



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESAFIOS DA DISPERSÃO E ADIÇÃO DO NANO-NB₂O₅ EM MATRIZES
CIMENTÍCIAS

BÁRBARA DE ALVARENGA BORGES DA FONSÊCA
Orientador: Prof. Dr. Marçal Rosas Florentino Lima Filho

João Pessoa, PB
Fevereiro/2024

BÁRBARA DE ALVARENGA BORGES DA FONSÊCA

**DESAFIOS DA DISPERSÃO E ADIÇÃO DO NANO-NB₂O₅ EM MATRIZES
CIMENTÍCIAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais -PPCEM, do Centro de Tecnologia - CT da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marçal Rosas Florentino Lima
Filho

**João Pessoa, PB
Fevereiro/2024**

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

F676d Fonsêca, Bárbara de Alvarenga Borges da.

Desafios da dispersão e adição do Nano-Nb2O5 em matrizes cimentícias / Bárbara de Alvarenga Borges da Fonsêca. - João Pessoa, 2024.

108 f. : il.

Orientação: Marçal Rosas Florentino Lima Filho.

Coorientação: Thiago Araújo Simões.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/PPCEM.

1. Engenharia de materiais. 2. Nanopartículas. 3. Técnicas de dispersão. 4. Materiais cimentícios. 5. Nb2O5. I. Lima Filho, Marçal Rosas Florentino. II. Simões, Thiago Araújo. III. Título.

UFPB/BC

CDU 620.1(043)

DESAFIOS DA DISPERSÃO E ADIÇÃO DO NANO-NB₂O₅ EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

Por

Bárbara de Alvarenga Borges da Fonsêca

Dissertação aprovada em 28 de fevereiro de 2024

Período letivo 2024.1

Documento assinado digitalmente
 **MARCAL ROSAS FLORENTINO LIMA FILHO**
Data: 01/03/2024 15:34:01-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. MARCAL ROSAS F LIMA FILHO – UFPB/PPCEM
(Presidente, Orientador)

Documento assinado digitalmente
 **MARCOS ALYSSANDRO SOARES DOS ANJOS**
Data: 11/03/2024 10:30:23-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. MARCOS ALYSSANDRO SOARES DOS ANJOS
(Examinador Interno)

Documento assinado digitalmente
 **THIAGO ARAUJO SIMOES**
Data: 01/03/2024 15:41:04-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. THIAGO ARAUJO SIMOES
(Examinador Interno)

Documento assinado digitalmente
 **SANDRO MARDEN TORRES**
Data: 08/03/2024 11:25:41-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. SANDRO MARDEN TORRES
(Examinador Externo ao Programa)



Msc. CARLOS JOSE MASSUCATO
(Examinador Externo à Instituição)

AGRADECIMENTOS

Agradeço de coração a todas as pessoas que contribuíram de maneira significativa para a conclusão desta dissertação de mestrado. Este é um momento especial, não apenas pela conquista acadêmica, mas pela jornada única que vivenciei ao longo desse percurso.

Agradeço ao meu falecido pai, mesmo ausente, é uma fonte eterna de força. À minha mãe, meus irmãos, meus amigos e ao meu companheiro vocês foram a rede de apoio constante, que foram pilares fundamentais durante essa jornada.

Aos Professores Marçal Rosas e Thiago Simões, agradeço pela orientação sábia, paciência e comprometimento com meu crescimento acadêmico e profissional. Suas orientações foram fundamentais para a qualidade deste trabalho.

Aos colegas de Mestrados, agradeço a disponibilidade de ajuda e a parceria nesta jornada.

Aos responsáveis e Técnicos dos laboratórios da UFPB, em especial ao Professor Sandro Marden Torres, agradeço pela assistência técnica e pela disponibilidade em compartilhar conhecimentos valiosos; ao Laboratório de Materiais e Biosistemas (LAMAB) coordenado pelo Dr. Prof. Eliton Medeiros; e ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMC) coordenado pela Profa. Dra. Lizandra Campos.

Agradeço também a empresa AMG pela doação do Pentóxido de Nióbio, contribuindo diretamente para a realização dos experimentos.

À Instituição Unipê e ao Técnico Ricardo, agradeço pela colaboração e suporte, possibilitando a utilização do seu laboratório durante a noite.

À empresa Cosseno Construtora, expresse minha gratidão pela parceria e pelo apoio proporcionado, que valorizam a educação do seu quadro técnico, possibilitando meu crescimento acadêmico.

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba (FAPESQ) pelo incentivo a pesquisa regional valorizando o conhecimento científico.

Quando pensamos apenas no destino, anulamos nossos sentimentos para perceber o que está acontecendo durante toda a jornada. Esta dissertação não é apenas o resultado de esforço individual, mas sim o produto de uma rede de apoio e colaboração. Agradeço a todos que, de alguma forma, fizeram parte desta jornada, tornando-a mais rica e significativa.

"Suba o primeiro degrau com fé. Não é necessário que
você veja toda a escada. Apenas dê o primeiro passo."
Martin Luther King

RESUMO

Para a aplicação efetiva do Nano Pentóxido de Nióbio (Nano-Nb₂O₅) em matrizes cimentícias, é essencial superar desafios como a aglomeração e a interação com o ambiente alcalino e complexo do concreto. Este estudo tem como objetivo principal identificar a técnica mais adequada para a dispersão em meio aquoso, compreender sua reatividade frente a mudanças de pH e à presença de íons da solução porosa e por fim, busca-se orientar pesquisas futuras sobre o uso do Nano-Nb₂O₅ nesse contexto. A pesquisa experimental foi dividida em duas etapas distintas. Na primeira etapa, foram avaliados métodos de dispersão com base na análise do tamanho hidrodinâmico e da distribuição de tamanho, utilizando a técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS). Os métodos testados incluíram diferentes tipos de sonicação, como o ultrassom de banho e o ultrassom de ponta, realizados por 5, 10 ou 15 minutos, além da adição de um superplastificante à base de policarboxilato (SP) como agente estabilizador. Também foram realizadas análises do tamanho das partículas dispersas após 4 horas de sonicação. Na segunda etapa, a estabilidade das dispersões em meio aquoso contendo íons Ca²⁺, Na⁺ e K⁺, representativos das soluções de poros do concreto, foi investigada através do acompanhamento por imagem da sedimentação, além da medição de pH durante o tempo. O produto sedimentado foi caracterizado por meio das técnicas de DRX, Termogravimetria e FTIR. Os resultados indicam que a dispersão eficiente do Nano-Nb₂O₅ em água é viável com as técnicas empregadas, permitindo sua incorporação inicial em matrizes cimentícias. A ultrassonicação por 5 minutos a 46kHz se mostrou eficaz, embora a adição de superplastificante possa dispensar essa etapa. Na segunda fase, foi observado que os íons de cálcio podem causar a precipitação do nanomaterial, porém sua estabilidade antes do endurecimento do cimento é garantida com o uso do superplastificante. Além disso, a presença de niobatos foi detectada e pode desempenhar um papel na proteção contra a corrosão do concreto.

Palavras-Chave: Nanopartículas, Técnicas de dispersão, Materiais cimentícios, Nb₂O₅

ABSTRACT

To effectively utilize Nano Niobium Pentoxide (Nano-Nb₂O₅) in cementitious matrices, it's essential to overcome challenges such as agglomeration and interaction with the alkaline and complex environment of concrete. This study aims to identify the most suitable technique for dispersion in aqueous media, comprehend its responsiveness to pH fluctuations and ion presence in the porous solution. Ultimately, it aims to provide guidance for future Nano-Nb₂O₅ research in this context. The experimental investigation was bifurcated into two discrete stages. In the first stage, dispersion methods were assessed by analyzing hydrodynamic size and size distribution, adopting the dynamic light scattering (DLS) technique. Different sonication methods were employed, including bath ultrasound and tip ultrasound, for durations of 5, 10, or 15 minutes. Additionally, the efficacy of incorporating a polycarboxylate-based superplasticizer (SP) as a stabilizing agent was assessed. Particle size analysis was also performed after 4 hours of sonication. In the second stage, the stability of the aqueous dispersions containing Ca²⁺, Na⁺, and K⁺ ions, representative of concrete pore solutions, was investigated through sedimentation image monitoring and pH measurement over time. The sedimented product underwent characterization using XRD, thermogravimetry, and FTIR techniques. Results indicate that efficient dispersion of Nano-Nb₂O₅ in water is achievable with the employed techniques, allowing for its initial incorporation into cementitious matrices. Sonication for 5 minutes at 46kHz proved effective, although the addition of a superplasticizer may render this step unnecessary. In the second phase, it was observed that calcium ions could induce nanomaterial precipitation; nevertheless, stability prior to cement hardening was ensured with superplasticizer usage. Additionally, niobates were detected, suggesting a potential role in safeguarding against concrete corrosion.

Keywords: Nanoparticles, Dispersion techniques, Cementitious materials, Nb₂O₅

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico de documentos publicados por ano pelo banco de dados Scopus para as palavras chaves Nano, Cement and Concrete.....	3
Figura 2. Gráfico de documentos publicados por ano pelo banco Web of Science para as palavras chaves Nano, Cement and Concrete.....	3
Figura 3. Ilustração explicativa das abordagens de obtenção de Nanomateriais	6
Figura 4. Imagens de Microscopia de transmissão eletrônica do (a) Fulereno como nanopartícula 0D (b) CNTs como nanotubos 1D e (c) GO como nanofolhas 2D.	8
Figura 5. Imagens de Microscopia de transmissão eletrônica da (a) Nano sílica como nanopartícula 0D (b) Halosita como nanotubos 1D e (c) Nanoargilas como nanofolhas 2D.....	8
Figura 6. Grão de um clínquer de cimento Portland com uma face cortada e polida.	11
Figura 7. Mecanismo topoquímico de hidratação do cimento.	14
Figura 8. Representação esquemática da liberação de calor (a) e a concentração de Ca^{2+} em solução (b) durante a hidratação do cimento. Indicação das etapas (I) Estágio Inicial; (II) Período de Indução; (III) Período de Aceleração; (IV) Período de Desaceleração e (V) Estágio Final.	15
Figura 9. Macro estrutura do concreto armado.	17
Figura 10. Microestrutura do concreto	18
Figura 11. Modelo físico simplificado do cimento Portland hidratado em nanoescala	19
Figura 12. Efeito de nucleação da NS, sendo a) processo de hidratação do cimento puro sem adição e b) com adição de NS.....	20
Figura 13. Efeito Filler das partículas	21
Figura 14. Redução do tamanho de gotículas de emulsão vi a ultra-som	24
Figura 15. Vários estados e configurações de NPs em estado seco e quando dispersas em líquidos.	25
Figura 16. Esquema mostrando as estruturas dos principais polimorfos do Nb_2O_5	28
Figura 17. Diagrama Eh-pH do sistema Na-Nb- H_2O a 25°C para $a_{\text{Nb}}=a_{\text{Na}}=1$ molal.....	30
Figura 18. Diagrama Eh-pH do sistema Ca-Nb- H_2O a 25°C para $a_{\text{Nb}}=a_{\text{Ca}}=1$ molal.	31
Figura 19. Taxa de corrosão de soluções sem tratamento (a) e na presença dos inibidores Niobato de potássio e niobato de amônio oxalato (b)	32
Figura 20. Curva Granulométrica Pentóxido de Nióbio	34
Figura 21. Difratoograma (DRX) refinado do Pentóxido de Nióbio	35
Figura 22. Célula unitária fase a) ortorrômbica (ICSD 1840) e b) monoclinica (ICSD 0029).	36

Figura 23. Princípio do método de moinho de Bolas	37
Figura 24. Equipamentos e materiais utilizados na moagem do Nb_2O_5	38
Figura 25. Curva Granulométrica do Nano- Nb_2O_5	39
Figura 26. Difrátograma (DRX) refinado do Pentóxido de Nióbio Moído.....	39
Figura 27. Equipamento de Ultrassonicação utilizados a) Ultronique Q3.0/25 ^a ; b) Mugle DSG-002E; c) Ultronique QR 180.	41
Figura 28. Fluxograma de ensaio DLS potencial com utilização de ultrassonicação.....	41
Figura 29. Diagrama Ternário com a indicação das concentrações de cada amostra	43
Figura 30. Mini estúdio para monitoramento da decantação e estabilidade das dispersões	45
Figura 31. a) Amostras preparadas para o monitoramento do pH e b) pHmetro utilizado nas medições. Fonte: Autor, 2023	45
Figura 32. Distribuição de tamanho por intensidade do Nano- Nb_2O_5 no a) momento da sonicação e b) depois de 4 horas utilizando ultrassom de 25 kHz, de 46kHz, de ponta e a adição de SP.	48
Figura 33. Distribuição Granulométrica (Cilas 1090 seco) de cimento CPV ARI de referência..	49
Figura 34. Distribuição de tamanho por número do Nano- Nb_2O_5 no a) momento da sonicação e b) depois de 4 horas utilizando ultrassom de 25 kHz, de 46kHz, de ponta e a adição de SP.....	49
Figura 35. Gráficos boxplots do índice de polidispersidade medido das dispersões (a) agitadas mecanicamente e (b) tratadas com ultrassonicação.....	50
Figura 36. Gráfico boxplot tamanhos médios de partículas para as dispersões com agitação mecânica.....	52
Figura 37. Gráfico boxplot tamanhos médios de partículas para as dispersões com tratamento de diferentes tipos de ultrassonicação na hora da mistura e após 4 horas.	53
Figura 38. Gráfico boxplot tamanhos médios de partículas para as dispersões com diferentes tempos de ultrassonicação na hora da mistura e após 4 horas	53
Figura 39. Gráfico boxplot tamanhos médios de partículas para as dispersões com uso de SP e diferentes tempos de ultrassonicação para o momento da mistura e após 4h.	54
Figura 40. Resultados de Zeta Potencial (ZP) das Dispersões	56
Figura 41. Distribuição de tamanho do Nano- Nb_2O_5 em meio alcalino, comparando a sonicação sem a presença de superplastificante (SP) e com o uso do SP.....	57
Figura 42. Gráfico boxplot tamanhos médios de partículas para as dispersões contendo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e com uso de SP e tratamento com Ultrassonicador	58
Figura 43. Aspecto visual das dispersões no momento do ensaio de dispersão com água deionizada (a) e solução de água e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (b e c).....	59

Figura 44. Linha do tempo do processo de sedimentação das amostras contendo nano-Nb ₂ O ₅ e os íons Ca ²⁺ , Na ⁺ e K ⁺	61
Figura 45. Zonas de sedimentação das misturas de Referência, 100C e 100N.....	62
Figura 46. Comparação da estabilidade da mistura 87C6NK com os tempos médios das fases de hidratação do cimento.	62
Figura 47. Gráfico pH x Tempo das diversas amostras produzidas.....	64
Figura 48. Gráficos de contorno ternários (Ca, Na e K) para as variações de pH às a)0h, b)10h, c)20h, d)30h e e)40h.....	65
Figura 49. Gráfico de variação do pH com o passar do tempo de soluções com Ca ²⁺ , Na ⁺ e K ⁺	66
Figura 50. Padrões de difratograma DRX para as espécies sedimentadas.....	69
Figura 51. Padrões de difratograma DRX para as amostras a)100C e b) 100N e c) porcentagem das fases identificadas.	71
Figura 52. Padrões de difratograma DRX para as amostras a)100K e b) 33CNK e c) porcentagem das fases identificadas.	72
Figura 53. Padrões de difratograma DRX para as amostras a)87C6NK e b) 87C6NKCL e c) porcentagem das fases identificadas.	72
Figura 54. Padrões de difratograma DRX para as amostras a)33CNKSP e b) 87C6NKSP e c) porcentagem das fases identificadas.	73
Figura 55. Padrões de difratograma DRX para as amostras a) 87C6NKCLSP e b) porcentagem das fases identificadas.	74
Figura 56. Análise térmica: Curva de Perda de massa (TG) das amostras produzidas.....	75
Figura 57. Análise térmica (DTG) das amostras produzidas.	76
Figura 58. Análise térmica: Curva de fluxo de Calor (DSC) das amostras produzidas.....	77
Figura 59. Espectros na região do infravermelho obtido para amostras.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais Compostos do cimento Portland.....	11
Tabela 2. Fases do pentóxido de nióbio com suas respectivas estruturas e parâmetros de rede...	27
Tabela 3. Fases e estruturas cristalinas do Nb ₂ O ₅ formadas a partir de diferentes temperaturas de calcinação	28
Tabela 4. Variáveis que influenciam a moagem	37
Tabela 5. Parâmetros adotados no processo de Moagem.....	38
Tabela 6. Nomenclatura e concentrações das amostras	43
Tabela 7. Amostras cujos produtos de sedimentação foram caracterizados	67
Tabela 8. Amostras cujos produtos de sedimentação foram caracterizados	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SP	Superplastificante	CP IV	Cimento Portland pozolânico
°C	Celcius	CP V - ARI	Cimento Portland de alta resistência inicial
µm	Micrómetro		
a. C.	Antes de Cristo	Cr ₂ O ₃	Óxido de Cromo
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio	C-S-H	Silicatos de Cálcio Hidratados
C ₂ S	Silicato Dicálcico		
C ₃ A	Aluminato Tricálcico	d. C	Depois de Cristo
C ₃ S	Silicato Tricálcico	DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico		
Ca(OH) ₂	Hidróxido de Cálcio	DRX	Difração de Raios X
Ca(SO ₄) • 2H ₂ O	<i>Gispsita</i>	DSC	Calorimetria exploratória diferencial
Ca ²⁺	íons de Calcio		
CaCO ₃	Carbonato de Calcio	DTG	Termogravimetria derivada
CaO	Óxido de Calcio	Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro III
CH	Hidróxido de Cálcio	FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier
Cl ⁻	Ânio de Cloro		
CNTs	Nano Tubos de Carbono	GO	Óxido de Grafeno
CO ₂	Dióxido de Carbono	H	Hidrogênio
CP I	Cimento Portland comum	H ₂ O	<i>Água</i>
CP II	Cimento Portland tipo II	K	Kelvin
CP II-E	Cimento Portland tipo II com Escória	K ⁺	Íon de Potásio
CP II-F	Cimento Portland tipo II com Filler	KCl	Cloreto de Potásio
CP III	Cimento Portland de alto forno	kHz	Kilohertz
CP II-Z	Cimento Portland tipo II com Pozolana	LAMAB	Laboratório de Materiais e Biosistemas
CP I-S	Cimento Portland comum com Adição	Na ⁺	Íon de Sódio
		NaCl	Cloreto de Sódio
		Nano-Nb ₂ O ₅	Nano Pentóxido de Nióbio
		Nb	Nióbio

Nb ₂ O ₅	Pentóxido de Nióbio	SO ₄ ²⁻	Ânion sulfato
nm	Nanometros	TG	Análise termogravimétrica
NMs	Nanomateriais	TiO ₂	Dióxido de Titânio
NPs	Nanopartículas	UFPB	Universidade Federal da Paraíba
OH ⁻	Hidroxila	UFRPE	Universidade Rural de Pernambuco
PCE	Polímeros policarboxilatos	ZnO	Óxido de Zinco
PDL	Índice de polidispersidade	ZP	Potencial Zeta
SiO ₂	Dióxido de Silício		
SO ₃	Trióxido de Enxofre		

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2 ESTUDO DA ARTE.....	5
2.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA	5
2.1.1 <i>Obtenção de Nano materiais</i>	6
2.1.2 <i>Classificação dos Nano Materiais</i>	7
2.1.3 <i>Aplicação dos Nanomateriais</i>	8
2.2 MATERIAIS CIMENTÍCIOS	10
2.2.1 <i>Química do cimento</i>	10
2.2.2 <i>Produtos de Hidratação do Cimento</i>	12
2.2.3 <i>Nano, micro e macro estrutura</i>	17
2.3 ADIÇÕES DE NANO PARTÍCULAS EM MATRIZES CIMENTÍCIAS	19
2.3.1 <i>Nucleação, Propriedades e Aplicações</i>	19
2.3.2 <i>Técnicas de dispersão de nano materiais e sua caracterização</i>	22
2.4 PENTÓXIDO DE NIÓBIO (Nb_2O_5).....	26
2.4.1 <i>Propriedades, estrutura e Características</i>	26
2.4.2 <i>Interação com íons alcalinos dos poros de concreto</i>	29
3 DELINEAMENTO DOS EXPERIMENTOS	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 MATERIAIS	34
4.1.1 Nano- Nb_2O_5	34
4.1.1.1 <i>Matéria prima</i>	34
4.1.1.2 <i>Processo de moagem e obtenção do Nano-Nb_2O_5</i>	36
4.1.2 <i>Aditivo superplastificante</i>	40
4.1.3 <i>Água</i>	40
4.1.4 <i>Cimento</i>	40
4.2 METODOLOGIAS	40
4.2.1 <i>Dispersão do nano Nb_2O_5</i>	40
4.2.1.1 <i>1ª Etapa</i>	41
4.2.1.2 <i>2ª Etapa</i>	42
4.2.2 <i>Interação do nano-Nb_2O_5 com os íons presentes na solução porosa</i>	42

4.2.2.1	Preparação das amostras	42
4.2.2.2	Estabilidade e pH das dispersões	44
4.2.2.3	Caracterização dos produtos da sedimentação	45
5	RESULTADOS & DISCUSSÃO	48
5.1	ENSAIOS DE DISPERSÃO	48
5.1.1.1	1ª Etapa.....	48
5.1.1.2	2ª Etapa.....	56
5.2	INTERAÇÃO DO NANO-NB ₂ O ₅ COM OS ÍONS PRESENTES NA SOLUÇÃO POROSA	60
5.2.1	<i>Estabilidade e pH das dispersões</i>	60
5.2.2	<i>Caracterização Dos Produtos Da Sedimentação</i>	67
5.2.2.1	Difração de Raio X (DRX)	68
5.2.2.2	Análises Térmicas (TG/DTG/DSC)	74
5.2.2.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR).....	77
6	CONCLUSÕES.....	80
7	TRABALHOS FUTUROS	82
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O concreto é um material versátil, moldável antes de endurecer, conhecido por suas propriedades mecânicas robustas e durabilidade (MEYER, 2009). Sua história remonta a civilizações antigas, como os sumérios e egípcios, que utilizavam argamassa para unir tijolos de barro. No Império Romano, surgiram inovações como o uso de cimento pozolânico em grandes fundações, como as do Coliseu e do Pantheon (KAEFER, 1998).

A evolução do cimento continuou com Joseph Aspdin, que em 1824 inventou o cimento Portland. A técnica de concreto armado também se desenvolveu, com experimentos de Joseph Louis Lambot e descobertas sobre a aderência do aço ao concreto por Hyatt (KAEFER, 1998).

No final do século XIX e início do século XX, houve uma explosão de publicações sobre cimento e concreto, juntamente com regulamentações governamentais. O período pós-1910 viu um foco crescente na relação entre a proporção água/cimento e a resistência final do concreto, levando ao desenvolvimento de adições e aditivos para melhorar suas propriedades (KAEFER, 1998).

Em 1930 agentes incorporadores de ar são introduzidos para aumentar a resistência do concreto aos danos devidos ao efeito congelamento/descongelamento; a partir 1970 surgem os concretos reforçado com fibras e os concretos de alta resistência; na década de 80 superplastificantes são introduzidos nas misturas e os aditivos pozolânicos começam a ser utilizados (KAEFER, 1998).

Nos anos mais atuais, os concretos de alto desempenho estão sendo estudados de maneira recorrente na academia e a problemática da durabilidade, concomitantemente com a questão da corrosão da armadura, surge com o envelhecimento das construções e os altos custos de manutenções. A durabilidade do concreto armado, que antes era considerada ilimitada, começa a ser questionada e um novo campo de estudo surge com a missão de retardar patologias. A prevenção da corrosão da armadura vai muito além do aumento do cobrimento ou a redução da relação água cimento. É possível projetarmos um material muito mais eficiente com o uso de adições, inibidores de corrosão e técnicas de proteção da armadura (RIBEIRO, 2020).

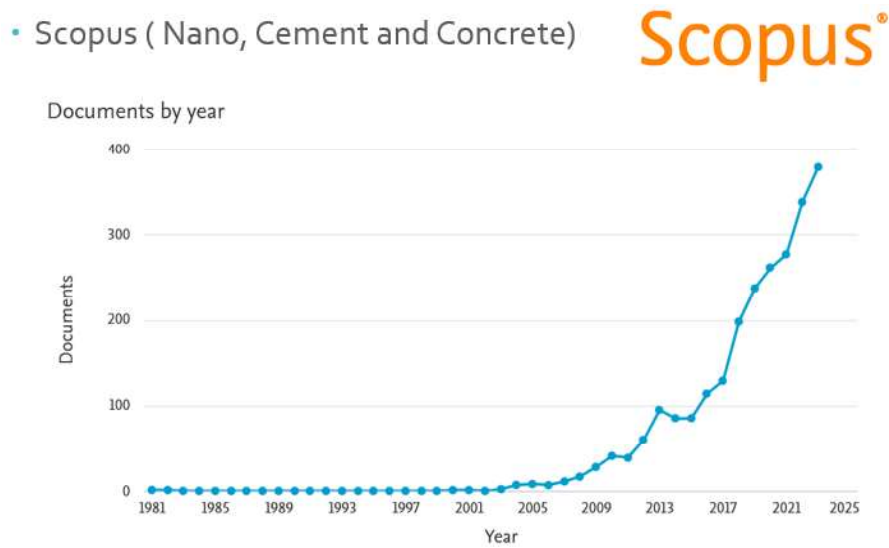
Eis que surge a Nanotecnologia, simultaneamente a problemática em questão, e a descoberta de nanomateriais (NMs) capazes de melhorar as estruturas de poros do concreto, acelerar o desenvolvimento do C-S-H gel, melhorar as propriedades mecânicas e de longevidade do concreto, além de atribuir novas propriedades aos concretos (GOEL *et al.*, 2022). Sanchez e Sobolev (2010) destacam:

Nano-engenharia abrange as técnicas de manipulação da estrutura em nanoescala para desenvolver uma nova geração materiais cimentícios personalizados e multifuncionais com desempenho mecânico e durabilidade superiores e potencialmente com uma gama de novas propriedades, como: baixa resistividade elétrica, habilidade de autodetecção, autolimpeza, autocura, alta ductilidade e autocontrole de rachaduras.

Makul (2020) introduz o conceito de “*Advanced smart concrete*” ou concretos inteligentes como sistemas inteligentes que possuem propriedades estruturais diferentes da típica configuração do concreto a partir de cimento e agregados naturais. Ele cita como exemplo o concreto autosensível, autocurativo e de altíssimo desempenho, além de fazer menção ao avanço na nanotecnologia como ferramenta de apoio ao desenvolvimento de materiais que podem melhorar a funcionalidade dos materiais tradicionais à base de cimento.

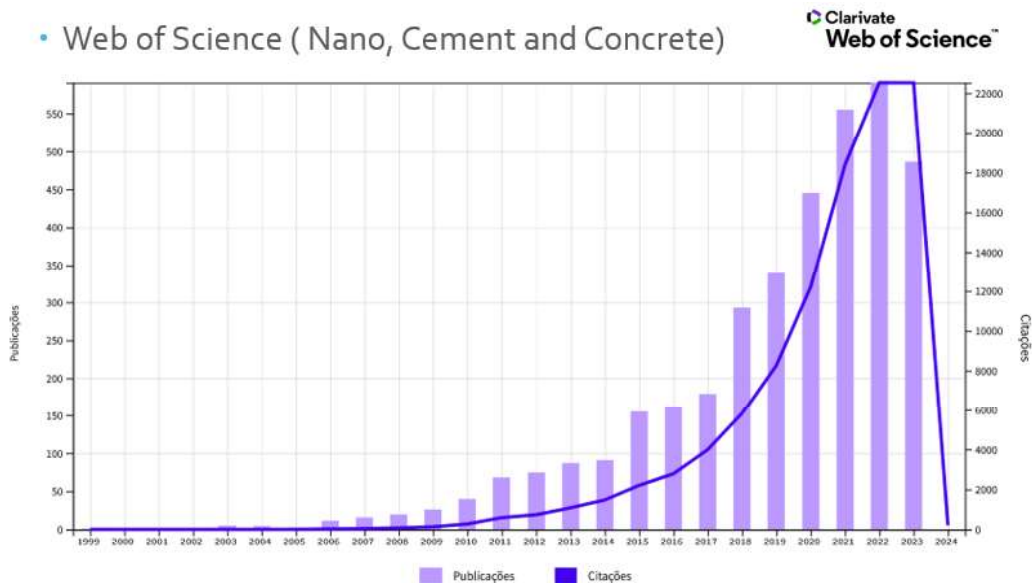
Nos principais bancos de artigos e documentos da literatura, pode-se observar a evolução das publicações e citações de temas relacionados as palavras chaves “Nano, Cimento e Concreto” (*Nano, Cement and Concrete*). As publicações começam a surgir em meados dos anos 2003 e saltam para ordem de centenas de publicações por ano nos anos posteriores – Figuras 01 e 02.

Figura 1. Gráfico de documentos publicados por ano pelo banco de dados Scopus para as palavras chaves Nano, Cement and Concrete



Fonte: Scopus, 2023

Figura 2. Gráfico de documentos publicados por ano pelo banco Web of Science para as palavras chaves Nano, Cement and Concrete



Fonte: Web of Science, 2023

Diversos materiais em nano escala já tiveram aprofundamento das pesquisas sobre sua utilização em materiais cimentícios. Pode-se citar a utilização de nanopartículas (NPs) como os óxidos SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 e Al_2O_3 ; os conhecidos Nanotubos, como os nano tubos de carbono (CNTs); as diversas nanoargilas; além do grafeno e seus derivados, como o grafeno óxido (GO) (GOEL *et al.*, 2022).

Ao considerar o uso de nano partículas e óxidos como adições ao concreto, observa-se que há um grande potencial a ser explorado com o Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) em sua forma nano. Além de possuir propriedades químicas e físicas excelentes, que o tornam altamente promissor em diversas aplicações (como aplicações fotocatalíticas, inibidoras de corrosão e aumento da resistência inicial), o fator econômico também impulsiona os estudos sobre novos usos desse material.

Até o final dos anos 1950, o nióbio era usado apenas em aços inoxidáveis e algumas ligas especiais, devido ao seu preço elevado e à escassez de minerais como columbita e tantalita, que são suas principais fontes. No entanto, a descoberta de grandes reservas de pirocloro no Brasil e no Canadá, juntamente com avanços técnicos na extração do mineral, superaram esses desafios, tornando o nióbio mais acessível e disponível.

Atualmente, o Brasil possui uma das maiores reservas de nióbio do mundo, e o governo federal e as empresas produtoras estão incentivando pesquisas científicas para explorar novas aplicações desse material. Este estudo foca na produção e nos estudos iniciais do Nano- Nb_2O_5 para aplicação em matrizes cimentícias.

Um dos principais desafios ao utilizar nanomateriais em matrizes cimentícias é lidar com a aglomeração, que é mais comum nesses materiais devido à sua alta área de superfície específica. Esse problema ocorre principalmente com as NPs. Assim, é necessário estudar a dispersão dessas partículas em duas etapas diferentes. Primeiramente, antes de misturá-las com o cimento (na água de amassamento), é crucial garantir que as nanopartículas estejam bem dispersas e tenham o tamanho de partícula adequado. Em seguida, é necessário analisar a estabilidade da dispersão após o contato com o cimento (em soluções de poros), considerando que o ambiente se torna alcalino e contém diferentes íons dispersos. Além, do estudo da interação do Nano- Nb_2O_5 com os íons presentes na solução.

Destaca-se, portanto, como objetivo principal da pesquisa o empenho para a viabilidade das técnicas de utilização do Nano- Nb_2O_5 como adição em matrizes cimentícias. Os estudos englobam, por ser um estudo inédito e com poucas referências, os objetivos específicos: procedimento de dispersão do material e modo de aplicação; estudos de interação entre o composto e a solução de poros através de ensaios de caracterização das soluções e dos produtos de reações; além do direcionamento de pesquisas futuras utilizando o Nano- Nb_2O_5 .

2 ESTUDO DA ARTE

2.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

O principal marco de “início” da Nanociência e Nanotecnologia é a histórica palestra da década de 1950 apresentada pelo físico americano Richard Feynman (vencedor do Prêmio Nobel da Física em 1965). A palestra apresentada por Feynman na Reunião da Sociedade Americana de Física foi intitulada “*There’s plenty of room at the bottom*” e proporcionou conhecimentos sobre os princípios da miniaturização e precisão em nível atômico, e como esses conceitos não violam nenhuma lei conhecida da física (DISNER; CESTARI, 2016).

O termo “início” utilizado no parágrafo anterior foi empregado, mas existem sistemas na natureza que alcançam precisão de nível atômico sem a ajuda de design humano. Porém, consideramos que a possibilidade da exploração da dimensão nanométrica surge com o desenvolvimento da nanotecnologia e da nanociência, que se consolidam com a invenção de várias técnicas espectroscópicas (BAIG *et al.*, 2021).

