

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE $g\text{-C}_3\text{N}_4$ NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE
DURABILIDADE DE ARGAMASSAS ESTRUTURAIS**

Autora: Izabella K. Maciel Fernandes
Orientador: Prof. Dr. Manuel Houmard
Coorientador: Dr. Tarcizo da Cruz Costa de Souza

Fevereiro/2023

Izabella K. Maciel Fernandes

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE g-C₃N₄ NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE
DURABILIDADE DE ARGAMASSAS ESTRUTURAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Houmard

Coorientador: Dr. Tarcizo da Cruz Costa de Souza

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2023

F363i Fernandes, Izabella Kátia Maciel.
Influência da adição de g-C₃N₄ nas propriedades mecânicas e de durabilidade de argamassas estruturais [recurso eletrônico] / Izabella Kátia Maciel Fernandes. - 2023.
1 recurso online (101 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Manuel Houmard.
Coorientador: Tarcizo da Cruz Costa de Souza.

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

Anexos: f. 98-101.

Bibliografia: f. 88-97.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Durabilidade (Engenharia)- Teses. 4. Nanomateriais - Teses. I. Houmard.,Manuel. II. Souza, Tarcizo da Cruz Costa de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 620(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



A dissertação intitulada "**Influência da Adição de g-C₃N₄ nas Propriedades Mecânicas e de Durabilidade de Argamassas Estruturais**", área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais, apresentada pela candidata **Izabella Kátia Maciel Fernandes**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Dr. Manuel Houmard
Orientador (UFMG)

Dr. Tarcizo da Cruz Costa de Souza
(Gerdau-Graphene)

Dr. José Márcio Fonseca Calixto
(UFMG)

Dr. João Batista Santos de Assis
(PUC Minas)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 17 de fevereiro de 2023

*Á memória do meu avô, José dos Santos Reis.
Poderia estudar o universo inteiro e ainda teria muito a aprender com você.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular:

Ao CTNano e à UFMG, que garantiram todo o suporte necessário e fizeram a experiência do mestrado ser extremamente proveitosa.

Aos meus orientadores, Manuel Houmard e Tarcizo Cruz, a orientação sempre foi um dos meus maiores medos e vocês conduziram todo o processo até aqui com muita paciência, apoio e companheirismo, meu muito obrigada.

Aos meus estimados colegas que me auxiliaram demasiadamente na elaboração deste trabalho, Leonardo Costa, Raquel, Bianca, Luiza e Leonardo Mayer, muito obrigada!

Aos professores que marcaram minha história e meu trajeto: prof. João Batista de Assis e prof.^a. Ana Lúcia de Campos Cordeiro Penna, para além do dom da docência, vocês são pessoas de índole inabalável em que me espelho diariamente para enfrentar as injustiças desse mundo. Obrigada especificamente ao João por ter me incentivado a adentrar a área acadêmica e buscar fazer a diferença.

À família Concreto UAI, os grandes responsáveis pela minha aprovação no processo seletivo do mestrado. Obrigada pelo estímulo e confiança em especial ao prof. Ayrton Hugo e aos meus amigos Izabela, Ítalo e Michel.

À minha mãe, que sempre apostou nos meus estudos e de quem herdei a vontade de ensinar.

À minha avó e minha família no geral, que nunca mediram esforços para me auxiliar durante toda minha caminhada até aqui.

Ao meu namorado, Rafael, sempre disponível para me ouvir falar de assuntos que tenho certeza que ele não tem o menor interesse, mas que me ajudou a verbalizar dúvidas e solucionar muitas questões do presente trabalho.

Por fim, agradeço aos meus verdadeiros amigos, Luigi, Matheus A., Victor, Mateus S., João Vitor, Ademir, Higor e Maria Luiza, com quem compartilho quase 10 anos de amizade. Além das minhas primas e amigas vitalícias Sarah e Letícia. Dedicar algumas linhas a todos vocês

não é suficiente para demonstrar a importância que tiveram na minha vida, então, fico devendo uma pizza.

RESUMO

Indiretamente, a indústria de construção civil contribui em larga escala para a poluição atmosférica por meio do alto consumo de cimento, uma vez que a produção de clínquer, principal matéria prima do cimento, gera expressivas emissões de gases estufa. Ainda que o cimento Portland seja largamente utilizado em compósitos e tenha alta resistência à compressão, os valores de resistência à tração e à flexão são baixos, o que o torna frágil e com durabilidade reduzida, contribuindo para a formação de fissuras nas estruturas e, conseqüentemente, permitindo deformações, que podem evoluir para a penetração de agentes deletérios. Nesse contexto, uma das soluções que vêm ganhando evidência na engenharia civil é o desenvolvimento de materiais inovadores, sustentáveis e inteligentes, por meio da adição de nanomateriais na composição de argamassas, visando a melhoria de propriedades microestruturais. Dentre os nanomateriais com indícios de contribuição estrutural, o nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) vem se mostrando como uma alternativa interessante, por possuir estrutura semelhante ao grafeno, além de exibir elevada estabilidade química e propriedades eletrônicas e ópticas especiais. O presente estudo verificou a influência do $g-C_3N_4$, com 0,25%, 0,50% e 1,0% em relação à massa de cimento, nas propriedades físicas e químicas de argamassas estruturais. É comum que nanoestruturas apresentem problemas de nucleação, baixa dispersão e homogeneização, que podem ser minorados pela inserção de grupos funcionais. Para isso, realizou-se a hidroxilação da superfície desse nanomaterial, utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e tratamento ultrassônico. O produto da funcionalização, foi incorporado na argamassa com o teor de 1,0% em relação à massa de cimento. As análises das resistências mecânicas aos 28 dias revelam um aumento de 16,0% na resistência à compressão axial e de 18,3% na tração na flexão entre a amostra referência e a amostra com 1,0% de $g-C_3N_4$ esfoliado, enquanto para o produto funcionalizado esse aumento foi sutil na compressão (5,6%) e de 25,6% na tração na flexão. No geral, ambos materiais foram capazes de melhorar o desempenho mecânico da argamassa de formas distintas, e funcionar como reforço mecânico para o desenvolvimento estruturas mais resistentes e menos robustas.

Palavras-chave: Nanomateriais. Matriz cimentícia. $g-C_3N_4$. Resistência mecânica. Durabilidade.

ABSTRACT

Indirectly, the construction industry contributes on a large scale to atmospheric pollution through the high consumption of cement, since the production of clinker, the main raw material for cement, generates significant emissions of greenhouse gases. Although Portland cement is widely used in composites and has high compressive strength, its tensile and flexural strength values are low, which makes it fragile and with reduced durability, contributing to the formation of cracks in structures and, consequently, allowing deformations that can lead to the penetration of deleterious agents. In this context, one of the solutions that have been highlighted in civil engineering is the development of innovative, sustainable and intelligent materials, through the addition of nanomaterials in the composition of mortars, aiming to improve microstructural properties. Among the nanomaterials with evidence of structural contribution, graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) has been proven to be an interesting alternative, as it has a graphene-like carbon-based structure, in addition to exhibiting high chemical stability and excellent electronic and optical properties. The present study verified the influence of g-C₃N₄, with 0.25%, 0.50% and 1.0% by the content of cement, on the physical and chemical properties of structural mortars. However, it is common for nanostructures to present nucleation effects, low dispersion and homogenization, which can be reduced by the insertion of functional groups. For this, the hydroxylation of the surface of this nanomaterial was performed, using hydrogen peroxide (H₂O₂) and ultrasonic treatment. The functionalization product was incorporated into the mortar with a content of 1.0% by the content of cement. The analyzes of the mechanical strengths at 28 days reveal an increase of 16.0% in axial compression and 18.3% in flexural tensile strength between the reference sample and the sample with 1.0% exfoliated g-C₃N₄, while for the functionalized product this increase was subtle in compression (5.6%) and by 25.6% in flexural tensile strength. In general, both materials were able to improve the mechanical performance of the mortar in different ways, and function as mechanical reinforcement for the development of more resistant and less robust structures.

Keywords: Nanomaterials. Cementitious matrix. Graphene oxide. g-C₃N₄. Mechanical resistance. Durability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – A participação da construção civil no consumo de energia final global e nas emissões de CO ₂ relacionadas à energia em 2020.....	23
Figura 3.2 – Representação do avanço da frente de carbonatação e alteração do pH do concreto no tempo	28
Figura 3.3 – Dimensões e morfologias de nanoestruturas alótropas do carbono.	30
Figura 3.4 – Formas naturais de carbono derivadas da grafite.....	32
Figura 3.5 – Exemplo de representação do óxido de grafeno com possíveis grupos funcionais	33
Figura 3.6 – Estrutura química do “melon”.....	35
Figura 3.7 – Reações que descrevem a síntese de C ₃ N ₄	36
Figura 3.8 – Estrutura da folha de nitreto de carbono e o bloco construtor com subunidades (a) triazínicas e (b) heptazínicas.	37
Figura 3.9 – Exemplos de modulações morfológicas do g-C ₃ N ₄	39
Figura 3.10 – Esquema ilustrando o carregamento da superfície e esfoliação de PTL... ..	42
Figura 3.11 – Exemplo esquemático da modificação da superfície por grupos OHs.....	42
Figura 4.1 – Ultrassom de amostras de g-C ₃ N ₄ com e sem H ₂ O ₂ durante 10 minutos... ..	50
Figura 4.2 – Mufla utilizada para secagem das amostras.	50
Figura 4.3 – Comparação da tonalidade entre as amostras A e D após secagem.	51
Figura 4.4 – Preparo do grupo de amostras de referência.	54
Figura 4.5 – Corpos de prova levados à câmara úmida por 24h.	55
Figura 4.6 – Identificação das lâminas.	58
Figura 4.7 – Ensaio de abatimento.	60

Figura 4.8 – Determinação do diâmetro médio de espalhamento da argamassa pela média de três medidas.	61
Figura 4.9 – Entalhe para direcionamento da carga.	63
Figura 4.10 – Ensaio de Flexão por três pontos.	64
Figura 4.11 – Exemplo de corpos de prova rompidos à compressão.	64
Figura 5.1 – Comparativo da análise por MO, sendo (A) L2-MIX (Lote 2 após mistura), (B) L2-SBN (Lote 2 sobrenadante), (C) L1-MIX (Lote 1 após mistura) e (D) L1-SBN (Lote 1 sobrenadante).	67
Figura 5.2 – Imagens de MO das amostras de g-C ₃ N ₄ do lote L2, sendo (A) MIX e (B) SBN.	68
Figura 5.3 – Imagens de MO das amostras de g-C ₃ N ₄ do lote L1, sendo (A) MIX e (B) SBN.	69
Figura 5.4 – FTIR do g-C ₃ N ₄ esfoliado.	70
Figura 5.5 – FTIR do g-C ₃ N ₄ primário e de amostras funcionalizadas com 10, 40 e 80% de H ₂ O ₂	71
Figura 5.6 – TG das amostras de g-C ₃ N ₄ esfoliado (g-C ₃ N ₄) e de g-C ₃ N ₄ com 10, 40 e 80% de H ₂ O ₂ (OH-g ₁₀ , OH-g ₄₀ , OH-g ₈₀ , respectivamente).	72
Figura 5.7 – DTG das amostras de g-C ₃ N ₄ esfoliado (g-C ₃ N ₄) e de g-C ₃ N ₄ com 10, 40 e 80% de H ₂ O ₂ (OH-g ₁₀ , OH-g ₄₀ , OH-g ₈₀ , respectivamente).	73
Figura 5.8 – Análise termogravimétrica de g-C ₃ N ₄ puro (g-C ₃ N ₄), esfoliado (ex-g-C ₃ N ₄), funcionalizado com óxido de níquel (ex-g-C ₃ N ₄ -Ni _x O _y) e nanotubos de carbono dopados com nitrogênio (CNT_N) e (b) curvas derivadas.	74
Figura 5.9 – Diâmetro médio para cada grupo de argamassas.	75
Figura 5.10 – Porosidade total e aberta.	76
Figura 5.11 – Densidade volumétrica das amostras.	78

Figura 5.12 – Resistência à tração na flexão.	79
Figura 5.13 – Resistência à compressão.	80
Figura 5.14 – CPs submetidos à carbonatação por 29 dias, sendo (A) relativo a amostra referência, (B) a amostra CN025, (C) a amostra CN050 e (D) a CN100.	82
Figura 5.15 – CPs de referência rompidos à compressão diametral com 59 dias de carbonatação e aspergidos com fenolftaleína.	82
Figura 5.16 – Amostras rompidas aos 89 dias de carbonatação.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Índices de perdas totais em diferentes obras (%).....	20
Tabela 4.1 – Amostras e respectivas dosagens estudadas neste trabalho.....	52
Tabela 4.2 – Traços e denominação das pastas.	53
Tabela 4.3 – Identificação das amostras.....	51
Tabela 4.4 – Identificação dos lotes.	58
Tabela 5.1 – Resistência à tração na flexão.....	78
Tabela 5.2 – Resistência à compressão.	80

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 – Características básicas do nitreto de carbono grafítico.	38
Quadro 3.2 – Síntese de outras rotas covalentes possíveis para a funcionalização do g-C ₃ N ₄	44
Quadro 4.1 – Materiais utilizados.	47
Quadro 4.2 – Informações do produto comercial de referência.	48
Quadro 4.3 – Relação de quantidade de CPs por grupo e ensaios mecânicos.....	55
Quadro 4.4 – Relação quantidade de CPs carbonatados por grupo e ensaios mecânicos.	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
NBR	Norma Brasileira
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CP	Cimento Portland
CTNano	Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno
ELU	Estado limite último
ELS	Estado limite de serviço
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
LE	Limite de escoamento
LP	Limite de plasticidade
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia óptica
NS	Nanosílica
NTC	Nanotubos de carbono
OG	Óxido de grafeno
PTI	Organização das Nações Unidas
ONU	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
PIMC	Politriazina imida
TFD	Teoria do Funcional da Densidade
TG	Ensaio Termogravimétrico
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag	Prata
Cl	Cloro
C	Carbono
CaO	Óxido de cálcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CS ₂	Dissulfeto de carbono
C ₃ N ₄	Nitreto de carbono
CO ₂	Gás carbônico
DMAc	Dimetilacetamida
g-C ₃ N ₄	Nitreto de carbono grafítico
H ₂	Molécula de hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
KMnO ₄	Permanganato de potássio
MPa	Megapascal
NaNp	Naftalida de sódio
nm	Nanômetro
NTCs	Nanotubos de carbono
O ₂	Molécula de oxigênio
TiO ₂	Dióxido de titânio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	22
2.1	OBJETIVO GERAL	22
2.1.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3	REFERENCIAL TEÓRICO	23
3.1	IMPACTO AMBIENTAL	23
3.2	DURABILIDADE	26
3.2.1	MANIFESTAÇÕES PATOLÓGICAS	26
3.2.2	CARBONATAÇÃO	27
3.3	NANOMATERIAIS	29
3.3.1	DEFINIÇÃO	29
3.3.2	NANOMATERIAIS EM MATRIZES CIMENTÍCIAS	30
3.3.3	GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO	31
3.3.3.1	Estrutura	31
3.3.3.2	Inserção em compostos cimentícios	33
3.3.4	NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-C ₃ N ₄)	34
3.3.4.1	Estrutura	36
3.3.4.2	Inserção em compostos cimentícios	39
3.4	FUNCIONALIZAÇÃO DO g-C ₃ N ₄	40
3.4.1	MÉTODO COVALENTE	41
3.4.1.1	Redução	41
3.4.1.2	Oxidação/Hidroxilação	42
3.4.1.3	Outros exemplos	44
3.4.2	MÉTODO NÃO-COVALENTE	44
3.4.2.1	Definição	44
3.4.2.2	Exemplos	45

4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1	MATERIAIS.....	47
4.1.1	SÍNTESE DO NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO ($\text{g-C}_3\text{N}_4$).....	47
4.1.2	ARGAMASSA	48
4.1.3	ÁGUA.....	49
4.1.4	PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H_2O_2)	49
4.2	MOLDAGEM E TRAÇOS.....	52
4.3	FUNCIONALIZAÇÃO DO $\text{g-C}_3\text{N}_4$	49
4.4	CARACTERIZAÇÃO	56
4.4.1	MATERIAIS INICIAIS	57
4.4.1.1	Microscopia Óptica	57
4.4.1.2	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	58
4.4.1.3	Análise termogravimétrica (TG)	59
4.4.1.4	Ensaio de adsorção gasosa de nitrogênio (BET).....	59
4.4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS	59
4.4.2.1	Determinação do índice de consistência	59
4.4.2.2	Medidas de porosidade e densidade	61
4.4.2.3	Ensaio de Tração na Flexão	61
4.4.2.4	Compressão Axial	64
4.4.2.5	Carbonatação acelerada.....	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
5.1	MICROESTRUTURA DOS NANOMATERIAIS	66
5.1.1	MICROSCOPIA ÓPTICA	66
5.1.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	70
5.1.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)	71
5.2	ANÁLISE DAS ARGAMASSAS	74
5.2.1	ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA	74

5.2.2	POROSIDADE E DENSIDADE	76
5.2.3	RESISTÊNCIA MECÂNICA	78
5.2.4	PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO	81
6	CONCLUSÃO	84
	REFERÊNCIAS	86
	APÊNDICE	95
	APÊNDICE A – Parâmetros do ensaio de consistência	95
	APÊNDICE B – Parâmetros do ensaio de porosidade e densidade	96
	APÊNDICE C – Parâmetros de adsorção de N₂	97
	APÊNDICE D – Banco de imagens dos CPs carbonatados	98

1 INTRODUÇÃO

A primeira evidência de uso do cimento como um material de construção é datada há cerca de 4.500 anos pelos egípcios. Atualmente é o segundo material mais utilizado no mundo, depois da água (ALLWOOD e CULLEN , 2012). Suas propriedades mecânicas, caracterizadas por resistir bem a esforços e intempéries, justificaram sua utilização em massa na construção e pôde ser comprovada pela prática frequente da junção de fragmentos de rochas a algum tipo de agregado e ligante em todo o globo, em diferentes épocas e sociedades (SOUZA e RIPPER, 1998).

O aperfeiçoamento dessa técnica engrandeceu todo o setor de engenharia, permitindo construções em larga escala, com grandes vãos, e demais tecnologias que até então eram desconhecidas. Por outro lado, a produção desse material já havia excedido 4,18 bilhões de toneladas em 2014 (METAXA, TOLKOU, *et al.*, 2021), e está em constante crescimento, alinhado à demanda do acréscimo populacional que implica no aumento pela necessidade de urbanização.

Individualmente, a produção do cimento Portland (CP), sobretudo durante o processo de manufatura do clínquer, é um processo altamente energético e poluente (SORRENTINO, 2011). De acordo com o instituto de pesquisa britânico CHATHAM HOUSE (2018), o cimento é fonte de aproximadamente 8% das emissões mundiais de CO₂, e pode ser definido como um dos grandes responsáveis pelas mudanças climáticas visíveis no mundo.

O processo calcinação utilizado para manufatura do clínquer na indústria cimentícia é caracterizado pela extração e esmagamento de matérias-primas, principalmente calcário e argila. Esses produtos são triturados e misturados com outros componentes para cada tipo de CP, e introduzidos em grandes fornos a 1.450°C.

Para além dos elevados índices de contribuição para a poluição atmosférica, a produção do cimento não é amplamente aproveitada. No Brasil, os índices de desperdício desse material são uns dos maiores da indústria de construção civil (Tabela 1.1), segundo o levantamento realizado em 2007 pelo Instituto Brasileiro de Concreto (IBRACON, 2007).

Materiais	Obra 1	Obra 2	Obra 3	Obra 4
Aço	11,5	12,3	12,2	12,0
Cimento	15,0	13,0	17,0	15,0
Concreto	4,0	5,0	7,0	5,3
Areia	17,0	16,0	18,0	17,0
Argamassa	17,0	17,0	19,0	17,7
Tijolo 6 furos	9,5	10,4	11,8	10,6

Tabela 1.1 – Índices de perdas totais em diferentes obras (%). Adaptado de (IBRACON, 2007).

O estudo divulgado pelo IBRACON (2007), evidencia a potencialização do desperdício de materiais pela produção de cimento de forma não-industrializada por pequenos construtores, prática recorrente em todos os países, que dificulta a otimização do processo com consequente redução de perdas e majora a emissão de CO₂.

A fim de minorar os impactos ambientais produzidos pela indústria da construção civil, é imprescindível a busca por novos materiais e tecnologias, que possibilitem o desempenho e eficiência durante a vida útil das construções, e permitam amenizar a degradação do meio ambiente.

Com a atualização da norma ABNT NBR 6118:2014, baseada no Eurocode, em 2014, a durabilidade tornou-se uma variável importante para a avaliação do desempenho do concreto armado; entretanto, ainda são pouco difundidos os estudos que verificam a utilização de nanotecnologia vinculada à materiais cimentícios com o objetivo de aprimorar suas propriedades microestruturais e consequentemente, prolongar sua vida útil.

Dentre os estudos com foco ambiental, uma das soluções apresentadas na atualidade para promover a melhoria da durabilidade das estruturas é por meio do desenvolvimento de traços que garantam maior resistência ao ataque de agentes externos, através da redução da porosidade do material, por exemplo. Outra solução apontada com esse mesmo foco é a fotocatalise, um processo químico-oxidativo que leva à degradação de gases poluentes da atmosfera (LACEY e SCHIRMER, 2008).

A presente pesquisa concentra-se em explorar o potencial de aplicação do nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) afim de otimizar o desempenho das estruturas cimentícias, em termos de

resistência mecânica e durabilidade. Para além disso, pretende-se explorar o potencial inovador do $g-C_3N_4$ no âmbito da engenharia civil, tanto para divulgação científica na universidade, quanto para o viés económico e ambiental.

O procedimento metodológico deste estudo consistirá no estudo de teores ideais de $g-C_3N_4$ na incorporação em uma argamassa estrutural. Em seguida, foi verificado o comportamento do composto quando incorporado em argamassas, propondo um método de funcionalização para o mesmo de forma a minimizar possíveis efeitos de aglomeração, que reduzem a dispersão. Por fim, será realizado ensaios de porosidade e de carbonatação acelerada, buscando analisar os impactos da adição do nanomaterial na durabilidade da argamassa. O procedimento experimental será seguido por técnicas de caracterização do material produzido.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo compreende a produção e avaliação de uma argamassa para reparos estruturais, com a adição de nitreto de carbono grafitico e sua funcionalização, em suspensão, a fim de verificar o desempenho relacionado a resistência mecânica e durabilidade.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste estudo compreendem:

- Traçar uma rota de funcionalização para o g-C₃N₄;
- Analisar comparativamente as microestruturas originais e funcionalizadas e verificar potenciais melhorias proporcionadas pela inserção de grupos funcionais à superfície do g-C₃N₄;
- Avaliar o efeito da variação dos teores de g-C₃N₄, funcionalizado ou não na microestrutura da argamassa;
- Verificar a influência das adições na trabalhabilidade e porosidade das amostras.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 IMPACTO AMBIENTAL

Desde o acordo de Paris, durante a 21ª Conferência das Partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas no final de 2015, a mitigação das mudanças climáticas foi estabelecida como meta comum para o mundo todo. Entretanto, os esforços de descarbonização (redução da emissão de CO₂ até que os índices sejam zerados) não estão se mostrando suficientemente eficientes. Em 2021, um Relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (PIMC), órgão da ONU, revelou a intensificação das mudanças climáticas, com nova estimativa de tempo para não ultrapassar o limite acordado de 1,5 graus Celsius, pedindo urgência imediata e em larga escala, apontando os impactos que a elevação da temperatura global pode gerar.

