INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE GRAFENO NA REOLOGIA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COMPOSTO COM MATERIAL CARBONÁTICO

INFLUENCE OF GRAPHENE PRESENCE ON THE RHEOLOGY OF PORTLAND CEMENT PASTE COMPOSED WITH CARBONATE MATERIAL

Raphael Baldusco
Instituto de Pesquisas Tecnológicas | São Paulo – SP | raphaelbs@ipt.br

Anderson Lopes de Andrade
Instituto de Pesquisas Tecnológicas | São Paulo – SP | alopes@ipt.br

Fabiano Ferreira Chotoli
Instituto de Pesquisas Tecnológicas | São Paulo – SP | fchotoli@ipt.br

Valdecir Angelo Quarcioni
Instituto de Pesquisas Tecnológicas | São Paulo – SP | quarciva@ipt.br

Tarcizo Souza
Gerdau Graphene | São Paulo – SP | tarcizo.souza@gerdaugraphene.com

Resumo

O uso de nanomateriais na engenharia civil tem ganhado destaque devido ao seu potencial para melhorar as propriedades dos materiais cimentícios. Entre esses nanomateriais, o grafeno se destaca por suas características únicas, como alta resistência mecânica, elevada área superficial específica e influência no comportamento reológico. Este estudo investiga a influência da adição de uma dispersão de grafeno no estado fresco de pastas de cimento, analisando seus efeitos sobre a viscosidade, o limite de escoamento e o espalhamento inicial. Para isso, foram preparadas pastas com e sem a adição de grafeno, na proporção de 0,03%, e aditivo policarboxilato (PC). Os resultados indicam que a presença do grafeno estudado contribuiu positivamente para a reologia do sistema, promovendo a redução do limite de escoamento e da viscosidade plástica, o que pode impactar a trabalhabilidade e o desempenho das misturas cimentícias. Além disso, com a redução da relação a/c nas pastas contendo grafeno, observou-se uma maior contribuição do nanomaterial na diminuição da viscosidade, aumentando o espalhamento. Conclui-se que, para a dispersão de grafeno utilizada neste estudo, a presença do aditivo policarboxilato resultou em melhorias nas propriedades reológicas da pasta de cimento, especialmente em composições com relação a/c reduzida.

Palavras-chave: Grafeno; Reologia; Pastas de cimento; Nanomateriais; Trabalhabilidade.

ABSTRACT

The use of nanomaterials in civil engineering has gained prominence due to their potential to enhance the properties of cementitious materials. Among these nanomaterials, graphene stands out for its unique characteristics, such as high mechanical strength, large specific surface area, and influence on rheological behavior. This study investigates the influence of adding a graphene dispersion to the fresh state of cement pastes, analyzing its effects on viscosity, yield stress, and initial spread. For this purpose, cement pastes were prepared with and without the addition of graphene, at a proportion of 0.03%, and polycarboxylate (PC) admixture. The results indicate that the presence of the studied graphene contributed positively to the system's rheology, promoting a reduction in yield stress and plastic viscosity, which can affect the workability and performance of cementitious mixtures. Furthermore, with the reduction of the water-to-cement (w/c) ratio in the pastes containing graphene, a greater contribution of the nanomaterial was observed in reducing viscosity, thereby increasing spread. It is concluded that, for the graphene dispersion used in this study, the presence of the polycarboxylate admixture resulted in improvements in the rheological properties of the cement paste, especially in compositions with a reduced w/c ratio.

Keywords: Graphene; Rheology; Cement pastes; Nanomaterials; Workability.

1 INTRODUÇÃO

A incorporação de nanomateriais como grafeno, nanotubos de carbono e nano sílica em matrizes cimentícias tem mostrado potencial para aprimorar tanto as propriedades do concreto no estado fresco — facilitando a trabalhabilidade e a retenção de água — quanto no estado endurecido, aumentando a resistência mecânica e a durabilidade [1–2]. A adição de grafeno pode influenciar significativamente a reologia das pastas de cimento, impactando a viscosidade e o limite de escoamento, fatores cruciais para a trabalhabilidade e o desempenho das misturas [3–4]. O uso de policarboxilatos em matrizes cimentícias tem demonstrado potencial para otimizar propriedades reológicas, reduzindo a viscosidade e melhorando a trabalhabilidade das misturas devido à interação sinérgica entre esses componentes [5]. Assim, o objetivo deste estudo foi analisar o efeito de uma determinada dispersão de grafeno em pastas de cimento, com e sem a presença de aditivo policarboxilato.