O termo nanotecnologia geralmente é definido como o controle e a reestruturação da matéria na ordem dos nanômetros (menos de 100nm) para criar materiais com novas propriedades e funções. Já a nanociência se atenta a medição e caracterização da nano estrutura dos materiais para entender como esta afeta as propriedades macroscópicas (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010).

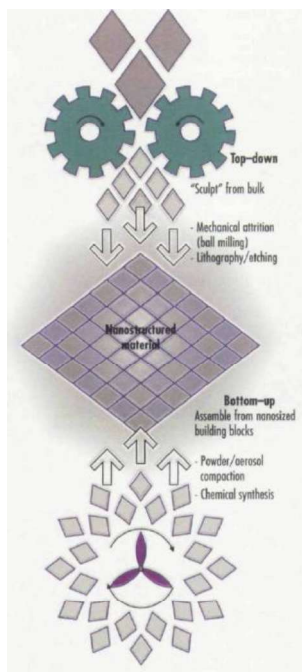
A redução da faixa micrométrica para a nanométrica pode resultar em propriedades completamente diferentes para um mesmo material devido ao aumento considerável da sua área superficial (aumento da reatividade) e alta resistência mecânica. Características como a alta razão superfície/volume, novas propriedades eletrônicas e ópticas, tamanho e forma reduzidos podem ser aproveitadas em aplicações como sensores, chips eletrônicos, catalizadores e fármacos (BRUNATTO, 2017).

2.1.1 OBTENÇÃO DE NANO MATERIAIS

Pode-se considerar duas abordagens principais que foram exploradas no desenvolvimento da Nanotecnologia para a síntese de nanomateriais (Figura 03):

- (i) A abordagem “*top-down*” em que largas estruturas são reduzias a escala nano, sem controle de nível atômico, ou desconstruindo as estruturas maiores em suas partes menores de composição, com técnicas empregadas que incluem ablação a laser, corrosão, pulverização catódica e eletro-explosão (BAIG *et al.*, 2021);
- (ii) A abordagem “*bottom-up*” introduzida por Drexler *et.al*, em que materiais são projetados a partir de átomos ou componentes moleculares através de um processo de montagem ou automontagem (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010), algumas técnicas são destacadas como: Deposição química em fase vapor (*Chemical vapor deposition*); Métodos solvotérmicos e hidrotérmicos; Método Sol-gel; Métodos de modelagem flexíveis e rígidos; Métodos de micelas reversas.

Figura 3. Ilustração explicativa das abordagens de obtenção de Nanomateriais



Fonte: Sanchez e Sobolev, 2005

A abordagem *top-down* é tradicionalmente utilizada pela vertente de engenheiros e cientistas, já a vertente *bottom-up* está mais presente nos estudos de químicos, físicos e biólogos. As desvantagens dos métodos *bottom-up* são relacionadas à reprodutibilidade e à quantidade de material sintetizado, já na abordagem *top-down* o custo e o grau de complexidade estão diretamente ligados a precisão que se deseja manipular a matéria (GIMÉNEZ, 2010).

A indústria eletrônica, por exemplo, utiliza principalmente as técnicas de litografia e engenharia de precisão, que fazem parte dos processos *top-down*. Segundo Giménez (2010) esta abordagem possui dois princípios fundamentais: “(i) construir máquinas reais com ações similares às das máquinas maiores e familiares para todos e (ii) miniaturizar as máquinas”. Assim é possível desenvolver muitas aplicações futuras, como sensores de nanocomputadores, chips implantados ou tecnologia de monitoramento e controle eletrônico em nano escala.

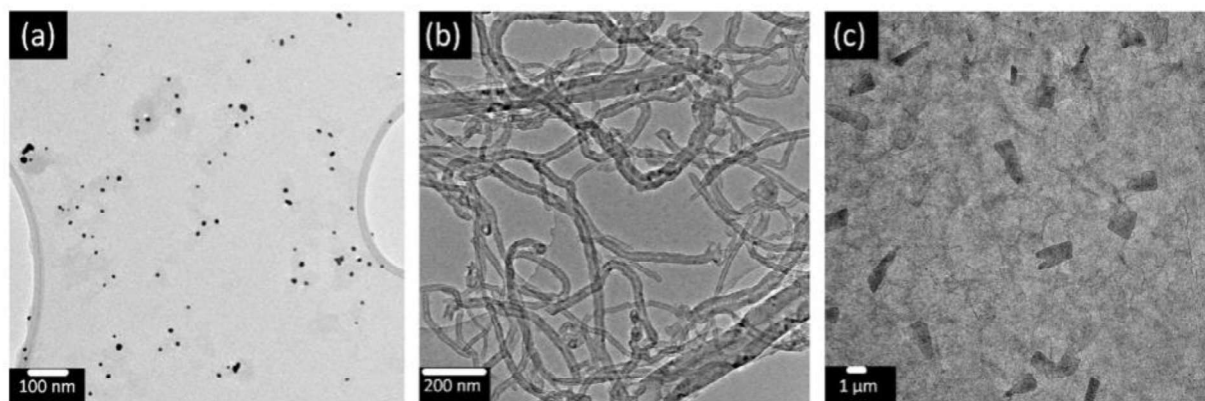
A química das matérias e a química supramolecular é inspirada principalmente pela complexidade dos objetos no mundo biológico e como são estritamente organizados e se auto organizam.

2.1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS NANO MATERIAIS

São denominados nanomateriais os materiais que apresentem pelo menos uma dimensão na escala nanométrica, que varia entre 1 a 100 nm, podem ser metálicos, cerâmicos ou poliméricos e possuam estrutura cristalina ou amorfa. Os NMs construídos pelos diversos métodos empregados podem ser categorizados pelo seu aspecto dimensional. A classificação utilizada por Korayem, *et al.*, (2017), dispõe os nano materiais de acordo com a classificação:

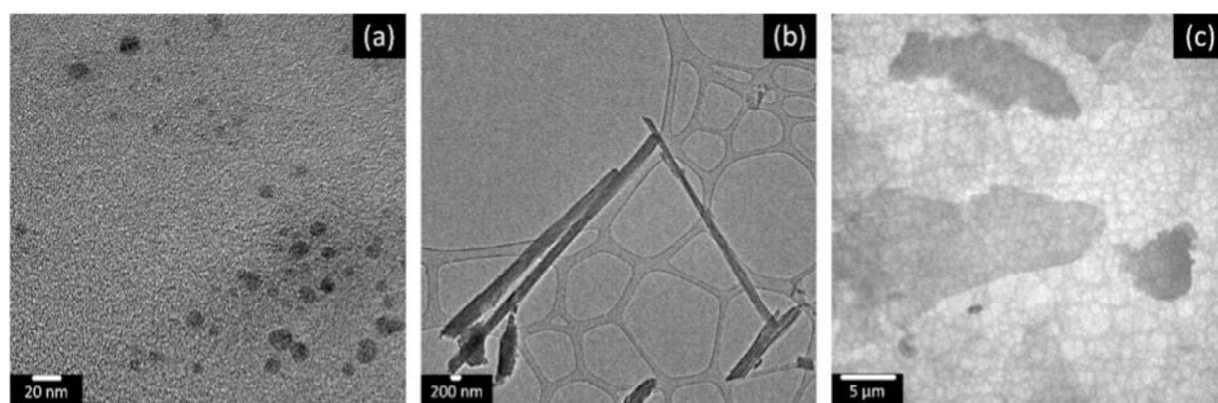
- (i) zero-dimensional (0D): são as nanopartículas que apresentam todas as dimensões em nano escala, ou seja dimensões menores que 100nm, como por exemplo nano-(SiO₂, TiO₂, ZnO e CaCO₃) – Figuras 4 (a) e 5 (a).
- (ii) unidimensional (1D): são os conhecidos nanotubos, como os nano tubos de carbono (CNTs). São classificados como 1D pois apresentam 2 dimensões em nano escala e a terceira em grandezas maiores – Figuras 4 (b) e 5 (b).
- (iii) bidimensional (2D): é originalmente uma folha com sua espessura na nanoescala e seus lados se espalhando além do critério 'nano'. Exemplos de materiais 2D são as nanoargilas, o grafeno e seus derivados, como o grafeno óxido (GO) – Figuras 4 (c) e 5 (c).

Figura 4. Imagens de Microscopia de transmissão eletrônica do (a) Fulereno como nanopartícula 0D (b) CNTs como nanotubos 1D e (c) GO como nanofolhas 2D.



Fonte: Korayem, *et al.* (2017)

Figura 5. Imagens de Microscopia de transmissão eletrônica da (a) Nano sílica como nanopartícula 0D (b) Halosita como nanotubos 1D e (c) Nanoargilas como nanofolhas 2D.



Fonte: Korayem, *et al.* (2017)

2.1.3 APLICAÇÃO DOS NANOMATERIAIS

As possibilidades de aplicação de materiais na escala nano são ampliadas em comparação com sua escala de uso convencional, devido ao fato de que as propriedades dos materiais são fortemente dependentes do tamanho das partículas. Isso significa que todas as propriedades dos materiais, como ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte e catalíticas, se manifestam de maneira diferente quando estão abaixo de um certo tamanho crítico, como definido por Zarbin (2007). Portanto, é possível preparar novos materiais com propriedades e possibilidades de uso

distintas ao controlar o tamanho e a forma das partículas dos materiais já conhecidos. Dessa forma, segundo Zarkin (2007), é possível modular as propriedades de todas as classes de materiais, como metais, semicondutores, cerâmicas, polímeros e compósitos, sem alterar sua composição química ou estrutura tridimensional, apenas por meio do controle do tamanho e formato das partículas.

Deste modo, algumas aplicações são apresentadas a seguir:

- **Indústria Alimentícia:**

A nanotecnologia em alimentos possui várias aplicações, como destacado por Assis *et al.* (2012), incluindo o desenvolvimento de novos materiais funcionais, processamento em micro e nanoescala, produção de nanossensores para segurança alimentar, e o uso de nanopartículas lipídicas sólidas, nanoemulsões e nanocápsulas para encapsulação e proteção de componentes lipofílicos funcionais. Além disso, os nanocompósitos são utilizados na embalagem de alimentos para aumentar a vida útil e reduzir a necessidade de plásticos.

- **Aplicações em reações catalíticas:**

Os catalisadores desempenham um papel fundamental em diversas aplicações, como o processamento de combustíveis, purificação de efluentes e gases industriais. A nanocatálise tem sido amplamente utilizada nas indústrias química e farmacêutica, contribuindo para a eficiência energética e a redução de resíduos químicos. Essa tecnologia é aplicada no tratamento de águas residuais, na utilização otimizada de reagentes catalíticos seguros, na redução do dióxido de carbono (CO₂RR), na fotocatalise e na reação de hidrogenação (SHARMA *et al.*, 2015).

- **Sensores:**

A nanotecnologia é empregada no desenvolvimento de dispositivos de detecção eletroquímica de alto desempenho para diagnóstico médico, segurança ambiental e alimentar. Bratovic (2019) apresenta exemplos de diferentes nanomateriais utilizados na determinação eletroquímica de aditivos e contaminantes comuns, como hidrazina (N₂H₄), verde de malaquite (MG), bisfenol A (BPA), ácido ascórbico (AA), cafeína, ácido cafeico (CA), sulfito (SO₃²⁻) e nitrito (NO²⁻), encontrados em alimentos e bebidas. Além disso, há o método eletroquímico de detecção de glicose amplamente utilizado por pacientes com diabetes, por meio de medidores de glicose no sangue. Os nanotubos de carbono também são utilizados na detecção molecular, como sensores de gás, pequenos sensores moleculares, detectores eletroquímicos e aplicações cromatográficas.

- Nanomedicina:

Algumas nanopartículas, como as de prata, têm uma forte e ampla atividade antibacteriana, o que as torna úteis na desinfecção de dispositivos médicos. Além disso, estão sendo estudados e utilizados nanomateriais biocompatíveis, como nanopartículas de ouro e nióbio, em materiais odontológicos e ortopédicos. A utilização direcionada de medicamentos através de nanomateriais é uma forma altamente eficiente de terapia, pois permite atingir apenas as células ou áreas afetadas. Isso reduz os efeitos colaterais dos medicamentos. Essa abordagem é especialmente útil no tratamento do câncer, pois permite a entrega direta dos medicamentos às células afetadas sem prejudicar as células saudáveis (BRATOVČIC, 2019).

- Construção Civil:

Já existem exemplos de NMs sendo utilizados no desenvolvimento de tintas e materiais de acabamento para fachadas e paredes internas, os quais possuem propriedades autolimpantes, resistência à descoloração e arranhões. Além disso, é possível obter vidros autolimpantes através do uso de nano óxidos fotocatalíticos, assim como revestimentos nanométricos de polímeros condutores que protegem o aço carbono contra corrosão (SOBOLEV *et al.*, 2005). Já, os estudos de adições de NMs em matrizes cimentícias visam compreender a influência dos NMs na resistência, durabilidade, custos de construção e manutenção de concretos e estruturas de concreto (OLAFUSI *et al.*, 2019), bem como na redução das emissões de CO₂ e na obtenção de novas propriedades.

2.2 MATERIAIS CIMENTÍCIOS

2.2.1 QUÍMICA DO CIMENTO

O cimento Portland é produzido através da queima de uma mistura complexa de materiais calcários, argilosos e materiais contendo sílica, alumina e óxidos de ferro, em uma temperatura conhecida como temperatura de clinquerização. Após esse processo, os materiais são moídos e adicionados outros componentes complementares que modificam e aprimoram as propriedades finais do cimento. Essas matérias-primas estão amplamente disponíveis em praticamente todos os países, o que contribui para a disseminação e a globalização do cimento pelo mundo (NEVILLE, 2016).

As principais fontes de carbonato de cálcio, matéria-prima utilizada na produção de cimento, incluem minerais como calcário, giz, calcário argiloso e conchas marinhas. Para obter

sílica adicional, preferencialmente utilizada, recorre-se a argilas e folhelhos. Além disso, as argilas também fornecem alumina (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3) e álcalis, que desempenham um papel mineralizante na formação dos silicatos de cálcio, principal componente do clínquer, ilustrado na Figura 6 (MONTEIRO; METHA, 2008).

Figura 6. Grão de um clínquer de cimento Portland com uma face cortada e polida.



Fonte: Stutzman *apud* Castro, 2021

Após o processo de queima em altas temperaturas, o clínquer é moído em partículas finas, com tamanho entre 10 e 15 μm . Concomitantemente, é adicionada gipsita ou sulfato de cálcio para controlar as reações iniciais de pega e endurecimento do cimento (MONTEIRO; METHA, 2008).

A Tabela 1, retirada de Neville (2016), apresenta os compostos do cimento juntamente com as abreviações correspondentes para cada um deles. A notação abreviada, utilizada na química do cimento, descreve cada óxido por uma letra respectivamente: $\text{CaO} = \text{C}$; $\text{SiO}_2 = \text{S}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$; e $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$. Da mesma forma, H_2O no cimento hidratado é representado como H, e SO_3 , como S.

Tabela 1. Principais Compostos do cimento Portland

Nome do composto	Composição em Óxidos	Abreviatura
Silicato Tricálcico	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S
Silicato Dicálcico	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato Tricálcico	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Fonte: Neville, 2016

As propriedades do cimento são diretamente influenciadas pela sua composição, tanto no estado fresco quanto no endurecido. Por essa razão, existem vários tipos de cimento, cada um com

composições e características distintas. A seguir, destacam-se alguns dos tipos mais comuns, segundo Castro (2021) e a NBR 16697 (2018):

a) Cimento Portland comum: Também conhecido como CP I ou CP I-S (com adição). De acordo com a norma brasileira, é obrigatório o acompanhamento da sigla com os números 25, 32 ou 40, que representam a classe de resistência à compressão em MPa aos 28 dias de idade.

b) Cimento Portland tipo II: Trata-se de um cimento composto, resistente ao ataque de sulfatos. O tipo de CP II varia de acordo com a adição: CP II-E (com escória), CP II-Z (com pozolana) e CP II-F (com filer). Esse tipo de cimento é amplamente utilizado em diferentes fases de uma obra devido ao seu custo acessível e disponibilidade.

c) Cimento Portland de alto forno: Também conhecido como CP III, possui adição de 35 a 75% de escória, o que confere maior durabilidade ao produto.

d) Cimento Portland pozolânico: O CP IV contém de 15 a 50% de material pozolânico em sua composição. Esse tipo de cimento apresenta baixa geração de calor durante a hidratação, baixa porosidade e uma resistência superior a longo prazo em comparação com os cimentos comuns.

e) Cimento Portland de alta resistência inicial: É o cimento CP V - ARI. Assim como o CP I, não possui adições, mas possui uma dosagem diferenciada na produção do clínquer. A principal vantagem desse produto é a velocidade com que atinge a resistência máxima à compressão. O cimento ARI alcança alta resistência após apenas 7 dias de hidratação

2.2.2 PRODUTOS DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

As reações de hidratação do cimento são responsáveis pelo surgimento de produtos que possuem características de pega e endurecimento, assim o cimento só adquire propriedade ligante apenas quando é misturado à água. Dois mecanismos de hidratação são propostos.

1) Hidratação por dissolução-precipitação

Acredita-se que a dissolução dos compostos anidro após o contato do cimento com a água em seus constituintes iônicos seja seguida por nucleação e precipitação dos hidratados na superfície do grão. Propõe uma completa reorganização dos constituintes durante a hidratação do cimento (MONTEIRO; METHA, 2008; KONG *et al.*, 2018).

2) Mecanismo topoquímico ou hidratação no estado sólido

Neste mecanismo, as reações ocorrem diretamente na superfície dos compostos, sem que eles se dissolvam na solução. A sequência seria a seguinte: quando o cimento entra em contato com a água, um clínquer silicoso rico em cálcio liberaria íons Ca^{2+} na solução. Isso resulta na

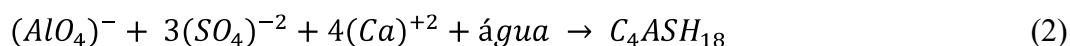
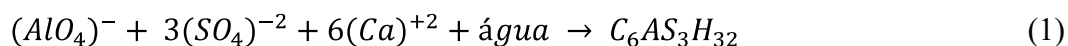
formação de um sólido com baixo teor de cálcio, que reage com a solução rica em cálcio para formar géis C-S-H (Figura 07). Esse processo leva a um aumento no volume dos produtos de hidratação em comparação com o cimento não hidratado, resultando em um inchaço (KONG *et al.*, 2018).

Para alguns pesquisadores ambos mecanismos podem ocorrer simultaneamente durante a hidratação, para Kong *et al.* (2018) a relação água/sólido é determinante. Eles acreditam que quando esta relação é relativamente pequena (0,25- 0,7), a reação topoquímica predomina porque a maior parte do sólido não se dissolve em água. No entanto, mesmo nessas condições, ambas as reações podem ocorrer de forma conjunta quando o sólido adicionado à água não se dissolve completamente.

Para Monteiro e Metha (2008), o mecanismo de dissolução-precipitação é dominante nos estágios iniciais da hidratação do cimento. Posteriormente, quando a mobilidade iônica se torna restrita, temos a predominância das reações topoquímicas.

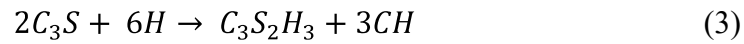
De fato, os diferentes compostos anidros presentes no cimento não hidratam na mesma velocidade. Os aluminatos, por exemplo, são conhecidos por hidratarem mais rapidamente do que os silicatos, desempenhando um papel importante no enrijecimento e pega da pasta de cimento, levando à perda de consistência e solidificação. Por outro lado, os silicatos têm um impacto direto no desenvolvimento da resistência da pasta de cimento (MONTEIRO; METHA, 2008).

A reação imediata do C₃A com a água é controlada pela adição de gipsita (Ca(SO₄) • 2H₂O), que reage instantaneamente com os álcalis e a presença de seus íons diminuem a solubilidade do C₃A. Dependendo das concentrações de aluminatos e íons sulfatos na solução os produtos de hidratação são pequenas agulhas prismáticas conhecidas como etringita (Equação 1) e finas placas hexagonais dos monossulfatos (Equação 2) (MONTEIRO; METHA, 2008).



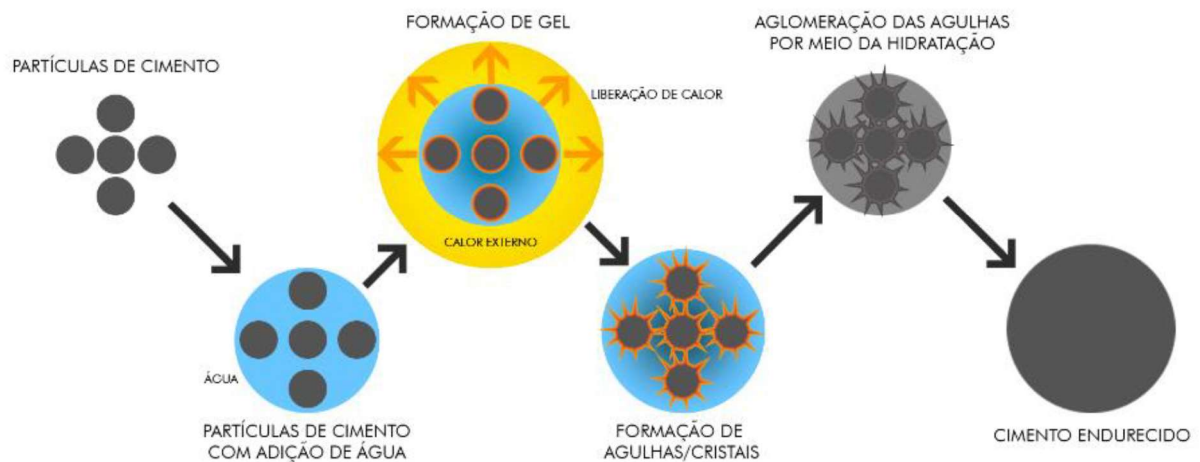
Durante a hidratação do cimento, os componentes C₃S e C₂S reagem para formar diferentes produtos. O C₃S contribui para a resistência mecânica inicial da pasta de cimento no estado endurecido, enquanto o C₂S é responsável pelo aumento da resistência mecânica em estágios mais

avançados. Os produtos resultantes incluem o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que é um gel rígido com estrutura pouco cristalina e porosa, cristais de hidróxido de cálcio (CH), etringita, aluminatos de cálcio hidratados e monossulfoaluminato de cálcio hidratado (MONTEIRO; METHA, 2008). As Equações 3 e 4 representam as reações para as pastas completamente hidratadas de C_3S e C_2S , com o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) representado por $C_3S_2H_3$.



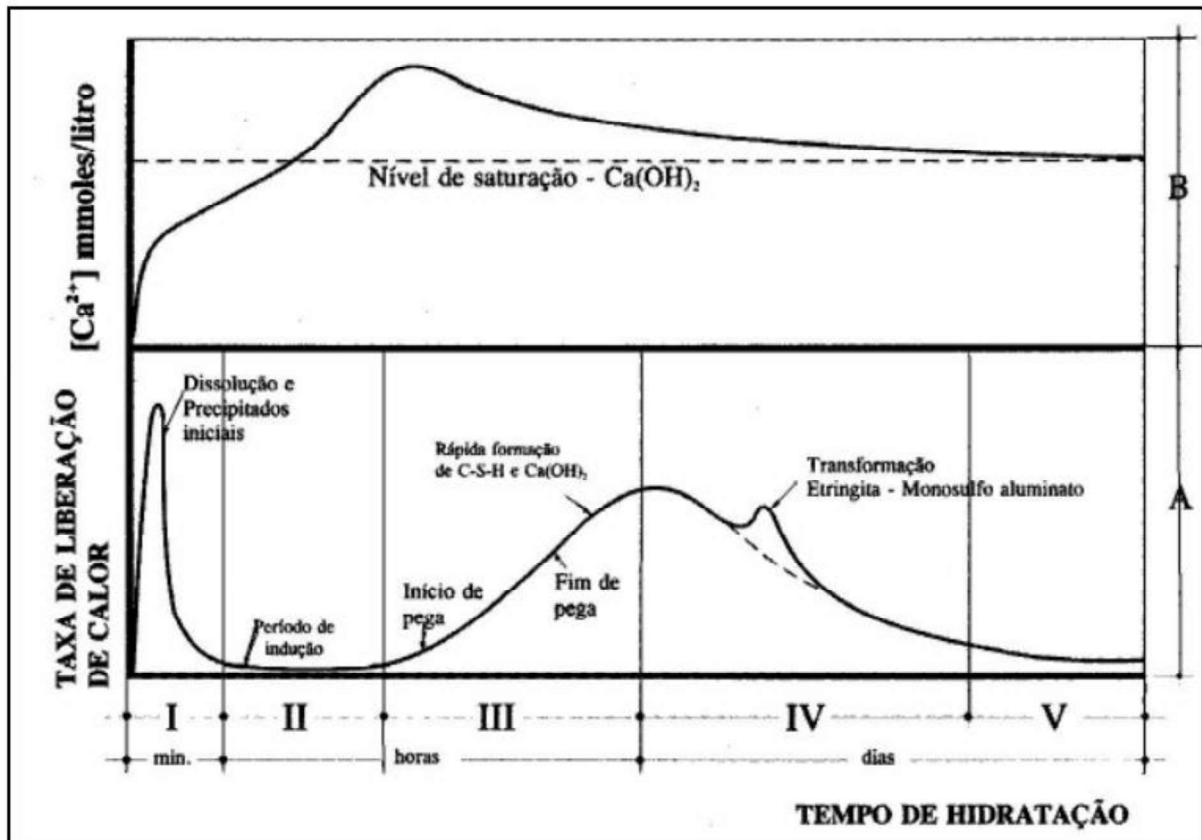
Resumidamente a hidratação do cimento é representada pela Figura 7. Porém, as etapas de hidratação do cimento podem ser cronologicamente divididas em fases apresentadas por Quarcioni (2008) de acordo com a Figura 8, que leva em consideração o calor de hidratação da pasta de cimento para a determinação da termodinâmica das reações, e são apresentadas a seguir:

Figura 7. Mecanismo topoquímico de hidratação do cimento.



Fonte: Tékhton, 2017

Figura 8. Representação esquemática da liberação de calor (a) e a concentração de Ca^{2+} em solução (b) durante a hidratação do cimento. Indicação das etapas (I) Estágio Inicial; (II) Período de Indução; (III) Período de Aceleração; (IV) Período de Desaceleração e (V) Estágio Final.



Fonte: Quarcioni, 2008

(i) Estágio Inicial

Imediatamente após contato do cimento com a água, inicia-se a dissolução de sulfatos alcalinos e de sulfato de cálcio representado pelo pico inicial. Os componentes anidros C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF também passam pelo processo de dissolução, resultando no início da formação de uma camada de gel de C-S-H que reveste a superfície dos grãos anidros do clínquer. Além disso, outra camada de gel também é iniciada, porém de um gel amorfo rico em aluminato e pequenas agulhas de etringita (fase AFt) (QUARCIONI, 2008).

Os principais componentes presentes na fase aquosa em contato com o cimento são:

- Silicatos de cálcio (C_3S , C_2S): Ca^{2+} e OH^-
- Aluminatos de Cálcio (C_3A) e ferritas (C_4AF)
- Sulfato de Cálcio (CaSO_4): Ca^{2+} e SO_4^{2-}
- Sulfatos alcalinos (Na_2SO_4 e K_2SO_4): Na^+ , K^+ e SO_4^{2-}

(ii) Período de indução

As camadas de gel se desenvolvem sobre os grãos anidros do cimento criando uma barreira entre as fases anidras e a solução aquosa. Durante esse período, há um aumento nas concentrações de íons Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} e OH^- na solução. A concentração de íons cálcio atinge um nível de saturação no final desse estágio e começa a declinar. Esse período, também conhecido como dormência, dura aproximadamente de 30 minutos a 3 horas, e termina quando a camada de gel depositada sobre os grãos de clínquer é destruída ou se torna mais permeável à difusão iônica (QUARCIONI, 2008).

(iii) Período de Aceleração

O mecanismo de dissolução-precipitação predomina, levando à supersaturação iônica da fase aquosa e à rápida formação de C-S-H e CH (hidróxido de cálcio), principais produtos formados nesta fase. Nesse estágio, ocorre um declínio gradual na concentração de íons cálcio na solução e é marcado pelo surgimento do segundo pico na curva de calor de hidratação que indica o início da desaceleração na geração de calor do sistema (QUARCIONI, 2008).

Durante o período de aceleração, ocorre o fenômeno da pega, em que os silicatos, especialmente a alita (C_3S), hidratam rapidamente até atingir a taxa máxima de hidratação, acompanhada pela liberação máxima de calor. Também ocorre a precipitação da etringita. A taxa e a extensão da hidratação nesse período são influenciadas pela formação do C-S-H e pela área específica do clínquer (QUARCIONI, 2008).

(iv) Período de Desaceleração

Os precipitados de hidratos que cobrem as partículas de cimento, dificultam a solubilização das fases anidras, por isso há uma diminuição na concentração de íons em solução e conseqüentemente uma diminuição gradual na taxa de evolução de calor. Nesse período, as reações lentas continuam, resultando na formação adicional de C-S-H e CH. O mecanismo de reação nesse estágio é controlado pela difusão iônica ou pela reação topoquímica. Alguns tipos de cimento com teor de C_3A acima de 12% apresentam a formação de etringita tardia que é representada por um ombro característico na curva de calor de hidratação (QUARCIONI, 2008).

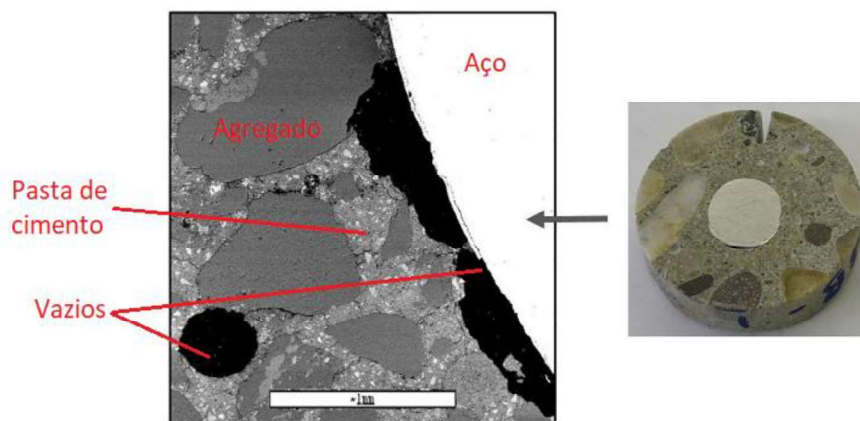
(v) Estágio final

A hidratação da fase ferrita ou a conversão da fase **Af_t** para **Af_m** pode ocorrer estando associada a um novo ombro sequencial, porém mais discreto que o anterior. As reações de hidratação continuam por meio do mecanismo topoquímico e a pasta vai se tornando cada vez mais densa com a ocupação dos produtos de hidratação (QUARCIONI, 2008).

2.2.3 NANO, MICRO E MACRO ESTRUTURA

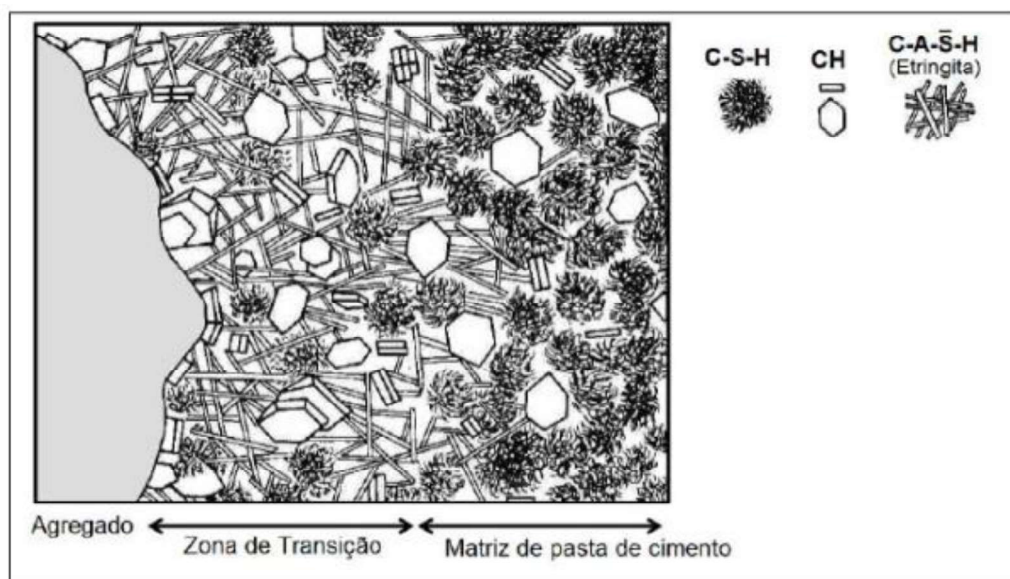
O concreto é um material compósito que consiste de um meio aglomerante no qual estão aglutinadas partículas ou fragmento de agregado. Macroscopicamente, dividimos o concreto em duas fases, a pasta de cimento e o agregado (Figura 9), porém analisando microscopicamente percebe-se a heterogeneidade da pasta, além de uma zona próxima a sua interface com agregado que se apresenta muito diferente da microestrutura da matriz. Podemos, assim, distinguir três constituintes da microestrutura do concreto: pasta de cimento hidratada, agregado e zona de transição (Figura 10) (MONTEIRO; METHA, 2008).

