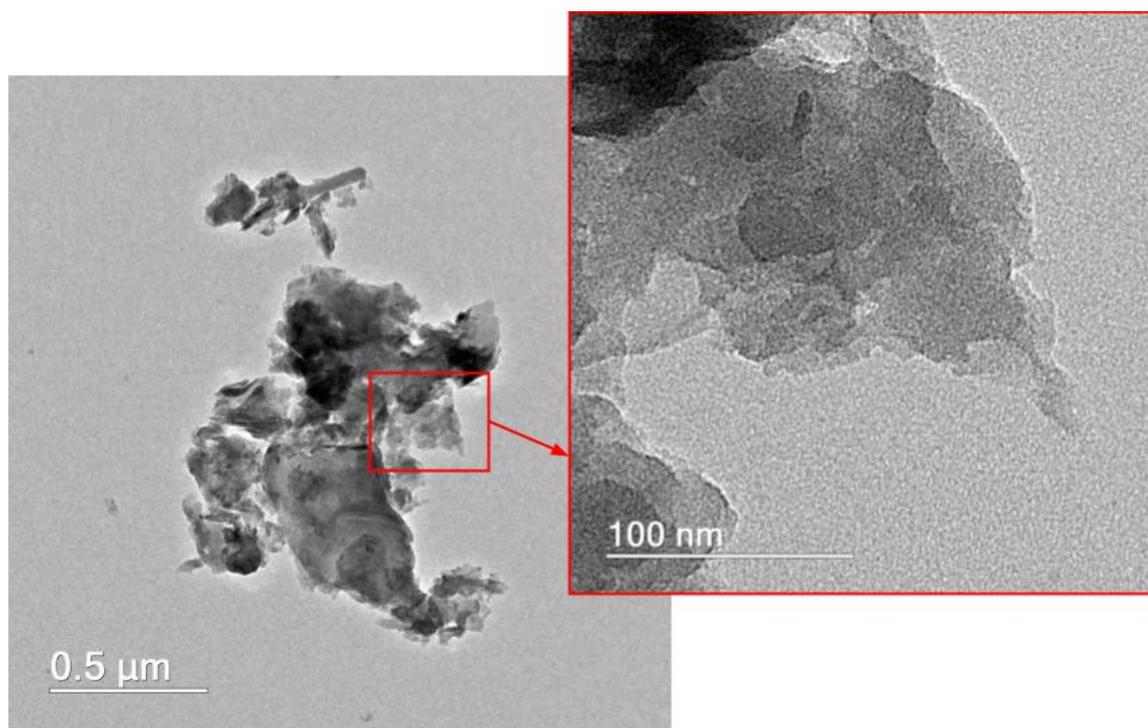
APÊNDICE B – Imagens de MET do g-C₃N₄

Figura 69 – MET do nano g-C₃N₄. Detalhe em 100nm
Fonte: Autora (2022)

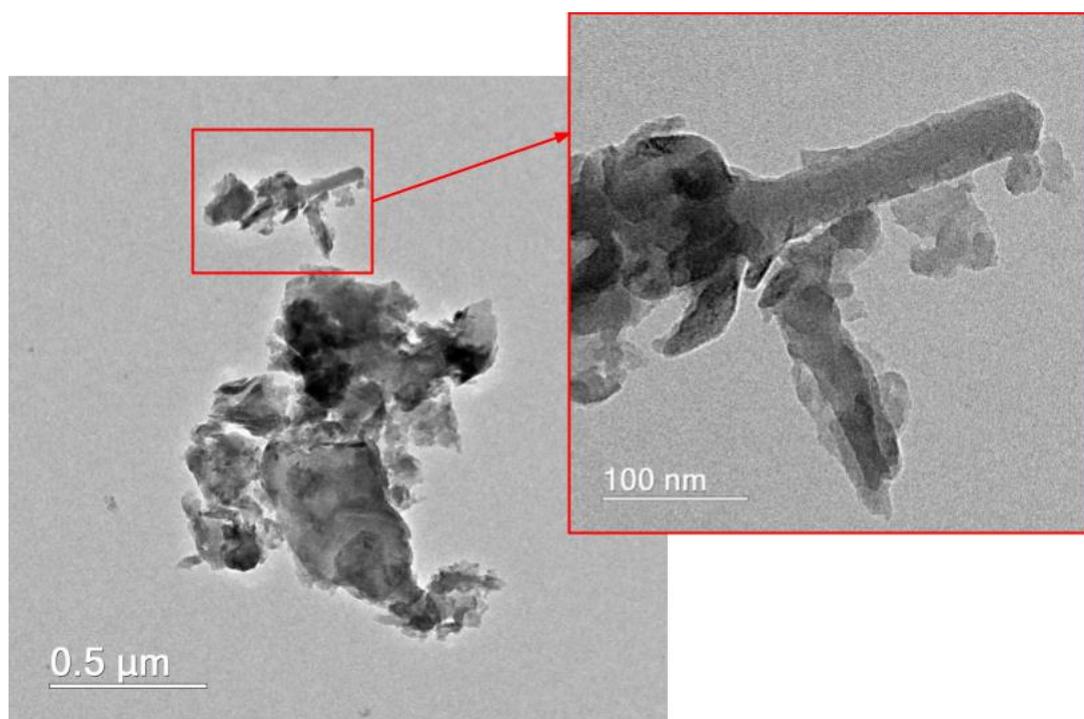


Figura 70 – MET do nano-C₃N₄. Destaque para partículas agregadas
Fonte: Autora (2022)