Estima-se que, ao todo, a indústria da construção civil seja responsável por 36% do consumo final de energia global e 37% das emissões de dióxido de carbono relacionadas com energia na atmosfera, segundo o Relatório de Situação Global para Edifícios e Construção de 2021 (Figura 3.1). Embora o Relatório demonstre uma queda das emissões em 2020, grande parte devido à crise do COVID-19, a preocupação é que a demanda construtiva aumentará, elevando novamente os índices de emissões globais (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2021).

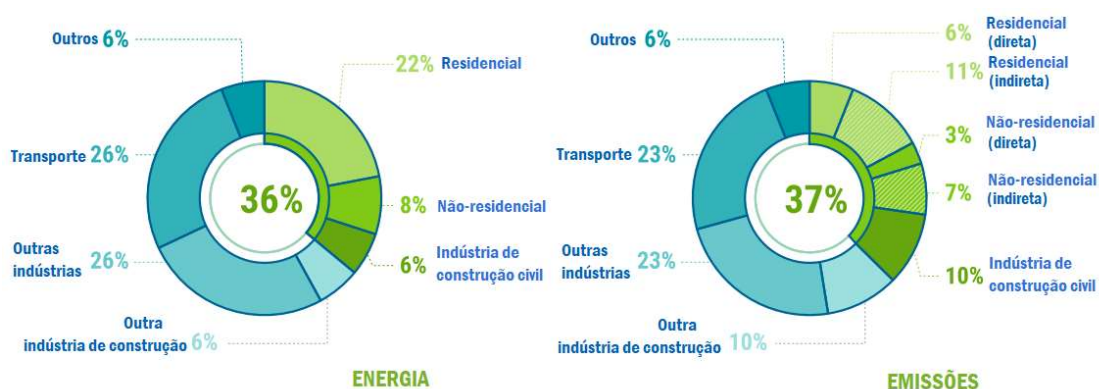


Figura 3.1 – A participação da construção civil no consumo de energia final global e nas emissões de CO₂ relacionadas à energia em 2020. Adaptado de (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2021).

Ainda segundo o Relatório, calcula-se que em 2050 o parque imobiliário dos continentes da Ásia e África duplicarão. A estimativa é que o uso global de materiais aumente mais que o

dobro até 2060, com um terço desse aumento atribuível a materiais utilizados no setor da construção civil. Em contrapartida, a indústria em geral tem adotado algumas medidas visando a melhoria desses parâmetros, como por exemplo o aumento do número de países que desenvolveram códigos de construção (conjunto de leis que asseguram conforto ambiental, segurança, conservação de energia, entre outros) de 62 em 2015 para 80 em 2020, e o aumento de 40% no investimento na eficiência energética dos edifícios desde 2015. Mesmo durante a pandemia, o investimento em eficiência energética no setor da construção teve um aumento significativo, indicando um sinal de esperança (GLOBAL ALLIANCE FOR BUILDINGS AND CONSTRUCTION, 2020).

Entretanto, em geral, as ações são escassas para conduzir o tipo de transformação estrutural necessária para reduzir os impactos. No panorama atual, dois terços dos países onde há a maior parte do crescimento do parque imobiliário, ainda carece de códigos de obra. Além disso, a maior parte dos gastos com eficiência energética vieram de um pequeno número de países europeus e há falta de metas ambiciosas de descarbonização (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2021).

Além dos gastos energéticos e impactos durante a construção, pouco se discute sobre o ciclo de vida das edificações, que consomem frações consideráveis da demanda global de energia. Ao longo dos anos, as alterações climáticas e ambientais se desdobraram em eventos extremos e crises ambientais, portanto o setor da construção civil é convocado a adequar seus processos produtivos a este novo paradigma.

De acordo com a ISO (2014), a vida útil de projeto é o período de tempo especificado em projeto no qual a estrutura, ou seus componentes, são utilizados para os fins a que se destinam sem que maiores reparos sejam necessários. Nesse sentido, para alcançar valores de vida útil elevados, deve-se ter o conhecimento dos processos que atuam na degradação das estruturas de concreto, para reduzir efeitos de deterioração, já que a durabilidade das estruturas é controlada por dois fatores básicos: o tipo de material utilizado e as condições do meio ambiente em que a estrutura está inserida.

Dentre as formas de verificar a segurança no projeto de estruturas de concreto, é comum a utilização de critérios de verificação da segurança e estabilidade estrutural conhecidos como estado limite último ou de ruptura (ELU); e estado limite de utilização ou de serviço (ELS). A

questão da durabilidade, por outro lado, é pouco mencionada em normativas, bem como questões estéticas e de conforto psicológico (HELENE, MEDEIROS e ANDRADE, 2011).

Em função dos crescentes problemas de degradação precoce observados nas estruturas, das novas necessidades competitivas e das exigências de sustentabilidade no setor da Construção Civil, observa-se, nas últimas duas décadas, uma tendência mundial no sentido de privilegiar os aspectos de projeto voltados à durabilidade e à extensão da vida útil das estruturas de concreto armado e protendido (CLIFTON, 1993 *apud* HELENE, MEDEIROS e ANDRADE, 2011).

Soluções convencionais de reforço estrutural, como barras de aço, fibras de vidro, polímeros, aço ou carbono, permitem um aumento considerável na resistência mecânica das estruturas de concreto, entretanto, não contribuem para redução da fragilidade e fratura característica de materiais cerâmicos, resultando na baixa durabilidade dessas estruturas. Nesse cenário, os nanomateriais (nano sílica e derivados do grafeno) podem contribuir por meio do reforço na nano-escala e disponibilização de uma área de superfície específica muito maior para interação na matriz de cimento, além do aumento da resistência à flexão e à tração, combatendo a fragilidade do material e da proliferação de fissuras que podem facilitar a ação de agentes externos agressivos que culminam em manifestações patológicas (HORTA, PAULA, *et al.*, 2021).

Para além das funções estruturais, os nanomateriais estão emergindo como alternativas de interesse para uma larga variedade de tópicos na engenharia de materiais. Essa tecnologia possui a capacidade de interagir com a estrutura, adicionando a ela novas propriedades, como é o caso do nitreto de carbono grafitico ($g-C_3N_4$), conhecido por possuir estrutura similar ao grafeno, além de exibir excelentes propriedades físico-químicas e ser considerado um candidato promissor para a produção e armazenamento de energia sustentável.

Em particular, o $g-C_3N_4$ tornou-se um assunto atrativo na comunidade científica graças à inúmeras qualidades, como preparação simples, propriedades eletroquímicas, alta capacidade de adsorção, boas propriedades fotoquímicas, estabilidade térmica e resistência química ácido-álcali, entre outras vantagens que estão em constante estudo (MAJDOUB, ANFAR e AMEDLOUS, 2020).

3.2 DURABILIDADE

Em projetos de engenharia, a confiabilidade estrutural é determinada por fatores de segurança, que determinam a capacidade resistente e condições de uso, além de desempenho satisfatório em serviço e especificações referentes à durabilidade. Frequentemente percebe-se o cumprimento satisfatório dos requisitos de segurança, ao passo que as exigências de bom desempenho em serviço e durabilidade são, muitas vezes, são menosprezadas (BRANDÃO, 1998).

Dentre as formas de avaliar o quesito durabilidade de uma estrutura, tem-se o estudo das causas que levam uma estrutura a sofrer danos, por isso é de extrema importância o estudo desse ramo da engenharia. Para que sejam evitadas manifestações patológicas que possam minorar a durabilidade das estruturas, é necessário conhecimento de como solucionar e recuperar a, de maneira a impedir que o agente causador continue atuando na estrutura (SOUZA e RIPPER, 1998).

A velocidade de propagação dos agentes patológicos em estruturas de concreto é diretamente responsável pela redução da vida útil das estruturas. Dessa maneira, o conhecimento desses agentes é de extrema relevância, pois permite a compreensão do mecanismo de deterioração das estruturas, bem como a proposta de novos métodos e materiais que visem prolongar a vida útil da estrutura.

3.2.1 MANIFESTAÇÕES PATOLÓGICAS

O termo Patologia, de origem grega (páthos, doença, e lógos, estudo), é amplamente utilizado em diversas áreas da ciência, com o objetivo de restringir o objeto de estudo a alterações indesejadas. Pode-se traçar um paralelo entre o uso desse termo nas ciências biológicas e na engenharia, uma vez que ambos se referem a uma ciência formada por um conjunto de teorias que buscam explicar o mecanismo e a causa da ocorrência de determinada manifestação patológica (SILVA, 2011),

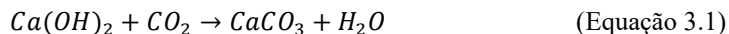
Já a manifestação patológica, restringe-se à expressão resultante de um mecanismo de degradação, isto é, aos sintomas causados por determinado agente. Desse modo, uma fissura configura-se como uma manifestação patológica, e não uma patologia, cuja causa (doença) é o mecanismo de degradação (SILVA, 2011).

De acordo com a NBR 6118:2014, os mecanismos patológicos no concreto armado e protendido podem ser preponderantes de deterioração relativa ao concreto (lixiviação, expansão por sulfato e reação álcali-agregado) ou preponderantes de deterioração relativa à armadura (despassivação por carbonatação e ataque de cloretos).

Segundo o American Concrete Institute (2001), o concreto é raramente atacado por produtos químicos sólidos secos. Para causar um efeito significativo na estrutura, substâncias químicas devem estar dissolvidas, e a concentração dos solutos deve estar elevada. A seguir, serão discutidos alguns mecanismos patológicos de estruturas de concreto armado cujo comportamento pode ser afetado pela presença de nanomateriais em sua composição.

3.2.2 CARBONATAÇÃO

A carbonatação é um dos principais fenômenos degradantes para as estruturas de concreto armado. O processo é oriundo da redução do pH de materiais cimentícios quando ocorre a reação físico-química entre os compostos hidratados do cimento (principalmente hidróxido de cálcio) e o CO₂ da atmosfera, esse processo ocorre segundo a Equação 3.1 (PAULETTI, 2004).



O aumento relativo da acidez no interior da estrutura, normalmente da ordem de pH 14 para pH 9, por si só, não compromete o desempenho do concreto, entretanto, a diminuição da alcalinidade favorece a degradação da película passivadora que envolve o aço, facilitando que as armaduras no interior da estrutura percam sua capacidade de resistir a oxidação efetivamente (PAULETTI, 2009).

O processo da deterioração de estruturas de concreto armado via carbonatação pode ser dividido em duas fases: a fase de iniciação e a fase de propagação. O avanço da frente de carbonatação (Figura 3.2) ocorre devido à ação do CO₂ no concreto, que irá penetrar e reagir com íons presentes nos poros do concreto, formando carbonatos e reduzindo a alcalinidade da solução dos poros. Quando a neutralização do pH causada pelo CO₂ atinge a armadura, a camada passivadora se desestabiliza e ocorre a despassivação da armadura, deixando o aço suscetível a uma oxidação. Quando a armadura é atingida, pode surgir a corrosão, o aparecimento de manchas, fissuras, o deslocamento do concreto e até a perda da seção resistente e da aderência podem ocorrer, promovendo o colapso da estrutura ou de partes dela (HELENE, 1997).

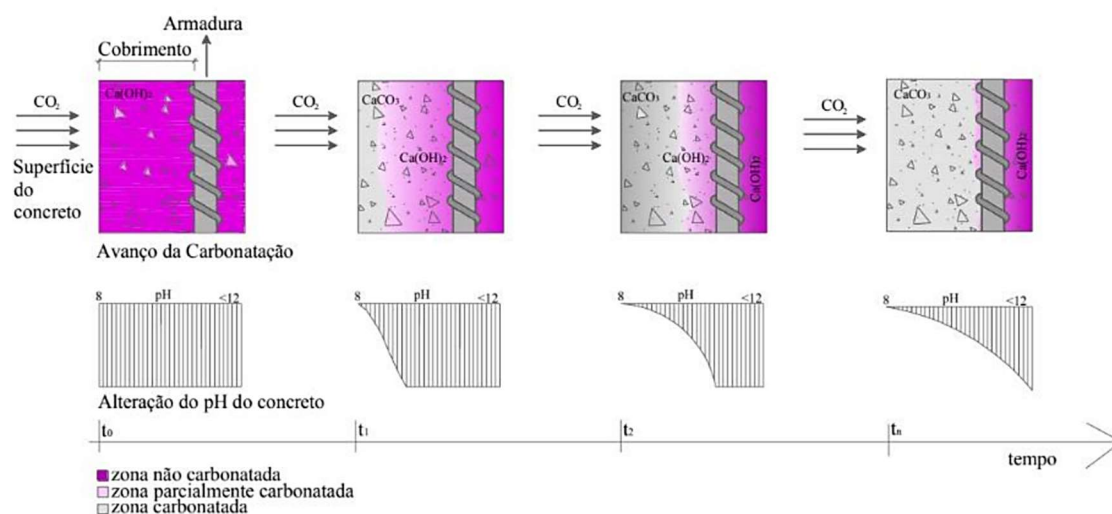


Figura 3.2 – Representação do avanço da frente de carbonatação e alteração do pH do concreto no tempo. (POSSAN, 2010).

De acordo com Chang (2007), a carbonatação normalmente demanda longos períodos para apresentar taxas de avanço consideráveis e visíveis através da utilização de fenolftaleína, um indicador de pH que se mantém incolor em soluções ácidas e torna-se cor-de-rosa em soluções básicas. A sua cor muda a valores de pH entre pH 8,2 e pH 9,8. Se a concentração do indicador for particularmente forte, pode tomar tons avermelhados.

O alto tempo demandado para início das evidências de carbonatação é justificado pela baixa concentração de dióxido de carbono encontrado na atmosfera, variando entre 0,03% a 1%. Em função do tempo que as estruturas levam para carbonatar naturalmente, são utilizados ensaios acelerados para conhecer seu comportamento (PAULETTI, 2009).

Existem diversos fatores que influenciam na velocidade de difusão do CO_2 nas estruturas de CA. Dentre esses fatores estão: a relação água/cimento, o cobrimento, os tipos e teores de cimento e adições, tempo de cura, adensamento, fissuração e resistência à compressão do concreto, a concentração de CO_2 na atmosfera, a umidade relativa do ambiente, a temperatura e o efeito de proteção da chuva (COUTO, 2017).

As maiores taxas de carbonatação ocorrem quando a umidade relativa é mantida entre 50 e 75%. Abaixo de 25% de umidade relativa, o grau de carbonatação que ocorre é considerado

insignificante. Acima de 75% de umidade relativa, a umidade nos poros restringe a penetração de CO_2 (AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (ACI), 2001).

Outro fator de suma importância é a espessura do cobrimento adotada. A norma ABNT NBR 6118:2014 prevê os cobrimentos mínimos para as principais estruturas (vigas, pilares e lajes), de acordo com a classe de agressividade do ambiente. O cobrimento corresponde à distância entre a face externa do elemento até armadura mais próxima a essa face. Esse cobrimento normalmente é garantido por espaçadores de polietileno adequadamente dispostos que mantêm a distância ideal durante a confecção das peças de concreto. O cobrimento além de garantir uma proteção física que dificulta o ataque de agentes nocivos, funciona como uma barreira química que aumenta o pH do concreto na interface com a armadura, criando uma camada passivadora que protege o aço. Desta forma, quanto mais espessa é a camada de argamassa ou concreto que envolve a armadura, maior será o tempo necessário para a ocorrência do avanço do dióxido de carbono de forma a interferir na integridade da estrutura interna.

Considerando que a concentração de CO_2 na atmosfera em ambientes urbanos e industriais tem crescido nas últimas décadas, a deterioração de estruturas de CA em decorrência da carbonatação é um tema de grande relevância (COUTO, 2017). Visando a prevenção dessas reações deteriorantes, utiliza-se de medidas que consistem em dificultar o ingresso dos agentes agressivos ao interior do concreto.

3.3 NANOMATERIAIS

3.3.1 DEFINIÇÃO

Durante a Comissão Européia (2011), foi acordado como definição para o termo nanomaterial todo aquele material natural, incidental ou manufaturado contendo partículas não ligadas entre si ou em agregados ou formando aglomerados nos quais 50% ou mais dessas partículas possuam pelo menos uma dimensão menor que aproximadamente 100nm (ALAGARASI, 2009).

Os nanomateriais podem ocorrer naturalmente e podem ser desenvolvidos com auxílio da ciência e engenharia. Segundo Alagrasi (2009), a história dos nanomateriais começa após o Big Bang, quando nanoestruturas foram formadas nos primeiros meteoritos, mais tarde, a natureza desenvolveu muitas outras nanoestruturas naturais, como conchas e esqueletos. Partículas de fumaça em nanoescala foram formadas durante o uso de fogo pelos primeiros hominídeos, há pelo menos 1 milhão de anos.

O comportamento de materiais em escalas nanométricas tem o potencial de contribuir para o aprimoramento de propriedades físicas, químicas e mecânicas, envolvendo diversas áreas do conhecimento. A alteração dessas características se dá em decorrência da influência das forças fundamentais, como atrito, gravidade e eletrostática, que interagem com menor influência em nanopartículas, se comparadas à uma escala macro; nessa escala o efeito quântico se torna muito mais determinante nas propriedades e características.

Desse modo, os dois principais motivos que justificam as diferentes propriedades em nanomateriais são o aumento na área superficial e novo efeito quântico. Em nanomateriais a relação área de superfície e volume é expressivamente maior que nas formas convencionais, implicando em um aumento na resistência mecânica e uma maior reatividade química (NATIONAL SCIENCE FOUNDATION CENTER FOR NANOTHREAD CHEMISTRY, 2022). Um nanomaterial pode assumir diferentes morfologias, com dimensões nulas (0D), unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) ou tridimensionais (3D), como os alótropos do carbono ilustrados na Figura 3.3.

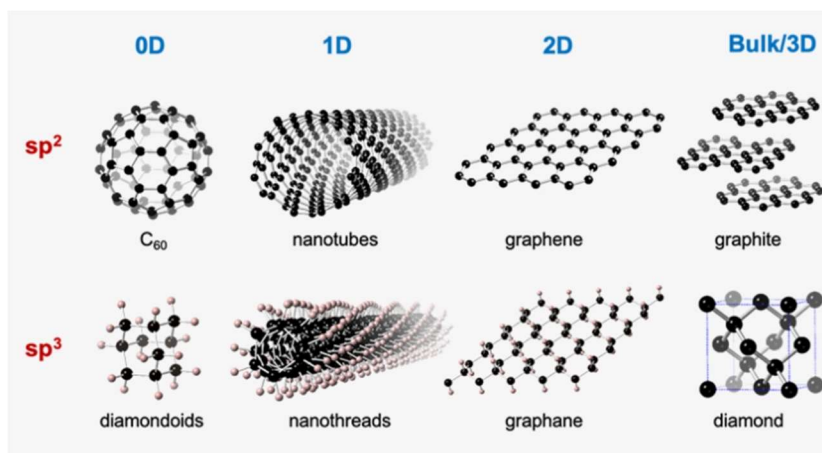


Figura 3.3 – Dimensões e morfologias de nanoestruturas alótropas do carbono. (NATIONAL SCIENCE FOUNDATION CENTER FOR NANOTHREAD CHEMISTRY, 2022).

3.3.2 NANOMATERIAIS EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

Devido ao seu tamanho ultrafino, as nanopartículas apresentam propriedades físicas e químicas diferentes dos materiais convencionais. Por causa de suas propriedades únicas, as

nanopartículas vêm ganhando cada vez mais atenção e a nanotecnologia tem sido aplicada em muitos campos para fabricar novos materiais com novas funcionalidades. Entre todos os nanomateriais, o grafeno e o óxido de grafeno ganham destaque na engenharia civil e serão abordados a seguir.

3.3.3 GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO

O uso do grafite, um mineral de ocorrência natural e abundante no planeta, teve início há cerca de 4000 anos, porém só foi documentado pela primeira vez em 1565. O grafite é um material lamelar constituído de folhas de grafeno arranjadas paralelamente, com forças de Van der Waals atuando entre as lamelas sucessivas. Estas lamelas possuem a habilidade de deslizar umas sobre as outras conferindo ao grafite sua natureza lubrificante (FERREIRA, 2012).

O estudo do grafeno em específico possui elevado embasamento teórico, com variados artigos que estudam seu comportamento microestrutural e efeitos quando utilizados como adição em compósitos cimentícios. E é a partir dos comportamentos verificados que será baseado o método de análise comportamental do $g-C_3N_4$.

3.3.3.1 Estruturas

O grafeno é um nanomaterial que despertou o interesse de pesquisadores em larga escala após o prêmio Nobel de Física de 2010, concedido aos cientistas Andre Geim e Konstantin Novoselov pela descoberta do grafeno estável e bidimensional. Antes disso, ainda que as interações fracas entre as folhas de grafeno permitissem que elas deslizassem facilmente entre si, o alto número dessas ligações dificultava a separação dessas camadas, considerando o grafeno um material termodinamicamente instável e, portanto, impossível de existir isoladamente (GEIM e NOVOSELOV, 2007; FERREIRA, 2012).

Em 2004, Geim e Novoselov descreveram a estrutura do grafeno como “uma monocamada plana de átomos de carbono fortemente empacotada em um retículo de colmeia bidimensional e é um bloco básico para a construção de materiais grafiticos de todas as outras dimensionalidades”. Trata-se, portanto, de um alótropo bidimensional do carbono, que consiste em um plano de átomos de carbono em ligação sp^2 densamente compactados, organizados em uma estrutura cristalina hexagonal (Figura 3.4).