Figura 9. Macro estrutura do concreto armado.



Fonte: Adaptado de Duraman e Richardson, 2020

Figura 10. Microestrutura do concreto



Fonte: Monteiro e Metha, 2008

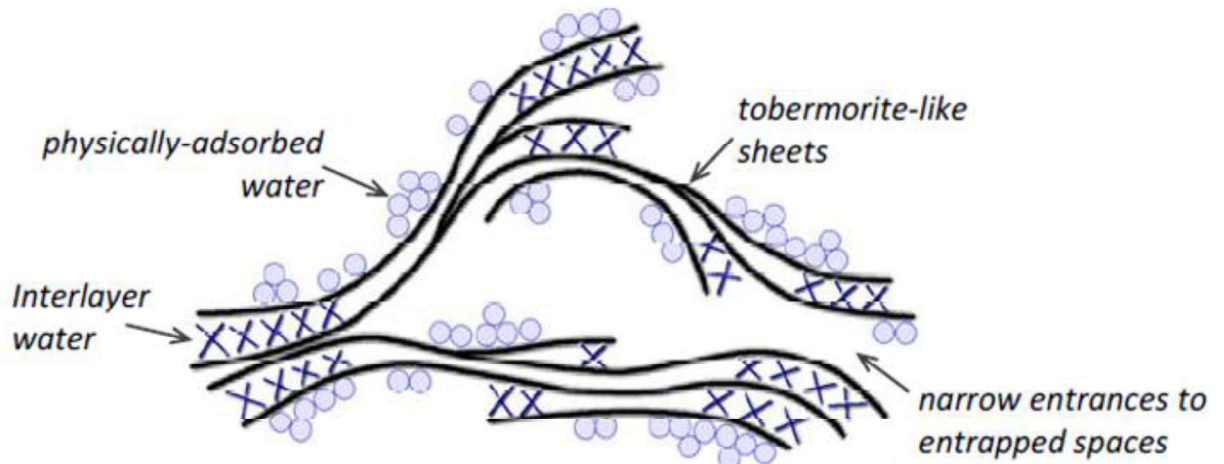
Cada constituinte da microestrutura apresenta uma distribuição de diferentes tipos e quantidades de fases sólidas, amorfas, poros e microfissuras. No caso da pasta o desenvolvimento das reações de hidratação do cimento determina as quantidades dos sólidos/produtos considerados benéficos para propriedades mecânicas finais do concreto (Silicato de Cálcio hidratado C-S-H, por exemplo) ou maléficos (Hidróxido de Cálcio, por exemplo). Além destes produtos, podemos observar partículas de cimento anidro, que ainda não passou pelas reações de hidratação; vazios, que variam desde de ar incorporado, vazios capilares, à espaços interlamelar no C-S-H; e águas presentes nos capilares, adsorvidas nas superfícies dos sólidos, associadas ou combinadas às estruturas das moléculas (MONTEIRO; METHA, 2008).

O C-S-H tem sido objeto de muitos estudos com objetivo de entender o comportamento da nanoestrutura dos materiais cimentícios. Raki *et al.*, (2010) relata modelos sugeridos que variam de coloidal a “camadas”. No modelo coloidal, menos complexo, as partículas de gel são mantidas unidas principalmente pelas forças de Van der Waals e o espaço entre elas é chamado de "porosidade do gel" que é acessível apenas por moléculas de água.

Pelisser, *et al.*, (2011), determina o C-S-H como “um material lamelar, semi-cristalino, intrinsecamente complexo – principalmente em relação às forças de ligação atuantes – formado por um empilhamento aleatório de partículas, onde cada partícula é formada pelo empilhamento de folhas (aproximadamente 12 nas melhores condições de síntese) e cada folha é composta por

uma dupla camada central de octaedro de cálcio envolvida por duas camadas de silicatos de cálcio”.

Figura 11. Modelo físico simplificado do cimento Portland hidratado em nanoescala



Fonte: Raki, 2010

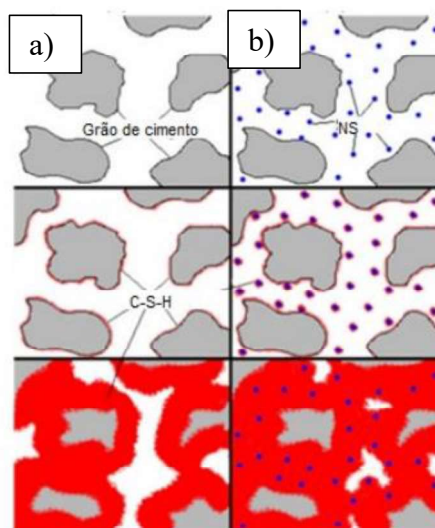
Ainda segundo Pelisser, *et al.*, (2011) a complexidade do C-S-H tem sua origem na coesão de sua estrutura que depende das forças de ligações entre as folhas, classificadas como nanoestruturas, juntamente com as ligações sólido-sólido entre partículas e a água adsorvida na superfície, classificadas como ligações na mesoestrutura.

2.3 ADIÇÕES DE NANO PARTÍCULAS EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

2.3.1 NUCLEAÇÃO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

A interação entre nanopartículas (NPs) bem dispersas e os produtos de hidratação do cimento, como o C-S-H, desempenha um papel significativo ao acelerar sua formação. Essas Nps atuam como centros de cristalização, fenômeno conhecido como nucleação da reação, e também favorecem a formação de aglomerados uniformes e de menor tamanho (Figura 12). Esse processo contribui para o aprimoramento das propriedades do cimento.

Figura 12. Efeito de nucleação da NS, sendo a) processo de hidratação do cimento puro sem adição e b) com adição de NS.

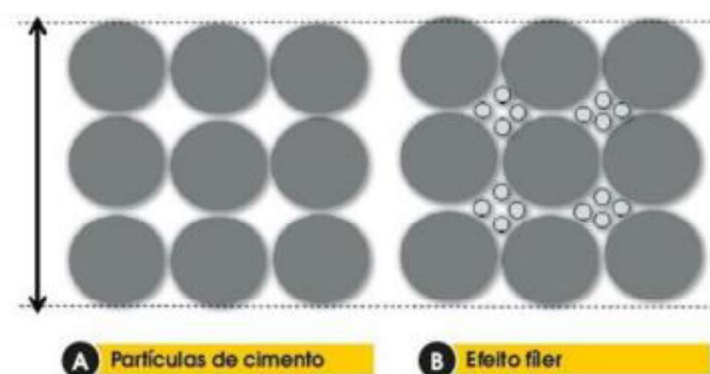


Fonte: Assis, 2020

O processo de nucleação acelera o processo de formação da camada de gel de C-S-H. Esse processo pode estar também intimamente ligado ao fato de diminuição das concentrações de íons cálcio e íons hidroxila durante os primeiros minutos do processo de hidratação, segundo Stein e Stevels *apud* Kong *et al.* (2018).

Além disso, é importante considerar os efeitos das reações pozolânicas, em NPs de sílica, por exemplo. A presença desta adição resulta no consumo de hidróxido de cálcio (CH) e na formação adicional de C-S-H a uma taxa superior à sua partícula em microescala. Essa reação pozolânica desempenha um papel crucial na otimização da pasta de cimento, conferindo maior resistência, durabilidade e redução da porosidade (SOBOLEV; GUTIÉRREZ, 2015).

As NPs também podem influenciar em escalas maiores, preenchendo os vazios entre os grãos de cimento. Esse efeito de preenchimento, conhecido como efeito filler, leva à imobilização da água (Figura 13). Além disso, as Nps aumentam a viscosidade da fase líquida, auxiliando na suspensão dos grãos de cimento e agregados. Isso melhora a resistência à segregação e a trabalhabilidade do sistema (SOBOLEV; GUTIÉRREZ, 2014).

Figura 13. Efeito Filler das partículas

Fonte: Assis, 2020

Outro benefício das NPs é a melhoria da estrutura da zona de transição entre o agregado e a pasta de cimento. Isso resulta em uma melhor aderência entre os agregados e a pasta, fortalecendo a interface. Além disso, as NPs atuam no intertravamento e bloqueio de rachaduras nos planos de escorregamento, melhorando a tenacidade, resistência ao cisalhamento, resistência à tração e flexão de materiais à base de cimento (SOBOLEV; GUTIÉRREZ, 2015).

Especificadamente, a utilização de nano-SiO₂ melhora a trabalhabilidade do concreto e sua resistência mecânica, além de trabalhar a favor da durabilidade aumentando a resistência à penetração de água e ajudando a controlar a lixiviação do cálcio, que está associado a vários tipos de degradação do concreto (SOBOLEV; GUTIÉRREZ, 2014). O nano-SiO₂ foi considerado mais eficiente que o uso de microsílica, a adição de 10% de nano-SiO₂ com agentes dispersores foi observado para aumentar a resistência a compressão das argamassas de cimento aos 28 dias em até 26%, em comparação a apenas 10% de aumento com a adição de 15% de micro sílica (LI *et al.*, 2014).

Li *et al.* (2006), demonstraram que o nano-Al₂O₃ aumenta em até 143% o módulo de elasticidade com uma dosagem de 5%, mas nenhuma propriedade nova foi relatada. Barbhuiya (2014) não relatou nenhuma melhoria da resistência a compressão das pastas de cimento com adição de nano-Al₂O₃, porém foi possível identificar aglomeração de partículas de Nano-Al₂O₃ o que evidencia a ineficiência da atuação das nano partículas se não estiverem bem dispersas.

Algumas nano partículas como TiO₂ e ZnO utilizadas como adições nos materiais cimentícios oferecem propriedades fotocatalíticas, o que confere uma capacidade de autolimpeza da superfície na presença de luz ultravioleta (AMOR, *et al.*, 2022).

Os estudos de Nazari e Riahi (2011) observaram o aumento da resistência a compressão das amostras com nano-Cr₂O₃ em um percentual de adição limite de 2,0% com média de partículas de 15nm curadas em águas calcárias saturadas e em todas as idades de cura.

Mohammed *et al.* (2015) estudou a estrutura de poros da matriz cimentícia com adição de óxido de grafeno. O óxido de grafeno (GO) possui uma vantagem em relação a outros nano materiais pois é facilmente disperso em água, o que torna sua aplicação muito mais prática. A pesquisa mostrou que com uma pequena quantidade de GO foi possível a redução dos tamanhos dos poros e a obtenção de maior resistência a penetração de íons cloreto.

O uso de nanopartículas em compostos cimentícios de ultra-alta resistência foi estudado por Muzenski *et al.* (2019). O uso de nanofibras de óxido de alumínio foi utilizado com o objetivo de reduzir o consumo de microsilica (usado como o principal substituto de cimento para o material). A adição de nanofibras de óxido de alumínio as argamassas na dosagem de 0,25% (por peso de materiais cimentício) melhora significativamente a força compressiva. As nanofibras atuam como pontos de nucleação para a formação de produtos de hidratação e também proporcionam o efeito de reforço para as formações CSH, reduzindo o desenvolvimento de microfissuras.

2.3.2 TÉCNICAS DE DISPERSÃO DE NANO MATERIAIS E SUA CARACTERIZAÇÃO

As dispersões são sistemas compostos por duas partes: partículas nano e microscópicas (fase dispersa) e o meio em que estão suspensas (meio disperso). Sua classificação é baseada no tamanho das partículas dispersas. As dispersões moleculares possuem partículas menores que 1,0 nm, as dispersões coloidais têm partículas entre 1 nm e 1 µm, e as dispersões grosseiras apresentam partículas suspensas maiores que 1 µm. Diversas características, como estabilidade física, tamanho de partícula e forças intermoleculares, refletem o tipo específico de sistema disperso (CHEABURU-YILMAZ *et al.*, 2019).

A aglomeração dos NMs em matrizes cimentícias representa o aumento de tamanho das partículas da dispersão coloidal e é um desafio frequente. As NMs possuem uma maior propensão

à aglomeração em comparação com materiais micrométricos, principalmente devido à sua alta área de superfície específica e forças atrativas maiores. Essa questão deve ser abordada levando em consideração o tipo de NM utilizado, classificando-os com base em sua geometria, pois alguns métodos de dispersão podem degradar sua estrutura inicial.

No caso das nanopartículas (0D), aglomerados podem se formar durante a síntese do pó, secagem, armazenamento ou uso de sistemas de suspensão (LU *et al.*, 2006). Portanto, ao utilizar essas partículas em matrizes cimentícias, é necessário estudar a dispersão em duas etapas, em diferentes meios de dispersão. Primeiramente, antes da mistura com o cimento (água de amassamento), é crucial validar que as NPs estão bem dispersas e possuem a granulometria adequada. Em seguida, é necessário analisar a estabilidade da dispersão após o contato com o cimento (soluções de poros), considerando que o meio se torna alcalino e contém diferentes íons dispersos.

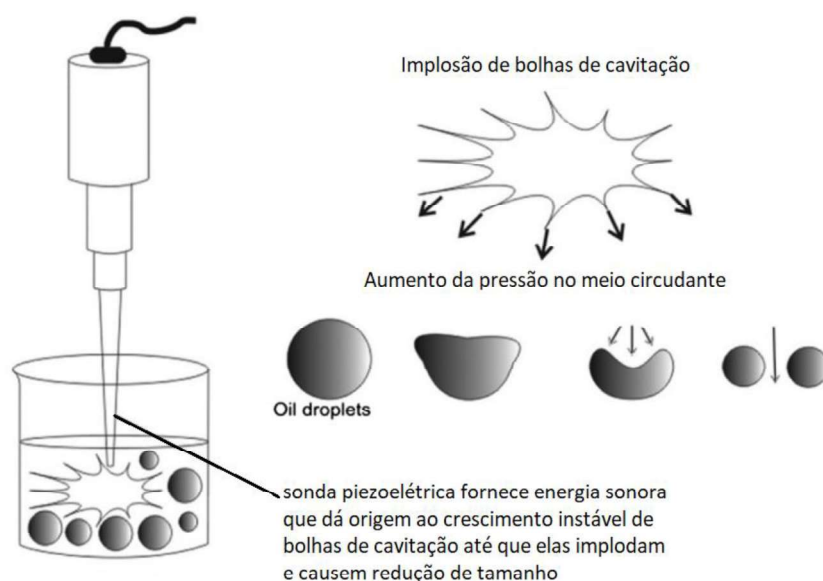
Nos últimos anos, os pesquisadores têm explorado diversas tecnologias de dispersão para lidar com o desafio da aglomeração de NPs em matrizes cimentícias. Entre essas tecnologias, destacam-se processos como mistura a seco e peneiramento das NPs com o cimento (Barbhuiya *et al.*, 2014), mistura mecânica (CHEN *et al.*, 2012), adição de surfactantes, com destaque para o uso de superplastificantes (SP) à base de policarboxilato (CHUAH *et al.*, 2018; GHANEM; ABDEL REHIM, 2018; KAWASHIMA *et al.*, 2014), processos de sonicação (CHUAH *et al.*, 2018; GHANEM; ABDEL REHIM, 2018; KAWASHIMA *et al.*, 2014; HORSZCZARUK *et al.*, 2020) e modificação da superfície (LIU *et al.*, 2023).

Particularmente, a aplicação de ultrasonicação e superplastificante (SP) no sistema formado pelas NPs com a água de amassamento tem se mostrado relevante. Essas abordagens visam melhorar a dispersão das NPs e promover a estabilidade da suspensão, evitando a formação de aglomerados indesejáveis. A ultrasonicação é empregada para quebrar as aglomerações e obter uma dispersão mais homogênea das NPs, enquanto o SP atua como um agente dispersante, auxiliando na separação e estabilização das partículas (KORAYEM *et al.*, 2017).

Sonicadores e Ultrasonicadores são equipamentos que utilizam energia sonora em frequências ultrassônicas, além da faixa audível pelos seres humanos. Ao aplicar essas altas frequências sonoras (acima de 20kHz), esses equipamentos são capazes de agitar moléculas e

partículas presentes em amostras. O princípio de atuação do processo de sonicação na dispersão é conhecido como cavitação, que envolve a formação, crescimento e colapso implosivo de microbolhas ou cavidades no meio (Figura 14). Esses colapsos transitórios geram uma região localizada de alta temperatura, que pode atingir até 5000K, e pressões de até 1000 bar. A redução do tamanho das partículas ocorre em duas etapas: a geração de gotículas no campo acústico e a criação de turbulência intensa e microjatos durante o colapso assimétrico da cavidade, resultando na quebra e dispersão das gotas na fase contínua (CHEABURU-YILMAZ, 2019; BIOPOL, 2020).

Figura 14. Redução do tamanho de gotículas de emulsão vi a ultra-som



Fonte: adaptado de Cheaburu-Yilmaz, 2019

Os superplastificantes à base de policarboxilatos (SP), inventados em 1981, são agentes redutores de água que dispersam as partículas de cimento e também podem ser utilizados como dispersantes de nanopartículas. Geralmente, são compostos por copolímeros de metoxi polietileno glicol. Em sua estrutura, os ânions da cabeça da molécula atuam como âncoras, adsorvendo nas superfícies das partículas e resultando em repulsão eletrostática entre elas. Ao mesmo tempo, as cadeias laterais ou suas caudas se esticam e se espalham pela solução de poros, causando impedimento estérico. A concentração de íons (por exemplo, Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) do cimento pode influenciar nas forças eletrostáticas de repulsão, neutralizando os grupos de carga negativa do copolímero (SHA *et al.*, 2020).

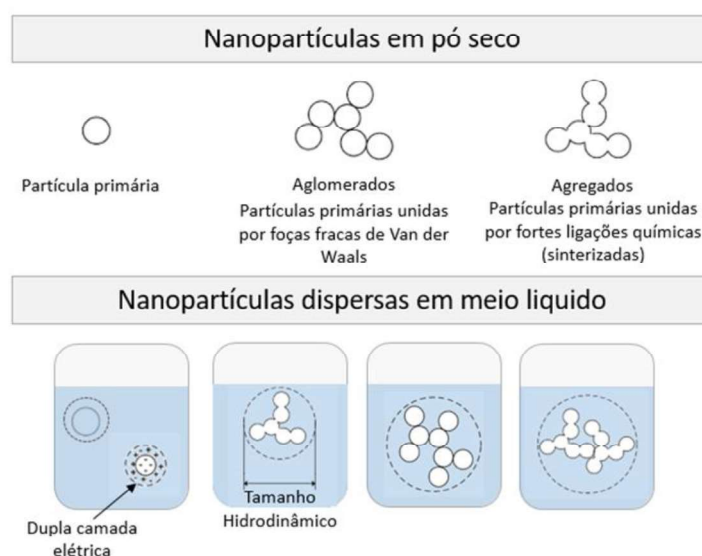
Após o contato com o cimento, é importante considerar não apenas as forças atrativas de Van der Waals, mas também a influência dos íons dissolvidos, das pontes formadas pelos íons

Ca^{2+} , o efeito do aumento do pH, ou a formação de novos compostos como destacado por Korayem *et al.*, (2017). As Nps de SiO_2 , por exemplo, têm a tendência de adsorver os íons Ca^{2+} em meio aquoso, o que pode afetar a estabilidade das partículas, levando a uma aglomeração significativa desses materiais.

No entanto, estudos recentes conduzidos por Yousefi *et al.* (2013) investigaram a interação prévia entre o nano TiO_2 e os íons Ca^{2+} , bem como o processo de ultrassonicação. Esse enfoque resultou na redução do tamanho das partículas, apesar da diminuição do parâmetro de potencial zeta. Esse efeito foi atribuído ao aumento do pH, que é um fator importante a ser considerado na dispersão das partículas.

Os parâmetros que desempenham um papel fundamental na compreensão da estabilidade e do comportamento de aglomeração de uma solução em diferentes condições são o tamanho hidrodinâmico e a carga superficial das NPs. O tamanho hidrodinâmico da NPs é maior que seu tamanho primário, pois estas, quando em solução, tendem a permanecer como aglomerados ou agregados cercados por uma dupla camada elétrica como ilustrado na Figura 15 (YOUSEFI *et al.*, 2013; BHATTACHARJEE, 2016; JIANG *et al.*, 2008). Para obter informações sobre esses parâmetros, são utilizadas técnicas como a DLS (Dynamic Light Scattering - Espalhamento Dinâmico de Luz) e a ZP (Zeta Potencial) (BHATTACHARJEE, 2016).

Figura 15. Vários estados e configurações de NPs em estado seco e quando dispersas em líquidos.



Fonte: Adaptado de Jiang *et al.*, 2008

A DLS é uma técnica que permite medir o tamanho hidrodinâmico das partículas em solução fornecendo informações sobre a distribuição de tamanhos e a presença de aglomeração. Nessa técnica, as partículas presentes na dispersão interagem com a luz de um laser, espalhando-a. A intensidade da luz espalhada é detectada e interpretada pelo equipamento de DLS. A determinação do tamanho hidrodinâmico é possível graças às interferências destrutivas e construtivas causadas pelo movimento browniano, uma vez que partículas maiores tendem a se movimentar menos, resultando em um aumento na amplitude das flutuações da luz espalhada (BHATTACHARJEE, 2016).

Por sua vez, a ZP é a medida do potencial elétrico desenvolvido no espaço entre as NPs e o meio líquido em que estão suspensas. O ZP é um indicador importante da repulsão ou atração entre as partículas em suspensão. Quando todas as partículas suspensas possuem a mesma carga elétrica, elas tendem a se repelir, evitando a aglomeração. Assim, é convencionalizado que as suspensões são consideradas estáveis quando o ZP das partículas está acima de +30 mV ou abaixo de -30 mV (YOUSEFI *et al.*, 2013).

2.4 PENTÓXIDO DE NIÓBIO (Nb₂O₅)

2.4.1 PROPRIEDADES, ESTRUTURA E CARACTERÍSTICAS

O nióbio (Nb) é um elemento químico metálico com número atômico 41. Em seu estado fundamental apresenta a configuração em sua camada de valência 4s² 4p⁶ 3d³ 5s², o que o possibilita ser encontrado em diversos estados de oxidação (de -1 a +5). Os compostos mais comuns de nióbio são os óxidos que se apresentam como Nb₂O₅, NbO, NbO₂ e Nb₂O₃. Na pesquisa em questão iremos utilizar o pentóxido de nióbio, cuja fórmula química é Nb₂O₅ (NICO, 2016).

O pentóxido de nióbio exibe uma complexidade estrutural significativa devido ao fenômeno do polimorfismo, resultando em diferentes fases, defeitos e estruturas distintas. A formação dessas diversas fases e estruturas é influenciada por vários fatores, como temperatura, tempo de tratamento térmico, material de partida, método de síntese, níveis de impurezas e interações com outros componentes. As questões relacionadas ao polimorfismo do Nb₂O₅ são de longa data e ainda persistem até os dias atuais. A Tabela 2 oferece um resumo das várias fases e estruturas envolvidas (LOPES, 2013; FALK, 2017).

Tabela 2. Fases do pentóxido de nióbio com suas respectivas estruturas e parâmetros de rede

Composto	Estrutura	Parâmetro de Rede
TT-Nb ₂ O ₅	Pseudohexagonal	a=3,607Å, c=3,95 Å
T-Nb ₂ O ₅	Ortorrômica	a=6,175Å, b=29,175 Å c=3,930 Å
B-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=12,73Å, b=4,88 Å c=5,56 Å
M-Nb ₂ O ₅	Tetragonal	a=20,44Å, c=3,822 Å
N-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=28,51Å, b=3,83 Å c=17,48 Å
H-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=21,153Å, b=3,82 Å c=19,356 Å
P-Nb ₂ O ₅	Tetragonal	a=3,876Å, c=25,43 Å
R-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=12,79Å, b=3,826 Å c=3,983 Å

Fonte: Lopes, 2013

Durante a calcinação a baixas temperaturas (100 a 400°C), o Nb₂O₅ normalmente se encontra em um estado amorfo. À medida que a temperatura aumenta, entre 400 e 600°C, ocorrem modificações em sua estrutura, resultando na formação da fase cristalina conhecida como TT-Nb₂O₅. Essa fase possui uma estrutura pseudohexagonal composta por octaedros distorcidos e bipirâmides pentagonais. Nas mesmas condições de temperatura, também é possível observar a formação e/ou transformação da fase T-Nb₂O₅, que possui uma célula unitária ortorrômica, onde cada átomo de Nb compartilha seis ou sete átomos de oxigênio, formando octaedros distorcidos ou bipirâmides pentagonais (LOPES, 2013; FALK, 2017).

A principal diferença entre essas duas fases está relacionada à fase TT, que é considerada uma forma metaestável e menos cristalina em comparação com a fase T. A fase TT é estabilizada apenas na presença de OH⁻, Cl⁻ ou vacâncias, que estão presentes como impurezas (LOPES, 2013).

As fases B-Nb₂O₅ e M-Nb₂O₅ apresentam estruturas semelhantes e são formadas quando são calcinadas em torno de 800°C. A fase B é estabilizada em temperaturas mais baixas e possui uma estrutura de fitas semelhante à do rutilo, compartilhando os octaedros de NbO₆ pelas arestas. A fase M é uma fase intermediária da fase H, porém com menor cristalinidade. A fase H-Nb₂O₅ é formada em altas temperaturas (1000°C) e possui uma estrutura monoclínica. Essa fase é termodinamicamente mais estável em comparação com a fase TT, que é a menos estável (FALK, 2017).

A Tabela 3 resume as diferentes estruturas cristalinas formadas em função das diferentes temperaturas de tratamento e a Figura 16 representa as diferentes estruturas dos principais polimorfos do Nb₂O₅.

Tabela 3. Fases e estruturas cristalinas do Nb₂O₅ formadas a partir de diferentes temperaturas de calcinação

Temperatura de Tratamento Térmico (°C)	Fase Formada	Estrutura
~500	TT	Pseudohexagonal
~600	T	Ortorrômica
~800	B	Monoclínica
~800	M	Tetragonal
~1000	H	Monoclínica

Fonte: Falk, 2017

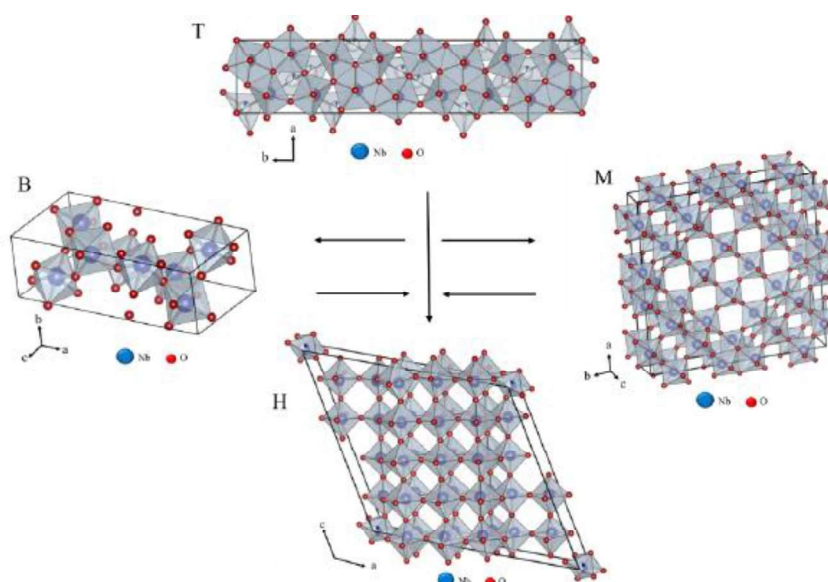


Figura 16. Esquema mostrando as estruturas dos principais polimorfos do Nb₂O₅

Fonte: Falk, 2017

Devido a sua rica e complexa estrutura, Nb₂O₅ possuem diversas propriedades físicas, químicas, magnéticas e elétricas. Essas propriedades tornam o Nb₂O₅ um material altamente promissor, adequado para uma ampla gama de aplicações, incluindo catálise, dispositivos eletrocromáticos, fotocatalise, detecção de gases e biomateriais (FALK, 2017).

Em termos de características físicas e químicas, o Nb₂O₅ possui uma densidade de massa de 4,95 g/cm³ e um ponto de fusão de 1495°C. É um composto de cor branca e ocorre naturalmente no estado sólido. É anfótero, comportando-se como ácido em meios básicos e como base em meios ácidos, o que lhe confere suas propriedades catalíticas. Possui sítios ácidos de Bronsted e Lewis com alta acidez (H₀ = -5,6). Além disso, apresenta boa estabilidade térmica e química,

características fotocatalíticas, é estável ao ar e insolúvel em água. Também possui alta absorção de energia na região do ultravioleta. Do ponto de vista tecnológico, é um semicondutor de grande importância, com uma descontinuidade de energia (band gap) variando entre 3,0 e 3,4 eV (FALK, 2017; LOPES, 2013; LUIZ, 2019).

Um exemplo interessante é apresentado por Kumari *et al.* (2020). O artigo analisa diferentes amostras que passaram por tratamentos térmicos em temperaturas distintas, resultando em óxidos com diferentes fases, tamanhos de partículas e band gap. O estudo também relaciona a presença de vacâncias de oxigênio com as temperaturas de calcinação na síntese do material. Quanto maior a temperatura do tratamento, mais vacâncias de oxigênio são observadas, o que está associado a uma maior fotoatividade e aumento do momento magnético devido a esses defeitos.

A mudança na estrutura cristalina também afeta as propriedades ópticas e estruturais dos filmes de Nb₂O₅, conforme Ai e Xiong (2022). Diferentes propriedades, como espessura, índice de refração, gap óptico e rugosidade superficial dos filmes, são influenciadas pela temperatura de recozimento. Observa-se que o band gap óptico diminui ligeiramente com o aumento da temperatura de recozimento, devido às vacâncias de íons de oxigênio e à transformação de fase, resultando em uma rede mais ampla. Além disso, a rugosidade da superfície aumenta com o aumento da temperatura de recozimento, exceto para o filme recozido a 600°C, onde ocorre a transição de fase da fase amorfa para a fase cristalina. Os filmes de T-Nb₂O₅ ortorrômnicos exibem alta eficiência em propriedades eletrocromáticas.

É importante destacar que a morfologia também é modificada pelo tratamento térmico. A uma temperatura de 700°C, a fase agulha torna-se predominante, diferentemente de outras fases que apresentam cristalização em forma de grãos.

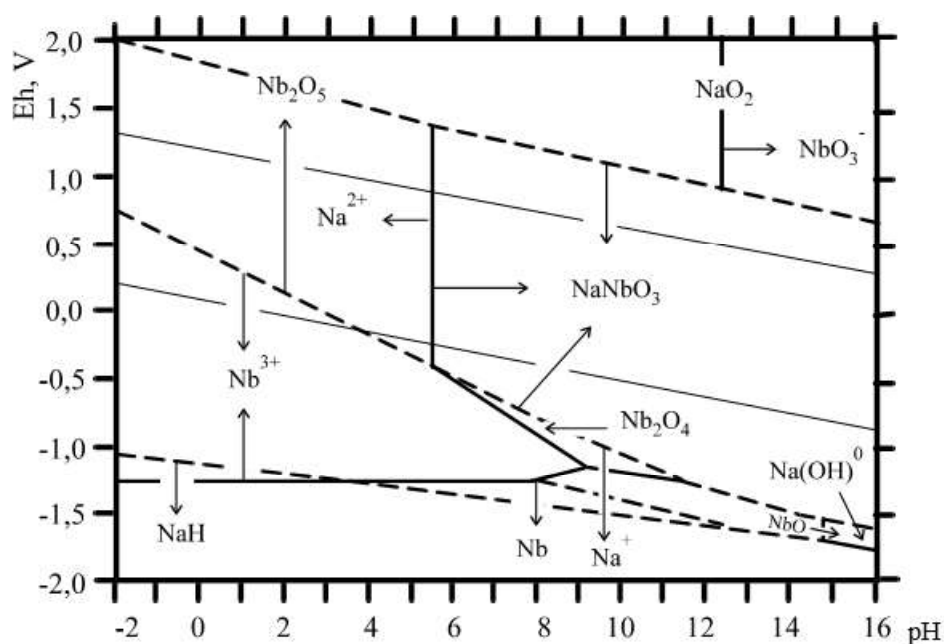
2.4.2 INTERAÇÃO COM ÍONS ALCALINOS DOS POROS DE CONCRETO

Os compostos de nióbio, embora sejam geralmente estáveis em condições normais, exibem variações na formação de compostos na presença de íons alcalinos (como Na²⁺, Ca²⁺, K⁺, entre outros) e em condições específicas. Ogasawara (1999) realizou estudos utilizando diagramas Eh-pH, que fornecem dados para avaliar as condições em que os compostos são formados com os íons de sódio e cálcio. Esses diagramas são úteis para compreender as interações entre os compostos

de nióbio e os íons alcalinos, permitindo uma análise mais precisa das condições de formação dessas espécies químicas.