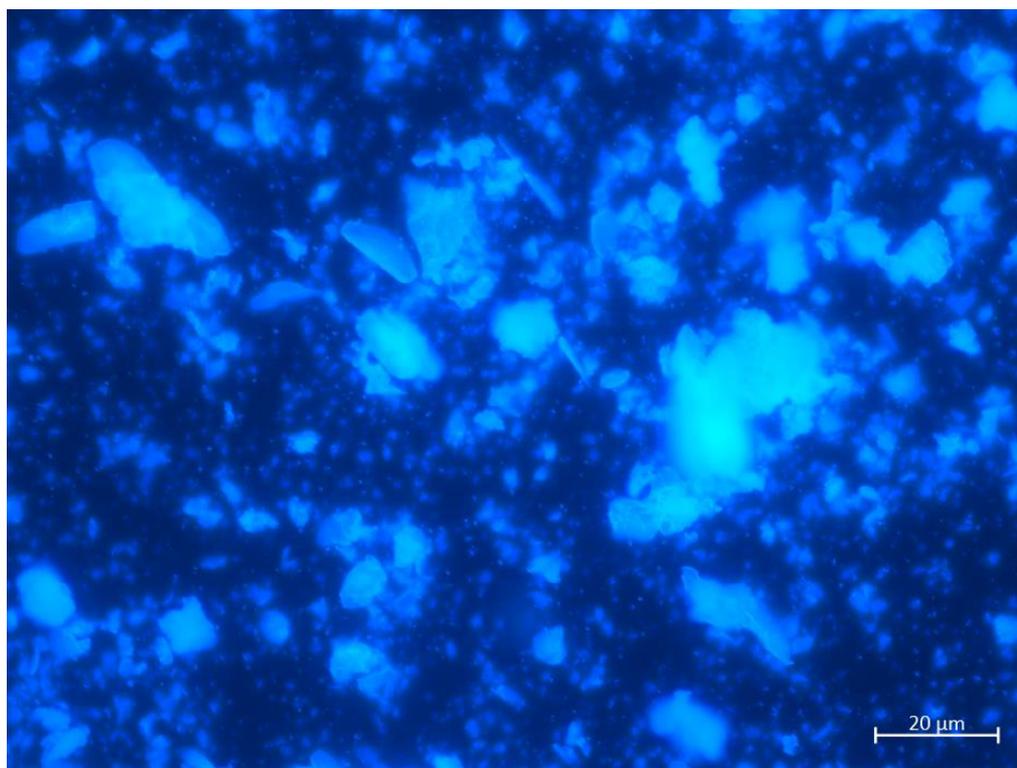
APÊNDICE C – Microscopia óptica fotoluminescente do g-C₃N₄

Figura 71 – Imagens de MO das amostras de g-C₃N₄ do lote L1, alíquota MIX
Fonte: Autora (2020)

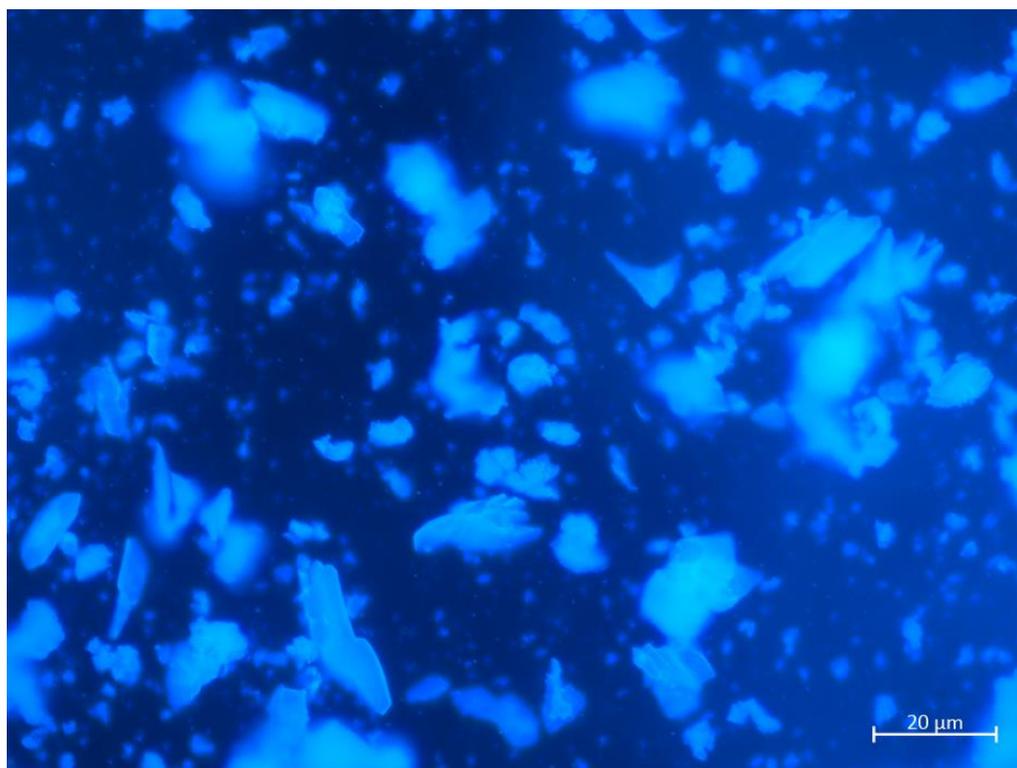


Figura 72 – Imagens de MO das amostras de g-C₃N₄ do lote L1, alíquota MIX
Fonte: Autora (2020)

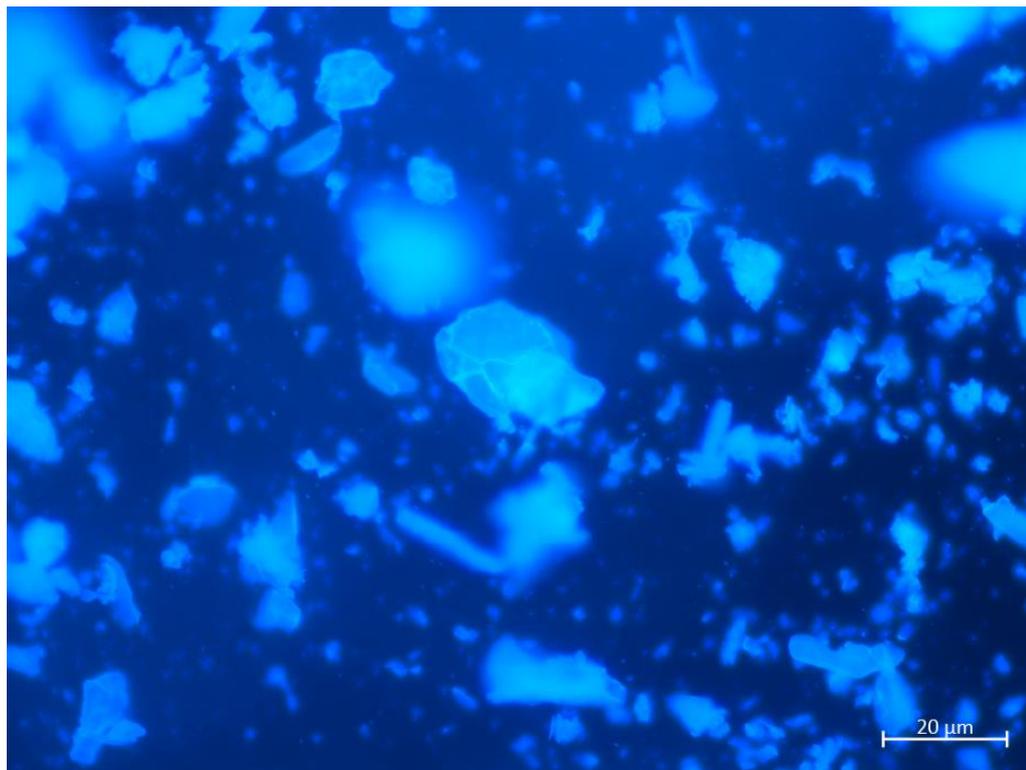


Figura 73 – Imagens de MO das amostras de g-C₃N₄ do lote L1, alíquota MIX
Fonte: Autora (2020)

