



CENTRO UNIVERSITÁRIO DE BRASÍLIA – UnICEUB
PROGRAMA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

MATHEUS PIRES MARTINS

**INFLUÊNCIA DE SUBSTITUIÇÃO DO CIMENTO POR PENTÓXIDO DE NIÓBIO
HIDRATADO E CCA NA RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DE ARGAMASSAS**

BRASÍLIA

2020



MATHEUS PIRES MARTINS

**INFLUÊNCIA DE SUBSTITUIÇÃO DO CIMENTO POR PENTÓXIDO DE NIÓBIO
HIDRATADO E CCA NA RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DE ARGAMASSAS**

Relatório final de pesquisa de Iniciação Científica
apresentado à Assessoria de Pós-Graduação e
Pesquisa

Orientação: Maria José de Souza Serafim, Dra.

BRASÍLIA

2020

RESUMO

A incorporação de Materiais Cimentícios Suplementares (MCS) nos cimentos contribui de várias maneiras para melhorias na resistência, na impermeabilidade, na durabilidade do material e de concretos com elevado desempenho de forma geral. Por outro lado, observa-se a necessidade de estudos direcionados à geração de aplicações tecnológicas a novos materiais, como os compostos de nióbio, frente à grande disponibilidade destes no Brasil. É evidente que o desenvolvimento de tecnologias que utilize esse elemento e seus compostos é crucial para um melhor aproveitamento e valorização dessa reserva que o país possui. Neste contexto, o presente trabalho buscou investigar a influência da adição de 1% do óxido de nióbio(V) hidratado juntamente com teores de 1, 3 e 5% de CCA, e os mesmos teores de CCA pura, em argamassas preparadas com cimento Portland, os efeitos causados pela associação desses materiais nas misturas cimentícias e sua relação com as propriedades de resistência mecânica, em variadas idades. Prepararam-se as argamassas e, finalmente, avaliou-se o desenvolvimento da resistência à compressão da cada argamassa até os 28 dias, de acordo com a NBR 7215. Observou-se pelos ensaios concluídos de resistência à compressão com substituições do óxido hidratado e da cinza da casca do arroz, que os maiores resultados em relação à referência, ocorreram com 3% de CCA e 1% de óxido de nióbio(V) hidratado de substituição aos 14 dias e 1% de CCA aos 14 dias.

Palavras-Chave: Argamassa. Óxido de nióbio(V). Resistência mecânica.

BRASÍLIA

2020

Sumário

1. INTRODUÇÃO	4
2. OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo geral	5
2.2 Objetivos específicos	5
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
3.1 Cinza da casca de arroz – CCA	6
3.2 Óxido de nióbio(V) hidratado	6
3.3 Caracterização do óxido de nióbio(V) hidratado	8
3.3.1 Toxicidade do óxido	8
3.3.2 Difração de raios-X do óxido hidratado	8
4. METODOLOGIA	9
4.1 Preparação da argamassa	9
4.2 Preparo da cinza da casca do arroz	10
4.3 Materiais utilizados	11
4.4 Metodologia de ensaios de resistência à compressão das argamassas	11
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
6. CONCLUSÕES	17
7. REFERÊNCIAS	18

1. INTRODUÇÃO

A incorporação de adições minerais nos materiais proporciona alterações em sua microestrutura, influenciando nas propriedades físicas, químicas, mecânicas e na durabilidade, refletindo no desempenho destes materiais. De acordo com Mehta e Monteiro (2014) a adição de micro e nanopartículas às misturas cimentícias têm resultado em estruturas mais densas, com menos poros. Este efeito é explicado não somente pela ocupação dos poros pelas partículas, mas também devido à nucleação de novos produtos de hidratação do cimento promovida pela presença de pequenas partículas. Alguns autores consideram que um dos passos mais importantes no desenvolvimento do concreto durante as últimas décadas é a utilização de adições minerais (HOU et al., 2013). A incorporação de adições minerais em concretos contribui de várias maneiras para melhorias na resistência, na impermeabilidade e na durabilidade do material. A redução de fissuras térmicas, devida ao baixo calor de hidratação das adições, também colabora com as propriedades do concreto no estado endurecido.

Nas últimas décadas, algumas adições minerais passaram a ser utilizadas com o objetivo de se obter concretos de alto desempenho. Esta aplicação, além do bom resultado relacionado à durabilidade, também proporciona às estruturas elevados valores de resistência.

