

## ANÁLISE MICROESTRUTURAL DO EFEITO DA ADIÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO EM ARGAMASSA AUTOADENSÁVEL

João R. Greco<sup>1</sup> (IC), Valquíria C. dos Santos (PQ)<sup>1</sup>, Geovani Rodrigues (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Itajubá.

**Palavras-chave:** Argamassa autoadensável. Difratomia de raios-x. Microestrutura. Óxido de grafeno.

### Introdução

O óxido de grafeno (OG) apresenta um grande potencial de nanoreforço em compósitos cimentícios, melhorando a resistência mecânica (CORSO, 2019), por ser constituído por nanofolhas com alta área superficial, sendo formadas por monocamadas bidimensionais de átomos de carbono interligados em formato hexagonal, como o grafeno. Porém, diferente do grafeno, o OG possui uma natureza hidrofílica, por apresentar, grupos funcionais com oxigênio, como hidroxilas e carboxilas (CAMARGOS, 2017). A literatura indica que o OG proporciona diversos efeitos na microestrutura de materiais cimentícios que estariam relacionadas à ganho de propriedades mecânicas, como: facilitar a hidratação do cimento (XIANGQING, 2022); facilitar a formação da fase silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (LI, 2015), que é um dos produtos de hidratação do cimento; aumentar a força de interface da matriz cimentícia (PAN, 2015), principalmente interagindo com o C-S-H (YUNDONG, 2022; CORREA NETO, 2020); proporcionar canais de hidratação internos e reserva de água para a hidratação futura do cimento (LIN, 2016) e interferir na morfologia do C-S-H (LV, 2013). A literatura apresenta ganhos de resistência mecânica com a adição de OG, como por exemplo um trabalho que obteve 18,3% de aumento de resistência à compressão para sua argamassa com 0,05% de OG (POLVERINO, 2022). Entretanto, a elevada interação com a água e com alguns componentes do cimento, proporciona dificuldades na trabalhabilidade das argamassas no estado fresco, reduzindo a fluidez e dificultando a homogeneização do OG na argamassa (YUNDONG, 2022; HORTA, 2021), o que prejudica o potencial do OG em melhorar a resistência mecânica (YUNDONG, 2022). No que se refere à argamassas, as argamassas auto adensáveis (AAA) apresentam propriedades de fluidez muito interessantes, o que amplia suas aplicações (ULLAH, 2021), porém a segregação é um empecilho, sendo que, os agentes modificadores de viscosidade que podem ser utilizados em AAA, reduzem a resistência mecânica (RIZWAN, 2016). Logo, com o nanoreforço de óxido de grafeno pode-se em perspectiva obter propriedades melhores de fluidez, juntamente com

ganhos nas propriedades mecânicas finais da argamassa autoadensável endurecida. Portanto, este trabalho em conjunto com o trabalho realizado na área de Engenharia Civil pela estudante Larissa T. Cardozo (IC) e Profa. Valquíria C. dos Santos (PQ), tem por objetivo avaliar o efeito da adição do OG em argamassa autoadensável. Este trabalho contém uma análise microestrutural a partir das técnicas de difratometria de raios-x e da utilização do microscópio eletrônico de varredura (MEV), todavia, alguns procedimentos realizados na confecção dos traços de argamassa e suas propriedades no estado fresco e endurecido, foram abordados neste trabalho, para o direcionamento e melhor compreensão dos resultados obtidos na análise microestrutural.

### Metodologia

As matérias primas empregadas na produção das argamassas foram: o cimento Portland do tipo CPII-F-32, juntamente com o metacaulim, aumentando o percentual de finos; a areia média proveniente da extração de rios, como agregado miúdo natural; água potável proveniente do abastecimento público; o superplastificante ADI-SUPER H25; e, o óxido de grafeno, como nanoreforço. O óxido de grafeno (OG), encontra-se disperso em água, formando um gel. Ele foi doado pela Profa. Adriana Silva do INPE de Cachoeira Paulista – SP, sendo sintetizado a partir de um método melhorado (MARCANO, 2010), quando comparado ao método de Hummers e o método de Hummers com adicional  $\text{KMnO}_4$ , gerando nanofolhas de OG com maior grau de oxidação. Mediu-se uma concentração média de OG no gel com o auxílio de uma balança analítica e de uma estufa (60°C), assim, pela massa úmida e seca de amostras do gel, obteve-se tal concentração em porcentagem mássica. Vale mencionar que, para a determinação das proporções de areia, de metacaulim e de cimento na confecção das argamassas autoadensáveis, utilizou-se, por exemplo, de dados referentes à granulometria das partículas e da massa específica destas. Porém, para a determinação da porcentagem de OG, utilizou-se a relação simples de proporção mássica entre o OG e os finos (cimento e metacaulim). Sobre a determinação dos teores de OG nas