2 METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o presente estudo, foi utilizado um cimento Portland composto com material carbonático CP II-F 40, um aditivo policarboxilato (PC) “GAC585” e uma dispersão de grafeno denominada “P4”, fornecida pela Gerdau Graphene, classificada como nanoplaquetas de grafeno a partir de ensaios prévios de análise termogravimétrica e diferencial (TG/DTG). Essa dispersão foi recebida no IPT como uma suspensão aquosa, com 1,66% em massa de grafeno e 0,44% de estabilizantes químicos. A composição detalhada desse estabilizante químico faz parte da propriedade intelectual da Gerdau Graphene.

Para o uso do grafeno no Laboratório de Materiais para Produtos de Construção (LMPC) do IPT, seguiram-se basicamente as seguintes etapas: (a) diluição com água deionizada; (b) manutenção da suspensão diluída por meio de agitador mecânico; (c) coleta de alíquotas por pipetagem, sob agitação; e (d) transferência da alíquota para a pasta, considerando a suspensão de grafeno como parte do total de água de mistura.

Na Figura 1 tem-se como notações: **C** = cimento; **C + P4** = cimento + dispersão de grafeno P4; **C + PC** = cimento + aditivo policarboxilato; **C + PC + P4** = cimento + aditivo policarboxilato + dispersão de grafeno P4.

Como caracterização do CP II-F 40 tem-se: ASE (Blaine) = 4720 cm²/g; massa específica (ME) = 3,02 g/cm³ e composição química apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Análise química do cimento CP II-F 40

Determinações	PF	SO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Eq. Na_2O	CaO livre	RI	CO_2
Resultados em (%)	9,41	17,2	4,27	3,05	61,1	0,76	2,71	0,18	0,53	0,53	1,0	1,48	7,62
Limites da NBR 16697 (ABNT, 2018)	≤ 12,5	-	-	-	-	-	≤ 4,5	-	-	-	-	≤ 7,5	≤ 11,5

Fonte: Elaborado pelos autores.

Com relação a análise química do cimento, calculando-se: % CO_2 x 2,27 = % $CaCO_3$ foi possível obter o teor de material carbonático puro presente no cimento CP II-F 40, ou seja, 17,3 % de $CaCO_3$. Ressalta-se que o limite normalizado de material carbonático para este tipo de cimento é de 26,1 %.

Primeiramente, foi determinado o teor ótimo de aditivo, por meio de ensaios de reometria rotacional, conforme descrito abaixo e de acordo com [6]. O teor ótimo de aditivo foi determinado utilizando o CP II-F 40 juntamente com o policarboxilato (PC). Nesta determinação, não foi incorporado o grafeno. Na sequência, foram produzidas pastas de cimento com e sem a dispersão de grafeno e o aditivo PC, avaliadas por reometria rotacional de fluxo para se verificar o efeito da dispersão de grafeno no estado fresco da pasta de cimento. O teor de grafeno, em relação à massa de cimento anidro, foi de 0,03%, conforme referências [7, 2, 3, 8]. A Tabela 2 apresenta os traços utilizados nos ensaios do presente trabalho.

Nos ensaios de reometria utilizou-se reômetro com controle de tensão (Thermo Haake), com geometria de placas paralelas, diâmetro de 40 mm e espaçamento entre as placas de 1 mm. Por meio do ensaio de reometria rotacional de fluxo obteve-se os parâmetros reológicos de viscosidade plástica e tensão de escoamento.

Foram realizados dois ciclos de histerese, compostos por uma rampa de aceleração — com taxa de cisalhamento crescente de 0 a 100 s^{-1} durante 120 segundos — e uma rampa de desaceleração — com taxa de cisalhamento decrescente de 100 a 0 s^{-1}, também por 120 segundos. Foram coletados 60 pontos por

rampa, ou seja, um ponto a cada 2 segundos. Assim, cada ciclo foi executado em 4 minutos, totalizando 8 minutos de ensaio [9].

Realizaram-se dois ciclos de histerese uma vez que as medidas do primeiro ciclo podem sofrer influência de eventual heterogeneidade em caso de deficiência no processo de mistura [10]. A viscosidade plástica e a tensão de escoamento foram determinadas por meio do modelo de Bingham modificado. Com relação a mistura da pasta de cimento, foram seguidos os passos:

1) Adicionar 80 % do teor total de água de mistura + dispersão de grafeno (em caso de aplicação) no cimento. Aguardar 0,5 min, como tempo para molhagem dos grãos;
2) Misturar a pasta utilizando-se um agitador mecânico da marca IKA, modelo RW 20 digital, na rotação aproximada de 1.100 rpm, durante 2,5 min;
3) Aguardar um repouso de 25 min da pasta, conforme indicado por [9];
4) Acrescentar o aditivo (em caso de uso) + o restante da água de mistura (20%). Misturar por mais 2 min. Assim, emprega-se 30 min para preparar a pasta, após a adição da água de mistura ao cimento.

