

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

MARIANNA DO ROCIO CARDOSO

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE ADIÇÃO DE ÓXIDO DE NIÓBIO NAS
PROPRIEDADES DE MATRIZES CIMENTÍCIAS**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2021

MARIANNA DO ROCIO CARDOSO

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE ADIÇÃO DE ÓXIDO DE NIÓBIO NAS
PROPRIEDADES DE MATRIZES CIMENTÍCIAS**

**Analysis of the influence of niobium oxide on the properties of cementitious
matrices**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Wellington Mazer

CURITIBA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho licenciado para fins não comerciais, desde que atribuam ao autor o devido crédito. Os usuários não têm que licenciar os trabalhos derivados sob os mesmos termos estabelecidos pelo autor do trabalho original.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Curitiba



MARIANNA DO ROCIO CARDOSO

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE ADIÇÃO DE ÓXIDO DE NIÓBIO NAS PROPRIEDADES DE MATRIZES
CIMENTÍCIAS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Construção Civil.

Data de aprovação: 24 de Maio de 2021

Prof Wellington Mazer, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Aduino Jose Miranda De Lima, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Eduarda Cristina Pires Luso, Doutorado - Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Bragança (Ipb)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 24/05/2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e aos espíritos de luz, por tudo e por tanto.

Ao professor Dr. Wellington Mazer, por todo apoio, incentivo, atenção, dedicação, confiança e aprendizado. Com certeza o melhor orientador que eu poderia ter.

À CBMM, pelo óxido de nióbio doado para a realização da pesquisa. Agradeço a atenção recebida de todos os funcionários que tive contato, em especial o Sr. Edmundo e o Sr. Thiago. Empresas que acreditam no desenvolvimento tecnológico do país devem ser valorizadas.

À minha amada UTFPR, bem como ao seu corpo docente, por toda a estrutura, amparo e assistência para a obtenção deste título. Ensino público e de excelência.

Aos técnicos Felipe e Paulo, por todo o auxílio prestado para a realização dos ensaios.

E por último, mas não menos importante, ao meu pai, a minha mãe, ao meu irmão e ao meu noivo. Obrigada por todo apoio, assistência e dedicação. Sem vocês eu não estaria aqui.

Quem tem fé, tem tudo!

RESUMO

CARDOSO, Marianna do Rocio. **Análise da influência de adição de óxido de nióbio nas propriedades de matrizes cimentícias**. 2021. 116p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

O Brasil é o maior detentor da reserva mundial de nióbio com cerca de 98% de todo o mineral do planeta. Apesar disso, grande parte do mineral é exportado como matéria prima bruta para outros países, devido à falta de investimento em tecnologia e desenvolvimento de produtos e aplicações para o nióbio no âmbito nacional. Desse modo, a fim de estimular e desenvolver novas aplicações para o mineral tão promissor, a presente pesquisa analisou a resistência mecânica e as propriedades no estado fresco e endurecido de matrizes cimentícias com adição de Nb_2O_5 . No estudo foram realizadas duas etapas, no projeto piloto foram escolhidos os teores ótimos de óxido nióbio com base na resistência à compressão aos 7 dias de cura, de modo que foram escolhidos os teores de 0,5% e 5% de óxido de nióbio para a realização da segunda etapa, o projeto experimental. Houve a necessidade da adição de aditivo superplastificante, devido ao aumento do teor de finos da mistura, uma vez que quanto maior a adição de Nb_2O_5 maior a redução na fluidez da pasta. Em termos de resistência mecânica o teor de 0,5% Nb_2O_5 apresentou aumento da resistência à compressão da mistura aos 7 dias. Outro ponto analisado foi a redução da densidade de massa da pasta no estado fresco, e o aumento do teor de ar incorporado com o aumento do teor da adição do oxido, associado ao aumento da porosidade da matriz. Ainda, em termos do tempo de início e fim de pega constatou-se que o óxido de nióbio acelerou o início de pega da pasta de cimento, além de promover um retardo no pico de liberação de calor de hidratação da matriz. Além disso, houve influência no calor de hidratação, de modo que as amostras com óxido de nióbio tiveram redução no calor de hidratação acumulado durante as reações de hidratação. Por meio do ensaio DRX constatou-se que adição de 0,5% do óxido propiciou um incremento na formação de quartzo durante as reações da matriz cimentícia. Por fim, foi constatado o aumento da perda de massa no ensaio de termogravimetria com a adição de Nb_2O_5 . Desse modo, a presente pesquisa oferece um caminho para a utilização de óxido de nióbio em matrizes cimentícias.

Palavras-chave: Matriz de Cimento. Óxido de Nióbio. Resistência mecânica. Calorimetria. Tempo de pega.

ABSTRACT

CARDOSO, Marianna do Rocio. **Analysis of the influence of niobium oxide on the properties of cementitious matrices**. 2021. 116p. Dissertation (Master Degree in Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil) Federal Technology University - Paraná. Curitiba, 2021.

Brazil is the world's largest holder of niobium reserves with about 98% of all the mineral on the planet. Despite this, a large part of the mineral is exported as raw material to other countries, due to the lack of investment in technology and development of products and applications for niobium at a national level. Thus, in order to stimulate and develop new applications for the promising mineral, this research analyzed the mechanical strength and the properties in the fresh and hardened state of cementitious matrices with the addition of Nb_2O_5 . In the study, two stages were carried out, in the pilot project the optimum levels of niobium oxide were chosen based on the compressive strength at 7 days of curing. In this way, the contents of 0,5% and 5% of niobium oxide were chosen for the completion of the second stage, the experimental project. It was necessary to add a superplasticizer additive to improve the workability of the paste, due to the increase in the fines content of the mixture, since it was observed that as the addition of Nb_2O_5 increased, the fluidity of the mixture was reduced for the same content of superplasticizer additive. In terms of mechanical resistance, the content of 0,5% of Nb_2O_5 increased the compressive strength of the mixture at 7 days. Another analysed point was the reduction of the mass density of the paste in the fresh state, and the increase of the entrained air content with the increase of the addition, which is associated with the increase of the porosity of the matrix. Still, it was found that the niobium oxide accelerated the start time of setting of the cement paste, in addition to promoting a delay in the peak of the hydration heat release from the matrix. Moreover, there was an influence on the hydration heat accumulated during the hydration reactions, that showed a reduction when compared to the reference. Through the XRD test it was found out that the addition of 0,5% of the oxide lead to an increase in the formation of quartz during the reactions of the cement matrix. Finally, an increase in mass loss was observed in the thermogravimetric test with the addition of Nb_2O_5 . Therefore, the present research offers a way for the use of niobium oxide in cementitious matrices.

Keywords: Cement Matrix. Niobium Oxide. Mechanical Strength. Calorimetry. Setting Time

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Principais reservas minerais do Brasil.....	18
Figura 2 – Principais países de destino das exportações brasileiras de alumínio, cobre, cromo, estanho, ferro, manganês, nióbio, níquel, ouro, vanádio e zinco	19
Figura 3 – Artigos científicos publicados contendo “ <i>Nb2O5</i> ” no título.....	20
Figura 4 – Cristal octaédrico de pirocloro.....	22
Figura 5 – Estrutura cristalina do nióbio	23
Figura 6 – Micrografia ótica do clínquer do cimento Portland.....	28
Figura 7 – Calorimetria isotérmica do cimento Portland	30
Figura 8 – Curva de fluxo de calor para pastas com e sem aditivo superplastificante à base de éter-policarboxilato	32
Figura 9 – Curva de calor acumulado para pastas com e sem aditivo superplastificante à base de éterpolicarboxilato.....	32
Figura 10 – Ilustração de uma molécula incorporadora de ar	36
Figura 11 – Ilustração de uma molécula incorporadora de ar	38
Figura 12 – Efeito da adição de óxido de grafeno sobre a resistência a compressão da matriz cimentícia	42
Figura 13 – Efeitos da adição da mistura contendo óxidos de silício e alumínio sobre o volume de poros da mistura cimentícia	44
Figura 14 – Óxido de Nióbio.....	51
Figura 15 – Ensaio DRX da amostra de pentóxido de nióbio	53
Figura 16 – Fluxograma das etapas de execução do projeto piloto	56
Figura 17 – Manuseio e consistência padrão das Amostras	58
Figura 18 – Diâmetro médio obtido no ensaio de mini abatimento.....	58
Figura 19 – Fluxograma das etapas de execução do projeto experimental	61
Figura 20 – Ensaio de calor de hidratação	64
Figura 21 – Produção da argamassa dos CP’s da (a) Amostra 04 (5%) e (b) Amostra 05 (10%).....	71
Figura 22 – Modo de ruptura dos CP’s: (a) Amostra 01 (0,5%), (b) Amostra 02 (1,0%), (c) Amostra 03 (2%), (d) Amostra 04 (5%) e (e) Amostra 05 (10%).	74
Figura 23 – Difratoograma das amostras de referência, 0,5ON e 5ON.....	95

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Composição granulométrica da areia fina (a) e areia média (b)	50
Gráfico 2 – Curva de granulometria do óxido de nióbio	52
Gráfico 3 – Ensaio de análise termogravimétrica da amostra de pentóxido de nióbio	54
Gráfico 4 – Variação do teor de superplastificante pelo teor de óxido de nióbio	70
Gráfico 5 – Valores de resistência à compressão aos 7 dias (a) Incremento de resistência à compressão 7 dias (b) variação na resistência à compressão devido a ação do super plastificante.....	73
Gráfico 6 – Valores de resistência à compressão em 7 dias conforme adição de superplastificante	74
Gráfico 7 – Valores do índice de consistência.....	76
Gráfico 8 – Valores da densidade de massa.....	78
Gráfico 9 – Valores do teor de ar incorporado.....	78
Gráfico 10 – Valores do tempo de início e fim de pega das pastas de cimento	79
Gráfico 11 – Curva do Calor/g X Tempo (h).....	80
Gráfico 12 – Curva do Calor Acumulado/g X Tempo (h).....	81
Gráfico 13 – Curva de Temperatura X Tempo (h).....	82
Gráfico 14 – Valores médios de resistência à compressão (28 dias).....	83
Gráfico 15 – Valores médios de resistência à compressão por idade.....	84
Gráfico 16 – Incremento na resistência à compressão por idade.....	85
Gráfico 17 – Valores médios de resistência à tração por compressão diametral (28 dias)	86
Gráfico 18 – Valores médios de resistência à flexão (28 dias).....	87
Gráfico 19 – Valores da massa específica real	88
Gráfico 20 – Valores do índice de vazios	89
Gráfico 21 – Valores do índice de vazios	90
Gráfico 22 – Curva de distribuição diferencial de diâmetro dos poros para as amostras de referência, 0,5ON e 5ON.	93
Gráfico 23 – Curvas Termogravimétricas da amostra de referência, 0,5ON e 5ON..	96
Gráfico 24 – Curvas TG e DTG da amostra de referência (a), 0,5ON (b) e 5ON (c).	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reserva e produção mundial.....	22
Tabela 2 – Compostos do cimento.....	27
Tabela 3 – Descrição dos ambientes de cura utilizados	34
Tabela 4 – Propriedades químicas do cimento utilizado	49
Tabela 5 – Resistência à compressão do cimento utilizado	49
Tabela 6 – Propriedades do agregado miúdo utilizado	50
Tabela 7 – Propriedades do aditivo superplastificante utilizado.....	51
Tabela 8 – Massa específica do óxido de nióbio.....	52
Tabela 9 – Proporção de materiais utilizados para a confecção das argamassas	57
Tabela 10 – Abertura média encontrada para cada teor de adição.....	69
Tabela 11 – Valores médios de resistência à compressão (7 dias)	72
Tabela 12 – ANOVA e Teste de Tukey - Valores médios de resistência à compressão (7 dias).....	72
Tabela 13 – ANOVA e Teste de Tukey - Índice de consistência	77
Tabela 14 – ANOVA e Teste de Tukey: resistência à compressão 28 dias	84
Tabela 15 – ANOVA e Teste de Tukey: Resistência à tração por compressão diametral.....	86
Tabela 16 – ANOVA e Teste de Tukey: Resistência à flexão	88
Tabela 17 – ANOVA e Teste de Tukey – Massa Específica Real	89
Tabela 18 – ANOVA e Teste de Tukey – Índice de Vazios	89
Tabela 19 – Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	91

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al_2O_3	Óxido de Alumínio
CAC	Cimento de Aluminato de Cálcio
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CBMM	Companhia Brasileira de metalurgia e mineração
DACOC	Departamento Acadêmico de Construção Civil
DRX	Difração de raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Nb_2O_5	Óxido de nióbio
<i>Nb</i>	Nióbio
ON	Óxido de Nióbio
SiO_2	Óxido de Silício
SP	Aditivo Superplastificante
TiO_2	Óxido de Titânio
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS.....	15
1.1.1 Objetivo Geral.....	15
1.1.2 Objetivos Específicos.....	15
1.2 JUSTIFICATIVA.....	16
1.3 DELIMITAÇÃO.....	16
1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DA MINERAÇÃO DE NIÓBIO NO BRASIL	18
2.1.1 Aspectos Históricos	20
2.1.2 O Minério e sua Ocorrência	21
2.1.3 Obtenção do Nióbio	22
2.2 NIÓBIO E ÓXIDO DE NIÓBIO	23
2.2.1 Propriedades.....	23
2.2.2 Aplicações do Nióbio e suas Ligas	25
2.2.3 Aplicações do Óxido de Nióbio	26
2.3 CIMENTO PORTLAND	27
2.3.1 Composição Química.....	27
2.3.2 Hidratação do Cimento	28
2.3.3 Evolução do Calor de Hidratação do Cimento	30
2.3.4 Tempo de Início e Fim de Pega	33
2.4 ADITIVOS E ADIÇÕES EM MATRIZES CIMENTÍCIAS	35
2.4.1 Aditivos Químicos	35
2.4.2 Adições Minerai.....	39
2.4.3 Adições de Óxidos em Matrizes Cimentícias e suas Consequências.....	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
3.1 MATERIAIS.....	48
3.1.1 Caracterização dos Materiais.....	48
3.2 MÉTODOS.....	56
3.2.1 Primeira Etapa: Projeto Piloto	56
3.2.2 Segunda Etapa: Projeto Experimental	60
4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS	69
4.1 PRIMEIRA ETAPA: PROJETO PILOTO	69
4.1.1 Características da Matriz Cimentícia no Estado Fresco	69
4.1.2 Resistência Mecânica	71
4.2 SEGUNDA ETAPA: PROJETO EXPERIMENTAL	75

4.2.1 Ensaio no Estado Fresco	76
4.2.2 Ensaio no Estado Endurecido	83
4.2.3 Caracterização da Microestrutura do Material Cimentício com Óxido de Nióbio	94
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	99
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	101
REFERÊNCIAS.....	102

1 INTRODUÇÃO

No ano de 1950 o nióbio (Nb) – obtido, principalmente, através dos minerais pirocloro, columbita e tantalita - se tornou uma importante solução tecnológica através dos aços microligados - Apesar de ter sido descoberto em 1801 pelo químico britânico Charles Hatchett (CARNEIRO, 2016).

Para Freitas (2019), desde a descoberta das jazidas minerais, justifica-se o uso do nióbio devido a suas vantagens em alguns setores, como da economia, da versatilidade e da disponibilidade. Essa vantagem se deu sobretudo, após o desenvolvimento e comercialização da liga ferronióbio pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Entretanto, segundo Lima (2010), apesar de sua grande aplicação tecnológica, o nióbio ainda é um metal pouco explorado se comparado a outros metais de transição

Entre as principais aplicações do nióbio destacam-se o uso na siderurgia e em setores tecnológicos intensivos, principalmente na indústria aeroespacial e em tecnologias químicas e nucleares, por meio dos aços microligados. Já, especificamente, o óxido de nióbio destaca-se na produção de capacitores cerâmicos, lentes óticas, ferramentas e elementos estruturais resistentes ao calor e à abrasão (PEREIRA JUNIOR, 2009).

É de conhecimento geral que atualmente, diante do rápido desenvolvimento dos setores de engenharia, a busca por novas tecnologias e materiais alternativos tem sido fundamental para contribuir com o progresso da humanidade. Na construção civil a necessidade de projetar e construir com velocidade, eficácia e economia de custos acelera a criação de novas tecnologias a fim de modernizar seus processos (HEISTERKAMP et al., 2001; DE ARDO, 2003; KOMMEL et al., 2013; SILVA, 2014).

Em virtude do exposto anteriormente, o Ministério de Minas e Energia do Brasil incentiva a disseminação de pesquisas científicas a fim de propiciar a criação de novos produtos, principalmente com a utilização do nióbio. Pois, o fato de o Brasil ser autossuficiente e possuir o mineral em abundância faz com que a tecnologia e os próprios produtos possam ser produzidos a baixo custo.

Recentemente, surgiram diversos estudos acadêmicos relacionados a adição de óxidos (como óxido de grafeno, alumínio, sílica e ferro) em matrizes cimentícias, com o intuito de aprimorar as propriedades mecânicas e duráveis do concreto,

contudo, sabe-se que há pouquíssimo estudo da aplicação do óxido de nióbio com este mesmo objetivo (FERREIRA et al., 2018; RADMAN et al., 2019).

Portanto, a partir do exposto e a fim de propor um novo uso e, conseqüentemente, agregar valor ao nióbio brasileiro, busca-se, com o presente trabalho, analisar os efeitos da adição de óxido de nióbio em matrizes cimentícias. Este trabalho visa a aplicação do óxido de nióbio na área da construção civil, uma vez que, conforme o Relatório Anual de Lavra (2017), é de imensa importância para o Brasil o estudo dos compostos de nióbio, porquanto as reservas do mineral pertencentes ao país correspondem a mais de 98% do total existente no planeta.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta pesquisa é analisar a influência da adição de óxido de nióbio nas propriedades de matrizes cimentícias.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos realizados para se alcançar o objetivo geral são:

- Avaliar a influência da variação do teor de nióbio na resistência mecânica de matrizes cimentícias;
- Avaliar a influência do óxido de nióbio nas propriedades do estado fresco de matrizes cimentícias;
- Analisar a microestrutura das matrizes cimentícias com adição de óxido de nióbio no estado endurecido.

1.2 JUSTIFICATIVA

Sabe-se que o concreto é um dos principais materiais utilizados no setor da construção civil e o segundo mais consumido em todo o planeta, atrás apenas da água (BENETTI, 2007).

Este setor está em constante desenvolvimento devido a necessidade de obras cada vez mais eficientes e com melhor desempenho. Sendo assim, busca-se continuamente a otimização dos materiais a fim de obter maior desempenho com menor custo.

Da mesma maneira, o setor da mineração também vem ganhando visibilidade, especificamente em relação ao nióbio e a seus derivados. O Brasil, além de ser autossuficiente no fornecimento para consumo próprio, é o maior fornecedor mundial deste material.

Atualmente, o principal uso do nióbio na construção civil se dá a partir da liga de Ferro-Nióbio (35% de ferro e 65% de nióbio) a qual é utilizada para a fabricação dos aços microligados para produção de vergalhões. Contudo, apesar de seu elevado potencial de aplicação, o uso do nióbio ainda está restrito a campos específicos.

Assim sendo, devido à abundância deste mineral no Brasil e à necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias para o crescimento do país, justifica-se a presente pesquisa com a premissa de analisar o comportamento de matrizes cimentícias com adição de óxido de nióbio a fim de estimular o uso dele no setor da construção civil.

Portanto, através da adição de óxido de nióbio espera-se melhorar as propriedades físicas, químicas e mecânicas de matrizes cimentícias e, conseqüentemente, popularizar seu uso no país e no mundo.

1.3 DELIMITAÇÃO

Por se tratar de um estudo inicial da aplicação do óxido de nióbio na construção civil, foram avaliadas as propriedades básicas da adição em matrizes cimentícias, de modo que este é um primeiro estudo na área.

1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação foi dividida em cinco capítulos.

O primeiro capítulo, **Introdução**, refere-se a uma breve introdução, seguido de uma justificativa da importância da pesquisa, bem como seu objetivo geral e específicos.

O segundo capítulo, **Revisão Bibliográfica**, contextualiza a mineração de nióbio no Brasil e as propriedades e usos do mineral e do seu óxido. Além disso, descreve os principais mecanismos de reação do cimento Portland, bem como a utilização de aditivos químicos e adições minerais em matrizes cimentícias, assim como seus efeitos em geral. Por fim, trata das pesquisas mais recentes envolvendo a aplicação de diversos tipos de óxidos em argamassas e concretos.

O terceiro capítulo, **Materiais e Métodos**, descreve o programa experimental da pesquisa. Neste capítulo apresentam-se os materiais utilizados e os métodos escolhidos para a realização dos ensaios nas matrizes cimentícias.

No quarto capítulo, **Apresentação e Análise dos Resultados**, encontram-se a apresentação dos resultados e suas respectivas análises.

No quinto e último capítulo, **Considerações Finais**, apresenta-se a conclusão dos resultados analisados no trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

As Referências Bibliográficas encontram-se no final da dissertação.

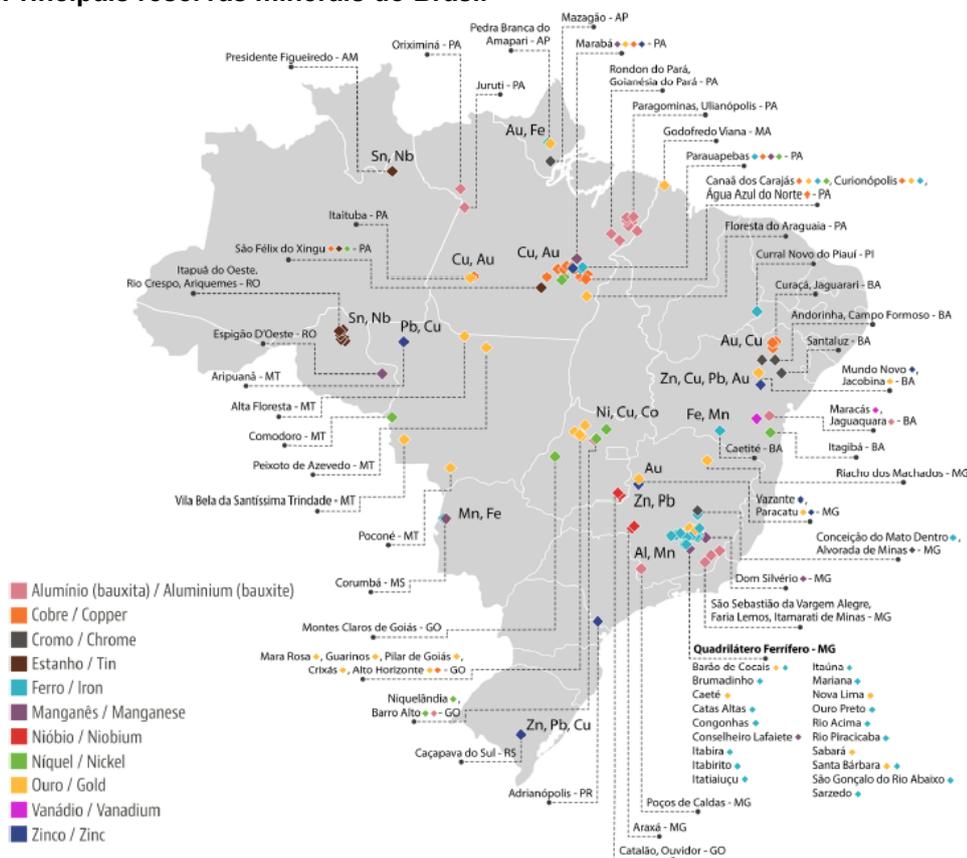
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Ocorre, neste capítulo, a revisão bibliográfica necessária para o embasamento teórico da pesquisa, assim como sobre a obtenção, definição e propriedades do nióbio (Nb) e do óxido de nióbio (Nb_2O_5) e suas principais aplicações. Ainda, explana-se sobre o cimento Portland e sua composição química e mecanismos de reação, e discorre-se sobre o uso de aditivos e adições minerais nas matrizes cimentícias, bem como destaca-se a utilização de diversos tipos de óxidos para alterar as propriedades destas matrizes.

2.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DA MINERAÇÃO DE NIÓBIO NO BRASIL

Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM, 2014), o Brasil possui uma grande porcentagem das reservas minerais do mundo e, por ser um país rico em jazidas minerais, é um grande produtor de minérios. Na Figura 1 observa-se as principais reservas minerais brasileiras.

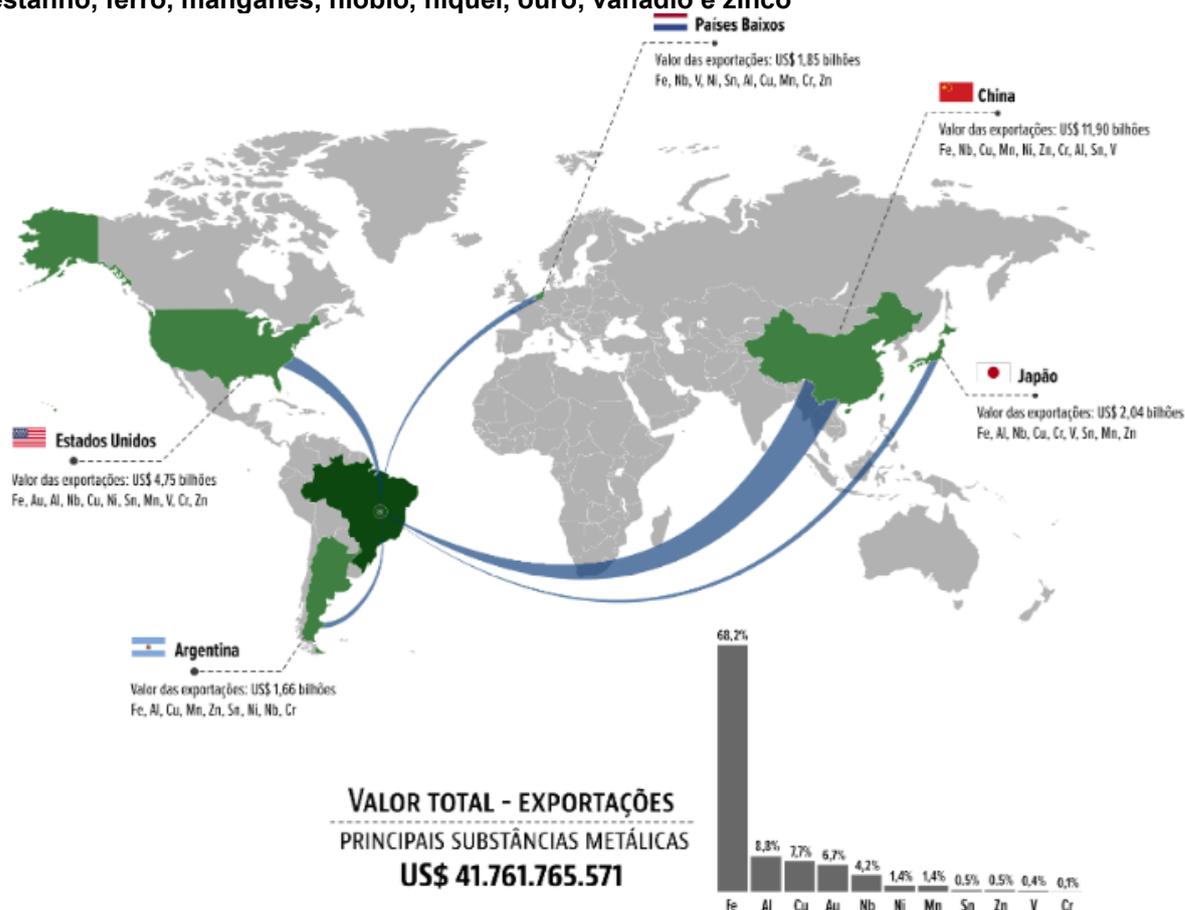
Figura 1 – Principais reservas minerais do Brasil



Fonte: Anuário Mineral Brasileiro (2018)

Em relação às reservas mundiais do metal, de acordo com dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), o país detém, aproximadamente, 98% da reserva mundial do elemento. E, entre seus principais compradores, estão os Estados Unidos da América e China, conforme infográfico exibido na Figura 2.

Figura 2 – Principais países de destino das exportações brasileiras de alumínio, cobre, cromo, estanho, ferro, manganês, nióbio, níquel, ouro, vanádio e zinco



Fonte: MDIC (2017)

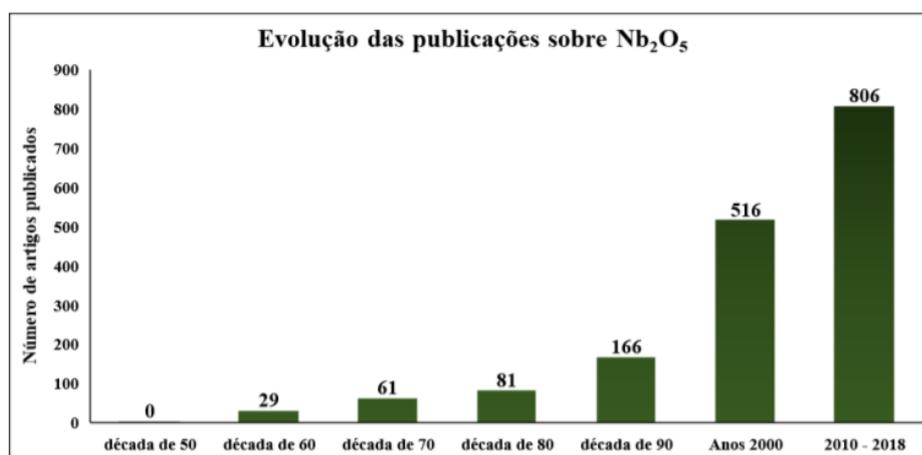
Silveira (2013), concluiu que o grande interesse das nações mundiais na aquisição do nióbio brasileiro (e seus derivados) se dá em função de seu baixo preço de exportação, o que prejudica a economia brasileira.

Na contemporaneidade, a questão econômica da exportação deste metal é polêmica e envolve críticas quanto à política envolvida em sua comercialização. Os países de primeiro mundo compram o nióbio brasileiro a baixo custo para produzir tecnologia avançada, como filamentos, pontes, aceleradores de partícula e até sondas espaciais. De maneira que, em relação à exportação da matéria prima com baixo valor

e a compra de tecnologia, há um impacto financeiro negativo para o país. Desse modo, é de interesse da sociedade acadêmica estudar profundamente o nióbio, a fim de agregar valor a este material que é tão abundante no território brasileiro (FREITAS, 2019).

No Brasil, há incentivo por meio do Ministério de Minas e Energia à pesquisa e ao desenvolvimento de tecnologia para valorizar o nióbio e seus derivados. Observa-se na Figura 3 o aumento da publicação de artigos científicos publicados, contendo o termo Nb_2O_5 no título, e disponíveis no Portal de Periódicos da CAPES, desde 1950 até o final de 2018. Ainda que tenha havido aumento no número de publicações em 2018, o total ainda é extremamente baixo quando comparado a outros óxidos. Como exemplo, cita-se o óxido de alumínio (Al_2O_3) e o óxido de titânio (TiO_2) que entre os anos de 2010 e 2018 apresentaram 86.938 e 124.137 publicações, respectivamente (FREITAS, 2019). Este resultado aponta o quão inicial é a fase dos estudos acadêmicos sobre o óxido de nióbio, justificando a presente pesquisa.

Figura 3 – Artigos científicos publicados contendo “ Nb_2O_5 ” no título.



Fonte: Adaptado de Freitas (2019)

2.1.1 Aspectos Históricos

Em 1949 o nióbio foi oficialmente reconhecido como um elemento químico, tendo seu nome em homenagem a Niobe, filha do rei Tântalo da mitologia grega. Pelo fato do nióbio e o tântalo possuírem muitas semelhanças em relação às suas

propriedades físicas e químicas ambos são intimamente relacionados (GRIFFITH et al., 2003; SEER et al., 2013).

Historicamente, foi no ano de 1801 que o químico inglês Charles Hatchett descobriu um novo elemento químico, com número atômico igual a 41, chamado de colúmbio. Já em 1802 o químico Anders Gustaf Ekeberg identificou o tântalo, reportando a descoberta ao jornal francês *Annales de Chimie*. No entanto, devido a semelhança dos dois elementos, o químico William Hyde Wollaston concluiu em 1809 que ambos se tratava de uma única substância. Anos depois, o químico Heinrich Rose concluiu que havia outro elemento ligado ao tântalo, o qual foi chamado de nióbio, mas que na verdade era o mesmo colúmbio descoberto por Hatchett (GRIFFITH et al., 2003; SEER et al., 2013).