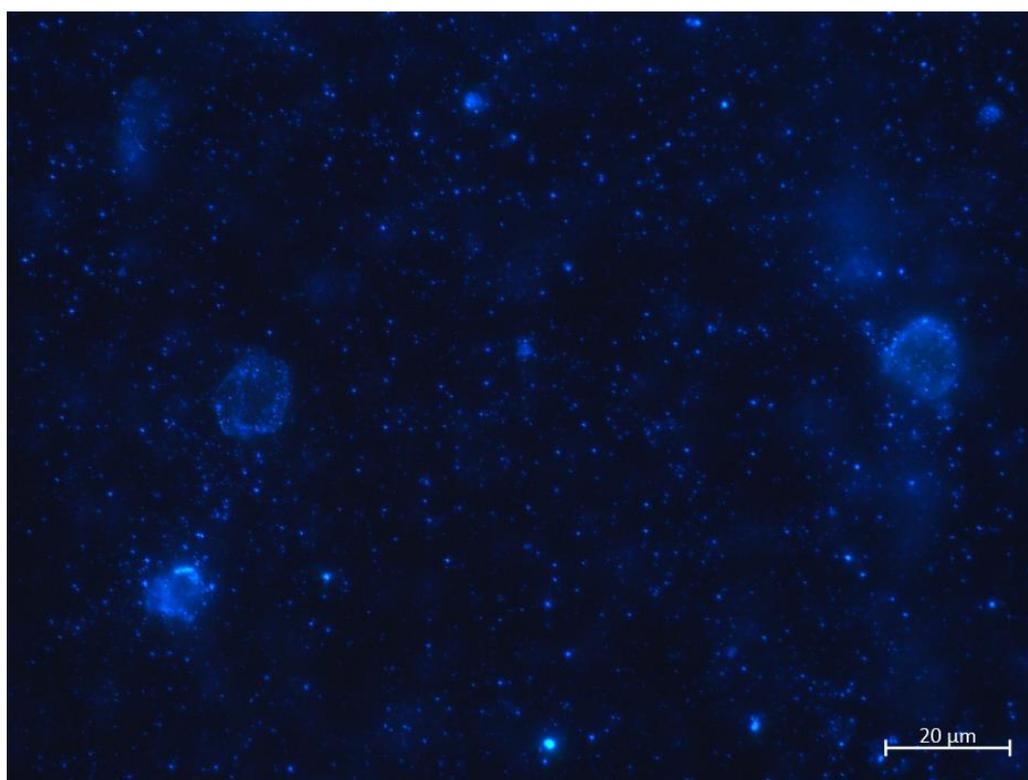


Figura 74 – Imagens de MO das amostras de g-C₃N₄ do lote L1, alíquota SBN
Fonte: Autora (2020)

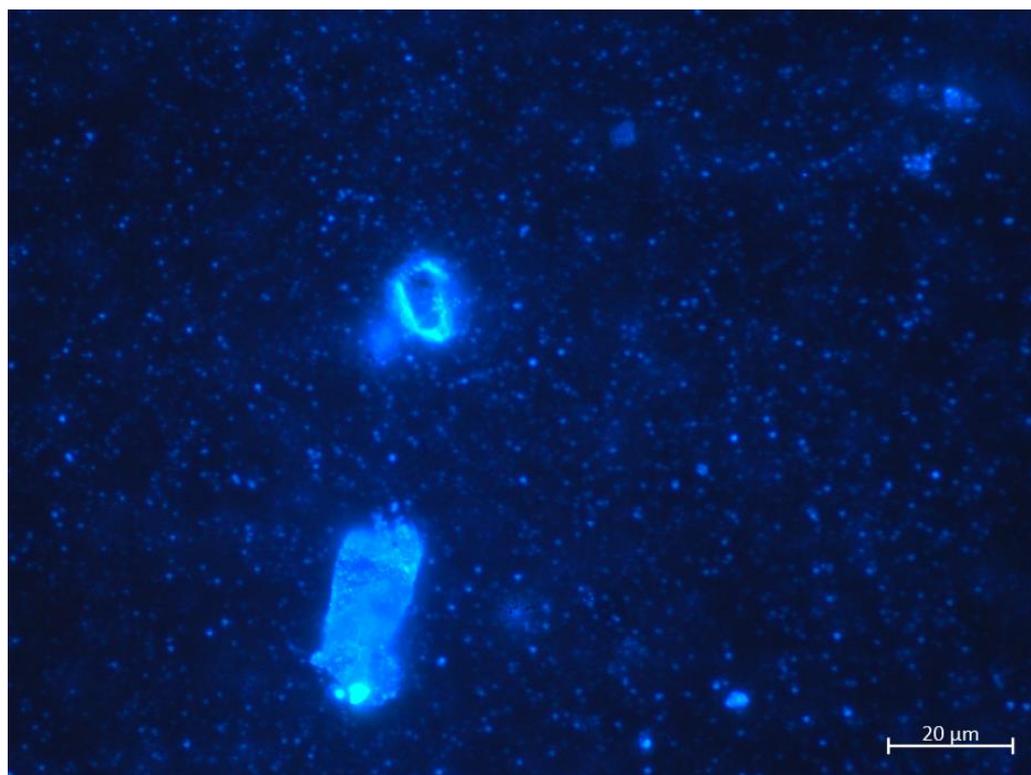


Figura 75 – Imagens de MO das amostras de g-C₃N₄ do lote L1, alíquota SBN
Fonte: Autora (2020)