De acordo com Kong et al. (2013) as adições minerais proporcionam três efeitos importantes nos materiais cimentícios: auxiliam na retenção de água de amassamento reduzindo a exudação e segregação no estado fluido, reagem quimicamente com hidróxido de cálcio produzindo C-S-H adicional, aumentando a resistência mecânica e a durabilidade e atuam fisicamente, proporcionando o refinamento dos poros e contribuindo também com o aumento da durabilidade.

Dentre as adições materiais pode-se destacar a cinza da casca de arroz (CCA), um dos mais abundantes resíduos agroindustriais, é um material fibroso, de elevado volume e baixa densidade, constituído principalmente de celulose (50%), lignina (30%) e resíduo orgânico (20%). O resíduo inorgânico contém, em média, 95 a 98%, em massa, de sílica, representando de 13% a 29% do total da casca (POUEY, 2006). Estima-se que cada tonelada de arroz produza cerca de 200 kg de casca, o que por combustão gera 40 kg de cinzas (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Rêgo (2004) constatou um ganho de resistência à compressão com a incorporação da CCA amorfa em argamassas em relação a uma argamassa de referência, chegando a ganhos de até 27,5% para 20% de substituição aos 28 dias.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a influência da substituição de cimento por óxido de nióbio(V) hidratado associado a cinza de casca de arroz e, substituição de cimento somente por cinza de casca de arroz, na resistência a compressão das argamassas de cimento Portland.

2.2 Objetivos específicos

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Preparar argamassa com cimento Portland puro para material de referência.
- Preparar argamassa com cimento Portland com adições do óxido de nióbio(V) hidratado juntamente com teores variados de cinza de casca de arroz.
- Preparar argamassa com cimento Portland com adições de teores variados de cinza de casca de arroz.
- Avaliar o comportamento das argamassas preparadas quanto ao desenvolvimento da resistência mecânica através de ensaios de compressão, de cada argamassa até os 28 dias.
- Comparar os resultados das argamassas com adições e o material de referência.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Cinza da casca de arroz – CCA

A cinza da casca de arroz (CCA) pode ser obtida por processos de queima que se classificam como sistema artesanal, semi-industrializado e industrializado. No processo artesanal, a cinza da casca de arroz é queimada sem controle de temperatura em grelhas dispostas paralelamente; no processo semi-industrializado, o ar é injetado através de dutos metálicos para o interior de um cilindro onde a casca de arroz cai e é incinerada; e o processo industrializado, ou seja, na forma automatizada, a pressão de vapor gerada é controlada em função da queima (MILANI, 2008).

A cinza de casca de arroz (CCA) constitui-se em um dos resíduos agro-industriais de grande produção no mundo. Seu aproveitamento como material pozolânico na construção civil é de extrema importância, tanto econômica quanto ecologicamente, pois impede seu descarte em forma de aterro, que seria um fator gerador de problemas ambientais de poluição do solo, do ar e de rios e córregos.

A cinza da casca do arroz (CCA), como adição mineral, foi classificada por Mehta e Monteiro (2014), em duas categorias de pozolanas:

- a) pozolana altamente reativa: proveniente de processo de queima controlado, constituída essencialmente de sílica pura e amorfa;
- b) pozolana pouco reativa: proveniente de processos de queima em campo aberto, constituída basicamente por silicatos cristalinos e um pequeno teor de matéria amorfa, indicando que este material, se moído e reduzido a um pó muito fino, tem atividade pozolânica.

O elevado teor de sílica amorfa presente na cinza da casca do arroz, quando queimada com controle de temperatura, proporciona a este resíduo, devido a sua alta reatividade, diversas aplicações na construção civil, podendo ser utilizada como pozolana adicionada a cimentos, concretos e argamassas, como também, na indústria cerâmica para a fabricação de tijolos prensados, porcelanas e isolantes térmicos (POUEY, 2006).

3.2 Óxido de nióbio(V) hidratado

A investigação de novos materiais para aplicação como adições minerais, visando contribuir com o estudo da aplicabilidade de materiais cimentícios, vem sendo de grande

importância para a obtenção de concretos com elevada resistência e desempenho de forma geral.