Inicialmente, o nióbio era obtido apenas como subproduto da columbita-tantalita e, pelo fato de ser um mineral escasso, possuía alto valor de mercado. Sendo assim seu uso ficou restrito à algumas superligas e a um tipo de aço inoxidável (PEREIRA JÚNIOR, 2009).

De acordo com a história, no ano de 1925 o nióbio foi utilizado em substituição ao tungstênio na produção de ferramentas de aço. Em seguida, no ano de 1930, aplicou-se o metal em aços inoxidáveis a fim de prevenir processos corrosivos (CARVALHO, 2009).

No entanto, apenas em 1950 as jazidas do minério foram descobertas no Brasil e no Canadá, aumentando a sua oferta e, conseqüentemente, o seu desenvolvimento tecnológico. Assim sendo, após anos de estudos e análises, apenas em 1975 o nióbio foi comercializado pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) como uma liga ferro-nióbio (CBMM, 2017).

Desde então, o uso deste metal tem sido abundantemente aplicado na engenharia moderna, justificado pela sua vantagem econômica, versatilidade e disponibilidade de fornecimento a longo prazo (LIMA, 2010).

2.1.2 O Minério e sua Ocorrência

No cenário mundial, conforme a Tabela 1, o Brasil apresenta a maior reserva mineral de nióbio, seguido por Canadá, Egito, República Democrática do Congo, Groenlândia, Rússia, dentre outros (PEREIRA JÚNIOR, 2017).

Tabela 1 – Reserva e produção mundial

Discriminação	Reservas (t)				
	2013	2014	2015	2016	(%)
Países					
Brasil	16.165.878,00	88.771,00	80.465,00	80.670,00	93,07
Canadá	200.000,00	5.480,00	5.000,00	5.800,00	6,69
Outro países	Nd	420,00	1.000,00	200,00	0,24
Total	≥ 16365878	94.671,00	86.465,00	86.670,00	100

Fonte: ANM

No Brasil, a jazida de pirocloro (Figura 4) está localizada em Minas Gerais, nos municípios de Araxá e Tapira, em Goiás, nos municípios de Catalão e Ouidor, e no Amazonas, no município de São Gabriel da Cachoeira. Já os minerais columbita e tantalita estão em jazidas localizadas em Rondônia, no município de Presidente Figueiredo (LIMA, 2010).

Figura 4 – Cristal octaédrico de pirocloro.



Fonte: Rob Lavinsky

2.1.3 Obtenção do Nióbio

O nióbio é um metal extraído, principalmente, dos minérios tantalita, columbita e pirocloro. No entanto, também está presente nos minerais de loparita, euxenita, manganotantalita e samarskita (MELO, 2017).

No cenário nacional, apenas duas empresas extraem o minério e fabricam os produtos: a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) em Araxá –

Minas Gerais, de capital brasileiro, e a Mineração Catalão de Goiás LTDA, de capital britânico.

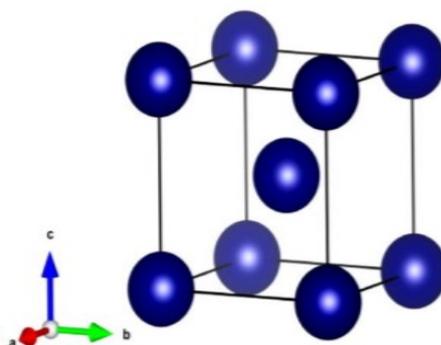
Quanto ao óxido de nióbio, segundo Pereira Júnior (2009), a CBMM é a única empresa em âmbito nacional a produzir e exportar o composto, contabilizando cerca de 95% de sua produção.

2.2 NIÓBIO E ÓXIDO DE NIÓBIO

2.2.1 Propriedades

O nióbio (Nb) é um elemento químico metálico, brilhante e prateado, com número atômico 41 e estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) – na temperatura ambiente - conforme Figura 5. Classifica-se como metal de transição pertencente ao grupo VA localizado no 5º período (NOWAK e ZIOLEK, 1999; LOPES et al., 2015).

Figura 5 – Estrutura cristalina do nióbio



Fonte: Nico et al. (2016).

Segundo Lopes et al. (2015), quando puro é dúctil e macio, propriedades estas que podem ser alteradas devido à presença de impurezas. Suas propriedades físico-químicas são muito similares às propriedades do metal tântalo, de maneira que os dois coexistem na natureza.

A nível mundial o elemento destaca-se por suas propriedades físico-químicas, como: massa específica de 8,57 g/cm³, elevado ponto de fusão de 2468 °C, elevado ponto de ebulição de 4744 °C, supercondutor em temperaturas menores que -364 °C e excelente maleabilidade e ductibilidade quando puro (NICO et al., 2016; PEREIRA JÚNIOR, 2009; YANG et al., 2014; YOON, 2010).

Ainda, o nióbio é um metal de alta resistência térmica e à corrosão e de baixa dureza. Salienta-se a alta resistência à corrosão do nióbio devido ao surgimento de uma camada espessa, passiva e aderente de óxido em volta de sua superfície. Ao se juntar com esta camada surge a presença de diversos estados de oxidação (de -1 a +5), sendo o nox de +5 o seu estado mais comum. À temperatura ambiente o nióbio é estável, visto que não reage com água, ar ou ácidos – exceto o ácido fluorídrico e sua mistura com ácido nítrico. Em contrapartida, em altas temperaturas o nióbio reage com grande parte dos ametais gerando produtos que não apresentam estequiometria e elementos intersticiais, sendo resistente também ao ataque de bases fundidas (GRILL, 2007).

Já o óxido de nióbio (Nb_2O_5), retirado do minério pirocloro, é a matéria prima para a fabricação do nióbio puro, visto que é a sua forma mais estável, ainda, podendo ser produzido em elevado grau de pureza. Também é utilizado para a produção de outros compostos, como: carboreto de nióbio, niobato de lítio e cloreto de nióbio (LIMA, 2010).

Em relação a suas propriedades físico-químicas, Souza (2015) apresentou os valores de $4,95 \text{ g/cm}^3$ de massa específica e $1495 \text{ }^\circ\text{C}$ de ponto de fusão.

De acordo com Azevedo (2010) e Bolzon (2007), o material é de cor branca e ocorre naturalmente no estado sólido. Ademais, é um composto anfótero, ou seja, se comporta como básico em meio ácido e vice-versa. Inclusive, o Nb_2O_5 atua em diversos processos químicos por apresentar atividades catalíticas (HUIMING-GU et al., 2005; BRAGA, 2007; CARVALHO, 2009; ORLOV e SUKHORUKOV, 2010; ORLOV et al., 2015).

Romero et al. (2016) ao estudarem a morfologia do pentóxido de nióbio concluíram, a partir das micrografias por MEV, que o óxido desenvolveu fases intergranulares as quais apresentaram alto grau de aglomeração, em específico nas amostras sintetizadas a $(150-200)^\circ\text{C}$ não calcinadas. Já ao calcinar as referidas amostras percebeu-se que quanto maior a temperatura de calcinação menores foram os grãos obtidos, de maneira que a aglomeração de partículas diminuiu causando um processo de homogeneização na morfologia do Nb_2O_5 .

2.2.2 Aplicações do Nióbio e suas Ligas

Recentemente as aplicações do nióbio aumentaram de forma constante em vários segmentos industriais, de ciências e de tecnologias como: indústria siderúrgica, da construção civil, automotiva e química, campos médicos, campos eletrônicos, campos tecnológicos e campos computacionais (ROWE, 1999; GRAHAM et al., 2001; AGGARWAL et al., 2006; GRILL, 2007).

Na indústria siderúrgica, o nióbio pode formar nitretos, carbonetos, boretos e silicidas muito estáveis, os quais possuem alta energia de ligação (WILLIAMS, 1997). Desse modo, pode-se utilizar o nióbio como maneira de evitar a corrosão intergranular de aços inoxidáveis, visto que ele ajuda a reduzir a quantidade de carbono no aço (DE ARDO, 2003).

Na indústria da construção civil, os aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) – microligados - são de uso comum em oleodutos, gasodutos, em estruturas de edifícios e em aços para ferramentas e auto peças que devem apresentar resistência ao calor (HEISTERKAMP et al., 2001; DE ARDO, 2003; KOMMEL et al., 2013). Além disso, os aços ARBL são aplicados em chapas grossas para elaboração de pontes, viadutos e edifícios que contribuem para a redução de custos (SILVA, 2014).

Na indústria automotiva, o nióbio compõe aços estruturais, além de elementos para compor motores a jato e turbinas a gás (DE LIMA, 2010).

Na indústria química, o uso comum deste mineral se dá especialmente em catálises heterogêneas como suporte apropriado à sua forte ligação com a fase ativa (LOPES et al., 2015).

No campo médico, Silva-Bermudez e Rodil (2013) demonstraram que o mineral pode ser empregado na formação de ligas para elementos biocompatíveis com ossos, as quais pode proporcionar aumento na resistência para suporte de cargas. No campo eletrônico e computacional, devido às suas propriedades elétricas, como a supercondutividade, também é aplicado em condensadores e capacitores eletrolíticos (UEDA et al., 2013).

Em relação à formação de ligas, as elaboradas com nióbio são muito adequadas para aplicações espaciais, aeronáuticas e nucleares, pois superam as temperaturas máximas de aplicação das superligas tradicionais a base de níquel, pelo fato de possuírem alto ponto de ebulição e propriedades refratárias. Ou seja, ao

adicionar nióbio nas superligas de aço a base de níquel pode-se aplica-las em motores de aeronaves, turbinas para geração de energia, indústrias químicas e em demais usos em que é necessária uma resistência especial à abrasão e à corrosão (HEISTERKAMP et al., 2001; KOMMEL et al., 2013).

Devido à formação de um filme passivante de óxido de nióbio em sua superfície, as ligas a base de nióbio possuem alta resistência à corrosão (HALBRITTER, 1987; HEISTERKAMP et al., 2001; KOMMEL et al., 2013).

Ademais, para Heisterkamp et al. (2001) e De Ardo (2003), as ligas de ferriónio apresentam baixa densidade e alta ductibilidade à temperatura ambiente, tornando-se uma opção vantajosa para fabricação de estruturas complexas e trabalhos a frio. Contudo, elas precisam de um revestimento protetor, como um silicida, para impedir sua fácil oxidação em altas temperaturas.

2.2.3 Aplicações do Óxido de Nióbio

Diversas podem ser as aplicações do óxido de nióbio o que o torna um material muito versátil. Atualmente, possui grande potencial de aplicação tecnológica, como óxidos condutores dispositivos fotocromicos, capacitores eletrolíticos, células solares sensibilizadas com corantes, entre outros (NICO et al., 2016).

Além disso, o óxido de nióbio atua com suas propriedades catalíticas em vários processos químicos (HUIMING-GU et al., 2005; BRAGA, 2007; CARVALHO, 2009; ORLOV e SUKHORUKOV, 2010; ORLOV et al., 2015).

É utilizado na indústria opto-eletrônica na elaboração de eletrodos em dispositivos eletrocromicos. Como apresenta estabilidade química e resistência a corrosão em meios ácidos e básicos é usado como uma película na alteração de cores de dispositivos eletrocromicos, por meio da excitação eletroquímica. Como exemplo de dispositivos cita-se as janelas eletrocromicas e os espelhos inteligentes (OZER et al., 1996; AVELLANEDA et al., 1998; MENG e LU, 2013).

Outra aplicação para o óxido de nióbio é o emprego em materiais biotolerantes em contato com o osso humano, de maneira que não ocorre reação química, pois o composto é inerte e possui elevada resistência à corrosão. Esses materiais atuam na condução do crescimento ósseo dos seres humanos (MARQUES et al., 2009; DA SILVA et al., 2016).

Por fim, também há estudos para sua aplicação como ânodo de baterias de íons de lítio, em que apresentou boa estabilidade nos ciclos de carga e descarga da bateria, assim como bons resultados em sua capacidade de carga (MA et al., 2020).

2.3 CIMENTO PORTLAND

2.3.1 Composição Química

Denomina-se cimento Portland o aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer (composto por gipsita, calcário, sílica, alumina e óxido de ferro) em que se adiciona uma ou mais formas de sulfato de cálcio, bem como materiais pozolânicos, carbonáticos e/ou escórias de alto forno (NBR 16697:2018).

De acordo com Mehta (1986), após o processo de moagem e queima o clínquer é resfriado e moído novamente com a adição de gipsita, a qual é inserida para regular o tempo de pega e o início das reações de hidratação do cimento. Além da gipsita, compõe o clínquer 67% de CaO, 22% de SiO₂, 5% de Al₂O₃, 3% de Fe₂O₃ e 3% de outros componentes (TAYLOR, 1997). Destaca-se como os componentes essenciais do cimento Portland o silicato tricálcico (alita), o silicato dicálcico (belita), o aluminato tricálcico (aluminato) e o ferroaluminato tetracálcico (ferrita), cuja composição e abreviações são observados na Tabela 2 (JOLICOUER et al., 1998).

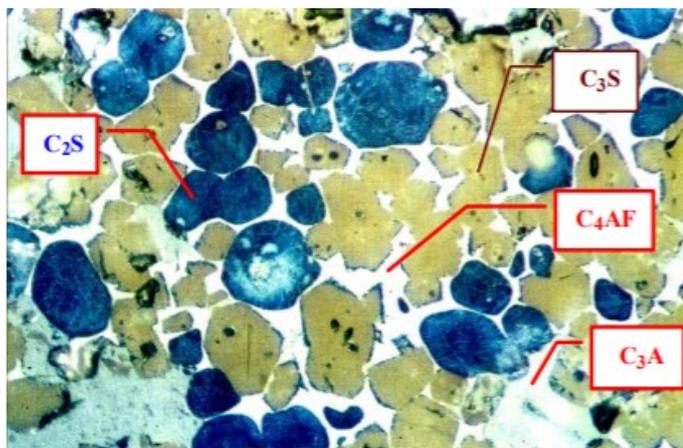
Tabela 2 – Compostos do cimento

Composto	Composição	Símbolo
Silicato tricálcico	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
Silicato dicálcico	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Aluminato tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Ferroaluminato tetracálcico	4CaO. Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

Fonte: Jolicouer et al., 1998.

Na Figura 6 observa-se o clínquer do Cimento Portland não hidratado e os respectivos compostos presentes em sua matriz.

Figura 6 – Micrografia ótica do clínquer do cimento Portland



Fonte: St. John, (1998); Thomaz (2008).

2.3.2 Hidratação do Cimento

O processo de hidratação do cimento se dá quando esse reage ao entrar em contato com a água tornando-se um elemento ligante. Assim sendo, os silicatos e aluminatos em contato com a água formam produtos de hidratação que originam a pasta de cimento endurecida (NEVILLE, 2015).

De acordo com Kihara et al. (2005), os elementos químicos, após o contato com a água, rearranjam-se em novos sistemas cristalinos, o que confere rigidez à matriz cimentícia. Ademais, as reações de hidratação dos compostos anidros com a água não se dão na mesma velocidade para todos.

Considerando-se os principais componentes do clínquer, os aluminatos se hidratam mais rapidamente quando comparados aos silicatos (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Para Double (1983) e Mehta e Monteiro (2014), as reações de hidratação dos aluminatos são determinantes para o enrijecimento e a pega da pasta de cimento. Já a hidratação dos silicatos, correspondentes a 75% do clínquer, é a responsável pelo desenvolvimento da resistência mecânica.

Os componentes C_3S e C_2S , durante a hidratação do cimento, formam como produtos: silicato de cálcio hidratado (CSH) – gel rígido de material pouco cristalino e poroso (MEHTA, 1986); cristais de hidróxido de cálcio (CH); etringita; aluminatos de cálcio hidratados e monossulfoaluminato de cálcio hidratado. Sabe-se que enquanto o C_3S determina a resistência mecânica inicial da pasta de cimento no estado

endurecido, o C₂S é o responsável pelo incremento de resistência mecânica em idades avançadas (NEVILLE, 2015).

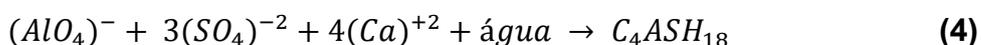
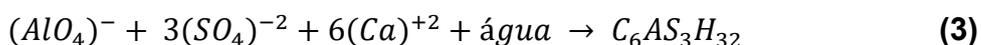
Se a hidratação dos silicatos cálcicos do cimento for absoluta, a quantidade de CSH formada corresponde ao C₃S₂H₃. Desse modo, as equações estequiométricas 1 e 2 representam as reações para as pastas completamente hidratadas de C₃S e C₂S.



A hidratação completa do C₃S, em termos de proporção, produz 61% de C₃S₂H₃ e 39% de CH (portlandita), enquanto a hidratação do C₂S produz 82% de C₃S₂H₃ e 18% de CH (portlandita). Ou seja, essa diferença na quantidade dos produtos gerados na hidratação confere a característica específica do cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Quanto ao C₃A, sua reação com água é imediata, a qual produz o C₃AH₆, C₄AH₉ e C₂AH, todos hidratos cristalinos, liberando grande quantidade de calor e resultando no endurecimento, ou pega, instantânea da mistura. Sendo assim, a fim de evitar esse fenômeno, e tornar possível o uso do cimento Portland na construção civil, adiciona-se gipsita em suas devidas proporções, para funcionar, então, como um retardador de início de pega do cimento (RAMACHANDRAN, 2001; KIHARA et al., 2005; NONAT, 2014; MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Kihara et al., (2005), afirmaram que há inúmeras teorias que explicam o retardo da pega do cimento devido a adição de gesso. Uma delas explica que a presença de íons hidroxila, álcalis e sulfato diminuem a solubilidade do C₃A, uma vez que os álcalis e a gipsita reagem instantaneamente. O produto resultante da cristalização pode ser a etringita ou o monossulfoaluminato de cálcio hidratado, cujas reações são expressas na Equação 3 e na Equação 4.



Em relação à hidratação do C₄AF, as fases são muito similares às ocorridas na hidratação do C₃A, com a diferença na substituição parcial do alumínio pelo ferro.

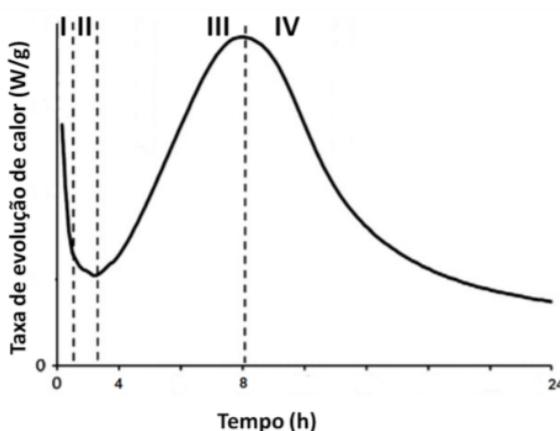
Como produto obtêm-se $C_6A(F)S_3H_{32}$ ou $C_4A(F)SH_{18}$, cuja estrutura é similar à etringita e ao monossulfoaluminato, respectivamente (KIHARA et al., 2005).

2.3.3 Evolução do Calor de Hidratação do Cimento

Sabe-se que os mecanismos de hidratação do cimento ocorrem de maneiras diferentes. Em suma, nos estágios iniciais de hidratação, o mecanismo se dá por dissolução-precipitação, em que os compostos anidros se dissolvem, os hidratos se formam e se precipitam a partir da solução supersaturada. Já nos estágios avançados, ocorre a hidratação no estado sólido, geralmente na superfície dos componentes do cimento anidro (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Segundo Rodrigues (2012), a reação de hidratação do cimento é uma reação exotérmica, e, portanto, libera calor, cujo processo pode ser expresso por meio de uma curva típica do calor *versus* tempo decorrido de reação, conforme Figura 7.

Figura 7 – Calorimetria isotérmica do cimento Portland



Fonte: Bullard et al., 2011.

Essa curva pode ser dividida em quatro estágios e seus respectivos períodos de ocorrência, sendo eles: (I) período pré-indução 0-15min; (II) período de indução 15min-4horas; (III) período de aceleração 4-8horas; e (IV) período de desaceleração 8-24horas (TAYLOR, 1997; QUARCIONI, 2008; CASTRO e PANDOLFELLI, 2009).

Inicialmente, no período de pré-indução (I), as partículas são molhadas - liberando calor rapidamente - e dão início as reações de dissolução de sulfatos alcalinos e liberação de íons K^+ , Na^+ e $(SO_4)^{2-}$ e a dissolução do sulfato de cálcio até saturação e liberação de íons Ca^{2+} . Além disso, acontece, também, a dissolução das

fases anidras C_3S , C_3A , C_4AF , as quais originam uma camada em gel de CSH que reveste a superfície dos grãos anidros do cimento e, forma-se a etringita (QUARCIONI, 2008).

No período de indução (II), de acordo com Odler (2003) e Quarcioni (2008), ocorre a diminuição da taxa de hidratação dos minerais do clínquer. Sabe-se que a concentração de hidróxido de cálcio atinge elevado grau de supersaturação até que se inicia a sua precipitação. O tempo para atingir a supersaturação depende da relação de água/cimento (a/c) e do tamanho do cristal de C_3S . Já a concentração de $(SO_4)^{2-}$ continua constante enquanto a parte consumida na efetuação da fase anterior (em que houve a formação de etringita) é trocada pela dissolução de quantidade suplementar de sulfato de cálcio. Há algumas designações técnicas de que a fase de indução se finaliza devido à nucleação da fase CSH da massa líquida.

Já na fase de aceleração (III) é alcançada a máxima taxa de evolução de calor e formam-se, principalmente, o CH e o CSH, pelo predomínio do mecanismo dissolução-precipitação (MOSTAFA e BROWN, 2005). Conseqüentemente, a concentração dos íons Ca^{2+} na solução diminui, além de ocorrer a dissolução do sulfato de cálcio, diminuindo a concentração de $(SO_4)^{2-}$ na fase líquida, formando-se etringita e adsorção do íon sulfato na superfície do CSH formado. Assim sendo, com a produção dos compostos hidratados desenvolve-se a resistência mecânica da pasta e a diminuição de sua porosidade (TAYLOR, 1997; QUARCIONI, 2008; CASTRO e PANDOLFELLI, 2009).

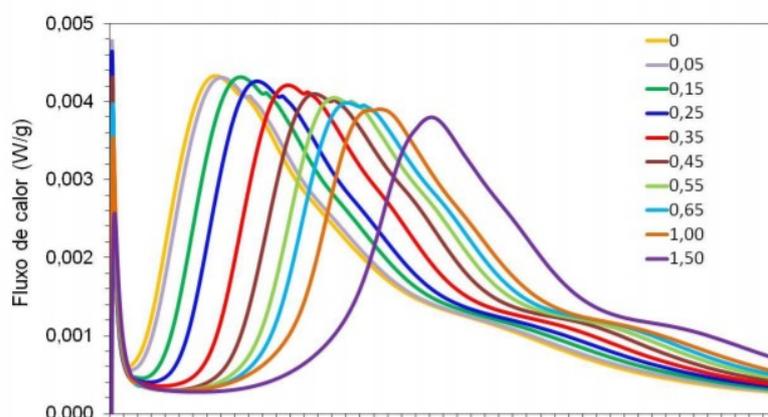
Por fim, na fase de desaceleração (IV) a taxa de calor gerada decai em virtude da diminuição gradual da concentração dos íons em solução, pois a precipitação dos hidratos que recobrem a partícula de cimento dificulta a solubilização das fases anidras. O mecanismo principal da reação se dá por difusão iônica e originam CSH e CH. Ademais, o sulfato de cálcio se esgota e a etringita reagem com o C_3A e o C_4AF formando o monossulfoaluminato de cálcio (TAYLOR, 1997; QUARCIONI, 2008; CASTRO e PANDOLFELLI, 2009).

No período final da reação a microestrutura formada se densifica, a ferrita se hidrata e as placas hexagonais delgadas de monossulfoaluminato de cálcio são formadas (TAYLOR, 1997; QUARCIONI, 2008; CASTRO e PANDOLFELLI, 2009).

Alguns aditivos incorporados nas matrizes cimentícias interferem na cinética de hidratação do cimento, dentre eles destaca-se o aditivo superplastificante à base de éter-polycarboxilato, utilizado no presente trabalho. Lyra (2010), em seu estudo

concluiu que o aditivo superplastificante a base de éter-policarboxilato alterou a taxa de evolução de calor de hidratação de pastas de cimento e os períodos de indução, aceleração e desaceleração das reações, apesar de não alterar seu perfil de curva típico. O autor concluiu, ao variar o teor de adição de superplastificante entre 0% e 1,5% em relação à massa de cimento, que o período de indução foi retardado em relação ao aumento de aditivo, conforme observado na Figura 8. Isso foi relacionado com o mecanismo eletroestérico que cria um afastamento nas partículas de cimento e reduz seu potencial de dissociação e precipitação dos hidratos reduzidos.

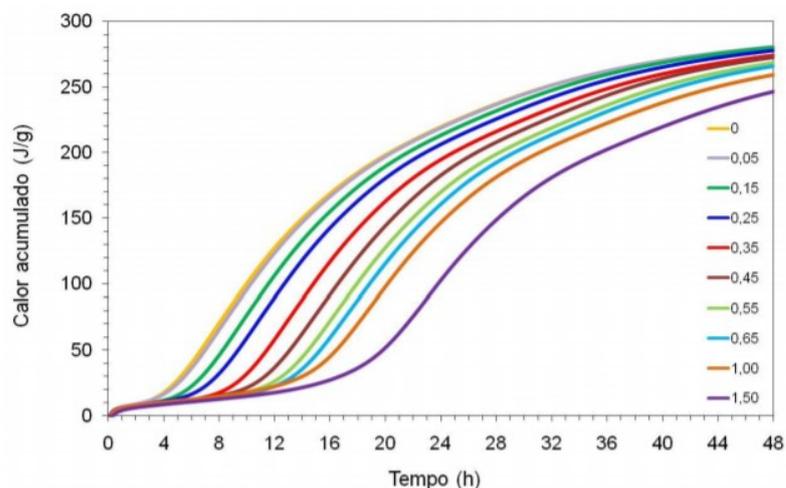
Figura 8 – Curva de fluxo de calor para pastas com e sem aditivo superplastificante à base de éter-policarboxilato



Fonte: Lyra (2010).

Ainda, o autor também percebeu a diminuição do calor liberado acumulado em relação ao acréscimo do aditivo, conforme demonstrado na Figura 9.

Figura 9 – Curva de calor acumulado para pastas com e sem aditivo superplastificante à base de éter-policarboxilato



Fonte: Lyra (2010).

As adições também podem influenciar na cinética de hidratação do cimento. Ahmad et al., (2020) verificaram que a adição de borracha de cloropreno, também conhecida pelo nome comercial de Neoprene, em pastas de cimento causa um prolongamento no período de indução da hidratação. Quanto ao período de aceleração a adição inibe a hidratação do cimento, de modo que é durante o período de desaceleração que o cimento é hidratado, lenta e continuamente. Os autores também concluíram que a adição de Neoprene aumentou o calor de hidratação das pastas, quando comparadas à pasta de referência, após o período de 48 horas.

2.3.4 Tempo de Início e Fim de Pega

O tempo de início e fim de pega está associado à solidificação da pasta plástica de cimento, o qual é influenciado por fatores como composição do cimento, relação a/c, temperatura e aditivos. Destacando-se a relação a/c sabe-se que os produtos de hidratação do cimento, por preencherem os espaços vazios da pasta, afetam diretamente os tempos de pega. Normalmente, maior será o tempo de início de pega quanto maior a relação a/c, visto que a perda de água livre causa o enrijecimento da pasta para posterior endurecimento. Em síntese, o endurecimento é o ganho de resistência mecânica com o tempo, de modo que ao final da pega a pasta de cimento ainda apresenta baixa resistência porque a hidratação do C_3S está apenas no início. Essa hidratação se dá de maneira contínua por várias semanas, de maneira que os produtos da reação vão preenchendo os espaços vazios da pasta, resultando no aumento da resistência e na redução da permeabilidade e da porosidade da matriz cimentícia (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Além dos aditivos para fim específico de retardamento ou aceleração de pega, destaca-se, na construção civil, a influência dos aditivos dispersantes, ou redutores de água, no endurecimento das matrizes cimentícia. Esse tipo de aditivo, muito utilizado em todo o mundo, que tem como função principal aumentar a fluidez da mistura sem alterar o consumo de água, também causa efeitos colaterais na interferência do tempo de início e fim de pega da pasta cimentícia.

Assim identificou Lyra (2010) em seu estudo com aditivo superplastificante à base de éter-policarboxilato. O autor concluiu que houve o retardo nas reações de hidratação do cimento em função da quantidade de aditivo adicionada, ou seja, quanto

maior o teor de aditivo maior foi o tempo de início e fim de pega. Como exemplo, enquanto o início de pega para a pasta de referência foi de 2:20 horas, para a pasta com teor de aditivo de 0,05% foi de 2:34 horas, chegando a alcançar 15:30 horas para a pasta com adição de 1,5% de éter-policarboxilato. Em vista disso, as prováveis causas para esse fenômeno são a adsorção dos polímeros do aditivo na superfície dos grãos de cimento, agindo como uma barreira física para o acesso da água e conseguinte dissolução das fases, e interação química dos grupos do polímero com o cimento, criando um efeito eletrostático de repulsão.

Outro tipo de adição a matrizes cimentícias que influencia no tempo de início e fim de pega é a incorporação de nanotubos de carbono (NTC) à mistura. Benedetti, (2018) em seu estudo percebeu que a adição de 0,3% de NTC retardou em 18 min o tempo de início de pega das pastas fabricadas com CPV-ARI e não alterou o tempo de fim de pega. Já o teor de 0,1% de NTC não alterou o tempo de início de pega, quando comparado a referência, entretanto acelerou o tempo de fim de pega em 21min.

Ahmad et al., (2020) estudaram a influência da adição de borracha de cloropreno, também conhecida pelo nome comercial de Neoprene, no tempo de início e fim de pega de pastas de cimento em diferentes temperaturas e umidades ambiente, os quais foram descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Descrição dos ambientes de cura utilizados

Parâmetros	Ambientes de Cura		
	E ₁	E ₂	E ₃
Temperatura (°C)	22	35	50
Umidade Relativa (%)	80-90	60-70	40-50

Fonte: Autoria própria (2020).

Tal borracha é um tipo de polímero elastomérico que é fornecido no formato de emulsão na cor branca e com baixa viscosidade. Os autores adicionaram a quantidade de 5%, 10%, 15% e 20% de Neoprene, em relação à massa de cimento, e concluíram que quanto maior a quantidade adicionada, maior o efeito de retardo do tempo de pega da pasta de cimento. Além disso, foi observado que o retardo do tempo de pega diminuiu com o aumento da temperatura e diminuição da umidade do ambiente. Esse efeito foi justificado pela inibição da hidratação inicial do cimento pelo

Neoprene, que ocorre devido à adsorção das partículas do polímero na superfície das partículas de cimento

2.4 ADITIVOS E ADIÇÕES EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

2.4.1 Aditivos Químicos

De acordo com a NBR NM 12655 (ABNT, 2006) entende-se por aditivo os materiais que quando adicionados a argamassa ou ao concreto, em uma quantidade inferior a 5% em relação a massa de cimento utilizada, modificam as propriedades da mistura seja no estado fresco, endurecido ou em ambos. Para Malhotra e Mehta (1996), os aditivos alteram as características do concreto, sem modificar a quantidade de cimento na composição da mistura.

Desse modo, ao adicionar um aditivo químico em uma mistura de cimento espera-se melhorar algumas propriedades e características dos elementos cimentícios, como: aceleração e retardação da pega, redução do calor de hidratação, redução da retração, aumento da durabilidade, melhoramento da trabalhabilidade, entre outras (PETRUCCI, 1998).

Há diversos tipos de aditivos químicos, dentre os quais destacam-se: incorporador de ar, redutores de água, plastificantes e superplastificantes, retardadores de pega, modificadores de reologia, agentes de coesão, agentes de bombeamentos, entre outros (HARTMANN et al., 2011).