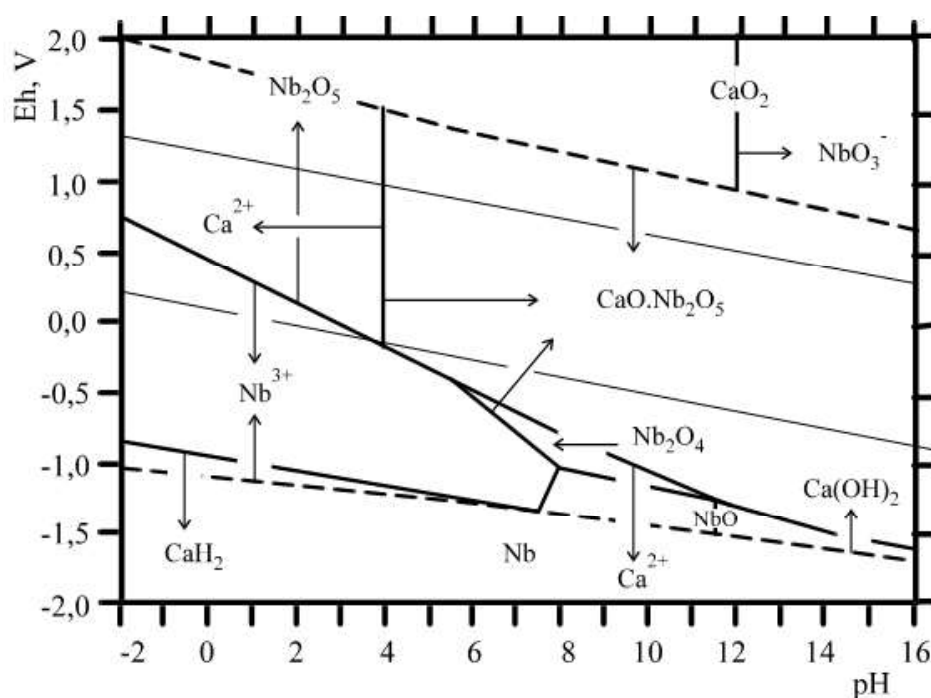
Nas condições de solução de poros do concreto, onde o ambiente é alcalino (pH entre 12 e 13) e rico em íons Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , há uma propensão para a formação de niobatos, de acordo com os diagramas desenvolvidos por Ogasawara (1999). Especificamente, as Figuras 17 e 18 dos diagramas mostram que essas condições podem favorecer a formação desses compostos de nióbio.

Figura 17. Diagrama Eh-pH do sistema Na-Nb-H₂O a 25°C para $a_{\text{Nb}}=a_{\text{Na}}=1$ molal.



Fonte: Ogasawara, 1999

Figura 18. Diagrama Eh-pH do sistema Ca-Nb-H₂O a 25°C para $a_{\text{Nb}}=a_{\text{Ca}}=1$ molal.

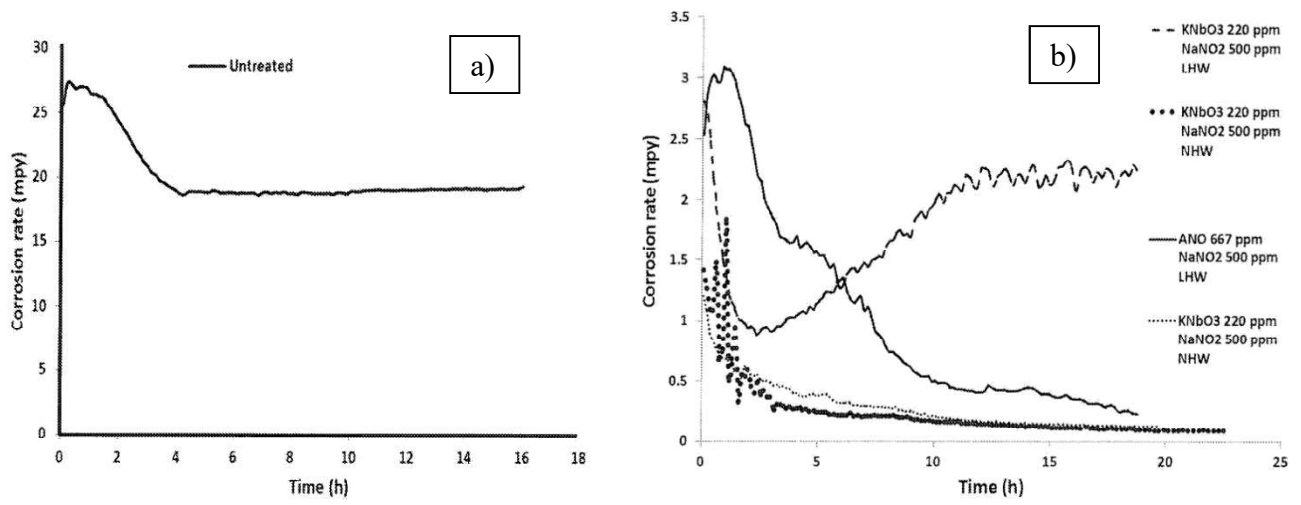


Fonte: Ogasawara, 1999

Materiais que contêm niobatos têm despertado grande interesse devido às suas aplicações em áreas como óptica, piezoeletricidade, piroeletricidade e fotocatalise, entre outras. Estudos têm explorado o potencial e o comportamento dos niobatos alcalinos em dispositivos de LEDs (diodos emissores de luz), nos quais exibem propriedades ópticas não-lineares. O niobato de lítio (LiNbO_3), niobato de sódio (NaNbO_3) e niobato de potássio (KNbO_3) são os sistemas mais amplamente estudados nessa família, com diversas aplicações em fotônica integrada. Esses niobatos são conhecidos por suas características ópticas não-lineares, óptico-acústicas e eletro-ópticas, o que os torna materiais ópticos versáteis e multifuncionais (ASSIS, 2017)

A formação de niobatos, a partir do pentóxido de nióbio, quando utilizados como adição nas matrizes cimentícias, podem ser interessantes pois os niobatos podem apresentar comportamento de inibidores de corrosão de superfícies em sistemas aquosos, como na patente registrada por Zim *et al.* (2015). O comportamento inibidor dos niobatos é apresentado pelo gráfico de ensaio de polarização linear apresentados nas patentes e ilustrados na Figura 19.

Figura 19. Taxa de corrosão de soluções sem tratamento (a) e na presença dos inibidores Niobato de potássio e niobato de amônio oxalato (b)



Fonte: Zim *et al.*, 2015

3 DELINEAMENTO DOS EXPERIMENTOS

É essencial reconhecer que a análise de nano adições em materiais cimentícios é afetada por uma gama de fatores, alguns dos quais podem ser controlados, enquanto outros não. A falta de clareza na compreensão dos fenômenos, processos e reações em andamento intensifica a necessidade de adoção de uma abordagem cuidadosamente planejada, antes da primeira moldagem em concreto ou argamassa. O objetivo vai além da mera observação das implicações dessa adição nas distintas propriedades das matrizes cimentícias. Busca-se, de fato, compreender as razões intrínsecas, sejam elas físicas ou químicas, que conduzem a consequências como o aumento ou não da resistência mecânica, atuação no combate a corrosão, aumento da resistividade elétrica ou controle da microfissuração, além de entender quais caminhos de abordagem futuras são mais interessantes de seguir.

A primeira etapa para utilização de NMs é entender como será a dispersão e a mistura desses materiais na matriz cimentícia para correta aplicação. A tendência a aglomeração é de fato um fator limitante, pois pode invalidar os efeitos benéficos que se busca com a adição em nano escala. Desta maneira, buscou-se a caracterização da técnica de dispersão do Nano-Nb₂O₅ em água no primeiro momento, com o respaldo das técnicas de DLS e Zeta Potencial.

Imediatamente após isso, o objetivo central consistiu em avaliar a interação entre o Nano-Nb₂O₅ e os íons predominantes nas matrizes cimentícias. A análise foi desencadeada após a detecção de alterações na estabilidade da dispersão, especialmente quando ocorria a interação com o cálcio. Inicialmente, a atenção se voltou para a avaliação de aspectos físicos, tais como a estabilidade das misturas, através de ensaios de sedimentação. Subsequentemente, em uma segunda fase da pesquisa, procedemos à caracterização dos produtos resultantes da interação das nanopartículas com os íons.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

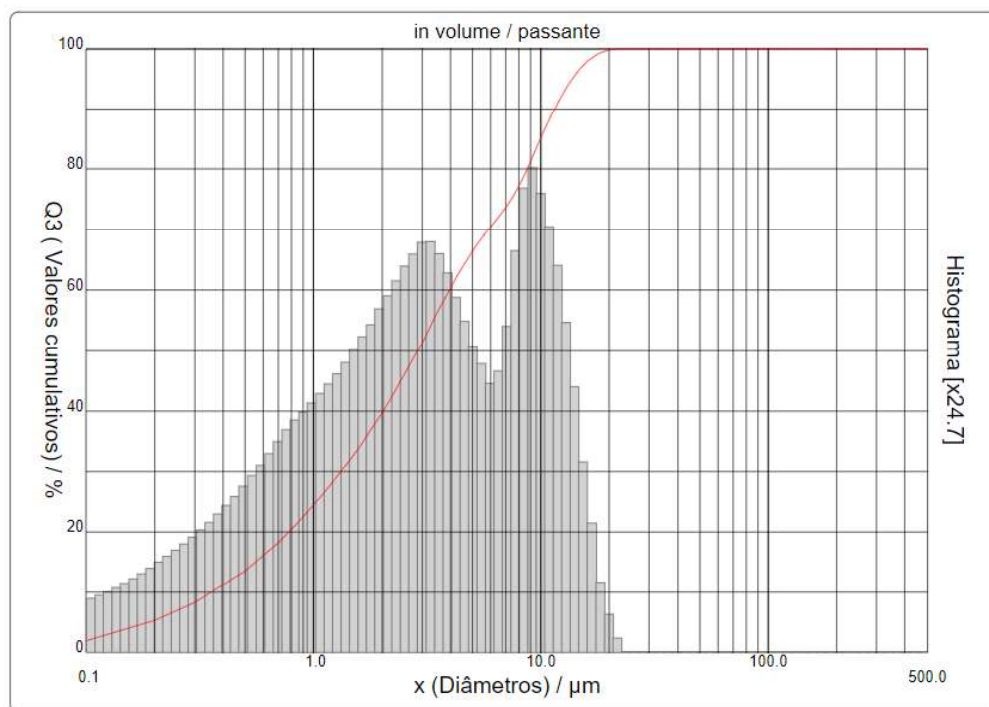
4.1.1 NANO- Nb_2O_5

4.1.1.1 MATÉRIA PRIMA

O pentóxido de nióbio foi cedido pela empresa AMG Brasil. O produto recebido é certificado com pureza de 99% e resíduos de Tântalo (0,004%), Arsênio (0,001%), Ferro (0,07%), Cromo (0,014%), Níquel (0,013%), Fósforo (<0,005%), Chumbo (0,0005%), Antimônio (0,002%), Titânio (0,002%), Tungstênio (<0,003%) e PPC 1000°C 0,7%.

O produto inicial, antes de passar pelo processo de moagem, possui um diâmetro médio de 4,58 μm , conforme demonstrado na curva granulométrica apresentada na Figura 20. Essa análise foi realizada utilizando o equipamento Cilas 1090, por meio de um ensaio a seco. Esses dados fornecem informações sobre o tamanho das partículas presentes no produto antes de ser submetido à moagem.

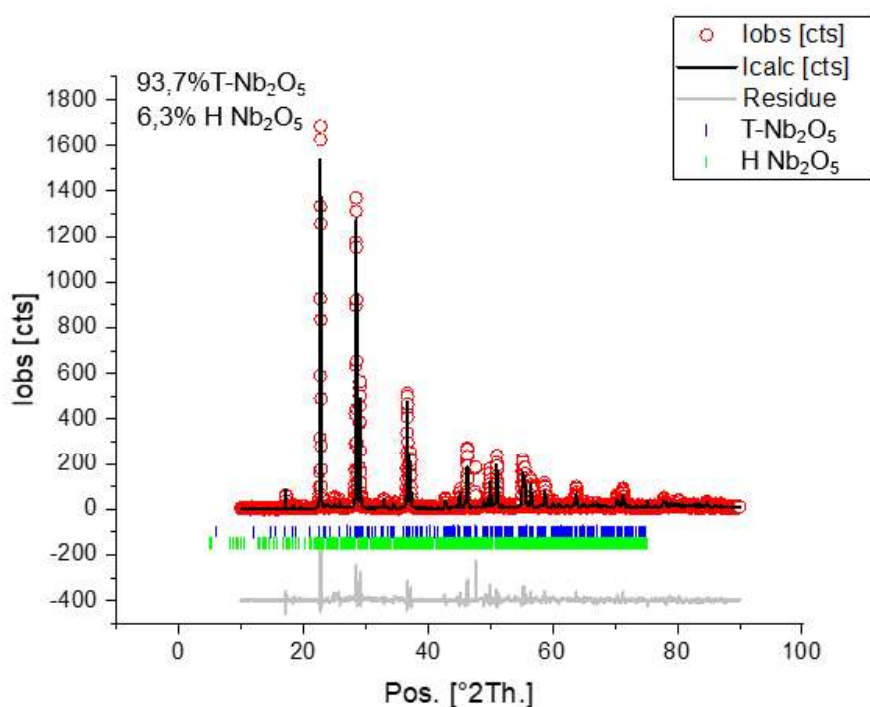
Figura 20. Curva Granulométrica Pentóxido de Nióbio



Fonte: Autor, 2022

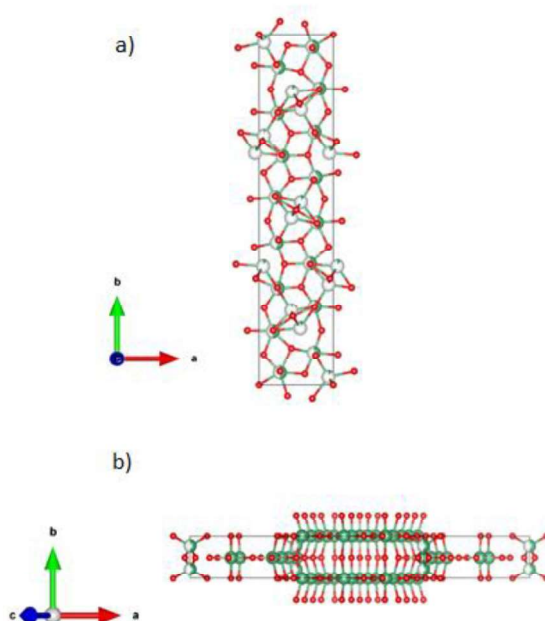
O pentóxido de nióbio se apresenta principalmente nas fases cristalinas: pseudo-hexagonal ($TT\text{-Nb}_2\text{O}_5$), ortorrômbica ($T\text{-Nb}_2\text{O}_5$) e monoclinica ($H\text{-Nb}_2\text{O}_5$), característico do seu polimorfismo. No ensaio de Difração de Raios X (DRX) realizado no campus Universidade Rural de Pernambuco - UFRPE pode ser observado que a amostra sintetizada possui a presença de duas fases, ortorrômbica (ICSD 1840) e monoclinica (ICSD 0029) (Figura 21). As presenças dessas fases indicam, segundo Gomes (2021), o possível tratamento de calcinação entre 600 e 900°C. As células unitárias das fases presentes no óxido de nióbio são apresentadas pela Figuras 22.

Figura 21. Difratoograma (DRX) refinado do Pentóxido de Nióbio



Fonte: Autor, 2022

Figura 22. Célula unitária fase a) ortorrômbica (ICSD 1840) e b) monoclinica (ICSD 0029).

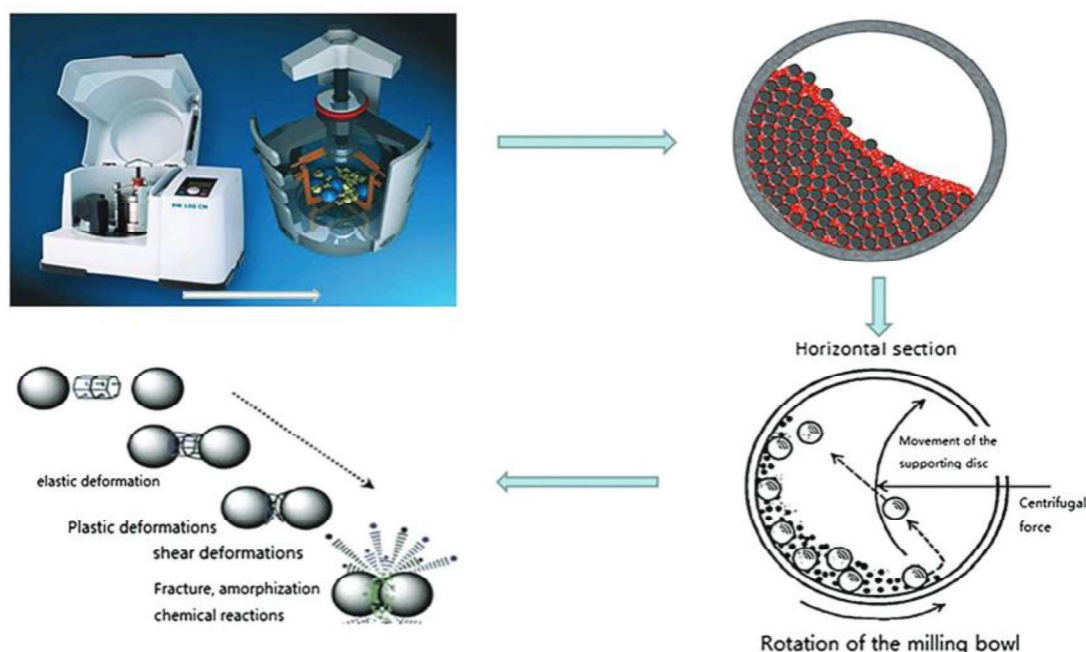


Fonte: Autor, 2022

4.1.1.2 PROCESSO DE MOAGEM E OBTENÇÃO DO NANO- Nb_2O_5

A moagem mecânica é uma técnica de obtenção de nano materiais que pode ser considerado o método de melhor custo-benefício utilizado para reduzir materiais a granel em nano escala, além de produzir misturas de diferentes fases e nanocompósitos. A grande vantagem de sua utilização reside na capacidade de produzir grandes quantidades de material no estado sólido usando métodos com equipamentos simples e à temperatura ambiente (SURYANARAYANA, 2001). A moagem é utilizada para produzir ligas de alumínio reforçadas com óxido e carboneto, resistentes ao desgaste, revestimentos em spray; nanobase de alumínio/níquel/magnésio/cobre; ligas metálicas e muitos outros materiais nanocompósitos. (BAIG N *et al.*, 2021)

Uma das técnicas de moagem mecânica é a utilização de moinhos de bolas. O princípio do método é ilustrado na Figura 23 e as variáveis influenciam no processo de moagem podem ser observadas na Tabela 4.

Figura 23. Princípio do método de moinho de Bolas

Fonte: ©2016, John Wiley & Sons, Ltd apud Baig *et al.*, 2021

Tabela 4. Variáveis que influenciam a moagem

Natureza do pó	Equipamento	Ambiente
Relação entre densidades das esferas e das partículas	velocidade de rotação do moinho	Moagem por via seca ou úmida (meio de moagem)
Diâmetro inicial	geometria do moinho	Temperatura
Tamanho dos corpos moedores e taxa de ocupação do moinho	recipiente de moagem tipo de moinho	Tempo de moagem Atmosfera de moagem

Fonte: Suryanarayana, 2001

O processo utilizado foi a moagem por via úmida, pois esta apresenta algumas vantagens significativas: consome menos energia, cerca de 75% em comparação com a moagem a seco; permite o transporte da polpa e a supressão de poeiras, eliminando a necessidade de equipamentos periféricos; evita o fenômeno da re-solda, já que as partículas tendem a ficarem dispersas no meio. Ele também dissipa o calor gerado durante a moagem e resulta em um produto final mais homogêneo. O meio dispersante utilizado foi o Etanol, sem a necessidade de agentes estabilizantes. Parâmetros utilizados no processo de moagem são apresentados na Tabela 5 e a Figura 24 ilustra a preparação do processo.

Tabela 5. Parâmetros adotados no processo de Moagem

Parâmetros adotados para a Moagem	
Equipamento :	Moinho De Bolas Servitech Ct 241
Porporção massa/ bola :	1:1
Massa bolas de Zircônia (g):	15,401
Massa de Nb ₂ O ₅ (g) :	15,401
Volume de Etanol (ml)	15
Rotação do Moinho (rpm)	380
Volume final (suspensão + bolas) (ml)	17,5
Volume do Jarro (ml)	50
Taxa de Ocupação (%)	35
Tempo de Moagem (min)	60

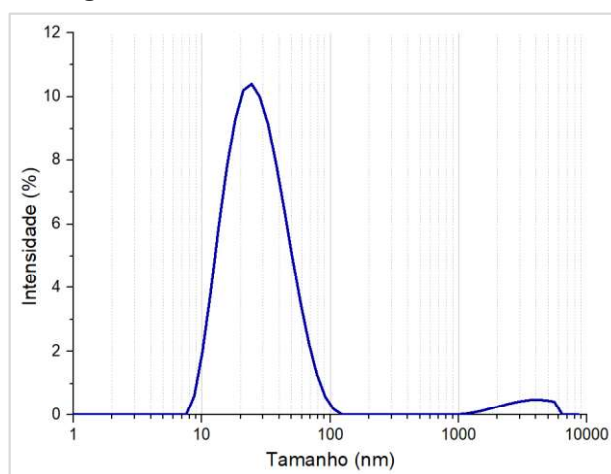
Fonte: Autor, 2023

Figura 24. Equipamentos e materiais utilizados na moagem do Nb₂O₅

Fonte: Autor, 2022

Após a moagem, as dimensões das partículas foram avaliadas em suspensão pela técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) no equipamento Zetasizer Nano do LAMAB – UFPB. O líquido utilizado na suspensão foi o Etanol numa proporção de 0,2g de Nb_2O_5 para 10ml de Etanol. A suspensão ficou 20 min no sonicador para garantir sua dispersão durante o ensaio. A medição foi realizada em 3 rodadas, cuja médias de dimensões foram 24,90nm 28,73nm e 29,97nm. A curva de granulométrica que representa o tamanho de partícula pela intensidade de luz detectada é apresentada pela Figura 25

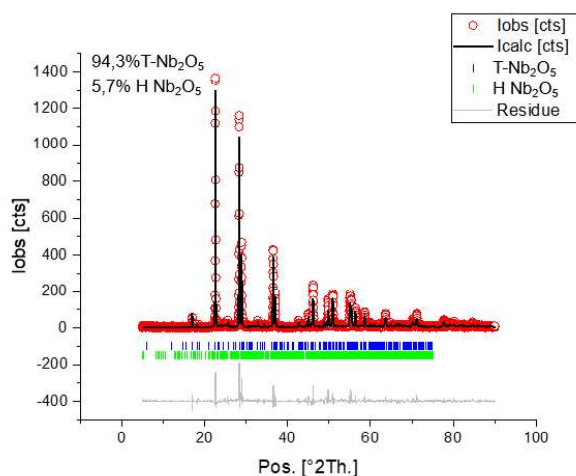
Figura 25. Curva Granulométrica do Nano- Nb_2O_5



Fonte: Autor 2022

A determinação da composição química e mineralogia do Nb_2O_5 após a moagem foi realizada pela técnica de difração de raios X, conforme mostra a Figura 26. Foi constatado que as duas fases anteriormente identificadas, ortorrômbica (ICSD 1840) e monoclinica (ICSD 0029), continuam presentes sem modificação na sua estrutura cristalina. Esse resultado evidencia que o processo de moagem emprega energia apenas para a quebra das aglomerações de partículas.

Figura 26. Difratograma (DRX) refinado do Pentóxido de Níobio Moído.



Fonte: Autor, 2022

4.1.2 ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE

O aditivo utilizado para dispersão das partículas foi o MC Power Flow. Este aditivo age como aditivo redutor de água tipo 2 – RA2 (superplastificante PCE de pega normal), evitando a aglomeração de nano partículas pois proporciona excelente dispersão das partículas. O superplastificante (SP) foi utilizado na proporção de 2% em relação a massa no Nano-Nb₂O₅. Sua adição foi realizada no momento da dispersão de Nano-Nb₂O₅ em água para avaliação de suas propriedades. O MC Power Flow é um superplastificante sintético baseado na nova tecnologia de polímeros policarboxilatos (PCE).

4.1.3 ÁGUA

A água utilizada nos experimentos foi água deionizada comercializada pelo laboratório Ciclo Farma. A água deionizada é aquela que passou pelo processo de remoção de seus íons, metais e minerais, porém não é considerada estéril, como a água destilada. A utilização dessa água é necessária para evitar a interferência de íons já contidos na água nos processos de degradação do concreto. Optou-se pelo uso da água deionizada, pois ao expor a água destilada ao ar seu pH tende a ficar um pouco mais ácido devido ao CO₂ dissolvido.

4.1.4 CIMENTO

Apesar do estudo não se concentrar na utilização de cimento em seus experimentos, adotamos o cimento CP V-ARI PLUS (alta resistência inicial) da marca LafargeHolcim produzido na zona rural de Caaporã –PB que foi cedido pela concretreia Albecon – JP como referência para a coleta de informações sobre sua granulometria utilizando o ensaio de granulometria a laser no equipamento Cilas 1090 (ensaio a seco) no complexo de laboratórios de engenharia de materiais da UFPB.

4.2 METODOLOGIAS

4.2.1 DISPERSÃO DO NANO Nb₂O₅

O programa experimental da avaliação da dispersão será dividido em duas etapas. Inicialmente, será avaliado o tamanho de partícula (DLS) de suspensões com pH neutro que

passaram por diferentes processos de ultrasonicação e o uso de um superplastificante à base de policarboxilato (SP). Também será avaliado a influência destes processos no potencial zeta da dispersão. Posteriormente, será avaliado o comportamento da dispersão em um ambiente de pH básico e na presença de íons de Cálcio.

4.2.1.1 1ª ETAPA

A dispersão de Nano-Nb₂O₅ em água deionizada foi preparada com uma concentração de 0,02g/ml. Em seguida, ela passou por diversos processos de ultrasonicação, incluindo ultrassom de banho com frequência de 25kHz (Ultronique Q3.0/25A), ultrassom de banho com frequência de 46kHz (Mugle DSG-002E) e ultrassom Tip com pulso contínuo de 20kHz e 40% de amplitude (Ultronique QR 180 novo) (Figura 27). As amostras foram preparadas e submetidas a 1 minuto de agitação mecânica, seguida de períodos de ultrasonicação em intervalos de 5 minutos (Figura 28). A cada intervalo foi realizado, em triplicata, os ensaios DLS no momento da mistura e após 4 horas.

Figura 27. Equipamento de Ultrasonicação utilizados a) Ultronique Q3.0/25^a; b) Mugle DSG-002E; c) Ultronique QR 180.



Fonte: Google imagens, 2023

Figura 28. Fluxograma de ensaio DLS potencial com utilização de ultrasonicação



Fonte: Autor, 2023

Os parâmetros da amostra considerados para o ensaio DLS foram:

- Material (Nb_2O_5): Índice de refração (RI) 2,34 e Absorção 0,214
- Dispersante (H_2O): Índice de refração (RI) 1,33, Viscosidade 0,8872 cP e Temperatura 25°C

O SP, agente estabilizador, também foi avaliado em conjunto com o tratamento ultrassônico proposto anteriormente, a fim de verificar sua eficiência. Foi adotado uma adição de 2% de SP em relação ao peso de Nano- Nb_2O_5 , o que representa uma adição percentual pequena em relação a água, não provocando incremento no índice de refração e viscosidade do dispersante.

Para a realização dos ensaios de Zeta potencial as dispersões precisaram ser diluídas a uma concentração de 0,004g/ml de acordo com a qualidade de medição do equipamento utilizado.

4.2.1.2 2ª ETAPA

Para elevar o pH da dispersão de Nano- Nb_2O_5 , foi adicionado 1g/l de hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, caracterizando um pH entre 12 e 13, equivalente ao pH das matrizes cimentícias. O índice de Refração do dispersante utilizado no ensaio do tamanho de partícula e potencial zeta não precisou de ajuste devido a adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à água, pois a concentração utilizada não provoca incremento significativo no índice de refração e viscosidade do meio.

A caracterização por DLS proposta pela etapa anterior foi novamente realizada com a presença de íons Ca^{2+} considerando apenas o processo de ultrassonicação de 46kHz e a adição de SP.

4.2.2 INTERAÇÃO DO NANO- Nb_2O_5 COM OS ÍONS PRESENTES NA SOLUÇÃO POROSA

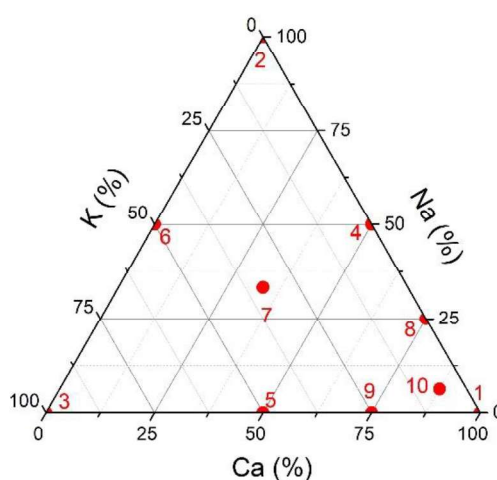
4.2.2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os íons escolhidos para a investigação da interação com o Nano- Nb_2O_5 desempenham um papel significativo na dissociação do cimento durante o processo de hidratação. É importante notar que as concentrações desses íons variam consideravelmente ao longo do processo de hidratação e entre diferentes tipos de cimento fabricados. Portanto, para uma caracterização mais precisa do impacto de cada íon individual e sua interação conjunta nesse contexto, recorreu-se ao uso de um diagrama ternário envolvendo os íons Na^+ , Ca^{2+} e K^+ . As soluções foram preparadas utilizando os hidróxidos de cada espécie, porém em algumas amostras foram utilizadas as substâncias NaCl e

KCl para acrescentar concentrações de íons cloro (Cl^-) e simular o ambiente do concreto em processo de corrosão.

A Figura 29 ilustra o diagrama ternário em estudo, enquanto as concentrações e as nomenclaturas das amostras estão detalhadas na Tabela 6. As concentrações de cada elemento foram determinadas pela concentração molar, tendo como referência 100% a concentração de saturação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em água a 25°C - 1,2g/l de acordo com Estrela e Jesus (1997).

Figura 29. Diagrama Ternário com a indicação das concentrações de cada amostra



Fonte: Autor, 2023

Tabela 6. Nomenclatura e concentrações das amostras

Amostra	Nomenclatura	Concentrações
1	100C	100% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$
2	100N	100% de NaOH
3	100K	100% de KOH
4	50CN	50% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e 50% de NaOH
5	50CK	50% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e 50% de KOH
6	50NK	50% de NaOH e 50% de KOH
7	33CNK	33% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH e KOH
8	75C25N	75% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e 25% de NaOH
9	75C25K	75% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e 25% de KOH
10	87C6NK	87% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e 6% de NaOH e KOH
11	75C25NCL	75% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e 25% de NaCl
12	75C25KCL	75% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e 25% de KCl

13	87C6NKCL	87% de Ca(OH)_2 , e 6% de NaCl e KCl
----	----------	---

*todas as amostras possuem concentração de 0,02g/ml de Nano- Nb_2O_5

Fonte: Autor, 2023

Também foi preparado um segundo grupo de amostras com a presença de 2% de SP em peso de Nano- Nb_2O_5 . Estas amostras terão em sua nomenclatura as letras SP.

As soluções Nano- Nb_2O_5 foram feitas com água deionizada e passaram por 1 minuto de agitação mecânica, mais 15 minutos em processo de ultrassonicação. Logo depois, os íons alcalinos foram misturados a solução.

Para a obtenção dos pós de caracterização, as soluções passaram por um período de dois dias decantando em um becker de plástico. A separação da fase líquida e sólida ocorreu manualmente e o processo de retirada da umidade por secagem foi feita em forno aquecido a 80°C por 24h.

Todos os equipamentos utilizados durante a preparação das amostras foram de plástico, pois o vidro em meios alcalinos pode ser dissolvido e há a provável contaminação da amostra por silício.

4.2.2.2 ESTABILIDADE E PH DAS DISPERSÕES

Após a mistura das dispersões, monitorou-se a estabilidade e o processo de decantação ao longo de todo o período. Esse acompanhamento foi realizado por meio de fotografias capturadas a cada intervalo de 20 minutos, programadas através de um aplicativo de celular. Para assegurar a precisão das imagens, foi montado um mini estúdio com iluminação artificial, visando evitar quaisquer interferências provenientes da iluminação externa, conforme ilustrado na Figura 30.