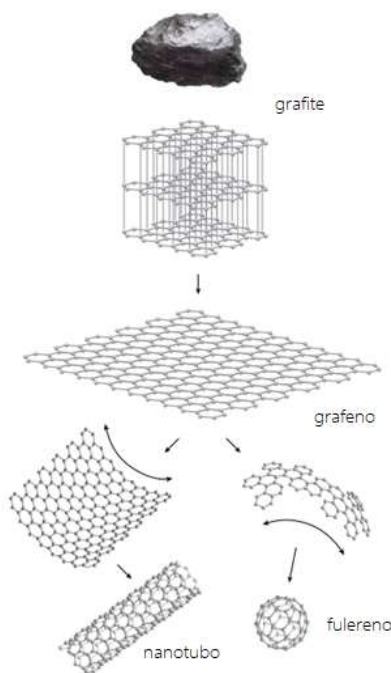


Figura 3.4 – Formas naturais de carbono derivadas da grafite. Adaptado de (THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES, 2010).

Dentre as vantagens do grafeno, destacam-se suas características estruturais, que lhe permite o título de material mais resistente já conhecido, além de apresentar baixa densidade; alta condutividade elétrica e térmica; e elevado módulo de Young, indicando boa ductilidade e resiliência (GEIM e NOVOSELOV, 2007).

Os óxidos de grafeno, por sua vez, são estruturas de grafeno que foram funcionalizadas, ou seja, que passaram por um processo de inserção de grupos funcionais oxigenados na superfície e nas extremidades do plano (Figura 3.5). Essas estruturas possuem uma maior distância entre camadas e podem facilmente serem esfoliadas em folhas individuais na água e formar dispersões estáveis, além de melhorarem a capacidade de dispersão e homogeneidade do nanomaterial (LI e KANER, 2008; ARAUJO, 2020). Essas características permitem apresentar melhor solubilidade e estabilidade em meio aquoso, ideal para o objetivo do presente estudo, que trata da incorporação de nanomateriais em argamassas no estado fresco, i.e. em meio aquoso.

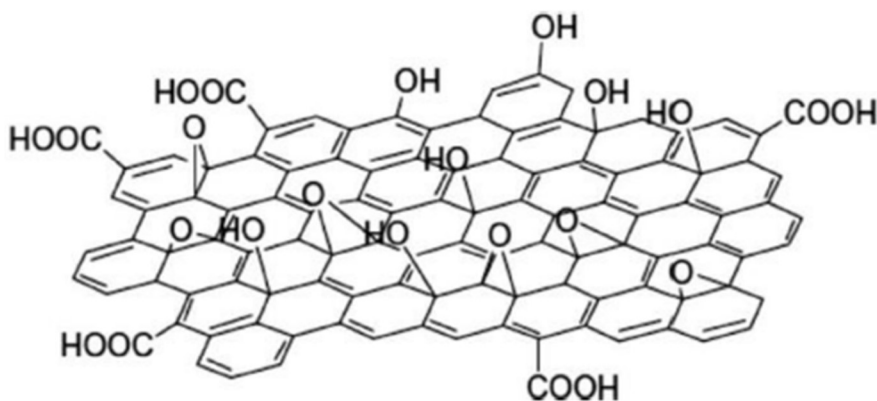


Figura 3.5 – Exemplo de representação do óxido de grafeno com possíveis grupos funcionais. (CAMARGOS, SEMMER e SILVA, 2017)

3.3.3.2 Inserção em compostos cimentícios

Como observado em estudos anteriores, o grafeno tende a se aglomerar quando disperso em solução, devido à sua grande área específica e às forças de van der Waals que atuam com maior influência na escala nanométrica (CHUAH *et al.*, 2014). O óxido de grafeno, por outro lado, possui grupos funcionais, como hidroxilas, carboxilas e dióis, que lhe concedem solubilidade tanto em água quanto em solventes orgânicos, melhorando a dispersão do grafeno na matriz cimentícia.

Nesse sentido, é interessante promover a funcionalização da estrutura original do nanomaterial, promovendo consequências diretas na melhora da interação da microestrutura do nanomaterial com o composto cimentício.

Um dos efeitos observados com a adição de nanomateriais na pasta de cimento é a redução da trabalhabilidade. Esse efeito acontece devido à adsorção de parte da água livre pela superfície do material que contém grupos funcionais hidrofílicos, aumentando o atrito entre as partículas e reduzindo a trabalhabilidade da pasta. Para reduzir esse efeito, é frequente a utilização de aditivos tensoativos superplastificantes (IBRAHIM, TAHA e HAMID, 2012).

A redução na trabalhabilidade em função da adição de nanomateriais na matriz cimentícia foi estudada por GONG *et al.* (2015) através da produção de uma pasta de cimento com 0,03% de OG em relação ao peso de cimento e com a/c igual a 0,5. Como resultado, foi observada uma redução de 34,6% no diâmetro do *mini-slump* em comparação a pasta sem OG.

HORTA *et al.* (2021) resumem a razão das reduções observadas na fluidez da pasta à medida que se adiciona o OG a três fatores principais: i) a tendência de reaglomeração dos nanomateriais, devido às interações de van der Waals existentes entre as moléculas, sendo que, quando ocorre com maior intensidade, resulta na menor fluidez dos materiais cimentícios; ii) a elevada superfície específica do OG, que ao ser adicionado às pastas de cimento, causa uma elevação na demanda de água necessária para molhar a sua superfície, reduzindo assim o conteúdo de água disponível para a lubrificação; iii) ao se contabilizar a água da solução de OG no traço das pastas de cimento, o volume da água de mistura deve ser reduzido, de forma a manter fixa a relação água/cimento. Com isso, há uma redução evidente no conteúdo de água disponível para envolver os grãos de cimento, tornando a pasta mais viscosa (JIANG *et al.* 2018; WANG *et al.* 2016; *apud* HORTA *et al.* 2021).

Ademais, como mostram estudos anteriores, os derivados do grafeno são ótimos materiais para reforço de estruturas, melhorando o comportamento mecânico das argamassas. Wang *et al.* (2016) relataram que a dosagem de nanofolhas de óxido de grafeno com 0,03% em peso de cimento aumentou as resistências à compressão, flexão e tração aos 28 dias em 21,4%, 39,6% e 53,8%, respectivamente. Ho *et al.* (2020) usaram partículas de grafeno puro (PRG) com vários tamanhos, na dosagem ideal de 0,07% em peso de aglutinante de cimento, que aumentam a resistência à compressão em até 34,3% e 38,6% à tração, aos 28 dias.

3.3.4 NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO ($G-C_3N_4$)

Os nitretos de carbono tratam-se de polímeros constituídos por camadas unidimensionais de monômeros de $(C_6N_7(NH_2)_3)$ ligados por pontes de NH. Por sua vez, 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, ANTONIETTI e WANG, 2016).

O uso do nitreto de carbono para a síntese de polímeros foi primeiro documentado em 1834, com o desenvolvimento do “melon”, um dos primeiros polímeros sintéticos produzidos pelos químicos Jöns Jacob Berzelius e Justus von Liebig. Sua estrutura química segue a configuração descrita na Figura 3.6 (THOMAS, FISCHER, *et al.*, 2008).

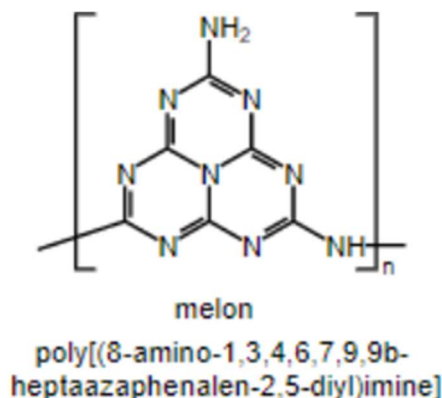
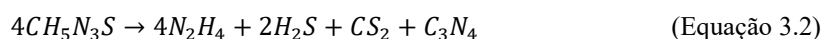


Figura 3.6 – Estrutura química do “melon”. (THOMAS, FISCHER, *et al.*, 2008).

Mais tarde, em 1922, Franklin descreveu a formação de um material amorfo composto por carbono e nitrogênio por termólise de tiocianato de mercúrio, e obteve um composto muito próximo de um nitreto de carbono C_3N_4 , de acordo com os resultados da análise elementar. 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. Este relatório presumivelmente originou a base para a descrição de “um nitreto de carbono normal”, que é encontrada em livros de química inorgânica dos anos 50 (KROKE e SCHWARZ, 2004).

Estudos mais avançados sobre a caracterização e síntese do C_3N_4 surgiram em meados da década de 80, com a publicação de pesquisas russas sobre a termólise da tiossemicarbazida ($H_2N-CS-NHNH_2$). GRIZIK e BORDULENKO (1972) concluíram que um mol de tiossemicarbazida a $400^\circ C$ reage quantitativamente para formar 1 mol de hidrazina, 0,5 mol de H_2S , 0,25 mol CS_2 e 0,25 mol C_3N_4 (apud KROKE e SCHWARZ, 2004, p. 497-498), conforme a Equação 3.2:



Como todos os produtos desta reação são voláteis, exceto o nitreto de carbono, o C_3N_4 puro pode ser obtido. Mais tarde, esta reação foi reinvestigada e foi constatado que pequenas quantidades de enxofre são formadas e que a reação em $350^\circ C$ deve ser descrita conforme ilustrada na Figura 3.7 (KROKE e SCHWARZ, 2004).

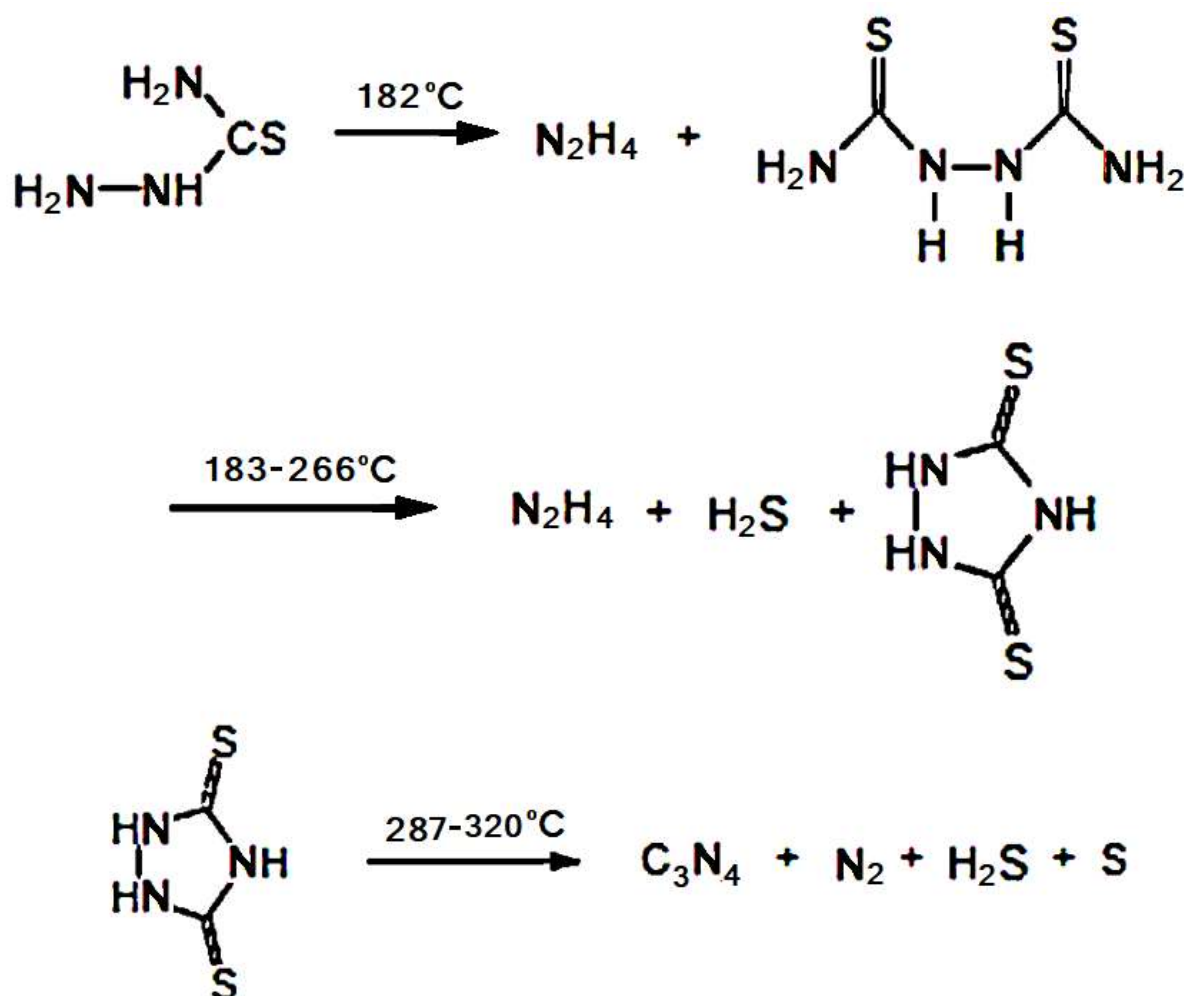


Figura 3.7 – Reações que descrevem a síntese de C_3N_4 . (KROKE e SCHWARZ, 2004).

3.3.4.1 Estrutura

Analisando os alótropos do C_3N_4 , observa-se de modo geral a ocorrência de sete fases, que são $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, C_3N_4 cúbico, C_3N_4 pseudocúbico, g-h-triazina, g-otriazina e g-h-heptazina. Para as estruturas de C_3N_4 compostas por um sistema de camadas semelhante ao grafite, denominadas “grafíticas”, observa-se a presença de dois blocos construtores, com subunidades triazínicas (C_3N_4) ou heptazínicas (C_6N_7), ou seja, compostos heterocíclicos contendo três ou sete átomos de nitrogênio (Figura 3.8). O sistema formado por ambas subunidades é conectado através da forma mais estável de ligação entre os anéis, por átomos de nitrogênio (ONG, TAN, *et al.*, 2016).

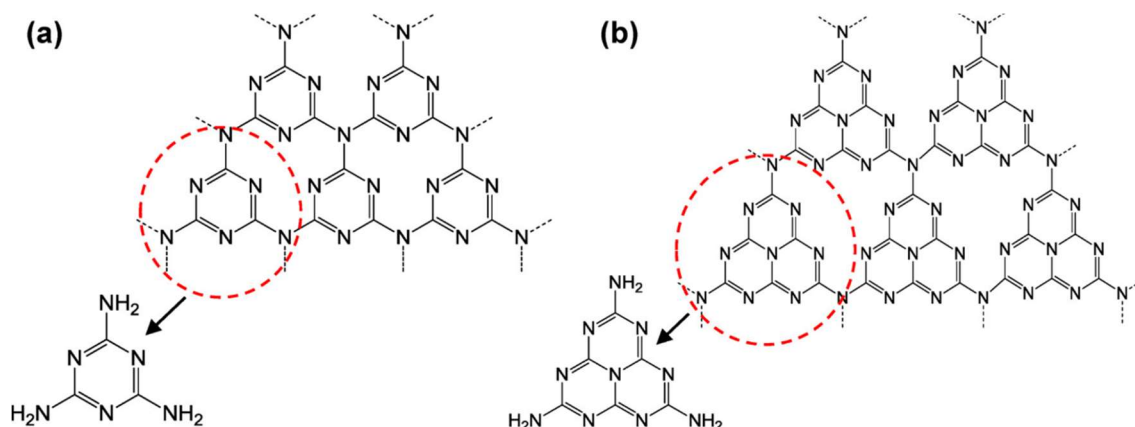
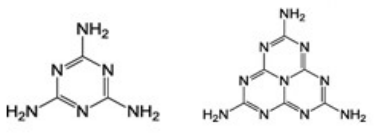


Figura 3.8 – Estrutura da folha de nitreto de carbono e o bloco construtor com subunidades (a) triazínicas e (b) heptazínicas. (ONG, TAN, *et al.*, 2016).

Mais recentemente, a descoberta do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ como um semicondutor fotocatalítico livre de metal foi demonstrada por WANG *et al.* em 2009, e abriu portas para novas pesquisas explorarem o potencial fotocatalítico de semicondutores poliméricos em contraposição aos semicondutores orgânicos convencionais, ao passo que exibe uma estabilidade única em termos de resistência térmica e química.

Para além da estabilidade e resistência, o nitreto de carbono grafítico se diferencia dos semicondutores orgânicos convencionais por não possuir metais em sua estrutura, o que pode ajudar a reduzir a sua toxicidade. Além disso, análises termogravimétricas indicam que se trata de um material não-volátil abaixo de 500°C , e será quase completamente decomposto em temperaturas acima de 700°C (FILHO, 2020). O Quadro 3.1 descreve propriedades características do $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Fórmula molecular	$\text{g-C}_3\text{N}_4$
Peso molecular	79,87 g/mol
Geometria molecular	
Estado físico	Sólido branco
Área superficial	2–10 m ² .g ⁻¹
Solubilidade em água	Insolúvel

Quadro 3.1 – Características básicas do nitreto de carbono grafítico.

ONG *et al.* (2016) aponta que versatilidade no uso do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ é consequência de algumas características, dentre elas se destacam: (i) composição por elementos abundantes no planeta, carbono e nitrogênio; (ii) favorecer reações em sua superfície sem alterar sua estrutura teórica e composição; (iii) facilidade de modular sua morfologia, por ser um polímero, através de engenharia molecular (Figura 3.9); (iv) estabilidade química e insolubilidade em solventes ácidos, alcalinos ou orgânicos, tornando-o um material robusto em condições.

Nesse sentido, pode-se afirmar que o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ trata-se de um polímero sintético com estrutura de folhas muito semelhante ao grafeno, o que pode sugerir que o comportamento desses nanomateriais serão congruentes em determinadas situações.

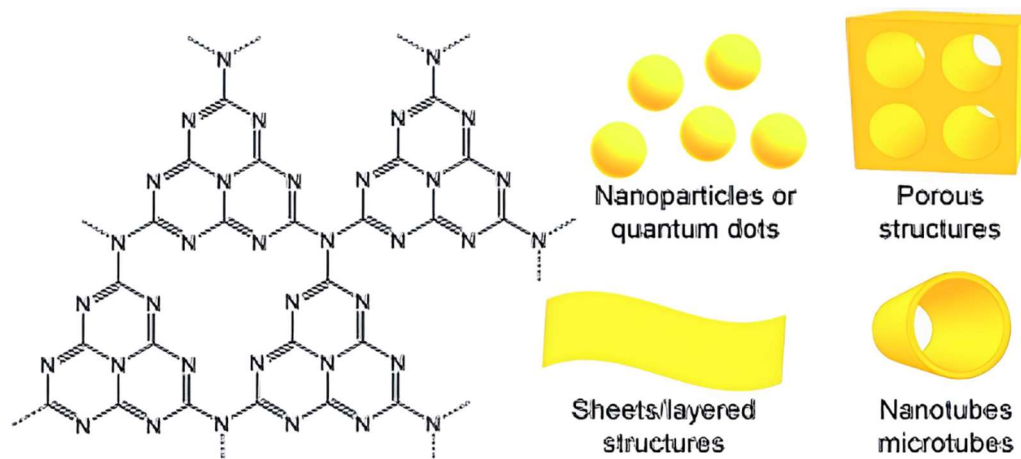


Figura 3.9 – Exemplos de modulações morfológicas do g-C₃N₄. Adaptado de (YANG, ZHANG e SCHNEPP, 2015).

Todos os estudos expostos abordam o g-C₃N₄ como um material atóxico e com alta versatilidade para a aplicação em inúmeras áreas da ciência e tecnologia. Do mesmo modo, por apresentarem estruturas muito similares aos nanomateriais à base de carbono, como nanotubos e fulerenos, seu uso será testado na incorporação em argamassas estruturais, para verificar se, assim como o grafeno e derivados, o nitreto de carbono grafítico é capaz de modificar o comportamento mecânico.

Ademais, no próximo item do texto serão discutidos tópicos relacionados a incorporação de g-C₃N₄ em matrizes cimentícias. Este material pode tanto potencializar a fotocatalise de determinado material, quanto promover o reforço da estrutura.

3.3.4.2 Inserção em compostos cimentícios

Em estudos preliminares realizados por Miconi (2022), o nitreto de carbono grafítico foi utilizado em conjunto com o grafeno como adição em pastas de cimento objetivando o aumento de resistência e a promoção de reações fotocatalíticas. Segundo o estudo, percebe-se que a adição de g-C₃N₄ com teores abaixo de 0,25% não é capaz de interferir significativamente nos parâmetros de limite de plasticidade e diâmetro de espalhamento das pastas.

Por outro lado, para um teor de 0,5% de g-C₃N₄, Miconi (2022) observa um aumento de aproximadamente 24% do limite de escoamento em relação a amostra de referência. O diâmetro de espalhamento, por sua vez, demonstrou uma tendência de redução.

Segundo Yang Y *et al.* (2019), quando a taxa de incorporação de nanomateriais está entre a faixa de 0,5-1,0%, o grau e a aceleração de hidratação do cimento são majorados. Esse fenômeno é relativo às partículas ultrafinas, como é o caso do nitreto de carbono grafítico, que potencialmente age como ponto de nucleação heterogênea para os produtos de hidratação (AZEVEDO, MATOS, *et al.*, 2021).

Analisando os ensaios realizados por Miconi (2022), para grupos amostrais com uma concentração de 1,0% de g-C₃N₄ em relação a massa de cimento, observa-se um aumento de 36% no limite de plasticidade (LP) e de 53% para pastas com 0,01% de grafeno. Em paralelo, o diâmetro de espalhamento apresentou uma redução de, respectivamente, 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, KOU e POON, 2012).

Em suma, do ponto de vista da reologia, o g-C₃N₄ produz a maior parte das grandes alterações na matriz, ao passo que potencialmente atua como ponto de nucleação para os produtos de hidratação. Uma possível consequência do aumento das reações de hidratação das pastas pode ser observada na redução da porosidade em amostras com teores maiores que 0,25% de g-C₃N₄, isso indica um possível efeito filer através do aumento do grau de empacotamento das partículas, e do atrito entre elas, o que reflete na plasticidade e espalhamento das pastas.

3.4 FUNCIONALIZAÇÃO DO g-C₃N₄

A funcionalização de nanomateriais é uma técnica amplamente utilizada em variadas áreas de conhecimento com o objetivo de modificar a estrutura original de um nanomaterial para incrementar defeitos, criar locais de ancoragem ativos e ajustar propriedades químicas e eletrônicas do material (FIDAN, TORABFAM, *et al.*, 2021).

Trata-se de uma técnica versátil baseada na modificação da superfície das nanoestruturas, através da inserção de grupos funcionais em sua estrutura original. As estratégias adotadas para a elaboração dessa técnica podem ser divididas em dois grupos principais, nomeados covalentes e não-covalentes (MAJDOUB, ANFAR e AMEDLOUS, 2020).