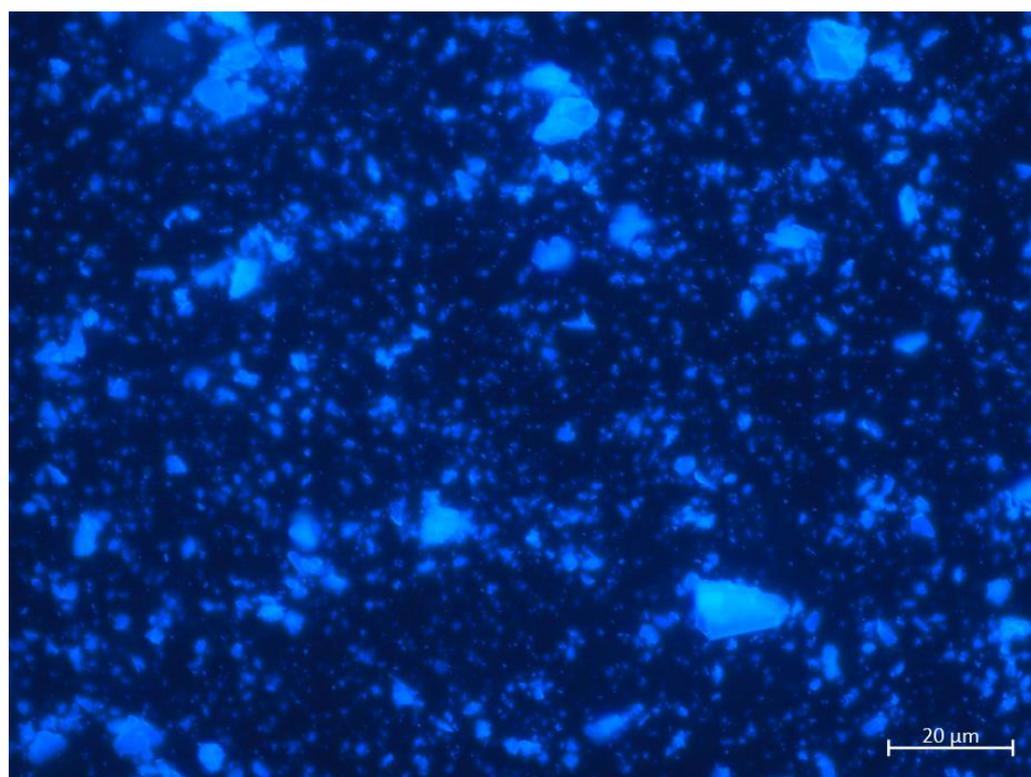


Figura 76 – Imagens de MO das amostras de g-C₃N₄ do lote L2, alíquota MIX
Fonte: Autora (2020)

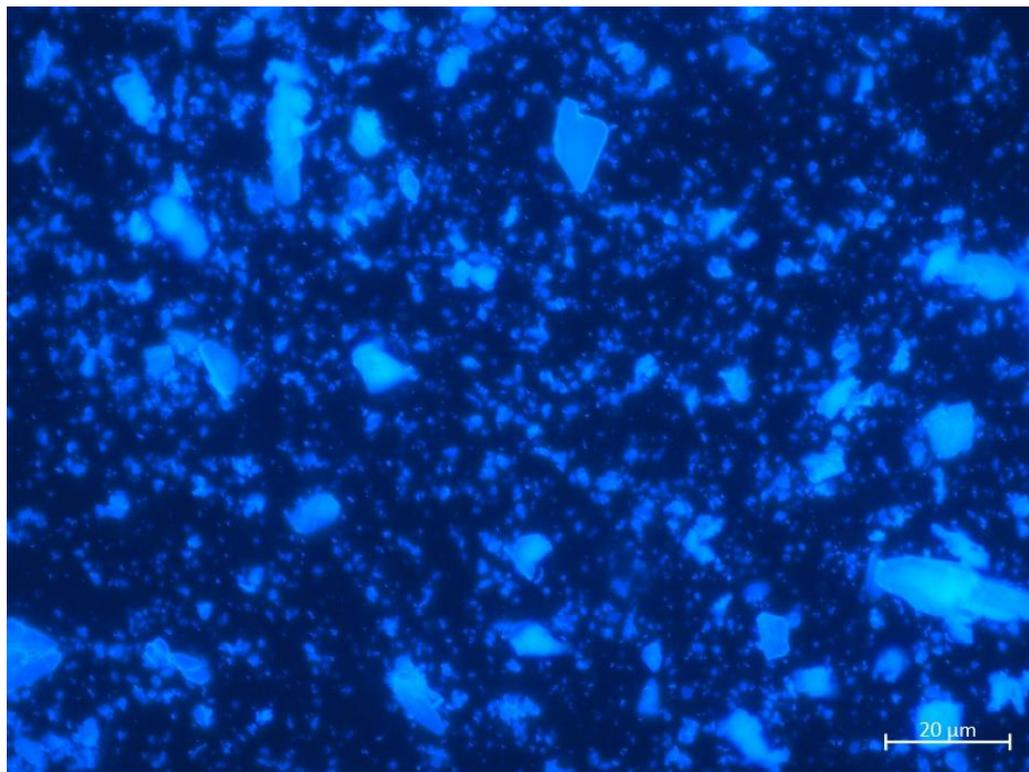


Figura 77 – Imagens de MO das amostras de g-C₃N₄ do lote L2, alíquota MIX
Fonte: Autora (2020)