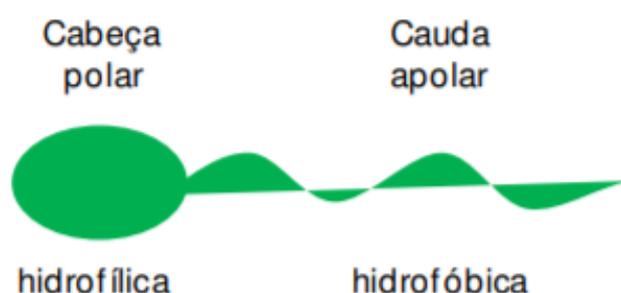
2.4.1.1 Aditivo Incorporador de ar

Os aditivos incorporadores de ar, juntamente com o processo mecânico de mistura, são introduzidos em argamassas e concretos para criar um sistema de bolhas microscópicas de ar estável e uniforme, cujo objetivo principal é melhorar a trabalhabilidade e coesão da mistura (JOLICOEUS et al., 1988). O efeito na trabalhabilidade da mistura ocorre pela interação entre si das pequenas bolhas de ar que se comportam como um agregado miúdo fino. Sendo assim, ao simular um excesso do agregado é possível diminuir a quantidade real do mesmo durante a

dosagem. Além disso, a grande quantidade de bolhas deformáveis facilita o manuseio da massa e sua posterior aplicação (PAILLERE, 2011).

De maneira geral, os aditivos incorporadores de ar são substâncias tensoativas, de maioria aniônicas, compostas pela cauda hidrofóbica e cabeça hidrofílica, conforme Figura 10. Ao se posicionar na interface ar-água, promovem a redução da tensão superficial provocando a incorporação de ar (HARTMANN et al., 2011; ROMANO et al, 2018).

Figura 10 – Ilustração de uma molécula incorporadora de ar



Fonte: Romano (2013).

Segundo Romano et al (2018), a utilização de aditivos incorporadores de ar em argamassas é comum no setor construtivo, principalmente devido a seus efeitos sobre a trabalhabilidade, espalhamento, módulo de elasticidade e permeabilidade ao ar.

Ainda, segundo Mendes (2016), os incorporadores de ar também são utilizados em matrizes cimentícias devido ao ganho de resistência aos ciclos de congelamento. No entanto, esta não é uma situação comum no Brasil devido ao clima nacional.

2.4.1.2 Aditivos redutores de água: superplastificante e plastificante

Os aditivos redutores de água têm como função reduzir o teor de água da mistura (podendo chegar até 15% de redução), de maneira que a trabalhabilidade requerida seja mantida reduzindo a relação a/c (GONÇALVES et al., 2020). Para Neville (2015), as partículas de cimento ao absorver o redutor de água, causam repulsão entre elas de modo que ocorre defloculação e dispersão. Com a floculação pode acontecer de uma quantidade de água ficar presa, e assim, por haver menos

água disponível, maior será o contato entre as partículas de cimento, tornando tais regiões indisponíveis para o início da hidratação.

Com o aditivo redutor de água aumenta-se a quantidade de material disponível para a hidratação. Em relação ao aumento de resistência, é proporcionada devido a distribuição uniforme de cimento por toda a mistura (GONÇALVES et al., 2020).

Destacam-se na classe dos aditivos redutores de água os aditivos superplastificantes e plastificantes. Segundo Bauer (1994), os aditivos superplastificantes e plastificantes são utilizados para reduzir a água da mistura em elevada quantidade e elevar a trabalhabilidade sem propiciar efeitos colaterais como os provocados por aditivos incorporadores de ar ou retardadores de pega. Logo, algumas de suas principais funcionalidades são possibilitar a redução da relação água/aglomerantes das misturas, melhorar o desempenho quanto a durabilidade do concreto e diminuir a sua porosidade (GONÇALVES et al., 2020).

Por fim, é possível diferenciar o superplastificante do plastificante pelo seu efeito na relação água/cimento, enquanto o plastificante reduz a quantidade de água em até 5% o superplastificante alcança até 30% de redução, favorecendo, conseqüentemente, o aumento da resistência da matriz cimentícia (BAUER, 2012).

2.4.1.3 Aditivo retardador de pega

Os aditivos retardadores, através de sua adição no cimento, promovem um atraso na pega da matriz cimentícia e tornam mais lento o endurecimento da pasta. A sua aplicação não altera a identidade dos produtos de hidratação bem como sua composição (NEVILLE, 1997).

Em termos da base química, os principais compostos utilizados para a elaboração do aditivo são: ácidos orgânicos multivalentes, como o ácido cítrico, ácido tartárico e ácido glucônico, os quais originam forte retardamento. Além disso, os polissacarídeos, sais de sódio e potássio do ácido fosfórico e lignosulfatos também são utilizados para controlar o tempo de pega (MARTIN, 2005).

Quanto ao mecanismo de atuação, devem ser considerados a natureza química do retardador e a fase cimentícia do retardador. Em suma, conforme Nelson et al., (1990), Cheung et al., (2011) e Pang et al., (2014) há quatro principais teorias

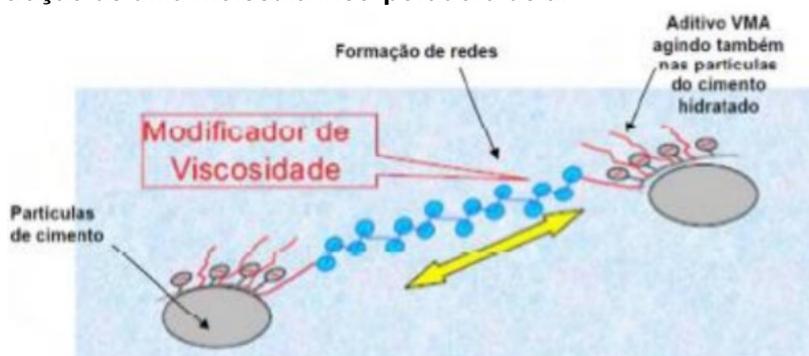
que explicam o mecanismo de ação do aditivo, sendo elas: teoria da adsorção, em que o retardamento é devido à adsorção do aditivo na superfície dos produtos de hidratação, impedindo, assim, o contato com água; teoria da precipitação, em que o aditivo reage com o cálcio e/ou os íons hidroxila na fase líquida, de maneira que forma-se uma camada impermeável sobre os grãos de cimento; teoria da nucleação, em que os retardadores de pega são adsorvidos sobre os núcleos dos elementos formados durante a hidratação, inibindo seu crescimento; e a teoria da complexação, com a formação de quelatos por íons cálcio e que evitam a formação dos núcleos.

2.4.1.4 Aditivo Modificador de Viscosidade

Os aditivos modificadores de viscosidade são produtos à base de polissacarídeos que tem como função reduzir a desuniformidade da variação granulométrica tornando a mistura mais homogênea e reduzindo o consumo de água (TUTIKIAN E DAL MOLIN, 2008). Em suma, a função dos aditivos modificadores de viscosidade é aumentar a tensão de escoamento e a coesão da pasta cimentícia.

Em relação aos seus mecanismos de ação, os modificadores podem atuar adsorvendo as partículas de finos, e conseqüentemente, aumentando a viscosidade e reduzindo a fluidez da pasta (YURUGI, 1995). E, também, podem atuar sobre a água, formando uma rede que retém a água e sustenta os agregados, de modo a aumentar a coesão da mistura, além de evitar os processos de segregação e exsudação da mesma (EFNARC, 2005). Na Figura 11 observa-se os dois mecanismos de atuação supracitados.

Figura 11 – Ilustração de uma molécula incorporadora de ar



Fonte: Romano (2013).

2.4.2 Adições Minerais

Entende-se por adição mineral qualquer elemento que seja adicionado na mistura de concreto ou argamassa durante a própria mistura e que tenha como objetivo acrescentar ou diminuir, parcialmente, a quantidade de cimento nela empregada. Conforme sua ação físico-química no concreto, classificam-se as adições em três grupos, sendo eles: adições pozolânicas, adições cimentantes e filler (MALHORTA, MEHTA, 1996).

As adições pozolânicas englobam, por exemplo, a sílica ativa, o metacaulim e as cinzas de casca de arroz. Já as cimentantes compreendem principalmente as escórias de alto-forno. Por fim, as adições do tipo filler são inertes, sendo que poderiam ser citados o filler calcário e agregados pulverizados como exemplos.

Sabe-se que as adições minerais são capazes de alterar as propriedades do concreto endurecido (GONÇALVES et al., 2020).

Gonçalves et al. (2020) comprova em seu estudo de adições pozolânicas, que a sílica ativa ao participar entre 5% e 8% na mistura do concreto consegue conferir-lhe melhor durabilidade e estabilidade em sua composição física e química. Além destas vantagens já apontadas, cita também que há uma melhora de resistência, maior trabalhabilidade e redução da porosidade, apresentando vantagens ao longo do ciclo de vida da estrutura.

Segundo Sokolovicz (2020), a cinza de casca de arroz adicionada ao concreto reduz a quantidade de água necessária para o cimento reagir, pois a cinza possui uma estrutura porosa que absorve a água e a libera ao longo do tempo na pasta.

Em concretos com adição de cinzas volantes, há um ganho acentuado de resistência quando se submete as amostras a elevadas pressões e temperaturas, sendo que este ganho tende a aumentar até certo ponto com a duração das pressões aplicadas (CHEN et al., 2018).

Ainda, segundo Azevedo (2002), as cinzas volantes podem substituir o cimento comum em uma proporção de até 40% de sua massa sem perdas de resistência à compressão a partir dos 56 dias, o que representaria um grande ganho em termos ambientais. Além disso, ainda observou ganhos de trabalhabilidade e durabilidade.

Ogitigbo e Black (2017) apontaram que a adição de escória de alto forno com alto teor de alumina proporcionou um concreto com maior resistência ao ataque por

cloretos, além de apresentar propriedades positivas quanto à hidratação do concreto e proporcionar uma estrutura de poros menores.

Por fim, o uso de fíler calcário como adição em concretos pode promover ganhos de resistência e permeabilidade devido ao melhor empacotamento promovido por ele, reduzindo a absorção de água por capilaridade (FELTRIN; ISAIA, 2018).

2.4.3 Adições de Óxidos em Matrizes Cimentícias e suas Consequências

Recentemente muitos autores (BABAK et al., 2014; CHUNYU et al., 2020; DEBBARMA et al., 2020; VALLURAPALLI et al., 2020; YAMATO et al., 2020) têm estudado a adição de diversas variedades de óxidos em elementos cimentícios a fim de analisar a sua influência nas propriedades de matrizes cimentícias.

Sabe-se que elementos e compostos em micro e nanoescala são muito influentes no desempenho das matrizes cimentícias, uma vez que a fase de hidratação do CSH, que é a responsável pela resistência mecânica e outras propriedades cimentícias, tem como produtos partículas de tamanho nanométrico. Por isso, esses elementos são tão aplicados para melhoria da resistência mecânica e do desempenho de matrizes a base de cimento (RECHES, 2018; VISHWAKARMA et al., 2018).

Em geral as nanopartículas apresentam maior superfície de contato para reação em virtude do seu tamanho, e sabe-se que quanto menor o tamanho da partícula, maior é a taxa de reação pozolânica (LIU et al., 2019).

Em seus estudos, Vallurupalli et al (2020) citou que o interesse recente pelo estudo e uso de nanomateriais (entre eles alguns tipos de óxidos como, por exemplo, o de grafeno), para modificar e melhorar as características reológicas de materiais a base de cimento, se dá principalmente devido à capacidade destes materiais em aumentar a absorção de água devido a sua grande área superficial; gerar maior aglomeração de partículas pelo aumento das forças de Van der Waals; aumentar a interconectividade das partículas de aglomerante; elevar a densidade do empacotamento das partículas e melhorar o grau de hidratação devido a criação de locais de nucleação das partículas.

2.4.3.1 Óxido de grafeno

De acordo com o estudo realizado por Babak et al. (2014), foram realizados ensaios das propriedades mecânicas de corpos de prova com adição de óxido de grafeno nas seguintes dosagens 0,1%, 0,3%, 0,5%, 1%, 1,5% e 2% em massa do óxido em relação à massa de cimento. A amostra contendo 1,5% em massa exibiu um aumento de 48% na resistência à tração por compressão diametral, quando comparada a amostra sem adição. Para que o óxido atuasse de maneira eficiente foi necessário propiciar a dispersão total das nanopartículas de carbono dentro da matriz de cimento, desse modo foi adicionado à água um aditivo superplastificante de éter-policarboxilato, o qual é um dos melhores surfactantes para dispersar tais estruturas.

Outro fator importante para a eficácia do uso do óxido de grafeno para melhoria da resistência mecânica, segundo Babak et al., (2014), é a resistência da ligação entre as partículas cimentícias e o óxido. Normalmente essa adesão é bastante fraca, levando a um deslizamento entre as partículas quando o material é submetido a esforço, o que leva a uma capacidade de resistência muito menor do que as partículas individuais de óxido poderiam gerar. Os mesmos aditivos à base de policarboxilato usados para aumentar a dispersão do óxido na mistura, também são eficientes na geração de maior aderência entre as partículas de óxido e a matriz cimentícia, isso, por fim, possibilita o aumento da resistência a tração do material como um todo.

Quanto a resistência à flexão, Liu et al. (2019) concluíram que a adição de óxido de grafeno a uma pasta de cimento gerou ganhos na resistência à flexão. Em seu estudo, ao adicionar 0,05% de óxido de grafeno em massa de cimento em uma mistura, houve um ganho de 38% na resistência à flexão aos 7 dias e 23% aos 28 dias.

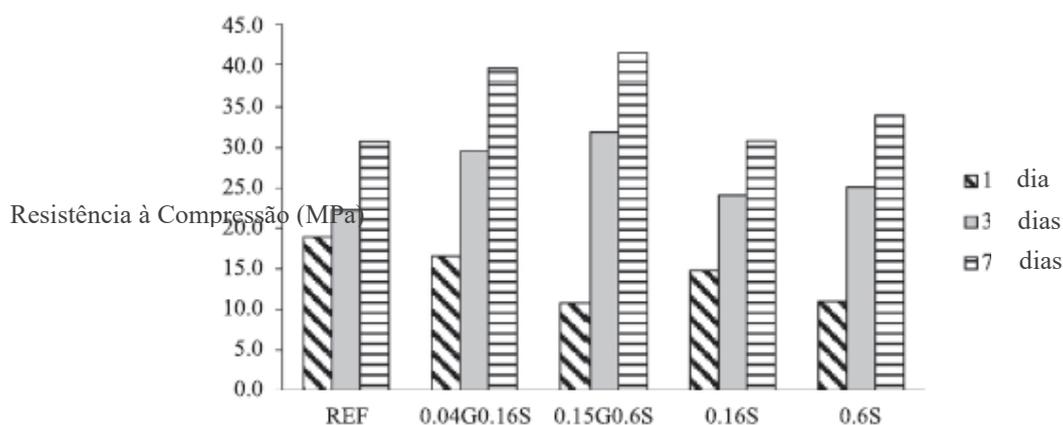
Gu et al. (2019) também demonstraram em seu estudo que a adição de 1,55% em massa de cimento de um composto a base de óxido de silício e óxido de grafeno em uma pasta cimentícia também aumentou a resistência a flexão, incrementando-a em 48,5% aos 3 dias e 49,2% aos 28 dias.

Existem ainda efeitos positivos da aplicação do óxido de grafeno reduzido sobre as propriedades dos concretos em pequenas idades. Por exemplo, um estudo apontou aumento da resistência à flexão de 66,7% nos concretos com 1 dia quando comparados a referências sem a adição do óxido, e 40% aos 3 dias. Além disso, este

mesmo estudo notou aumento da resistência a compressão com 1 dia de 28,5% e 23,9% aos 3 dias. Os autores apontaram que o ganho de resistência se deu porque o óxido previne a propagação de microfissuras, já que sua estrutura nanométrica forma uma espécie de ponte entre as paredes destas microfissuras, impedindo seu alastramento. Além disso, devido a possuir alta resistência mecânica e módulo de elasticidade, o óxido de grafeno estudado reduziu concentrações de tensão na matriz cimentícia (LIANG e ZHANG, 2020).

Vallurapalli et al. (2020) investigaram o efeito da adição de óxido de grafeno nas propriedades reológicas, cinética de hidratação, trabalhabilidade e resistência à compressão de pastas de cimento. Nesse estudo os autores mantiveram fixa a relação água/cimento de 0,42 e a adição de 0,16% de superplastificante nas amostras. Desse modo, ao comparar a referência sem óxido de grafeno com a amostra acrescida de 0,04% do óxido foi constatado que houve aumento da tensão de escoamento (em 60%), do coeficiente de viscosidade da pasta (em 90%), do calor de hidratação da pasta em 70h de teste e da resistência à compressão em 1 dia (12%), 3 dias (22%) e 7 dias (29%), conforme a Figura 12.

Figura 12 – Efeito da adição de óxido de grafeno sobre a resistência a compressão da matriz cimentícia



Fonte: Vallurapalli et al. (2020)

O efeito observado, de aumento da viscosidade, se deve a alta absorção de água da mistura pelo óxido de grafeno, devido a sua alta área superficial e à natureza hidrofílica dos grupos funcionais que o compõem (VALLURAPALLI et al., 2020).

Ainda, Vallurapalli et al. (2020) aumentaram o teor de óxido de grafeno para 0,15% em massa e, para garantir a sua dispersão adequada, acrescentaram 0,6% de aditivo superplastificante. Essa adição de 0,6% causou uma defloculação nas

partículas de cimento da mistura liberando a água que estava presa e retardando a hidratação e diminuindo a resistência à compressão no 1º dia. Entretanto, a partir do primeiro dia, o efeito de nucleação e densificação da microestrutura promoveu incremento na resistência à compressão, tanto no 3º dia quanto no 7º dia.

Quanto às reações de hidratação do cimento, Vallurupalli et al. (2020) compararam, inicialmente, a amostra de referência e as amostras com superplastificante. Eles concluíram que houve um atraso no tempo referente ao pico da taxa de liberação de calor, de modo que a mistura de referência atingiu o seu pico no tempo de 8,4h, enquanto as amostras com 0,16% e 0,6% em massa de superplastificante tiveram os valores de pico em 9,8h e 15,7h, respectivamente. Esse atraso no pico de hidratação conforme aumento do teor de superplastificante foi justificado pelo aumento na energia de ativação necessária para o evento de nucleação e crescimento dos hidratos. Já para as amostras com adição de óxido de grafeno foi concluído que na amostra com 0,16% de superplastificante e 0,04% do óxido houve um aumento do pico de fluxo de calor em 18%. Esse aumento pode ser atribuído aos efeitos de nucleação do óxido de grafeno durante o processo de hidratação, devido, principalmente, à sua alta energia superficial e à presença de grupos hidrofílicos em sua composição.

2.4.3.2 Óxido de silício e óxido de alumínio

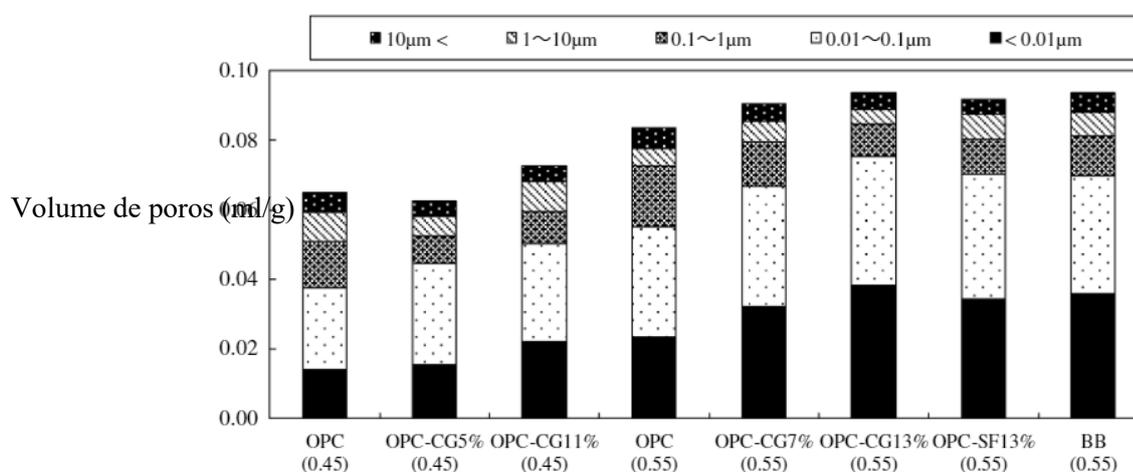
Um estudo realizado por Yamato et al. (2020) concluiu que uma mistura contendo um alto volume de óxido de silício (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3) trouxe melhorias para os concretos quanto à sua resistência aos ataques por cloretos. A resistência à compressão dos concretos que tiveram esta mistura adicionada sofreu aumento de 13% quando comparada à referência.

Neste estudo, se apontou como causa para o aumento da resistência mecânica em baixas idades a extensiva formação de etringita, que temporariamente causa esse incremento na resistência. Já em idades mais avançadas a hidratação pozolânica e o efeito relacionado ao empacotamento das partículas foram predominantes para o ganho de resistência. Por fim, o aumento da resistência aos ataques por cloretos foi atribuído à mudança da distribuição dos poros, que após a adição dos óxidos passou a apresentar uma maior presença de poros de pequeno diâmetro, o que levou a uma

estrutura de poros mais densa e retardou o ingresso de cloretos, conforme observado na Figura 13 (YAMATO et al., 2020).

De acordo com Debarma et al. (2020), a incorporação de um aditivo rico em SiO_2 e Al_2O_3 aumenta a densidade máxima seca do concreto, além de reduzir a necessidade de água na mistura entre 1% e 13%. Além disso, a presença do aditivo de SiO_2 contribui com a formação adicional de CSH, melhorando o refinamento dos poros do concreto e densificando a zona de transição entre o agregado e a pasta, melhorando a resistência e durabilidade do material.

Figura 13 – Efeitos da adição da mistura contendo óxidos de silício e alumínio sobre o volume de poros da mistura cimentícia



Fonte: Yamato et al. (2020)

2.4.3.3 Óxido de ferro

Makul (2020) afirmou que o uso de nanopartículas de óxido de ferro pode melhorar as propriedades piezoresistivas do concreto, além de proporcionar melhor módulo de elasticidade e resistência (seu estudo cita este resultado para estruturas de extração de petróleo).

Alvim et al., (2020) estudaram a influência da adição de nanopartículas de óxido de ferro magnético no efeito de aquecimento indutivo nas propriedades da pasta de cimento. Em seu estudo, os autores observaram que a adição de 0,25% de óxido de ferro em massa de cimento conseguiu aumentar a liberação de calor de hidratação durante o período de aceleração. Isso ocorreu devido às precipitações do silicato de cálcio hidratado e do hidróxido de cálcio, os quais, possivelmente, estão associados

ao efeito de nucleação do óxido de ferro. Também foi usada essa justificativa para explicar o aumento do calor acumulado da pasta modificada em relação a pasta sem óxido de ferro.

2.4.3.4 Óxido de cromo

Ali et al. (2010) estudaram a influência de nanopartículas de óxido de cromo em substituição parcial do cimento em concretos com diferentes idades e métodos de cura. Segundo os autores, nos casos em que a amostra foi curada com água de cal saturada é possível substituir o cimento até o limite máximo de 2% de nanopartículas em massa - e com partículas de 15nm em média – enquanto para o caso das amostras curadas com água convencional esse teor é de 1%.

Ainda, Ali et al, (2010) observaram que as vantagens dessa substituição foram o aumento de impermeabilidade à água, pois a cura das amostras em água de cal resultou em maior formação de gel ao redor das nanopartículas melhorando a permeabilidade e a resistência à compressão.

A resistência à compressão apresentou ganhos quando a substituição do cimento por óxido de cromo se limitou a 1% em massa. Em quantidades mais elevadas de substituição notou-se a perda de resistência, que foi atribuída à uma quantidade de Cr_2O_3 maior do que a necessária para reagir durante o processo de hidratação, levando a uma lixiviação e consequente substituição do cimento (que poderia ter reagido) por um material que já não contribuía mais para a resistência. Além disso, a dificuldade de dispersão das nanopartículas também pode ter levado a esse resultado. Já os ganhos de resistência, com a adição de uma quantidade menor de óxido de cromo, se deram pela alta reatividade do Cr_2O_3 , que especialmente a baixas idades proporcionou maior formação de produtos de reação, além de contribuir para o empacotamento e redução do volume de poros de grande diâmetro (ALI et al., 2010).

Quanto aos ensaios de calorimetria, Ali et al., (2010) observaram o surgimento de dois picos na curva calorimétrica. O primeiro foi associado ao período de aceleração com a precipitação de gel de CSH e formação de CH, já o segundo pico, ocorrido posteriormente e de menor intensidade, foi associado a transformação da etringita em monossulfoaluminato de cálcio. Portanto, os autores concluíram, nas amostras curadas em água de cal, que ao aumentar o teor de óxido de cromo no

concreto a quantidade de calor produzida foi diminuindo e o pico da taxa de calor foi acelerado.

2.4.3.5 Óxido de titânio

Com o intuito de diminuir o tempo de hidratação a 20°C do cimento de aluminato de cálcio (CAC), Chunyu et al. (2020) analisaram os efeitos da adição de nanopartículas de óxido de titânio, com teores variáveis entre 1% e 5% em massa, em uma mistura com relação a/c fixa de 0,4. No estudo, o teor de aditivo de óxido de titânio que se destacou foi o de 3%, uma vez que foi o valor que mais encurtou o tempo de duração do período de indução e o tempo de hidratação inicial do CAC, sendo reduzido em 4h e 6h, respectivamente. Isso ocorreu porque o aditivo promoveu reações de dissolução de modo que a pasta de cimento passou a apresentar maior concentração de íons durante o período de indução. Assim sendo, com a maior concentração de íons houve mais espaço para a nucleação dos produtos de hidratação, causando uma precipitação desses produtos e, conseqüentemente, encurtando o período de indução acelerando do processo de hidratação (CHUNYU et al. 2020).

Em relação à análise de resistência mecânica, Szymanowski e Sadowski (2020) também estudaram os efeitos da adição de óxido de titânio a compostos de cimento. Seu estudo demonstrou que a adição em todas as proporções estudadas resultou na diminuição da resistência à compressão e à flexão, apesar da presença de benefícios visíveis, tais como a redução da porosidade e aumento da adesão da superfície do concreto.

2.4.3.6 Óxido de bismuto

Sikora et al. (2021), observaram que ao adicionar 5% em massa de nanopartículas de óxido de bismuto em uma pasta de cimento houve decréscimo na resistência à compressão das amostras, mesmo havendo um leve incremento na porosidade da pasta. Os autores justificaram esse efeito pela possível substituição das partículas de cimento devido à alta dosagem de óxido de bismuto, o qual é inerte, resultando em um incremento no teor de água disponível da pasta de cimento.

2.4.3.7 Óxido de zinco

Liu et al., (2019) analisaram a resistência mecânica de corpos de prova com adição de óxido de zinco em 1, 3, 7, 14, 28 e 56 dias de cura e concluíram que houve melhora na resistência à compressão com o aumento da idade de cura dos corpos de prova. Ou seja, após o primeiro dia de cura houve decréscimo da resistência à compressão e à flexão das amostras com o óxido, os autores justificaram esse resultado alegando que o óxido de zinco inibiu a hidratação precoce do cimento de modo que o tempo inicial e final de pega aumentou. A partir dos 7 dias de cura já se observou o oposto, de modo que a resistência à compressão aumentou em média 9,3% e a resistência à flexão aumentou, em média, 14,23% quando comparados as amostras de referência.

Quanto ao tempo de pega, os autores afirmaram que a adição de óxido de zinco propiciou um retardo na hidratação do cimento, devido, principalmente, à formação de uma camada cristalina nos produtos de hidratação iniciais. Além disso, o óxido de zinco inibiu a hidratação de C_3S e C_2S , de modo que o período de indução foi prolongado, atrasando ainda mais o início de pega da pasta de cimento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo descreve-se os materiais utilizados no estudo, bem como os métodos e procedimentos adotados na primeira e segunda etapa para a realização da pesquisa, que tem o intuito de avaliar o desempenho dos corpos de prova de argamassa elaborados.

O foco da primeira etapa da pesquisa é a execução do projeto piloto, cujo objetivo é a definição dos teores ótimos de adição do óxido de nióbio a ser adicionado na mistura, de maneira que, na segunda etapa, denominada estudo experimental, o objetivo é a realização de ensaios no estado fresco e endurecido com os teores definidos no projeto piloto.

Assim sendo, foram adotados os teores de 0,5%, 1,0%, 2,0%, 5,0% e 10% em massa de cimento de adição de óxido de nióbio para verificação de resistência à compressão dos corpos de prova. Ressalta-se que os teores foram adotados com base em bibliografias existentes da área de estudo (BABAK et al., 2014; LIANG E ZHANG, 2020).

Portanto, após escolha dos teores ótimos de nióbio, deu-se início à segunda etapa, cuja finalidade é a avaliação da resistência mecânica dos corpos de prova, da sua porosidade, da sua absorção, de seu calor de hidratação e do seu tempo de pega. Além desses, também foram analisadas as estruturas microscópicas das matrizes cimentícias por difração de raios-X (DRX) e a análise termogravimétrica (TG).

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Caracterização dos Materiais

A caracterização dos materiais foi realizada no Laboratório de Materiais do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC), situado na UTFPR em Curitiba-PR.

3.1.1.1 Cimento Portland

Foi utilizado o cimento Portland CP-V ARI, de massa específica média de 3,09 g/cm³, disponível na cidade de Curitiba-PR, cujas propriedades químicas são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades químicas do cimento utilizado

	%
Al ₂ O ₃	4,46
SiO ₂	18,73
Fe ₂ O ₃	2,85
CaO	62,07
MgO	3,49
SO ₃	2,76
Perda Fogo	3,54
CaO Livre	0,91
Resíduo Insolúvel	0,75
Equivalente Alcalino	0,71

Fonte: Fabricante.

Quanto às propriedades físicas, em especial a resistência à compressão para 1, 3, 7 e 28 dias são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Resistência à compressão do cimento utilizado

	Resistência à Compressão Média (MPa)
1 dia	23,80
3 dias	38,10
7 dias	44,40
28 dias	55,40

Fonte: Fabricante.

3.1.1.2 Agregado miúdo

Classifica-se a areia natural como agregado miúdo aquela cujos grãos estão na faixa de 0,15 mm a 4,75 mm de diâmetro esférico equivalente, conforme a NBR NM 248 (ABNT, 2003).

Para a determinação da massa específica e massa unitária da areia de padrão médio e fino, foram realizados os ensaios com o frasco de Chapman conforme a NBR NM 9776 (ABNT, 1987), cujos resultados obtidos foram exemplificados na Tabela 6.

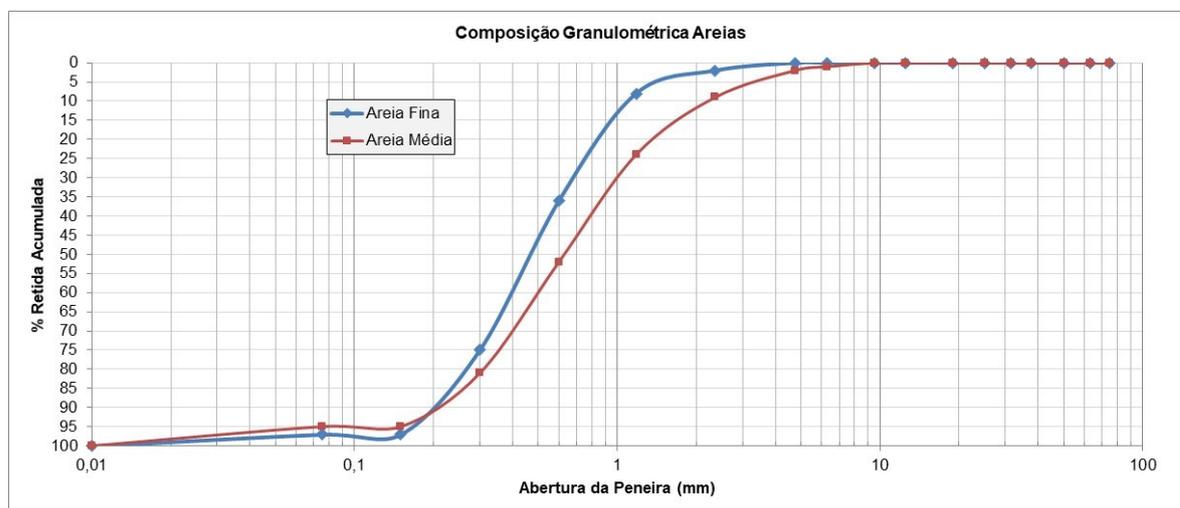
Tabela 6 – Propriedades do agregado miúdo utilizado

Especificação do agregado miúdo		
	Areia fina	Areia média
Massa Específica (g/cm ³)	2,66	2,58
Massa Unitária (g/cm ³)	1,57	1,50

Fonte: Autoria própria (2020).

Também foi realizado o ensaio de granulometria de ambos os padrões de areia, cujos resultados podem ser observados no Gráfico 1. Em relação ao módulo de finura foi obtido o valor de 2,18 para a areia fina e 2,63 para a areia média.