Diante do exposto, visando a necessidade de que estudos sejam direcionados à geração de aplicações tecnológicas a novos compostos, podemos agregar valor ao nióbio e seus compostos, frente à grande disponibilidade no Brasil. A maior reserva de nióbio em operação do planeta, fica na cidade de Araxá, na região do Triângulo Mineiro e Alto Paranaíba. Só em Araxá, as reservas são estimadas em mais de 800 milhões de toneladas de minério, volume suficiente para garantir ainda mais de 100 anos de produção, mantida a atual demanda. Mas se forem considerados os depósitos minerários em rochas subterrâneas, a capacidade de exploração é estimada em mais de 400 anos (BMS, 2020).

Mas além das reservas de Araxá, há produção de nióbio em Goiás e em pequenas quantidades no Amazonas e em Rondônia, além de reservas não exploradas em áreas indígenas (BMS, 2020). Atualmente, o nióbio que é produzido em Minas Gerais pela CBMM, é exportado para mais de 50 países, em maior potencial para atender empresas siderúrgicas (BMS, 2020).

A CBMM afirma que fechará o ano de 2019 com uma produção recorde de 110 mil toneladas de nióbio, tendo como grandes desafios ampliar o mercado e o número de clientes pelo mundo e convencer mais clientes a adotarem um insumo que praticamente só é produzido no Brasil. Além da CBMM, os outros 2 produtores que atuam no mercado mundial são a canadense NIOBEC e chinesa CMOC, responsável pela extração de nióbio na mina de Catalão (GO) (BMS, 2020).

O óxido de nióbio(V) hidratado ou “ácido nióbico” ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (SERAFIM *et al.*, 2007), apresenta grande estabilidade com relação à maior parte dos reagentes ácidos, exceto aos ácidos fluorídrico, sulfúrico concentrado e clorídrico. Não apresenta quantidade fixa de água de hidratação – água retida na molécula do óxido; a quantidade de moléculas de água retidas depende da temperatura de secagem.

O óxido de nióbio(V) hidratado é um pó branco e fino, ou seja, apresenta tamanho de partículas pequenas, adequadas para sua utilização como adições em cimento.

3.3 Caracterização do óxido de nióbio(V) hidratado

A ficha técnica apresentada pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM mostra a composição química dos óxidos hidratado, apresentados na Tabela1.

Tabela 1 – Análise do óxido de nióbio(V) hidratado

Elemento	Resultado	LQ (Limite de qualificação)
Nb ₂ O ₅	75,5 %	NA
LOI	23,7 %	0,01
Fe	< 2 ppm	2
Cl Free	170 ppm	NA

Fonte: do autor (dados fornecidos pela CBMM)

3.3.1 Toxidade do óxido

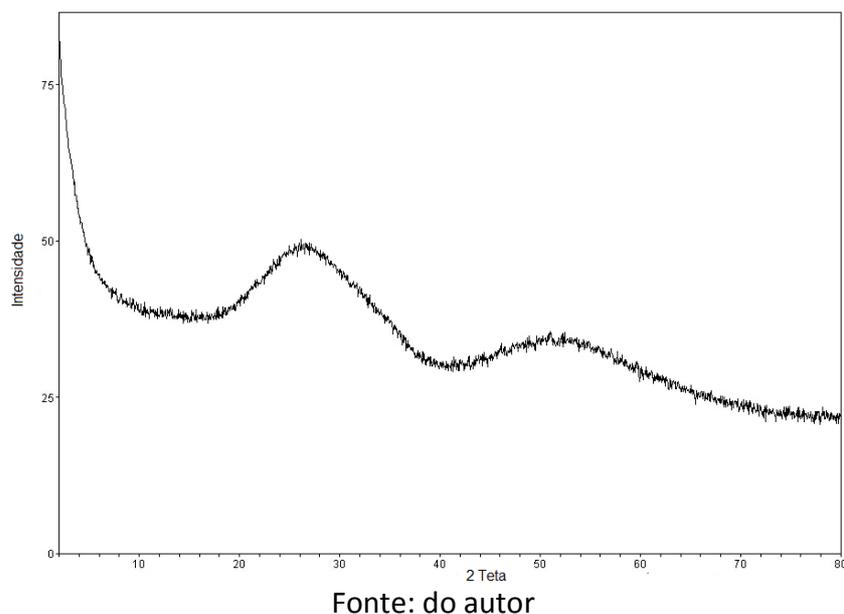
De acordo com a ficha técnica apresentada pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM para o óxido de nióbio hidratado, este é classificado como NÃO PERIGOSO, segundo o sistema de classificação utilizado – Norma ABNT-NBR/2010. O produto não possui outros perigos.