As estratégias covalentes podem causar modificações permanentes e requerem manipulações químicas bem controladas. Elas usualmente criam defeitos danificando as estruturas sp² do objeto de estudo, afetando consideravelmente as suas propriedades. Por outro lado, estratégias

não-covalentes possuem rotas de funcionalização com reprodução mais simples, e sem efeitos adversos à estrutura original (FIDAN, TORABFAM, *et al.*, 2021).

3.4.1 MÉTODOS COVALENTES

O g-C₃N₄ é composto principalmente por átomos de carbono e nitrogênio com hibridização sp², que modulam as propriedades eletrônicas e a química da superfície, a sua estrutura tipo grafite permite que a funcionalização covalente seja usualmente conduzida por meio de ligações químicas com a sua superfície (MAJDOUB, ANFAR e AMEDLOUS, 2020). Para este fim, existem numerosas opções de rotas de funcionalização conhecidas, algumas delas serão abordadas a seguir.

3.4.1.1 Redução

Dentre as técnicas conhecidas, provocar reações de redução no objeto de estudo, acumulando carga negativa em sua superfície, destaca-se como uma das melhores abordagens para provocar a funcionalização do material, graças a sua capacidade de ajuste superficial e por ter se mostrado eficiente quando utilizada em nanotubos de carbono (NTCs) (CLANCY, MELBOURNE e SHAFFER, 2015) e grafeno (BAYAZIT, 2020).

Em síntese, a abordagem se fundamenta em promover a síntese direta de nanomateriais a base de carbono negativamente carregados. As cargas negativas geradas na superfície são posteriormente utilizadas para adicionar funcionalidades na superfície que podem ser manipuladas para o ajuste fino das propriedades químicas e eletrônicas do g-C₃N₄ antes de ser aplicado para seu objetivo (FIDAN, TORABFAM, *et al.*, 2021).

No estudo explanado na Figura 3.10, naftalida de sódio (NaNp) altamente reativa, dissolvida em Dimetilacetamida (DMAc), reagiu com o g-C₃N₄, e a esfoliação desejada de politriazina imida (PTI) carregada negativamente foi realizada pelo carregamento da estrutura. As cargas negativas geradas foram posteriormente utilizadas para adicionar funcionalidades de superfície, como longas cadeias de alquil no PTI (FIDAN, TORABFAM, *et al.*, 2021).

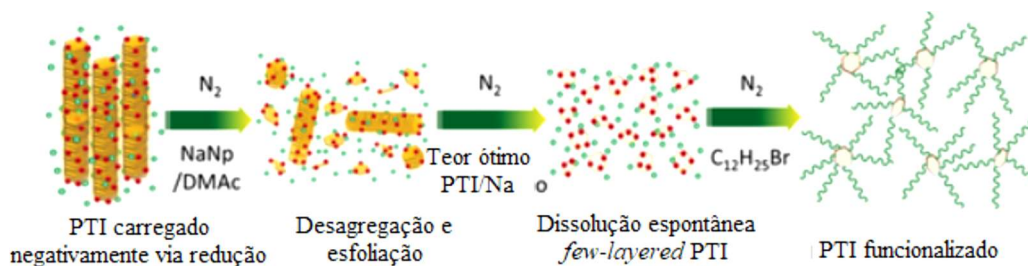


Figura 3.10 – Esquema ilustrando o carregamento da superfície e esfoliação de PTI. Adaptado de (FIDAN, TORABFAM, *et al.*, 2021).

3.4.1.2 Oxidação/Hidroxilação

Segundo ZHENG *et al.* (2016), a oxidação pode ser usada para preparar suspensões de nanomateriais à base de carbono com elevada estabilidade sob condições altamente oxidantes. Isso resulta na inserção de grupos funcionais de oxigênio na superfície do g-C₃N₄. Embora o g-C₃N₄ exiba resistência considerável contra ácidos e bases, oxidantes fortes (por exemplo, H₂SO₄, KMnO₄ e H₂O₂) podem fornecer a oxidação química de g-C₃N₄ para formar soluções com alto grau de dispersão, funcionalizando a superfície de materiais à base de nitretos de carbono (Figura 3.11).



Figura 3.11 – Exemplo esquemático da modificação da superfície por grupos OHs. Adaptado de (ZHENG, ZHANG, *et al.*, 2016).

Afim de estudar a funcionalização de materiais grafiticos, JUNGHOON OH *et al.* (2015) promoveram a oxidação do nitreto de carbono usando H₂SO₄/KMnO₄ e evidenciaram a produção de grupos funcionais polares, como grupos amina, carboxila e cetona, na superfície. O material funcionalizado foi submetido a um estudo de imagem celular por microscopia confocal de fluorescência, e revelou maior dispersão em água sem surfactantes ou estabilizadores. O g-C₃N₄ puro foi oxidado termicamente por aquecimento em atmosfera de oxigênio em temperaturas e períodos de aquecimento variados. Como resultado, a área de

superfície específica aumentou, a faixa de absorção de luz tornou-se mais ampla e a separação de portadores de carga fotogerados acelerou. Além disso, esta modificação aumentou a produção de hidrogênio fotocatalítico em 4,3 vezes em comparação com o primitivo.

Para experimentação, ZHENG *et al.* (2016) promoveram a oxidação do g-C₃N₄ usando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e perceberam uma maior eficiência para formar grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do nanomaterial. O princípio desse método é promover a formação de grupos funcionais de superfície no composto, no caso, grupos hidroxila de superfície (–OH_s). Para formar –OH_s, H₂O e H₂O₂ foram escolhidos como provedores de hidroxila, através da sonólise de H₂O e da decomposição de H₂O₂, para isso, foi adotado tratamento ultrassônico. Os produtos são radicais hidroxila, como demonstrado pelas Equações 3.3 e 3.4.



Como abordado anteriormente, a adição de nanomateriais em matriz cimentícia pode ser beneficiada pela funcionalização desses materiais, uma vez que a adoção desse processo permite aumentar a distância entre as camadas de g-C₃N₄, facilitando a esfoliação e, por consequência, a dispersão do nanomaterial no meio.

Proporcionar maior homogeneidade de nanomateriais em matriz cimentícia têm numerosas vantagens, ao passo que evita a aglomeração de partículas e melhora as propriedades mecânicas. O método escolhido para execução desse processo de funcionalização no presente estudo foi a oxidação por funcionalização covalente, baseado nos estudos de ZHENG *et al.* (2016).

Geralmente, os tratamentos com oxidantes resultam na geração de hidroxila e grupos carboxila no plano basal de materiais de carbono (ZHENG, ZHANG, *et al.*, 2016). Considerando que os oxidantes muito fortes irão destruir a estrutura espacial de g-C₃N₄ (ZHANG, ZOU, *et al.*, 2003), um oxidante relativamente leve, o peróxido de hidrogênio, foi utilizado neste trabalho.

3.4.1.3 Outros exemplos

Muitas outras rotas de funcionalização para o g-C₃N₄ por método covalente são conhecidas na literatura, e podem ser adotadas de acordo com o objetivo final requerido, esses métodos estão sintetizados no Quadro 3.2.

Método	Rota de funcionalização	Propriedades aprimoradas	Referência
Cicloadição	Modificação da superfície do g-C ₃ N ₄ com quebra das ligações π e formação de ligações σ para síntese de anéis heterocíclicos que alteram as propriedades originais do nanomaterial.	Melhoria nas propriedades eletrônicas e demonstrou ser um eficiente catalisador para a oxidação.	ZHANG, LI e WANG (2014)
Reações de acoplamento cruzado	Ocorre quando dois fragmentos são unidos com o auxílio de um catalisador metálico. Um exemplo de aplicação nos nitretos de carbono é a modificação com grupos fenil halogenados, submetidos a uma reação com um ácido fenilborônico e um acrilato de terc-butila através das reações de acoplamento cruzado Suzuki e redutivo-Heck, respectivamente.	Maior dispersibilidade em diversos solventes, como dimetilsulfóxido, THF, n-hexano e éter dietílico. Maior eficiência fotocatalítica.	SUN, PHATAKE, <i>et al.</i> (2018)
Copolimerização	Método de dopagem molecular usado para a modificação de sistemas tradicionais de conjugação de π . Utiliza-se comonômeros aromáticos para criar um copolímero à base de g-C ₃ N ₄ enxertado com aromáticos com propriedades de interesse.	Melhorias na absorção óptica, estrutura, propriedades de bandas eletrônicas e comportamento fotocatalítico	FAN, ZHANG, <i>et al.</i> (2016)

Quadro 3.2 – Síntese de outras rotas covalentes possíveis para a funcionalização do g-C₃N₄.

3.4.2 MÉTODOS NÃO-COVALENTES

3.4.2.1 Definição

Como descrito anteriormente, a funcionalização covalente é geralmente conduzida via ligação química com as funcionalidades de superfície de g-C₃N₄. Já a funcionalização não-covalente consiste na interação de ligações π deslocalizadas nas paredes de carbono (hibridização sp² com ligações π) com a estrutura de anel hexagonal das moléculas funcionais, ou por meio de interações alternativas, como atração eletrostática (MAJDOUB, ANFAR e AMEDLOUS, 2020).

A interação não-covalente entre g-C₃N₄ e materiais orgânicos/inorgânicos podem ser fracas, o que leva a produtos com estabilidade inferior. No entanto, adotar uma estratégia não-covalente de síntese pode combinar as características de cada molécula e preservar as propriedades intrínsecas de ambas as metades, o que não é possível em interações covalentes (FIDAN, TORABFAM, et al., 2021).

3.4.2.2 Exemplos

Um dos métodos difundidos para a funcionalização do nitreto de carbono grafítico, segundo FIDAN *et al.* (2021), é a adsorção física de moléculas orgânicas na superfície da sua estrutura. As posições de borda da banda redox podem ser modificadas com a adição de moléculas orgânicas na superfície do g-C₃N₄.

A Teoria do Funcional da Densidade (TFD) é um dos métodos computacionais de modelagem mecânica quântica usados para revelar as características das bandas de valência e condução, a massa efetiva dos portadores, posições de borda de banda e propriedades ópticas. A precisão do TFD depende se o cristal simulado é uma boa aproximação da realidade ou não e de vários outros fatores, incluindo o tipo de material e a propriedade estudada (ZHANG, REN, *et al.*, 2019).

Por outro lado, a técnica de preparação de compósitos de polímeros semicondutores por dopagem de metais nobres, revelam o aumento da eficiência fotocatalítica, bem como a separação de buracos eletrônicos fotogerados, propriedades ligadas à funcionalização eficiente do g-C₃N₄. Em estudos sobre a melhoria da produção fotocatalítica de hidrogênio, QIN *et al.* (2016) apontam o aumento na absorção de luz visível causada pela inserção de metais nobres com ressonância de plásmon de superfície localizada (RPS) no g-C₃N₄.

De acordo com QIN *et al.* (2016), o desenvolvimento da atividade fotocatalítica depende principalmente do efeito sinérgico entre os componentes e da quantidade adequada de carga do material metálico. O composto Ag/g-C₃N₄ carregado com 3% em peso de Ag ofereceu a melhor fotoatividade, que foi cerca de 3,6 vezes maior que a do g-C₃N₄ puro.

Baseado na revisão bibliográfica supracitada, o presente trabalho pretendeu verificar a influência do g-C₃N₄ em termos de resistência mecânica e durabilidade de argamassas estruturais. Além disso, analisou o produto da funcionalização desse nanomaterial como uma

alternativa para combater efeitos de nucleação indesejados. A seguir será apresentada a metodologia escolhida para atingir os objetivos mencionados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos metodológicos que foram adotados para o desenvolvimento do trabalho estão descritos a seguir. Os ensaios foram realizados nos laboratórios do Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano) da UFMG.

4.1 MATERIAIS

Os materiais que foram utilizados para realização desta pesquisa estão descritos no Quadro 4.1.

Para produção das argamassas		Argamassa (Supergroute Quartzolit)
		Água de abastecimento da cidade de Belo Horizonte.
Adições:	Nanomaterial	g-C ₃ N ₄ *
	Agente de funcionalização	Peróxido de Hidrogênio 35%
*Produzido no LMCC do CTNano.		

Quadro 4.1 – Materiais utilizados.

A seguir, são informados os procedimentos relacionados à síntese do nitreto de carbono grafítico e à sua funcionalização, produto denominado OH-g.

4.1.1 SÍNTESE DO NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-C₃N₄)

O processo de produção do nitreto de carbono grafítico foi realizado com base no que descrevem PAPAILIAS *et al.*, (2015). A saber, a metodologia utilizada pelos autores foi adaptada após realização de uma série de testes preliminares de síntese.

Em um crisol de carbetto de silício (SiC), foram adicionados 300g de melamina (C₃H₆N₆); em seguida, a abertura do recipiente foi selada com papel alumínio. Então, o crisol é inserido em uma estufa do tipo “mufla” para que o material pudesse ser submetido a altas temperaturas, em uma taxa controlada.

O processo ocorre em uma atmosfera oxidante, com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$; permanecendo até que a temperatura atinja 500°C . Após atingir o patamar desejado, este parâmetro é mantido constante durante um período de 2h. Por fim, o aquecimento é desligado. Assim, o sistema passa por um processo de resfriamento natural até atingir a temperatura ambiente. O produto obtido a partir deste procedimento é o $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Na prática, o nitreto de carbono grafítico é mantido em suspensão aquosa para uma melhor incorporação nas pastas de cimento. Na presente pesquisa a concentração da solução de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ produzida é de 207,4g para um litro de água.

4.1.2 ARGAMASSA

A argamassa comercial utilizada foi o Supergroute da marca Quartzolit, cujas características de preparo estão descritas no Quadro 4.2.

Supergraute Quartzolit		
Consumo	2290kg/m ³	
Tempo de utilização após preparo	No máximo 30 minutos	
Temperatura ambiente de trabalho	30 °C a 40 °C	
Quantidade total de água utilizada	3,2L para um saco de 25kg	
Composição	Cimento, agregados minerais, aditivos químicos não tóxicos e fluidificante.	
Modo de preparo	Adicione na argamassadeira $\frac{2}{3}$ da água e misture intensamente por 3 minutos. A seguir adicione a água restante e misture por mais 3 minutos.	
Resistência à compressão esperada	Idade	Resistência à compressão
	24 h	25 MPa
	3 d	35 MPa
	28 d	50 MPa

Quadro 4.2 – Informações do produto comercial de referência. Adaptado de (SAINT-GOBAIN DO BRASIL, 2022).

Preliminarmente, foram realizadas análises termogravimétricas do material de referência a fim de estimar, com maior confiabilidade, a composição do SupergROUT da Quartzolit, principalmente em termos de teor de cimento, uma vez que a porcentagem de nanomaterial é em função desse parâmetro.

A análise resultou em um teor de 16,9% de cimento para o material como um todo. Isso implica que os valores adotados em porcentagem de nanomaterial para a presente pesquisa foram dados em relação à 16,9% da massa do groute, visto que a literatura abordada se baseia no cálculo de volume de nanomaterial em reação à massa do cimento, excluindo adições.

4.1.3 ÁGUA

Nos ensaios de consistência e na moldagem dos corpos de prova utilizou-se a água disponível no CTNano, fornecida pela COPASA MG (Companhia de Saneamento de Minas Gerais).

4.1.4 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H_2O_2)

O peróxido de hidrogênio da fabricante Neon de concentração 35% P.A. (frasco plástico) foi utilizado para a funcionalização do g- C_3N_4 . Para isso, foram realizados testes com teores de 0, 10, 40 e 80% de H_2O_2 .

4.1.5 FUNCIONALIZAÇÃO DO g- C_3N_4

A modificação por hidroxilação da superfície de g- C_3N_4 foi realizada pelo tratamento ultrassônico da imersão do g- C_3N_4 sintetizado (de concentração igual a $207,4g.L^{-1}$), com a solução de peróxido de hidrogênio 35% (H_2O_2), procedimento conforme ilustrado na Figura 4.1. Para isso, as amostras foram divididas em quatro frascos: com 0, 10, 40 e 80% em peso de solução de H_2O_2 . Em seguida, as foram submetidas a 10 minutos de tratamento ultrassônico. É importante frisar que outros tempos de ultrassom foram testados preliminarmente (20 e 60 minutos), mas não demonstraram mudanças em relação ao tempo de 10 minutos.



Figura 4.1 – Ultrassom de amostras de $g-C_3N_4$ com e sem H_2O_2 durante 10 minutos.

Para a análise das amostras, as alíquotas coletadas após a funcionalização foram secas na mufla a 60°C por 24h (Figura 4.2), e em seguida, foram rotuladas de A-D, como indicado na Tabela 4.1.



Figura 4.2 – Mufla utilizada para secagem das amostras.

Amostra	Denominação	H ₂ O ₂	Ultrassom
A	g-C ₃ N ₄	Não	10 min
B	OH-g ₁₀	10%	10 min
C	OH-g ₄₀	40%	10 min
D	OH-g ₈₀	80%	10 min

Tabela 4.1 – Identificação das amostras.

Após a secagem foi possível observar diferenças de volume e de tonalidade entre as amostras (Figura 4.3). Amostras com maiores proporções de H₂O₂ e que tenham passado pelo banho ultrassônico apresentaram menor volume e coloração mais escura que as demais, assumindo um tom alaranjado. Por outro lado, amostras como a de referência ‘A’ exibiram um tom amarelo claro e maior volume de material.



Figura 4.3 – Comparação da tonalidade entre as amostras A e D após secagem.

Entretanto, para verificação da efetividade da funcionalização, foi necessária uma investigação mais completa da microestrutura, como análises termogravimétricas (TG) e de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), que serão abordadas a seguir.

4.2 MOLDAGEM E TRAÇOS

Foram preparados cinco grupos de amostras, incluindo a amostra de referência, afim de realizar um estudo comparativo entre elas. Os grupos amostrais foram denominados conforme descrito na Tabela 4.2.

Grupo de Amostras	Materiais
Ref	Argamassa SupergROUT Quartzolit + água
CN025	Ref. + g-C ₃ N ₄ (0,25%)
CN050	Ref. + g-C ₃ N ₄ (0,5%)
CN100	Ref. + g-C ₃ N ₄ (1%)
CN-F*	Ref. + g-C ₃ N ₄ (60%) + H ₂ O ₂ (40%)
*O produto funcionalizado de g-C ₃ N ₄ + H ₂ O ₂ é denominado OH-g.	

Tabela 4.2 – Amostras e respectivas dosagens estudadas neste trabalho.

Em virtude da determinação dos teores de nanomateriais utilizados, e com base na literatura, observa-se que, em geral, quando a porcentagem de nanomateriais ultrapassa 1%, a aglomeração das nanofolhas começa a prejudicar tanto as propriedades mecânicas quanto a trabalhabilidade da argamassa. Nesse sentido, foram elaborados traços com teores entre 0,25% e 1% em peso de nanomaterial em relação a massa de cimento.

Após os ensaios mecânicos e de durabilidade das argamassas CN025, CN050 e CN100, foi constatado que a amostra que exibiu melhor desempenho foi a CN100. Entretanto, o produto da funcionalização de amostras com 1,0% de g-C₃N₄ influenciaria demasiadamente na trabalhabilidade das argamassas, em função do aumento expressivo da quantidade de líquido (H₂O₂) presente na mistura. Para isso, foram realizados testes de ensaio de abatimento com 0,6% de g-C₃N₄, os resultados se aproximaram dos valores de diâmetro de espalhamento médio da amostra de referência, e essa composição foi escolhida.

Nas argamassas produzidas, para que a relação a/c se mantivesse fixa, a parte correspondente ao $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e ao H_2O_2 nas suspensões aquosas foram descontadas da massa total de água. Este procedimento foi feito conforme a metodologia desenvolvida por SOUZA *et al.* (2020).

As quantidades de materiais para cada traço, seguindo as especificações do fabricante do Supergroute utilizado, estão detalhadas na Tabela 4.3.

Denominação de cada grupo	Argamassa Quartzolit (g)	Água (g)	Suspensão aquosa		
			$\text{g-C}_3\text{N}_4$ (g)	H_2O_2 (g)	Água (g)
Ref.	2200	281,6	-	-	-
CN025	2200	278,1	0,93	-	3,5
CN050	2200	274,5	1,86	-	7,1
CN100	2200	267,4	3,71	-	14,2
CN-F	2200	270,3	2,23	1,48	11,3

Tabela 4.3 – Traços e denominação das pastas.

O preparo da argamassa seguiu o seguinte procedimento, baseado na norma ABNT NBR 16541:

- i. Colocação do graute + 75% da água na argamassadeira nos primeiros 10 segundos (Figura 4.4-b);
- ii. Mistura durante 30 segundos na velocidade baixa para homogeneização;
- iii. Aumenta-se para a velocidade alta por mais 60 segundos;
- iv. Colocação da água restante, junto à adição de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ou OH-g , se houver, com a argamassadeira em movimento;
- v. Mistura por mais 60 segundos em velocidade alta (Figura 4.4-c).



Figura 4.4 – Preparo do grupo de amostras de referência.

Para o preparo dos corpos de prova aplicou-se desmoldante com auxílio de um pincel. Após a mistura, os moldes foram preenchidos em duas camadas com um período de repouso de 10 segundos entre elas, para que as bolhas de ar do material pudessem chegar à superfície.

Em seguida, os corpos de prova foram rasados, identificados, cobertos com placa de vidro e levados à câmara úmida, onde permaneceram por 24 horas (Figura 4.5). Após o desmolde dos corpos de prova, as amostras foram imersas em tanque com solução saturada de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2).



Figura 4.5 – Corpos de prova levados à câmara úmida por 24h.

Para a realização do experimento, foram produzidos 45 corpos de prova prismáticos de dimensões 25 x 25 x 280 mm, de tal forma que, ao serem divididos ao meio, resultassem em 90 corpos de prova de 25 x 25 x 140 mm ensaiados à flexão por três pontos, e, quando rompidos, resultem em 180 amostras semelhantes para a compressão axial. Desse modo, para cada idade de cura analisada, foram destinadas três amostras de 25 x 25 x 280 mm por grupo. A relação da quantidade de CPs rompidos em cada ensaio e em cada idade consta no Quadro 4.3.

Quantidade de CPs	Idade dos CPs		
	3 dias	7 dias	28 dias
Flexão*	5	5	5
Compressão Axial**	5	5	5
Total de CPs por grupo*	15		
*Corpos de prova prismáticos com dimensões 25x25x140mm³.			
**Corpos de prova gerados após o comprimento dos CPs à flexão. Dimensões de 25x25x70mm³.			

Quadro 4.3 – Relação de quantidade de CPs por grupo e ensaios mecânicos.

Além dos corpos de prova em forma de viga, foram elaborados 72 corpos de prova cilíndricos de medidas 50mm de diâmetro x 100mm de altura, para os traços REF, CN025, CN50 e CN100. Os CPs carbonatados tiveram cura de 7 dias e sazonalamento de um dia, sendo direcionados para a câmara de carbonatação com a idade de 8 dias. A relação da quantidade de CPs rompidos para cada traço consta no Quadro 4.4.