Figura 30. Mini estúdio para monitoramento da decantação e estabilidade das dispersões



Fonte: Autor, 2023

O pH das misturas foi monitorado nas primeiras 48 horas do processo. As medições foram conduzidas utilizando o pHmetro de Bolso da Kasvi, o qual conta com um sistema de compensação automática de temperatura (Figura 31).

Figura 31. a) Amostras preparadas para o monitoramento do pH e b) pHmetro utilizado nas medições.



Fonte: Autor, 2023

4.2.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA SEDIMENTAÇÃO

4.2.2.3.1 Difração de Raio X (DRX)

A radiação de raios X possui a capacidade de penetrar em materiais e ser difratada pelos átomos que o compõem. A técnica de difração de raios X (DRX) possibilita a determinação dos parâmetros cristalográficos e da disposição atômica na rede cristalina. Essa técnica é amplamente empregada

na caracterização estrutural de materiais policristalinos. A análise por difração de raios X (DRX) dos produtos da sedimentação foi conduzida utilizando um difratômetro da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho UACSA-UFRPE. O ensaio de DRX foi realizado na forma de pó, na faixa de varredura de 10° a 80° (2θ), passo angular de $0,020^\circ$ e tempo de 6s.

4.2.2.3.2 Análises Térmicas (TG/DTG/DSC)

As análises térmicas (TG/DTG) envolvem a avaliação das propriedades físicas e químicas de amostras em relação a uma temperatura controlada e predefinida. Na análise termogravimétrica (TG), a massa de uma substância é medida em função da temperatura, sendo o objetivo principal verificar as alterações na massa do composto em relação à temperatura ou ao tempo. Na termogravimetria derivada (DTG), registra-se a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) em função da temperatura ou tempo (IONASHIRO, 2005).

Por outro lado, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que mensura a diferença de energia fornecida à substância em comparação com um material de referência, em função da temperatura. Esse processo ocorre enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, 2005). A modalidade específica utilizada nesta pesquisa foi a calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor.

Essas análises foram conduzidas por meio de um analisador termogravimétrico do modelo Discovery SDT 650. O ensaio transcorreu sob um fluxo de ar sintético de 60 mL/min e uma taxa de aquecimento constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, alcançando a temperatura máxima de 1200°C .

4.2.2.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A técnica de caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) proporciona informações sobre a estrutura molecular e as ligações químicas presentes. Essa abordagem explora a interação da radiação eletromagnética no infravermelho com a matéria, visando identificar as bandas de energia e modos vibracionais dos átomos que compõem uma molécula, assim como os modos vibracionais das ligações químicas.

A análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi conduzida utilizando um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier -Prestige 2.1-

SHIMADZU, com número de acumulação 20 e resolução de 4 cm^{-1} abrangendo a faixa de espectro de 600 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos no modo de refletância total atenuada (ATR), aplicando a análise diretamente sobre o pó da análise.

5 RESULTADOS & DISCUSSÃO

5.1 ENSAIOS DE DISPERSÃO

5.1.1.1 1ª ETAPA

Nos ensaios de DLS pós moagem é possível observar nos gráficos com representação da intensidade de luz espalhada uma distribuição bimodal na maioria das amostras como resultado de partículas individuais e aglomerações (Figura 32). Este mesmo padrão é observado no ensaio controle realizado durante a preparação do Nano-Nb₂O₅ (Figura 25). Um dos picos mostra tamanhos por volta de 10 nm, enquanto que as aglomerações possuem picos de diâmetro abaixo dos 10µm, mantendo assim uma granulometria inferior à do cimento de referência CPV ARI adotado nesta pesquisa (Figura 33). As aglomerações possuem tamanhos similares as partículas de Nb₂O₅ como recebidas. Dessa forma, estas poucas aglomerações presentes não afetariam de maneira a prejudicar o desempenho do Nano-Nb₂O₅ nas utilizações com materiais cimentícios, pois ainda sim participariam dos mecanismos de otimização da estrutura de poros pelo efeito filler ou de preenchimento.

Figura 32. Distribuição de tamanho por intensidade do Nano-Nb₂O₅ no a) momento da sonicação e b) depois de 4 horas utilizando ultrassom de 25 kHz, de 46kHz, de ponta e a adição de SP.

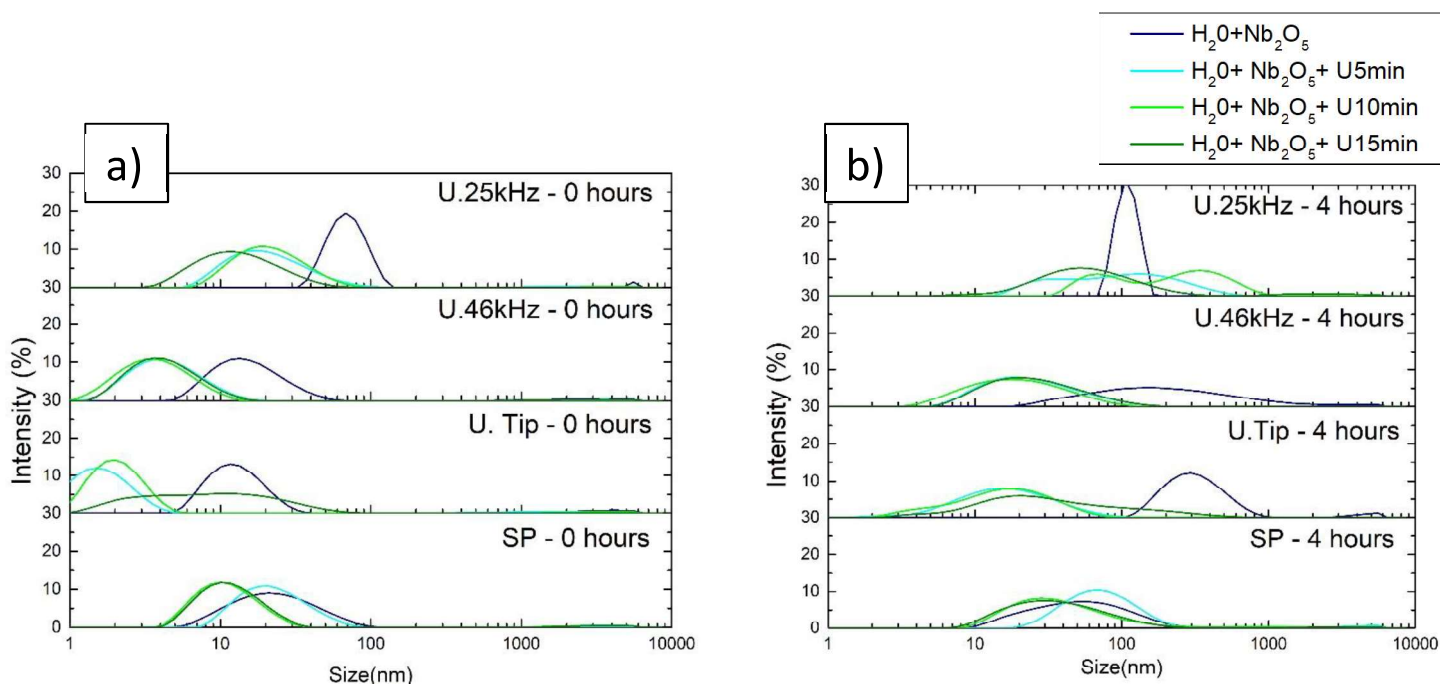
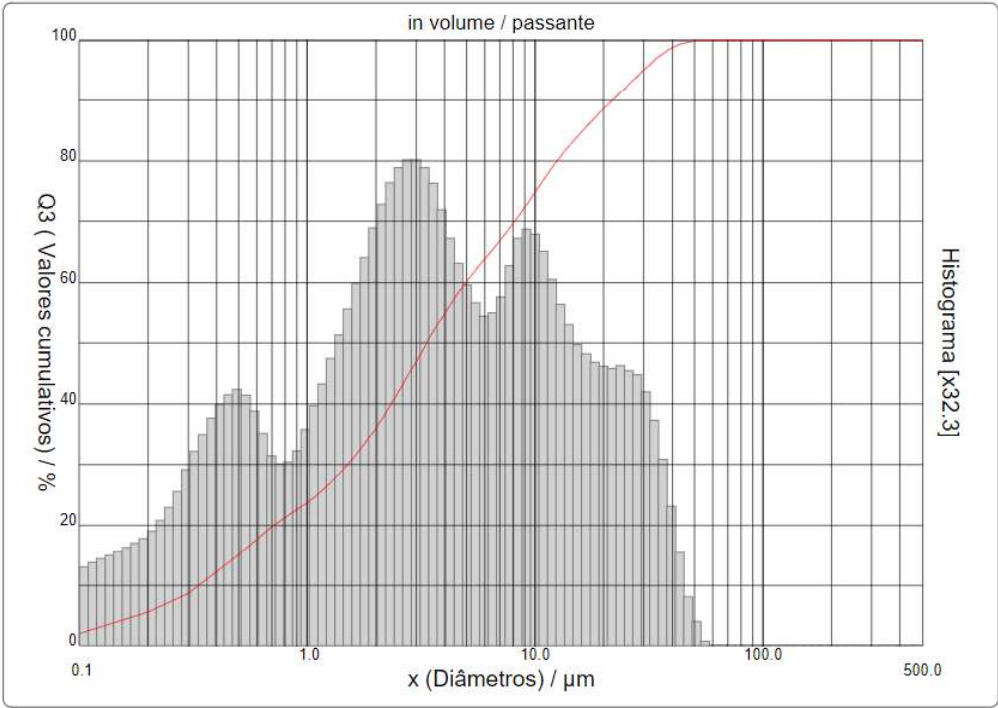
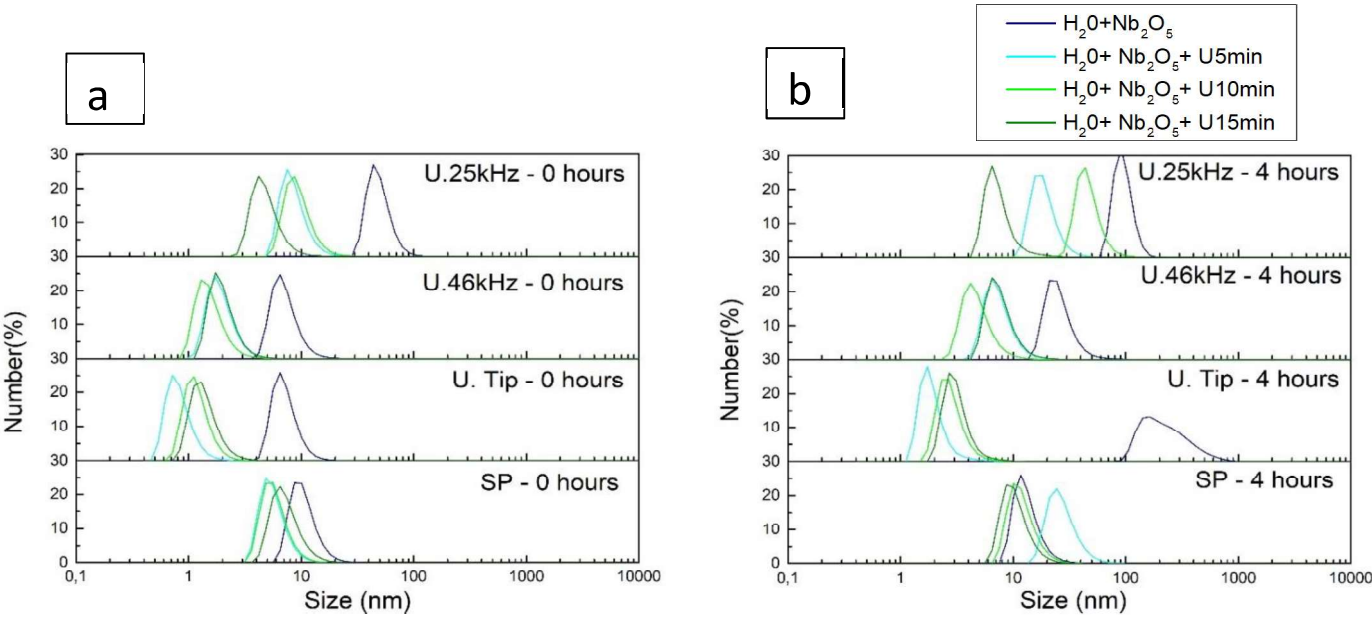


Figura 33. Distribuição Granulométrica (Cilas 1090 seco) de cimento CPV ARI de referência.



Fonte: Autor, 2023

Figura 34. Distribuição de tamanho por número do Nano-Nb₂O₅ no a) momento da sonicação e b) depois de 4 horas utilizando ultrassom de 25 kHz, de 46kHz, de ponta e a adição de SP.

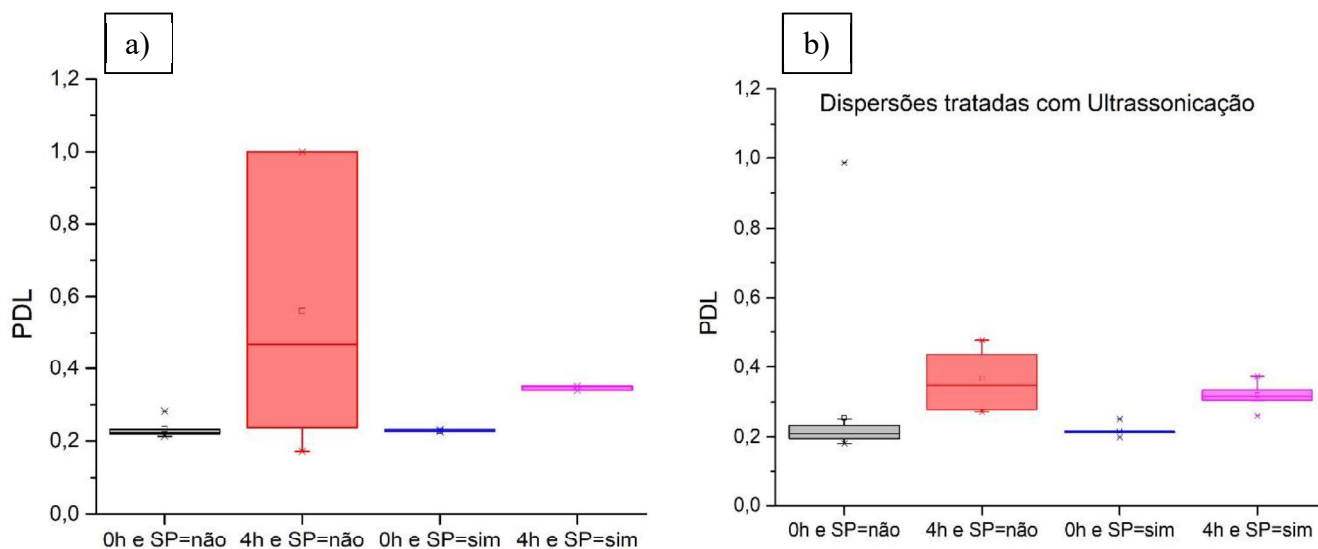


Fonte: Autor, 2023

O equipamento DLS mede a intensidade da luz espalhada ou as variações nessa intensidade. Quando há a análise dos resultados por intensidade de luz espalhada, nota-se que as partículas maiores causam uma maior dispersão da luz, o que se reflete em picos com maior contagem nos dados. No entanto, esse pico não reflete a quantidade real de partículas de uma determinada granulometria em comparação com granulometrias inferiores. Por isso, ao se considerar outras análises oferecidas pelo software, como a distribuição por número mostrada na Figura 34, não se observa uma distribuição bimodal, onde haveria dois picos distintos, porque a quantidade de partículas maiores é muito pequena em termos percentuais em relação ao total de partículas.

A distribuição das partículas também pode ser caracterizada ao analisarmos o índice de polidispersidade (PDL), que é uma medida da heterogeneidade de uma amostra com base no tamanho. A polidispersidade pode ocorrer devido à distribuição de tamanhos em uma amostra ou à aglomeração e/ou agregação da amostra durante a análise. Mudalige (2019) nos apresenta valores de referência de organizações de padrões internacionais (ISOs): $PDL < 0,05$ são mais comuns em amostras monodispersas, enquanto valores $> 0,7$ são comuns em uma distribuição ampla de tamanhos (por exemplo, polidispersas) de partículas. Já para Ulf Nobbmann (2017) os valores para uma distribuição monodispersa são menos estreitos, $PDL < 0,1$, enquanto índices $> 0,4$ já são considerados para amplas distribuições polidispersas.

Figura 35. Gráficos boxplots do índice de polidispersidade medido das dispersões (a) agitadas



mecanicamente e (b) tratadas com ultrassonicação.

Fonte: Autor 2023

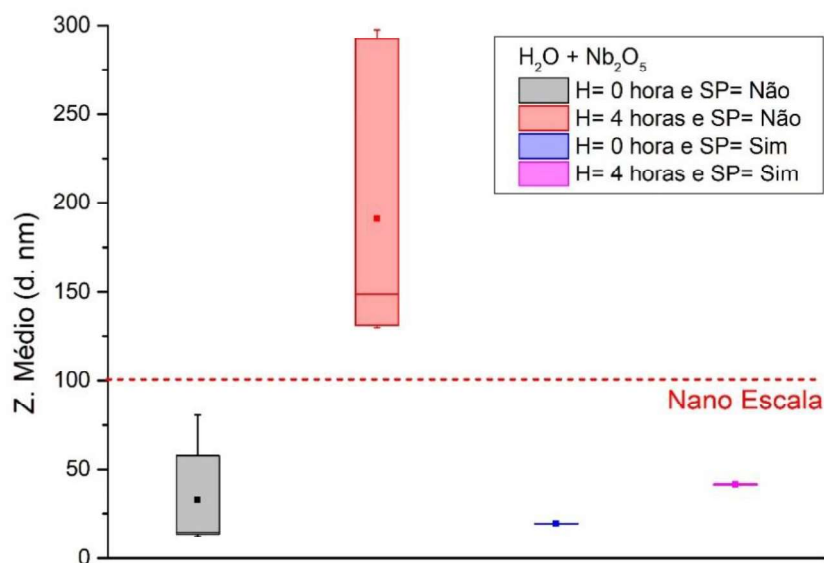
Nas dispersões examinadas, nota-se consistentemente valores medianos acima de $PDL=0,2$ em todas as condições analisadas (Figura 35), o que evidencia distribuições não monodispersas ou com mais de um pico de tamanho médio na sua distribuição. Essa característica advém do método utilizado para obtenção de nano partículas, a moagem mecânica úmida, que produz uma ampla faixa de tamanho de partícula (SURYANARAYANA, 2001). Além disso, é evidente a influência do tempo de dispersão, o impacto do tratamento por ultrassom e a contribuição do agente dispersante SP na heterogeneidade das dispersões.

No momento da mistura, não se pode afirmar que existe uma diferença estatística entre as amostras controle e as amostras tratadas. Entretanto, a disparidade estatística torna-se evidente após 4 horas de mistura, onde as soluções com tratamento mantêm tanto o índice médio quanto a mediana abaixo de 0,4, como uma amplitude próxima a $\pm 0,1$. Já as amostras sem tratamento, o índice de polidispersidade apresenta um aumento significativo, destacando-se pela amplitude interquartil maior em comparação com as demais amostras

Apesar de o número de amostras nas misturas com o uso de SP ser menor, nota-se uma tendência consistente em manter o índice de polidispersidade abaixo de 0,4 mesmo após 4 horas de mistura e mesmo sem a aplicação da ultrassonicação.

Ao analisar os dados de distribuição de tamanho apresentados na Figura 32 e 34, observa-se que a primeira agitação mecânica realizada foi menos eficaz na quebra da aglomeração em todas as situações ($U=25\text{kHz}$). Além disso, é possível notar que, após 4 horas, a aglomeração das partículas se tornou mais pronunciada, ultrapassando o limite da nano escala quando o SP não foi utilizado. Por outro lado, o SP conseguiu manter as partículas dispersas sem a necessidade de processos de ultrassonicação. Esta análise é melhor observada através do gráfico box plot dos tamanhos médios de partícula (Figura 36). Percebe-se que apenas com a agitação mecânica é possível obter tamanhos estatisticamente abaixo de 100nm, em um primeiro momento, porém após 4 horas, a aglomeração acontece e os tamanhos médios se tornam mais dispersos, o que é observado no aumento da amplitude interquartil dos dados.

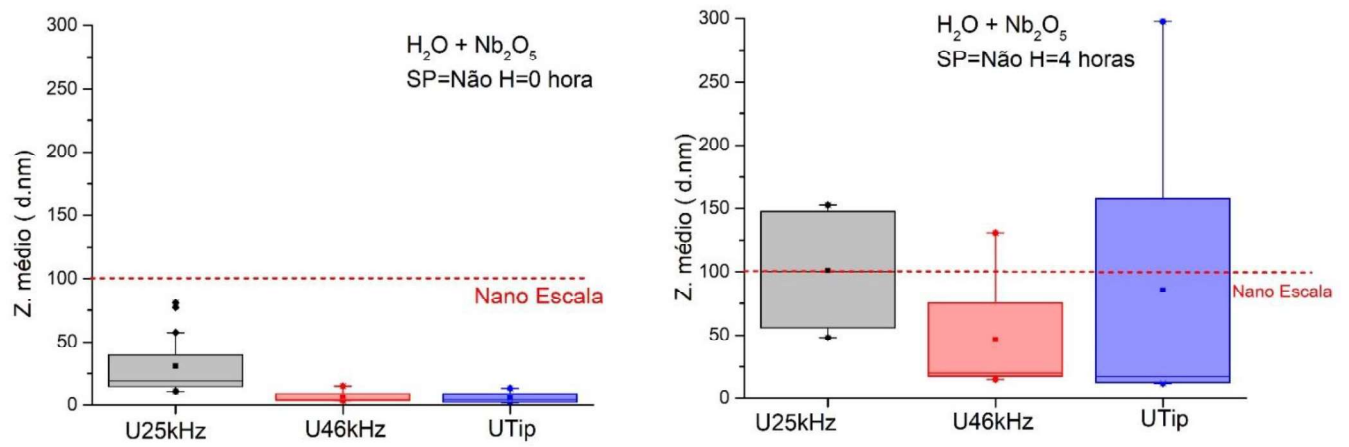
Figura 36. Gráfico boxplot tamanhos médios de partículas para as dispersões com agitação mecânica.



Fonte: Autor 2023

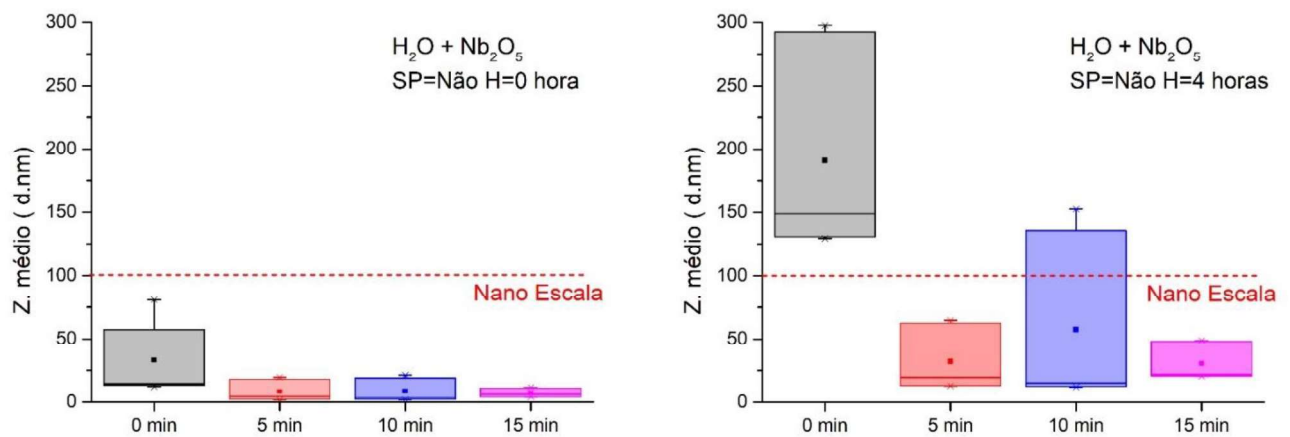
Em relação a estes processos, os resultados alcançados pela ultrassonicação de banho a 46kHz foram mais eficazes do que 25kHz, pois produziram partículas de tamanho reduzido, causaram uma redução menos difusa e resultaram em uma dispersão mais estável, mesmo após 4 horas de medição (Figura 37). Porém, para todos os casos, não há diferença significativa de tamanho após 5, 10 ou 15 min, o que implica que não há sentido em usar um banho ultrassônico por mais de 5 min (Figura 38). Este resultado concorda com Horszczaruk *et al.*, (2017). Entretanto, o uso da ponteira de ultrassom por 15 min tem um comportamento interessante, pois obtém o menor tamanho de partícula alcançado por 0h e sem distribuição bimodal (Figura 32). Isso significa que provavelmente toda a aglomeração presente no pico secundário foi dispersa.

Figura 37. Gráfico boxplot tamanhos médios de partículas para as dispersões com tratamento de diferentes tipos de ultrassonicação na hora da mistura e após 4 horas.



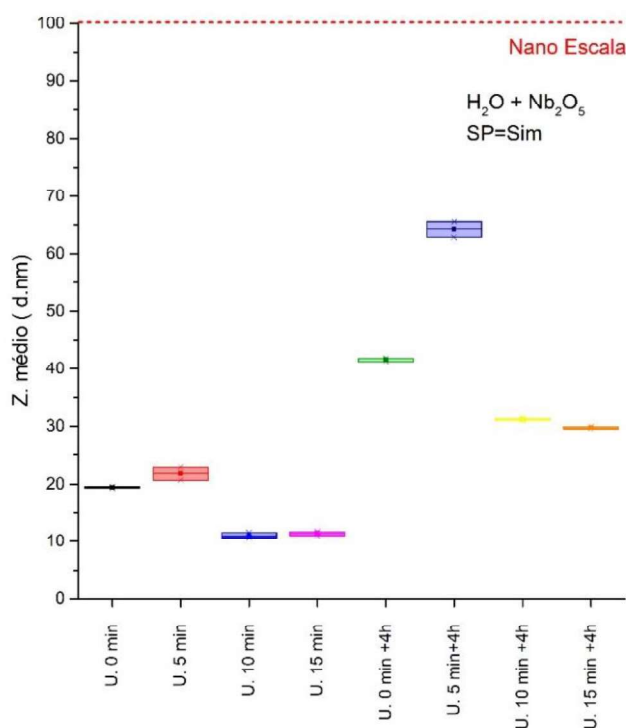
Fonte: Autor, 2023

Figura 38. Gráfico boxplot tamanhos médios de partículas para as dispersões com diferentes tempos de ultrassonicação na hora da mistura e após 4 horas



Fonte: Autor, 2023

Figura 39. Gráfico boxplot tamanhos médios de partículas para as dispersões com uso de SP e diferentes tempos de ultrassonicação para o momento da mistura e após 4h.



Fonte: Autor, 2023

Além disso, é importante ressaltar que a utilização da ultrassonicação por 5 minutos em dispersões contendo SP não apresenta efeitos significativos, o que difere das dispersões agitadas por 10 e 15 minutos, que tiveram seu tamanho de partícula reduzido (Figura 32). Este mesmo efeito é possível observar no gráfico boxplot dos tamanhos médios da Figura 39. No entanto, devemos considerar os alertas de Silvestro *et al.* (2023) sobre os efeitos da ultrassonicação, que podem reduzir o comprimento da cadeia de SP e, em pastas de cimento, diminuir a capacidade de dispersão inicial do SP. Isso pode resultar em amostras com maiores valores de tensão de escoamento, viscosidade histerese.

As aglomerações observadas que se formam ao longo do tempo são resultados das forças atrativas intensas das nanopartículas, devido à sua elevada área superficial. A eficácia dos ultrassonicadores na dissolução dessas aglomerações destaca-se devido à habilidade de agitar moléculas e partículas em alta frequência, algo que equipamentos convencionais de obra, como betoneiras e vibradores do tipo mangote, não conseguem alcançar.

No entanto, a introdução de surfactantes poliméricos (SP), frequentemente empregados na produção de concreto, oferece uma solução eficaz para combater a aglomeração. Ao serem adsorvidos pelas superfícies das nanopartículas, as cadeias de SP provocam um impedimento estérico, atuando como uma barreira que evita a formação de aglomerações. Essa abordagem demonstra ser uma estratégia eficiente para melhorar a dispersão e estabilidade das nanopartículas, contrapondo as forças atrativas que normalmente levariam à aglomeração.

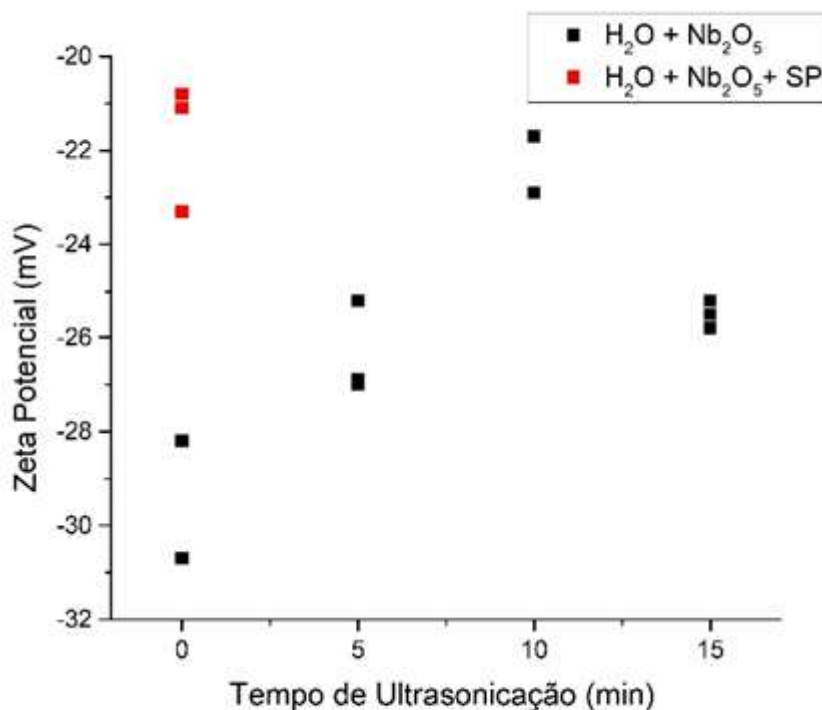
Outra forma de avaliar a propensão para aglomeração é através do zeta potencial. Quando as partículas apresentam um potencial zeta fortemente negativo ou positivo, acontece uma forte interação eletrostática entre as partículas. Isto impede que as partículas se aproximem umas das outras formando aglomerados. As NPs de Nb_2O_5 possuem seu ponto isoelétrico (IEP), que é o pH no qual a carga líquida é zero e a estabilidade coloidal, bem como a mobilidade eletroforética, são mínimas, geralmente ocorrendo em um pH baixo (entre 1 e 3). À medida que o pH aumenta, o ZP dessas NPs se torna mais negativo, estabilizando em valores entre -30mV e -40mV. Além disso, observa-se que a variação do pH é mais significativa em valores mais baixos ($\text{pH} < 6$) em comparação com valores mais altos ($\text{pH} > 6$) (LOPES 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2012; YOLISWA; DLAMINI 2020).

A Figura 40 apresenta as medições realizadas para avaliar os efeitos da ultrassonicação e do uso do SP no potencial zeta. Os valores de ZP obtidos em água com pH próximo a 6 são negativos, como esperado, e variam entre -20mV e -31mV, em concordância com os valores relatados na literatura (LOPES 2013; YOLISWA; DLAMINI 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2012), sendo considerados valores para uma suspensão com estabilidade moderada, ainda abaixo de valores absolutos maiores que 30mV (YOUSEFI *et al.*, 2013; BHATTACHARJEE, 2016). É possível observar que ambos os processos utilizados para melhorar a dispersão são responsáveis por aumentar os valores de ZP das amostras, aproximando-os do ponto isoelétrico.

É importante considerar que o aumento do ZP pode estar relacionado a limitações inerentes ao equipamento de medição utilizado. Para atender aos requisitos mínimos de qualidade nas medições, foi necessário reduzir a concentração da dispersão, além de realizar ajustes nas quantidades de voltas (runs) por medição. Destaca-se que a influência do tempo de mistura foi identificada como um fator que afeta a qualidade da medição, mesmo quando o tempo de mistura é empregado como parte do tratamento por sonicação.

Por outro lado, a aplicação das técnicas de dispersão, especialmente o tempo de ultrassonicação por 15 min, resultou em dados mais consistentes, com as três medidas realizadas apresentando valores mais próximos entre si. Isso evidencia a eficácia da ultrassonificação na dispersão analisada.