argamassas produzidas, considerou-se dados da literatura, sendo que alguns trabalhos apontaram melhores resultados para 0,03, 0,05 e 0,15% de OG, logo, dado a quantidade de OG disponível, optou-se por traços com 0,05 e 0,15% de OG. Para garantir melhor dispersão e distribuição do OG na argamassa no estado fresco, optou-se por misturar o OG e o superplastificante em solução aquosa, mecanicamente e com auxílio de frequência de ultrassom por 5 minutos (PENG, 2019), antes de mistura-los aos outros materiais. Para avaliar a fluidez das argamassas no estado fresco, utilizou-se os resultados dos testes mini slump e Funil-V, sendo que, dado os efeitos do OG na fluidez do sistema, empregou-se ajustes na composição de alguns traços de argamassas para atingir a condição de AAA. Da mesma forma, para avaliar as propriedades mecânicas dos traços, utilizou-se a tensão de escoamento referente ao ensaio de compressão em corpos de prova produzidos com os traços de AAA, sendo que, o ensaio de compressão foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 5739:2018. Portando, considerando os dados referentes à produção dos traços de AAA, das propriedades no estado fresco e da resistência à compressão presentes no trabalho vinculado à este, realizou-se a análise microestrutural pela DRX e pelo MEV. Com relação à técnica de difratometria de raios x, utilizou-se o difratômetro modelo X'Pert PRO da empresa PANalytical. A fonte de radiação foi Cu K $\alpha$ 1 (1,5405980 Å), voltagem de 40kV e corrente de 40 mA. A varredura para as amostras de OG foi de 5 a 70° (2 $\theta$ ) e para as amostras dos traços de AAA foi de 10 a 80° (2 $\theta$ ), passo de 0,02° para ambas e um tempo de passo de, respectivamente. 2 s e 1 s. Para analisar o gel de OG na DRX, não pode-se empregar a difratometria do pó, dado as propriedades físicas das nanofolhas de OG, assim, preparou-se duas amostras, sendo que: a 1ª foi destinada à estufa (60°C) por 48h, com base em alguns trabalhos; e, a 2ª foi depositada como uma fina camada e seca em temperatura ambiente, por recomendação da fornecedora, por 72h. As mostras de argamassa foram preparadas como pó, utilizando-se de pistilo e almofariz de porcelana, para garantir maior área de superfície das fases analisadas. Para a análise utilizando imagens de diferença de densidade/diferença de composição e a EDS, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) ZEISS EVOMA15, que operou com o feixe de elétrons sob tensão de aceleração entre 10,0 kV e gerou imagens com ampliações de 100 a 5,00 K X (vezes).

## Resultados e discussão

Realizou-se a caracterização física inicial do OG doado para o presente estudo, dado que, as nanofolhas de OG estão distribuídas em meio aquoso, gerando uma