3.3.2 Difração de raios-X do óxido hidratado

O método foi desenvolvido por Debye e Scherrer, cujos objetivos principais são determinar a estrutura, os parâmetros de rede e os espaçamentos interplanares da rede cristalina do material, e identificá-lo por comparação, com estruturas cristalinas conhecidas (SERAFIM *et al.*, 1994). Os materiais não cristalinos (amorfo), orgânicos ou inorgânicos, não apresentam um difratograma com linhas bem definidas, por não apresentarem regularidade interna de cristalização. Entretanto, uma fase cristalina tem um arranjo atômico bem definido, com uma estrutura repetitiva que se estende por muitas distâncias atômicas.

O difratograma de raios-X do óxido de nióbio(V) hidratado, Figura 1, mostra que o composto é amorfo.

Figura 1. Difratoograma de raios-X do óxido de nióbio(V) hidratado.



4. METODOLOGIA

4.1 Preparação da argamassa

O método compreende a determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos (diâmetro 50 mm e altura 100 mm).

- Preparar os corpos de prova com argamassa composta de uma parte de cimento, três partes de areia normal, ambas em massa.
- Preparar os moldes com limpeza e lubrificação com óleo.
- Misturar a argamassa e colocar nos moldes, de acordo com a orientação: a colocação da argamassa na forma é feita com o auxílio da espátula, em quatro camadas de alturas, aproximadamente, iguais, recebendo cada camada 30 golpes uniformes com o soquete normal, homogeneamente distribuído.

Preparar argamassas com substituição de cimento pelo óxido de nióbio hidratado sempre com o teor de 1% em massa, juntamente com a incorporação de cinza de casca de arroz, com os teores de substituição de cimento de 1, 3 e 5% em massa e, por fim, argamassas com substituições de cimento por 1, 3 e 5% em massa de CCA.

No preparo das argamassas serão utilizadas as seguintes quantidades:

<u>Material</u>	<u>Massa para mistura (g)</u>
Cimento Portland _____	624 ± 0,4
Água _____	300 ± 0,2
Areia normal:	
Fração grossa _____	468 ± 0,3
Fração média grossa _____	468 ± 0,3
Fração média fina _____	468 ± 0,3
Fração fina _____	468 ± 0,3

- Cura dos corpos de prova nos moldes (por 20 a 24 horas). Em seguida, imersos em água não corrente e saturada com cal (início da contagem da idade do corpo de prova).
- Determinar a carga de ruptura nas diferentes idades dos corpos de prova (7, 14 e 28 dias), com velocidade de carregamento de $(0,25 \pm 0,05)$ MPa/s. Um tratamento estatístico será realizado com os resultados obtidos.

4.2 Preparo da cinza da casca do arroz

A queima da casca do arroz foi realizada através do seguinte procedimento:

A casca do arroz foi colocada em recipientes cerâmicos, próprios para suportar o alto calor do forno mufla. Depois de colocado a casca do arroz na capsula cerâmica, o forno mufla foi ligado para iniciar a queima.

A temperatura de queima foi pré-programada para atingir um máximo de 600°C. O tempo de aquecimento do forno até 600°C durou em média 27 minutos. Ao atingir a temperatura 600°C, a cinza da casca do arroz permaneceu no forno mufla por 30 minutos, Figura 2. Em seguida, o forno foi desligado aguardou-se pelo seu resfriamento por cerca de 24 horas, quando atingiu novamente a temperatura ambiente. Uma nova batelada de queima de casca de arroz foi iniciada. A CCA foi triturada em almofariz.

Figura 2: Cinza da casca de arroz tratada em 600°C em forno Mufla.



Fonte: do autor

4.3 Materiais utilizados

Para desenvolver o trabalho foram utilizados os materiais listados a seguir:

- Areia padrão do IPT (padronizada de acordo com o prescrito na NBR 7214)
- Cimento Portland CP II F32
- Cinza da casca do arroz (CCA)
- Óxido de nióbio(V) hidratado

4.4 Metodologia de ensaios de resistência à compressão das argamassas

Corpos de prova de argamassas foram confeccionados de acordo com a NBR 7215/2019, com cimento Portland tipo II para determinação da resistência a compressão de argamassas com substituição de 1%, em massa de cimento, pelo óxido de nióbio(V) hidratado e 1, 3 e 5%, pela cinza de casca de arroz (CCA). Os rompimentos foram feitos a 7, 14 e 28 dias de hidratação, seguindo a NBR 7215, conforme mostra a Tabela 2 e Figura 3:

Tabela 2 – Legenda dos traços usados

	Cimento (g)	Areia fina (g)	Areia média fina (g)	Areia média grossa (g)	Areia grossa (g)	CCA (g)	Nb ₂ O ₅ hidratado (g)	Água adicionada (g)	Teor de substituição (%)
Referência	624	468	468	468	468	-----	-----	300	0
1%	617,76	468	468	468	468	6,24	-----	300	1
1%/1%	611,52	468	468	468	468	6,24	6,24	300	1
3%	605,28	468	468	468	468	18,72	-----	300	3
3%/1%	599,04	468	468	468	468	18,72	6,24	300	3
5%	592,8	468	468	468	468	31,2	-----	300	5
5%/1%	586,56	468	468	468	468	31,2	6,24	300	5

Figura 3. Corpo de prova com substituição de cimento pelo óxido de nióbio(V) hidratado.



Fonte: do autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para a resistência à compressão estão apresentados nos Gráficos 1 a 5, para as substituições por óxido de nióbio(V) hidratado e cinza da casca do arroz (CCA), nas idades estudadas e nos variados teores de substituição.

Para as resistências dos 3 dias de idade, todos os teores de substituição apresentaram maior resistência em relação à referência. No entanto, os corpos de prova com teor de substituição 1% de CCA e 1% de Nb₂O₅.nH₂O, tiveram um ganho de resistência muito inferior quando comparado aos outros teores de substituição.

Em suma, todos os ensaios de compressão apresentaram um relativo ganho de resistência, com exceção dos traços de 1% de CCA com 28 dias de idade e o traço de 1% de CCA e 1% de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Esses dois traços obtiveram um pequeno ganho de resistência quando comparados com os traços de referência.

Gráfico 1 – Resistência à compressão para as substituições com óxido de nióbio(V) hidratado e cinza da casca de arroz (CCA), nas idades de 7, 14 e 28 dias.