Figura 40. Resultados de Zeta Potencial (ZP) das Dispersões



Fonte: Autor, 2023

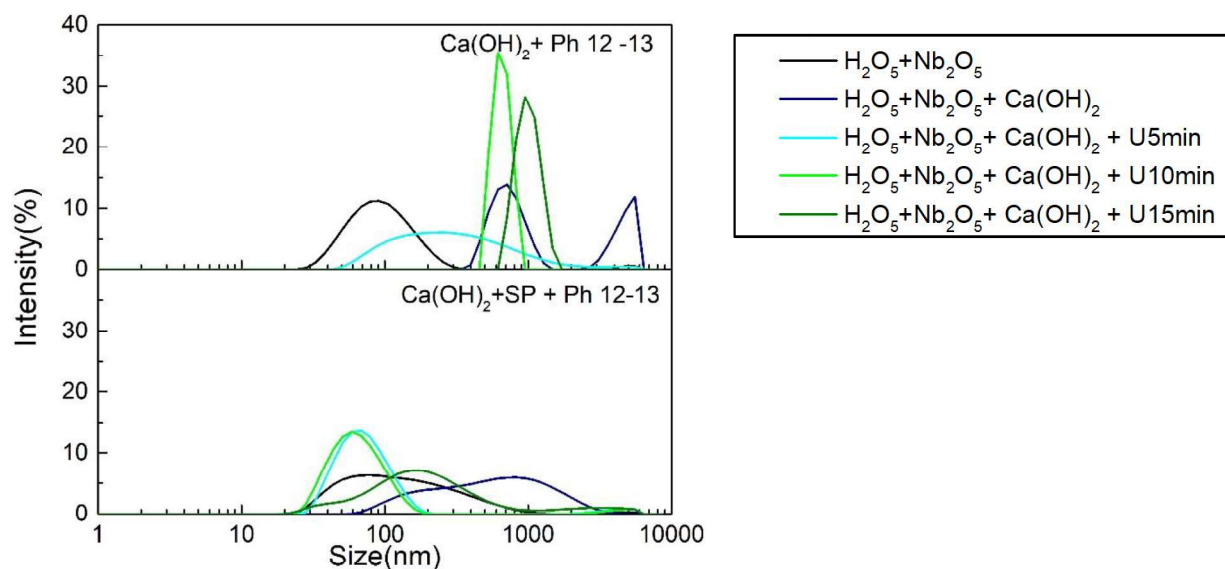
Entretanto, é importante ressaltar o que Bhattacharjee (2016) deixa claro em seu artigo que o ZP não fornece indicações completas sobre a estabilidade do coloide, já que esta não só depende de forças eletrostática repulsivas, mas também de forças atrativas de van de Waals. Não é incomum encontrar coloides estáveis com baixo ZP ou coloides instáveis com alto ZP, por exemplo. O que percebemos com resultados do DLS após 4h de agitação é que as aglomerações das partículas foram adiadas graças ao uso destas técnicas de dispersão (Figuras 32 e 34).

5.1.1.2 2ª ETAPA

Nesta etapa, adiciona-se $Ca(OH)_2$ à dispersão de Nano- Nb_2O_5 para simular o comportamento da dispersão quando em contato com a pasta de cimento fresco, que possui um pH alcalino. Após a agitação mecânica e o uso do processo de ultrassonicação, fica evidente que a aglomeração das partículas se intensifica, resultando em um aumento do tamanho médio das

partículas, como ilustrado na Figura 41. É importante ressaltar que a ultrassonicação parece ter um efeito significativo apenas nos primeiros minutos de aplicação, enquanto o SP é capaz de manter e prolongar o efeito da dispersão das partículas.

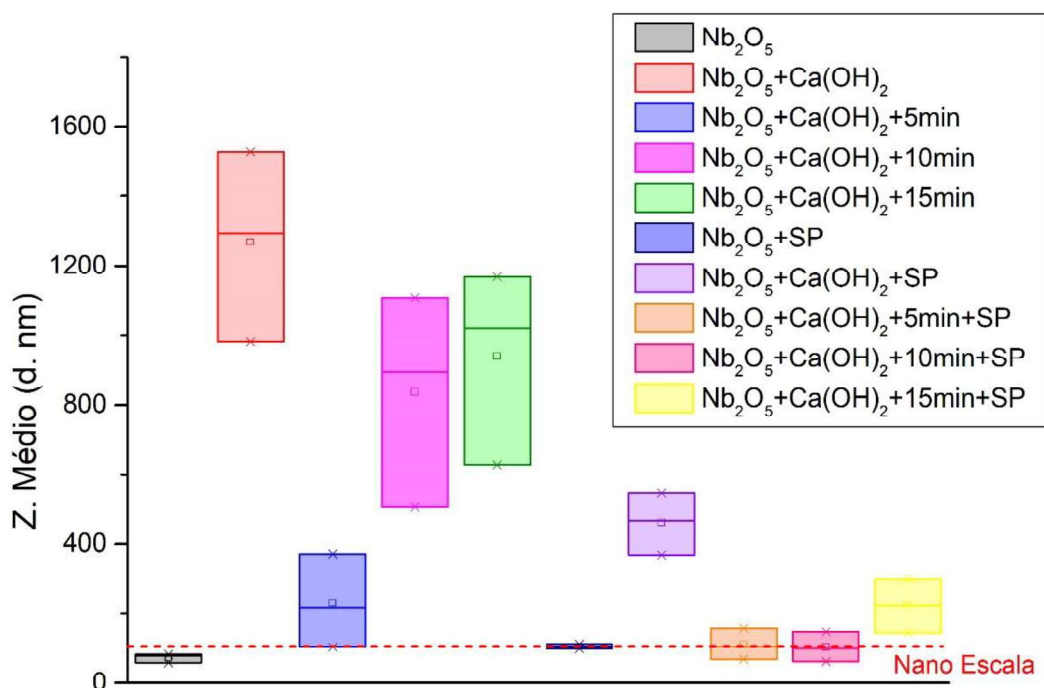
Figura 41. Distribuição de tamanho do Nano-Nb₂O₅ em meio alcalino, comparando a sonicação sem a presença de superplastificante (SP) e com o uso do SP.



Fonte: Autor, 2023

No boxplot representando os tamanhos médios das partículas (Figura 42), observa-se que nenhuma mistura sem a adição do SP e na presença de Ca(OH)₂ apresentou tamanhos médios na escala nano. No entanto, ao empregar o SP em conjunto com o tratamento de ultrassonicação, foi possível obter tamanhos médios menores, com distribuições que alcançam valores abaixo da escala nano, especialmente nos casos de 5 e 10 minutos de ultrassonicação.

Figura 42. Gráfico boxplot tamanhos médios de partículas para as dispersões contendo Ca(OH)_2 e com uso de SP e tratamento com Ultrassonicador

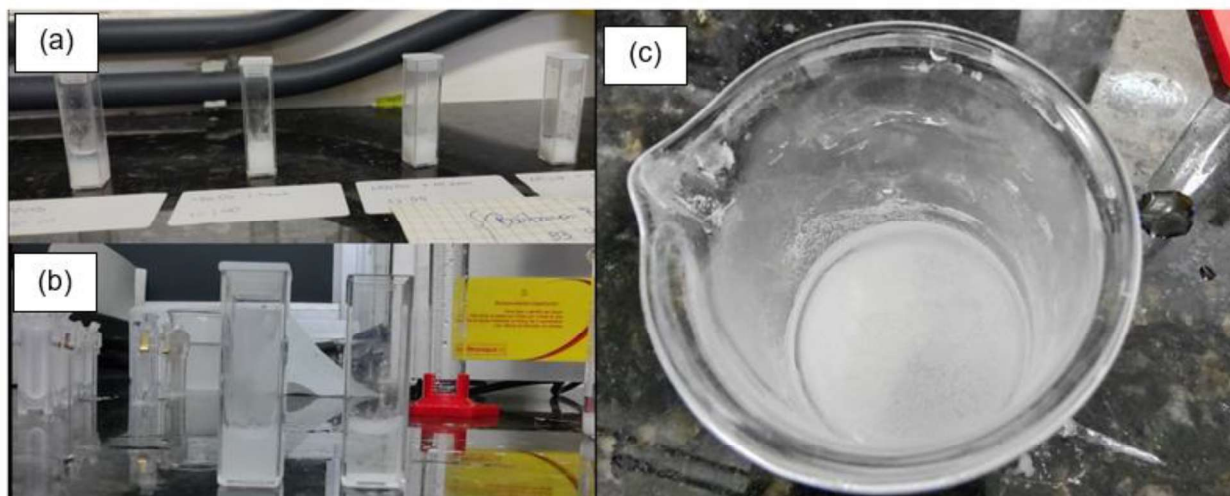


Fonte: Autor, 2023

Durante a preparação das dispersões, é evidente a diferença na estabilidade do Nano- Nb_2O_5 em meio aquoso na presença de Ca(OH)_2 . As partículas se precipitam rapidamente, resultando na separação de fases logo nos primeiros minutos. A Figura 43 ilustra claramente a diferença, mostrando a água turva durante o ensaio da solução com água pura (a) e a formação de precipitados com a presença de Ca(OH)_2 (b). Na Figura 43 (c), é possível observar a formação dos precipitados de forma mais detalhada.

Não foi possível realizar os ensaios de ZP devido à instabilidade das dispersões de Nano- Nb_2O_5 com solução saturada de Ca(OH)_2 . Apesar do pH da solução estar distante do IEP das NPs e esperar-se uma suspensão estável, a presença de íons bivalentes positivos de cálcio e sua absorção em superfícies negativas de Nb_2O_5 , como evidenciada pelo sinal negativo do potencial zeta, intensificam a aglomeração e a sedimentação das partículas, resultando em uma suspensão altamente instável. Isso ocorre de maneira semelhante ao observado nos experimentos relatados por Yousefi *et al.* (2013) com TiO_2 .

Figura 43. Aspecto visual das dispersões no momento do ensaio de dispersão com água deionizada (a) e solução de água e Ca(OH)_2 (b e c)



Fonte: Autor, 2023

É provável que a precipitação também tenha ocorrido devido à formação de niobato de cálcio ($\text{CaO.Nb}_2\text{O}_5$) sólido na faixa de pH 12 e 13 da solução. De acordo com o diagrama potencial/pH (Pourbaix) do sistema Ca-Nb- H_2O elaborado por Ogasawara *et al.* (1999), o niobato de cálcio pode se formar em uma ampla faixa de concentração de cálcio, em um pH acima de 6 (Figura 18). Essa informação sugere que o niobato de cálcio pode ser um dos produtos da reação entre o Nb_2O_5 e os íons Ca^{2+} presentes na solução alcalina. A formação desse sólido insolúvel pode resultar na precipitação do composto, reduzindo a concentração de Nb_2O_5 na solução.

De acordo com Yousefi *et al.* (2013), é importante destacar que, dentre os artigos publicados sobre o nano- TiO_2 em cimento, apenas o tamanho de partícula em água com pH neutro foi descrito, enquanto não existem estudos que investiguem o tamanho de partícula no meio alcalino da pasta de cimento e na presença de íons complexos. Os autores propõem a utilização de suspensões de NPs já preparadas na presença de Ca(OH)_2 como uma estratégia para prevenir a aglomeração diante da mudança drástica de pH e da presença de íons. Além disso, Yousefi *et al.*, (2013) sugerem a realização de estudos sobre o uso de surfactantes e ultrassom nessas soluções. Nos ensaios de DLS realizados, observa-se na Figura 41 que a utilização conjunta do SP com a ultrassonicação em ambiente alcalino pode ser uma alternativa para a dispersão adequada.

5.2 INTERAÇÃO DO NANO-Nb₂O₅ COM OS ÍONS PRESENTES NA SOLUÇÃO POROSA

5.2.1 ESTABILIDADE E PH DAS DISPERSÕES

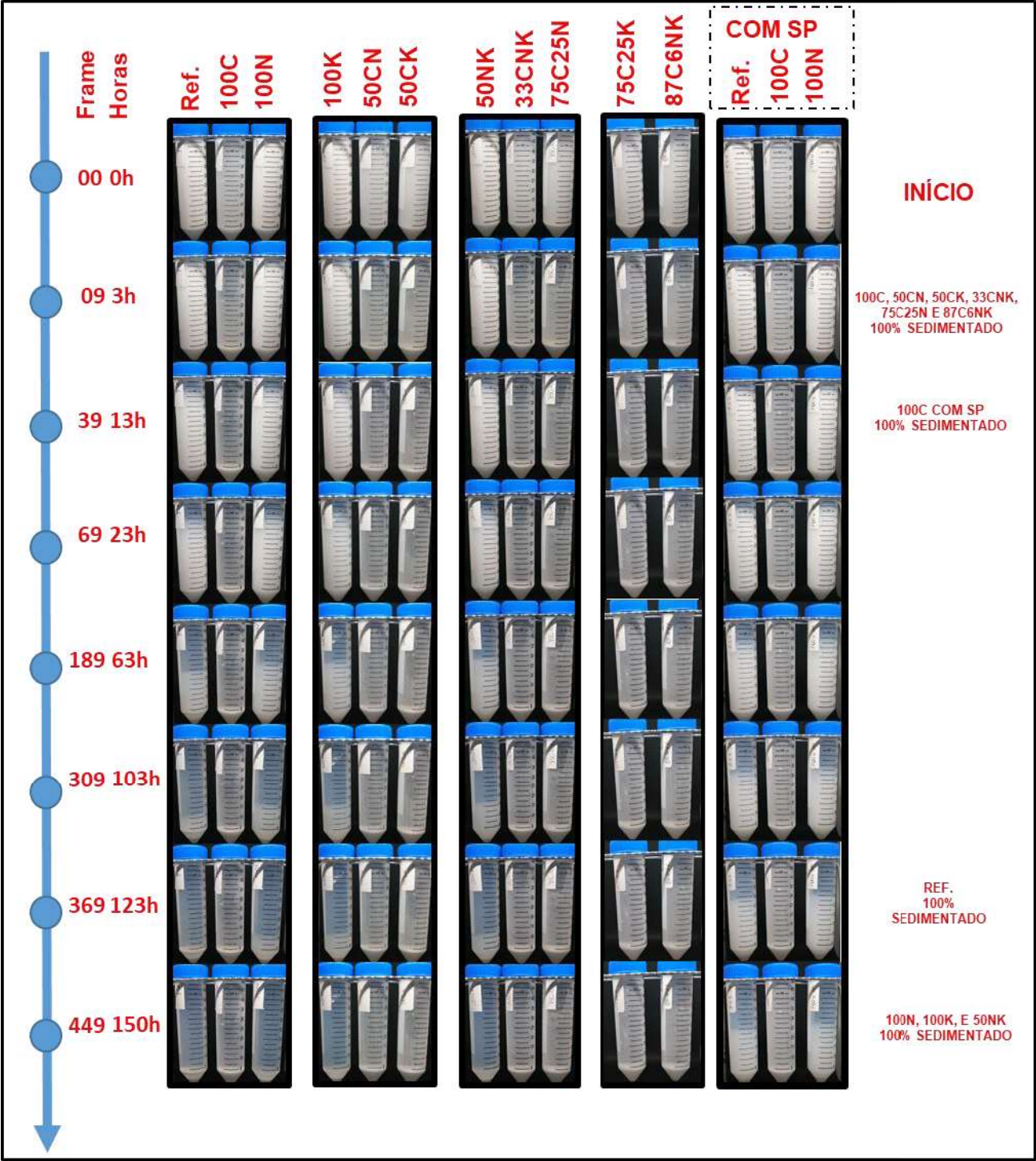
Conforme evidenciado nos resultados da segunda etapa dos Ensaio de Dispersão, a dispersão composta por água e Nano-Nb₂O₅ demonstra boa estabilidade, embora seu desempenho seja comprometido quando exposta a condições alcalinas e à presença de íons Ca²⁺. No ensaio de estabilidade na presença dos íons Ca²⁺, Na⁺ e K⁺, a completa sedimentação ocorreu nas primeiras 3 horas para todas as dispersões que continham Ca²⁺ (sem a presença de SP) – Figura 44. Com a adição do SP à mistura 100CSP, esse período se estendeu, e somente após 9 horas foi possível constatar a estabilização da descoloração, indicando a ausência de mais mudanças.

Contudo, quando se considera exclusivamente a presença de íons alcalinos, como Na⁺ e K⁺, há um comportamento diferente. Em primeiro lugar, a presença desses íons conferiu uma maior estabilidade à dispersão, resultando em uma completa sedimentação após 150 horas, em comparação com a sedimentação da solução de REF (água e Nano-Nb₂O₅), que ocorreu após 123 horas. Com a inclusão do SP nas misturas, o processo de sedimentação não atingiu conclusão ao longo dos 500 frames (aproximadamente 166 horas) de observação.

Em segundo lugar, ao analisar mais detalhadamente, é possível distinguir o perfil da zona de transição entre a região clarificada e o sólido sedimentado nessas dispersões. Nas soluções contendo Ca²⁺, durante o processo de sedimentação, a água foi se tornando mais límpida em toda sua extensão, mesmo que ainda apresentasse partículas suspensas visíveis a olho nu. No entanto, ao contrário do caso anterior, não foi observada uma zona de transição clara entre a região clarificada e o sólido sedimentado, como ilustrado na Figura 45.

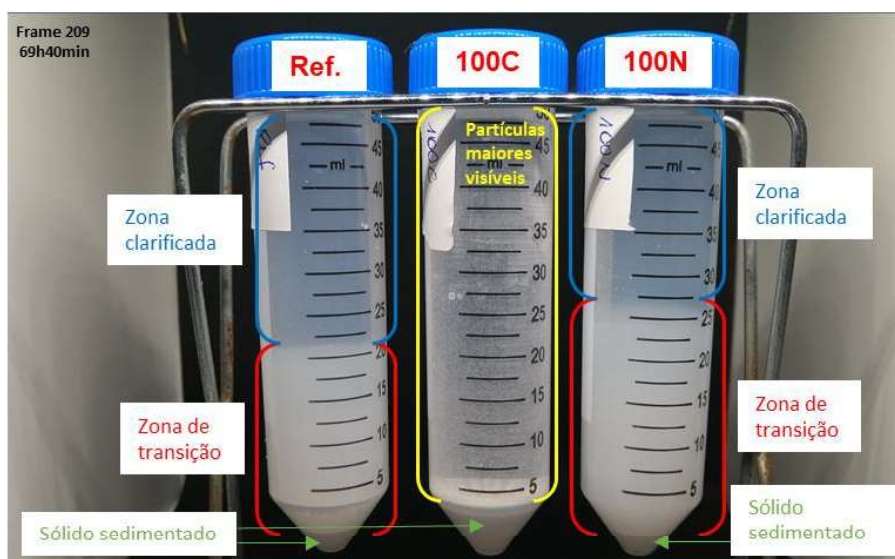
Uma contribuição significativa das NPs, destacada pela literatura, para a melhoria da microestrutura da matriz cimentícia é sua função como centros de cristalização na formação do C-S-H (nucleação da reação). É essencial compreender em qual estágio da hidratação do cimento a NP desempenha seu papel e se ela consegue manter sua estabilidade até esse momento. A Figura 46 compara a estabilidade da mistura 87C6NK com os tempos médios das fases de hidratação do cimento.

Figura 44. Linha do tempo do processo de sedimentação das amostras contendo nano-Nb₂O₅ e os íons Ca²⁺, Na⁺ e K⁺.



Fonte: Autor, 2023

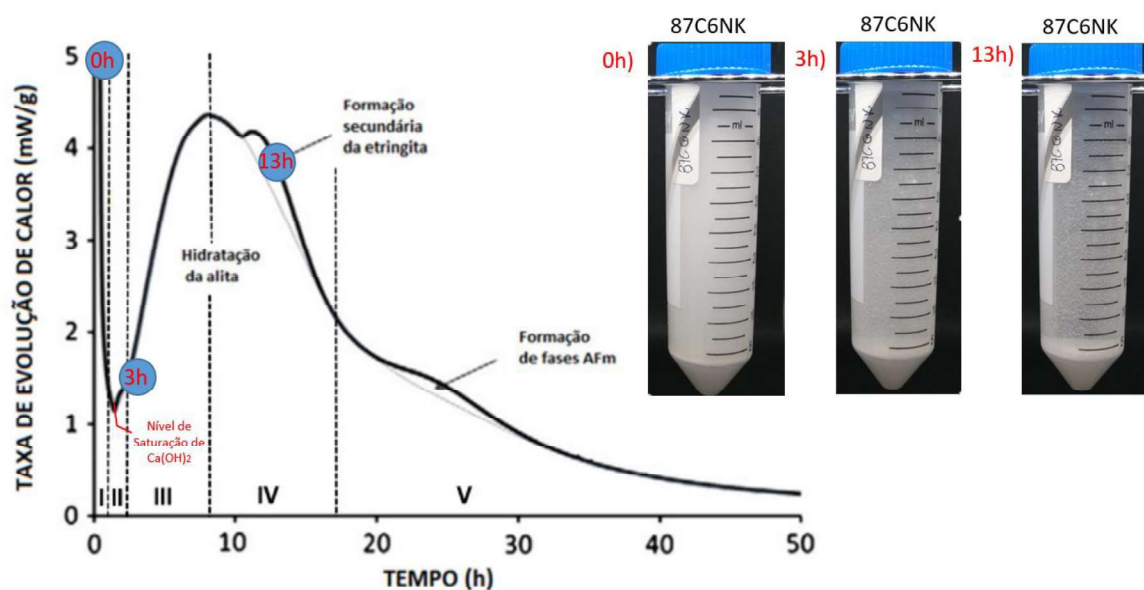
Figura 45. Zonas de sedimentação das misturas de Referência, 100C e 100N.



Fonte: Autor 2023

Na Figura 46, são identificados dois picos principais de liberação de calor, como referência o texto de Mariani, 2021. A ação das NPs no pico inicial de liberação de calor, de acordo com Stein e Stevels *apud* Kong *et al.* (2018), provoca a diminuição das concentrações de íons cálcio e íons hidroxila devido à sua reatividade no sistema do cimento, o que enfraquece a camada protetora, acelerando o processo de hidratação em conjunto com a ação da nucleação. Nota-se, que neste momento (0h- 3h) a dispersão possui sua estabilidade comprometida, porém com partículas ainda em suspensão.

Figura 46. Comparação da estabilidade da mistura 87C6NK com os tempos médios das fases de hidratação do cimento.



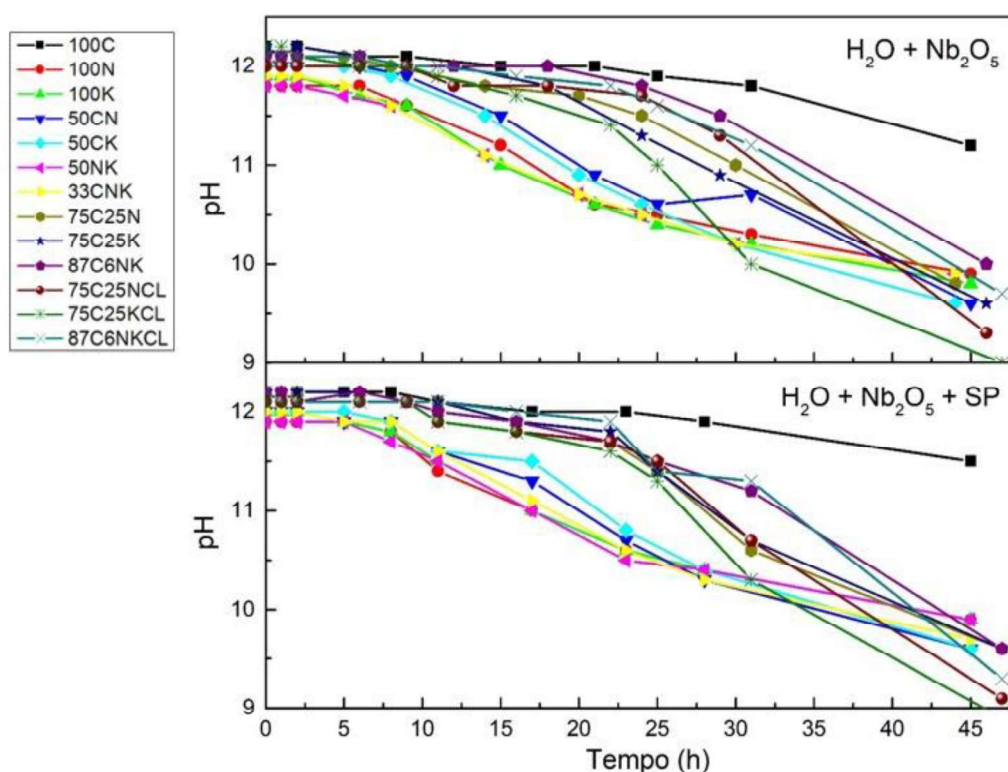
Fonte: Adaptado de Mariani, 2021

Uma revisão de literatura realizada por HE *et al.* (2023) destaca o nano-TiO₂ como representante das Nps provenientes de óxidos metálicos, observando seu excelente efeito na intensificação da progressão inicial da hidratação. Isso resulta no aumento do calor liberado nas primeiras 6 horas, consequentemente elevando o primeiro pico e encurtando sua duração. No entanto, é importante notar uma diminuição gradual na atuação do nano-TiO₂ com o decorrer das reações.

Na pesquisa de Cardoso (2021), a incorporação de Nb₂O₅ em sua forma micro ao cimento Portland resultou em uma redução nos tempos de pega para adições de 0,5% e 5%, mesmo com a aplicação do aditivo superplastificante à base de éter-policarboxilato. A redução do tempo de pega foi devido a aceleração da hidratação do cimento por causa do aumento das interações do óxido de nióbio com o ambiente alcalino do concreto além da adsorção de íons cálcio. Portanto, nos primeiros minutos, que coincidem com o aumento do primeiro pico de liberação de calor, é esperado que o nano-Nb₂O₅ contribua para acelerar a hidratação do cimento. Isso ocorre porque, além de conseguir manter partículas dispersas no meio, atuando como pontos de nucleação, o nano-Nb₂O₅ também contribuirá para a redução da concentração de íons Ca²⁺.

A investigação sobre a retirada de hidroxilas do meio é abordada através dos resultados da variação do pH das dispersões. A Figura 47 apresenta o comportamento do pH das dispersões ao longo do tempo, destacando as situações com e sem a presença do SP.

Figura 47. Gráfico pH x Tempo das diversas amostras produzidas.

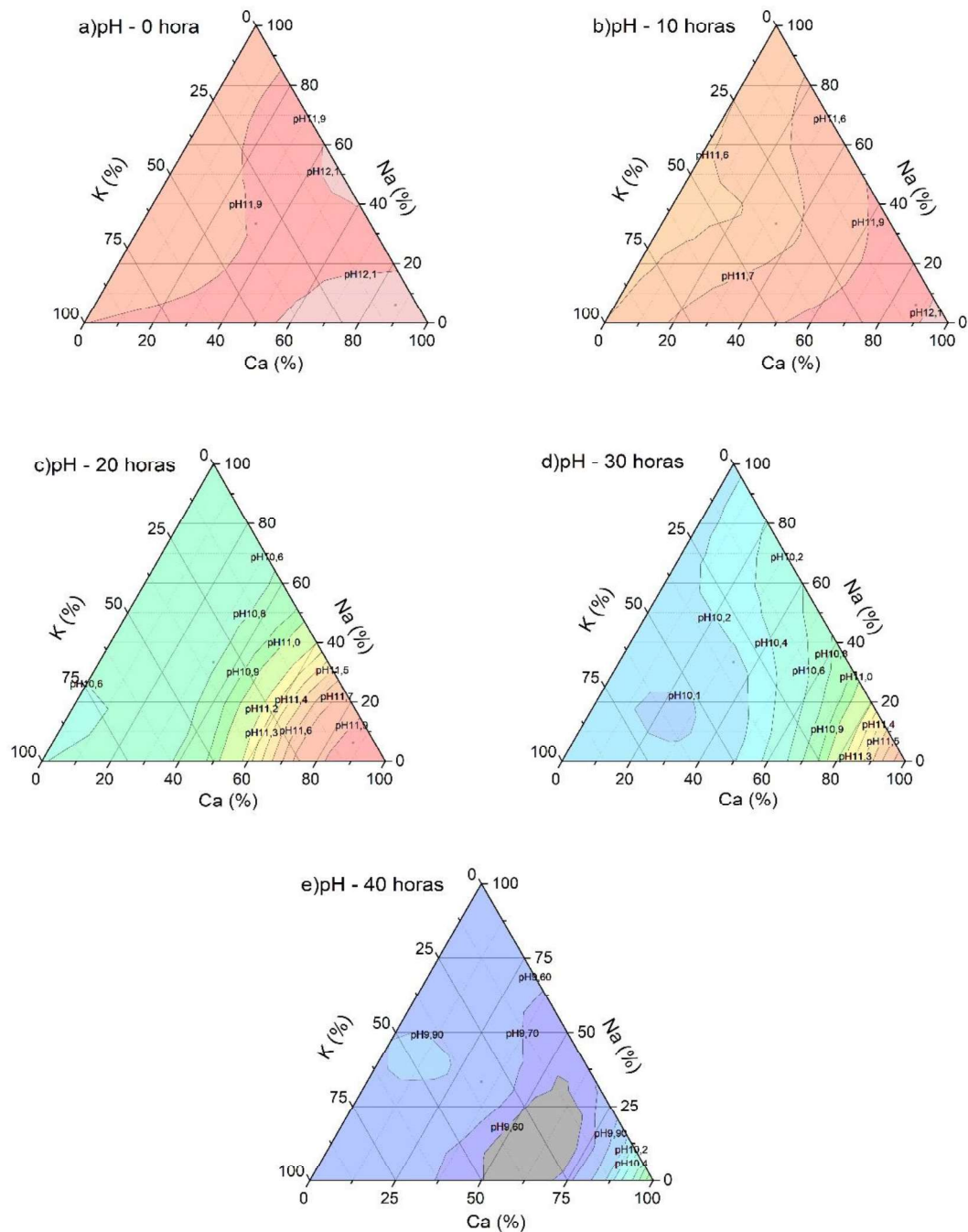


Fonte: Autor 2023

No gráfico em análise, é notável uma redução significativa do pH das dispersões em ambas as situações (com e sem SP), especialmente a partir das 10 horas de mistura. Antes desse ponto, o pH permanece próximo ao valor de 12. Vale ressaltar que a mistura 100C apresentou uma manutenção mais estável do pH em comparação com outras dispersões. No entanto, para entender melhor qual íon contribui para a diminuição do pH, foram gerados gráficos de contorno ternários (Ca, Na e K) para as variações de pH às 0h, 10h, 20h, 30h e 40h (Figura 48).

Nos momentos iniciais (0h e 10h), observa-se que o pH permanece acima de 11,5, com predominância da cor vermelha. Às 10h, já é perceptível uma variação indicando redução, igualmente distribuída nos eixos 100 Na e 100 K. Nos intervalos de tempo 20h e 30h, essa tendência se confirma, com áreas mais vermelhas localizadas na ponta 100 Ca e áreas azuis e verdes em 100 Na e 100 K. Após 40h, a área do gráfico torna-se predominantemente azul, com regiões de maior pH próximo a 100 Ca e regiões de menor pH (região cinza) delimitadas por 0-50 Na, 0-50 K e 50-75 Ca.

Figura 48. Gráficos de contorno ternários (Ca, Na e K) para as variações de pH às a)0h, b)10h, c)20h, d)30h e e)40h.

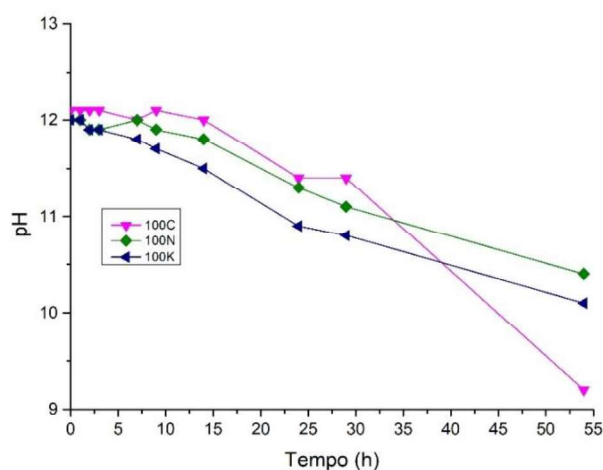


Fonte: Autor, 2023

A mudança de pH é uma forte evidência de que alguma reação está ocorrendo no sistema. Observa-se que essa desestabilização do sistema, causada pela retirada de hidroxila ou pelo acréscimo de H^+ , não ocorre nas primeiras 10 horas, que correspondem ao momento do primeiro pico de liberação de calor nas fases de hidratação do cimento.

Considerando a influência do tempo na ocorrência da reação, é plausível considerar o efeito da atmosfera devido à dissolução de CO_2 na água. O CO_2 dissolvido gera ácido carbônico, que, por sua vez, provoca a reação do íon carbonato com o cálcio, formando carbonato de cálcio, por exemplo, que acaba sendo precipitado. Esse mesmo fenômeno também ocorre em soluções contendo íons Na^+ e K^+ . Na Figura 49, observa-se esse comportamento em soluções contendo apenas íons cálcio, sódio e potássio, sem a presença de óxido de nióbio. A diminuição do pH sem a influência do pentóxido de nióbio corrobora para a hipótese descrita.