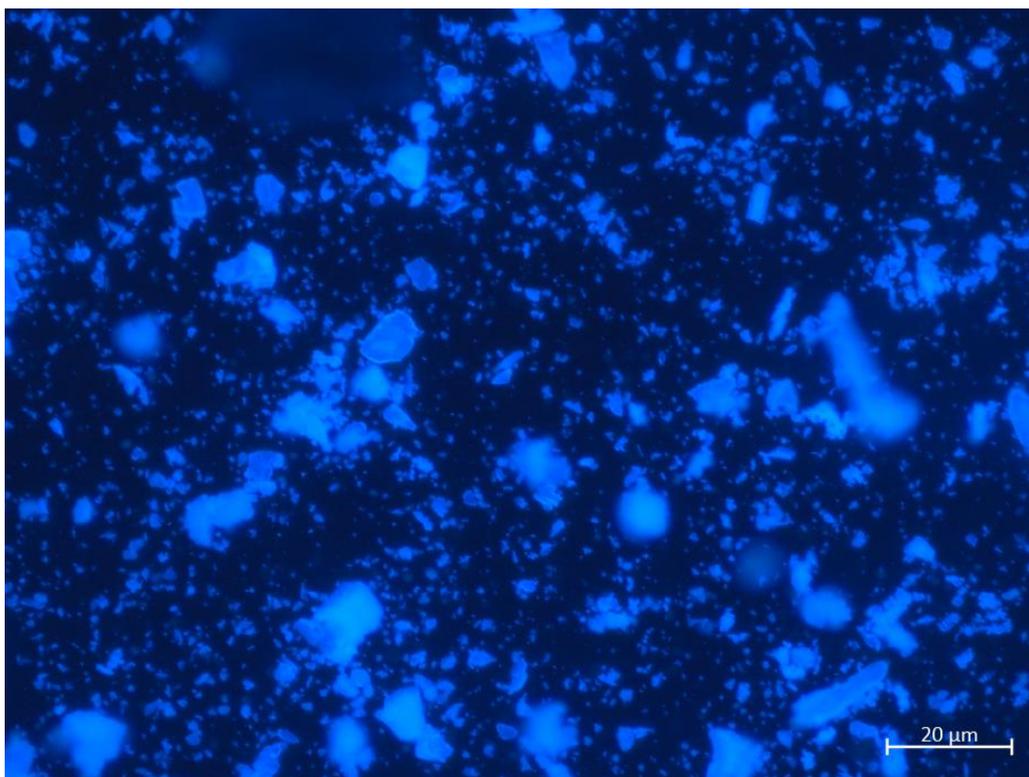


Figura 78 – Imagens de MO das amostras de g-C₃N₄ do lote L2, alíquota MIX
Fonte: Autora (2020)

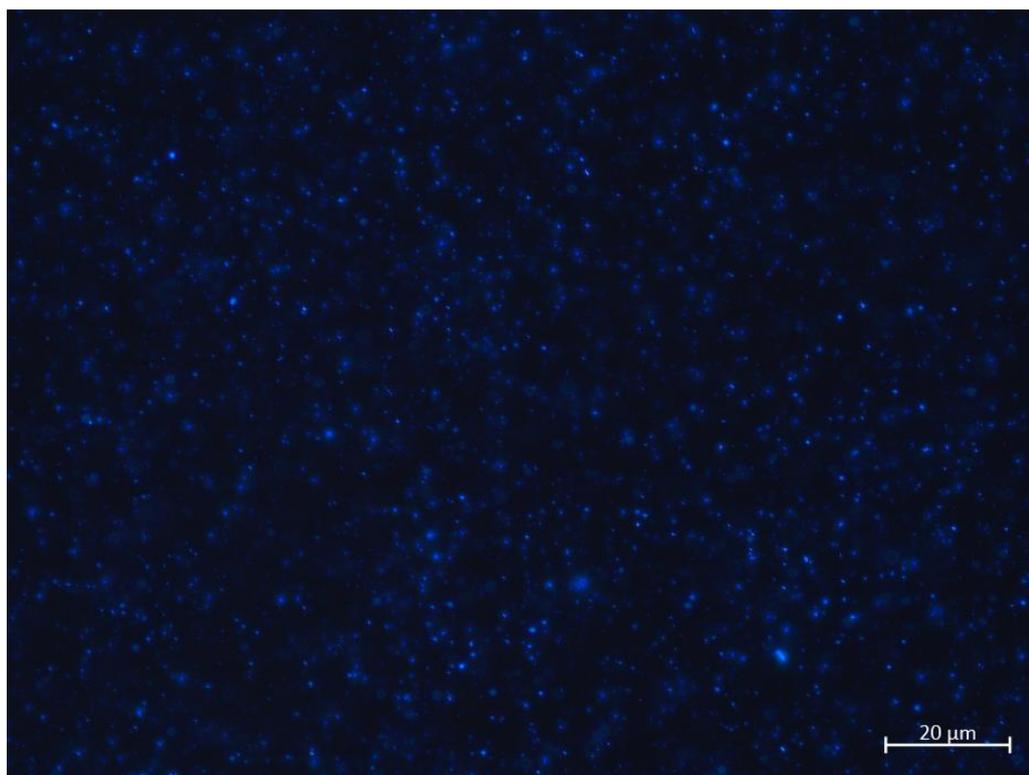


Figura 79 – Imagens de MO das amostras de g-C₃N₄ do lote L2, alíquota SBN
Fonte: Autora (2020)

APÊNDICE D – Microscopia eletrônica de transmissão do grafeno

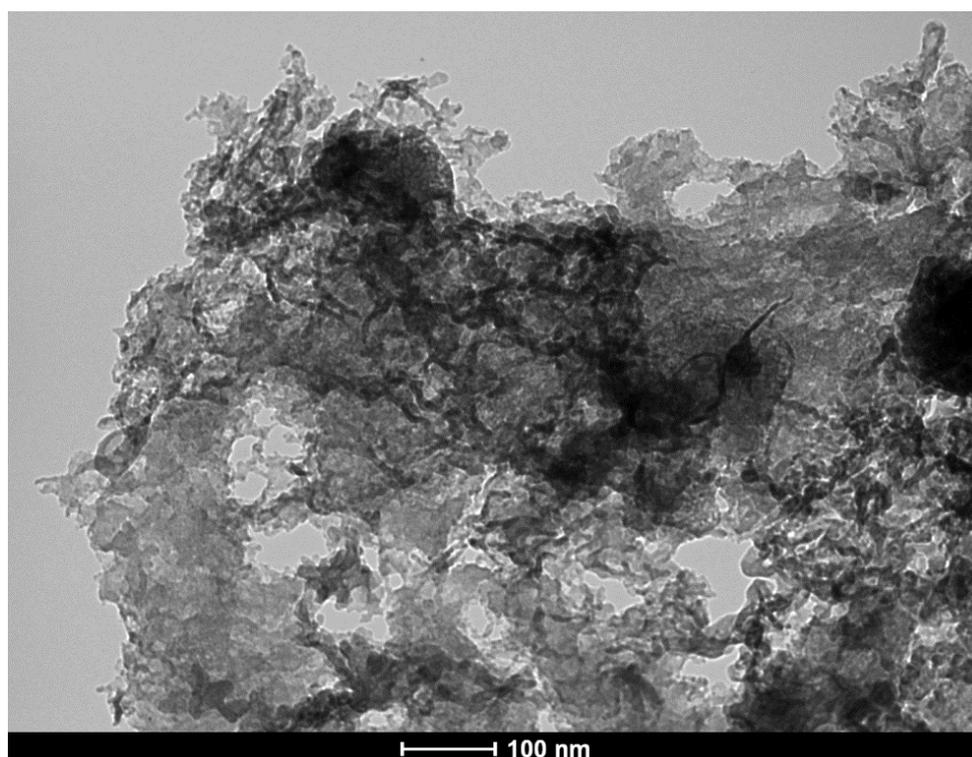


Figura 80 – Imagens de MET da microestrutura do grafeno produzido
Fonte: Autora (2020)