consistência de gel, assim, obteve-se que o teor médio de OG no gel era de (1,6 $\pm$ 0,05)%, assim, posto que dispunha-se de (282,76 $\pm$ 0,05)g de gel para os traços e que necessitava-se de uma quantidade adequada de argamassa para os testes da condição autoadensável e para a posterior confecção dos corpos de prova de compressão, produziu-se três traços com 0,05% de OG e um traço com 0,15% de OG, além do traço de controle (sem a adição de OG). Caracterizou-se o OG por difratometria de raios x, obtendo-se o pico característico do OG na posição 9,36° (2 theta), assim, calculou-se que a distância entre as suas nanofolhas era de 0,94 nm, a partir da Lei de Bragg. Tais valores estão de acordo com os valores encontrados na literatura, sendo que, a metodologia empregada na síntese deste OG, proporciona um maior nível de oxidação de suas nanofolhas (MARCANO, 2010), o que aumenta a distância entre suas nanofolhas. Logo, o OG utilizado no estudo possui grande potencial de interação na microestrutura da argamassa. Dado as propriedades da AAA no estado fresco, pode-se analisar que no geral o OG reduziu a fluidez da argamassa no estado fresco, o que está de acordo com trabalhos que apontaram que as nanofolhas de OG por serem hidrofílicas e possuem elevada área superficial, adsorvem a água livre e geram sedimentos com alguns componentes do cimento fresco (YUNDONG, 2022; HORTA, 2021; WANG, 2015). Logo, teve-se dificuldade em lidar com tal efeito do OG, durante a produção das AAA, posto que, um traço de 0,05% de OG foi desconsiderado por apresentar baixa fluidez e outro por apresentar fluidez excessiva. Para o traço de controle e os traços de 0,05 e 0,15% de OG, a tensão de ruptura durante os ensaios de compressão foi, respectivamente, 38,8, 39,3 e 25,2 MPa. Logo, observou-se um incremento de apenas 1,3% de resistência para o traço de 0,05% de OG e uma significativa redução na resistência do traço de 0,15% de OG, em comparação com o traço de controle. Dado que a literatura aponta que a hidroflicidade e a elevada área superficial do OG proporcionam ganho de adesão entre as fases do cimento, aumentando as propriedades mecânicas, mas que, dificultam a homogeneização do OG na argamassa fresca (YUNDONG, 2022). Tais fatos indicam que, provavelmente não foi eficaz a dispersão e a distribuição do OG na argamassa fresca e/ou que durante os ajustes na fluidez da AAA, as propriedades mecânicas foram prejudicadas. Com relação à análise por difratometria de raios x dos fragmentos dos corpos de prova do ensaio de compressão, pode-se gerar a Figura 2, que apresenta uma comparação entre os difratogramas obtidos para os traços estudados. Pode-se analisar que o OG não alterou significativamente o padrão dos picos referentes aos produtos de hidratação, sendo que a comparação é feita

com relação ao traço de controle, o que está de acordo com a literatura (YUNDONG, 2022; ULLAH, 2021), porém no geral não observou-se que o OG privilegiou de forma consistente o aumento dos produtos de hidratação, dado a redução da intensidade de alguns picos referentes aos produtos de hidratação. Diferente do traço de 0,05%, o traço de 0,15% apresentou indícios de um mal desenvolvimento dos produtos de hidratação, posto que, muitos picos reduziram de intensidade, considerando os mesmo parâmetros utilizados nos outro traços, como a varredura, o passo, o tempo e a tensão aplicada.

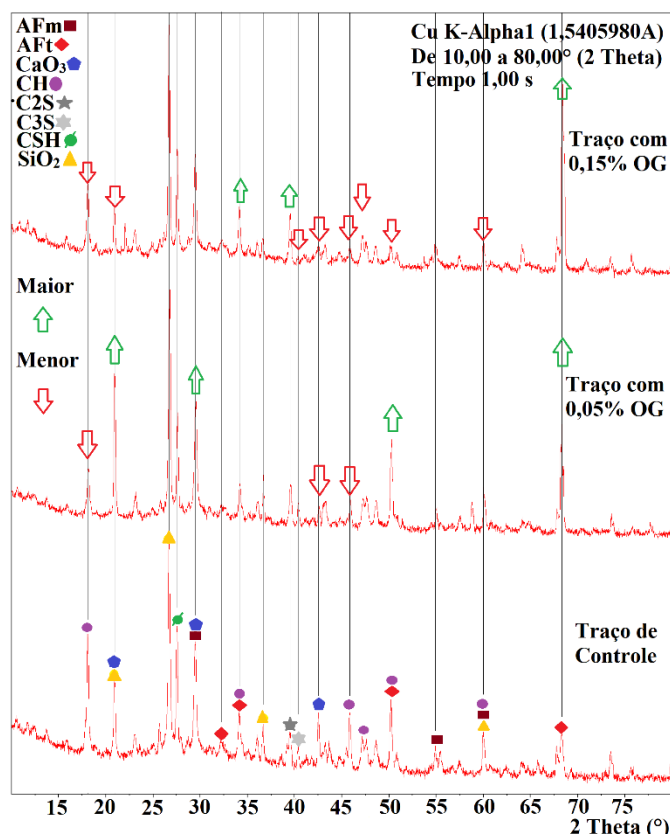


Figura 2 – Comparação entre o difratograma do traço de controle (0% de OG) e dos traços de 0,05 e 0,15% de OG.