Figura 49. Gráfico de variação do pH com o passar do tempo de soluções com Ca^{2+} , Na^+ e K^+



Fonte: Autor, 2023

É crucial destacar, conforme descrito por Duarte (2010), que a presença de carbonatos exerce um impacto considerável no aumento da quantidade de CO_2 dissolvida na água. Além disso, as águas contendo CO_2 demonstram uma concentração de cálcio quatro vezes maior do que aquelas sem CO_2 , o que facilita a dissolução do carbonato de cálcio. Mesmo diante de um excesso de carbonatos, uma quantidade residual de CO_2 permanece na água, conhecida como gás carbônico de equilíbrio, contribuindo para a estabilidade dos bicarbonatos presentes. O pH em águas carbonatadas é influenciado pela interação entre CO_2 e carbonatos, estabelecendo um efeito tampão que restringe as variações de pH, resultando em valores de equilíbrio próximos a 6.

Observa-se que tanto as soluções analisadas na Figura 49 quanto as dispersões monitoradas na Figura 47 (com exceção das dispersões 100C) convergem para o pH de equilíbrio. A presença

do Nano-Nb₂O₅ e sua interação com os íons cálcio nas dispersões 100C demonstram uma tendência a manter um pH elevado.

Sabe-se que o pentóxido de nióbio anidro (Nb₂O₅(s)), que é o utilizado nesta pesquisa, possui uma solubilidade extremamente baixa em água e mostra pouca reatividade com soluções aquosas. Durante a fusão alcalina com NaOH(s) ou KOH(s), há a expectativa de dissolução em íons em contato com a água (íons H_xNb₆O₁₉^{x-8}, 0 ≤ x ≤ 3), que explicaria a mudança de pH. No entanto, é crucial observar que a fusão alcalina requer a fusão da amostra sólida com um fundente alcalino a altas temperaturas, condições que não são aplicáveis neste estudo (GAUTHIER *et al.*, 2015).

Além disso, outras rotas de produção originam espécies iônicas de nióbio, como a obtenção do pentóxido de nióbio hidratado (Nb₂O₅.xH₂O), conhecido como ácido nióbico. A espécie iônica em soluções aquosas é determinada pelo pH da solução e pela concentração de Nb₂O₅, conforme apresentado na Tabela 7 (NOWAK; ZIOLEK, 1999)

Tabela 7. Amostras cujos produtos de sedimentação foram caracterizados

pH das soluções	Espécies iônicas
>14,5	NbO ₂ (OH) ₄ ³⁻
14,5	Nb ₆ O ₁₉ ⁸⁻
11,5	H _x Nb ₆ O ₁₉ ^{(8-x)-}
6,5	Nb ₁₂ O ₃₆ ¹²⁻ , Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O
3,65	Nb ₁₂ O ₃₆ ¹²⁻ , Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O
0,55	Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O

Fonte: Nowak e Ziolk, 1999

5.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA SEDIMENTAÇÃO

A quantidade de amostras submetidas a caracterização foi otimizada em três grupos, conforme indicado na Tabela 8, em resposta à alta demanda nos laboratórios para a condução dos testes. O primeiro grupo (Grupo 01) compreendeu as concentrações extremas do sistema ternário. O segundo grupo (Grupo 02) abrangeu as concentrações centrais e aquelas próximas ao extremo de cálcio, incorporando também a presença do íon cloro. O terceiro grupo englobou a concentração central extrema, com a presença simultânea do íon cloro e do SP.

Tabela 8. Amostras cujos produtos de sedimentação foram caracterizados

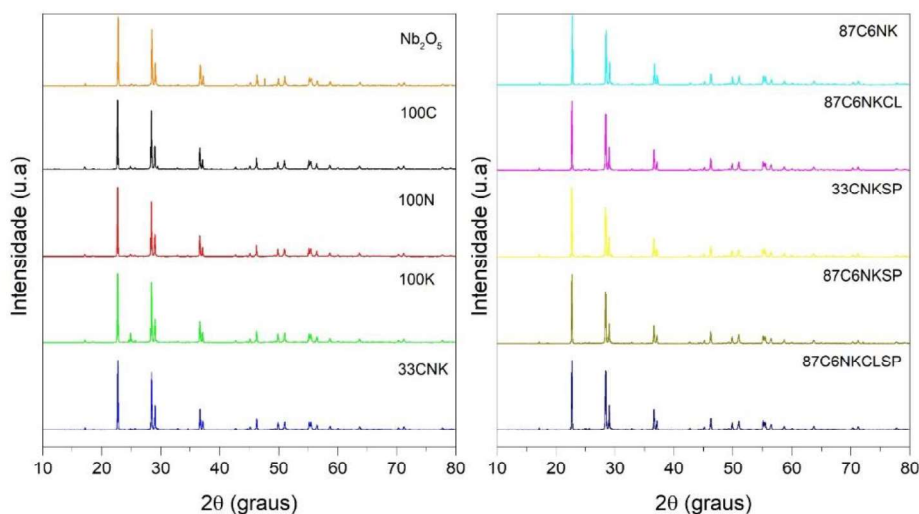
Amostra	Nomenclatura	Concentrações
Grupo 01	100C	100% de Ca(OH)_2
	100N	100% de NaOH
	100K	100% de KOH
Grupo 02	33CNK	33% de Ca(OH)_2 , NaOH e KOH
	87C6NK	87% de Ca(OH)_2 , e 6% de NaOH e KOH
	87C6NKCL	87% de Ca(OH)_2 , e 6% de NaCl e KCl
Grupo 03	33CNKSP	33% de Ca(OH)_2 , NaOH e KOH
	87C6NKSP	87% de Ca(OH)_2 , e 6% de NaOH e KOH e SP
	87C6NKCLSP	87% de Ca(OH)_2 , e 6% de NaCl e KCl e SP

*todas as amostras possuem concentração de 0,02g/ml de Nano- Nb_2O_5

Fonte: Autor, 2023

5.2.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)

As amostras analisadas apresentam padrões de difração de raios-X (DRX) semelhantes entre si e em comparação com o padrão do nano- Nb_2O_5 (sem modificações), com picos nas mesmas posições, porém com intensidades diferentes (Figura 50). Após o refinamento utilizando a técnica de Rietveld, constatou-se uma maior quantidade de nano- Nb_2O_5 como base dos produtos de sedimentação. Anteriormente, no difratograma do Nb_2O_5 , observava-se a presença de duas fases: ortorrômbica (ICSD 1840), em maior quantidade, e monoclinica (ICSD 0029) (Figura 21). Nos produtos de sedimentação, a fase ortorrômbica prevalece, com a quantidade da fase monoclinica não identificada.

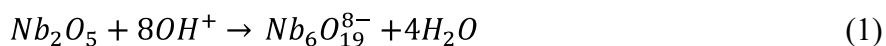
Figura 50. Padrões de difratograma DRX para as espécies sedimentadas

Fonte: Autor, 2023

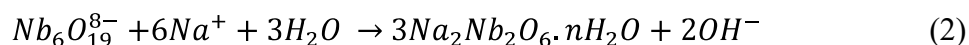
Os niobatos, que são produtos da reação do óxido de nióbio com íons alcalinos em um ambiente com alto pH, também foram encontrados, porém em menor quantidade, representando no máximo 15% das fases identificadas. Esses niobatos apresentam muitos picos semelhantes ao Nb_2O_5 , sendo responsáveis pela diferença de intensidade entre esses picos. Suas cartas cristalográficas são: KNb_3O_8 (ICSD 31994), KNbO_3 (ICSD 36921), NaNbO_3 (ICSD 9645), CaNb_2O_6 (ICSD 15208). A presença dos niobatos é interessante pois podem apresentar comportamento de inibidores de corrosão de superfícies em sistemas aquosos, como na patente registrada por ZIM *et al.* (2015).

A cristalização de niobatos nos produtos de sedimentação pode ser explicada pelas etapas da síntese da rota hidrotérmica alcalina. Essa abordagem envolve a reação da base alcalina (NaOH , KOH , Ca(OH)_2) com um precursor contendo nióbio, como óxido de nióbio ou nióbio metálico, em uma solução aquosa em alta temperatura (CANABARRO, 2017). É importante notar que o processo de secagem dos produtos sedimentados serve como fonte de calor para as reações, representando reações exotérmicas durante a hidratação do cimento. Zhu *et al.* conforme citado por Canabarro (2017), propuseram um mecanismo de reação para a formação de niobato de sódio, o qual será apresentado a seguir:

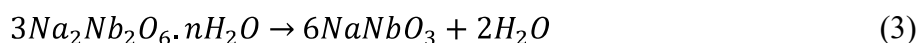
- 1) Primeiramente, ocorre a quebra das ligações entre os octaedros presentes na estrutura do óxido de nióbio, resultando na formação do íon de óxido de nióbio (equação 1).



- 2) Em seguida, esse íon reage com o cátion presente na superfície do óxido na solução aquosa, originando cristais de niobato hidratado, que assumem a forma de fios (equação 2).



- 3) Para tempos de reação hidrotérmica mais longos, observa-se a formação da fase mais estável termodinamicamente do $NaNbO_3$, que se apresenta na forma de cubos (equação 3).



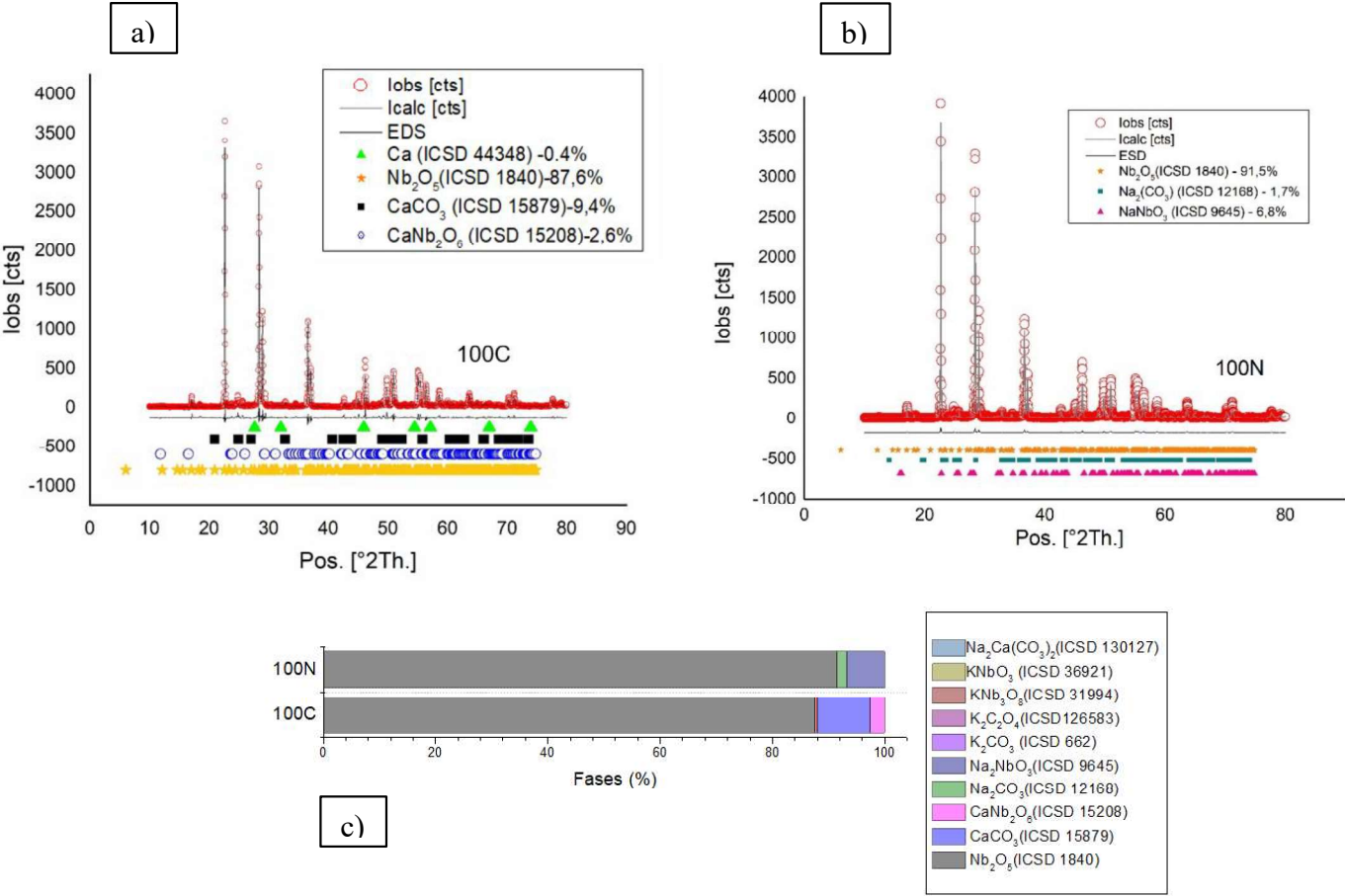
Observa-se que, durante a formação dos niobatos de sódio, ocorre a remoção de hidroxilas do sistema, o que pode ter influenciado na variação do pH discutida anteriormente.

Outra observação importante sobre a formação desses niobatos é sua capacidade de retirar íons alcalinos da solução provenientes do cimento. Esse fenômeno pode ser benéfico em regiões onde há agregados com alto potencial de reação, conhecida como Reação Álcali-Agregado (RAA). Dessa forma, é possível reduzir o teor alcalino para níveis inferiores ao necessário para iniciar e sustentar a reação expansiva ou deletéria, sem a interferência de uma queda do pH, já que em há uma interação benéfica entre o Nano- Nb_2O_5 que consegue manter o pH em níveis alcalinos, como visto anteriormente.

Além da identificação dos niobatos, observou-se uma intensificação de picos próximo à posição $2\theta=25^\circ$ nas amostras, especialmente na amostra 100K, o que reflete a presença de espécies carbonatadas dos íons alcalinos, como $CaCO_3$ (ICSD 15879), $K_2(CO_3)$ (ICSD 662), $K_2(C_2O_4)$ (ICSD 163583), $Na_2(CO_3)$ (ICSD 12168) e $Na_2Ca(CO_3)_2$ (ICSD 130127). Nas amostras onde há presença de íons cálcio, a espécie carbonato de cálcio (ICSD 15879) prevalece entre as demais, estando presente em maior porcentagem. A presença destas fases corrobora com a hipótese da solubilização do CO_2 ser o principal responsável pela variação de pH das misturas.

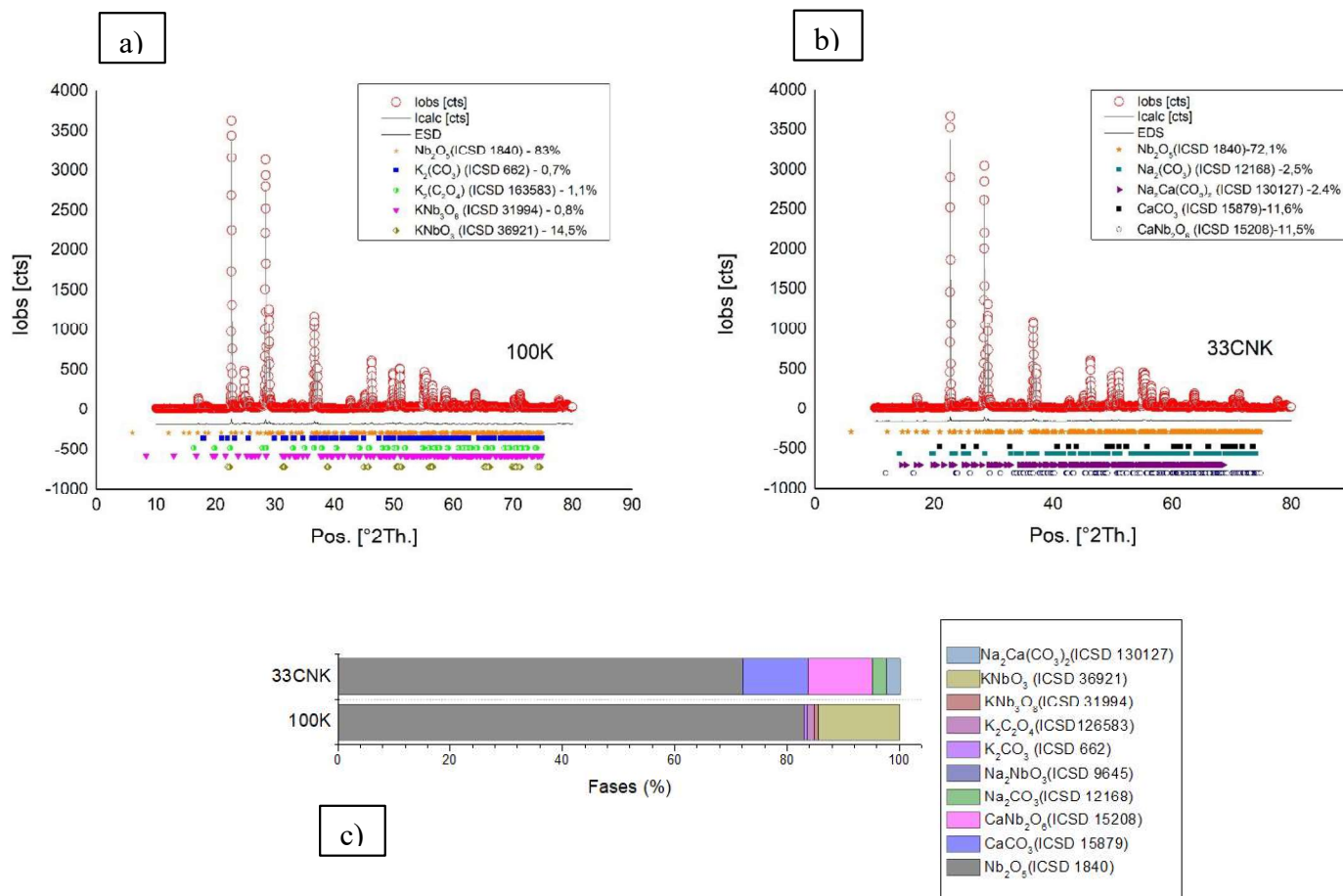
A Figuras 51 a 55 apresentam os espectros de DRX das amostras sedimentadas.

Figura 51. Padrões de difratograma DRX para as amostras a)100C e b) 100N e c) porcentagem das fases identificadas.



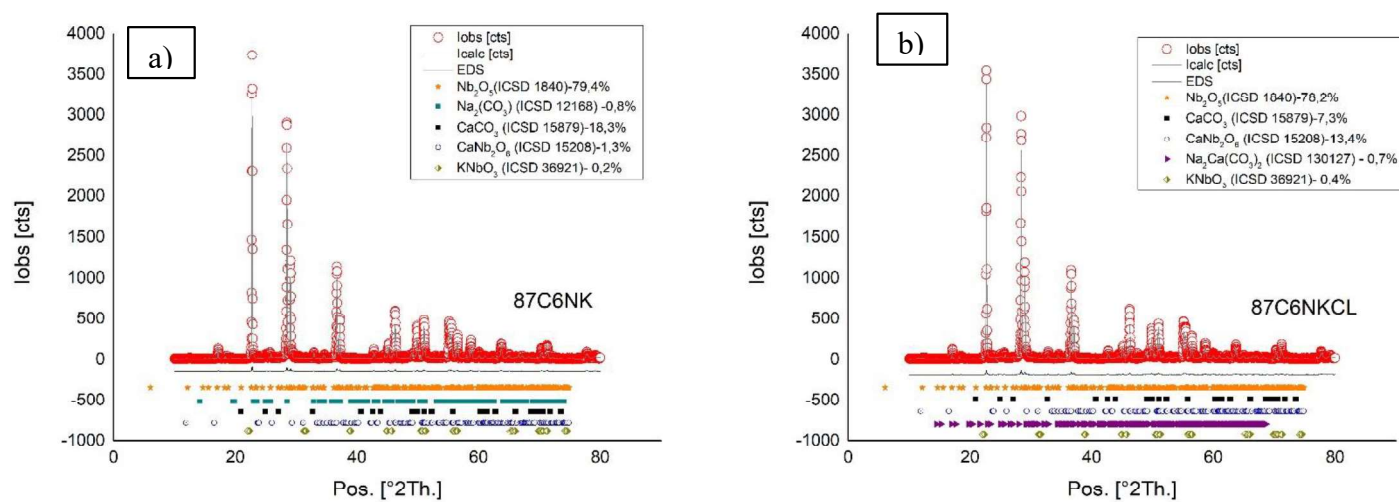
Fonte: Autor, 2023

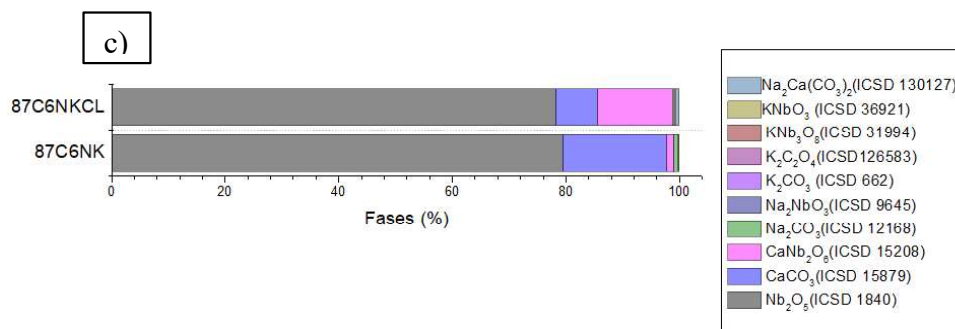
Figura 52. Padrões de difratograma DRX para as amostras a) 100K e b) 33CNK e c) porcentagem das fases identificadas.



Fonte: Autor, 2023

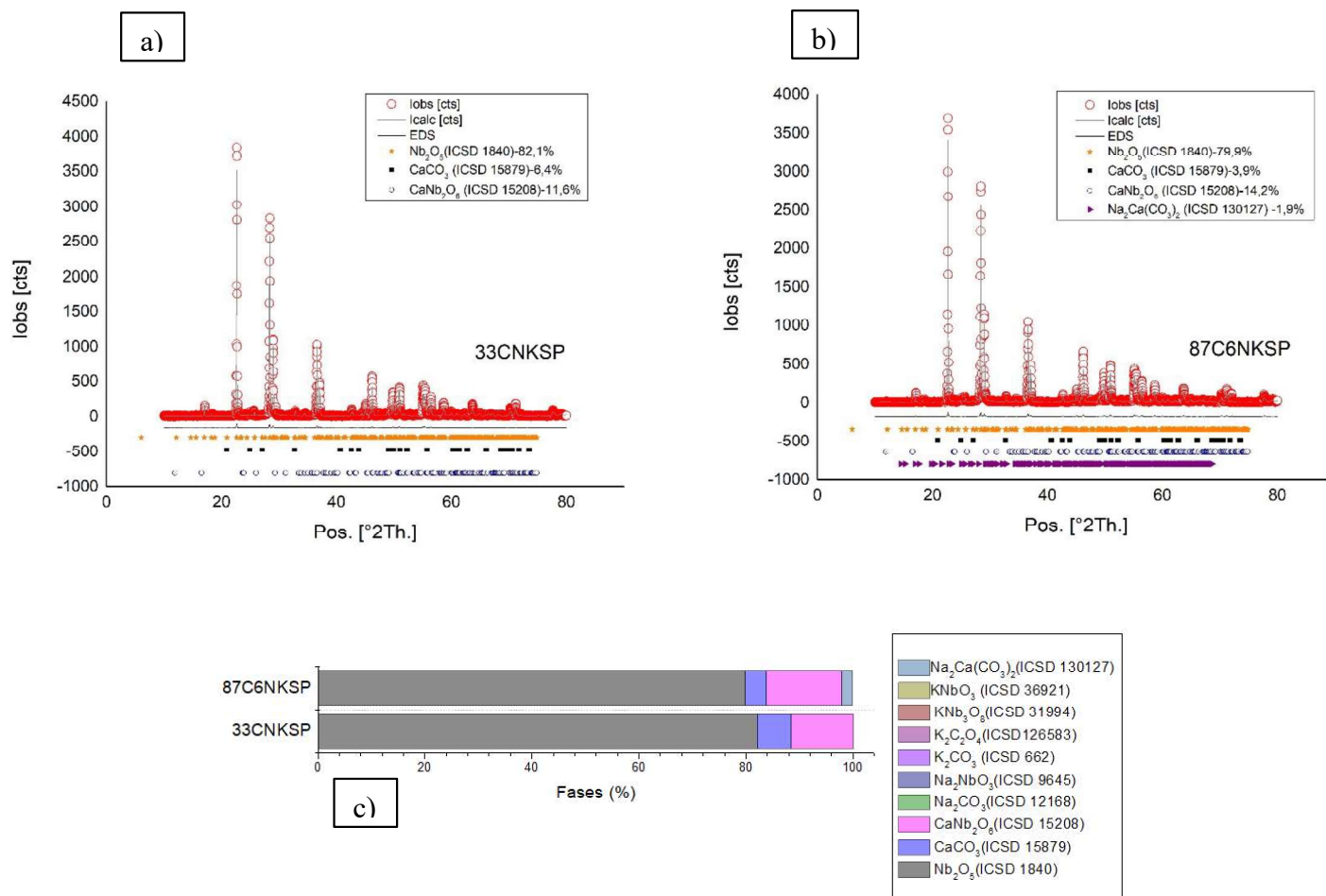
Figura 53. Padrões de difratograma DRX para as amostras a) 87C6NK e b) 87C6NKCL e c) porcentagem das fases identificadas.





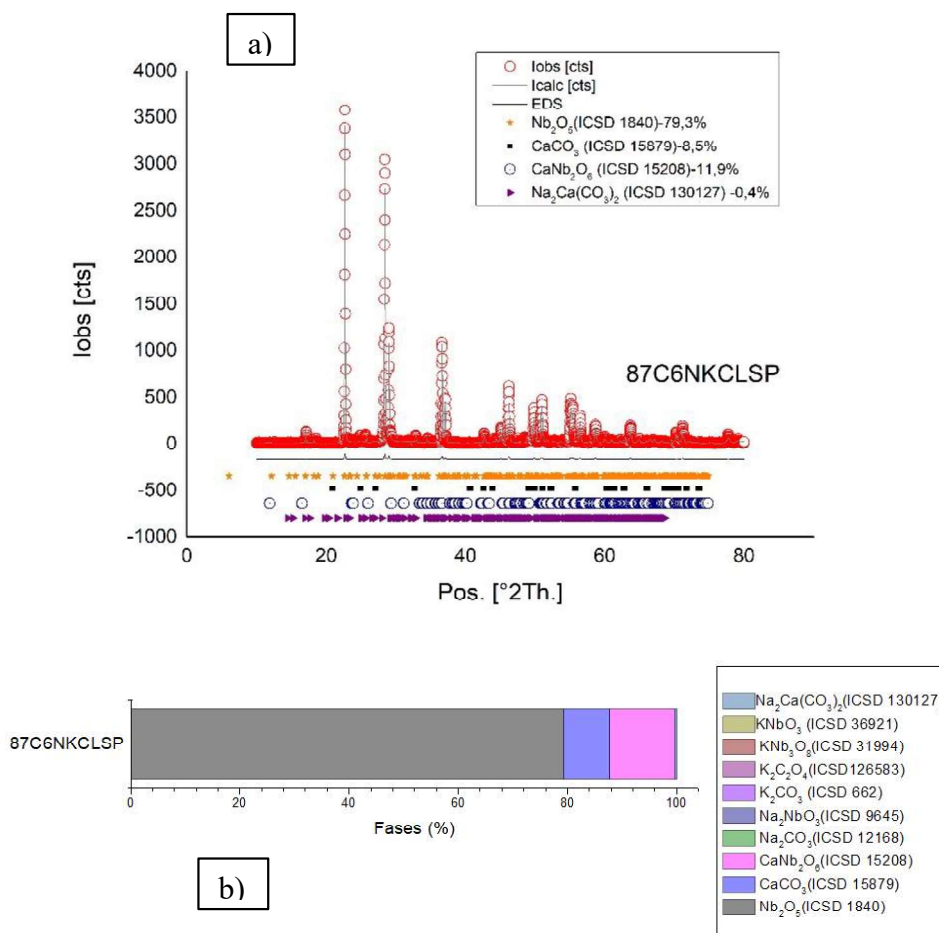
Fonte: Autor, 2023

Figura 54. Padrões de difratograma DRX para as amostras a) 33CNKSP e b) 87C6NKSP e c) porcentagem das fases identificadas.



Fonte: Autor, 2023

Figura 55. Padrões de difratograma DRX para as amostras a) 87C6NKCLSP e b) porcentagem das fases identificadas.



Fonte: Autor, 2023

5.2.2.2 ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTG/DSC)

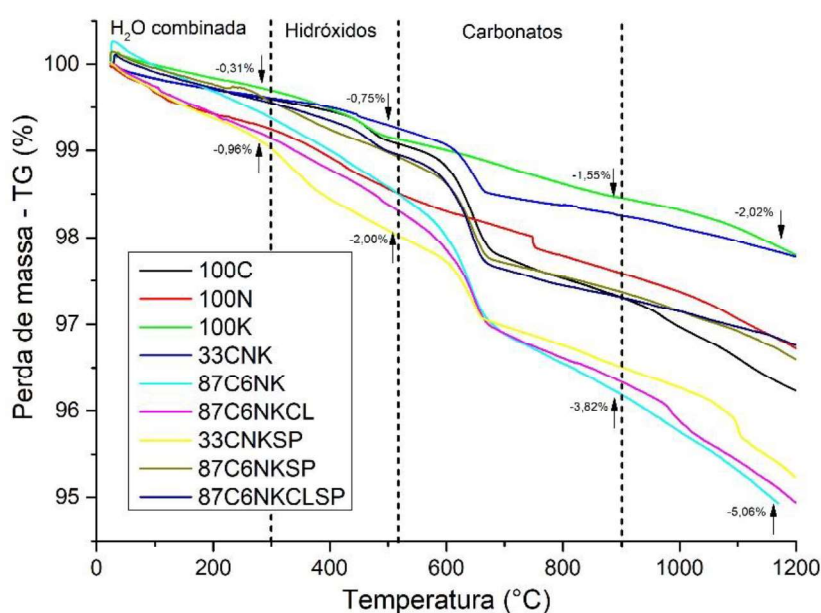
As análises térmicas retratadas na Figura 56 exibem as curvas de perda de massa das amostras secas do óxido de nióbio após sua dispersão em água, na presença dos hidróxidos dos elementos Ca, K e Na, juntamente com moléculas de NaCl e do superplastificante (SP). As perdas de massa ocorridas entre 35°C e 300°C estão relacionadas à evaporação de moléculas de água adsorvidas fisicamente e quimicamente ao material. Em termos absolutos, as perdas variam de 0,31% a 0,96%, e as curvas permanecem similares.

Na faixa de temperatura subsequente, as perdas estão associadas aos hidróxidos utilizados. As curvas começam a divergir, e as perdas acumuladas variam de 0,75% a 2%.

Entre 500°C e 800°C, durante a decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3), as curvas exibem comportamentos distintos, especialmente na ausência de cálcio na mistura. As perdas acumuladas variam de 1,55% a 3,82%.

Nas amostras contendo cálcio em diferentes concentrações, observa-se um comportamento semelhante nas misturas 100C, 87C6NKSP e 87C6NKCLSP. No entanto, as amostras 87C6NK e 87C6NKCL demonstram menor estabilidade com perdas mais significativas. Esse fenômeno pode estar relacionado à ação do SP, que aumenta a estabilidade da suspensão e reduz a adsorção de cálcio nas moléculas de Nano- Nb_2O_5 . Entretanto as amostras 33CNK E 33CNKSP exibem comportamento inverso, sendo a mistura com o uso do SP mais instável e com maiores perdas.

Figura 56. Análise térmica: Curva de Perda de massa (TG) das amostras produzidas.

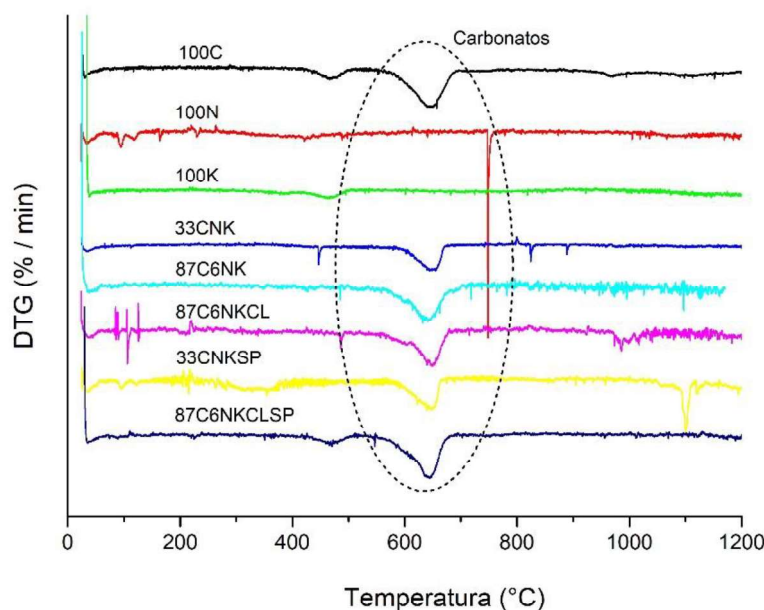


Fonte: Autor, 2023

As amostras sem a presença de cálcio não revelam o pico de degradação dos carbonatos, como evidenciado nas demais misturas na Figura 57. Este pico se manifesta entre 600°C e 700°C, apresentando intensidade comparável em todas as amostras. Adicionalmente, observa-se um discreto pico nas proximidades de 500°C, indicativo da degradação dos hidróxidos.