Gráfico 1 – Composição granulométrica da areia fina (a) e areia média (b)



Fonte: Autoria própria (2020).

3.1.1.3 Água de amassamento

A água utilizada é proveniente da rede pública de abastecimento da Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR.

3.1.1.4 Aditivos químicos

Foi utilizado aditivo químico superplastificantes a base de éter-policarboxilato cujas características principais são descritas na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades do aditivo superplastificante utilizado

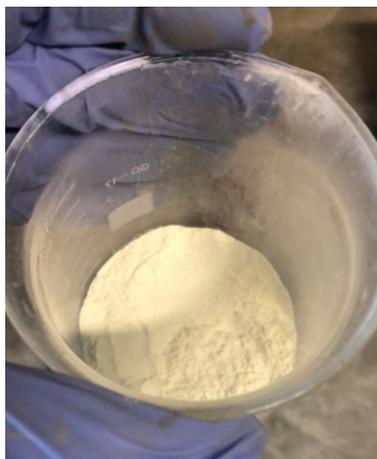
Características	
Densidade	1,12 Kg/L
pH	5,7
Ponto de ebulição	100 °C
Coloração	Marrom
Solúvel em água	Sim

Fonte: Fabricante.

3.1.1.5 Óxido de nióbio

O óxido de nióbio (Figura 14) usado na pesquisa foi doado pela empresa nacional CBMM, localizada no estado de Minas Gerais, na cidade de Araxá. Ressalta-se que o material foi disponibilizado em formato pulverizado.

Figura 14 – Óxido de Nióbio



Fonte: Autoria própria (2020).

Conforme indicado na Tabela 8 foi obtido o valor médio de $4,534 \text{ g/cm}^3$ para a massa específica do óxido de nióbio. Para tal, realizou-se o ensaio de determinação de densidade real por picnometria de gás hélio conforme a NBR NM 6508 (ABNT, 2017). Através desse ensaio é possível determinar o volume de um sólido poroso devido a variação da pressão do gás Hélio – o qual penetra facilmente nos poros da

amostra devido ao pequeno tamanho de seus átomos - em uma câmara de volume conhecido (WEBB e ORR, 1997).

Entre as principais vantagens desse método está a sua capacidade de medir o volume da amostra descontando todos os seus poros que forem acessíveis ao gás Hélio, bem como permitir medir a amostra com certo teor de umidade (MOURA e FIGUEIREDO, 2002).

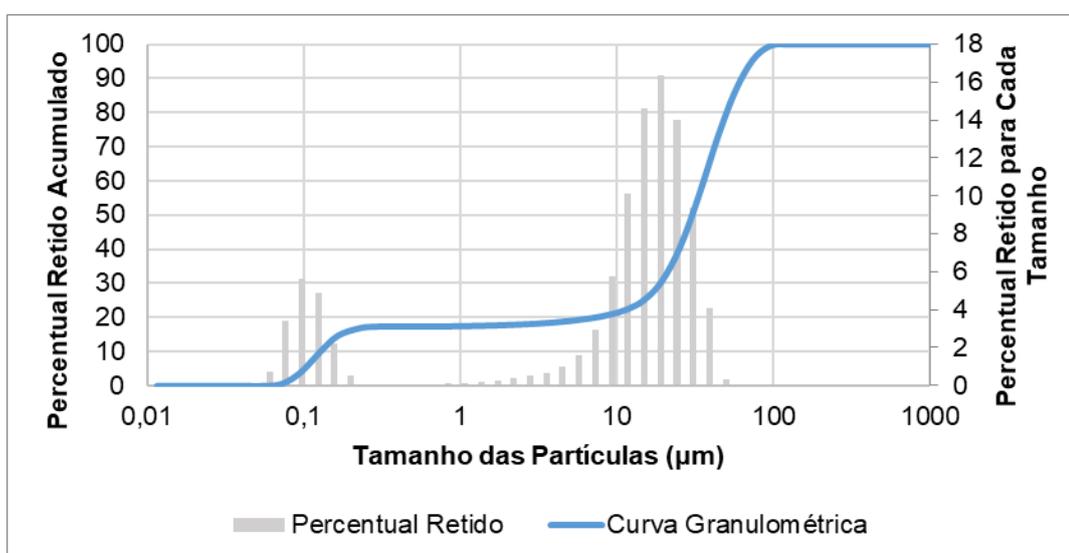
Tabela 8 – Massa específica do óxido de nióbio

Massa específica real (g/cm ³)	
Amostra	Densidade
1	4,539
2	4,517
3	4,523
4	4,529
5	4,560
Média	4,534
Desvio Padrão	0,017

Fonte: Autoria própria (2020).

Em relação ao ensaio de granulometria à laser, utiliza-se para determinar a distribuição de tamanho de partícula, e do seu padrão de difração, quando exposta a um feixe de luz monocromática. Para o óxido de nióbio do estudo foi encontrada a curva granulométrica apresentado no Gráfico 2.

Gráfico 2 – Curva de granulometria do óxido de nióbio

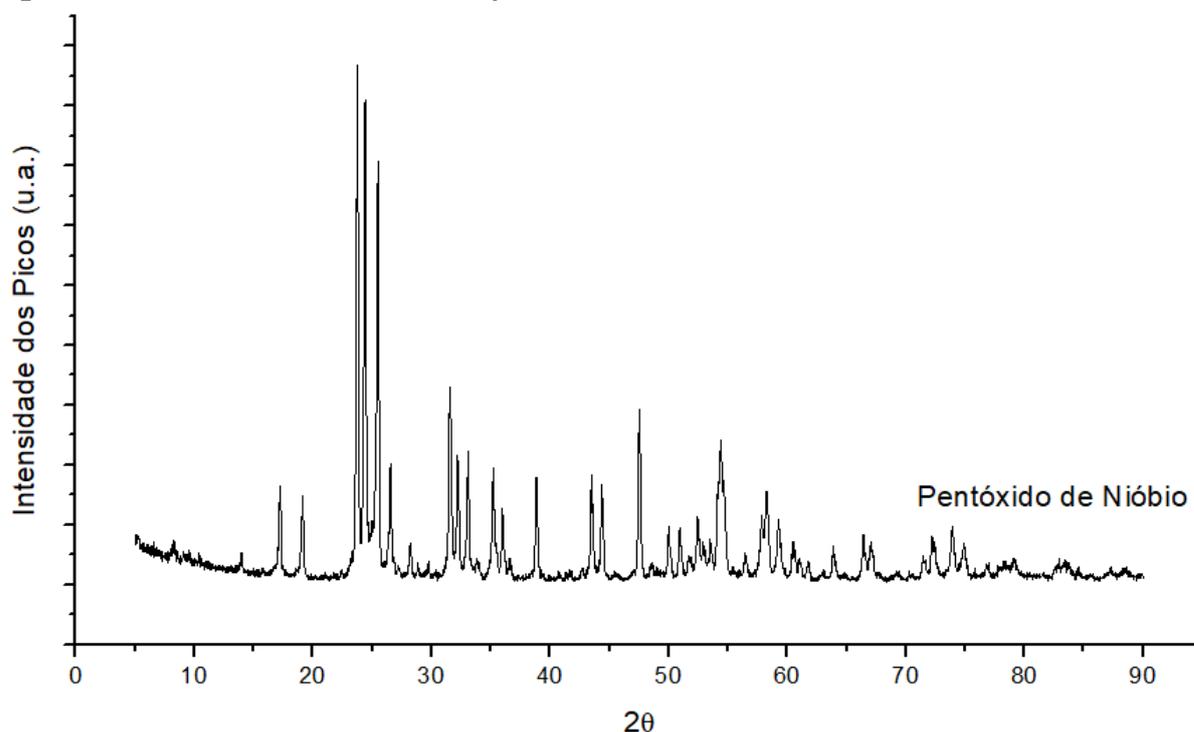


Fonte: Autoria própria(2020)

Foi possível constatar que a curva granulométrica do óxido de nióbio obtida é descontínua, demonstrando uma falha granulométrica na amostra analisada.

Também foi realizado o ensaio de Difração de Raios-X (DRX) de uma pequena amostra do Nb_2O_5 utilizado nesse estudo, cujo resultado pode ser observado na Figura 15. θ

Figura 15 – Ensaio DRX da amostra de pentóxido de nióbio



Fonte: Autoria própria (2020).

Observou-se, conforme a Figura 15, que aos 55° e aos 75° houve um pico característico da difração correspondente ao óxido de nióbio designado pela ficha JCPDS 37-1468 (MENDES, 2005).

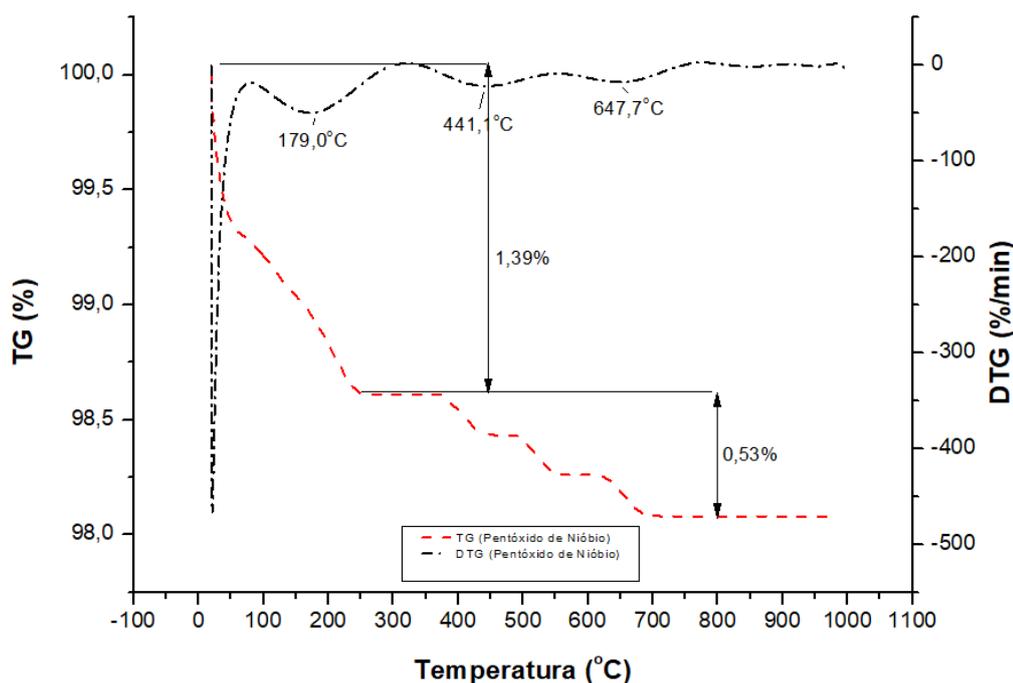
Este ensaio é de importância para o prosseguimento do trabalho, visto que na etapa em que se analisou as misturas cimentícias com a adição do óxido de nióbio através do DRX foi possível verificar se ainda eram identificáveis os picos característicos do Nb_2O_5 .

Segundo a literatura, o Nb_2O_5 ocorre, geralmente, na fase amorfa ou cristalizado em polimorfos. Em relação aos polimorfos, com base na temperatura de obtenção eles são classificados em TT (baixo-baixo), T (baixo), M (média) e H (alto) (KO e WEISSMAN, 1990; RAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, 2003; BACH et al., 2006; VALENCIA-BALVÍN et al., 2014).

Sabe-se que entre todos os polimorfos do pentóxido de nióbio é a fase H que predomina como termodinamicamente mais estável, de modo que este é o polimorfo mais comum e, provavelmente, o mais estudado. Além disso, destaca-se que a maioria das propriedades físicas desse óxido depende de seu polimorfo e dos parâmetros e técnicas de síntese (NICO et al., 2016). O seu comportamento de cristalização é influenciado pelas técnicas de partida utilizadas, de impurezas presentes e de qualquer outra interação com os demais componentes (KO e WEISSMAN, 1990).

Por fim, o último ensaio realizado para a caracterização do Nb_2O_5 utilizado foi a análise termogravimétrica (TG/DTG) para a verificação da mudança de fase a partir da reação endotérmica, cujo resultado obtido pode ser observado no Gráfico 3.

Gráfico 3 – Ensaio de análise termogravimétrica da amostra de pentóxido de nióbio



Fonte: Autoria própria (2020).

A partir da análise do Gráfico 3 foi possível observar que o Nb_2O_5 sofreu uma primeira perda de massa de 1,39% na faixa de temperatura de 25° a 250° C. Isso pode ser justificado pela eliminação das moléculas de água fracamente ligadas a matriz. Em seguida, conforme aumentou-se a temperatura houve uma nova perda de massa de 0,53% na faixa de temperatura de 250°C a 700°C, também ligada a evaporação

das moléculas de água ligadas fortemente a matriz (TAGLIAFERRO et al., 2005). A perda de massa total observada foi de 1,92%.

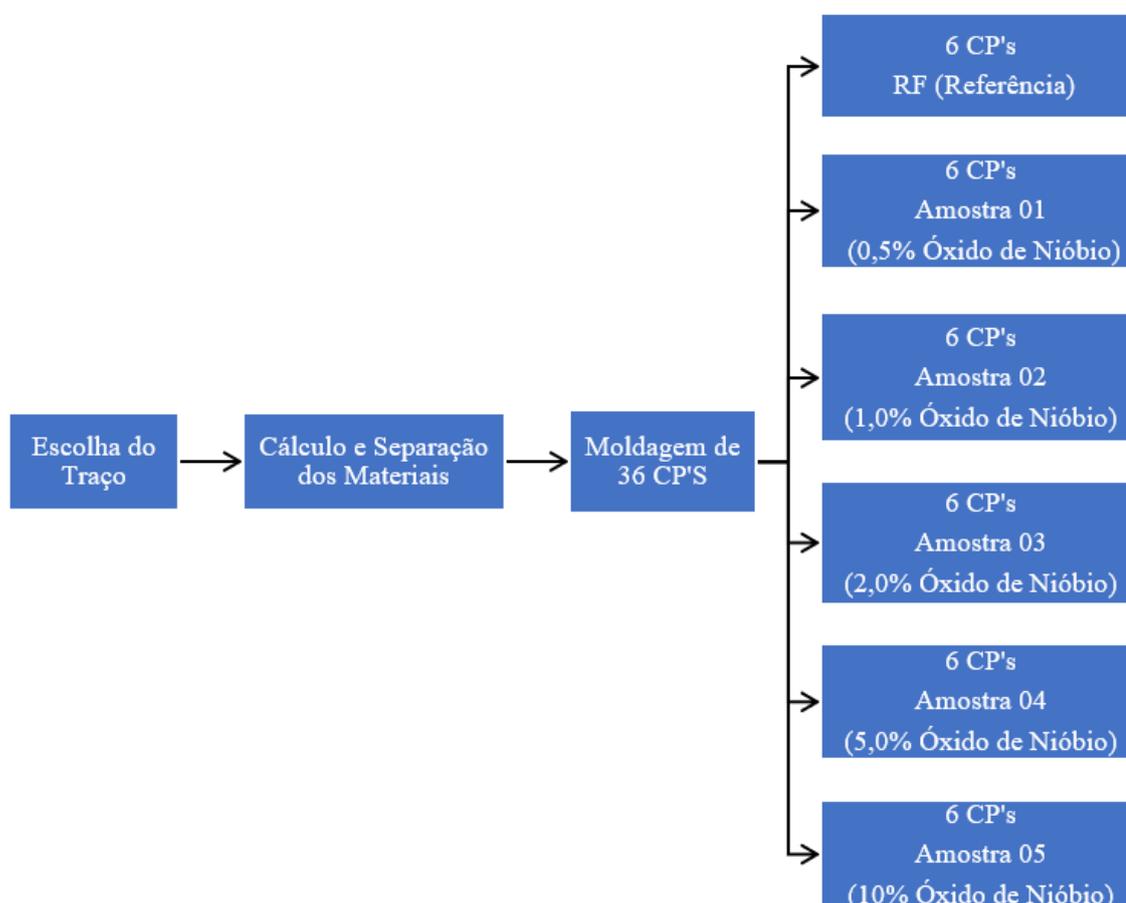
O ensaio de termogravimetria do óxido foi realizado para auxiliar na análise posterior de sua influência sobre o comportamento das misturas cimentícias durante os ensaios termogravimétricos das mesmas. Por exemplo, se seria possível identificar faixas de temperatura nas quais fosse possível identificar perdas de massa inerentes ao próprio óxido.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Primeira Etapa: Projeto Piloto

Na primeira etapa da pesquisa, relatada a seguir, desenvolveu-se o material cimentício, moldou-se os corpos de prova com diferentes teores de adição de óxido de nióbio e estabeleceu-se a faixa de resistência à compressão dos CP's moldados. O fluxograma de controle e elaboração desta etapa encontra-se na Figura 16.

Figura 16 – Fluxograma das etapas de execução do projeto piloto



Fonte: Autoria própria (2020).

3.2.1.1 Desenvolvimento e formulação das argamassas

A escolha do traço da mistura para o preparo dos corpos de prova foi realizado após a caracterização física e química dos materiais utilizados na mistura, conforme

explanado no item 3.1, sendo utilizado o traço proporcional em massa de cimento recomendado pela NBR NM 7215 (ABNT, 2011) de 1:3 e relação água/cimento fixa de 0,6, a qual foi escolhida devido ao maior consumo de água causada pela finura do óxido de nióbio, conforme quantidades demonstradas na Tabela 9.

Tabela 9 – Proporção de materiais utilizados para a confecção das argamassas

Amostra	Cimento	Areia	Água (a/c cte 0,6)	Aditivo éter - policarboxilato	Óxido de Nióbio	
					%	Massa
Referência	625,00	1.850,00	375,00	0,2% (1,25g)	0	0
1	625,00	1.850,00	375,00	0,2% (1,25g)	0,5	3,125
2	625,00	1.850,00	375,00	0,36% (2,25g)	1	6,25
3	625,00	1.850,00	375,00	0,57% (3,55g)	2	12,5
4	625,00	1.850,00	375,00	0,5% (3,13g)	5	31,25
5	625,00	1.850,00	375,00	0,2% (1,25g)	10	62,5

Fonte: Autoria própria (2020).

A fim de ajustar o teor de superplastificante a ser utilizado nos diferentes traços indicados na Tabela 9 foi realizado o ensaio do mini abatimento, desenvolvido por Kantro (1980), para a determinação da consistência de misturas de cimento com aditivo através da medição da abertura média da pasta. Esse método consiste na utilização de um pequeno molde tronco-cônico metálico com 60mm de altura, 40mm de diâmetro inferior e 20mm de diâmetro superior, e uma placa de vidro. Após a produção da mistura, a mesma foi inserida no tronco metálico sobre a placa, e este foi elevado para que houvesse o espalhamento da argamassa e o registro dos diâmetros médios de seu espalhamento.

Inicialmente a mistura de referência foi elaborada e, seguindo-se a recomendação do fabricante do aditivo, foi adotada a quantidade de 0,2% de superplastificante em relação a massa de cimento, de modo que o manuseio e a consistência obtida, conforme demonstrado na Figura 9, foi adotada como padrão para as demais misturas.

Figura 17 – Manuseio e consistência padrão das Amostras



Fonte: Autoria própria (2020).

Sendo assim, o diâmetro médio do espalhamento da mistura de referência foi de 60mm com desvio padrão de 5mm, o qual foi adotado para ser o valor padrão do espalhamento das outras argamassas com adição do óxido de nióbio (Figura 18).

Figura 18 – Diâmetro médio obtido no ensaio de mini abatimento



Fonte: Autoria própria (2020).

Em seguida, as demais misturas foram elaboradas, de maneira que o aditivo superplastificante foi adicionado inicialmente em um teor de 0,2% da massa de cimento, com incrementos de 0,1% à massa já existente e nova mistura para possibilitar a homogeneização do material, até se obter o diâmetro médio de espalhamento desejado. Este processo foi repetido até que foram obtidos os valores finais do traço, indicados na Tabela 9.

Ressalta-se que o propósito de se adicionar superplastificante foi facilitar o manuseio da massa, visto que ao aumentar a quantidade finos devido a adição do óxido de nióbio a mesma foi tornando-se mais seca. Entretanto, esperava-se que a quantidade de superplastificante aumentasse conforme o acréscimo de óxido de nióbio, visto o aumento do teor de finos da mistura, porém, isto não ocorreu, como observado na Tabela 6.

Assim sendo, a Amostra 5, que contém a maior quantidade de óxido de nióbio (10% em massa), recebeu apenas 1,25g de aditivo, enquanto a Amostra 2 com apenas 2% de óxido de nióbio recebeu 3,55g. Ressalta-se que as duas misturas obtiveram a mesma abertura de diâmetro no ensaio do mini-cone de Kantro (1980).

3.2.1.2 Moldagem dos corpos de prova

Os corpos de prova cilíndricos com 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura foram executados de acordo com o procedimento indicado pela NBR NM 7215 (ABNT, 2019). Durante a moldagem foram distribuídos, com auxílio de uma espátula, em quatro camadas com trinta golpes de soquete em cada camada. Ao todo foram moldados 36 corpos de prova, sendo divididos em CP's de Referência, Amostra 01 (0,5ON), Amostra 02 (1ON), Amostra 03 (2ON), Amostra 04 (5ON) e Amostra 05 (10ON).

Os corpos de prova foram curados em câmara úmida com umidade relativa de 95%. Para a etapa preliminar (primeira etapa da pesquisa) considerou-se a idade pré-estabelecida de 07 dias para a realização do ensaio de resistência a compressão.

3.2.1.3 Resistência à compressão axial

Para o ensaio de resistência à compressão axial foram seguidos os procedimentos indicados na NBR NM 7215 (ABNT, 2011). Para tal, utilizou-se a

prensa hidráulica com capacidade para 200 toneladas, localizado no laboratório de Materiais do DACOC - UTFPR.

Inicialmente, o corpo de prova cilíndrico deve ser colocado na posição vertical de maneira que a carga seja aplicada longitudinalmente. Logo em seguida, aplicou-se a carga com crescimento contínuo da tensão até a ruptura, a uma velocidade de carregamento de 0,3MPa/s a 0,8 MPa/s.

Calcula-se a resistência à compressão axial (R_c), em N/mm² através da equação 5.

$$R_c = \frac{F_c}{A} \quad (5)$$

Onde:

F_c carga máxima aplicada, em Newton

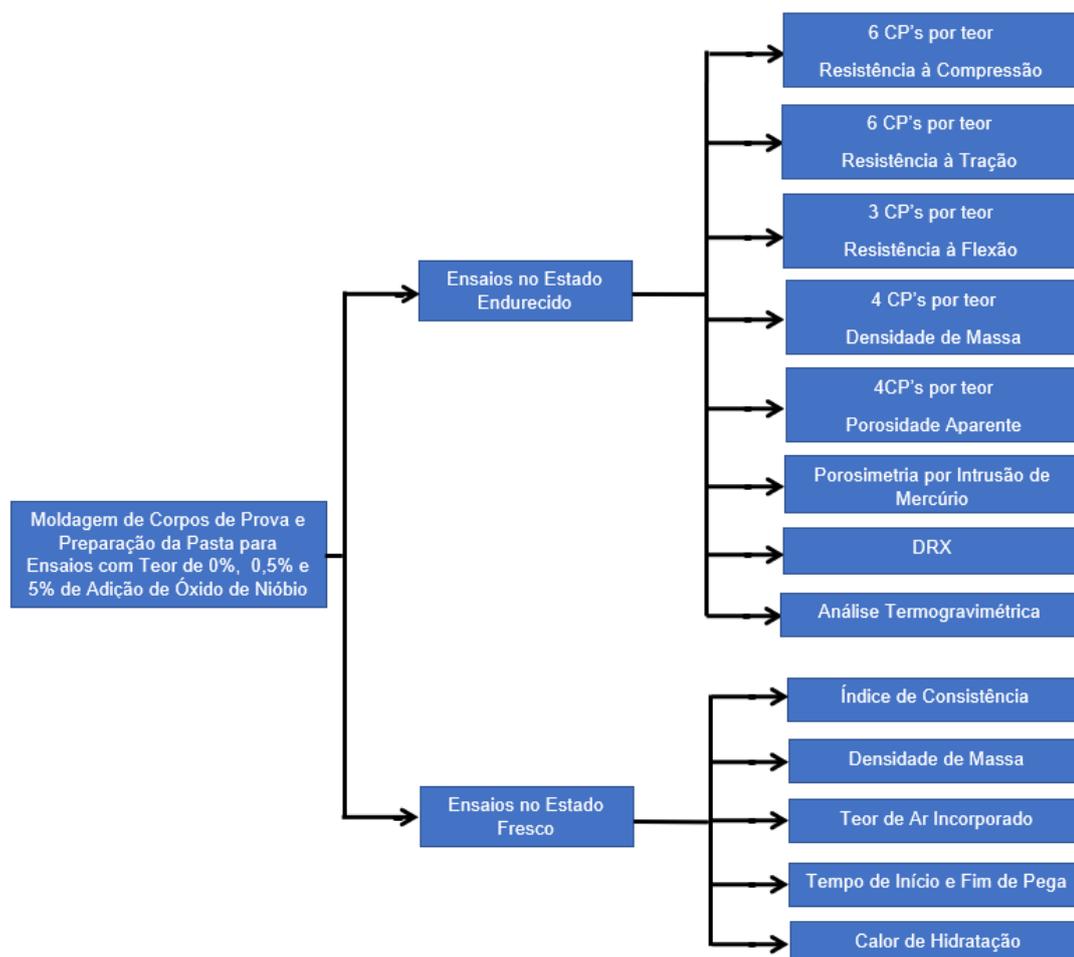
A é a área da seção do corpo de prova, em mm².

No projeto piloto os resultados obtidos nessa etapa irão embasar a escolha dos teores de óxido de nióbio a serem utilizados em definitivo no Projeto Experimental.

3.2.2 Segunda Etapa: Projeto Experimental

Após a escolha do teor ótimo de adição de óxido de nióbio definido no projeto piloto iniciou-se a segunda etapa da pesquisa, denominada Projeto Experimental, em que foi avaliada a influência da adição de óxido de nióbio em massa de cimento nas propriedades mecânicas, no estado fresco e na microestrutura de matrizes cimentícias, conforme descrito no fluxograma da Figura 19.

Figura 19 – Fluxograma das etapas de execução do projeto experimental



Fonte: Autoria própria (2020).

3.2.2.1 Ensaio no estado fresco

3.2.2.1.1 Índice de consistência – flow table

O ensaio de avaliação do índice de consistência foi executado de acordo com a NBR NM 13276 (ABNT, 2016), o qual avalia a consistência e a plasticidade das argamassas.

Inicialmente a argamassa foi inserida em um molde tronco-cônico e adensada em três camadas, onde foram aplicados, respectivamente, 15, 10 e 5 golpes com o soquete. Então, retirou-se o molde e submeteu-se a amostra a sucessivos impactos para o seu espalhamento, dados pela mesa vibratória.

Por fim, foram realizadas três medições do diâmetro da argamassa sobre a mesa de espelhamento para cada teor de adição de óxido de nióbio estudado.

3.2.2.1.2 Densidade de massa e teor de ar incorporado

A densidade de massa foi calculada conforme a NBR NM 13278 (ABNT, 2005). Inicialmente, a argamassa foi inserida em três camadas sucessivas (adensadas com vinte golpes de espátula na posição vertical) em um recipiente cilíndrico com as seguintes dimensões: 80 mm de diâmetro e 85 mm de altura. Após o rasamento aferiu-se a sua massa do conjunto. Obtêm-se a densidade de massa (d), em Kg/m^3 , por meio da Equação 6.

$$d = \left(\frac{m_c - m_v}{v} \right) \times 1000 \quad (6)$$

Onde:

m_c é a massa do recipiente e da pasta, em g

m_v é a massa do recipiente, em g

v é o volume, em m^3

Já para o cálculo do teor de ar incorporado na argamassa (A), em %, utilizou-se a Equação 7:

$$A = 100 \times \left(1 - \frac{d}{d_t} \right) \quad (7)$$

Onde:

d é a densidade de massa, em kg/m^3

d_t é a densidade de massa teórica, em kg/m^3

A densidade de massa teórica foi calculada considerando-se que a mistura não tem vazios, ou seja, calculou-se o volume de cada material necessário para atingir a respectiva massa utilizada no traço, dividindo-se essa massa pela massa específica do material. Em seguida, somaram-se as massas de todos os materiais utilizados na mistura e dividiu-se pelo volume encontrado anteriormente, conforme Equação 8:

$$d_t = \frac{1000 \cdot (m_c + m_{areia} + m_{\acute{a}gua} + m_{sup} + m_n)}{\frac{m_c}{d_c} + \frac{m_{areia}}{d_{areia}} + \frac{m_{\acute{a}gua}}{d_{\acute{a}gua}} + \frac{m_{sup}}{d_{sup}} + \frac{m_n}{d_n}}$$

(8)

Onde:

m_c é a massa de cimento, em g

m_{areia} é a massa de areia, em g

$m_{\acute{a}gua}$ é a massa de água, em g

m_{sup} é a massa de superplastificante, em g

m_n é a massa de óxido de nióbio, em g

d_c é a massa específica do cimento, em g/cm³

d_{areia} é a massa específica da areia, em g/cm³

$d_{\acute{a}gua}$ é a massa específica da água, em g/cm³

d_{sup} é a massa específica do superplastificante, em g/cm³

d_n é a massa específica do óxido de nióbio, em g/cm³

3.2.2.1.3 Tempo de pega do cimento

A determinação do início e do fim do tempo de pega é realizada por meio do ensaio estabelecido pela NBR NM 16607 (ABNT, 2018). Desse modo, através do aparelho de Vicat com agulha de diâmetro $1,13 \pm 0,05\text{mm}$ e uma placa base de molde tronco cônico. Logo, mede-se o tempo de início de pega – que se dá entre a adição de água ao cimento e o momento em que a agulha penetra na pasta até a distância de $6 \pm 2\text{mm}$ da placa base – e anota-se a leitura da escala e o tempo e repete-se o processo para determinar a leitura final por interpolação dos dados.

Quanto ao fim de pega, mede-se o tempo que se dá entre a adição de água ao cimento e o momento em que a agulha penetra 0,5mm na pasta, repetindo o mesmo procedimento de leitura de escala indicado anteriormente. Para a determinação de início e fim de pega foi feito um ensaio com uma repetição por teor de adição de óxido de nióbio.

3.2.2.1.4 Determinação do calor de hidratação

Foram confeccionadas pastas de cimento cuja relação água/cimento foi fixa pra todos os casos e igual a 0,6, sob os 2 teores de óxido de nióbio (0,5% e 5%) e colocados no equipamento, cujas características estão descritas na Tabela 9, que registrou a variação de temperatura das pastas a cada 1 minuto por 24 horas. Após esse período, foi feito o backup no equipamento com todas as leituras do período.

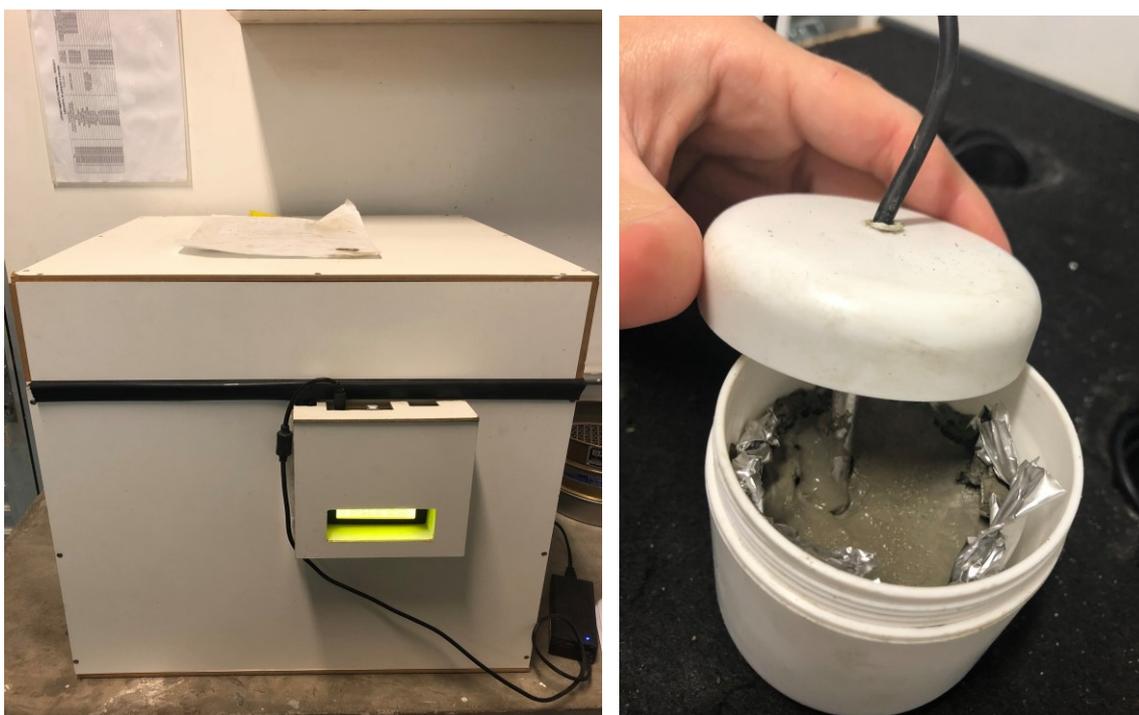
Tabela 9 – Características do sensor do equipamento

Características	Valor
Tensão de alimentação	Aproximadamente 1,06 kg/dm ³
Tempo de atualização	<750 ms
Leitura de temperatura	-55°C a +125°C
Precisão	±0,5 °C
Resolução	9 ou 12 bits
Dimensão	6 x 50 mm

Fonte: Fabricante (2020).