A redução da intensidade de alguns picos referentes aos produtos de hidratação, indicam a diminuição da fração volumétrica desses produtos. De forma geral essa diminuição pode estar relacionada com à dificuldade de homogeneização do OG na argamassa no estado fresco, e/ou as dificuldades durante a confecção dos traços para a condição autoadensável. Porém, o traço de 0,15% de OG, não necessitou de ajustes, mas apresentou um desenvolvimento relativamente reduzido de produtos de hidratação, pode-se propor que o OG dificultou a mistura da argamassa fresca e se homogeneizou pouco, porém não impediu a condição de AAA para este traço. A partir de imagens de diferença de

densidade/diferença de composição geradas (elétrons retroespalhados) e de mapeamentos e análises pontuais de EDS, com auxílio do MEV, pode-se visualizar os produtos de hidratação, e até mesmo a morfologia de fases como a etringita e o silicato de cálcio hidratado, dado que estes apresentam uma morfologia característica, formando, respectivamente, agulhas e um gel amorfo. Com relação ao efeito do OG de aumentar a força de interface entre os produtos de hidratação no cimento endurecido, principalmente com a fase C-S-H, que é uma fase significativamente abundante no cimento hidratado, pôde-se observar indícios de regiões com maior força de interface, dado, por exemplo, a imagem da Figura 3, que apresenta a interrupção da propagação de microfissura (ULLAH, 2021) em uma região da microestrutura do traço de 0,05%.

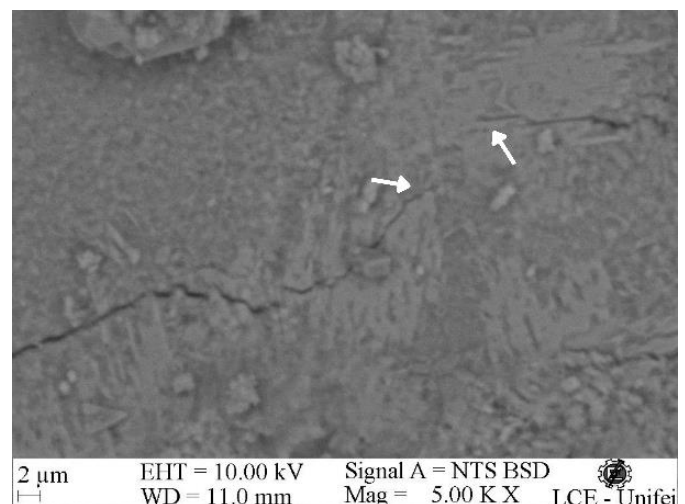


Figura 3 – Interrupção da propagação de microfissura na microestrutura da argamassa de traço de 0,05% de OG.

## Conclusões

Com base nas propriedades mecânicas dos corpos de prova produzidos com os traços de argamassa autoadensável (AAA) com e sem o óxido de grafeno (OG), e a partir da análise de suas microestruturas após a destruição no ensaio de compressão, pode-se apontar que os traços com adição de OG no geral não apresentaram um aumento consistente de seus produtos de hidratação, posto que, constatou-se a diminuição da intensidade de alguns picos referentes à essas fases nos difratogramas da análise de DRX e o ganho nas propriedades mecânicas foi relativamente baixo, quando comparado à literatura. Em contrapartida, pode-se apontar que, uma fase que corrobora muito para o ganho de resistência mecânica, é a fase silicato de cálcio hidratado, que é uma estrutura amorfa e menos densa. Porém, não pode-se constatar um aumento significativo na densidade (em quantidade) dos