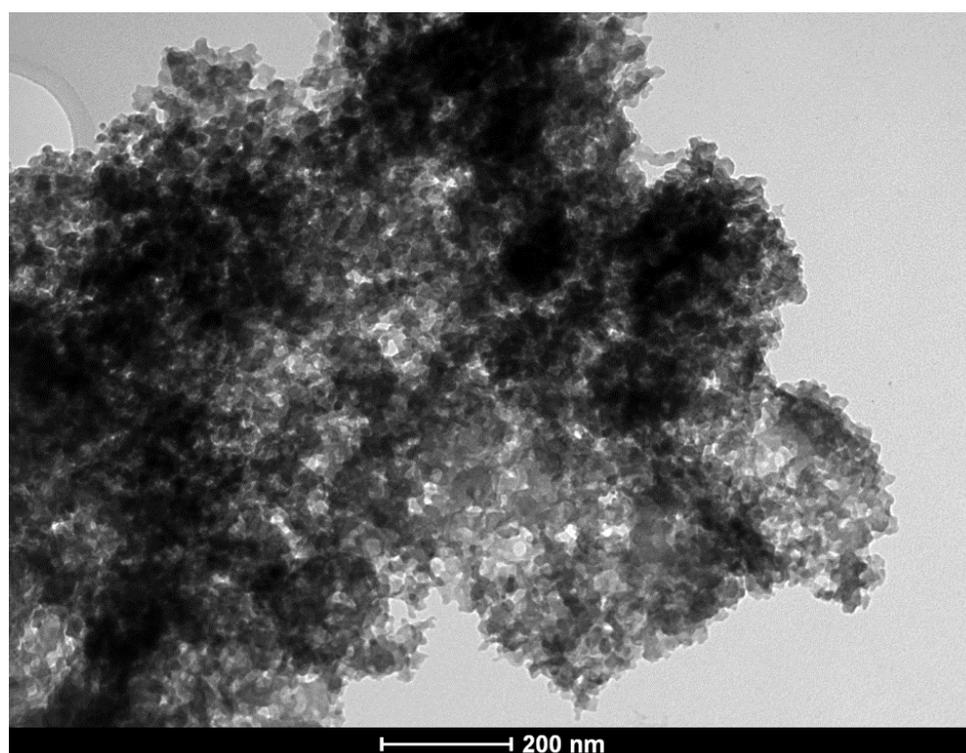


Figura 81 – Imagens de MET de nanofolhas de grafeno sobrepostas (região escura)
Fonte: Autora (2020)

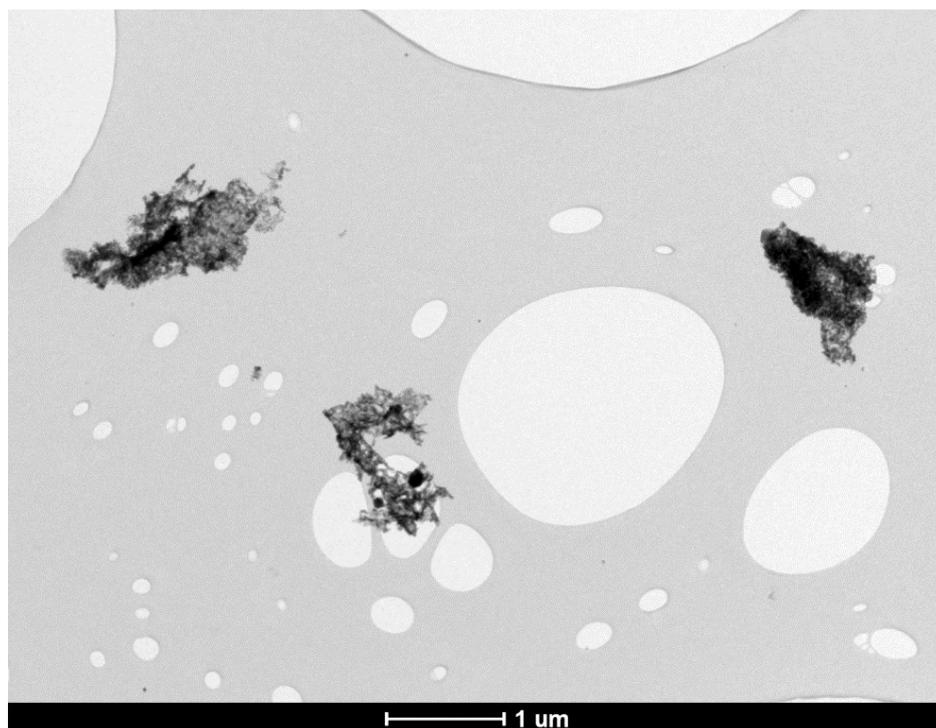


Figura 82 – Imagens de MET da microestrutura do grafeno produzido (1 μm)
Fonte: Autora (2020)