A degradação dos carbonatos destaca a influência da atmosfera no processo de mistura e sedimentação das amostras. A formação de carbonato libera íons H^+ na solução, o que pode explicar a diminuição do pH das misturas, como visto anteriormente.

Figura 57. Análise térmica (DTG) das amostras produzidas.



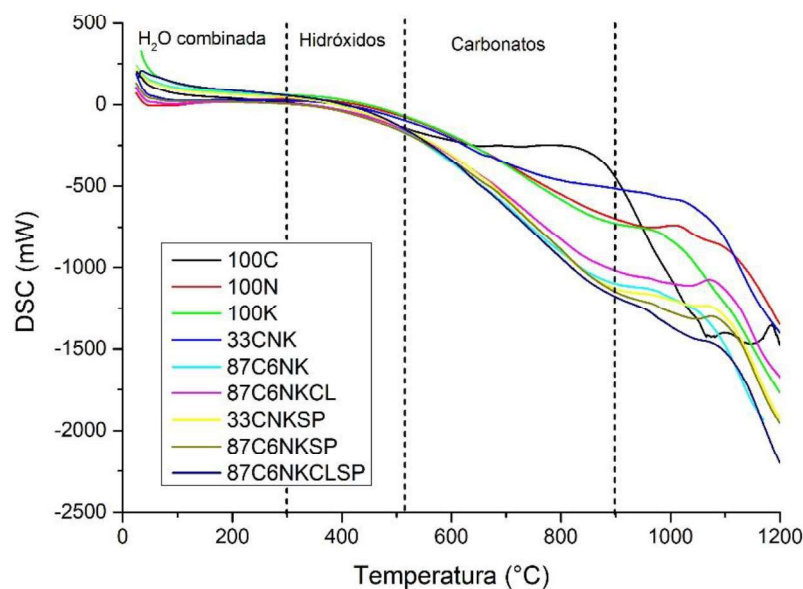
Fonte: Autor, 2023

Ao examinar as curvas de fluxo de calor (DSC), conforme ilustrado na Figura 58, torna-se evidente que os processos envolvidos durante a análise térmica até 900°C são endotérmicos, indicando que calor é absorvido pelo material analisado. Dentre esses processos, destacam-se a desidratação, a dessorção de moléculas aderidas às superfícies e a decomposição de carbonatos. É crucial observar que não foram identificados processos relacionados a mudanças de fase cristalina ou oxidação nesta faixa de temperatura. Em contraste, alguns niobatos, conforme estudados por Assis (2017), exibem eventos exotérmicos em temperaturas próximas aos 300°C, 500°C e 400°C associados, por exemplo, à transformação de fase, nos quais ocorre a reação de oxidação dos íons Nb^{5+} e Na^+ que permanecem na estrutura perovskita.

As temperaturas superiores a 1000°C levam a formação da fase líquida, que é utilizada para a densificação. Nesta etapa, a reação de estado sólido entre os elementos alcalinos K^+ e Na^+ e o

pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) resulta na formação do Niobato de Sódio Potássio e outros elementos, por isso é possível observar picos exotérmicos e endotérmicos. (SANTOS, 2023)

Figura 58. Análise térmica: Curva de fluxo de Calor (DSC) das amostras produzidas.



Fonte: Autor, 2023

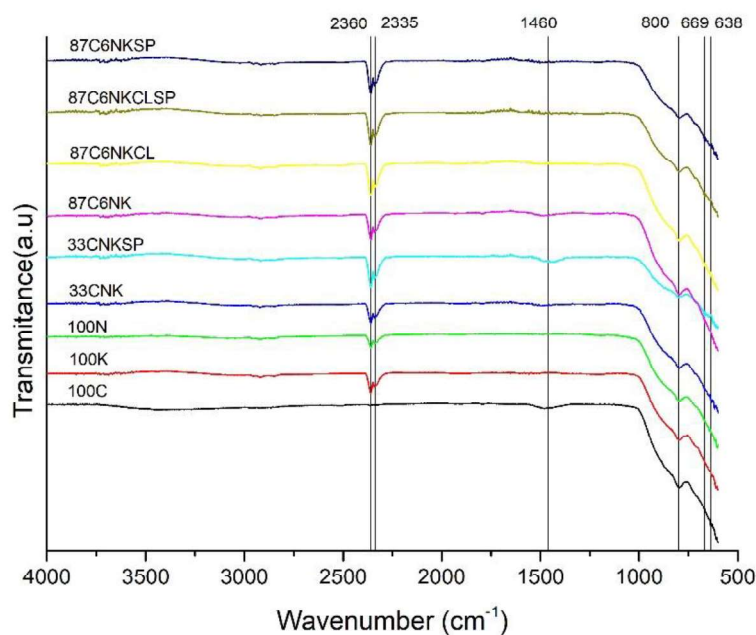
5.2.2.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

As amostras dos sedimentos foram submetidas à análise de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho utilizando a técnica FTIR (Transformada de Fourier). A Figura 59 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho para os diferentes grupos. Notavelmente, as bandas de absorção em torno de 2360 e 2335 cm^{-1} são observadas nas amostras que contêm íons Na^+ e K^+ . Nestas mesmas amostras, observou-se uma alteração maior no pH ao longo do período de análise. Tais bandas podem ser associadas à deformação axial das moléculas de CO_2 adsorvidas na superfície do material, provenientes da atmosfera, além da presença de carbonatos (CO_3^{2-}) na estrutura. Esse fenômeno justifica a diminuição do pH, atribuída à liberação de íons H^+ (ASSIS, 2017).

Moreira *et al.* (2020) conduziram um estudo para analisar a viabilidade das propriedades fotocatalíticas das partículas de Nb_2O_5 (microescala) em produtos cimentícios. Em seus experimentos, foi observado a possibilidade de desencadear uma reação ácido-básico a partir do íon CO_3^{2-} para a produção de CO_2 , influenciada pela natureza alcalina do cimento e as propriedades

ácidas do Nb_2O_5 . Esse fenômeno foi destacado durante o ensaio de FTIR das argamassas com adição do óxido, revelando uma redução na intensidade da banda carbonática, o que sugere a potencial ocorrência de reações envolvendo os grupos carbonato presentes na argamassa, juntamente com a evidência do aparecimento de bandas características do CO_2 .

Figura 59. Espectros na região do infravermelho obtido para amostras



Fonte: Autor 2023

A observação de Moreira *et al.*, (2020) acende um alerta para a questão da carbonatação identificada nesta pesquisa. A manifestação da formação de carbonato de cálcio (CaCO_3), evidenciada nos ensaios de análise térmica, e a presença das bandas características do CO_2 no espectro analisado, podem ter associação com a hipótese do estudo conduzido por Moreira *et al.* (2020) de que o óxido de nióbio pode ser sensível ao meio alcalino e influenciar na redução do pH da solução.

As bandas de absorção relacionadas aos estiramentos ν do reticulado cristalino, localizadas aproximadamente nas regiões de 800 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , indicam as vibrações intrínsecas entre os átomos de metal e oxigênio (M-O) e são detectadas em todas as amostras. Vale ressaltar, especialmente, a banda intensa a 800 cm^{-1} , atribuída por Chen *et al.* (2000) ao íon NbO^{3-} . Roy *et al.* (2013) também enfatizam que as bandas próximas a 620 cm^{-1} e 828 cm^{-1} estão associadas aos

modos de vibração Nb-O e Nb=O. Nopsiri *et al.* (2011) destacaram que a ligação Nb-O corresponde ao modo de vibração (ν_3) no octaedro NbO₆ de canto compartilhado, sugerindo a possível síntese da fase perovskita NaNbO₃ ou KNbO₃, embora não haja correlação com as fases da análise de DRX.

De acordo com Roy *et al.* (2013), os múltiplos picos (bandas de absorção de A-O) na faixa de frequência de 1000-1640 cm⁻¹ são atribuídos à presença de vibrações de Na-O. Estes picos de baixa intensidade podem ser observados nas amostras 33CNK, 33CNK e 100C.

Não há diferenças entre os espectros das amostras com a adição do SP e do íon Cl⁻. O que indica que não há reação entre o nano-Nb₂O₅ e estes.

6 CONCLUSÕES

A incorporação de Nano-Nb₂O₅ em matrizes cimentícias foi impulsionada pelos avanços recentes em nanomateriais, visando criar concretos com propriedades inovadoras. Essa adição carrega a expectativa não apenas de aprimorar o desempenho mecânico, mas também de contribuir para a durabilidade, combatendo a corrosão das armaduras através de efeito filler, efeitos de nucleação e de liberação de niobatos (agentes inibidores de corrosão), além de oferecer a possibilidade de atuar como uma adição fotocatalítica.

Os resultados deste estudo indicam que a dispersão eficiente do Nano-Nb₂O₅ em água é viável com as técnicas empregadas, permitindo sua incorporação inicial na água de amassamento. As dispersões analisadas apresentaram com o uso da ultrassonicação e do superplastificante, um tamanho médio em escala nanométrica tanto no momento da mistura quanto após 4 horas.

Dentre os métodos de ultrassonicação empregados, destaca-se a eficácia do ultrassom de banho com frequência de 46kHz. Quanto ao tempo de utilização, constatou-se que apenas 5 minutos são suficientes para uma dispersão eficiente. Além disso, a utilização da ultrassonicação não é necessária quando há adição do superplastificante, o que viabiliza ainda mais sua utilização em obras e centrais de usinagem. Destaca-se o uso de superplastificantes, já utilizados em obras e centrais de concreto, como a melhor opção para manter a estabilidade do Nano-Nb₂O₅ durante a etapa inicial de mistura com a água de amassamento.

Esta fase inicial de pesquisa oferece contribuições significativas para o meio acadêmico, ao estabelecer diretrizes e padronizar a técnica de dispersão do Nano-Nb₂O₅ em água, visando sua subsequente adição em matrizes cimentícias, bem como para outros estudos que requerem o uso desse nanomaterial em meio aquoso.

A segunda fase da pesquisa teve como objetivo estudar a dispersão do nano-Nb₂O₅ em contato com o ambiente alcalino do concreto, além dos íons convencionalmente presentes. Constatou-se que o pH alcalino e a presença dos íons de sódio e potássio não comprometem a estabilidade da dispersão. Contudo, os íons de cálcio são responsáveis por uma precipitação precoce devido à sua adsorção na superfície do nanomaterial. Mesmo assim, espera-se que o nano-Nb₂O₅ contribua para acelerar as etapas iniciais do processo de hidratação, devido ao aumento das

interações do óxido de nióbio com o ambiente alcalino do concreto, além da diminuição da concentração de íons cálcio.

Observa-se que, apesar do impacto da adsorção de íons cálcio na superfície das partículas do nanomaterial, espera-se que ele permaneça disperso após entrar em contato com o cimento, uma vez que sua estabilidade, especialmente com o uso de SP, ultrapassa o tempo de pega e endurecimento da mistura.

Entretanto, observou-se uma mudança no pH das soluções ao longo do tempo. Embora a presença do íon cálcio amenize essa alteração, ela ainda é significativa. As razões para a diminuição do pH podem ser identificadas nos ensaios de caracterização dos precipitados. A interação das dispersões com a atmosfera promove a dissolução do dióxido de carbono, desencadeando a formação de carbonatos presentes nos precipitados.

Nas análises das espectrometrias de DRX é possível a identificação de fases correspondentes as estruturas de niobatos álcalis, o que pode representar um ponto positivo para o combate a corrosão da armadura de concretos com a utilização da adição de Nano-Nb₂O₅.

Além disso os niobatos têm a capacidade de retirar íons alcalinos da solução cimentícia, o que é útil em regiões com agregados propensos à Reação Álcali-Agregado (RAA). Isso reduz o teor alcalino abaixo do necessário para desencadear reações deletérias, podendo ter um controle do pH, pois o Nano-Nb₂O₅ mantém o pH alcalino em sua interação com o cálcio.

7 TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foi possível compreender a técnica de dispersão do Nano-Nb₂O₅ e como este composto interage com os íons das matrizes cimentícias, além de identificar direções para pesquisas futuras. Sugere-se:

- A produção de amostras de argamassa com a incorporação de nano-Nb₂O₅ utilizando as técnicas observadas e a avaliação dos pontos de aglomeração por meio de ensaios de imagem microscópica;
- Avaliar, por meio de ensaios de corrosão e durabilidade, o efeito positivo da presença de niobatos na matriz de cimento;
- Concentrar a atenção no efeito da carbonatação do concreto e nas propriedades ácido-básicas do Nb₂O₅, aprofundando a hipótese de Moreira *et al.* (2020) de que o óxido de nióbio pode ser sensível ao meio alcalino e influenciar na redução do pH da solução;
- Aprofundar os estudos sobre a influência positiva do Nano-Nb₂O₅ no combate a Reação Álcali-Agregado (RAA).

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS . NBR 7215: **Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro, ABNT, 2019.

AI, W.; XIONG, S. **Structural and optical properties of Nb₂O₅ films prepared by dual ion assisted deposition**. Optics & Laser Technology, v. 150, p. 107850, jun. 2022.

AMOR, F., BAUDYS, M., RACOVA, Z., SCHEINHERROVÁ, L., INGRISOVA, L., & HAJEK, P. **Contribution of TiO₂ and ZnO nanoparticles to the hydration of Portland cement and photocatalytic properties of High Performance Concrete**. Case Studies in Construction Materials, 16, e00965. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00965>

ASTM G1-03. **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. , 1985.

ASSIS, L. M. DE, ZAVAREZE, E. DA R., PRENTICE-HERNÁNDEZ, C., & SOUZA-SOARES, L. A. DE. **Revisão: características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos**. Brazilian Journal of Food Technology, 15(2), 99–109. (2012). <https://doi.org/10.1590/s1981-67232012005000004>

ASSIS, D. A. S. **Avaliação comparativa do efeito pozolânico de nanopartículas de hidrossol de sílica (hs) de diferentes distribuições granulométricas dispersas em pastas de cimento**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Engenharia do Paraná, UFPR- Paraná, 2020

ASSIS, R.B. **Síntese de niobato de sódio e potássio (K_{1-x}Na_xNbO₃) com propriedades fotocatalíticas e fotoluminescentes**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte Natal, RN, 2017.

BAIG, N.; KAMMAKAKAM, I.; FALATH, W. **Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges.** Materials Advances, v. 2, n. 6, p. 1821–1871, 2021.

BARBHUIYA, S., MUKHERJEE, S., & NIKRAZ, H. **Effects of nano-Al₂O₃ on early-age microstructural properties of cement paste.** Construction and Building Materials, 52, 189–193, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.010>

BHATTACHARJEE, S. **DLS and zeta potential – What they are and what they are not?** Journal of Controlled Release, v. 235, p. 337–351, ago. 2016.

BRATOVČIĆ, AMRA. **Different Applications of Nanomaterials and Their Impact on the Environment.** SSRG International Journal of Material Science and Engineering (IJMSE) - Volume 5 Issue 1, 2019

BRUNATTO MARCELO. **Eficiência Da Moagem De Pó Cerâmico Em Moinho Agitador De Esferas.** Dissertação de Mestrado, Universidade Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica 2017

BULLARD, J. W. *et al.*,. **Mechanisms of cement hydration.** Cement and Concrete Research, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, dez. 2011.

BUTTON SERGIO, **Metodologia Para Planejamento Experimental E Análise De Resultados.** Apostila - Universidade Estadual De Campinas Faculdade De Engenharia Mecânica, São Paulo, 2012.

BIOPOL – **Sonicador** UFPR, 2020 disponível em: <http://www.biopol.ufpr.br/equipamentos/sonicador/> Acesso em: 05 de julho de 2023

CANABARRO, B. R. **Estudo da Influência das Variáveis de Síntese na Morfologia e Espessura da Camada de Nanofios de Niobato de Sódio Suportado em Nióbio.** Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

CANASSA, T. **Utilização da lei de Lambert-Beer para determinação da concentração de soluções.** Journal of Experimental Techniques and Instrumentation, v. 1, n. 2, p. 23–30, 6 jul. 2018.

CARDOSO, M. R. **Análise da influência de adição de óxido de nióbio nas propriedades de matrizes cimentícias.** Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), 2021

CASTRO, V. G. **Cimento Portland. In: Compósitos madeira-cimento: um produto sustentável para o Futuro** [online]. Mossoró: EdUFERSA, 2021, pp. 13-21. ISBN: 978-65-87108 26-1

CHEN, M.; WANG, X.; QIN, Q. **Characterization of the products generated from laser ablation of Nb₂O₅ using matrix isolation FTIR spectroscopy.** Applied Surface Science, v. 156, n. 1-4, p. 16–20, fev. 2000.

CHEN, H. *et al.*,. **The coupling effect of calcium concentration and pH on early hydration of cement.** Construction and Building Materials, v. 185, p. 391–401, out. 2018.

CHAVES, A.P; PERES, A.E.C. **Teoria e Prática de Tratamento de Minérios: Britagem, Peneiramento e Moagem.** São Paulo. Oficina do texto, 2012. v.3.

CHEABURU-YILMAZ, C. N., KARASULU, H. Y., & YILMAZ, O. **Nanoscaled Dispersed Systems Used in Drug-Delivery Applications.** Polymeric Nanomaterials in Nanotherapeutics, 437–468, 2019. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813932-5.00013-3>

CHUAH, S., LI, W., CHEN, S. J., SANJAYAN, J. G., & DUAN, W. H. **Investigation on dispersion of graphene oxide in cement composite using different surfactant treatments.** Construction and Building Materials, e161, p519–527, 2018.

DISNER, G. R.; CESTARI, M. M. **Nanociência & Nanotecnologia.** evid. 2016, 16, 71-76

DUARTE, F. V. **Influência da Aplicação de Gás Carbônico na Redução de Precipitação de Carbonatos em Sistema de Irrigação Localizada.** Tese (doutorado) -Universidade Federal De Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, 2010.

DU, S., WU, J., ALSHAREEDAH, O., & SHI, X. **Nanotechnology in Cement-Based Materials: A Review of Durability, Modeling, and Advanced Characterization.** *Nanomaterials*, 9(9), 1213, 2019. <https://doi.org/10.3390/nano9091213>

DURAMAN, S. B., & RICHARDSON, I. G. **Microstructure & properties of steel-reinforced concrete incorporating Portland cement and ground granulated blast furnace slag hydrated at 20 °C.** *Cement and Concrete Research*, 137, 106193, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106193>

ESTRELA, C. , JESUS J. D. **Características Químicas do Hidróxido de Cálcio.** 1997 Disponível em: <<http://www.forp.usp.br/restauradora/calcio/quimica.htm>>. Acesso em: 1 de agosto de 2023

FALK, G. S. **Síntese e processamento de pentóxido de nióbio e óxidos mistos de nióbio e titânio nanoparticulados e estudo de suas propriedades fotocatalíticas.** Tese (doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2017

FRAGA, Y. S. B., RÊGO, J. H. DA S., CAPUZZO, V. M. S., & ANDRADE, D. DA S. **Efeito da ultrasonicação da sílica ativa e da nanossílica coloidal em pastas de cimento.** *Matéria* (Rio de Janeiro), 25(4). 2020. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620200004.1147>

GAUTHIER J.-P. DEBLONDE *et al.*,. **Solubility of niobium(V) and tantalum(V) under mild alkaline conditions.** *Hydrometallurgy*, v. 156, p. 99–106, 1 jul. 2015.

GHANEM, A., & ABDEL REHIM, M. **Assisted Tip Sonication Approach for Graphene Synthesis in Aqueous Dispersion.** *Biomedicines*, e6(2), p63, 2018.

GIMÉNEZ L., A. R. **Metrologia, normalização e regulação de nanomateriais no Brasil: proposição de um modelo analítico-prospectivo** – 2010. Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Centro Técnico Científico, 2010.

GOEL, G., SACHDEVA, P., CHAUDHARY, A. K., & SINGH, Y. **The use of nanomaterials in concrete: A review**. *Materials Today: Proceedings*, 69, 365–371, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.09.051>

GOMES, G. H. DE M., ANDRADE, R. R. DE, & MOHALLEM, N. D. S. **Investigation of phase transition employing strain mapping in TT- and T-Nb₂O₅ obtained by HRTEM micrographs**. *Micron*, 148, 10311, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2021.103112>

HE, S. *et al.*,. **Effect of nano-reinforcing phase on the early hydration of cement paste: A review**. *Construction and Building Materials*, v. 367, p. 130147, fev. 2023.

HORSZCZARUK, E., ŁUKOWSKI, P., & SEUL, C. **Influence of Dispersing Method on the Quality of Nano-Admixtures Homogenization in Cement Matrix**. *Materials*, 13(21), 4865, 2020

IONASHIRO, M. **Giolito- Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica. Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial** São Paulo: GIZ, 2005.

ISAIA, G. E., *et al.*,. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**, IBRACON, 2007

JONES, W., GIBB, A., GOODIER, C., BUST, P., SONG, M., & JIN, J. **Nanomaterials in construction – what is being used, and where? Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Construction Materials**, 172(2), 49–62, 2019 <https://doi.org/10.1680/jcoma.16.00011>

KAEFER, L. F. **A Evolução do Concreto Armado**. São Paulo, 1998 [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://wwwp.feb.unesp.br/lutt/Concreto%20Protendido/HistoriadoConcreto.pdf>>.

KAWASHIMA, S., JUNG DON SEO, CORR, D. T., HERSAM, M. C., & SHAH, S. P. **Dispersion of CaCO₃ nanoparticles by sonication and surfactant treatment for application in fly ash–cement systems.** 47(6), 1011–1023, 2014.

KONG, D., HUANG, S., CORR, D., YANG, Y., & SHAH, S. P. **Whether do nanoparticles act as nucleation sites for C-S-H gel growth during cement hydration? Cement and Concrete Composites**, v.87, p. 98–109, março 2018.

KORAYEM, A. H., TOURANI, N., ZAKERTABRIZI, M., SABZIPARVAR, A. M., & DUAN, W. H. **A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: Nanoparticle geometry perspective.** Construction and Building Materials, 153, 346–357, 2017 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.164>

KUMARI, N. *et al.*,. **Dependence of photoactivity of niobium pentoxide (Nb₂O₅) on crystalline phase and electrokinetic potential of the hydrocolloid.** v. 208, p. 110408–110408, 1 maio 2020.

LAFARGEHOLCIM. **Certificado de análises.** Caaporã – PB, 2022

LOPES, O. F. **Síntese e caracterização de nano partículas de Nb₂O₅ e estudo de suas propriedades fotocatalíticas.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2013

LI H, XIAO H-G, YUAN J, OU J. **Microstructure Of Cement Mortar With Nanoparticles.** Compos B Eng 2004;35(2):185–9.

LIU, B., LU, X., MENG, H., PAN, G., & LI, D. **Dispersion of in-situ controllably grown nano-SiO₂ in alkaline environment for improving cement paste.** 369, 130460–130460, 2023.

LI Z, WANG H, HE S, LU Y, WANG M. **Investigations On The Preparation And Mechanical Properties Of The Nano-Alumina Reinforced Cement Composite.** Mater Lett 2006 ;60(3):356–9.

LUIZ, T. M. **Síntese de nanopartículas de Nb₂O₅ para aplicação em materiais endurecidos por dispersão de óxidos.** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal De Itajubá, Itabira – MG, 2019

LU, K., & KESSLER, C. K. **Colloidal dispersion and rheology study of nanoparticles.** Journal of Materials Science, 41(17), 5613–5618, 2006.

LUZ, ADÃO BENVINDO DA, FRANÇA, SÍLVIA CRISTINA ALVES E SAMPAIO, JOÃO ALVES. **.Tratamento de Minérios.** Rio de Janeiro : CETEM, 2010.

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.** Construction and Building Materials, 49, 121–127, 2013 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022>

MARIANI, B. B. **Produção de clínquer Portland com baixa emissão de CO₂ a partir da incorporação de minério não reagido (MNR) advindo da produção de TiO₂.** repositorio.ufba.br, 4 mar. 2021.

MARTINHO, J. M. G. **Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível.** Técnicas Experimentais - Química, v.52, p. 44-48, 1994

MAKUL, N. **Advanced smart concrete - A review of current progress, benefits and challenges.** Journal of Cleaner Production, v. 274, p. 122899, nov. 2020.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M., **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais** IBRACON 2008 Propriedades e Materiais, IBRACON, 2008

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, 84, 341–347, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.083>

MOREIRA, M. A. N. S. *et al.*,. **Photocatalytic performance of cementitious materials with addition of red mud and Nb₂O₅ particles.** Construction and Building Materials, v. 259, p. 119851, out. 2020.

MUDALIGE, T. *et al.*,. **Characterization of Nanomaterials. Nanomaterials for Food Applications**, p. 313–353, 2019.

MUZENSKI, S., FLORES-VIVIAN, I., & SOBOLEV, K. **Ultra-high strength cement-based composites designed with aluminum oxide nano-fibers**. *Construction and Building Materials*, 220, 177–186, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.175>

NAZARI, A., & RIAHI, S. **The effects of Cr₂O₃ nanoparticles on strength assessments and water permeability of concrete in different curing media**. *Materials Science and Engineering: A*, 528(3), 1173–1182, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.09.099>

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. Tradução: Ruy Alberto Cremonini. – 5. ed. – Porto Alegre : Bookman, 2016.

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.

NOPSIRI CHAIYO *et al.*,. **Solution combustion synthesis and characterization of lead-free piezoelectric sodium niobate (NaNbO₃) powders**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, n. 5, p. 2445–2449, 1 fev. 2011.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. **Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis**. *Chemical reviews*, 1999. v. 99, n. 12, p. 3603–3624.

OGASAWARA, T., DULCE, G., S.V.M. DE MORAES, & M. DE ANDRADE. **Effects Of Niobium Additions On Bone-Implant Adhesion Of Titanium Alloys**. *Bioceramics*, v12, pp 181-184, 1999

OLAFUSI, O. S. *et al.*,. **Application of nanotechnology in concrete and supplementary cementitious materials: a review for sustainable construction**. *SN Applied Sciences*, v. 1, n. 6, 17 maio 2019.

OLIVEIRA, L. S. *et al.*,. **Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol.** v. 117-118, p. 29–35, 1 maio 2012.

OLTULU, M., & ŞAHIN, R. **Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-Fe₂O₃ powders on compressive strength and capillary permeability of cement mortar containing silica fume.** *Materials Science and Engineering: A*, 528(22-23), 7012–7019, 2011 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.05.054>

PELISSER F, GLEIZE P J P, MICHEL M.D; **Propriedades Nanomecânicas De Pastas De Cimento.** *Revista Ibracon de estruturas e Materiais*. Vol 4 p.561-574, 2011

QIAN, X., WANG, J., WANG, L., FANG, Y., CHEN, P., & LI, M. **A clean dispersant for nano-silica to enhance the performance of cement mortars.** *Journal of Cleaner Production*, 371, 133647, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133647>

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.

RAKI, L., BEAUDOIN, J., ALIZADEH, R., MAKAR, J., & SATO, T. **Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology.** *Materials*, 3(2), 918–942, 2010 <https://doi.org/10.3390/ma3020918>

RIBEIRO DANIEL, SALES AMIR, *ET AL.*,. **Corrosão e Degradação em estrutura de concreto: teoria, controle e técnicas de análise e intervenção.** Rio de Janeiro: GEN | Grupo Editorial Nacional S.A. Publicado pelo selo LTC | Livros Técnicos e Científicos LTDA 2020

RODRIGUES RIZIA. **Produção De Nanofibras De Pva/Metacaulim Obtidas Por Solution Blow Spinning (Sbs) E Estudo Da Viabilidade De Sua Incorporação Em Matriz Cimentícia.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual De Santa Cruz – Uesc – Bahia 2022

ROY, S. K. *et al.*,. **Structural, FTIR and ac conductivity studies of NaMeO₃(Me ≡ Nb, Ta) ceramics.** *Advances in materials Research*, v. 2, n. 3, p. 173–180, 25 set. 2013.

SANCHEZ, F., & SOBOLEV, K. **Nanotechnology in concrete – A review**. Construction and Building Materials, 24(11), 2060–2071, 2010
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014>

SANTANA LORENA. **Características Eletroquímicas Da Matriz Cimentícia Incorporada Com Nanofibras De Pva/Sílica**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual De Santa Cruz – Uesc – Bahia 2022

SANTOS, M. **Análise da incorporação de elementos terras-raras na estrutura de cerâmicas ferroelétricas livres de chumbo**. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Federal da Grande Dourados, 2023

Scopus preview - Scopus - Welcome to Scopus. Disponível em:
<https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sort=plff&src=s&sid=e3a74bd26de1613a5197084b4351a15d&sot=a&sdt=a&sl=40&s=TITLE-ABSKEY%28Nano%2c+Cement+and+Concrete%29&origin=resultslist&count=10&analyzeResults=Analyze+results>. Acesso em: 22 dez. 2023.

SHA, S., WANG, M., SHI, C., & XIAO, Y. **Influence of the structures of polycarboxylate superplasticizer on its performance in cement-based materials-A review**. Construction and Building Materials, 233, 117257, 2020
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117257>

SHARMA, N., OJHA, H., BHARADWAJ, A., PATHAK, D. P., & SHARMA, R. K. **Preparation and catalytic applications of nanomaterials: a review**. RSC Advances, 5(66), 53381–53403, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA06778B>

SILVESTRO, L. *et al.*,. **Stability of Carboxyl-Functionalized Carbon Nanotubes in Simulated Cement Pore Solution and Its Effect on the Compressive Strength and Porosity of Cement-Based Nanocomposites**. C, v. 8, n. 3, p. 39, 19 jul. 2022.

SOBOLEV, K., & FERRADA GUTIÉRREZ, M. **How Nanotechnology Can Change the Concrete World**. Progress in Nanotechnology, 113–116, 2014
<https://doi.org/10.1002/9780470588260.ch16>

SOBOLEV K, FERRADA-GUTIÉRREZ M **How nanotechnology can change the concrete world: part 2**. Am Ceram Soc Bull 11:16–19, 2015

SURYANARAYANA, C. **Mechanical alloying and milling**. Progress in Materials Science, v. 46, n. 1-2, p. 1–184, jan. 2001.

TÉKHTON. **Tipos de Cimento - Parte 1**. 2017. Disponível em: <<https://tekhton.com.br/tipos-de-cimento-parte-1/>>. Acesso em: 8 jul. 2023.

ULF NOBBMANN. **Polydispersity – what does it mean for DLS and chromatography?** - Materials Talks. 2017 Disponível em: <<https://www.materials-talks.com/polydispersity-what-does-it-mean-for-dls-and-chromatography/>>.

VALADÃO, GEORGE EDUARDO SALES E ARAÚJO, ARMANDO CORRÊA **.Introdução ao Tratamento de Minérios**. Belo Horizonte : Editora UFMG, 2007.

Web of Science. Disponível em: <<https://www.webofscience.com/wos/woscc/citation-report/289fab4-0b54-4542-b99e-c9881c84f737-bf5a3290>>. Acesso em: 22 dez. 2023.

WILLS, BARRY A. E NAPIER-MUNN, TIM. **Mineral Processing Technology - An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery**. Burlington : Elsevier, 2006.

YOLISWA ANITTAH BHEMBE; DLAMINI, L. N. **Photoreduction of chromium (VI) by a composite of niobium (V) oxide impregnated with a Ti-based MOF**. v. 55, n. 8, p. 1003–1020, 13 maio 2020.

YOUSEFI, A., ALLAHVERDI, A., & HEJAZI, P. **Effective dispersion of nano-TiO₂ powder for enhancement of photocatalytic properties in cement mixes**. Construction and Building Materials, 41, 224–230, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.057>

YOUSEFI, N. et al. **Environmental performance of graphene-based 3D macrostructures**. Nature Nanotechnology, v. 14, n. 2, p. 107–119, 7 jan. 2019

ZARBIN, A. J. G. **Química De (Nano)Materiais**. Química Nova, 30(6), 1469–1479. 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000600016>

ZIM , D.; PAES PASCHOALINO, MATHEUS. **Use Of Niobate Containing Compounds As Corrosion Inhibitors**. , 5 dez. 2015. Acesso em: 15 jul. 2023

ZIM, DANILO ; PASCHOALINO, MATHEUS PAES . **The use of niobate containing compounds as corrosion inhibitors**. 2015, Estados Unidos. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: US20150118102A1,, Instituição de registro: United States Patent and Trademark Office. Depósito: 30/04/2015