Para obter pastas de cimento com dispersão de grafeno otimizadas foram produzidas misturas com a/c reduzidas. A redução do a/c foi viabilizada por meio da determinação da consistência da pasta de referência (CP II-F 40 – a/c 0,33) e sua fixação em 34 mm, utilizando-se o ensaio de diâmetro de espalhamento inicial, conforme as diretrizes das normas técnicas ASTM C1708 [11] e EN 12706 [11].

Dessa forma, determinou-se a consistência das pastas com e sem dispersão de grafeno P4 e aditivo PC, reduzindo-se progressivamente a a/c até obter a consistência (em mm) semelhante à da pasta de referência.

A pasta de cimento preparada foi então transferida para um molde cilíndrico com diâmetro interno de 30 ± 1 mm e altura de 50 ± 1 mm, apoiado sobre uma placa de vidro plana. Inicialmente o molde foi preenchido com a pasta e, em seguida, levantado manualmente (sem trepidação lateral) a uma altura de 75 ± 25 mm, de forma a permitir o escoamento da pasta por aproximadamente 2 segundos. Logo em seguida, foi medido o diâmetro de espalhamento horizontal com um paquímetro em duas direções distintas (ortogonais), registrando-se os valores individuais e o valor médio.

Tabela 2 – Traços utilizados nos ensaios

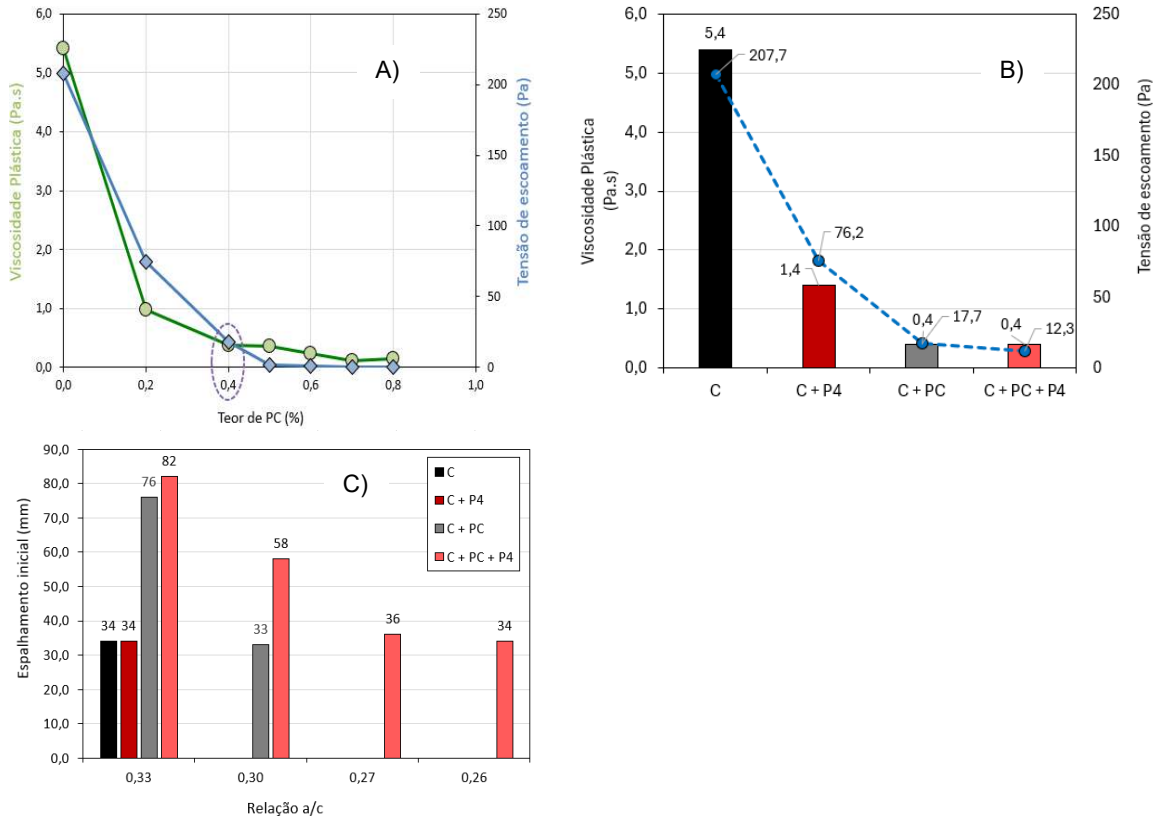
Materiais / Ensaios	**Reometria rotacional (g)**		**Espalhamento inicial (g)**
	Teor ótimo de aditivo	**Viscosidade plástica e tensão de escoamento**	
Cimento	100	100	100
Aditivo (PC)	0,40	0,40	0,40
Dispersão de grafeno (P4)	-	0,03	0,03
Água	0,40	0,40	0,40