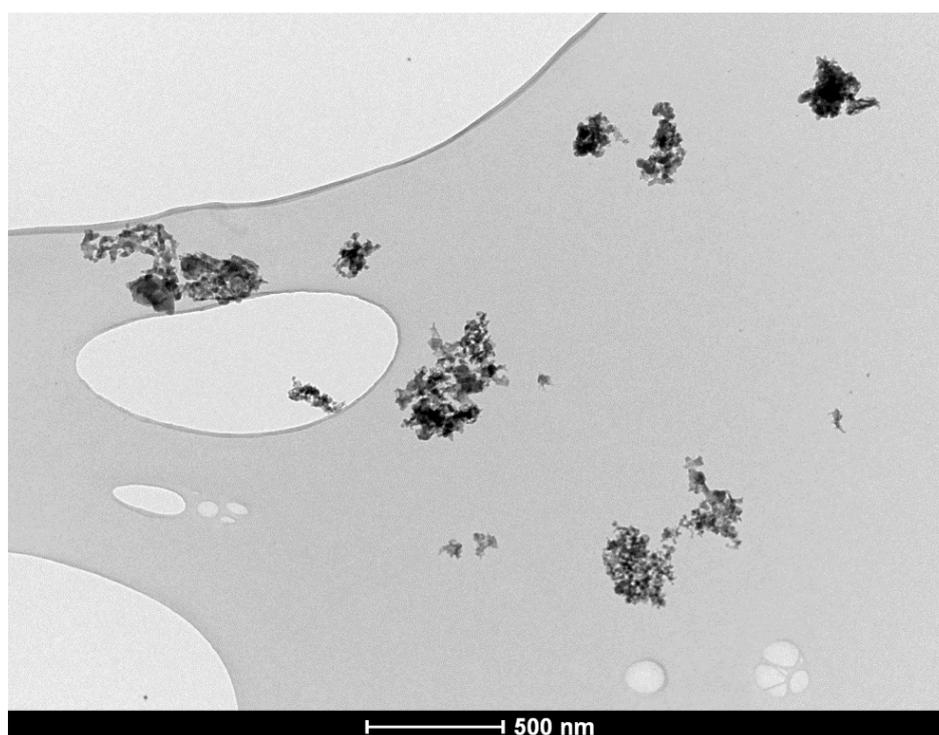


Figura 83 – Imagens de MET da microestrutura do grafeno produzido (500 nm)
Fonte: Autora (2020)

APÊNDICE E – Parâmetros reológicos e curvas de fluxo

Tabela 10 – Parâmetros reológicos das pastas

<i>Denominação</i>	<i>Limite de escoamento (Pa)</i>	<i>Viscosidade plástica (Pa.s)</i>	<i>Diâmetro de espalhamento (mm)</i>
REF	21,30 ± 0,57	1,19 ± 0,05	64,1 ± 2,3
CN-25	21,50 ± 3,11	0,91 ± 0,08	64,7 ± 3,7
CN-50	26,35 ± 1,48	0,94 ± 0,006	63,8 ± 2,7
CN-100	28,97 ± 1,91	0,98 ± 0,05	61,1 ± 2,6
G	17,43 ± 2,31	1,26 ± 0,03	66,7 ± 2,4
GCN-25	14,95 ± 0,35	0,89 ± 0,03	67,8 ± 5,2
GCN-50	15,25 ± 1,48	0,97 ± 0,08	67,8 ± 2,3
GCN-100	32,55 ± 1,48	0,95 ± 0,04	55,5 ± 2,5

Fonte: Autora (2021)

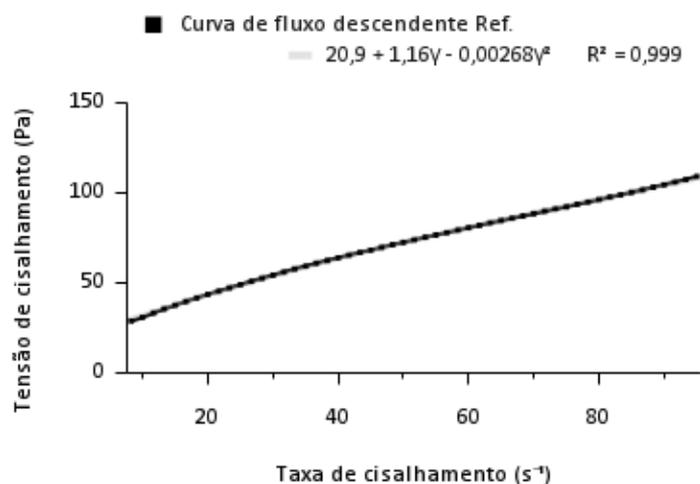


Figura 84 – Curva de fluxo descendente (REF)

Fonte: Autora (2021)

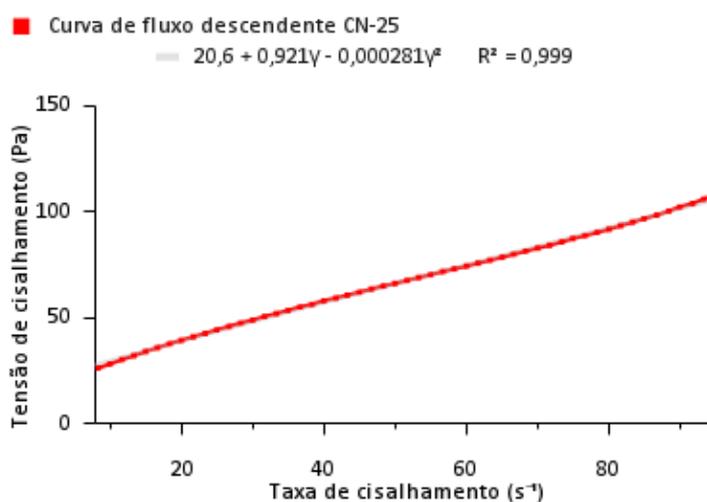


Figura 85 – Curva de fluxo descendente (CN-25)

Fonte: Autora (2021)

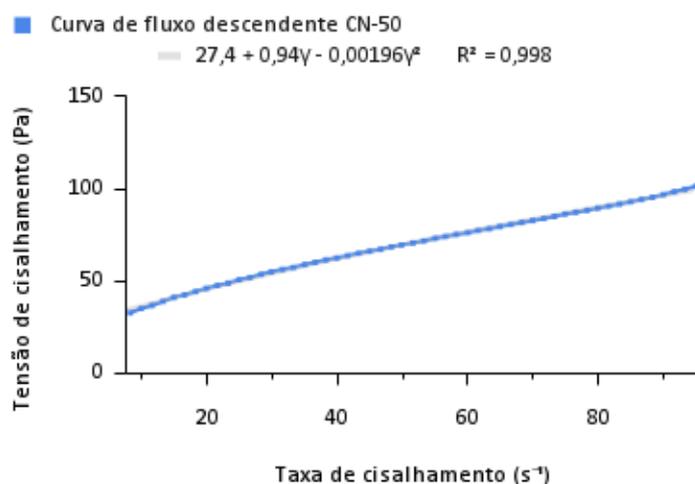


Figura 86 – Curva de fluxo descendente (CN-50)
 Fonte: Autora (2021)