Quantidade de CPs carbonatados	Idade de carbonatação dos CPs* (dias)	
	29	59
Compressão Diametral	5	5
Compressão Axial	4	4
Total de CPs por grupo**	18	

*Todos com 7 dias de cura e 1 de sazonalamento

** CPs cilíndricos com dimensões de 50mm de diâmetro x 100mm de altura

Quadro 4.4 – Relação quantidade de CPs carbonatados por grupo e ensaios mecânicos.

Com as amostras prontas, a próxima etapa consistiu em sua caracterização física, mecânica e química através da realização dos testes destrutivos e não destrutivos. Para determinação das propriedades mecânicas, foram realizados ensaios de resistência à tração na flexão (flexão 3 pontos) e resistência à compressão. Essas caracterizações são fundamentais para averiguar se o compósito desenvolvido foi adequado para ser aplicado industrialmente e verificar melhorias relativas à adição de nanomateriais em sua composição.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

Os procedimentos que foram adotados para a caracterização da argamassa estrutural estão descritos a seguir. Os ensaios foram realizados nos laboratórios do Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da UFMG (CTNano).

4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS INICIAIS

Diferentes técnicas de microscopia e espectroscopia foram utilizadas para caracterização das amostras e dos nanomateriais aplicados. Para a caracterização inicial do g-C₃N₄, foram usadas as técnicas de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), e ensaio de área superficial (BET).

A microscopia óptica foi utilizada para verificar se o nível de fotoluminescência do g-C₃N₄ em suspensão aquosa estaria de acordo com o esperado. Em relação a microestrutura, a MET foi realizada para visualização do tamanho e morfologia das partículas de g-C₃N₄. Já as análises FTIR foram realizados para determinação das bandas do g-C₃N₄ produzido, observando os padrões e ligações químicas do material.

Relativos ao material funcionalizado, a TG avaliou as propriedades térmicas do g-C₃N₄, verificando alterações na temperatura de decomposição por inclusão de grupos funcionais na microestrutura. Por outro lado, a BET foi empregada para verificar mudanças na área superficial específica por influência da maior presença de defeitos no material após a funcionalização covalente.

4.3.1.1 Microscopia Óptica

Em função de verificar se a suspensão aquosa de g-C₃N₄ apresenta propriedades fotoluminescentes, e, por tanto, está adequada para uso, foi utilizado um microscópio óptico (MO) trinocular com iluminação transmitida da marca ZEISS. O material foi dividido em dois lotes, sendo o Lote 1 a suspensão “inalterada”, mas que em sua preparação já havia passado por tratamento ultrassônico por 10 minutos; e o Lote 2, submetido a 20 minutos de ultrassom. A utilização do ultrassom teve o intuito dispersar as partículas e reduzir o número de camadas, potencializando as propriedades ópticas do material.

Além disso, para cada lote foram coletadas amostras após 5 segundos de agitação mecânica, denominadas “MIX”, e amostras da porção sobrenadante, após a decantação de parte do material, denominadas “SBN”. O objetivo desse procedimento foi verificar qual o melhor método para adotar na elaboração das argamassas. Em resumo, a Tabela 4.4 indica a identificação de cada amostra.

Lote	Ultrassom	Sobrenadante	Mistura (mix)
L1-MIX	10 min	Não	Sim
L1-SBN	10 min	Sim	Não
L2-MIX	20 min	Não	Sim
L2-SBN	20 min	Sim	Não

Tabela 4.4 – Identificação dos lotes.

Frações de cada lote com 10 μ L foram inseridas sobre lâminas de ensaio limpas com álcool isopropílico, para melhor dispersão e visualização da suspensão em microscópio óptico. Foi necessário gotejar 5 μ L de álcool isopropílico em cada lote, devido à aglomeração de partículas verificada na primeira tentativa do ensaio. Em seguida, as amostras foram expostas à temperatura ambiente até que a gota evaporasse (Figura 4.6) e foram encaminhadas para a obtenção das imagens ampliadas por MO.

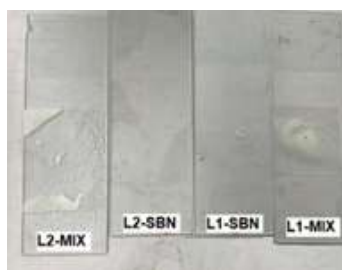


Figura 4.6 – Identificação das lâminas.

4.3.1.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Uma das formas de verificação da formação de grupos funcionais na superfície do g-C₃N₄ é através da observação dos padrões típicos e ligações químicas do material por meio da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Para isso, o FTIR das amostras A-D foi realizado com auxílio de um espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR Frontier, em Modo ATR, com varredura de 650 a 4000cm⁻¹, resolução de 4cm⁻¹, com 32 scans e força de 115N.

4.3.1.3 Análise termogravimétrica (TG)

Em função da verificação da funcionalização efetiva da superfície, análises comparativas das propriedades térmicas do g-C₃N₄ primário e após a funcionalização foram realizadas. O objetivo dessa análise foi observar o comportamento térmico das amostras quanto à temperatura inicial de degradação, que pode apresentar variação conforme há inserção de defeitos na superfície do g-C₃N₄. A análise termogravimétrica (TG) das amostras A-D foi realizada por um analisador térmico simultâneo TG/DTA Perkin Elmer STA 8000, o procedimento foi conduzido em atmosfera de ar sintético a 20ml.min⁻¹, com temperatura entre 30 e 920°C e taxa de 10°C.min⁻¹.

4.3.1.4 Ensaio de adsorção gasosa de nitrogênio (BET)

A adsorção de N₂ foi realizada em equipamento Analisador de Área Superficial Microtrac Belsorp-max com erro experimental de 5,0%. O método de medida adotado foi o Carbon black. As amostras avaliadas foram previamente desgaseificadas sob vácuo a 300 °C por 3 h. O modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938; BRUNAUER, 1945) foi usado para inferir a área de superfície específica (S_p) dos materiais examinados. A distribuição de tamanho de poros foi obtida combinando os modelos BET com BJH (Barret, Joyner e Hallenda).

4.3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS

4.3.2.1 Determinação do índice de consistência

O ensaio para determinação do índice de consistência para cada traço teve início após 15 minutos da mistura do grão com a água, sendo utilizado para avaliar a propagação do raio de espalhamento e a variação da fluidez da argamassa após adições de nanomateriais no estado fresco. Embora seja considerado um ensaio monoponto (aplicação de um único par de valores de tensão e taxa de cisalhamento), seus resultados são bem relevantes na ausência de métodos de ensaio mais sofisticados. O procedimento foi executado conforme a ABNT NBR 13276:2016.

Primeiramente, o molde troncônico foi posicionado sobre o centro da mesa para índice de consistência. Em seguida, o molde foi vertido em três camadas sucessivas, com alturas

aproximadamente iguais, e aplicar em cada uma delas, respectivamente, quinze, dez e cinco golpes com o soquete, de maneira a distribuí-las uniformemente, completando o volume do molde com mais argamassa conforme a necessidade (Figura 4.7).

O molde foi levantado com velocidade adequada para assegurar uma mínima perturbação lateral e minimizar os efeitos inerciais. Por fim, foi acionada a manivela da mesa para índice de consistência, de modo que a mesa suba e caia 30 vezes em 30 segundos de maneira uniforme.



Figura 4.7 – Ensaio de abatimento.

Após a completa parada da pasta, três raios de espalhamento foram anotados, em milímetros, em três diâmetros tomados em pares de pontos uniformemente distribuídos ao longo do perímetro do círculo formado, como indica a Figura 4.8. Por fim, foi determinado o raio médio de espalhamento de cada traço.

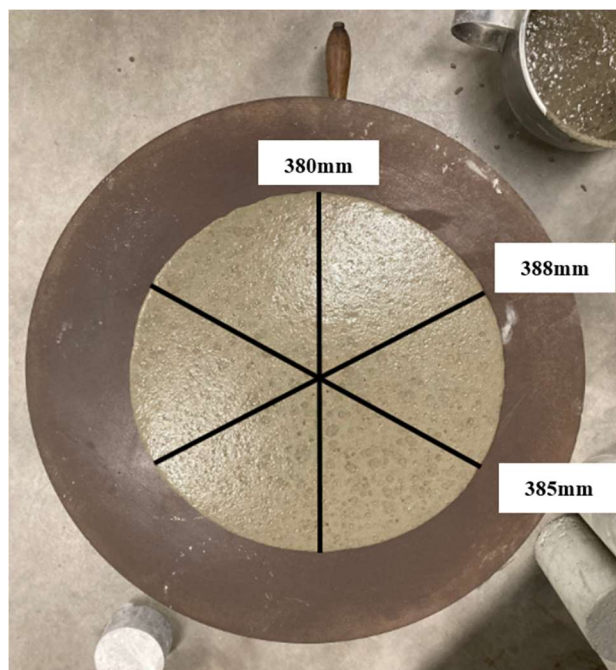


Figura 4.8 – Determinação do diâmetro médio de espalhamento da argamassa pela média de três medidas.

A seguir serão discutidas as caracterizações da argamassa no estado endurecido. É interessante avaliar as propriedades mecânicas e a microestrutura resultante de cada grupo amostral, com o objetivo de verificar o aprimoramento da resistência mecânica e a durabilidade decorrente da adição dos nanomateriais.

4.3.2.1 Medidas de porosidade e densidade

A densidade e volume de poros de cada amostra com 7 dias de idade foram determinados usando o princípio de Arquimedes. Esta técnica consiste em submeter as amostras a ensaios de absorção de água por imersão e avaliar a quantidade de massa deslocada e absorvida pelo corpo (RICHARDS e LINDLEY, 2006).

Em função da obtenção da densidade teórica das partículas da argamassa após hidratação (d_s) parâmetro necessário para o cálculo da porosidade total (PT) e densidade volumétrica (ρ_s), é necessário levantar a composição e densidades de cada produto. Por meio de testes preliminares a este estudo, aferiu-se que a argamassa é composta por 17,7% de cimento e aditivo, 14,58% de gesso e 67,72% de areia. Para a densidade do cimento igual a $3,15\text{g.cm}^{-3}$; do gesso (sulfato de cálcio) igual a $2,96\text{g.cm}^{-3}$ e da areia (quartzo) igual a $2,65\text{g.cm}^{-3}$, tem-se:

$$d = 0,1770 \times 3,15 + 0,148 \times 2,96 + 0,6772 \times 2,65$$

$$d = 2,78 \text{ g. cm}^{-3}$$

Por fim, para a obtenção da porosidade total (PT), porosidade aberta (PA), densidade volumétrica (ρ_s) foram utilizadas as equações 4.1 a 4.3, respectivamente.

$$\% PT = 100 \times \left(1 - \frac{d_a \times m_s}{d(m_u - m_{sub})} \right) \quad (\text{Equação 4.1})$$

$$\% PA = 100 \times \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_{sub}} \right) \quad (\text{Equação 4.2})$$

$$\rho_s = \frac{d_a \times m_s}{(m_u - m_{sub})} \quad (\text{Equação 4.3})$$

onde:

m_s = massa seca;

m_u = massa úmida (fora d'água);

m_{sub} = massa submersa;

d_a = densidade da água (adotada 1 g.cm^{-3}),

ρ_s = densidade volumétrica (g.cm^{-3}),

d = densidade teórica das partículas da argamassa após hidratação ($2,78 \text{ g.cm}^{-3}$).

O volume de poros influencia diretamente a resistência mecânica do material, por este motivo, no contexto da pesquisa desenvolvida, é interessante que este volume seja o menor valor possível atingindo, assim, uma resistência elevada.

4.3.2.2 Ensaio de Tração na Flexão

Corpos de prova prismáticos de base quadrada, com as dimensões de $25 \times 25 \times \approx 140 \text{ mm}$ (variando de 1 a 2 centímetros a mais para cada molde), foram submetidos à flexão por 3 pontos, utilizando o equipamento EMIC®, Modelo DL 10000 e velocidade de aplicação de carga foi mensurada por meio do deslocamento do pórtico, igual a $0,05 \text{ mm.min}^{-1}$ durante o ensaio. A

determinação da resistência à tração por flexão foi aferida considerando os preceitos da norma ABNT NBR 12142:2010.

Após o ensaio, foram coletadas as cargas de ruptura e obtido o valor da tensão de tração através da Equação 4.4.

$$\sigma_t = \frac{F.l}{b.d^2} \quad (\text{Equação 4.4})$$

sendo:

σ_t = resistência à tração na flexão (MPa);

F = força máxima resistida no ensaio (N);

l = distância entre os apoios (nesse caso, 140mm);

b = largura média do corpo de prova (mm);

d = altura média do corpo de prova (mm).

O ensaio foi conduzido de forma a induzir a localização da superfície de ruptura para exatamente a metade do CP, por meio da confecção de um entalhe de 5mm ilustrado na Figura 4.9.



Figura 4.9 – Entalhe para direcionamento da carga.

A ruptura realizada no ensaio ilustrado na Figura 4.10 faz com que os corpos de prova sejam divididos em duas partes semelhantes, com separação na seção transversal, aproximadamente no ponto médio ao longo de sua extensão. Para cada metade coletada, foram realizados os ensaios de compressão direta.



Figura 4.10 – Ensaio de Flexão por três pontos.

4.3.2.3 Compressão Axial

O ensaio de compressão axial foi realizado com a utilização da prensa universal de marca SHIMADZU, modelo AGS-X, com célula de carga de 300kN, com velocidade de ensaio igual a $0,5\text{mm.min}^{-1}$. A determinação da resistência à compressão de CPs prismáticos foi aferida segundo a norma ABNT NBR 12142:2010. Os mesmos corpos de prova rompidos na tração por flexão foram utilizados, de dimensões $25 \times 25 \times 70 \text{ mm}$ (Figura 4.11), para isso, foram utilizadas chapas de aço de dimensões $25 \times 25 \text{ mm}$ nas faces do corpo de prova que irão receber a carga. Esse ensaio pretendeu garantir a homogeneidade das amostras, obtendo assim um ensaio mais representativo e comparativo, uma vez que o rompimento por flexão não danifica as propriedades mecânicas das partes restantes do CP. As tensões foram determinadas a partir da Equação 4.5.

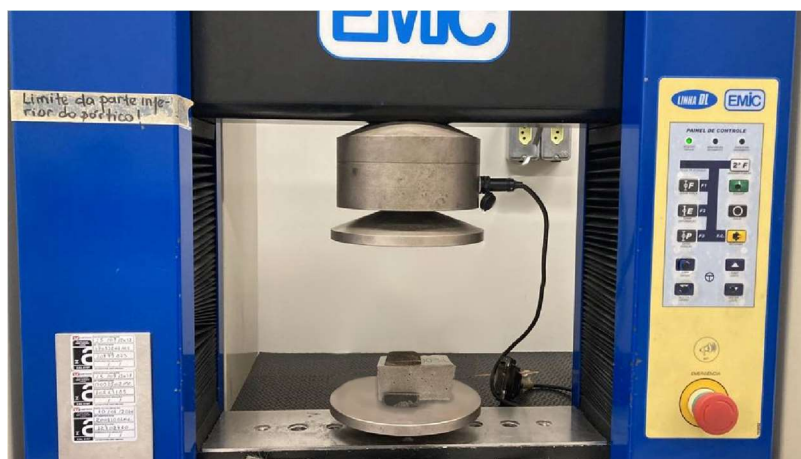


Figura 4.11 – Exemplo de corpos de prova rompidos à compressão.

$$\sigma_c = \frac{F}{A} \quad (\text{Equação 4.5})$$

sendo:

σ_c = resistência à compressão (MPa),

F = carga aplicada (kN),

A = área de contato da amostra (635mm²).

4.3.2.4 Carbonatação acelerada

Para o ensaio de carbonatação acelera, após os 7 dias de cura e um dia de sazramento, 10 corpos de prova de cada grupo foram acondicionados em câmara de carbonatação, com teor de CO₂ de 5,0% ± 0,1, durante períodos de 29 e 59 dias. A umidade relativa da câmara será mantida em 65% ± 1,0, e sua temperatura em 32,0°C ± 0,1. A metodologia adotada foi abordada por Pauletti (2004) em estudos comparativos de métodos de carbonatação acelerados.

Na data estipulada, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de tração por compressão diametral. Em seguida, para análise da frente de carbonatação, e tomando como referência as especificações da norma CPC - 18 (RILEM, 1988), foi aspergida solução de fenolftaleína, na concentração de 10%, na superfície de ruptura dos corpos de prova. Após 10 minutos, as amostras foram secas e fotografadas para análise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, selecionou-se a suspensão aquosa de g-C₃N₄, verificando o grau de esfoliação e fluorescência de cada lote. As proporções de nanomateriais foram previamente estabelecidas com base em testes preliminares e a partir da literatura. Os comportamentos no estado fresco e no estado endurecido das argamassas foram avaliados. A porosidade, densidade, propriedades mecânicas e de durabilidade foram aferidos. Para cada argamassa produzida, triplicatas das análises foram feitas, afim de determinar a média aritmética e desvio padrão, para garantir a significância estatística e confiabilidade dos resultados.

5.1 MICROESTRUTURA DOS NANOMATERIAIS

5.1.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Afim de determinar qual lote é mais adequado para utilização nas moldagens, comparou-se a intensidade da emissão de luz de cada um deles, uma vez que a fotoluminescência é uma propriedade oriunda do g-C₃N₄ e revela boa funcionalidade de suas propriedades ópticas, e portanto, aptidão para o uso. Além disso, verificou-se a uniformidade do material quanto ao formato e a aglomeração das partículas, com o objetivo de assegurar a escolha de um material que estivesse bem esfoliado permitindo melhor dispersão em matriz cimentícia.

A nível comparativo, foram selecionadas as imagens agrupadas na Figura 5.1, todas as imagens seguem a mesma escala, com uma objetiva de 40x. Em resumo, é notável a maior intensidade da fotoluminescência na amostra L2-MIX, indicando melhor esfoliação por redução do número de camadas.

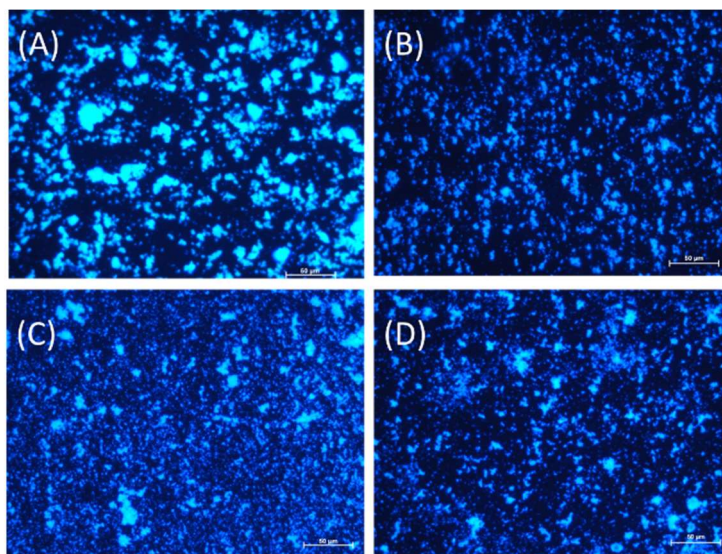


Figura 5.1 – Comparativo da análise por MO, sendo (A) L2-MIX (Lote 2 após mistura), (B) L2-SBN (Lote 2 sobrenadante), (C) L1-MIX (Lote 1 após mistura) e (D) L1-SBN (Lote 1 sobrenadante).

A seguir são expostas as respectivas imagens ampliadas de cada lote. Observando as Figuras 5.2 e 5.3 é perceptível que as amostras do lote L2 exibem maior fotoluminescência que as demais. A amostra L1, por outro lado, demonstra uma maior aglomeração de partículas em detrimento dos efeitos de nucleação característicos para nanomateriais, o que não é desejável e resulta provavelmente do menor tempo de ultrassom desse lote.

Entende-se, com isso, que o ultrassom contribuiu para uma melhor esfoliação das camadas do nitreto de carbono grafítico. Além disso, 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 (50 µm).

Considerando a discussão acima, para a presente pesquisa, as argamassas as quais os traços utilizam g-C₃N₄ primário (CN025, CN050 e CN100), foram preparadas utilizando o lote L2 – MIX, com 10 minutos de ultrassom.

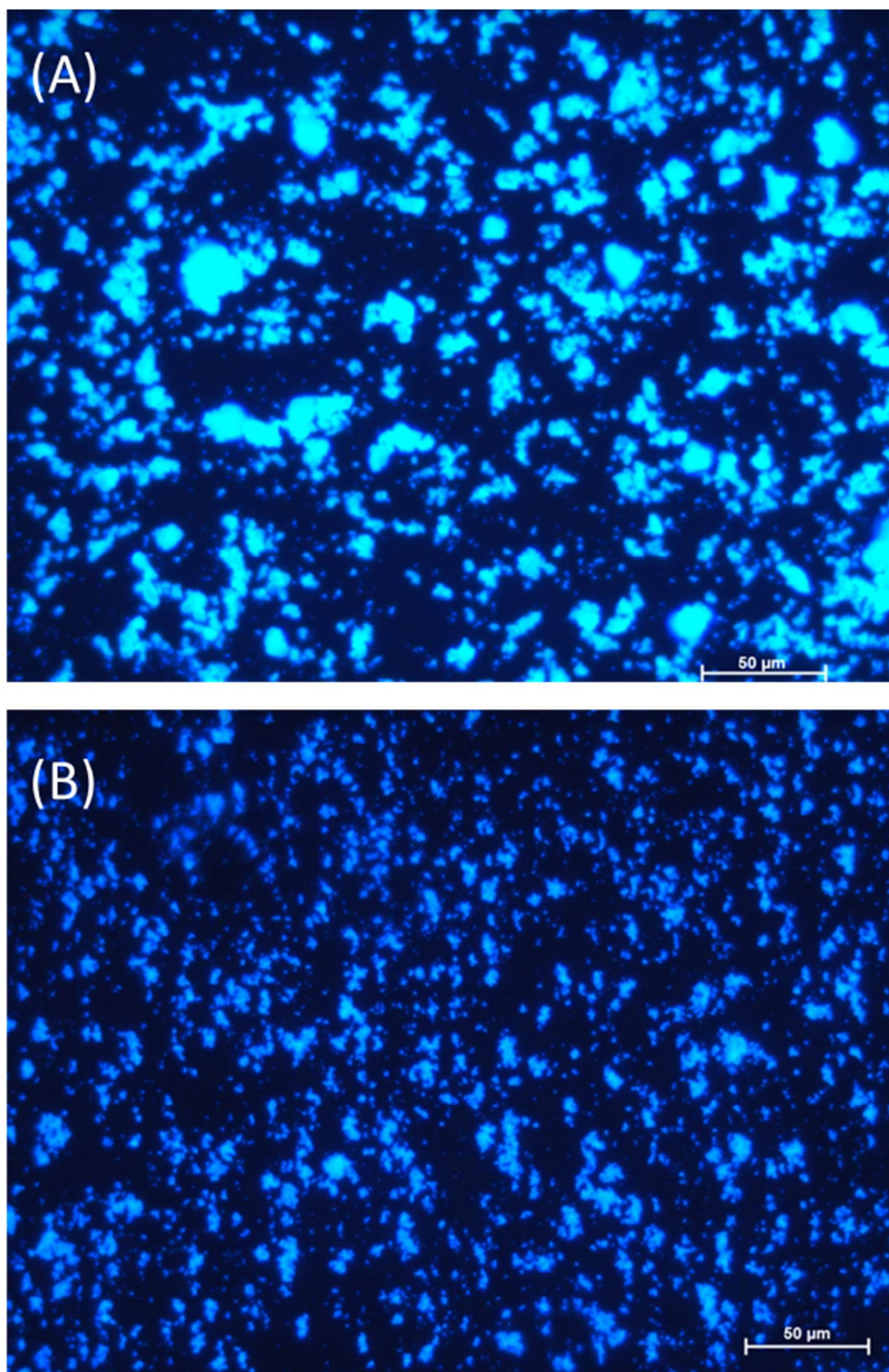


Figura 5.2 – Imagens de MO das amostras de g-C₃N₄ do lote L2, sendo (A) MIX e (B) SBN.