Fonte: Elaborado pelos autores.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1A apresenta os resultados dos ensaios de aceleração e desaceleração realizados por meio de reometria rotacional de fluxo, a partir dos quais foram obtidos os valores de viscosidade plástica e tensão de escoamento, conforme o modelo de Bingham modificado. Por meio desse ensaio, determinou-se o teor ótimo do aditivo policarboxilato em 0,40%, ponto em que a viscosidade e a tensão de escoamento se estabilizaram, sem acréscimos significativos em ambos os parâmetros. Acima desse teor, observou-se uma estabilização desses valores, indicando que o aumento adicional do aditivo não proporcionaria ganhos adicionais na trabalhabilidade da pasta.

Figura 1 – Resultados reológicos das pastas de cimento com dispersão de grafeno e aditivo policarboxilato (A) Determinação do teor ótimo de aditivo; (B) Influência do P4 e PC na viscosidade e tensão de escoamento da pasta de cimento (viscosidade plástica em barras e tensão de escoamento em linha tracejada); (C) Influência do P4 e PC no espalhamento inicial da pasta de cimento.



Fonte: Elaborado pelos autores.

A Figura 1B apresenta a influência da dispersão de grafeno (P4), isoladamente ou em combinação com o aditivo policarboxilato (PC), sobre a viscosidade plástica e a tensão de escoamento das pastas de cimento (C). Verificou-se que a adição de ambos os componentes promoveu uma redução significativa dessas propriedades reológicas, sugerindo a ocorrência de modificações estruturais na matriz cimentícia. A diminuição da viscosidade plástica indica que a pasta se torna mais suscetível à deformação sob esforço contínuo, enquanto a redução da tensão de escoamento revela uma menor resistência inicial ao movimento. O aditivo PC atua como um dispersante eletroestérico, promovendo a separação das partículas de cimento e reduzindo as forças atrativas entre elas, o que resulta em um material com maior fluidez [5].

A Figura 1C apresenta os resultados do espalhamento inicial de pastas de cimento formuladas com diferentes relações água/cimento (a/c), considerando-se a adição do aditivo policarboxilato (PC) e da dispersão de grafeno (P4). Os dados obtidos permitem compreender o efeito combinado ou isolado desses aditivos sobre a fluidez das pastas e sua influência na reologia do sistema. Este ensaio também teve como objetivo verificar o comportamento das misturas com relações a/c reduzidas.

Observou-se que, para a relação a/c de 0,33, a pasta de referência (C) apresentou um espalhamento inicial fixado em 34 mm, valor idêntico ao da pasta contendo apenas a dispersão de grafeno (C + P4). Isso indica que a adição isolada de P4 não promoveu aumento significativo na fluidez da pasta.

Por outro lado, a adição isolada do aditivo PC (C + PC) resultou em um aumento expressivo no espalhamento, atingindo 76 mm, conforme esperado, dada a ação plastificante típica desse aditivo. A combinação de ambos (C + PC + P4) proporcionou um espalhamento ainda maior, alcançando 82 mm. Esse incremento confirma o efeito plastificante adicional promovido pela dispersão de grafeno (P4), indicando um aumento da fluidez da pasta.

Ao reduzir a relação a/c para 0,30, a mistura contendo C + PC + P4 demonstrou um potencial superior de elevação da fluidez em comparação à mistura contendo apenas o aditivo (C + PC). Esse resultado sugere a existência de uma possível interação sinérgica entre o aditivo PC e a dispersão de grafeno nas partículas de cimento. O efeito observado reforça o desempenho do grafeno como nanomaterial funcional em sistemas cimentícios mais otimizados e combinados com aditivos químicos.