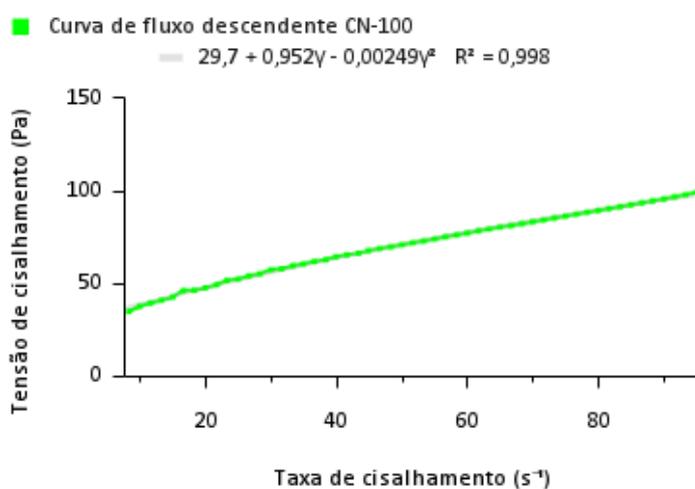


Figura 87 – Curva de fluxo descendente (CN-100)
 Fonte: Autora (2021)

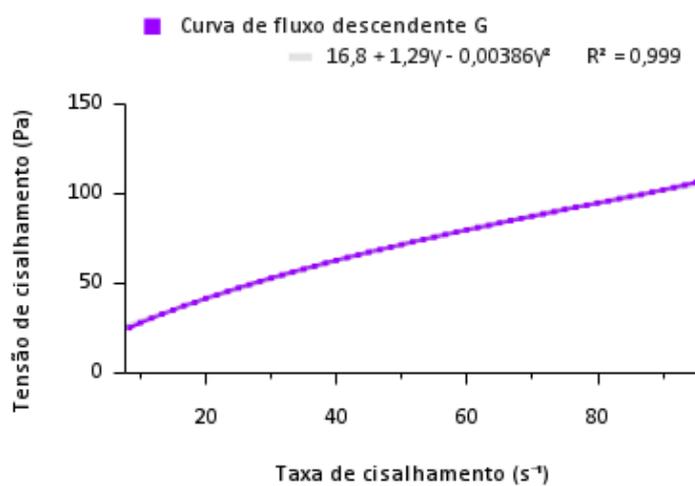


Figura 88 – Curva de fluxo descendente (G)
 Fonte: Autora (2021)

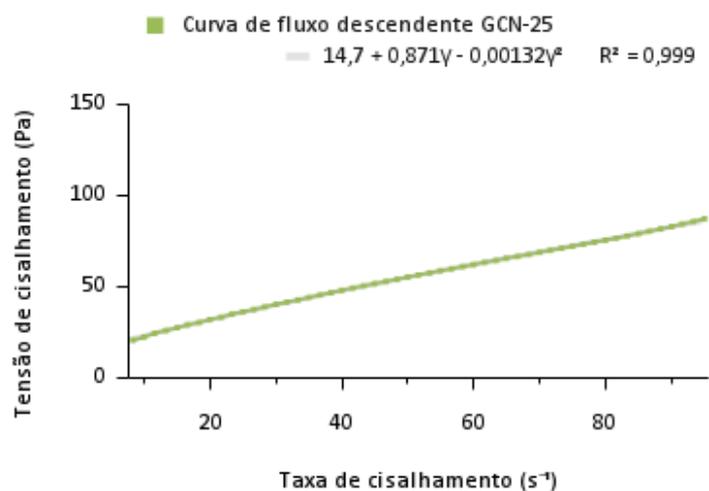


Figura 89 – Curva de fluxo descendente (GCN-25)
 Fonte: Autora (2021)

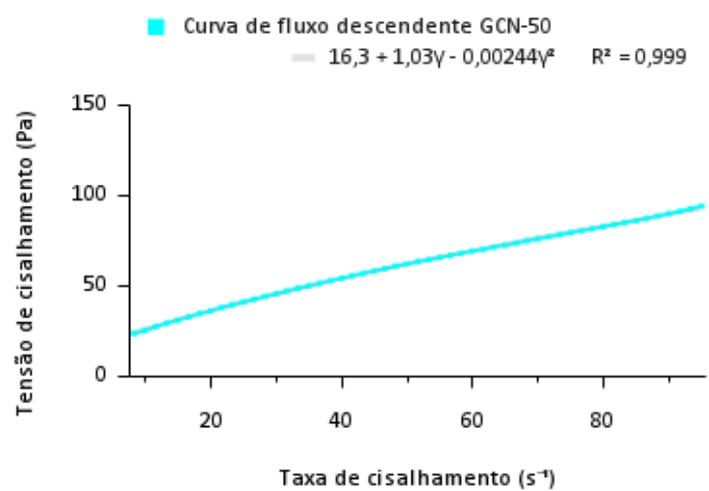


Figura 90 – Curva de fluxo descendente (GCN-50)
 Fonte: Autora (2021)

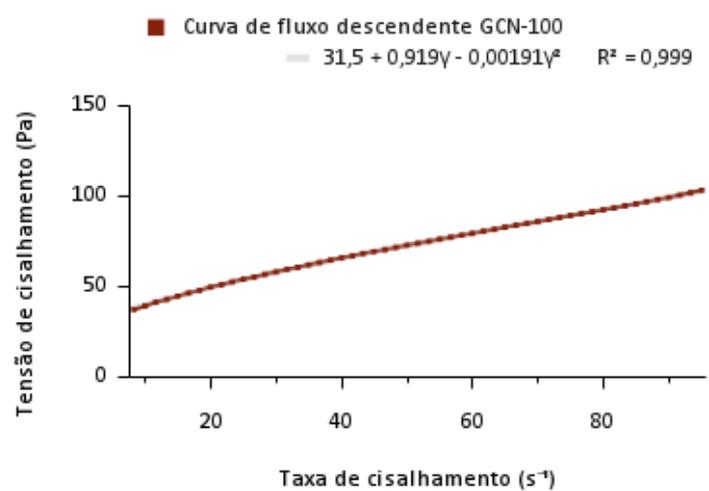


Figura 91 – Curva de fluxo descendente (GCN-100)
 Fonte: Autora (2021)

APÊNDICE F – Parâmetros de resistência mecânica

Tabela 11 – Valores de resistência mecânica

<i>Denominação</i>	<i>Resistência à compressão (MPa)</i>	<i>Resistência à tração na flexão (MPa)</i>
REF	36,32 ± 3,54	2,16 ± 0,030
CN-25	39,20 ± 1,87	2,29 ± 0,030
CN-50	39,24 ± 3,00	2,16 ± 0,020
CN-100	31,42 ± 4,00	2,14 ± 0,040
G	40,06 ± 3,00	2,37 ± 0,030
GCN-25	42,29 ± 3,60	2,44 ± 0,050
GCN-50	42,76 ± 2,67	2,23 ± 0,025
GCN-100	33,43 ± 1,85	2,22 ± 0,011

Fonte: Autora (2022)