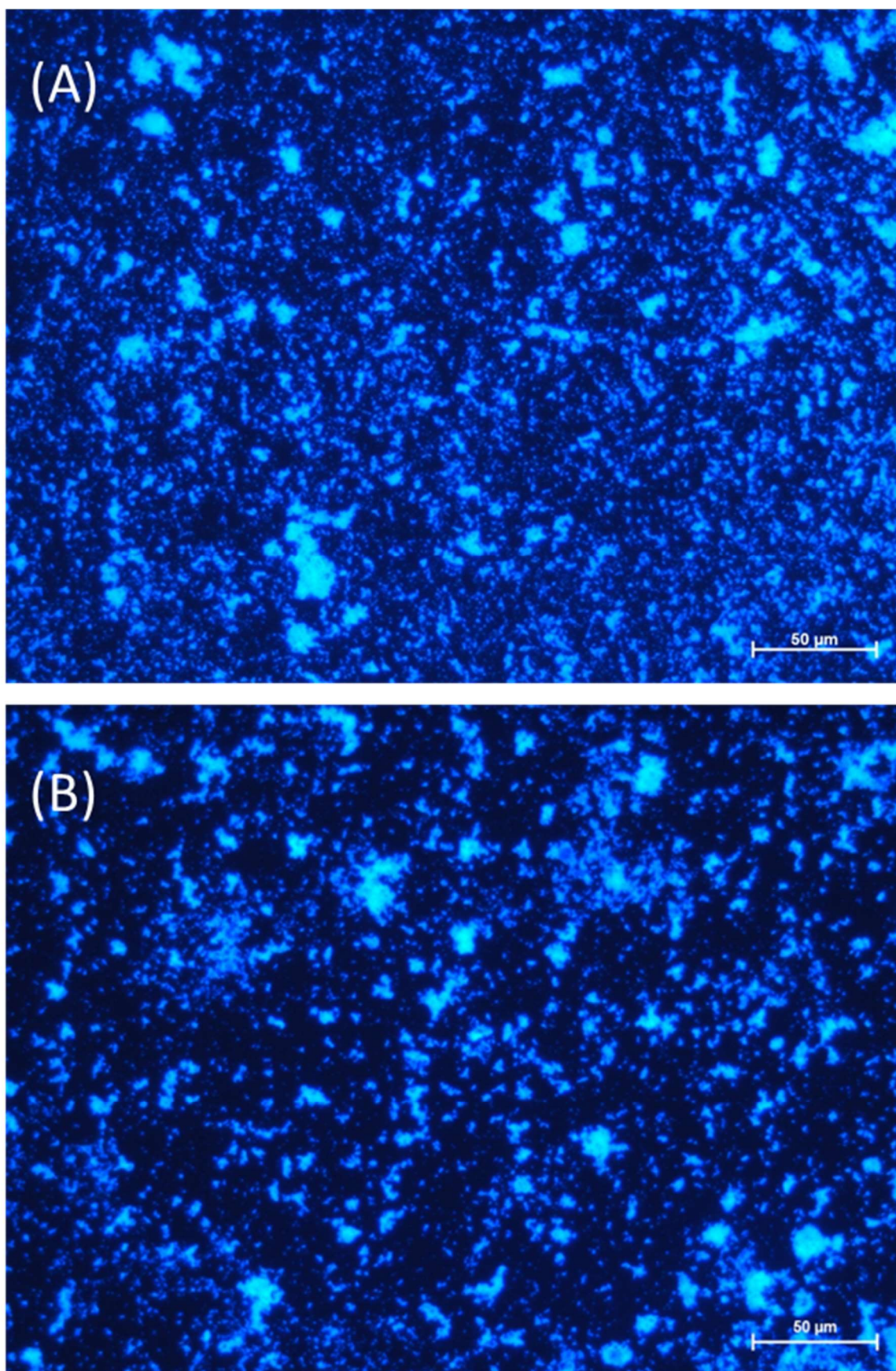


Figura 5.3 – Imagens de MO das amostras de g-C₃N₄ do lote L1, sendo (A) MIX e (B) SBN.

5.1.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

O FTIR resultante da análise da amostra do lote L2-mix de g-C₃N₄ esfoliado, utilizada para moldagem dos traços CN025, CN050 e CN100, está indicado na Figura 5.4. O pico no número de onda 806cm⁻¹ é atribuído tipicamente à vibração das unidades de heptazina (tri-s-triazina) do nitreto de carbono grafitico. Já a série de picos observada na região entre 1200 e 1700cm⁻¹ corresponde à vibração de unidades de repetição de heterociclos aromáticos C–N e C=N (GUO, SHI, *et al.*, 2017; TAN, SHU, *et al.*, 2018).

Por sua vez, a banda verificada entre os números de onda de 3000 e 3500cm⁻¹ pode ser atribuída a vibrações derivadas das ligações O-H de grupos hidroxila na superfície.

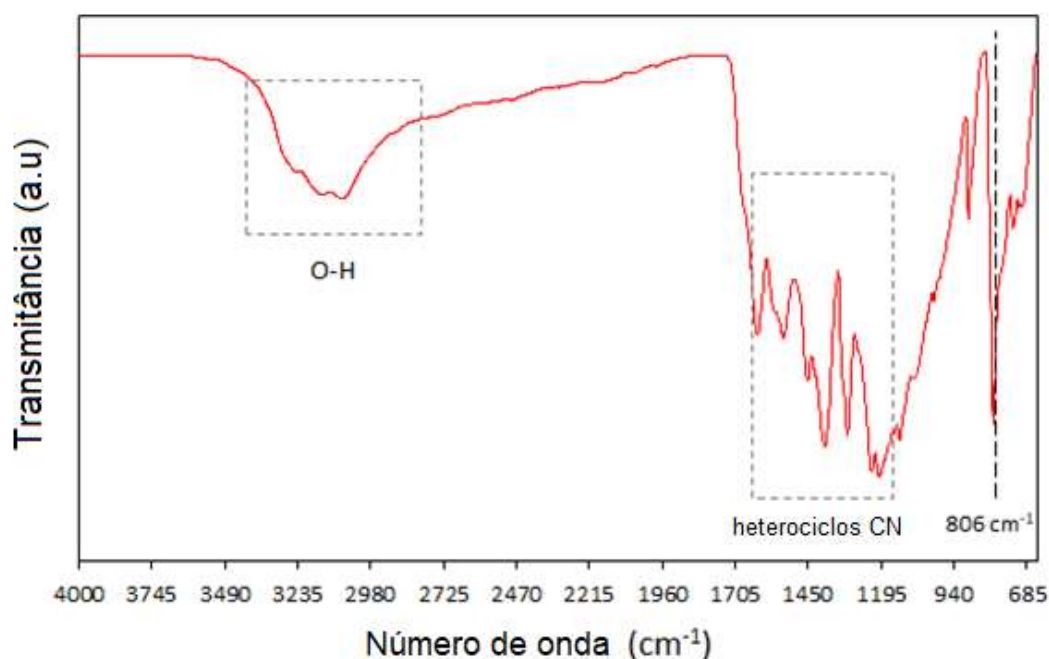


Figura 5.4 – FTIR do g-C₃N₄ esfoliado.

Quando os padrões de FTIR de g-C₃N₄ primário após a hidroxilação da superfície (OH-g) são comparados (Figura 5.5), é notável que as características típicas da vibração das unidades de heptazina e dos heterociclos aromáticos de CN permaneceram intactas após a esfoliação da superfície. Por outro lado, na faixa entre 3000-3500cm⁻¹, o material com 40% de H₂O₂ na composição possui concavidade com maior intensidade, o que é atribuído à intensidade da

presença de grupos hidroxila, entretanto a análise FTIR é apenas qualitativa, para determinar a funcionalização em termos quantitativos, outros métodos são indicados, como o DRX e TG (TAN, SHU, *et al.*, 2018).

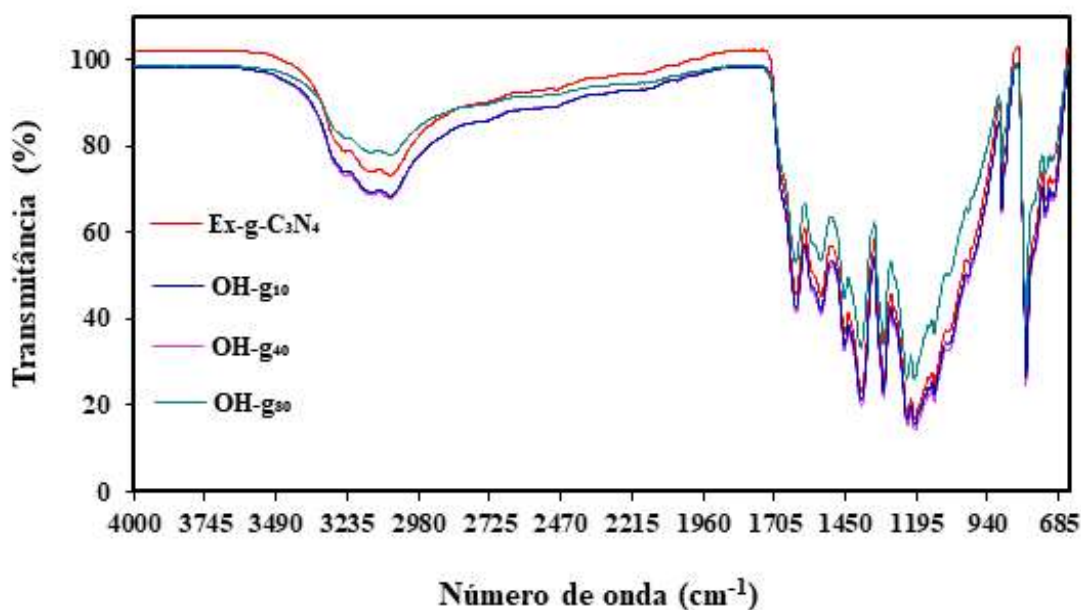


Figura 5.5 – FTIR do g-C₃N₄ primário e de amostras funcionalizadas com 10, 40 e 80% de H₂O₂.

5.1.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

O estudo do comportamento térmico do material antes e depois da hidroxilação de sua superfície é essencial para verificar se há alteração na temperatura de decomposição, ocasionada pela modificação da superfície do material pela inserção de grupos funcionais e/ou pela criação de defeitos, analisando a efetividade da funcionalização. A TG ilustrada pela Figura 5.6 evidencia um comportamento similar das amostras g-C₃N₄ e OH-g₁₀, OH-g₈₀, com início do processo de degradação próximo aos 600 °C e fim aos 750 °C. A amostra OH-g₄₀, por outro lado, demonstra uma curva com deslocamento considerável à esquerda, com diminuição das temperaturas de início e final de degradação para região de 550-680 °C. Além disso, a perda de massa acentuada até os 550 °C na amostra OH-g₄₀ sugere que parte do OH foi incorporado à estrutura do g-C₃N₄ e foi liberado durante o aquecimento. Esse comportamento pode sugerir que há maior número de defeitos e de produtos voláteis presentes na amostra OH-g₄₀.

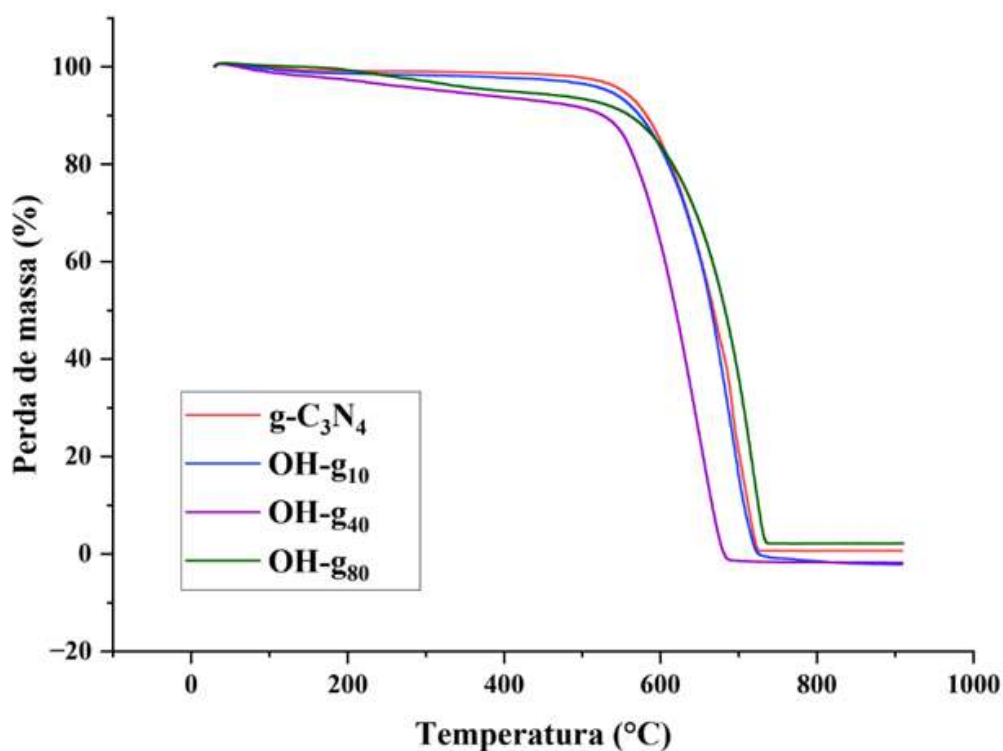


Figura 5.6 – TG das amostras de g-C₃N₄ esfoliado (g-C₃N₄) e de g-C₃N₄ com 10, 40 e 80% de H₂O₂ (OH-g₁₀, OH-g₄₀, OH-g₈₀, respectivamente).

Da mesma forma, a análise da DTG (Figura 5.7) expressa, com maior precisão, a temperatura de degradação do material através dos picos de variação de massa. Confirmando o que já foi mencionado, para o material com maior funcionalização aparente (OH-g₄₀) observa-se um maior deslocamento à esquerda da temperatura de maior degradação termica, com uma diferença de 50°C em relação ao material esfoliado.

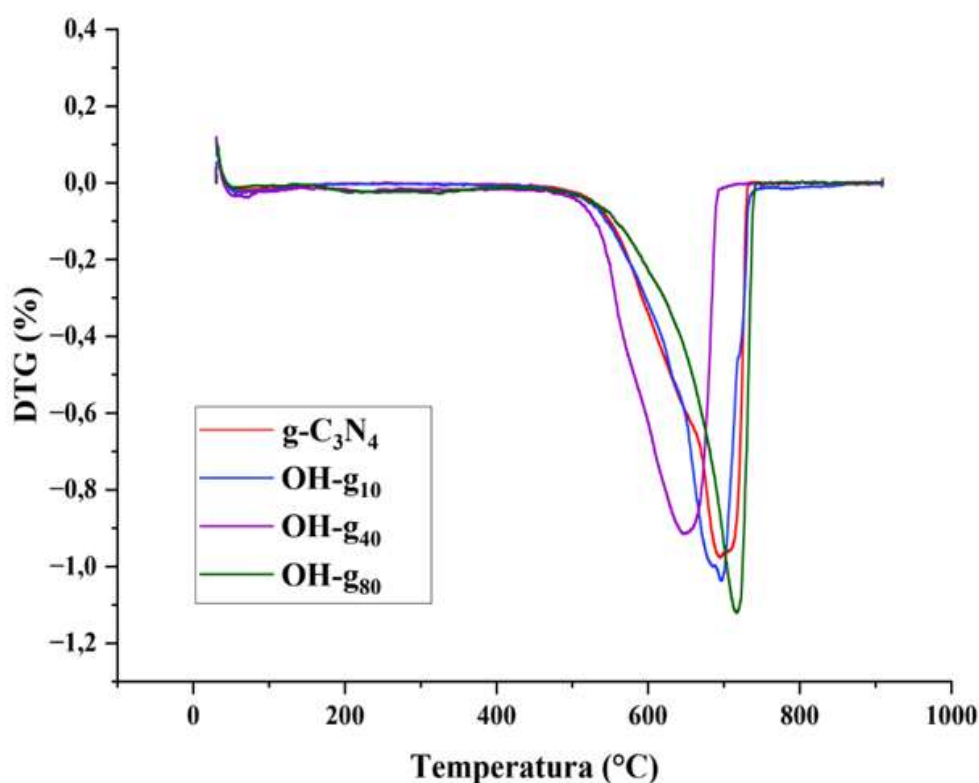


Figura 5.7 – DTG das amostras de g-C₃N₄ esfoliado (g-C₃N₄) e de g-C₃N₄ com 10, 40 e 80% de H₂O₂ (OH-g₁₀, OH-g₄₀, OH-g₈₀, respectivamente).

Em estudo similar, MAŚLANA *et al.*, (2020) analisaram as propriedades térmicas do g-C₃N₄ funcionalizado pelo método de dopagem com nitrogênio (Figura 5.8), e observaram que tanto para o g-C₃N₄ primário quanto para o g-C₃N₄ esfoliado (ex-g-C₃N₄), o processo de degradação começa em cerca de 500 °C e continua até sua decomposição completa.

Por outro lado, as amostras de funcionalizadas de nitreto de carbono grafítico esfoliado com óxido de níquel (ex-g-C₃N₄-NixOy) demonstraram diminuição significativa da temperatura de decomposição para 350°C. A massa do resíduo após a análise é de aproximadamente 28,7% em peso e esse valor é atribuído à quantidade de compostos de níquel na amostra.

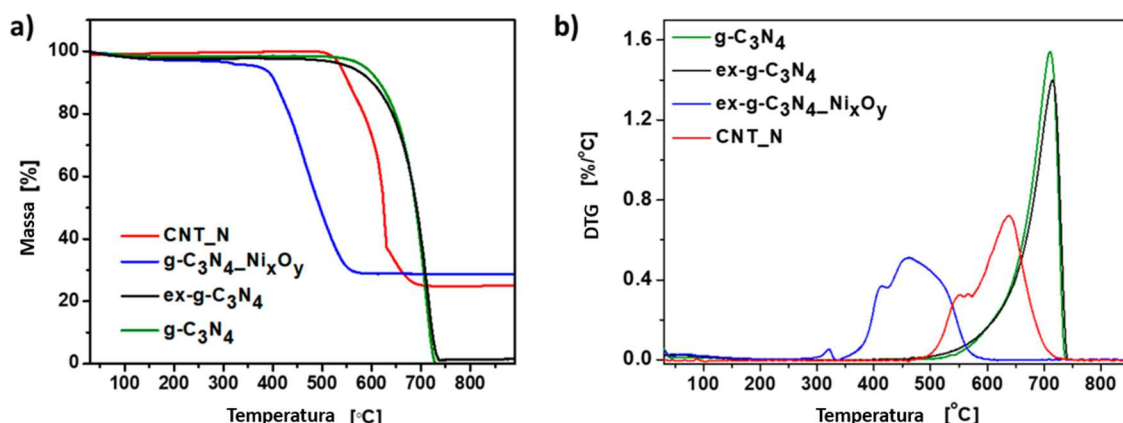


Figura 5.8 – Análise termogravimétrica de g-C₃N₄ puro (g-C₃N₄), esfoliado (ex-g-C₃N₄), funcionalizado com óxido de níquel (ex-g-C₃N₄-Ni_xO_y) e nanotubos de carbono dopados com nitrogênio (CNT_N) e (b) curvas derivadas. Adaptado de (MAŚLANA, KALENCZUK, *et al.*, 2020).

Baseado no exposto, é coerente que as análises termogravimétricas dos compostos funcionalizados exibam queda na temperatura inicial de degradação graças à presença de defeitos em maior quantidade nessas estruturas, bem como a perda de massa antes dessa temperatura inicial de degradação.

5.2 ANÁLISE DAS ARGAMASSAS

5.2.1 ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA

Os resultados dos ensaios de abatimento das argamassas estão ilustrados na Figura 5.9, com valores absolutos e erros disponíveis no Apêndice A. Dentre as argamassas com adição de g-C₃N₄ primário, percebe-se uma pequena uma tendência a redução do diâmetro de espalhamento com o aumento do teor de incorporação do nanomaterial. Por outro lado, após ser funcionalizado, o composto com g-C₃N₄ exibiu um índice de consistência próximo ao de material referência.

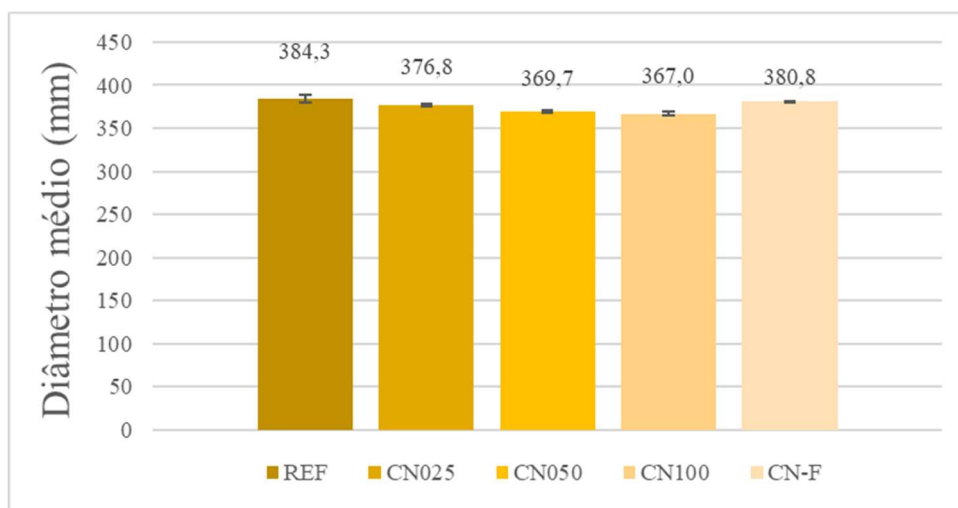


Figura 5.9 – Diâmetro médio para cada grupo de argamassas.