Na Figura 20 ilustra-se o equipamento utilizado e a pasta inserida dentro do compartimento.

Figura 20 – Ensaio de calor de hidratação



Fonte: Autoria Própria (2020).

É por meio deste ensaio que se verificou a influência do óxido de nióbio no grau de hidratação da pasta e na formação dos produtos hidratados. Para tal, utilizou-se a Equação 9.

$$Q = \Delta t \times (m_c \times c_c + m_{\text{água}} \times c_{\text{água}}) \quad (9)$$

Onde:

Q é o calor total gerado, em J/g

Δt é a variação de temperatura no tempo t , em °C

m_c é a massa de cimento, em g

c_c é o calor específico do cimento, em cal/g°C

$m_{\text{água}}$ é a massa de água da mistura, em g

$c_{\text{água}}$ é o calor específico da água, em cal/g°C

Para a determinação do calor de hidratação se realizou o ensaio com uma repetição por teor de adição de óxido de nióbio.

3.2.2.2 Ensaio no estado endurecido

3.2.2.2.1 Resistência à tração por compressão diametral

Para o ensaio de resistência à tração por compressão diametral foram seguidos os procedimentos indicados na NBR NM 7222 (ABNT, 2011). Para tal, utilizou-se a prensa hidráulica com capacidade para 200 toneladas localizada no laboratório de materiais do DACOC-UTFPR.

Este ensaio foi realizado com os corpos de prova cilíndricos para as duas amostras escolhidas na idade de 28 dias. Inicialmente, coloca-se o corpo de prova na posição horizontal, entre dois pratos da prensa. Logo em seguida, aplica-se uma carga com crescimento contínuo da tensão até a ruptura, a uma velocidade constante de 0,05 MPa/s até a ruptura do corpo de prova.

Para o cálculo da resistência à tração por compressão diametral utilizou-se a fórmula dada pela Equação 10:

$$F_{t,D} = \frac{2 \times F}{\pi \times d \times L} \quad (10)$$

Onde:

$F_{t,D}$ é a resistência à tração por compressão diametral, em MPa

F é a carga máxima do ensaio, em kN

d é o diâmetro do corpo de prova, em mm

L é a altura do corpo de prova, em mm.

3.2.2.2 Absorção de água por imersão, Índice de vazios e Massa específica

Os ensaios de determinação do índice de vazios e da massa específica real foram elaborados conforme orientações na NBR NM 9778 (ABNT, 2009). Primeiramente determinou-se a massa seca de 4 corpos de prova por traço, em seguida, estes foram imersos em água e ficaram em repouso por 48 horas até a saturação. Logo após, com o auxílio da balança hidrostática, determinou-se a massa imersa seguido da massa saturada.

Enfim, para o cálculo do Índice de vazios (I_v) e da massa específica real (ρ_r) utiliza-se as Equações 11 e 12:

$$I_v = 100 \times \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) \quad (11)$$

$$\rho_r = \rho_L \times \left(\frac{m_s}{m_s - m_i} \right) \quad (12)$$

Onde:

m_u é a massa úmida (ou saturada), em g

m_s é a massa seca, em g

m_i é a massa imersa, em g

ρ_L é a densidade do líquido.

3.2.2.2.3 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

Para a realização do ensaio foi utilizado o equipamento Quantachrome, modelo PoreMaster 33, com especificação para faixa de pressão 0,2-33.000 Psia e tamanho dos poros entre 0,0064-1100 μ m. De acordo com Vocka et al. (2000), o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio se baseia na aplicação de uma pressão (p) inversamente proporcional ao diâmetro do poro em que um fluido não molhante deve atravessar.

Sendo assim, converte-se a pressão em diâmetro equivalente de poros por meio da Equação 13 (COOK e HOVER, 1993):

$$d = \left(\frac{-4 \times \sigma - \cos \theta}{p} \right) \quad (13)$$

Onde:

d é o diâmetro equivalente dos poros preenchidos pelo mercúrio

σ é a tensão superficial do mercúrio

p é a pressão aplicada pelo equipamento para a intrusão de mercúrio na amostra

θ é o ângulo de contato entre o mercúrio e a parede do poro

Inicialmente, pesou-se a amostra do corpo de prova com adição de óxido de nióbio e inseriu-se a mesma na câmara do penetrômetro, lugar a vácuo em que o mercúrio é introduzido. Em seguida, aplicou-se uma pressão progressivamente aumentada no mercúrio, visto que ele não molha o grão de cimento espontaneamente. Feito isso, monitorou-se a intrusão do mercúrio na amostra (DIAMOND, 2000).

Além disso, segundo Silva et al. (2001), também é possível determinar o diâmetro crítico da pasta de cimento, que nada mais é do que o maior diâmetro de poro em que a intrusão de mercúrio se torne contínua. De acordo com Cook e Hover (1999), ao descobrir o valor do diâmetro é possível verificar melhor as características de difusão e permeabilidade da pasta.

3.2.2.2.4 Difração de Raios-X (DRX)

O ensaio de difração de raios-X se baseia em algoritmos de reconstrução tomográfica para análise dos dados de difração, de forma a poder visualizar e estudar estruturas cristalinas, de forma rápida e não-destrutiva, para espécimes com tamanho na ordem de grandeza do milímetro (POULSEN, 2012). Para tal, foi utilizado o equipamento Shimadzu, modelo XRD-7000, que opera sob uma tensão de 60 kV e 3 kW de potência, e possui tubos geradores de raios X de cobre (para análise de fases) e cromo (para tensões residuais).

3.2.2.2.5 Análise termogravimétrica (TG)

Para a realização do ensaio para a análise termogravimétrica das amostras foi usado o equipamento da BP Engenharia, modelo RB-3000-20, variando a uma temperatura de 25-1000°C (com taxa de 10°C/min) e sem a função de arraste de nitrogênio. No Quadro 1 citam-se as principais faixa de valores de temperatura e suas respectivas reações verificadas, com base na literatura.

Aplica-se a análise termogravimétrica para analisar o comportamento da pasta de cimento em relação a perda progressiva de sua massa perante seu aquecimento a velocidade controlada (RAMACHANDRAN et al., 2002).

Quadro 1 – Faixa de valores para análise de curva termogravimétrica

Faixa de valores para análise de curva termogravimétrica	
Faixa de Temperatura (°C)	Reação verificada
< 80	Perda de água livre
80 à 125	Perda de água combinada (etringita e gipsita) ou de água adsorvida
110 à 120	Desidratação do C-S-H
125 à 180	Conversão de dihidrato para hemidrato
80 à 400	Perda de água adsorvida ou combinada total
400 à 550	Desidroxilação do hidróxido de cálcio
550 à 800	Descarbonatação inicial do carbonato de cálcio e total de magnesita

Fonte – Guimarães (1998), Perkins et al. (1999), Taylor (1997), e Zampieri (1993)

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos das diferentes análises e ensaios realizados para o óxido de nióbio e sua adição em matrizes cimentícias.

4.1 PRIMEIRA ETAPA: PROJETO PILOTO

4.1.1 Características da Matriz Cimentícia no Estado Fresco

Durante a produção da argamassa para a moldagem dos corpos de prova foi possível observar que a partir da adição de 1,0% em massa de óxido de nióbio foi preciso aumentar a quantidade do aditivo superplastificante de maneira não linear, pois o que se buscou foi um mesmo padrão de manuseio e consistência para as diferentes amostras, conforme ensaio do mini abatimento relatado no item 3.2.1.1 do item “Materiais e Métodos”.

Tabela 10 – Abertura média encontrada para cada teor de adição

Teor de Nióbio (%)	Teor de Aditivo (%)	Abertura Média (mm)
0,0	0,20	58,3
0,5	0,20	60,0
5,0	0,50	59,0

Fonte: Autoria própria (2020).

Pode-se notar que óxido de nióbio analisado apresentou uma curva granulométrica descontínua, vide Gráfico 2, de modo que parte de suas partículas tem diâmetro próximo ao da sílica ativa e parte próximo ao diâmetro das partículas de cimento, de modo que se aumentou o teor de finos das misturas, conduzindo a um aumento de aditivo superplastificante nas misturas em estudo.

Em um estudo conduzido por Chithra, et al (2016), notou-se que a adição de nanosílica ao concreto reduziu sua trabalhabilidade, sendo necessário introduzir maior quantidade de superplastificante para adequar as propriedades da mistura. Atribuiu-se esse efeito à absorção de parte da água pelas partículas de nanosílica, que tende a atrair a água por sua grande área superficial específica e reatividade elevada.

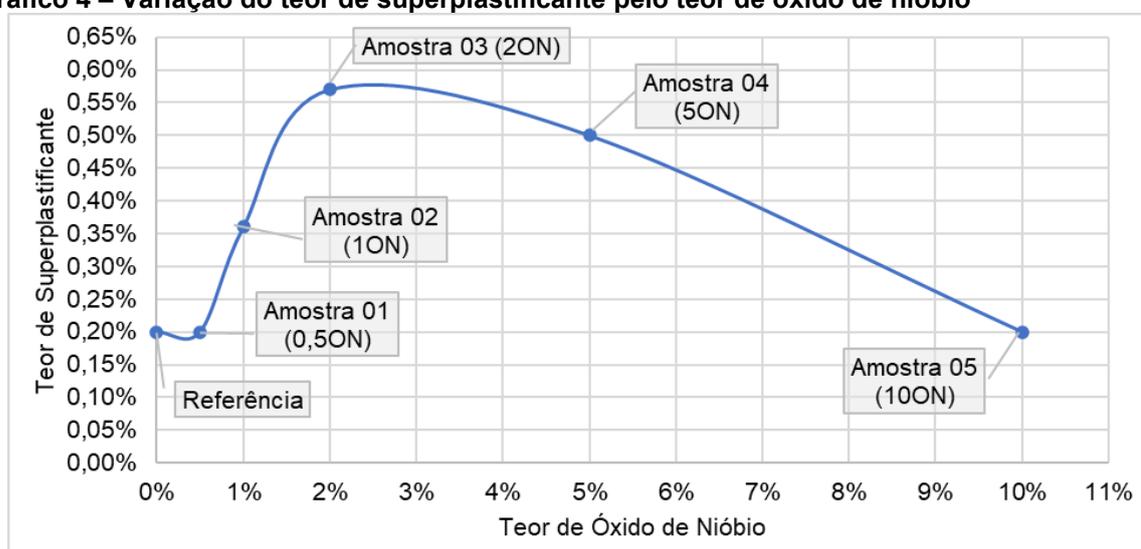
Ainda, segundo Shang et al (2015), a adição de nanomateriais ao cimento produz uma redução de trabalhabilidade. Em sua pesquisa, ao adicionar 0,05% de

óxido de grafeno ao cimento, notou uma redução de até 42% na trabalhabilidade da mistura via ensaio do mini *slump test*, justificando a necessidade de acréscimo de superplastificante desta pesquisa.

Portanto, assim como ocorreu com a adição de nanomateriais, pode-se dizer que a nanopartícula que compõe o óxido de nióbio adsorveu parte da água da mistura justificando o uso do superplastificante.

O pico máximo da adição de superplastificante foi na produção da mistura cimentícia com teor de 2%ON, em que foi adicionado 0,57%SP. A partir do teor de 5%ON e 10%ON houve decréscimo da quantidade do aditivo, de modo que na mistura com teor de 10%ON foi preciso apenas 0,2%SP, conforme o Gráfico 4.

Gráfico 4 – Variação do teor de superplastificante pelo teor de óxido de nióbio



Fonte: Autoria própria (2020).

Em seu estudo Corso et al. (2019) concluiu que ao fixar a quantidade de superplastificante em 0,4%SP em três amostras de pastas de cimento, sendo a primeira de referência e as outras duas acrescidas de óxido de grafeno nos teores de 0,04% e 0,1%, houve um aumento de 11,38% na fluidez das pastas com óxido de grafeno se comparada a referência.

Desse modo, ao comparar a amostra 05 (10%ON) com a amostra de referência, sendo ambas com a mesma adição de superplastificante (0,2%SP), observou-se que a Amostra 05 ficou mais fluída e com maior facilidade de manuseio, mesmo com a maior quantidade de óxido de nióbio. Isso pode ser justificado devido a superfície específica das nanopartículas do óxido de nióbio, complementada com a adição de superplastificante que promoveu a entrada de água durante a mistura, e os

grupos funcionais com carbonila e hidroxila não terem conseguido absorver a água livre dos estágios iniciais da mistura, assim como também observou Batiston (2012) em seu estudo.

Na Figura 21 é possível observar a trabalhabilidade da mistura referente a adição de 5%ON (Amostra 04) e 10%ON (Amostra 05).

Figura 21 – Produção da argamassa dos CP's da (a) Amostra 04 (5%) e (b) Amostra 05 (10%)



Fonte: Autoria própria (2020).

É importante ressaltar que existem diversos fabricantes de aditivos superplastificantes à base de policarboxilatos, e embora eles apresentem a mesma base química a sua influência nas matrizes cimentícias se dá de modo distinto, em específico nos parâmetros de plasticidade e reológicos (COSTA et al., 2020).

4.1.2 Resistência Mecânica

Na primeira etapa da pesquisa foi realizado o ensaio de resistência à compressão após 7 dias de cura. Desse modo, foram obtidos os valores de resistência, e suas respectivas médias, dos 36 corpos de prova elaborados, conforme exposto na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores médios de resistência à compressão (7 dias)

	Tensão (MPa)					
	Refer. (0,0%)	Amostra 01 (0,5%)	Amostra 02 (1%)	Amostra 03 (2%)	Amostra 04 (5%)	Amostra 05 (10%)
Média	24,6	28,6	26,3	23,0	27,4	23,5
Desvio Padrão	3,1	2,7	2,5	2,7	2,6	3,8
Coef. Variação	0,13	0,10	0,10	0,12	0,09	0,16

Fonte: Autoria própria (2020).

Após realização da análise estatística (ANOVA e TUKEY) sobre os resultados, conforme a Tabela 12, a única amostra que obteve efeito significativo foi 0,5ON, a qual teve um incremento de resistência à compressão de 16,1% comparado às amostras de referência. Analisando-se em termos de valores absolutos foi possível observar uma tendência ao aumento da resistência à compressão nas amostras com teores de óxido de nióbio de 0,5%, 1% e 5% em massa de cimento. Enquanto a amostra 5ON aumentou em 11,3% a sua resistência à compressão a amostra 1ON aumentou em 6,7% a sua resistência.

Tabela 12 – ANOVA e Teste de Tukey - Valores médios de resistência à compressão (7 dias)

ANOVA - Resistência à Compressão (7d)								
Efeito	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Efeito Significativo	Grupos
Referência	-	-	-	-	-	-	-	BC
0,5% ON	46,8865	1	46,8865	5,51429	0,04076	4,9646	Sim	A
1% ON	8,21708	1	8,21708	1,03012	0,33406	4,9646	Não	ABC
2% ON	8,08521	1	8,08521	0,96572	0,34893	4,9646	Não	C
5% ON	23,3523	1	23,3523	2,89306	0,1198	4,9646	Não	AB
10% ON	3,78563	1	3,78563	0,31331	0,58797	4,9646	Não	BC

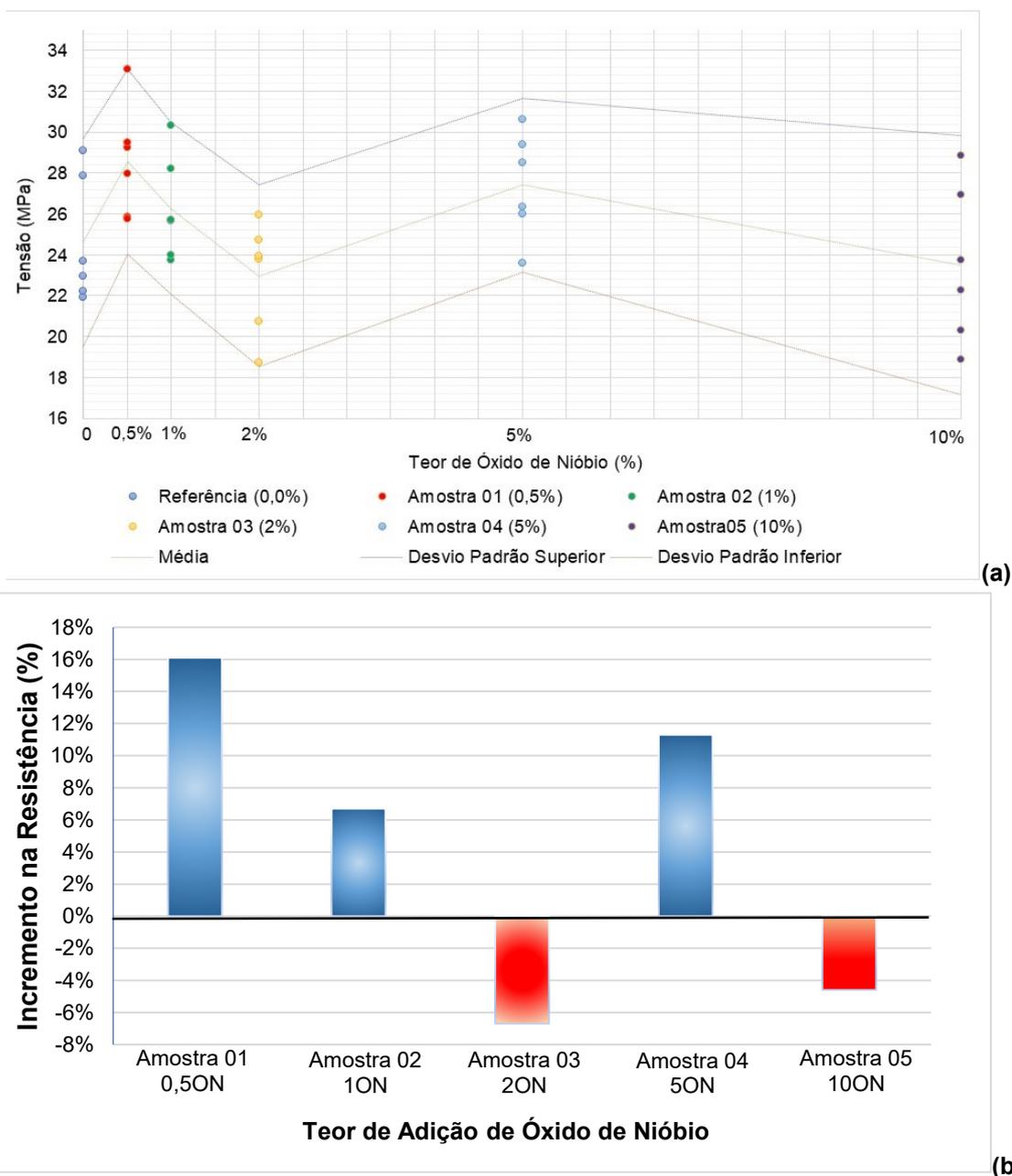
Fonte: Autoria própria (2020).

Desse modo, concluiu-se que a amostra 0,5%ON se mostrou a mais eficiente em ganho de resistência à compressão quando comparada às demais.

Comparando-se as demais amostras com adição de óxido de nióbio pode-se explicar o maior incremento da amostra 0,5%ON devido a menor quantidade de superplastificante adicionada, correspondente ao teor de 0,2%SP conforme observa-se no Gráfico 4. Esse mesmo ponto pode explicar as reduções de resistência a compressão observadas na amostra 03 do atual estudo, com teor de 0,57%SP.

É sabido que a adição de superplastificante pode causar a defloculação de partículas do cimento e a liberação da água presa nessas partículas, ao mesmo tempo em que aumenta a energia de ativação necessária para nucleação e crescimento dos hidratos (VALLURUPALLI, et al., 2020)

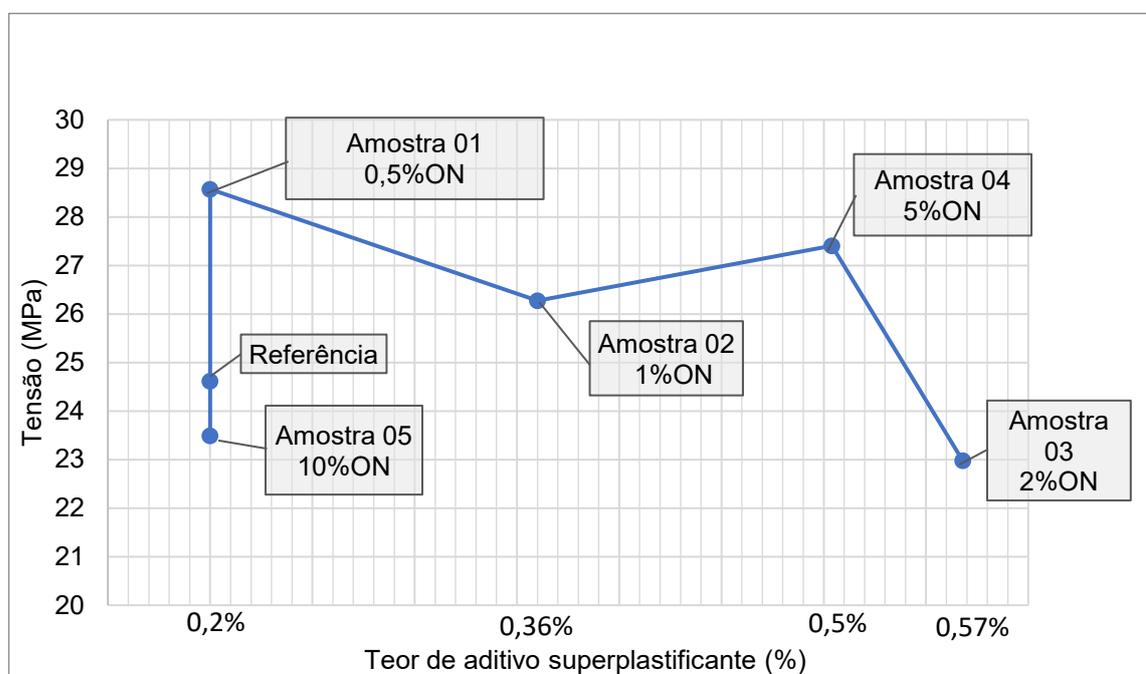
Gráfico 5 – Valores de resistência à compressão aos 7 dias (a) Incremento de resistência à compressão 7 dias (b) variação na resistência à compressão devido a ação do super plastificante



Fonte: Autoria própria (2020).

Também foi possível notar uma queda na resistência à compressão na Amostra 03, com adição de 2%ON e 0,57%SP (Gráfico 6).

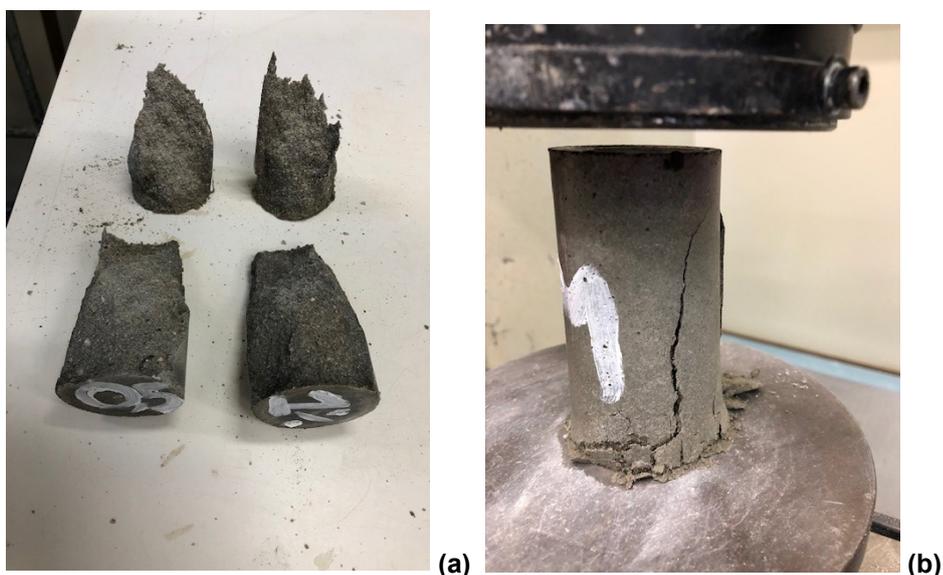
Gráfico 6 – Valores de resistência à compressão em 7 dias conforme adição de superplastificante



Fonte: Autoria própria (2020).

Ainda, observou-se o padrão de ruptura por cisalhamento obtido para cada amostra no ensaio realizado, conforme a Figura 22.

Figura 22 – Modo de ruptura dos CP's: (a) Amostra 01 (0,5%), (b) Amostra 02 (1,0%), (c) Amostra 03 (2%), (d) Amostra 04 (5%) e (e) Amostra 05 (10%).





Fonte: Autoria própria (2020).

4.2 SEGUNDA ETAPA: PROJETO EXPERIMENTAL

A segunda etapa da presente pesquisa consistiu em analisar a influência da adição de óxido de nióbio nas propriedades do estado fresco, na resistência mecânica e na microestrutura de matrizes cimentícias. Os resultados obtidos foram submetidos a uma análise estatística de variância (ANOVA) seguida do procedimento estatístico de Tukey, o qual permite verificar, ao nível de confiança de 95%, se há expressiva diferença entre duas médias comparadas.

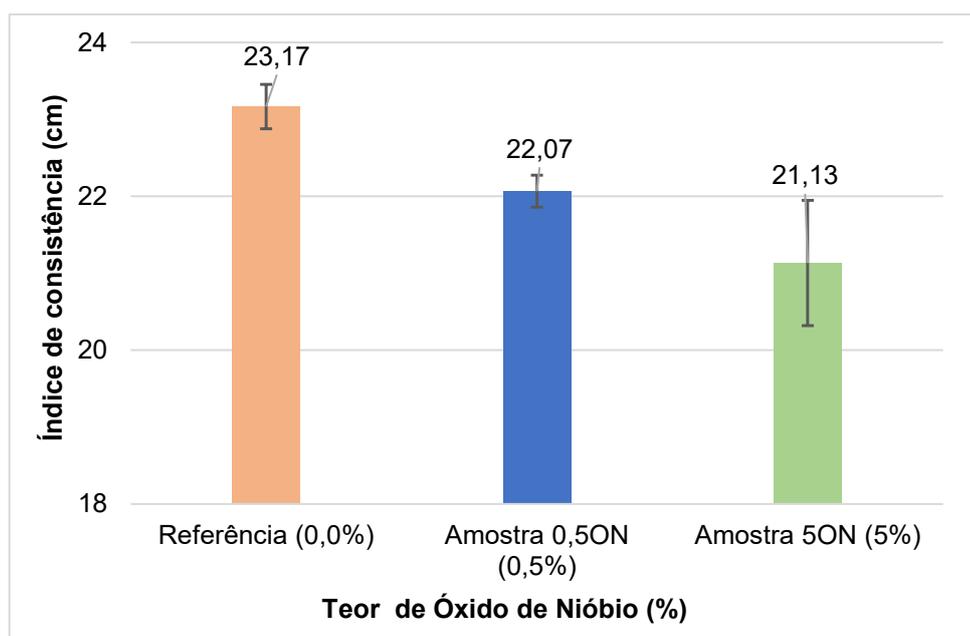
O teor de adição de 0,5% de óxido de nióbio em massa de cimento foi o único, dentre os teores de adição testados, que apresentou, após análise estatística, um efeito significativo sobre a resistência à compressão, por isso ele foi escolhido como teor ótimo que foi utilizado nos ensaios da segunda etapa. Entretanto, devido à tendência de aumento de resistência analisada nos valores absolutos, também se optou por testar o teor de adição de 5% de óxido de nióbio nos demais ensaios dessa segunda etapa.

4.2.1 Ensaios no Estado Fresco

Após a definição dos teores de adição de óxido de nióbio (0,5% e 5%) - na primeira etapa - foram preparadas as amostras de matrizes cimentícias para a realização dos ensaios no estado fresco e suas respectivas análises estatísticas pelos métodos ANOVA e TUKEY apresentados na Tabela 13.

No que diz respeito a fluidez da pasta de cimento, realizou-se o ensaio de índice de consistência (*flow table*) comparando-se a argamassa de referência com as argamassas com teores de 0,5% e 5% de óxido de nióbio, cujos resultados são observados no Gráfico 7.

Gráfico 7 – Valores do índice de consistência



Fonte: Autoria própria (2020).

De acordo com a análise estatística (ANOVA e TUKEY) realizada nos resultados obtidos, demonstrou-se que o índice de consistência do material cimentício é influenciado pela adição de Nb_2O_5 , conforme exemplificado na Tabela 13.

Tabela 13 – ANOVA e Teste de Tukey - Índice de consistência

ANOVA - Flow Table								
Efeito	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Efeito Significativo	Grupo
Referência	-	-	-	-	-	-	-	A
0,5% ON	1,81500	1	1,815	28,65789	0,005873	7,708647	Sim	B
5% ON	6,20167	1	6,201667	16,61161	0,015151	7,708647	Sim	B

Fonte: Autoria própria (2020).

Em ambos os teores de adição de Nb_2O_5 o índice de consistência foi reduzido, assim como Zhao et al. (2016) observou em seu estudo com adição de óxido de grafeno em uma matriz cimentícia. Isso pode ser justificado pela elevada área superficial do óxido de nióbio, o que requer mais água para hidratar a sua superfície.

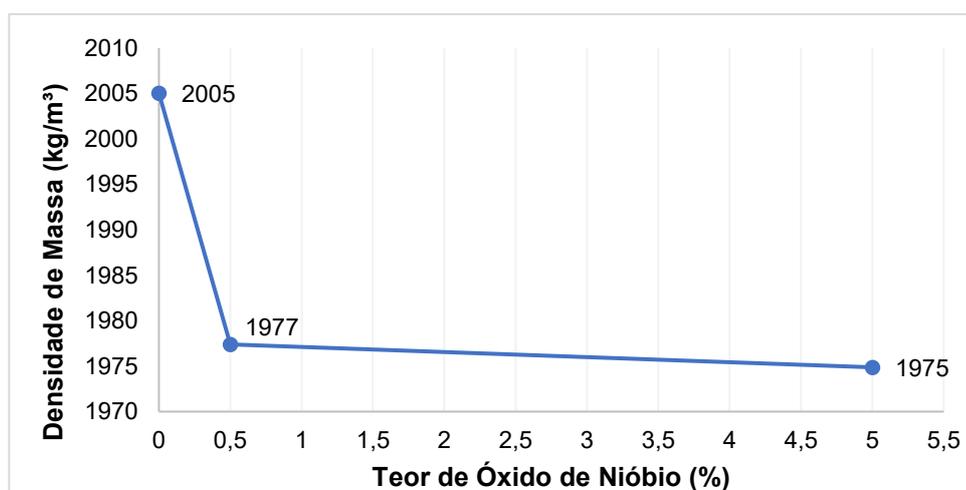
Além disso, o uso de um aditivo redutor de água junto a adição de um óxido com partículas nanométricas pode reduzir ou anular a queda do índice de consistência utilizando a mesma quantidade de água, assim como também concluiu Zhao et al., 2016.

Analisando-se os resultados obtidos no projeto piloto da presente pesquisa, em específico dos números obtidos do ensaio do mini cone de Kantro, esperava-se que a adição do óxido de nióbio não interferisse na trabalhabilidade da mistura, uma vez que a quantidade de aditivo superplastificante inserida foi ajustada justamente para contrapor o efeito das nanopartículas do óxido de nióbio. Acredita-se que as possíveis causas para esse efeito observado foram: elevada área superficial do óxido de nióbio e suas funcionalidades oxigenadas hidrofílicas ligadas ao óxido, que absorvem moléculas de água, de maneira que essas moléculas de água ficariam presas devido a flocculação existente entre o óxido de nióbio e as partículas de cimento, fenômeno causado pela interação eletrostática entre essas partículas; e a influência do agregado miúdo, em específico a possível diferença na finura da areia utilizada em ambos os ensaio.