produtos de hidratação nas microestrutura da amostra pela análise no MEV. Vale apontar que, não pode-se obter imagens que diretamente: indicam o efeito do OG de ancorar fases, principalmente a fase C-S-H; apresentem uma mudança na morfologia da fase C-S-H; e, apresentem aglomerados de OG no traço de 0,15% de OG, o que poderia explicar a redução de suas propriedades mecânicas. Por outro lado, dado o efeito de interface do OG com a fase C-S-H e a literatura, pôde-se observar indícios da atuação do OG em determinadas regiões, a partir da visualização de algumas microfissuras sendo ramificadas e interrompidas em regiões da amostra de 0,05% de OG. Ademais, pode-se observar que as argamassas com adição de OG não alteraram o padrão dos picos referentes aos produtos de hidratação do cimento, o que está de acordo com a literatura, dado que o OG não reage gerando novas fases com as matérias primas empregadas na argamassa. Conclui-se que, provavelmente, não atingiu-se uma dispersão e distribuição eficiente das nanofolhas de OG na AAA, assim, não obteve-se o ganho de resistência à compressão esperado.

### Agradecimentos

Agradeço a Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI pela oportunidade de estudo e pela boa infraestrutura de equipamentos para as análises e ao órgão CNPq, pela bolsa de estudos. Agradeço ao Prof. Geovani Rodrigues pela oportunidade de realizar a iniciação científica e à Profa. Valquíria C. dos Santos. Agradeço à Profa. Adriana Silva do INPE de Cachoeira Paulista – SP, por doar o OG.

### Referências

- 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 Engineering and Exact Sciences*, v.3, n.8, p. 1118-1130, Brasil, 2017.
- CORREA NETO, M. V. et. al. Efeitos do reforço na pasta de cimento Portland com óxido de grafeno obtido por métodos de química verde. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 25, Brasil, 2020.
- CORSO, M. et. al. Graphene oxide synthesis for composite material preparation. *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais* v.10, n.1, p.157-166, Brasil, 2019.
- HORTA, R. A. S. et al. Avaliação do comportamento reológico de pastas de cimento com adição de óxido de grafeno. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 26, Brasil, 2021.
- LI, X., WEI, W., QIN, H., et al. Co-effects of graphene oxide sheets and single wall carbon nanotubes on mechanical properties of cement. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 85, p. 39-43, China, 2015.
- LIN, C., WEI, W., HU, et al. Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 89, p. 128-133, EUA, 2016.
- LV, S., et al. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. *Construction and Building Materials*, v. 49, p. 121-127, China, 2013.
- MARCANO, D. C., KOSYNKIN, D. V., BERLIN, J. M. et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide, EUA, 2010.
- PAN, Z., HE, L., QIU, L., et al. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide–cement composite. *Cement and Concrete Composites*, v. 58, p. 140-147, Austrália, 2015.
- PENG, H., GE, Y., CAI, C.S., et al. Mechanical properties and microstructure of graphene oxide cementbased composites. *Construction and Building Materials*, China, 2019.
- POLVERINO S et al. Few-Layers Graphene-Based Cement Mortars: Production Process and Mechanical Properties. Sustainability (Switzerland), v. 14, n. 2, Itália, 2022.
- RIZWAN, S. A et al. Response of self-consolidating cement paste systems containing Acacia Nilotica Gum as an organic admixture, *Construction and Building Materials*, Volume 126, Paquistão, 2016.
- Ullah, M., Imtiaz, S. B. A., Khushnood, R. A., Pervaiz, E., Ahmed, W., Ullah, A., Qureshi, Z. A. Synthesis, characterization and application of graphene oxide in self consolidating cementitious systems. *Construction and Building Materials*, Volume 296, Paquistão, 2021.
- Wang, Q., Wang, J., Lu, C., Liu, B., Zhang, K., Li, C., Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement, *New Carbon Mater.* Volume 30, China, 2015.
- Xiangqing, K, Rongzheng, W., Tingting, Z., Ruoxi, S., Ying, Fu. Effects of graphene oxygen content on durability and microstructure of cement mortar composites, *Construction and Building Materials*, Volume 354, China, 2022.
- Yundong, P., Sem, Y., Meng, Q., Kuang S., Junfeng, B., Fukun, F., Xiaoya, Y. Synergistic effect of graphene oxide and hydroxylated graphene on the enhanced properties of cement composites. *RSC Advances*, China, 2022.
- ABNT NBR 5739, Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2015, pp. 1-13.