Estudos anteriores indicam que quando o teor de adição de nanopartículas está entre 0,5 a 1,0%, há redução da trabalhabilidade e do diâmetro de espalhamento de materiais cimentícios (YANG, JI, *et al.*, 2019). Este fenômeno é característico de partículas ultrafinas, como o nitreto de carbono grafítico, que potencialmente agem como pontos de nucleação heterogênea para os produtos de hidratação (AZEVEDO; GLEIZE, 2018; VILELA ROCHA *et al.*, 2019).

De fato, esse comportamento é comprovado pelas amostras CN025, CN050 e CN100, que demonstram redução do diâmetro de espalhamento proporcional a quantidade de nanomaterial incorporada. Por outro lado, a amostra CN-F exibiu um aumento visível na fluidez da argamassa em comparação as amostras não-funcionalizadas, esse aumento pode ser justificado pelo conjunto de dois fatores: (i) a melhor dispersão de nanomateriais no compósito provocada pelos grupos funcionais na superfície do $g-C_3N_4$, responsável por reduzir os efeitos de nucleação; (ii) a maior relação líquido/aglomerante presente na amostra.

Esse comportamento evidencia a significativa influência que a presença do nitreto de carbono grafítico exerce sobre a reologia de materiais cimentícios. Entretanto, grande parte dos estudos utilizando $g-C_3N_4$ têm ênfase no seu potencial fotocatalítico, a falta de bibliografias sobre esse assunto indica que o comportamento em questão ainda precisa ser explorado para que seja melhor compreendido. De toda forma, os resultados aqui obtidos apresentam uma diretriz com relação as possíveis influências deste material no comportamento reológico de argamassas no estado fresco.

5.2.2 POROSIDADE E DENSIDADE

Os resultados relativos à porosidade total (PT) e porosidade aberta (PA) podem ser analisados na Figura 5.10, os valores numéricos podem ser encontrados no Apêndice B na forma de tabela. As porosidades para cada grupo amostral apresentaram variação visível, indicando maiores porosidades para a amostra CN-F, enquanto a menor porosidade aberta é derivada da amostra CN100.

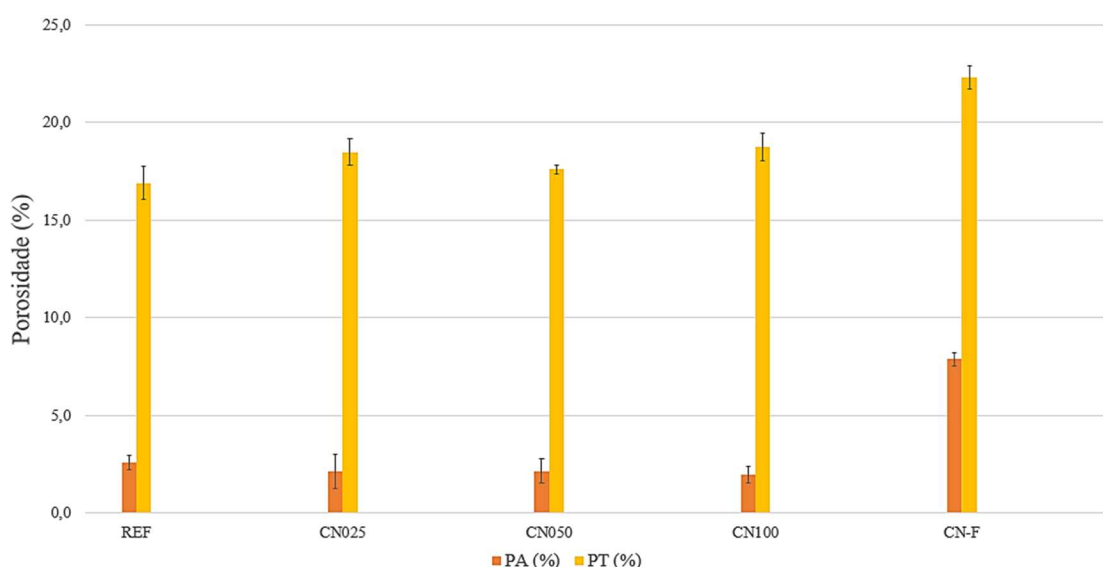


Figura 5.10 – Porosidade total e aberta.

Em um comparativo entre as amostras com g-C₃N₄, (CN025, CN050, CN100), o espécime CN100 apresentou uma tendência à redução da porosidade aberta em relação à REF. As amostras CN025 e CN050 não apresentaram diferença significativa entre seus resultados.

Com relação à porosidade total, é observada uma tendência de aumento pelos espécimes com adição de g-C₃N₄ em relação à amostra referência, equivalente a 9,3%, 4,1% e 10,7% para as amostras CN025, CN050 e CN100, respectivamente. Por outro lado, a funcionalização experimentada pela amostra CN-F exibiu significativo aumento em todos os parâmetros de porosidade, em especial relativo à porosidade aberta, com um aumento de 203,1%. Para a porosidade total essa amostra exibiu acréscimo de 31,8%.

De fato, o uso de partículas finas pode causar dificuldades na obtenção de matrizes e compósitos mais compactos, com menor porosidade, devido à tendência de aglomeração. Tal tendência

surge em virtude do aumento das forças coesivas interparticulares, pois há um aumento da relação entre a área superficial e o volume das partículas. Este efeito de aglomeração tende a inibir a coordenação espacial das partículas, minorando as densidades de empacotamento (TAYLOR, 1990; IBRAHIM, TAHA e HAMID, 2012; AZEVEDO, MATOS, *et al.*, 2021).

Em função da verificação desse fenômeno, as medidas de área superficial específica das amostras de g-C₃N₄ com e sem funcionalização foram comparadas e foram obtidos valores similares e relativamente pequenos de ASE, iguais a 12,52m².g⁻¹ para a amostra sem funcionalização e de 12,59m².g⁻¹ para amostra com funcionalização. É importante frisar que durante o preparo para o ensaio de adsorção gasosa, as amostras são secas em mufla por 24h, o que pode interferir na medida da área superficial, promovendo maior aglomeração de partículas se comparado a mesma amostra em meio aquoso. Essa baixa variação pode sugerir também se tratar de um simples problema de empacotamento entre as adições e as partículas das argamassas.

Essa análise demonstra que a funcionalização gerou maior número de produtos voláteis, não sendo completamente incorporado à estrutura de g-C₃N₄, ao passo que a amostra CN-F, para uma mesma relação a/c, resultou em uma argamassa com porosidade elevada se comparada às demais.

A mesma análise pode ser replicada para a densidade volumétrica das amostras (Figura 5.11), onde é possível notar uma leve tendência à diminuição desse parâmetro nas amostras com g-C₃N₄ primário, enquanto para a amostra CN-F essa tendência é mais evidente, com cerca de 6,5% de redução. Os valores numéricos podem ser consultados na tabela do Apêndice B.

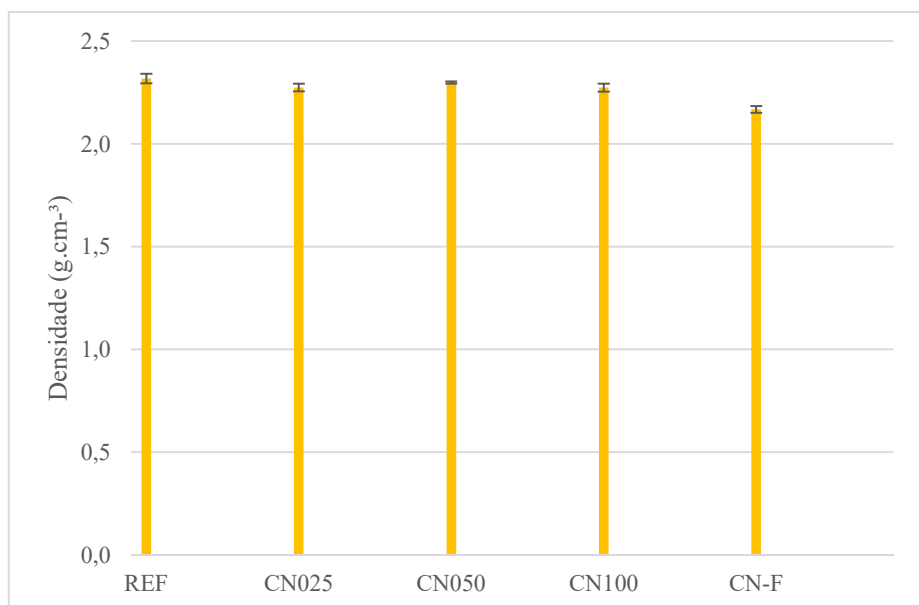


Figura 5.11 – Densidade volumétrica das amostras.

5.2.3 RESISTÊNCIA MECÂNICA

Após o período de 3, 7 e 28 dias de cura, as amostras foram submetidas aos ensaios de flexão por 3 pontos e de compressão axial. A Tabela 5.1 contém os valores numéricos das resistência a tração na flexão.

Denominação	Resistência à tração na flexão		
	3 dias	7 dias	28 dias
REF	3,98 ± 0,54	4,46 ± 0,46	4,53 ± 0,20
CN025	3,93 ± 0,10	4,25 ± 0,06	4,48 ± 0,34
CN050	3,57 ± 0,25	4,09 ± 0,25	4,83 ± 0,04
CN100	4,24 ± 0,26	4,31 ± 0,35	5,36 ± 0,21
CN-F	4,36 ± 0,23	5,26 ± 0,07	5,69 ± 0,03

Tabela 5.1 – Resistência à tração na flexão.

A Figura 5.12 apresenta os resultados de resistência à tração na flexão, assim como seus respectivos desvios. Todos os percentuais de aumento e redução das propriedades mecânicas discutidos a seguir foram calculados com relação à amostra REF.

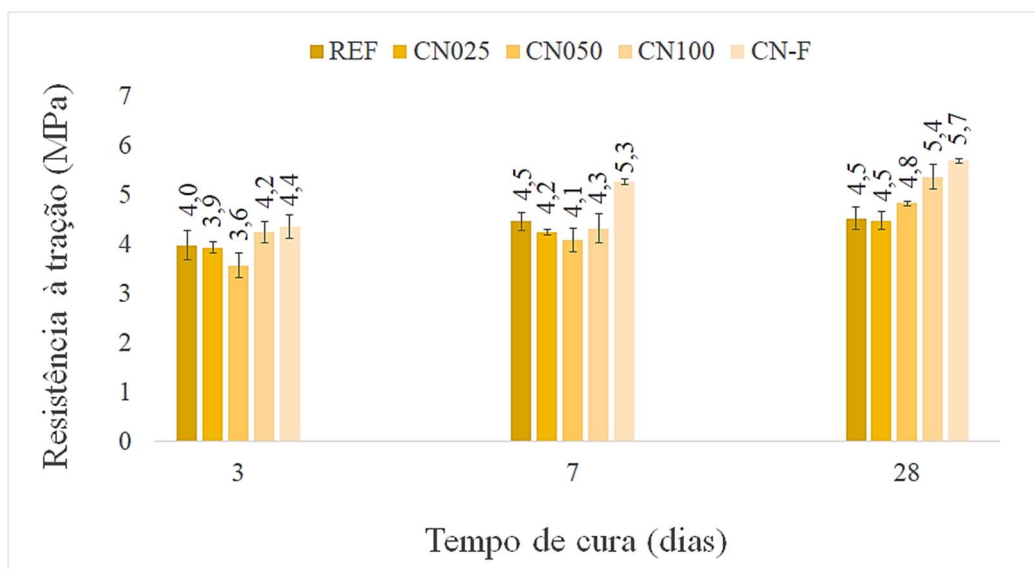


Figura 5.12 – Resistência à tração na flexão.

Embora o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ seja um material pouco explorado como reforço estrutural, observa-se que, para idades após 28 dias de cura, é perceptível uma tendência de aumento da resistência à tração direto com o aumento do teor de nanomaterial. Em relação a amostra CN025, não é possível inferir mudanças de comportamento fora da barra de erros. Para o grupo amostral CN050, há uma redução da resistência à tração igual a 10,3% e 8,3%, nas idades de 3 e 7 dias, respectivamente, enquanto observa-se um pequeno aumento de 6,6% na idade de 28 dias. Assim, entende-se que, em pequenos teores o nitreto de carbono grafitico, não foi possível observar alteração considerável sobre a resistência a tração na flexão.

Em contrapartida, as amostras CN100 apresentaram uma tendência de aumento na resistência à flexão mais expressiva. Para as idades de 3 e 7 dias os resultados são similares aos dos corpos de prova de referência, já para a idade de 28 dias o aumento é de 18,3%. Em concordância com os dados já expostos, os resultados favoráveis podem ter sido alcançados devido à melhor taxa de hidratação do cimento promovida pela presença de nanomateriais em maiores idades, como também pelo fato do nanomaterial atuar como filer e/ou reforço mecânico ancorando entre si as partículas de cimento hidratado.

O produto funcionalizado, testado pela amostra CN-F, teve um desempenho ainda melhor no ensaio, sinalizando um aumento de 9,6%, 17,9% e de 25,6% nas idades de 3, 7 e 28 dias, respectivamente. Como esperado, as amostras com funcionalização (CN-F) revelaram os melhores resultados de resistência à tração. De fato, a funcionalização de nanomateriais majora

os efeitos de ancoragem, através da transferência de carga do compósito para nanoestrutura, além de melhorar a dispersão de adições e promove melhor homogeneidade e desempenho mecânico à matriz cimentícia, uma vez que combate os efeitos de nucleação e consequente aglomeração característica de materiais finos (ARAÚJO, 2020).

Assim, em conformidade com resultados discutidos no capítulo de revisão, mesmo em quantidades relativamente pequenas os nanomateriais à base de carbono já conseguem agir como reforços estruturais (JUNG *et al.*, 2020). Tratando-se da resistência à compressão, os resultados obtidos podem ser encontrados na Tabela 5.2 e na Figura 5.13.

Denominação	Resistência à compressão		
	3 dias	7 dias	28 dias
REF	37,50 ± 1,71	44,39 ± 2,16	53,23 ± 1,10
CN025	34,27 ± 1,61	37,06 ± 2,18	54,87 ± 2,89
CN050	38,90 ± 1,69	43,69 ± 1,14	59,66 ± 3,78
CN100	37,56 ± 1,29	47,09 ± 1,63	61,75 ± 8,39
CN-F	39,43 ± 1,85	48,94 ± 0,46	56,20 ± 2,27

Tabela 5.2 – Resistência à compressão.

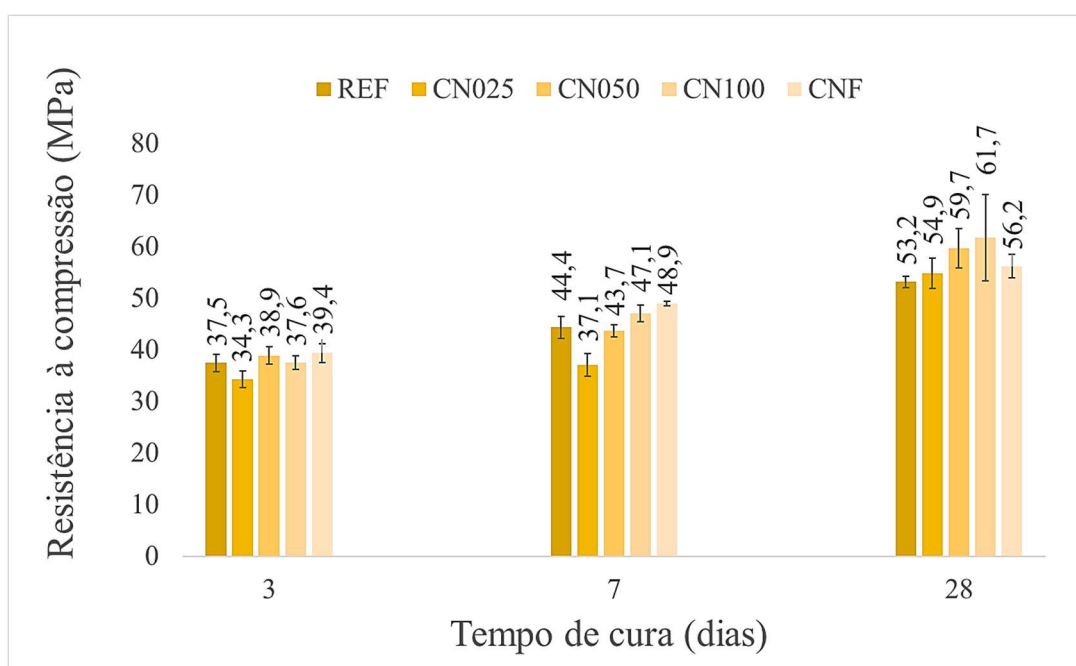


Figura 5.13 – Resistência à compressão.

O desempenho à compressão das amostras CN025 é reduzido em 8,6% e 16,5% nas primeiras idades, de 3 e 7 dias, respectivamente, e apresenta um aumento sutil, dentro da barra de erros, de 3,1%, para a idade de 28 dias. Por outro lado, o comportamento das amostras CN050 e CN100 é similar ao da amostra de referência nas primeiras idades, e, na idade de 28 dias fica clara a tendência ao acréscimo da resistência proporcional ao aumento do teor de nanomaterial, com 12,1% e 16,0% de aumento, respectivamente.

A amostra funcionalizada CN-F, indicou nas primeiras idades acompanhar a amostra CN100 com uma variação não significativa e dentro da barra de erros. Porém, aos 28 dias indicou um aumento de apenas 5,6% em relação à amostra referência e uma queda de 9,0% em relação ao valor alcançado pela amostra CN100. Esse resultado é consequência do aumento da relação líquidos/argamassa pela funcionalização, provocando o aumento visível da porosidade, que culmina na redução da resistência à compressão.

5.2.4 PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO

Os resultados para a profundidade de carbonatação pelo ensaio de carbonatação acelerado ilustrados na Figura 5.14 e no Apêndice D não demonstraram variabilidade significativa para o presente estudo. Alguns dos fatores a serem considerados para explicação desse fenômeno podem ser justificados pela baixa relação água/aglomerante utilizada, bem como pela escolha da argamassa comercial. Em geral, baixas relações entre água/aglomerante resultam em concretos mais densos e, portanto, diminuem as chances de difusão de CO_2 entre os poros (PAULETTI, 2004). Observação que é confirmada pelas medidas de porosidade realizadas e discutidas anteriormente.

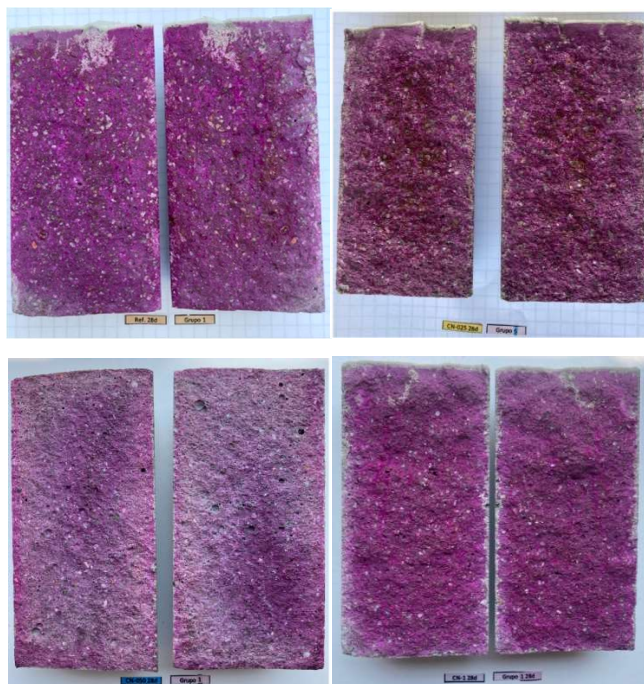


Figura 5.14 – CPs submetidos à carbonatação por 29 dias, sendo (A) relativo a amostra referência, (B) a amostra CN025, (C) a amostra CN050 e (D) a CN100.

Posteriormente, na idade de 59d, 3 corpos de prova da amostra de referência foram rompidos (Figura 5.15) afim de verificar se houve maior profundidade de carbonatação para essa idade, entretanto, não foi possível constatar nenhuma mudança visual e os CPs foram devolvidos à câmara de carbonatação.



Figura 5.15 – CPs de referência rompidos à compressão diametral com 59 dias de carbonatação e aspergidos com fenolftaleína.

Por fim, aos 89 dias, dois corpos de prova dos grupos amostrais CN025, CN050 e CN100, seguidos de quatro CPs de amostras de referência, foram rompidos por compressão diametral, e, novamente, não foi possível verificar mudança aparente na penetração de CO_2 nas amostras, como indica a Figura 5.16.

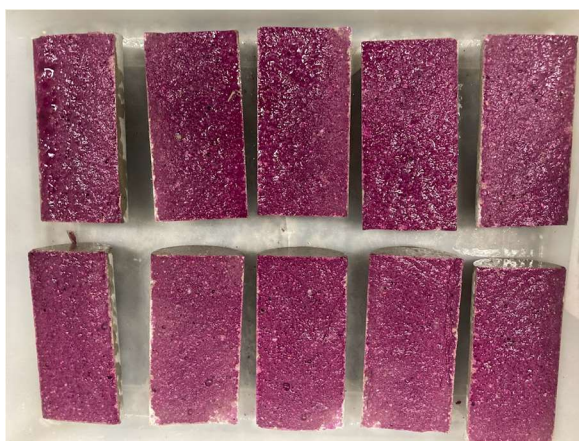


Figura 5.16 – Amostras rompidas aos 89 dias de carbonatação.

Se por um lado, não foi possível mensurar os impactos da adição de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ na argamassa, por outro é possível afirmar que não há comprometimento significativo na durabilidade dos CPs pela presença desse nanomaterial. Ainda que ensaios de porosidade indiquem uma tendência de aumento para maiores teores de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, não há influência visível desse parâmetro nas amostras.