Ainda, Devi e Khan (2020) também observaram a diminuição da fluidez de concretos com adição de óxido de grafeno. Quanto maior a quantidade de adição, maior a perda de fluidez

Quanto a densidade de massa verificou-se que, a medida em que se aumentou o teor de óxido de nióbio, houve uma redução na mesma, conforme demonstrado no Gráfico 8.

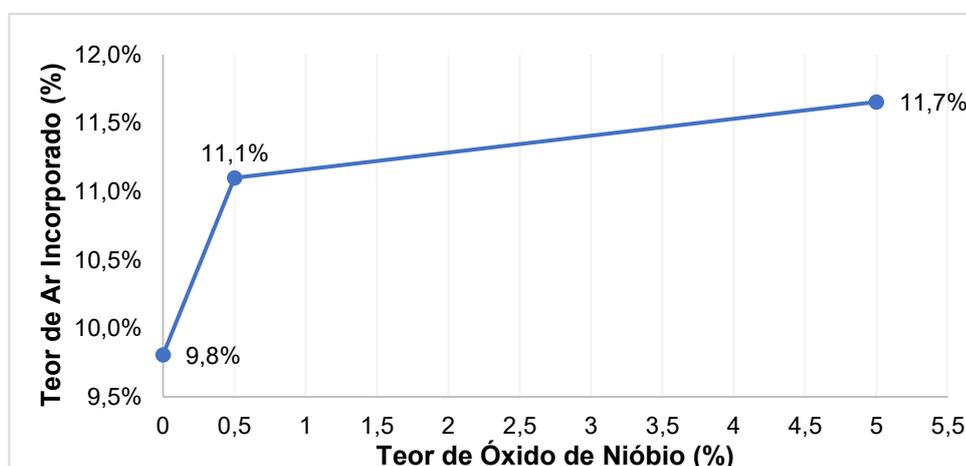
Gráfico 8 – Valores da densidade de massa



Fonte: Autoria própria (2020).

Com o aumento da quantidade de óxido de nióbio na mistura também houve aumento do teor de ar incorporado, de maneira que na amostra de referência foi obtido o teor de ar incorporado de 9,8% enquanto nas amostras com 0,5% e 5% de óxido de nióbio foram obtidos 11,1% e 11,7%, respectivamente (Gráfico 9).

Gráfico 9 – Valores do teor de ar incorporado

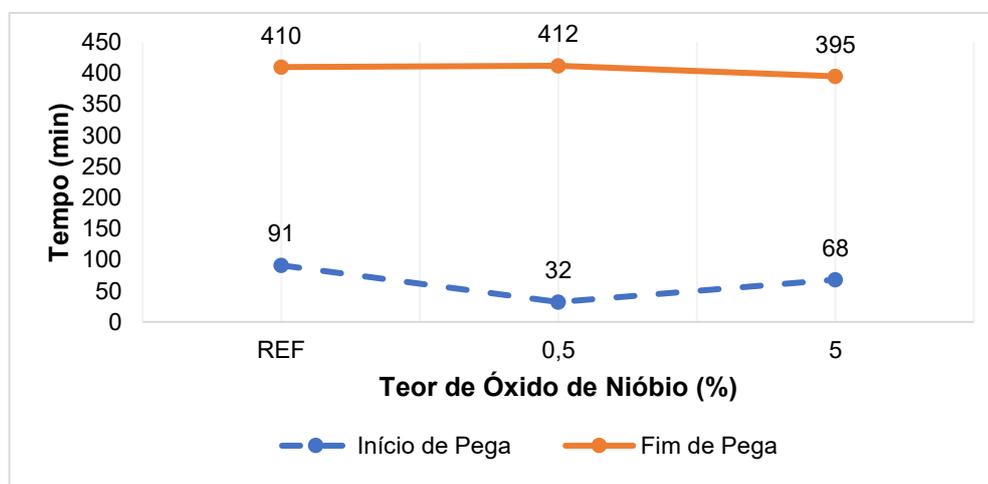


Fonte: Autoria própria (2020).

Assim sendo, o aumento do teor de ar incorporado pode ser relacionado com o aumento da porosidade, o que também foi constatado no presente estudo, de acordo com ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, cujos resultados estão indicados na Tabela 19. Faria et al., (2017) também concluiu em seu estudo que a adição de Nb_2O_5 tende a aumentar a porosidade aberta da pasta, ou seja, aquela com contato direto com a superfície, aumentando assim o teor de ar incorporado.

No Gráfico 10 apresentam-se os resultados de tempo de início e fim de pega das pastas de cimento de referência e com adição de 0,5% e 5% de óxido de nióbio. Notou-se que a presença do óxido modificou os tempos de pega das respectivas amostras, sendo que ambos os teores de adição de óxido de nióbio diminuíram o tempo de início de pega. Enquanto a amostra 0,5ON acelerou o início de pega da pasta de cimento em 59 min a amostra 5ON acelerou em 23 min. Já o tempo de fim de pega acelerou apenas na amostra 5ON, cuja diferença foi de apenas 15 min quando comparado à amostra de referência. No que tange a amostra 0,5ON o tempo de fim de pega foi muito próximo a referência, retardando-o em 2 min.

Gráfico 10 – Valores do tempo de início e fim de pega das pastas de cimento



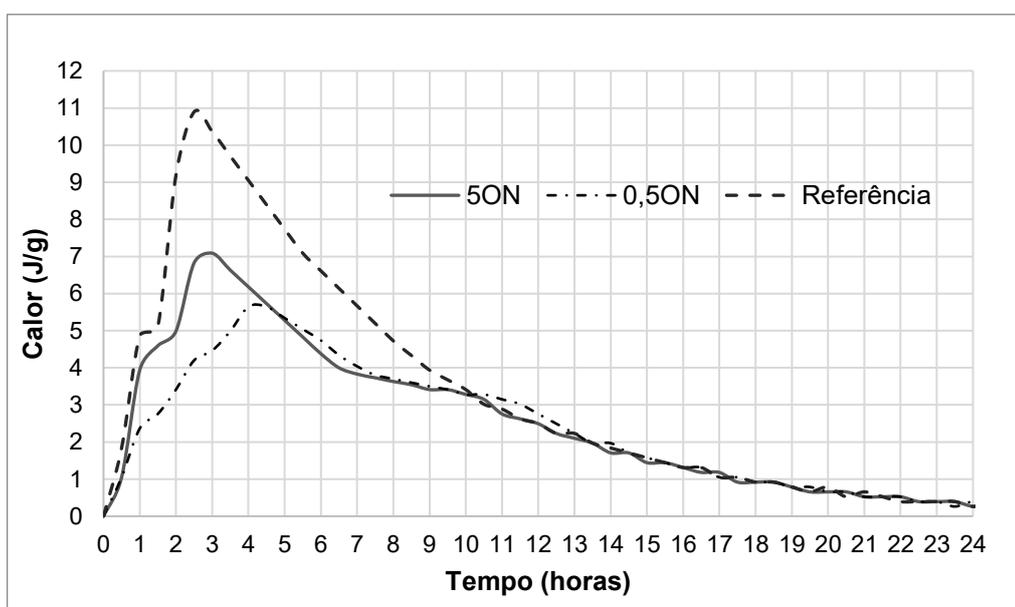
Fonte: Autoria própria (2020).

Acredita-se que o óxido de nióbio foi o responsável pela aceleração do tempo de início de pega das amostras, uma vez que se esperava que o início de pega fosse retardado devido à adição do aditivo superplastificante a base de éter-policarboxilato, conforme Lyra (2010) concluiu em seu estudo. Ao comparar a amostra com 0,5% e 5% de adição de Nb_2O_5 verificou-se que a amostra com 5% de teor, ainda que com início de pega mais rápida que a amostra de referência, teve seu início de pega

posterior a amostra com 0,5% de óxido. Nesse caso é possível correlacionar o retardo no tempo de pega entre as duas amostras com a ação do superplastificante, uma vez que a amostra com 5% de óxido de nióbio necessitou de 0,5% de superplastificante, enquanto a amostra com 0,5% necessitou de apenas 0,2%. Explica-se esse efeito pelo possível fenômeno estérico entre as partículas de cimento que tiveram sua superfície adsorvida pelo aditivo e, também, pelo possível efeito eletrostático dos grupos ionizáveis do superplastificante com as partículas de cimento.

Também foi possível acompanhar o processo de hidratação do cimento Portland por meio das curvas de evolução da temperatura em função do tempo e da quantidade de calor por massa em função do tempo decorrido (Gráfico 11).

Gráfico 11 – Curva do Calor/g X Tempo (h)



Fonte: Autoria própria (2020).

No decorrer do processo de hidratação ocorreu o período de indução que, com a dissolução dos íons, tornou a mistura saturada e diminuiu a taxa de liberação de calor. Em sequência, após a formação da etringita e a diminuição da quantidade de íons na mistura, formou-se CSH e portlandita no período de aceleração, o qual é caracterizado pelo aumento da temperatura sendo exatamente neste período que acontecem o início e o fim de pega, assim como também observaram Albuquerque et al. (2019) em seu estudo.

Foi possível notar que a amostra de referência atingiu o pico da taxa de fluxo de calor em 2,5h, enquanto as amostras 0,5ON e 5ON tiveram valores de pico em

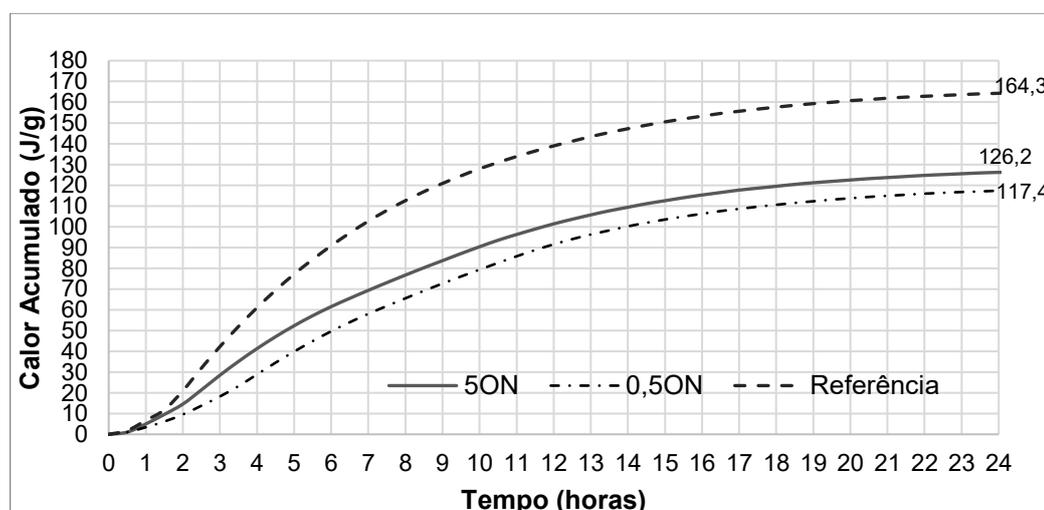
4,3h e 2,8h, respectivamente. Logo, o retardo no tempo do pico de hidratação pode ser atribuído ao aumento da dosagem de aditivo superplastificante, visto que pode ter havido um aumento na energia de ativação necessária para a nucleação e o desenvolvimento dos hidratos em sua presença, assim como Ridi et al., (2003) também observaram em seu estudo com Nb_2O_5 .

Vallurupalli et al. (2020) e Nazari e Riahi (2011) também observaram o mesmo retardo no tempo do pico de hidratação para pastas com adição de óxido de grafeno e óxido de cobre, respectivamente. Enquanto Vallurupalli et al. (2020) notaram maior retardo no pico de hidratação para as amostras com maior quantidade do óxido, Nazari e Riahi (2011) perceberam a diminuição do tempo de pico da taxa de liberação de calor ao substituírem parte do cimento pelo óxido de cobre.

Além disso, também foi observado um segundo pico de liberação de calor, mais acentuado nas amostras com adição de óxido de nióbio. Provavelmente esse segundo pico pode ser associado à formação de monossulfato, devido a presença do Nb_2O_5 , que retardou a hidratação do C_3A e, conseqüentemente, a formação do monossulfato (ALBUQUERQUE et al., 2019; BULLARD et al., 2011)

Em termos do calor acumulado no decorrer de 24 horas, conforme observado no Gráfico 12, foi possível perceber que a amostra de referência foi a que apresentou maior quantidade de calor acumulado durante o processo de hidratação, enquanto as amostras 0,5ON e 5ON acumularam uma quantidade muito próxima de calor.

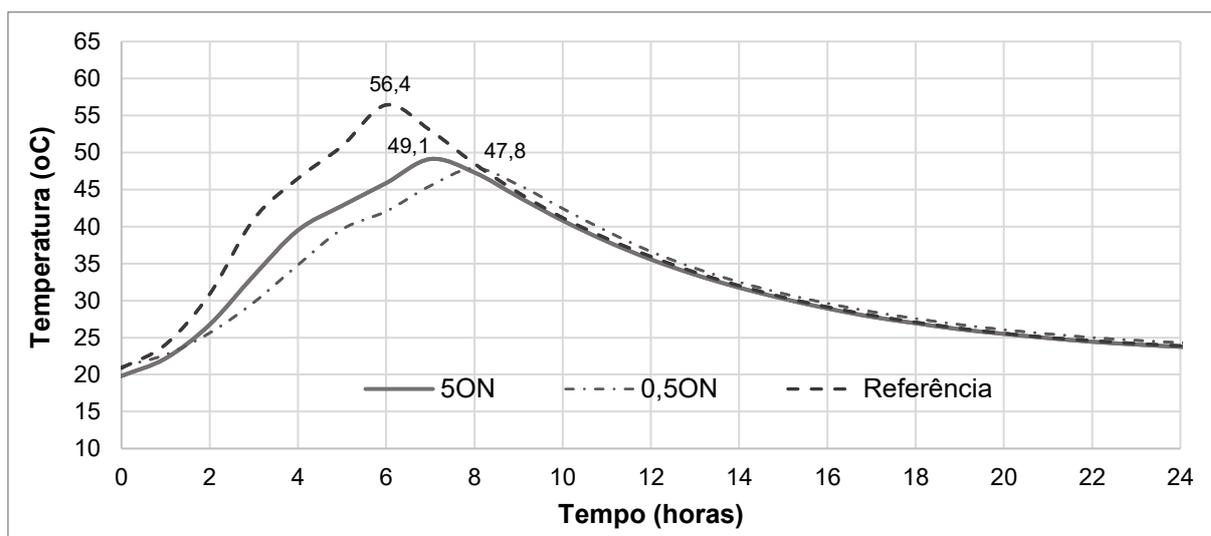
Gráfico 12 – Curva do Calor Acumulado/g X Tempo (h)



Fonte: Autoria própria (2020).

Ao correlacionar os tempos de início e fim de pega com o ensaio de calorimetria foi possível constatar que a adição de óxido de nióbio acelerou a pega e diminuiu o calor de hidratação em relação a amostra de referência, além de ter reduzido a temperatura máxima alcançada pela mistura durante a etapa de hidratação, como pode-se verificar no Gráfico 13.

Gráfico 13 – Curva de Temperatura X Tempo (h)



Fonte: Autoria própria (2020).

Acredita-se que devido ao óxido de nióbio apresentar grande quantidade de grupos funcionais em sua superfície e possuir partículas com grande área específica aumentou-se a quantidade de interações com o cimento já hidratado, de modo que, havendo mais reações no ambiente alcalino, houve uma aceleração da hidratação da mistura, reduzindo o tempo de pega, assim como Wang et al., (2015) observaram em seu estudo com óxido de grafeno.

Quanto a quantidade de calor e à temperatura alcançada, acredita-se que a quantidade de superplastificante adicionada pode ter interferido na taxa de liberação de calor, principalmente devido ao efeito estérico e eletrostático mencionados na análise do tempo de pega e, também, constatada por Lyra (2010).

Atribui-se, também, a redução da taxa de calor acumulada e a redução da temperatura máxima alcançada à propriedade refratária do óxido de nióbio, visto seu alto ponto de fusão e a capacidade de absorver e resistir ao calor.

Além disso, acredita-se que a adição do Nb_2O_5 foi capaz de promover a hidratação da matriz cimentícia através da adsorção de íons, acelerando a nucleação

e o crescimento dos compostos cristalinos hidratados, resultando na redução da quantidade total de calor liberada.

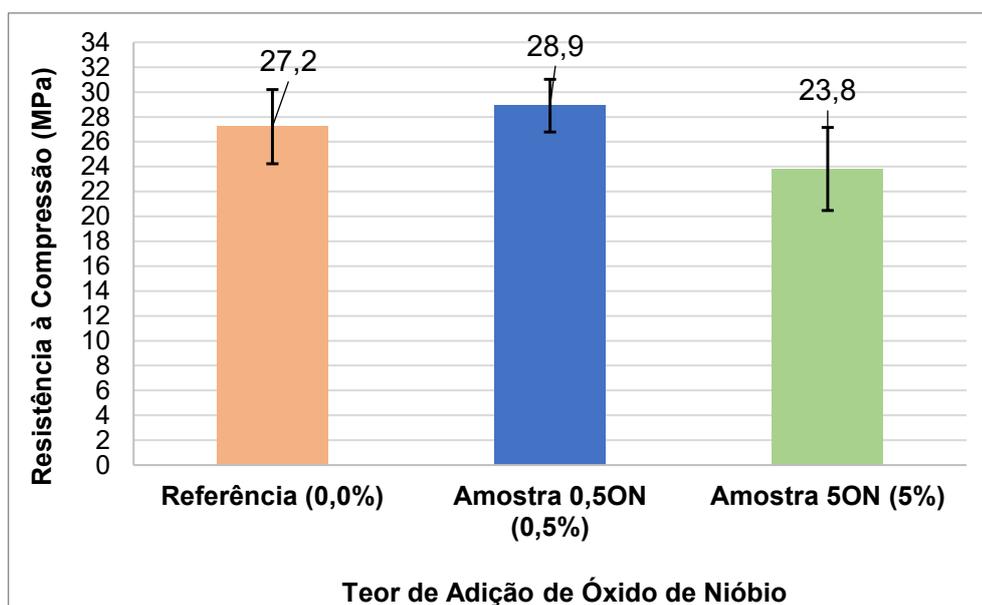
Salienta-se que o mecanismo exato ocorrido por trás desse fenômeno carece de maior estudo.

4.2.2 Ensaio no Estado Endurecido

Assim como foi definido na primeira etapa da pesquisa, foram realizados os ensaios de resistência mecânica aos 28 dias dos corpos de prova de matriz cimentícia com a dosagem de referência, 0,5% de óxido de nióbio e 5% de óxido de nióbio.

Em relação a resistência à compressão os resultados médios obtidos aos 28 dias dos 6 corpos de prova com teor de adição de Nb_2O_5 podem ser observados no Gráfico 14.

Gráfico 14 – Valores médios de resistência à compressão (28 dias)



Fonte: Autoria própria (2020).

Observou-se após análise estatística (ANOVA e TUKEY), conforme Tabela 14, que a adição do Nb_2O_5 em ambos os teores não influenciou a resistência à compressão aos 28 dias dos corpos de prova.

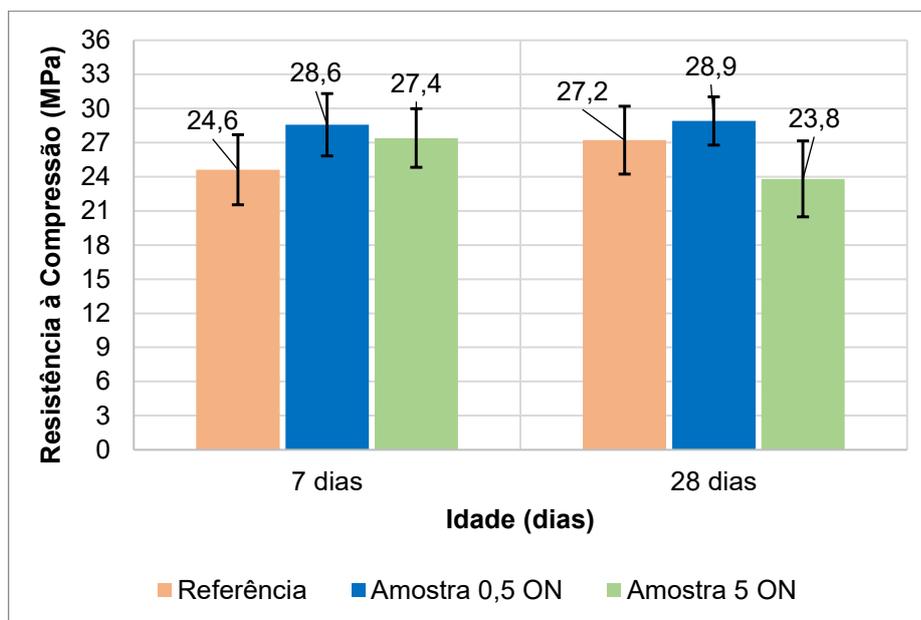
Tabela 14 – ANOVA e Teste de Tukey: resistência à compressão 28 dias

ANOVA - Resistência à Compressão (28d)								
Efeito	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Efeito Significativo	Grupo
Referência	-	-	-	-	-	-	-	AB
0,5% ON	8,551408	1	8,551408	1,27612	0,28499	4,964603	Não	A
5% ON	34,74803	1	34,74803	3,464188	0,092328	4,964603	Não	B

Fonte: Autoria própria (2020).

Analisou-se comparativamente a resistência à compressão dos corpos de prova aos 7 e 28 dias, e observou-se que a adição de óxido de nióbio favoreceu o aumento da resistência para a idade de 7 dias, conforme Gráfico 15.

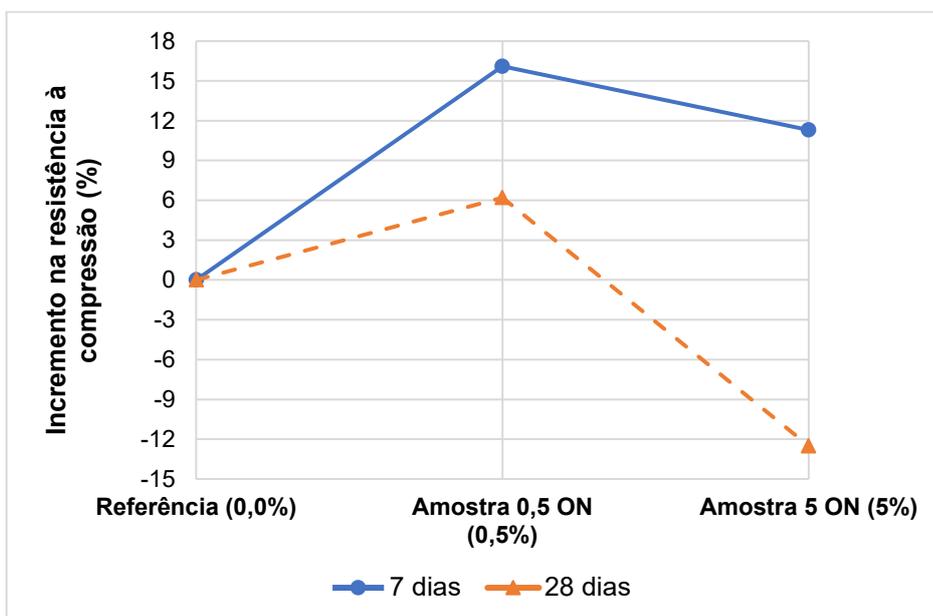
Gráfico 15 – Valores médios de resistência à compressão por idade



Fonte: Autoria própria (2020).

Já no Gráfico 16 compara-se o incremento na resistência à compressão para as amostras aos 7 e 28 dias, conforme o teor de óxido de nióbio adicionado. Desse modo, concluiu-se que o teor de 0,5% de óxido de nióbio aos 7 dias foi o que apresentou maior incremento na resistência à compressão.

Gráfico 16 – Incremento na resistência à compressão por idade



Fonte: Autoria própria (2020).

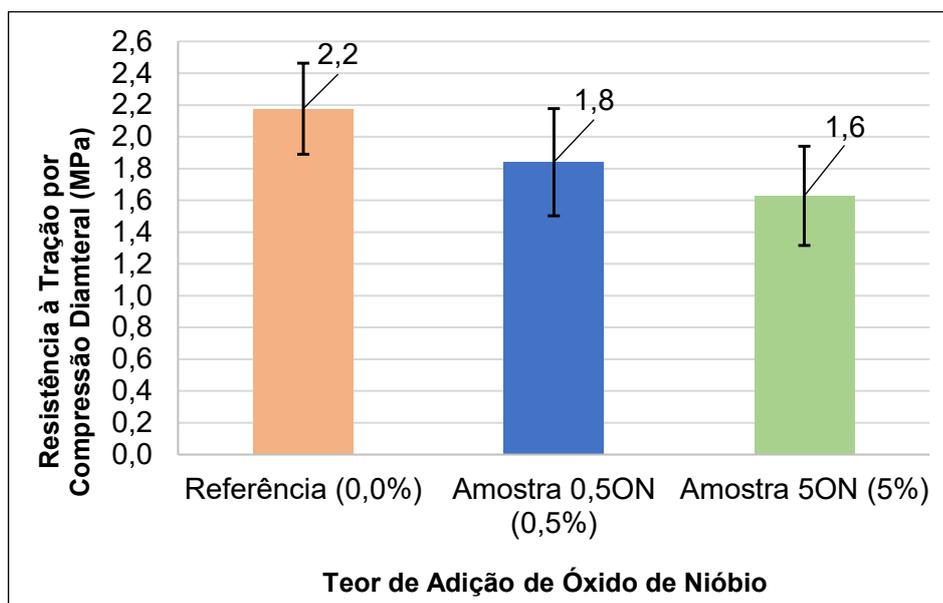
Acredita-se que a aceleração do tempo de início de pega gerado pela adição do óxido de nióbio, conforme observado no Gráfico 10, tenha contribuído para o ganho na resistência à compressão na idade de 7 dias, uma vez que influenciou na velocidade de hidratação do cimento.

Assim como ocorreu no presente estudo com óxido de nióbio, Devi e Khan (2020) fizeram a mesma análise de resistência à compressão com a adição de óxido de grafeno. Os efeitos positivos foram mais pronunciados aos 7 dias do que aos 28 dias, com exceção do percentual de 0,02% de adição. No entanto, em idades maiores (56 e 90 dias) o percentual de ganho em relação ao controle, voltou a aumentar para todos os percentuais de adição testados.

De mesmo modo, Liu et al. (2019) observaram que a adição de óxido de grafeno à pasta de cimento gerou ganhos de resistência à compressão aos 7 dias e perda na resistência à compressão aos 28 dias.

Quanto a resistência à tração por compressão diametral, os resultados médios obtidos aos 28 dias conforme os teores de Nb_2O_5 adicionados podem ser observados no Gráfico 17.

Gráfico 17 – Valores médios de resistência à tração por compressão diametral (28 dias)



Fonte: Autoria própria (2020).

Após análise estatística (ANOVA e TUKEY), exibida na Tabela 15, observou-se que a adição de 0,5% de Nb_2O_5 não influenciou na resistência à tração por compressão diametral do corpo de prova. Já, a adição de 5% de Nb_2O_5 influenciou significativamente os corpos de prova de modo que houve redução em 25,2% na resistência à tração por compressão diametral quando comparado com os corpos de prova de referência.

Tabela 15 – ANOVA e Teste de Tukey: Resistência à tração por compressão diametral

ANOVA - Resistência à Tração por Compressão Diametral (28d)								
Efeito	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Efeito Significativo	Grupo
Referência	-	-	-	-	-	-	-	A
0,5% ON	0,340033	1	0,340033	3,469964	0,092093	4,964603	Não	AB
5% ON	0,902008	1	0,902008	10,04445	0,01	4,964603	Sim	B

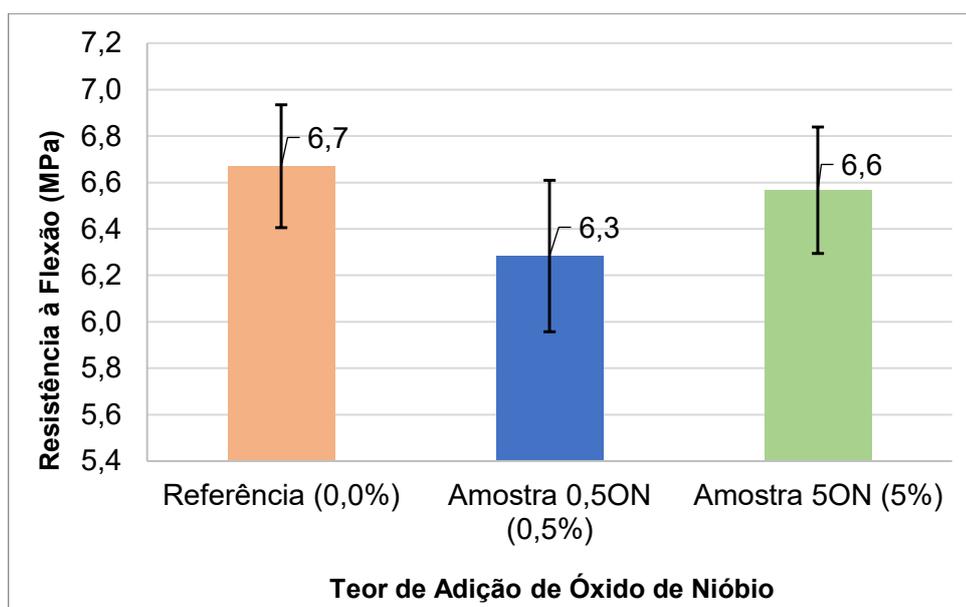
Fonte: Autoria própria (2020).

Acredita-se que o decréscimo na resistência à tração por compressão diametral dos corpos de prova com adição de 5% de Nb_2O_5 pode ser justificado pelo excesso de partículas de óxido de nióbio necessárias durante o processo de hidratação, levando a lixiviação de sílica, o que causa a deficiência na resistência.

Analisando especificamente o teor de adição de 5% de óxido de nióbio em massa de cimento, destaca-se que tanto em relação a resistência à compressão quanto à tração por compressão diametral, houve decréscimo nos valores obtidos durante os ensaios. Suspeita-se que o grande número de partículas dessa dosagem tenha gerado aglomerações do óxido de nióbio, de modo que tais aglomerações causaram certos defeitos, em nanoescala, na matriz cimentícia, devido às concentrações de tensão, e desse modo diminuíram a resistência mecânica das amostras. Jalal et al. (2013) tiveram a mesma conclusão em relação a adição de óxido de titânio ao concreto, onde houve aumento na resistência à tração por compressão diametral até certo limite de adição, a partir disso as amostras perderam resistência.

Por fim, em relação a resistência à flexão aos 28 dias obtiveram-se os resultados médios informados no Gráfico 18.

Gráfico 18 – Valores médios de resistência à flexão (28 dias)



Fonte: Autoria própria (2020).

De acordo com a análise estatística (ANOVA e TUKEY) realizada nos resultados numéricos afirma-se - com 95% de confiabilidade - que a adição de óxido de nióbio não influenciou significativamente os resultados de resistência à flexão dos corpos de prova na idade de 28 dias, conforme demonstrado na Tabela 16.

Tabela 16 – ANOVA e Teste de Tukey: Resistência à flexão

ANOVA - Resistência à Flexão (28d)								
Efeito	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Efeito Significativo	Grupo
Referência	-	-	-	-	-	-	-	A
0,5% ON	0,224267	1	0,224267	2,542226	0,186065	7,708647	Não	A
5% ON	0,016017	1	0,016017	0,222248	0,661896	7,708647	Não	A

Fonte: Autoria própria (2020).