Para relações a/c ainda menores (0,30; 0,27 e 0,26), as pastas sem a presença do aditivo PC (C e C + P4) não foram ensaiadas, uma vez que o valor mínimo de espalhamento (34 mm) já havia sido atingido na relação a/c de 0,33.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que a adição da dispersão de grafeno P4, especialmente quando combinada com o aditivo policarboxilato, promoveu uma melhora significativa nas propriedades reológicas das pastas de cimento. Verificou-se uma redução tanto na viscosidade plástica quanto na tensão de escoamento, o que pode favorecer a trabalhabilidade das misturas. Adicionalmente, em formulações com menores relações água/cimento, a presença do grafeno contribuiu para a diminuição da viscosidade, resultando em maior capacidade de espalhamento. Dessa forma, sua incorporação revela-se promissora para o desenvolvimento de composições cimentícias mais otimizadas, representando um potencial avanço para a engenharia civil e a tecnologia de concretos.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio do Processo nº 2024/01115-0, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), como parte das atividades do Centro de Ciência para o Desenvolvimento - CCD Cidades Carbono Neutro, que conta também com o apoio financeiro das seguintes Instituições: ABRAINC, CDHU, Ecorodovias, ENEL, Equipagroup, Novakem, Orizon, Prefeitura do Município de São José dos Campos e Solis Solar.

REFERÊNCIAS

[1] SUH, H.; KOO, D.; SON, D.H.; PARK, J.; KIM, S.; BAE, B.I. *A novel strategy utilizing graphene oxide/functionalized carbon nanotube/nanosilica sheet for nanomaterial incorporation in cement paste*. **Cement and Concrete Composites**, [S.l.], v. 157, p. 105615, 2025. Elsevier. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946524004918. Acesso em: 17 abr. 2025.

[2] WEI, X.X.; PEI, C.; ZHU, J.H. *Towards the large-scale application of graphene-modified cement-based composites: A comprehensive review*. **Construction and Building Materials**, [S.l.], v. 412, p. 133102, 2024. Elsevier. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061824007736. Acesso em: 17 abr. 2025.

[3] GONG, Kai; PAN, Zhu; KORAYEM, Asghar H.; QIU, Ling; LI, Dan; COLLINS, Frank; WANG, Chien Ming; DUAN, Wen Hui. Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Portland Cement Paste. **Journal of Materials in Civil Engineering**, [S.L.], v. 27, n. 2, fev. 2015. American Society of Civil Engineers (ASCE). http://dx.doi.org/10.1061/(asce)mt.19435533.0001125

[4] HORTA, Ricardo Augusto dos Santos; MURTA, Júlia Ferreira; PAULA, Júnia Nunes de; CALIXTO, José Márcio Fonseca. Avaliação do comportamento reológico de pastas de cimento com adição de óxido de grafeno. **Matéria** (Rio de Janeiro), [S.L.], v. 26, n. 3, p. 1-16, set. 2021. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620210003.13013

[5] ROJAS, Carolina Martínez; CINCOTTO, Maria Alba. Influência da estrutura molecular dos policarboxilatos na hidratação do cimento Portland. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 13, n. 3, p. 13-25, jul./set. 2013. Disponível em: https://www.scielo.br/j/ac/a/b9Mht3fD4rbKCDTbvxQ9xgj/

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

[7] MOHSEN, M.O.; AL-DISEET, M.M.; ABURUMMAN, M.O. *Hybrid effect of GNPs, GOs, and CNTs on the flexural and compressive strengths of cement paste*. **Journal of Building Engineering**, [S.l.], v. 73, p. 106997, 2023. Elsevier. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352710223008586. Acesso em: 17 abr. 2025.

[8] LV, Shenghua; MA, Yujuan; QIU, Chaochao; SUN, Ting; LIU, Jingjing; ZHOU, Qingfang. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 49, p. 121-127, dez. 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022

[9] SOARES, Paloma de Assis. Caracterização da reologia no estado fresco de pastas de cimento Portland fabricadas com nanotubos de carbono sintetizados diretamente sobre o clínquer. 2019. 198 f. **Dissertação (Mestrado)** - Curso de Programa de Pós-graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

[10] MACIEL, Marcel Hark. Influência do ligante pré-hidratado nas propriedades de suspensões de cimento Portland. 2017. 142 f. **Dissertação (Mestrado)** - Curso de Engenharia de Construção Civil e Urbana, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

[11] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), ASTM C1708: Standard Test Methods for Self-leveling Mortars Containing Hydraulic Cements, United States, 2019, 10p.

[12] DIN, EN 12706: Adhesives. Test methods for hidraulic setting floor smoothing and/or levelling compounds. Determination of flow characteristics. Bruxelas, 2000.