6 CONCLUSÃO

Neste estudo, argamassas com nitreto de carbono grafitico esfoliado foram produzidas utilizando três diferentes teores (0,25, 0,50 e 1,00% em peso de cimento). Para melhorar a dispersão e homogeneidade das amostras, foi proposta uma rota de funcionalização para o g-C₃N₄, em uma proporção de 60% de suspensão aquosa de g-C₃N₄ para 40% solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂, de concentração igual a 35%). A influência das adições em diferentes teores, com e sem funcionalização, foi estudada dos pontos de vista da microestrutura, reologia, porosidade, densidade e resistência mecânica.

As caracterizações microestruturais para o estudo do comportamento químico e físico do g-C₃N₄ confirmam as similaridades morfológicas com o grafeno, material amplamente difundido como reforço estrutural em compósitos cimentícios.

Em ensaios de abatimento preliminares à moldagem, verificou-se que o g-C₃N₄ esfoliado tem o potencial de alterar o comportamento no estado fresco das argamassas, atuando como ponto de nucleação para os produtos de hidratação e modificando a plasticidade do compósito. Em paralelo, o g-C₃N₄ funcionalizado reduz os efeitos de diminuição da trabalhabilidade ao passo que a inserção de grupos funcionais na sua superfície melhora a incorporação do nanomaterial na matriz cimentícia e promove melhor dispersão e homogeneidade das amostras.

Além disso, a porosidade das argamassas com g-C₃N₄ apresentou um leve aumento para maior teor adicionado, possivelmente devido a uma tendência de aglomeração das partículas finas. Este efeito de agrupamento tende a inibir a coordenação espacial, levando também a menores densidades de empacotamento como observado neste trabalho. O produto funcionalizado, por sua vez, revelou um aumento expressivo da porosidade, potencialmente aumentando a relação líquido/aglomerante original, e por consequência, intensificando a porosidade e diminuindo a densidade volumétrica das amostras CN-F.

Apesar do indesejável aumento na quantidade de poros, foi demonstrado que os compósitos com 1,0% de g-C₃N₄ em peso de cimento aumentam de maneira significativa as resistências à flexão e à compressão das argamassas, com um acréscimo de até 18,3% e 16,0%, respectivamente. Ademais, o g-C₃N₄ funcionalizado exibiu um acréscimo expressivo de 25,6% na resistência à tração na flexão, entretanto, na compressão esse aumento foi de apenas 5,6%.

De fato, este resultado destaca o potencial da utilização, tanto das nanofolhas de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ esfoliadas, quanto do seu produto funcionalizado, como agente de reforço, melhorando o desempenho de engenharia dos compósitos de cimento e possibilitando a produção de estruturas mais leves e resistentes.

Para melhor compreensão do comportamento do nitreto de carbono grafítico em matrizes cimentícias é necessária uma maior investigação, por se tratar de um assunto ainda pouco abordado pela literatura. Desta forma, sugere-se, para trabalhos futuros, os seguintes tópicos:

- Estudo aprofundado da influência do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nas propriedades reológicas de argamassas;
- Verificar o potencial fotocatalítico de compósitos cimentícios com $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e se há influência desse parâmetro pela funcionalização;
- Investigar a argamassa referência apenas com adição de H_2O_2 , com o objetivo de verificar a influência do peróxido de hidrogênio;

Por fim, entende-se que a presente pesquisa pode servir como base para o desenvolvimento de compósitos mais sustentáveis e inovadores para a indústria da construção civil.

REFERÊNCIAS

- ALAGARASI, A. Introduction to Nanomaterials. [S.l.]: Madras, Indian Institute of Technology, 2009. Cap. 1, p. 76.
- ALLWOOD, J. M.; CULLEN, M. **Sustainable materials with both eyes open**. Cambridge: Uit Cambridge Ltd, 2012.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (ACI). **Guide to Durable Concrete**. Farmington Hills, Michigan: ACI 201.2R-01, 2001.
- ARAUJO, M. C. D. **Dispersão de grafeno e óxido de grafeno em matrizes poliméricas**. São Paulo: Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2020. 147 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS. **NBR 13276: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos — Determinação do índice de consistência**. Rio de Janeiro. 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12142: Concreto: Determinação da resistência à tração na flexão de corpos de prova prismáticos**. ABNT. Rio de Janeiro. 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12819: Concreto e argamassa: Determinação da elevação adiabática da temperatura**. ABNT. Rio de Janeiro. 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9779: Argamassa e concreto endirecidos: Determinação da absorção de água por capilaridade**. ABNT. Rio de Janeiro. 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118: Projeto de Estruturas de Concreto: Procedimento**. ABNT. Rio de Janeiro. 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16541: Argamassa para Assentamento e Revestimento de Paredes e Tetos: Preparo da Mistura para a Realização de Ensaio**. ABNT. Rio de Janeiro. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO CIMENTO PORTLAND (ABCP). Uma breve história do Cimento Portland. **Site da Associação Brasileira de Cimento Portland**, 10 novembro 2009. Disponível em: <<https://abcp.org.br/cimento/historia/>>. Acesso em: 7 Novembro 2021.

AZEVEDO, N. H. et al. Effect of thermal treatment of SiC nanowhiskers on rheological, hydration, mechanical and microstructure properties of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 117, 2021.

BAYAZIT, M. K. In situ single-step reduction of bromine-intercalated graphite to covalently brominated and alkylated/brominated graphene. **Journal of Materials Research**, p. 1472-1480, 2020.

BRANDÃO, A. M. S. **Qualidade e durabilidade das estruturas de concreto armado: aspectos relativos ao projeto**. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, 1998. 137 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de estruturas).

BRUNAUER, S. **The adsorption of gases and vapors**. Princeton: Princeton University Press, 1945.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemistry Society**, 60, 1938. 309-316.

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

CAMARGOS, J. S. F.; SEMMER, A. O.; SILVA, S. N. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. **The Journal of Engeneering and Exact Science**, dez 2017. 1118-1130.

CASTRO, V. G. D. et al. **Processo de Obtenção de Óxido de Grafite e de Óxido de Grafeno, Produtos e Usos**. BR 102016005632-2 A2, 2016.

CHAIPANICH, A. et al. Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes-fly ash cement composites. **Materials Science and Engineering: A**, 2009.

CHATHAM HOUSE. Why Cement is a Major Contributor to Climate Change. **ChathamHouse.org**, 12 junho 2018. Disponível em:

<<https://www.chathamhouse.org/2018/06/why-cement-major-contributor-climate-change>>.

Acesso em: 4 jan 2022.

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.

CLANCY, A. J.; MELBOURNE, J.; SHAFFER, M. S. P. A one-step route to solubilised, purified or functionalised single-walled carbon nanotubes. **Journal of Materials Chemistry A**, n. 3, p. 16708 - 16715, jul 2015.

CLIFTON, J. R. Predicting the Service Life of Concrete. **ACI Materials Journal**, 90, 1993. 611-616.

COLLEPARDI, M. et al. Influence of amorphous colloidal silica on the properties of self-compacting concretes. **Challenges of Concrete Construction**, 2002.

COMISSÃO EUROPÉIA. **Recommendation on the definition of a nanomaterial**. Brussels; EC: 2011. p. 1. Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/#definition>.

COSTA, R. M. **Análise de propriedades mecânicas do concreto deteriorado pela ação de sulfato mediante utilização do UPV**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2004. (Tese, Doutorado em Engenharia de Estruturas).

COUTO, R. A. **Avaliação probabilística da vida útil de estruturas de Concreto Armado Sujeitas à Carbonatação**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2017. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Estruturas).

CWIRZEN, A. et al. CHH Cement Composite. **Nanotechnology in Construction**, 2009. 181-185.

DEDAVID, B.; GOMES, C.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

FAN, X. et al. Constructing carbon-nitride-based copolymers via Schiff base chemistry for visible-light photocatalytic hydrogen evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 68-73, 2016. ISSN 0926-3373.

FERREIRA, C. I. **Preparação e caracterização de nanocompósitos PP/Grafite esfoliado**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012. 120 p. (Tese, Doutorado em Ciência dos Materiais).

FIDAN, T. et al. Functionalized Graphitic Carbon Nitrides for Environmental and Sensing Applications, p. 1-25, 2021. ISSN DOI: 10.1002/aesr.202000073.

FILHO, I. A. D. S. Busca por fotocatalisadores ativos no visível: Estudo dos sistemas $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ E $\text{SrSnO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Brasília: Universidade de Brasília: (Tese, Doutorado em Química), 2020. p. 147.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183–191, 2007.

GLOBAL ALLIANCE FOR BUILDINGS AND CONSTRUCTION. **Global status report for buildings and construction**. United Nations Environment Programme. [S.l.], p. 80. 2020.

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

GRIZIK, A. A.; BORODULENKO, G. P. Rodanidnyj sposob polucheniya polutornogo sul'fida lantana. **Tsvetnye Metally**, USSR, p. 41, 1972.

GUO, F. et al. Fabrication of $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ p-n heterojunction with enhanced visible light photocatalytic efficiency toward tetracycline degradation. **Inorganic Chemistry Frontiers**, p. 1714–1720, 2017.

HASPARYK, N. P. **Investigação dos Mecanismos da Reação Álcali-Agregado: Efeito da Cinza de Casca de Arroz e da Sílica Ativa**. [S.l.]: Universidade Federal de Goiás, 1999. (Dissertação, Mestrado em Engenharia).

HELENE, P. R. L. Introdução da durabilidade no projeto das estruturas de concreto. **Ambiente Construído**, São Paulo, v. 1, n. 2, 1997.

HELENE, P.; MEDEIROS, M. H. F.; ANDRADE, J. J. O. Durabilidade e Vida Útil das Estruturas. In: **IBRACON Concreto: Ciência e Tecnologia**. [S.l.]: [s.n.], 2011. Cap. 22, p. 37.

HO, V. D. et al. Influence of pristine graphene particle sizes on physicochemical, microstructural and mechanical properties of Portland cement mortars. **Construction and Building Materials**, 264, 2020.

HOPPE, J. **Sistemas Cimento, Cinza Volante e Cal Hidratada: Mecanismos de Hidratação, Microestrutura e Carbonatação de Concreto**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008. 318 p. (Tese, Doutorado em Engenharia).

HORTA, R. A. S. et al. Avaliação do comportamento reológico de pastas de cimento com adição de óxido de grafeno. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 3, 2021.

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

IBRACON. Edificações em Concreto: expertise brasileira em projeto, execução, controle e manutenção. **Revista Concreto**, p. 73-83, 2007.

IBRAHIM, R. K.; TAHA, M. R.; HAMID, R. **Nanomaterials in concrete**. 11th International Conference on Concrete Engineering and Technology 2012 (CONCET2012). [S.l.]: [s.n.]. 2012. p. 22.

Jl, T. Preliminary Study on the Water Permeability and Microstructure of Concrete Incorporating Nano-SiO₂. **Cement and Concrete Research**, 35, 2005. 1943–1947.

JIANG, S. . E. A. Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers, Construction and Building Materials. **Construction and Building Materials**, 158, 2018. 786-800.

JO, B.-W. et al. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. **Construction and Building Materials**, 2007. 1351–1355.

KOWALD, T.; TRETTIN, R. Improvement of Cementitious Binders by Multi-Walled Carbon Nanotubes. **Nanotechnology in Construction**, 2009. 261-266.

KROKE, E.; SCHWARZ, M. Novel group 14 nitrides. **Coordination Chemistry Reviews**, Konstanz, Germany, v. 248, p. 493-532, mar 2004.

LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. **Ambiência**, p. 309-325, 2008.

LI, D.; KANER, R. B. Graphene-Based Materials. **Science Magazine**, 30 mai 2008. p. 1170-1171.

LI, H. et al. Microstructure of cement mortar with nano-particles. **Composites Part B: Engineering**, 35, mar 2004. 185-189.

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

LORENSINI, R. V. **Avaliação probabilística da deterioração de estruturas em concreto armado**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2006. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Estruturas).

LTIFI, M. et al. Experimental Study of the Effect of Addition of Nano-silica on the Behaviour of Cement Mortars. **Procedia Engineering**, 10, 2011. 900–905.

MAJDOUB, M.; ANFAR, Z.; AMEDLOUS, A. Emerging Chemical Functionalization of g-C₃N₄: Covalent/Noncovalent Modifications and Applications. **ACS Nano**, v. 10, p. 12390–12469, 2020.

MAJDOUB, M.; ANFAR, Z.; AMEDLOUS, A. Emerging Chemical Functionalization of g-C₃N₄: Covalent/Noncovalent Modifications and Applications. **ACS Nano**, p. 12390-12469, 2020.

MAŚLANA, K. et al. Synthesis and Characterization of Nitrogen-doped Carbon Nanotubes Derived from g-C₃N₄. **Materials**, p. 1-12, 2020.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e minerais**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2014. 782 p.

MENDES, T. M.; HOTZA, D.; REPETTE, W. L. Nanoparticles in cement based materials: A review. **Reviews on Advanced Materials Science**, feb 2015. 89-96.

METAXA, Z. S. et al. Nanomaterials in Cementitious. **Molecules**, Basileia, p. 20, mar 2021. ISSN 1420-3049.

MUSSO, S. et al. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites. **Composites Science and Technology**, 2009. 1985-199.

NATIONAL SCIENCE FOUNDATION CENTER FOR NANOTHREAD CHEMISTRY. Properties and Modeling. **Center for Chemical Innovation**, 2022. Disponível em: <<https://cci.chem.psu.edu/index.php/about>>. Acesso em: 24 mar 2022.

OH, J. et al. Oxidized Carbon Nitrides: Water-Dispersible, Atomically Thin Carbon Nitride-Based Nanodots and Their Performances as Bioimaging Probes. **Chemistry: A European Journal**, mar 2015.

OLTULU, M.; ŞAHİN, R. Single and Combined Effects of Nano-SiO₂, Nano-Al₂O₃ and Nano-Fe₂O₃ Powders on Compressive Strength and Capillary Permeability of Cement Mortar Containing Silica Fume. **Materials Science and Engineering**, 528, 2011. 7012–7019.

ONG, W.-J. et al. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability? **Chemical Reviews**, 2016. 7159–7329.

PAULETTI, C. Análise comparativa de procedimentos para ensaios acelerados de carbonatação. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004. p. 178. (Dissertação, Mestrado em Engenharia).

PAULETTI, C. Estimativa da carbonatação natural de materiais cimentícios a partir de ensaios acelerados e de modelos de predição. [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul e Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse, 2009. (Tese, Doutorado em Engenharia).

POSSAN, E. **Modelagem da carbonatação e previsão de vida útil de estruturas de concreto**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010. 265 p. (Tese, Doutorado em Engenharia).

QING, Y. et al. Influence of Nano-SiO₂ Addition on Properties of Hardened Cement Paste as Compared with Silica Fume. **Construction and Building Materials**, 2007. 539-545.

RICHARDS, F. M.; LINDLEY, P. F. Determination of the density of solids. [S.l.]: [s.n.], v. C, 2006. Cap. 3.2, p. 156–159.

RILEM RECOMMENDATIONS. **CPC-18. Measurement of hardened concrete carbonation depth.** [S.l.]. 1988.

SAINT-GOBAIN DO BRASIL. **Boletim Técnico Supergraute Quarzolit.** Saint-Gobain do Brasil. Jandira/SP, Brasil, p. 3. 2022.

SANTOS, S.; SAVAGE, A. M. **A Deterioração das Estruturas.** [S.l.]: Universidade do Vale do Itajaí, 2003.

SILVA, F. B. D. Patologia das construções: uma especialidade na engenharia. **Techne**, n. 174, p. 19-29, set 2011.

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, T. C. D. 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**, 248, 2020.

SOUZA, V. C. D.; RIPPER, T. **Patologia, recuperação e reforço de estruturas.** São Paulo: Pini, 1998.

SOUZA, V. C. M. D.; RIPPER, T. **Patologia, recuperação e reforço de estruturas de concreto.** 1º. ed. São Paulo: Pini, v. 1, 1998.

SUN, J. et al. Covalent Functionalization of Carbon Nitride Frameworks through Cross-Coupling Reactions. **Chemistry—A European Journal**, v. 24, n. 56, p. 14921-14927, 2018.

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.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry.** London: Academic, 1990.

THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES. Graphene: The perfect atomic lattice. **The Nobel Prize in Physics 2010**, p. 6, 2010.

THOMAS, A. et al. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and Their Use as Metal-Free Catalysts. **Journal of Materials Chemistry**, Outubro 2008. 4893–4908.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **2021 Global Status Report for Buildings and Construction: Towards a Zero-emission, Efficient and Resilient Buildings and Construction Sector**. Global Alliance for Buildings and Construction. Nairobi, p. 105. 2021.

WANG, Q. E. A. Rheological behavior of fresh cement pastes with a graphene oxide additive. **New Carbon Materials**, 31, 2016. 574-584.

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**, 225, 2019. 120–131.

YANG, Z.; ZHANG, Y.; SCHNEPP, Z. Soft and hard templating of graphitic carbon nitride. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 27, p. 14081-14092, 2015.

ZHANG, J. et al. Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, p. 3712–3718, 2003.

ZHANG, M.; LIU, H. Pore structure and chloride permeability of concrete containing nanoparticles for pavement. **Construction and Building Materials**, 25, 2011. 608.

ZHANG, P.; LI, H.; WANG, Y. Post-functionalization of graphitic carbon nitrides by grafting organic molecules: toward C–H bond oxidation using atmospheric oxygen. **Chemical Communications**, n. 50, p. 6298-6308, 2014.

ZHANG, Y. et al. Improvement of photocatalytic activity of g-C₃N₄ by five-membered heterocyclic small molecule modifications: A theoretical prediction. **Applied Surface Science**, v. 478, p. 119-127, 2019. ISSN 0169-4332.

ZHENG, Y. et al. Surface hydroxylation of graphitic carbon nitride: Enhanced visible. **Materials Research Bulletin**, v. 84, p. 46-56, 2016. ISSN 0025-5408.

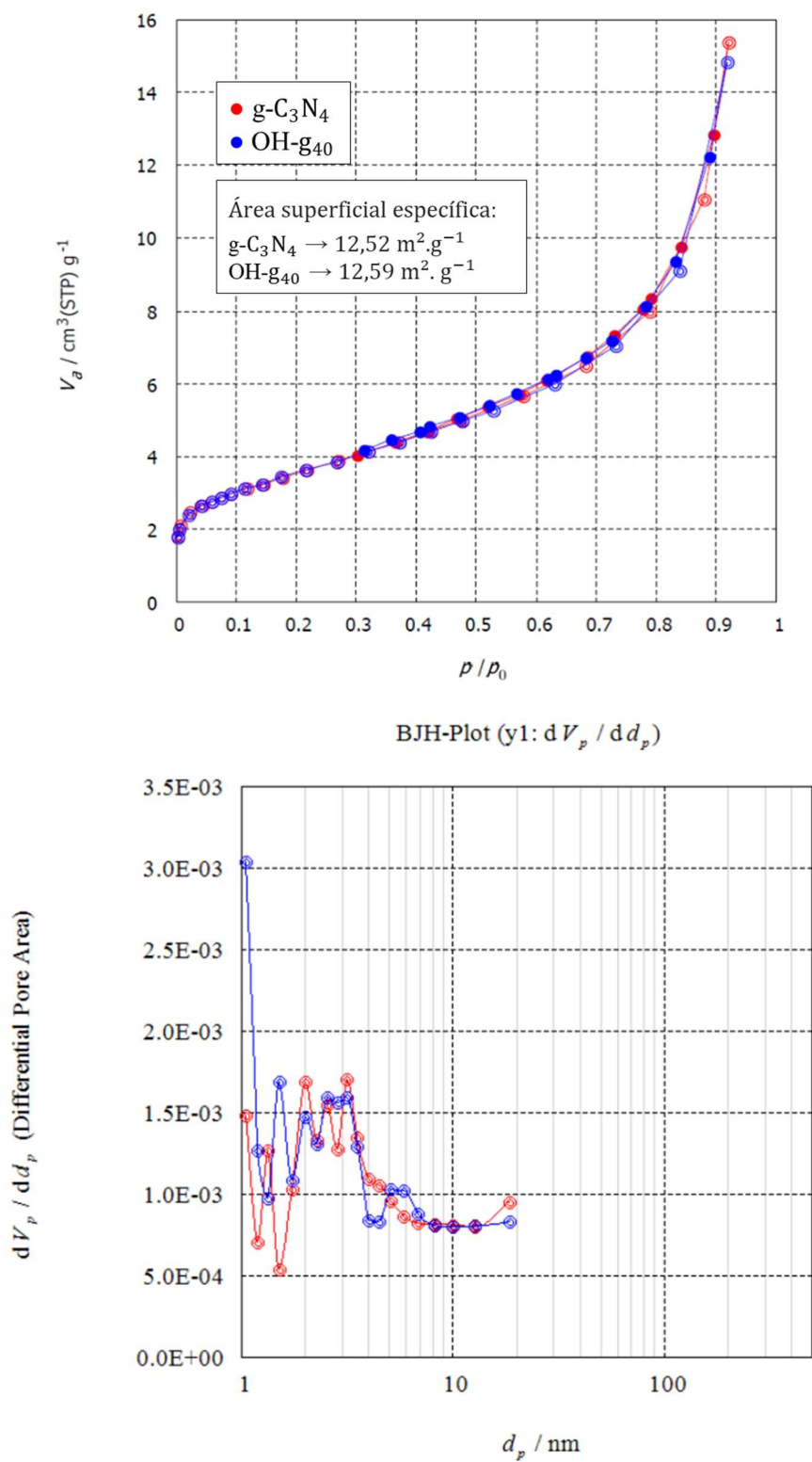
APÊNDICE**APÊNDICE A – Parâmetros do ensaio de consistência**

Denominação	Índice de consistência médio (mm)
Ref.	$384,3 \pm 4,04$
CN025	$376,8 \pm 1,61$
CN050	$369,7 \pm 1,53$
CN100	$367,0 \pm 2,65$
CN-F	$380,8 \pm 1,15$

APÊNDICE B – Parâmetros do ensaio de porosidade e densidade

Denominação	Densidade (g.cm ⁻³)	Porosidade aberta (%)	Porosidade total (%)
Ref.	2,318 ± 0,023	2,60 ± 0,39	16,91 ± 0,83
CN025	2,275 ± 0,019	2,14 ± 0,90	18,48 ± 0,67
CN050	2,299 ± 0,01	2,15 ± 0,63	17,60 ± 0,22
CN100	2,274 ± 0,02	1,98 ± 0,44	18,72 ± 0,70
CN-F	2,168 ± 0,02	7,88 ± 0,32	22,29 ± 0,60

APÊNDICE C – Parâmetros de adsorção de N₂



APÊNDICE D – Banco de imagens dos CPs carbonatados