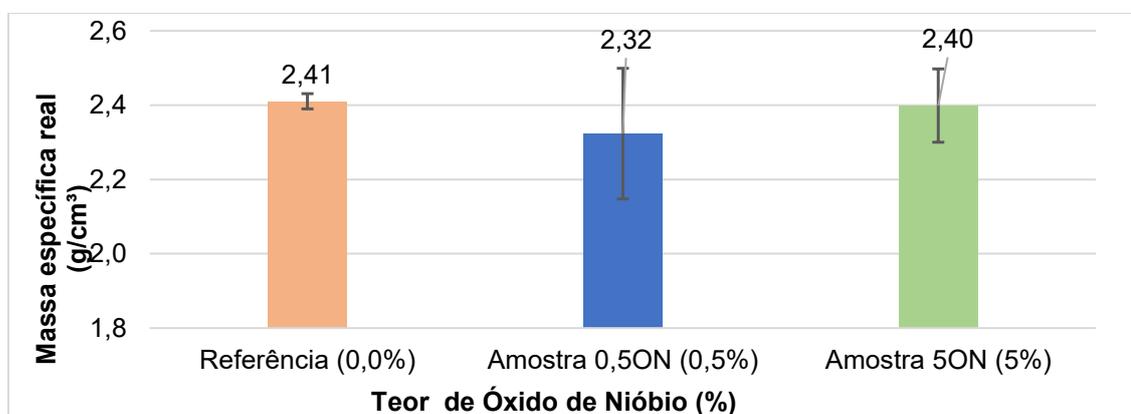
Em termos de valor absoluto houve decréscimo na resistência à flexão dos corpos de prova com adição de óxido de nióbio, assim como Szymanowski e Sadowski (2020) também observaram a diminuição da resistência à compressão e à flexão de corpos de prova com óxido de titânio.

Em contrapartida ao efeito obtido no presente estudo após a adição de óxido de nióbio, Liu et al. (2019) concluíram que a adição de óxido de grafeno a uma pasta de cimento pode gerar ganhos na resistência à flexão. Gu et al. (2019) também obteve aumento na resistência à flexão de sua matriz cimentícia com a adição de um composto de óxido de silício e óxido de grafeno.

4.2.2.1 Índice de vazios e massa específica real

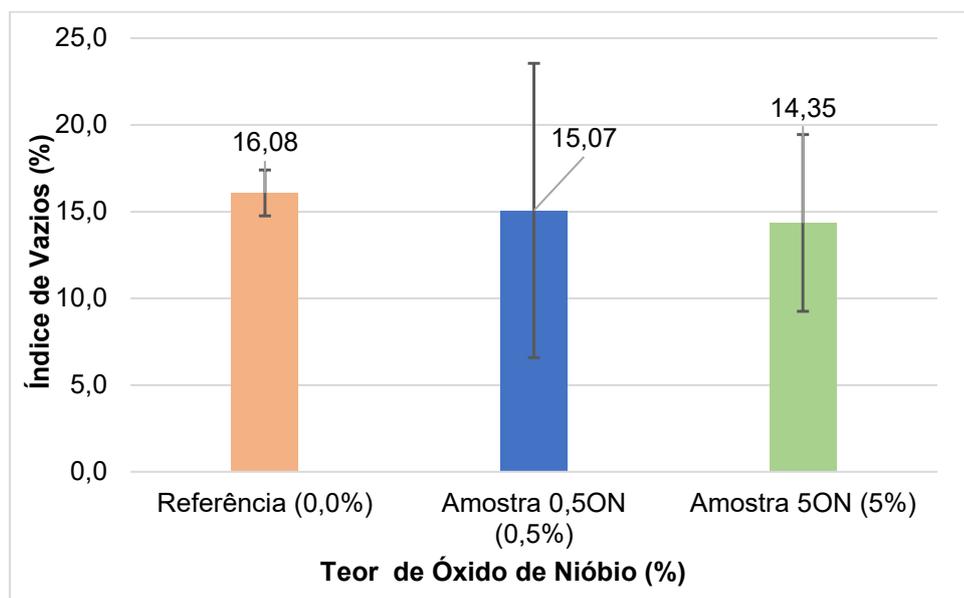
Os 4 corpos de prova de cada teor de adição de óxido de nióbio (referência, 0,5 e 5%) tiveram sua massa específica e índice de vazios calculados, cujos resultados são apresentados no Gráfico 19 e no Gráfico 20.

Gráfico 19 – Valores da massa específica real



Fonte: Autoria própria (2020).

Gráfico 20 – Valores do índice de vazios



Fonte: Autoria própria (2020).

De acordo com a análise estatística (ANOVA e TUKEY) realizada nos resultados obtidos, demonstrou-se que tanto a massa específica real quanto o índice de vazios do material cimentício não são influenciados pela adição de Nb_2O_5 , conforme exemplificado na Tabela 17 e na Tabela 18.

Tabela 17 – ANOVA e Teste de Tukey – Massa Específica Real

Massa Específica Real								
Efeito	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Efeito Significativo	Grupo
Referência	-	-	-	-	-	-	-	A
0,5% ON	0,00835	1	0,00835	0,797236	0,406305	5,987378	Não	A
5% ON	0,000267	1	0,000267	0,052436	0,826483	5,987378	Não	A

Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 18 – ANOVA e Teste de Tukey – Índice de Vazios

Índice de Vazios								
Efeito	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Efeito Significativo	Grupo
Referência	-	-	-	-	-	-	-	A
0,5% ON	0,000121	1	0,000121	0,077991	0,789415	5,987378	Não	A
5% ON	0,0006	1	0,0006	0,432343	0,535237	5,987378	Não	A

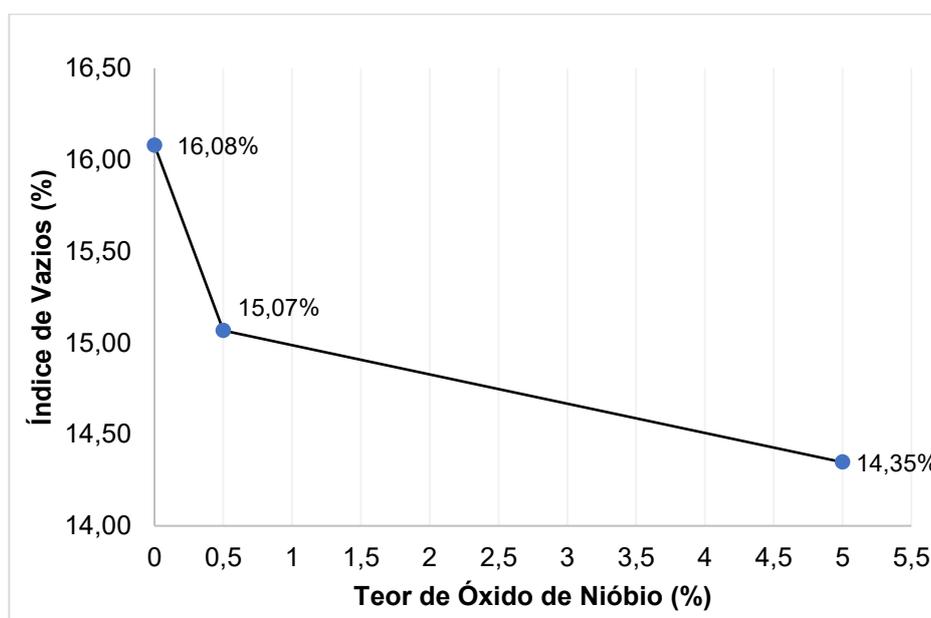
Fonte: Autoria própria (2020).

Apesar do efeito do óxido de nióbio não ter sido significativo na massa específica real, foi possível observar que os valores obtidos para este parâmetro foram muito próximos entre si. Acredita-se em duas hipóteses que causaram esse efeito, a primeira pode ter sido causada pela aglomeração das partículas de óxido de nióbio, que por si só possuem essa tendência, e que não foram corretamente dispersadas na pasta. Já a segunda hipótese é que a adição de óxido de nióbio não foi suficiente para preencher grande parte dos vazios da pasta de modo que não influenciou na interconectividade da zona de transição da matriz cimentícia.

Em contrapartida a segunda hipótese, Khalaf et al (2020), verificou um aumento da densidade do concreto com adição de nano óxido de zinco e sílica pela capacidade da adição em preencher os vazios e melhorar a interconectividade na zona de transição do concreto.

Quanto ao índice de vazios, apesar de os testes estatísticos terem apontado que não há influência significativa do teor de óxido de nióbio, percebeu-se uma tendência de redução deste com o aumento do teor do óxido, conforme demonstrado no Gráfico 21, assim como Szymanowski e Sadowski (2020) também observaram a redução do índice de vazios do concreto com adição de óxido de titânio.

Gráfico 21 – Valores do índice de vazios



Fonte: Autoria própria (2020).

Acredita-se que essa tendência de redução do índice de vazios tenha ocorrido devido ao tamanho nanométrico de parte das partículas de óxido de nióbio, uma vez

que essas conseguem preencher os poros superficiais entre os produtos de hidratação do cimento. Liu et al (2019) também perceberam a redução do tamanho dos poros ao estudar a adição de óxido de grafeno em materiais cimentícios.

4.2.2.2 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Os resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio estão resumidos na Tabela 19.

Tabela 19 – Porosimetria por intrusão de mercúrio

Porosimetria			
Designação	Referência	Amostra 0,5ON	Amostra 5ON
Porosidade (%)	2,4823	3,9105	4,8103
Volume total intrudido (cm ³ /g)	0,0227	0,0292	0,0566
Média do diâmetro do poro (nm)	40661,1	49919,3	40076,2
Mediana do diâmetro do poro (nm)	5972,5	6683,5	5433,0

Fonte: Autoria própria (2020).

É importante ressaltar que existe uma variação entre os resultados obtidos pelo cálculo do índice de vazios e pelo ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, uma vez que enquanto o índice de vazios considera apenas os poros da superfície os resultados do ensaio de porosimetria considera a porosidade de toda a amostra, portanto espera-se que haja uma variação entre os valores obtidos devido à heterogeneidade da porosidade ao longo da amostra (ZOU et al., 2016).

Sendo assim, ao contrário do que foi observado no ensaio de massa específica real, foi observado no ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio um aumento na porosidade total das amostras conforme o aumento da quantidade de óxido de nióbio adicionada. Sabe-se que quanto maior a quantidade de poros maior o volume de mercúrio intrudido na amostra.

Desse modo, notou-se que no caso da amostra 0,05ON houve um incremento de 57,5% na porosidade em comparação com a amostra de referência. Já a amostra 5ON resultou em um aumento de 93,8% da porosidade quando comparado a referência.

No ensaio de granulometria do óxido de nióbio utilizado no estudo constatou-se uma porcentagem maior de partículas com diâmetro maior que o próprio cimento. Desse modo, acredita-se que o aumento da porosidade intergranular conforme o aumento da dosagem de Nb_2O_5 se deu pelo afastamento entre os grãos de cimento causado pelas suas partículas maiores.

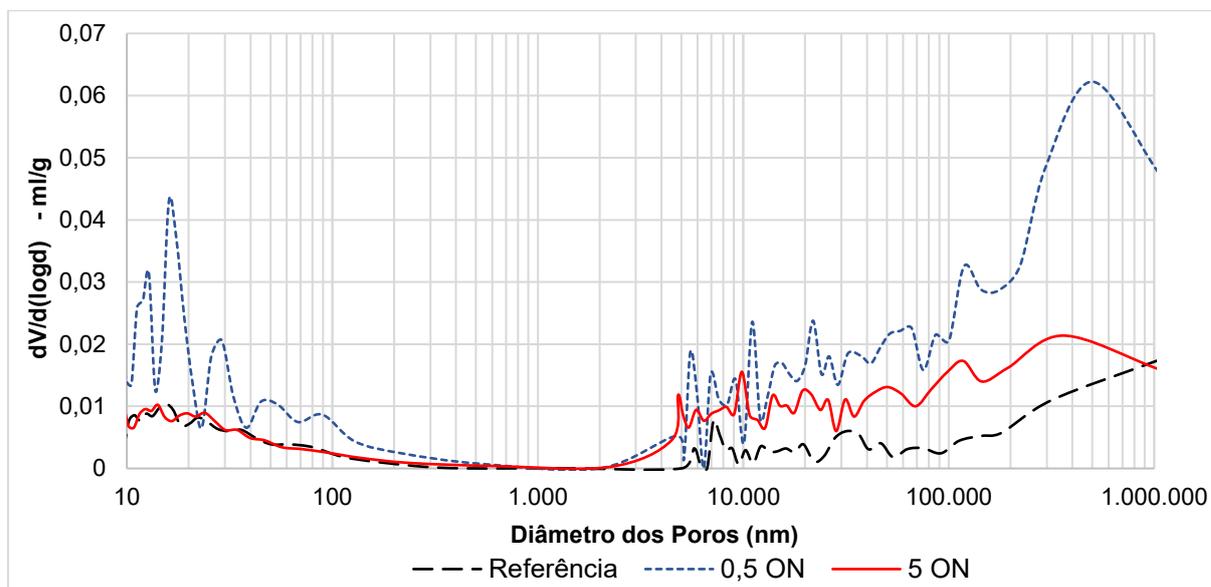
No Gráfico 22 foi possível observar a influência da adição de óxido de nióbio, onde verificou-se que a estrutura porosa da matriz cimentícia variou significativamente em relação à matriz de referência, em específico para a amostra 0,5ON. Notou-se também que a dosagem de 0,5% de Nb_2O_5 aumentou a quantidade de poros capilares em duas faixas: o primeiro, em menor quantidade, apresentou pico na faixa de diâmetro entre (10-100)nm; o segundo, em maior quantidade, na faixa de diâmetro (100.000-1.000.000)nm. Para a dosagem de 5% ON notou-se que para a primeira faixa, com diâmetros entre (10-100)nm, a amostra não apresentou variação significativa em relação a referência, contudo, na segunda faixa – com diâmetro entre (100.000-1.000.000)nm – o aumento já foi significativo quando comparado a referência.

Em suma, pode-se afirmar que a adição de óxido de nióbio na matriz cimentícia tende a aumentar a quantidade de poros na faixa de (10.000-1.000.000)nm.

Ao explorar a porosimetria de matrizes cimentícias com adição de outros tipos de óxidos destacaram-se alguns estudos, dentre os quais o de Barbosa (2015) e Mohamed et al. (2015), que compararam a porosimetria de argamassas de referência e com adição de óxido de grafeno e concluíram que ao adicionar o óxido na pasta houve um aumento na quantidade de poros da mistura.

Contudo, no presente trabalho, conforme observa-se no Gráfico 22, o aumento do diâmetro dos poros nas amostras com Nb_2O_5 não se deu de forma linear, de modo que ao aumentar a dosagem de óxido de nióbio para 5% o diâmetro dos poros reduziu quando comparados com a dosagem de 0,5%.

Gráfico 22 – Curva de distribuição diferencial de diâmetro dos poros para as amostras de referência, 0,5ON e 5ON.



Fonte: Autoria própria (2020).

Mohamed et al. (2015) também concluíram isso em seu estudo com óxido de grafeno ao demonstrar que uma pequena quantidade do óxido de grafeno na mistura de cimento é suficiente para criar uma grande quantidade de pequenos poros na estrutura da matriz.

Acredita-se que um estudo mais aprofundado da morfologia da microestrutura do compósito formado pelo cimento e o Nb_2O_5 precisa ser realizado para obter uma melhor compreensão da influência da adição do mesmo na estrutura interna da matriz cimentícia.

Sabe-se que porosidade é um dos parâmetros que afetam diretamente a durabilidade e a resistência mecânica das matrizes cimentícias (KUMAR, 2003; ODLER, 1985). Sendo assim, conforme exposto anteriormente concluiu-se que a adição de óxido de nióbio não interferiu estatisticamente na resistência à compressão e à flexão das amostras. Desse modo, ao correlacionar a resistência à compressão com a porosidade observou-se que no caso da amostra 5ON, embora tenha havido um aumento na porosidade total da pasta de cimento, o diâmetro médio do poro diminuiu quando comparado a pasta de referência. Acredita-se que isso pode ser justificado pelo refinamento da microestrutura da pasta, a qual teve seus vazios preenchidos pelas partículas nanométricas de Nb_2O_5 .

Ao haver menos cimento disponível para reagir com essa água a porosidade da mistura aumenta, justificando a redução na resistência à compressão das amostras de cimento com óxidos (GRAZZIOTIN-SOARES et al., 2014; COOMARASWAMY et al., 2007).

Sikora et al. (2021), também observaram um decréscimo na resistência à compressão das amostras de pasta de cimento com adição de 5% em massa de nanopartículas de óxido de bismuto, tendo havido ainda um leve incremento na porosidade da pasta.

4.2.3 Caracterização da Microestrutura do Material Cimentício com Óxido de Nióbio

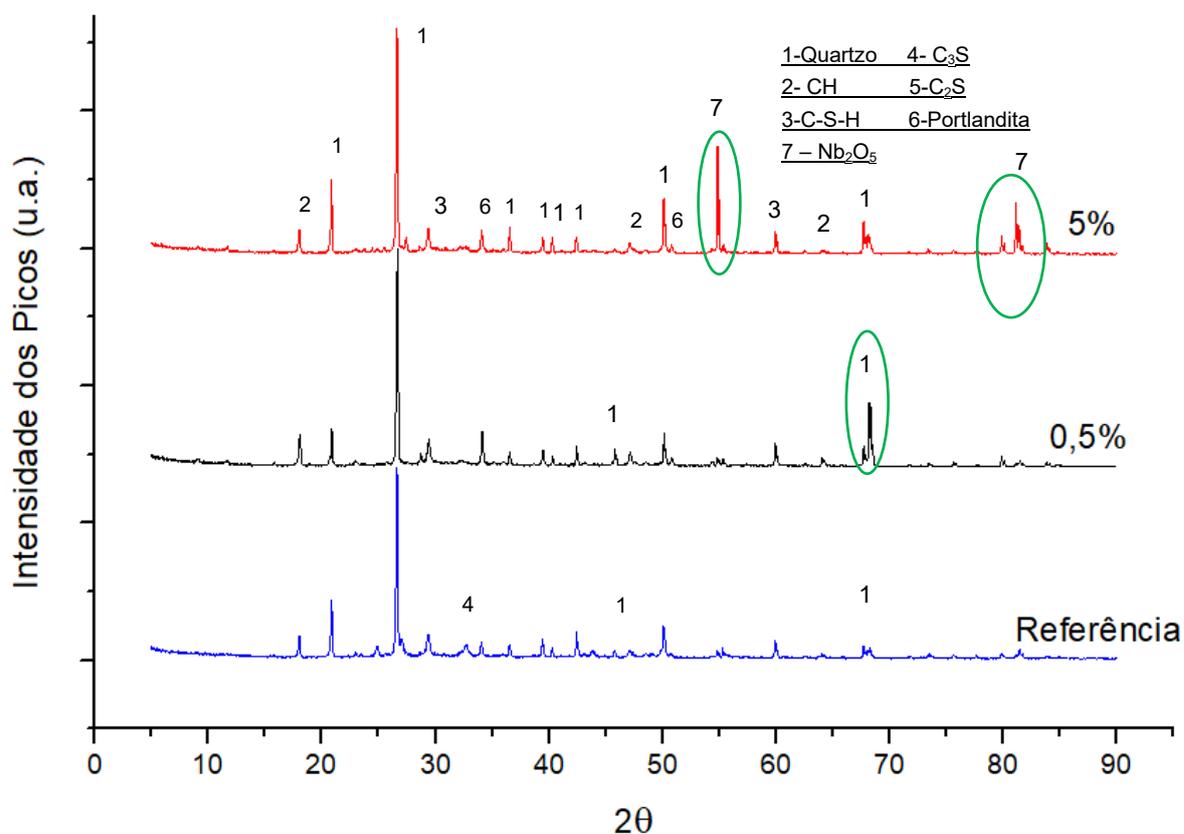
4.2.3.1 Difração de raios-X (DRX)

O ensaio de difração de raios-X foi realizado com o objetivo de confirmar se o óxido de nióbio foi incorporado na matriz cimentícia além de identificar a presença de fases cristalinas. Os resultados demonstrados a seguir são referentes às amostras de referência, 0,5ON e 5ON com 28 dias de hidratação.

Conforme mostrado na Figura 23, pode-se observar alguns picos característicos das argamassas de cimento com areia convencional, os quais demonstram uma abundante estrutura cristalina na matriz de hidratação do cimento. Além da grande quantidade de SiO_2 (também chamado de quartzo) proveniente do agregado miúdo, os demais componentes das amostras são o hidróxido de cálcio (portlandita), CSH, C_3S e C_2S presentes na matriz cimentícia. Também foi observado que aos 55° e aos 80° houve um pico de óxido de nióbio característico da difração correspondente ao óxido de nióbio designado pela ficha JCPDS 37-1468 (MENDES, 2005).

Por meio da comparação entre padrões de DXR verificou-se que o pico característico de C_3S desapareceu nas amostras 0,5ON e 5ON. Isso pode demonstrar que o Nb_2O_5 contribuiu para a hidratação do cimento e contribui para a formação de mais produtos de hidratação. Liu et al. (2021), também concluíram em seu estudo que a adição de um óxido, no caso de grafeno, contribuiu para a hidratação do cimento, pois nos resultados do ensaio DXR também houve desaparecimento do pico de C_3S .

Figura 23 – Difratoograma das amostras de referência, 0,5ON e 5ON



Fonte: Autoria própria (2020).

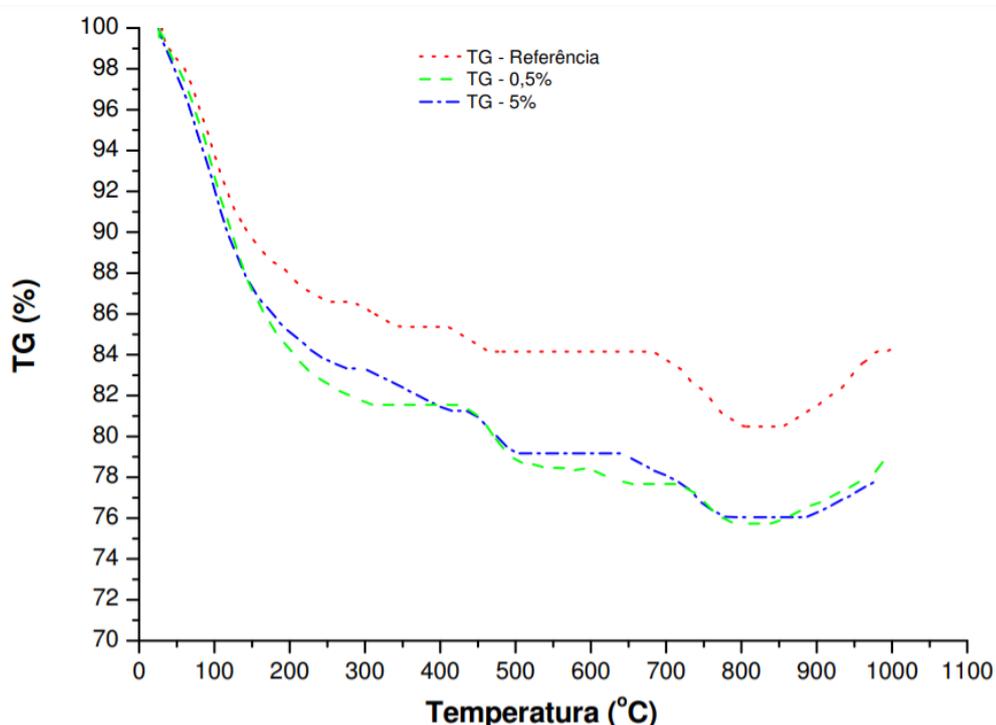
Foi possível concluir que o pico de quartzo, por volta do grau 70, foi intensificado na amostra 0,5ON, quando comparado com a amostra 5ON e referência, respectivamente. Isso pode indicar que parte do Nb_2O_5 adicionado na amostra 5ON não participou da hidratação da pasta, ou seja, permaneceu em excesso, de modo que esse excesso foi difratado e indicado no ensaio através dos picos referentes ao grau 55 e ao grau 80. Sendo assim, acredita-se que a dosagem de 0,5% de Nb_2O_5 tenha sido suficiente para participar da hidratação do cimento e contribuir para maior formação do quartzo durante o processo de hidratação do cimento, explicando, assim, a razão pelo qual não foram encontrados picos de Nb_2O_5 na amostra 0,5ON, quando comparado a amostra 5ON, e o pico mais acentuado de quartzo próximo ao grau 70 da amostra com 0,5ON.

4.2.3.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Sabe-se que a análise termogravimétrica de matrizes cimentícias é importante para a determinação dos produtos formados no processo de hidratação da mistura, bem como para designar a perda de massa dos componentes da mistura de acordo com a variação da temperatura. Assim sendo, a partir do Gráfico 23 e do Gráfico 24, referente as curvas TG/DTG, foi possível observar a ocorrência de uma redução de massa da matriz cimentícia a partir do aumento da temperatura.

As curvas de perda de massa das amostras de referência, 0,5ON e 5ON apresentam configuração semelhante em termos de degradação, ocorrendo em três etapas distintas (Gráfico 23). Em termos de valor absoluto, enquanto a amostra de referência perdeu 19,51% de sua massa total as amostras 0,5ON e 5ON apresentaram valores de perda de massa semelhantes, sendo 24,27% e 23,96%, respectivamente.

Gráfico 23 – Curvas Termogravimétricas da amostra de referência, 0,5ON e 5ON.

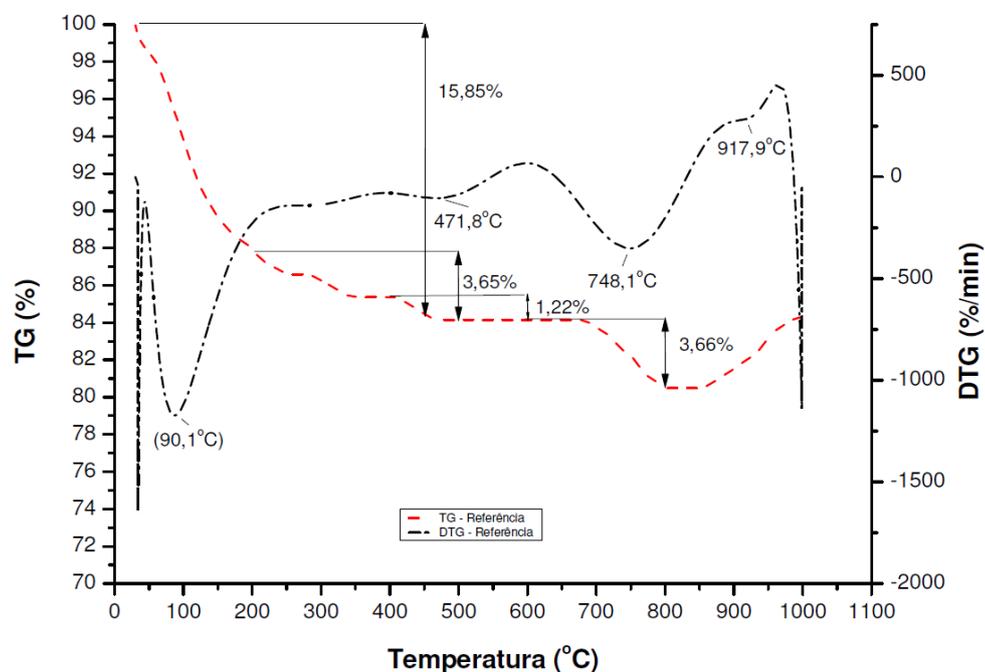


Fonte: Autoria própria (2020).

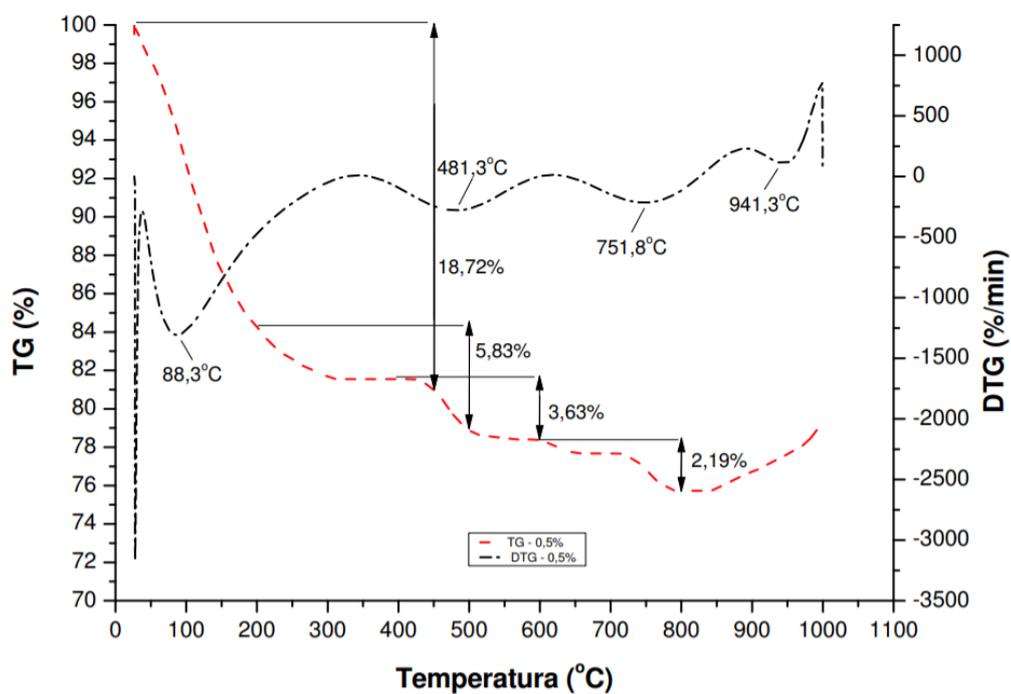
No Gráfico 24 observou-se as perdas de massa para as três amostras conforme as faixas de temperaturas estudadas. Na faixa de temperatura de (30-450)°C, considerada a etapa de desidratação da amostra, a perda de massa

considerada para a mistura de referência, 0,5ON e 5ON foi de 15,85%, 18,72% e 18,75%, respectivamente.

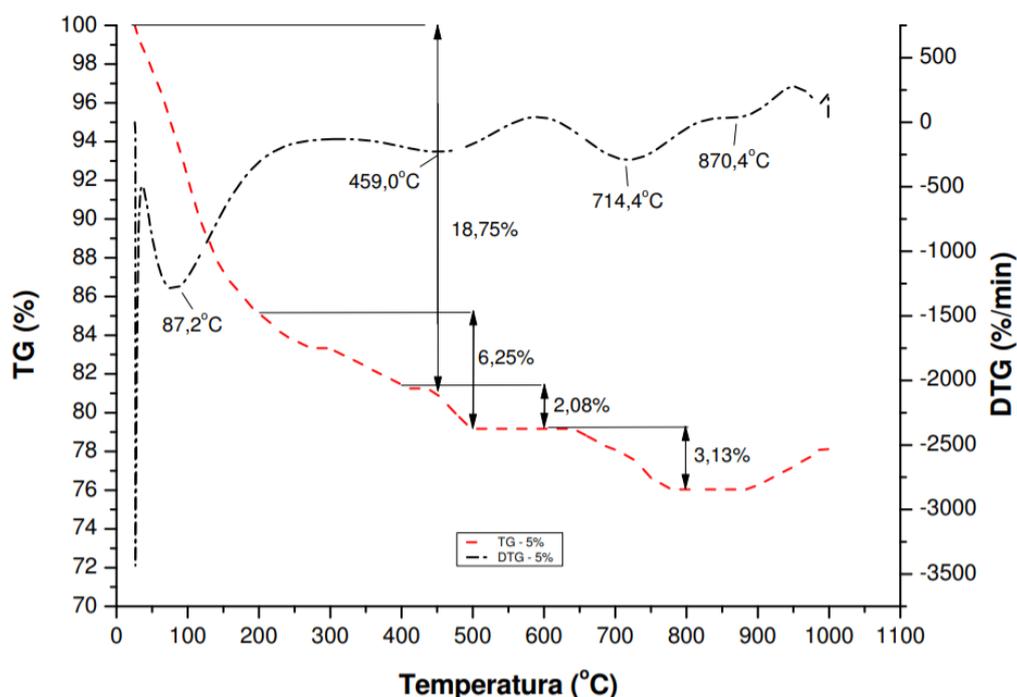
Gráfico 24 – Curvas TG e DTG da amostra de referência (a), 0,5ON (b) e 5ON (c).



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autoria própria (2020).

Conforme observado no Gráfico 24, na faixa de (200-500)°C, ocorreram as etapas de desidratação do CSH, da etringita e do monossulfoaluminato de cálcio. Moreira et al. (2020) também chegou a essa conclusão ao estudar a performance fotocatalítica de matrizes cimentícias com adição de Nb_2O_5 .

Já na faixa de temperatura de (400-600)°C a amostra de referência perdeu 1,22% de sua massa, enquanto as amostras 0,5ON e 5ON perderam 3,63% e 2,08%, respectivamente. Acredita-se que a perda de massa dessa etapa esteja relacionada à desidratação do hidróxido de cálcio (HIDALGO et al., 2007; GIOSUÈ et al., 2018).

Por fim, observou-se na faixa de temperatura de (600-800)°C que a amostra de referência perdeu 3,66% de sua massa, a amostra 0,5ON perdeu 2,19% e a amostra 5ON perdeu 3,13%. A perda de massa nessa etapa pode ser relacionada a decomposição do $CaCO_3$ da matriz cimentícia, assim como observou Morsy et al. (2018).

Acredita-se que esse incremento na perda total de massa é devido à presença do óxido de nióbio. Em suma, atribui-se tal decréscimo de massa a perda de água e partículas voláteis presente na superfície do óxido e, posteriormente, à saída de água de dentro do interior do sólido que promove a porosidade após o tratamento térmico. (PEIXOTO et al. 2006).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo contribuiu para a compreensão da influência da adição de óxido de nióbio, e seus respectivos efeitos, sobre a resistência mecânica e propriedades do estado fresco e endurecido de matrizes cimentícias.

Em relação a resistência mecânica, constatou-se que aos 7 dias apenas a amostra com adição de óxido de nióbio no teor de 0,5% apresentou aumento significativo estatisticamente da resistência à compressão, com incremento de 16% em relação à referência, o que pode ter ocorrido devido ao menor teor de superplastificante utilizado para esta amostra, quando comparado às demais adições. Para o teor de adição de 5%, apesar de o impacto sobre a resistência à compressão aos 7 dias ter se mostrado estatisticamente não significativo, mostrou tendência de ganho de resistência, com um aumento de 11,33% em relação à referência.

Aos 28 dias de cura foi constatado que a adição de óxido de nióbio nos teores de 0,5% e 5% em massa de cimento não influenciou a resistência à compressão dos corpos de prova e tampouco a resistência à flexão, quando comparados à amostra de referência.

Já em relação a resistência à tração por compressão diametral aos 28 dias apenas a adição de 5% de Nb_2O_5 em massa de cimento influenciou no comportamento da argamassa de cimento, de modo que foi observado um decréscimo de 25,2% na resistência quando comparada à amostra de referência. Essa queda na resistência à tração por compressão diametral pode ser justificada pelo excesso de partículas de óxido de nióbio presentes durante o processo de hidratação do cimento, uma vez que pode ter ocorrido a lixiviação da sílica causando uma deficiência na resistência.

Quanto aos ensaios no estado fresco, observou-se que a adição de óxido de nióbio reduziu o índice de consistência das amostras. Isso pode ser justificado pela elevada área superficial do óxido, que por exigir mais água para hidratar sua superfície absorve a água da mistura, diminuindo sua consistência.

Nas matrizes cimentícias com adição de óxido de nióbio observou-se um decréscimo praticamente igual, em termos de valor, na densidade de massa das amostras com adições 0,5% e 5% de Nb_2O_5 em relação a massa de cimento. Isso se deve, possivelmente, ao aumento do teor de ar incorporado correlacionado ao aumento do número de vazios, que também foi constatado durante ensaio específico. Uma justificativa plausível para a causa dos eventos supracitados foi o aumento da

porosidade da matriz conforme aumento da quantidade de óxido de nióbio acrescentado, de acordo com os resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio.

O ensaio de Vicat realizado evidenciou um efeito acelerador nos tempos de início de pega das pastas de cimento quando adicionados os teores de 0,5% e 5% de óxido de nióbio. Acredita-se que o responsável pela aceleração do início de pega foi o óxido de nióbio, visto que se esperava que o início de pega fosse retardado devido aos efeitos estéricos e eletrostáticos atribuídos à adição do aditivo superplastificante a base de éter-policarboxilato.

Já o ensaio de calorimetria para acompanhamento da taxa de evolução de calor das pastas de cimento demonstrou que a utilização do óxido de nióbio resultou no retardo do pico de hidratação das amostras, sendo que enquanto a amostra de referência teve seu pico em 2,5h as amostras com 0,5% e 5% de óxido de nióbio tiveram seus picos em 4,3h e 2,8h, respectivamente. Em termos do calor total liberado durante a cinética de hidratação da mistura constatou-se que a adição do óxido de nióbio diminuiu o calor total acumulado das amostras, assim como a temperatura máxima alcançada pela mistura durante a hidratação.

Ao correlacionar a aceleração do tempo de início de pega e a diminuição calor de hidratação acumulado da reação, entre a amostra de referência e as amostras com óxido de nióbio, foram usadas duas prováveis justificativas para explicar o efeito supracitado. A primeira se deve a quantidade de grupos funcionais presentes na superfície do óxido de nióbio e à elevada área específica da superfície, as quais aumentaram a quantidade de interações com o cimento hidratado, de modo que, havendo mais reações no ambiente alcalino, houve uma aceleração da hidratação da mistura, reduzindo o tempo de pega. A segunda se deve ao efeito estérico e eletrostático do aditivo superplastificante aliado ao efeito refratário do óxido de nióbio, que possui elevado ponto de fusão.

Quanto aos ensaios no estado endurecido, destaca-se os valores obtidos pela porosimetria por intrusão de mercúrio. Enquanto a matriz cimentícia de referência apresentou 2,48% de porosidade, as matrizes com adição de 0,5% e 5% de óxido de nióbio apresentaram 3,91% e 4,81%, respectivamente. O aumento na porosidade da mistura se deu, principalmente pelo afastamento entre grãos causados pelas partículas maiores do óxido de nióbio. Em suma, pode-se afirmar que a adição de

óxido de nióbio tende a aumentar a quantidade de poros na faixa de (10.000-1.000.000)nm.

Na análise de microestrutura do estado endurecido, foi observado por meio do ensaio de difração de raios-X (DRX) que o óxido de nióbio foi incorporado na matriz cimentícia, bem como participou das reações de hidratação do cimento. Além disso, constatou-se que o teor de óxido de 0,5% contribuiu para a maior formação de quartzo durante o período de hidratação, corroborando a hipótese de que adição de 5% de óxido de nióbio foi excessiva, a ponto de apresentarem dois picos característicos de óxido de nióbio cristalizado no difratograma.

Por fim, na análise da perda de massa por meio do ensaio de termogravimetria, foi constatado que as amostras com adição de Nb_2O_5 sofreram um incremento na perda de sua massa. Enquanto a amostra de referência perdeu 19,51% de sua massa total as amostras 0,5ON e 5ON apresentaram valores de perda de massa semelhantes, sendo 24,27% e 23,96%, respectivamente.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando à continuidade da presente pesquisa a fim de contribuir com a melhoria na compreensão da influência e dos efeitos nas matrizes cimentícias quando da adição de óxido de nióbio, sugere-se para trabalhos futuros:

- Utilização do óxido de nióbio em matrizes refratárias;
- Análise da reologia de matrizes cimentícias com adição de óxido de nióbio;
- Influência da adição de óxido de nióbio em parâmetros de durabilidade de matrizes cimentícias;
- Análise da microestrutura do Nb_2O_5 e da matriz cimentícia com adição do óxido de nióbio através de microscopia eletrônica de varredura.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5739**: Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2018

_____. **NBR NM 6508**: Grãos de solo que passam na peneira de 4,8mm – Determinação de massa específica. Rio de Janeiro, 2017.

_____. **NBR NM 9776**: Agregados – Determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco chapman – método de ensaio. Rio de Janeiro, 1987.

_____. **NBR NM 9779**: Argamassa e concreto endurecidos — Determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro, 2012.

_____. **NBR NM 7215**: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.

_____. **NBR NM 7222**: Concreto e Argamassa – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2011.

_____. **NBR NM 9778**: Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR NM 12655**: Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação – Procedimento – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR NM 13276**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2016.

_____. **NBR NM 13277**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da retenção de água. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR NM 13278**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR NM 13279**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR NM 16607**: Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 2018.

_____. **NBR NM 16697**: Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

AZEVEDO, A. F. F. L. C. **Betões de elevado desempenho com incorporação de cinzas volantes**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade do Minho, Braga, 2002. AGGARWAL, G.; PARK S. J.; SMID I. **Development of niobium poder injection molding. Part I: feedstock and injection molding**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Relatório Anual de Lavra. 2017 – Ano base 2016**.

AHMAD, I.; KASHIF, A. K.; AHMAD, T. **Influence of Chloroprene Rubber Latex on Set Times and Early Hydration of Cement**. Arabian Journal for Science and Engineering, 2020.

ALBUQUERQUE, D. D. M.; ANDRADE NETO, J. S.; AMORIN JR, N. S.; RIBEIRO, D. V. **Propriedades das argamassas de revestimento contendo resíduo proveniente da produção do TiO₂ (MNR)**. Cerâmica Vol. 65, 2019.

ALI, N.; RIAHI, S. **The effects of Cr₂O₃ nanoparticles on strength assessments and water permeability of concrete in different curing media**. Materials Science and Engineering. 2010.

ALVIM, T. M. M.; MARANHÃO, F. S.; BATISTA, J. H. G.; REALES, O .M.; SOUZA JUNIOR, F. G.; TOLEDO FILHO, R. D. **Effect of inductive heating on the properties of a cement slurry blended with magnetic iron oxide nanoparticles**. Rio Oil & Gas Expo and Conference, Rio de Janeiro, 2020.

AVELLANEDA, C. O.; AEGERTER, M. A.; PAWLICKA, A. **Caracterização de filmes finos de Nb₂O₅ com propriedades eletrocromicas**. Química Nova, v. 21(3), 1998.

AZEVEDO, L. M. dos S. **Síntese do niobato de sódio a partir do óxido de nióbio e do nióbio metálico**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

BABAK, F.; ABOLFAZL, H.; ALIMORAD, R.; PARVIZ, G. **Preparation and Mechanical Properties of Graphene Oxide: Cement Nanocomposites**. The Scientific World Journal, 2014.

BACH, D.; STÖRMER, H.; SCHNEIDER, R.; GERTHSEN, D.; VERBEECK, J. EELS **Investigations of different niobium oxide phases**. Microsc Microanal. 2006.

BARBOSA, D. F. **Influência do óxido de grafeno em argamassas de cal hidráulica natural**. Dissertação, Universidade Nova de Lisboa, Portugal, 2015.

BATISTON, E. R. **Incorporação de nanotubos de carbono em matriz de cimento Portland**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

BAUER, L. A. F. **Materiais de construção**. 5. ed. São Paulo: 1994.

BAUER, L. A. F. **Materiais de construção**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

BENEDETTI, A. Z. **Avaliação da temperatura gerada pelo calor de hidratação de pastas de cimentos portland fabricados com nanotubos de carbono**. Dissertação. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

BENETTI, R. K. **Traços de concreto convencional com incorporação de aditivo acelerador de pega: análise da resistência nas primeiras idades**. Trabalho de conclusão de curso. UNIJUÍ, Rio Grande do Sul, 2007.

BOLZON, L. B. **Nb_2O_5 como Fotocatalisador para a Degradação de Índigo de Carmina**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

BRAGA, V. S. **Preparação e caracterização de catalisadores baseados em pentóxido de nióbio de cobre (II) aplicados em reações de esterificação e transesterificação**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. **Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect.** Phys Chem Chem Phys., 2003.

BURKHARDT, U.; BORRMANN, H.; MOLL, P.; SCHMIDT, M.; GRIN, Y.; WINKELMANN, A. **Absolute Structure from Scanning Electron Microscopy.** 2020.

CARNEIRO, T. **Recursos minerais no Brasil: Problemas e desafios.** Academia Brasileira de Ciências. Rio de Janeiro, 2016.

CARVALHO, K. T. G. **Síntese e modificação de óxidos de nióbio para uso como catalisadores em reações de oxidação: estudos por cálculos teóricos e evidências experimentais.** Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CASTRO, A. L., PANDOLFELLI, V.C. **Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil.** Cerâmica, 2009.

CHEN, T.; GAO, X.; REN, M. **Effects of autoclave curing and fly ash on mechanical properties of ultra-high performance concrete.** Construction and Building Materials, 2017.

CHEUNG, J.; JEKNAVORIAN, A.; ROBERTS, L.; SILVA, D. **Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement.** Cement and Concrete Research, 2011.

CHITHRA, S.; KUMAR, S. S. R.R.; CHINNARAJU, K. **The effect of Colloidal Nano-silica on workability, mechanical and durability properties of High Performance Concrete with Copper slag as partial fine aggregate.** Construction and Building Materials, 201.

COOK, R. A.; HOVER, K.C. **Mercury porosimetry of cement-based materials and associated correction factors.** ACI Materials Journal, 1993.

COOMARASWAMY, K. S.; LUMLEY, P. J.; HOFMANN, M. P. **Effect of bismuth oxide radioopacifier content on the material properties of an endodontic Portland cement based (MTA-like) system,** J. Endod, 2007.

CORSO, M.; BERTO, K. B.; ALBUQUERQUE, A. C. D.; OLIVEIRA, J. H.; FAVARO, S. L.; REZENDE, L. C. S. H. **Incorporação de óxido de grafeno em argamassa de revestimento: uma visão sustentável**. Ambiente Construído, 2020.

DA SILVA, M. H. P.; ROCHA, D. N.; GOBBO, L. A.; AZEVEDO, L. M. S.; LOURO, L. H. L.; COSTA, A. M.; CAMPOS, J. B. **Synthesis of piezoelectric and bioactive NaNbO₃ from metallic niobium and niobium oxide**. Journal of Biomedical Materials Research, 2016.

DIAMOND, S. **Mercury porosimetry – an inappropriate method for measurement of pore size distributions in cement- based materials**. Cement and Concrete Research, vol. 30, 2000.

DE ARDO, A. J. **Niobium in modern steels**. Int Mater Rev, 2003.

DEBBARMA, S.; RANSINCHUNG, G. D.; DHAKA, M. **Effects of Portland cement additive rich in SiO₂ and Al₂O₃ in microstructure densification of RAP incorporated RCCP mixes**. Construction and Building Materials, 2020.

DEVI, S. C.; KHAN, R. A. **Effect of graphene oxide on mechanical and durability performance of concrete**. Journal of Building Engineering, 2020.

EUROPEAN FEDERATION FOR SPECIALIST CONSTRUCTION CHEMICAL AND CONCRETE SYSTEMS - EFNARC. **Specification and Guidelines for Self-Compacting 78 Concrete**. Specification, Production and Use. Londres, 2005. Disponível em: <<http://www.efnarc.org/pdf/SCCGuidelinesMay2005.pdf>> . Acesso em: maio de 2017.

FARIA, P.; DUARTE, P.; BARBOSA, D.; FERREIRA, I. **New composite of natural hydraulic lime mortar with graphene oxide**. Construction and Building Materials, 2017.

FELTRIN, C. S.; ISAIA, G. C. **Propriedades do concreto com adição de filler calcário dolomítico**. Revista de Ciência e Inovação do IF Farroupilha, 2018.

FERREIRA, T.L; GODINHO, D. S. S. **Estudo do efeito da adição de óxido de alumínio no concreto submetido à altas temperaturas**. Revista Técnico Científica de Engenharia Civil da UNESC, 2018.

FREITAS, F. M. **Estudo do processo de compactação de óxidos de nióbio pelo método de centrifugação.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2019.

GIOSUÈ, C.; YU, Q. L.; RUELLO, M. L.; TITTARELLI, F., BROUWERS, H, J, H. **Effect of pore structure on the performance of photocatalytic lightweight lime-based finishing mortar.** Construction and Building Materials, 2018.

GONÇALVES, E. C. Z.; AMORIM, E. F.; ALVES, I. A.; BORGES, J. L. F.; FRAZÃO, L. R. B.; RESENDE, M. G.; PEREIRA, R. C.; NAHIME, B. O. **Aditivos e adições no concreto.** Global Science and Technology, 2020.

GONG, K.; PAN, A. H.; KORAYEM, A. H.; QIU, L. **Reinforcing effects of graphene oxide on Portland cement paste.** J. Mater. Civ. Eng. 27, 2014.

GRAHAM, R. A.; SUTHERLIN, R. C.; WAH, C. **Niobium and Niobium alloys in corrosive applications.** Niobium Science and Technology. Florida: TMS; 2001.

GRAZZIOTIN-SOARES, R., NEKOOFAR, M. H.; DAVIES, T. E.; BAFAIL, A.; ALHADDAR, E.; HÜBLER, R.; BUSATO, A. L. S.; DUMMER, P. M. H. **Effect of bismuth oxide on White mineral trioxide aggregate: chemical characterization and physical properties.** Int. Endod, 2014.

GRIFFITH W. P, MORRIS P. J. T. **Charles Hatchett FRS (1765-1847), chemist and discoverer of niobium.** 2003.

GRILL, R. **Niobium for coins. TIC Tantalum: Niobium.** International Study Center-Bulletin, 2007.

GU, Y.; XIA, K.; WEI, Z.; JIANG, L.; SHE, W.; LYU, K. **Synthesis of nanoSiO₂@graphene-oxide core-shell nanoparticles and its influence on mechanical properties of cementitious materials.** Construction and Building Materials, 2019.

GUIMARÃES, J. E. P. **A cal: fundamentos e aplicações na engenharia civil.** São Paulo: PINI, 2002.

HALBRITTER, J. **On the oxidation and on the superconductivity of niobium.** Appl Phys, 1987.

HARTMANN, C.; JEKNAVORIAN, A.; SILVA, D.; BENINI, H. **Aditivos Químicos para Concretos e Cimentos**. Concreto: Ciência e Tecnologia. São Paulo: IBRACON, v.1, 2011.

HIDALGO, A.; PETIT, C.; DOMINGO, C.; ALONSO, C.; ANDRADE C. **Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralisation of their alkaline nature. Part I: Portland cement pastes**. Cem. Concr. Res., 2007.

HEISTERKAMP F.; CARNEIRO T. **Niobium: future possibilities – technology and the market place**. Niobium sci technol proc int symp. USA, 2001.

HUIMING-GU; SHIH, W. Y.; SHIH, W. **Low-Temperature, Single Step, Reactive Sintering of Lead Magnesium Niobate Using $Mg(OH)_2$ - Coated Nb_2O_5 Powders**. Journal of the American Ceramic Society, 2005.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **IBRAM e Fundação Fernando Henrique Cardoso debatem setor mineral brasileiro**. Disponível em: <<http://portaldaminerao.com.br/ibram/ibram-e-fundacao-fernando-henrique-cardoso-debatem-setor-mineral-brasileiro/>> . Acesso em: 18 dez. 2018

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). Disponível em: <<http://www.ibram.org.br>> . Acesso em: fevereiro de 2014.

JALAL, M.; RAMEZANIANPOUR, A. A.; POOL, M. K. **Split tensile strength of binary blended self compacting concrete containing low volume fly ash and TiO_2 nanoparticles**. Composites: Part B, 2013.

JOLICOEUR, C.; SIMARD, M. **Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts**. Cement and Concrete Composite, 1998.

KANTRO, D. L. **Influence of water-reducing admixtures on properties of cement past: a miniature slump test**. Cement, Concrete and Aggregates, 1980.

KHALAF, M. A.; CHEAH, C. B.; RAMLI, M.; AHMED, N. M.; ABDULLAH, A. S. **Effect of nano zinc oxide and silica on mechanical, fluid transport and radiation attenuation properties of steel furnace slag heavyweight concrete**. Construction and Building Materials, 2020.

KIHARA, Y.; CENTURIONE, S.L. **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. IBRACON, São Paulo, 2005.

KO, E.I.; WEISSMAN, J.G. **Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior**. Catalysis Today, 1990.

KOMMEL I.; KIMMARI E.; SAARNA M.; VILJUS M.; **Processing and properties of bulk ultrafine-grained pure niobium**. Journal Mater Sci, 2013.

KUMAR, R.; BHATTACHARJEE, B. **Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete**. Cem. Concr. Res., 2003.

LIANG, W; ZHANG, G. **Effect of reduced graphene oxide on the early-age mechanical properties of geopolymer cement**. Materials Letters, 2020.

LIMA, J. M. G. de. **Relatório Técnico 20: Perfil da Mineração do Nióbio**. Ministério de Minas e Energia, 2010.

LIMA, T. M; NEVES, C. A .R. **Sumário Mineral. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM**, 2016.

LIU, C.; HUANG, X.; WU, Y.; DENG, X.; ZHENG, Z. **The effect of graphene oxide on the mechanical properties, impermeability and corrosion resistance of cement mortar containing mineral admixtures**. Construction and Building Materials, 2021.

LIU, J.; LI, Q.; XU, S. **Reinforcing Mechanism of Graphene and Graphene Oxide Sheets on Cement-Based Materials**. Journal of Materials in Civil Engineering, 2019.

LIU, J.; JIN, H.; GU, C.; YANG, Y. **Effects of zinc oxide nanoparticles on early-age hydration and the mechanical properties of cement paste**. Constr. Build. Mater., 2019.

LYRA, J. S. **Estudo da influência de policarboxilato comercial na hidratação, reologia, e físico-química de superfície do cimento**. Dissertação. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

LOPES, F. O.; MENDONÇA, V. R. D.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. **Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea.** Química Nova, v. 38, p. 106-117, 2015.

LV, S.; MA, Y.; QIU, C.; SUN, T.; LIU, J.; ZHOU, Q. **Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites.** Constr. Build. Mater., 2013.

MA, X.; CAO, X.; YE, Y.; QIAO, F.; QIAN, M.; WEI, Y.; WU, Y.; ZI, Z.; DAI, J. **Study on low-temperature performances of Nb₁₆W₅O₅₅ anode for lithium-ion batteries.** Solid State Ionics, 2020.

MAKUL, N. **Advanced smart concrete – A review of current progress, benefits and challenges.** Journal of Cleaner Production, 2020.

MALHOTRA, V. M; MEHTA, P. K. **Pozzolanic and cementitious materials.** Advances in concrete technology. Volume 1, Canadá, 1996.

MARQUES, C; LOURO, L. H. L.; PRADO DA SILVA, M. H. **Bioactive Ceramics Based on Nb₂O₅ and Ta₂O₅ Ta₂O₅.** Key Engineering Materials, v. 396-398, p.641-644, 2009.

MARTIN, J.F.M. **Concreto: ensino, pesquisa e realizações.** IBRACON, São Paulo, 2005.

MEHTA, P. K. **Concrete: structure, properties, and materials.** New Jersey: Prentice Hall, 1986.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais.** São Paulo: PINI, 1994.

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

MELO, N. de P. A.; **O nióbio no Brasil - um estudo sobre a variação do valor das exportações do minério (1999-2016).** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Relações Internacionais) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

MENDES, M. W. D. **Obtenção de pós de Nb a partir da redução aluminotérmica com ignição por plasma.** Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

MENDES, J. C. **Viabilidade técnica do uso de Linear Alquil Benzeno Sulfato de Sódio como aditivo incorporador de ar para matrizes cimentícias.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Ouro Preto, 2016.

MENG, F.; LU, H. **Electrochemical Fabrication of Niobium Silicon Alloys from Oxide Powder Mixtures.** ISRN Metallurgy, Article ID 429818, 2013.

MDIC. MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS.

MOHAMMED, A.; SANJAYAN, J. G.; DUAN, W. H.; NAZARI, A. **Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties.** Construction and Building Materials, 2015.

MOREIRA, M. A. N. S.; HEITMANN, A. P.; BEZERRA, A. C. S.; PATRÍCIO, P. S. O.; DE OLIVEIRA, L. C. A.; CASTRO, C. S.; DE SOUZA, P. P. **Photocatalytic performance of cementitious materials with addition of red mud and Nb₂O₅ particles.** Construction and Building Materials, 2020.

MORSY, M.S.; SHOUKRY, H.; MOKHTAR, A. M., ALI, S. A., EL-KHODARY, S. A. **Facile production of nano-scale metakaolin: an investigation into its effect on compressive strength, pore structure and microstructural characteristics of mortar.** Construction and Building Materials, 2018.

Nazari, A.; Riahi, S. **Effects of CuO nanoparticles on microstructure, physical, mechanical and thermal properties of self-compacting cementitious composites.** J Mater Sci Technol, 2011.

NELSON, E.B.; BARET, J; MICHAUX, M. **Cement Additives and Mechanisms of Action.** Developments in Petroleum Science, 1990.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto.** 5 ed. São Paulo, Bookman, 2015.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M.P.F. **Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects**. Progress in Materials Science, v. 80, p. 1–37, 2016.

NONAT, A. **A hidratação dos cimentos**. IBRACON, São Paulo, 2014.

NOWAK, I; ZIOLEK, M. **Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis**. Chem. Rev., v. 99, p. 3603-3624, 1999.

ODLER, R. **Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated Portland cement pastes. II. Effect of pore structure and of degree of hydration**, Cem. Concr. Res. 1985.

OGIRIGBO, O. R.; BLACK, L. **Chloride binding and diffusion in slag blends: Influence of slag composition and temperature**. Construction and Building Materials, v. 149, p. 816-825, 2017.

ORLOV, V. M.; SUKHORUKOV, V. V. **Magnesium-Thermal Preparation of Niobium Powders**. Russian Metallurgy (Metally), p.168-173, 2010.

ORLOV, V. M.; KRYZHANOV, M. V.; KALINNIKOV, V. T. **Magnesium-Vapor Reduction of Niobium Oxide Compounds**. Doklady Chemistry, v. 465, p. 257-260, 2015.

OZER, N.; RUBIN, M. D.; LAMPERT, C. M. **Optical and electrochemical characteristics of niobium oxide films prepared by sol-gel process and magnetron sputtering a comparison**. Solar Energy Materials and Solar Cells. v. 40, p. 285-296, 1996.

PAILLERE A. M. **Application of admixtures in concrete Britain**. Rilem, 2011.

PANG, X.; BOONTHEUNG, P.; BOUL, P.J. **Dynamic retarder exchange as a trigger for Portland cement hydration**. Cement and Concrete Research, 2014.

PEIXOTO, A. L. C.; SILVA, G. L. J. P.; SILVA, M. L. C. P. **Efeito da Temperatura na Síntese de Óxidos Hidratados de Nióbio e Zircônio e Adsorção de íons Ag⁺ e Pb²⁺**. Cerâmica. Vol. 52, 2006.

PEREIRA JÚNIOR, R. F. **Economia Nacional do Brasil: Nióbio**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral-DNPM, 2009.

PEREIRA JÚNIOR, R. F. **Sumário Mineral**. Brasília: Agência Nacional de Mineração (ANM), 2017.

PERKINS, R.; PALMER, C.D. **Solubility of Etringite $\text{Ca Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$** . Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999.

PETRUCCI, E. G. R. **Concreto de Cimento Portland**. 13ª ed. São Paulo Globo, 1998.

POULSEN, H. F. **An introduction to three-dimensional X-ray diffraction microscopy**. Journal of Applied Crystallography, 2012.

QUARCIONI, V.A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland – estudo em pasta**. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

RADMAN A.; JOORABCHI N. **Property assessment of concretes with graphene oxide mixed cement**. ICCEMS. 2019.

RAMACHANDRAN, V. S. **Concrete admixtures handbook**. Noyes Publications, New York, 1984.

RAMACHANDRAN, V.S. **Concrete Science. Handbook of analytical techniques in concrete**. Science and technology, 2001.

RAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J.; PAROLI, R. M.; DELGADO, A. H. **Handbook of thermal analysis of construction materials**. New York: Noyes Publications, 2002.

ROMANO, R. C. O. **Incorporação de ar em materiais cimentícios aplicados em construção civil**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

ROMANO, R. C. O.; CINCOTTO, M. A.; PILEGGI, R. G. **Incorporação de ar em materiais cimentícios: uma nova abordagem para o desenvolvimento de argamassas de revestimento**. Ambiente Construído, 2018.

ROMERO, R. P. P.; PANTA, P. C.; DE ARAÚJO, A. O.; BERGMANN, C. P. **Estudo da morfologia do pentóxido de nióbio**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

ROWE, C. E. D. **Tantalum and Niobium in chemical applications**. Tantalum-Niobium International Study Center Bulletin. 1999.

RIDI, F.; DEI, L.; FRATINI, E.; CHEN, S. H.; BAGLIONI, P. **Hydration Kinetics of Tri-Calcium Silicate in the Presence of Superplasticizers**. J. Phys. Chem, 2003.

SANTOS, D. P. B.; SILVA, C. T.; ALBUQUERQUE, R. V. T. **Preparation and characterization of niobium oxide obtained from niobium acid by using thermal decomposition**. Exatas online, 2017.

SHANG, Y.; ZHANG, D.; YANG, C.; LIU, Y.; LIU, Y. **Effect of graphene oxide on the rheological properties of cement pastes**. Construction and Building Materials, 2015.

SIKORA, P.; EL-KHAYATT, A.M.; SAUDI, H. A.; CHUNG, S.; STEPHAN, D.; ELRAHMAN, M. A. **Evaluation of the effects of bismuth oxide (Bi₂O₃) micro and nanoparticles on the mechanical, microstructural and c-ray/neutron shielding properties of Portland cement pastes**. Construction and Building Materials, 2021.

SILVA, D.A.; JOHN, V.M.; RIBEIRO, J.L.D.; ROMAN, H.R. **Pore size distribution of hydrated cement pastes modified with polymers**. Cement and Concrete Research, 2001.

SILVEIRA, J. W. **Competição no mercado internacional de nióbio: Um estudo econométrico**. Dissertação (Mestrado em Economia) - Instituto de Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SOKOLOVICZ, B. C. **Avaliação das propriedades mecânicas e microestrutura de concreto de ultra alto desempenho com adições minerais e resíduos industriais**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2020.

SOUZA, D. **Uso de pentóxido de nióbio para aplicação como substrato de antenas de microfita**. Dissertação (Mestrado em Sistemas de Comunicação e Automação) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2015.

SUMÁRIO MINERAL BRASILEIRO. 2017: www.dnpm.gov.br

ST. JOHN, D. A.; POOLE, A. W.; SIMS, I. **Concrete Petrography – A handbook of investigate techniques**. Arnold – John Wiley, Nova Iorque, 1998.

SZYMANOWSKI, J.; SADOWSKI, L. **The influence of addition of tetragonal crystalline titanium oxide nanoparticles on the adhesive and functional properties of layered cementitious composites**. Composite Structures, 2020.

TAGLIAFERRO, G. V.; SILVA, G. L. J. P.; SILVA, M. L. C. P. **Influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea**. Química Nova, 2005.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Thomas Telford, 1997.

THOMAZ, E. C. S. **Cimentos e concretos**. Notas de aula. Instituto Militar de Engenharia, Brasil, 2008.

TUTIKIAN, B. F.; DAL MOLIN, D. C. **Concreto auto-adensável**. Pini, São Paulo, 2008.

UEDA, I.; BABA, M.; KIKUCHI, T., SUZUKI, R. O. **Formation of niobium powder by electrolysis in molten salt**. Electrochimica Acta, v. 100, p. 269-274, 2013.

VALENCIA-BALVÍN, C.; PÉREZ-WALTON, S.; DALPIAN, G.M.; OSORIO-GUILLÉN, J.M. **First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide**. Comput Mater Sci. 2014.

VALLURUPALLI, K.; MENG, W.; LIU, J.; KHAYAT, K. H. **Effect of graphene oxide on rheology, hydration and strength development of cement paste**. Construction and Building Materials, 2020.

VOCKA, R.; GALLÉ, C.; DUBOIS, M.; LOVERA, P. **Mercury intrusion porosimetry and hierarchical structure of cement pastes – Theory and experiment**. Cement and Concrete Research, 1999.

WEBB, P.A, ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Micromeritics Instrument Corporation, USA, 1997.

WILLIAMS, W. S. **Transition metal carbides, nitrides, and borides for electronic applications.** JOM 1997.

YAMATO, K.; SASAKI, A.; ITO, T.; YOSHITAKE, I. **Resistance Properties to Chloride Ingressos Standard-Cured Concrete with an Admixture Incorporating Rich SiO₂ and Al₂O₃.** International Journal of Concrete Structures and Materials, 2020.

YANG, X.; ZHANG, J.; FANG, X.; QIU, T. **Kinetics of pressure leaching of niobium ore by sulfuric acid.** Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v.45, p. 218–222, 2014.

YOON, J.S. **The fabrication of niobium powder by sodiothermic reduction process.** Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials. v. 28, p. 265–269, 2010.

YURUGI, M., SAKAI, G., & SAKATA, N. **Viscosity agent and mineral admixtures for highly fluidized concrete.** Proceedings, Concrete under Severe Conditions, Environment and Loadings, 1995.

ZAMPIERI, V. A. **Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico.** Tese – Universidade de São Paulo. São Paulo, 1993.

ZHAO, L.; GUO, X.; GE, C.; LI, Q.; GUO, L.; SHU, X.; LIU, J. **Investigation of the effectiveness of PC@GO on the reinforcement for cement composites.** Construction and Building Materials, 2016.

ZOU, Y., MALZBENDER, J. **Development and optimization of porosity measurement techniques.** Ceramics International, 2016.