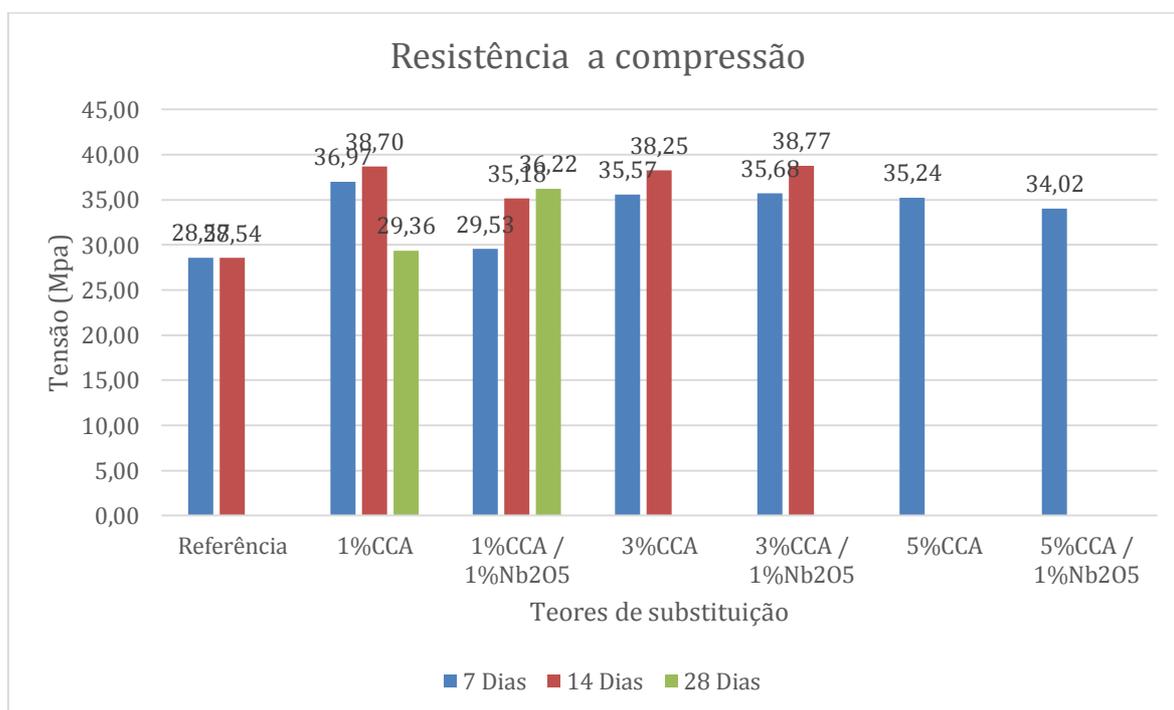
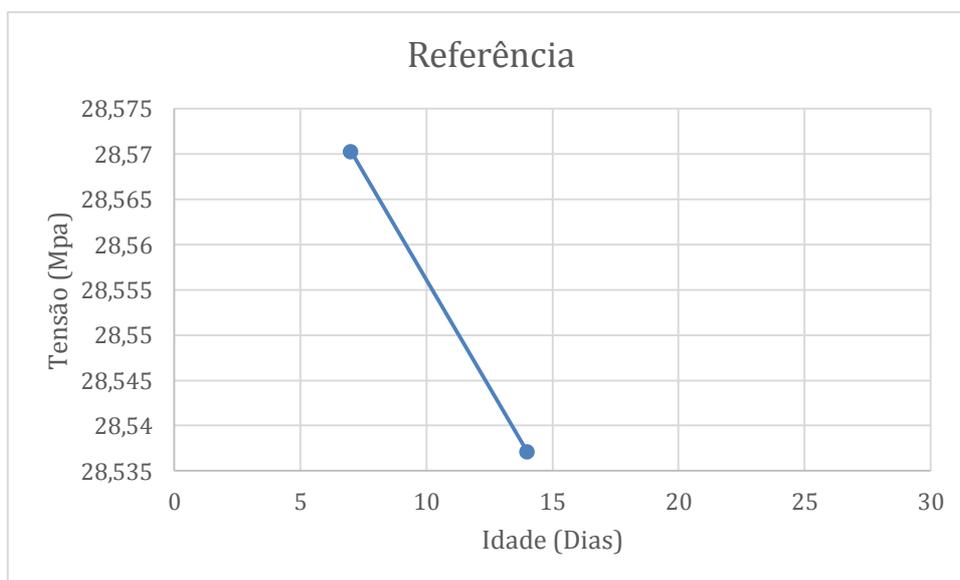
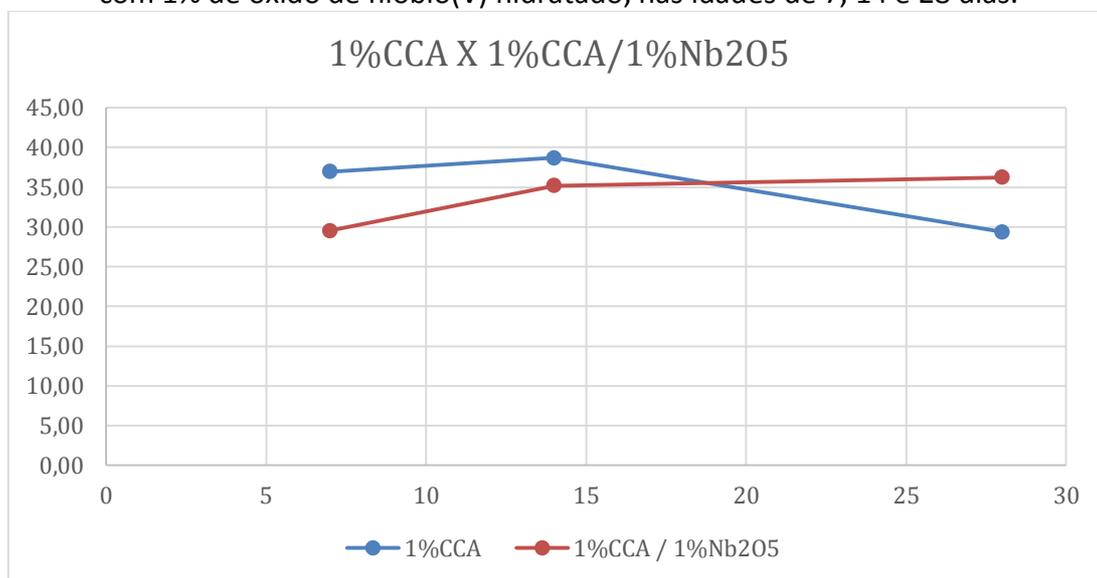


Gráfico 2 – Resistência à compressão para os corpos de prova de referência, aos 7 e 14 dias.



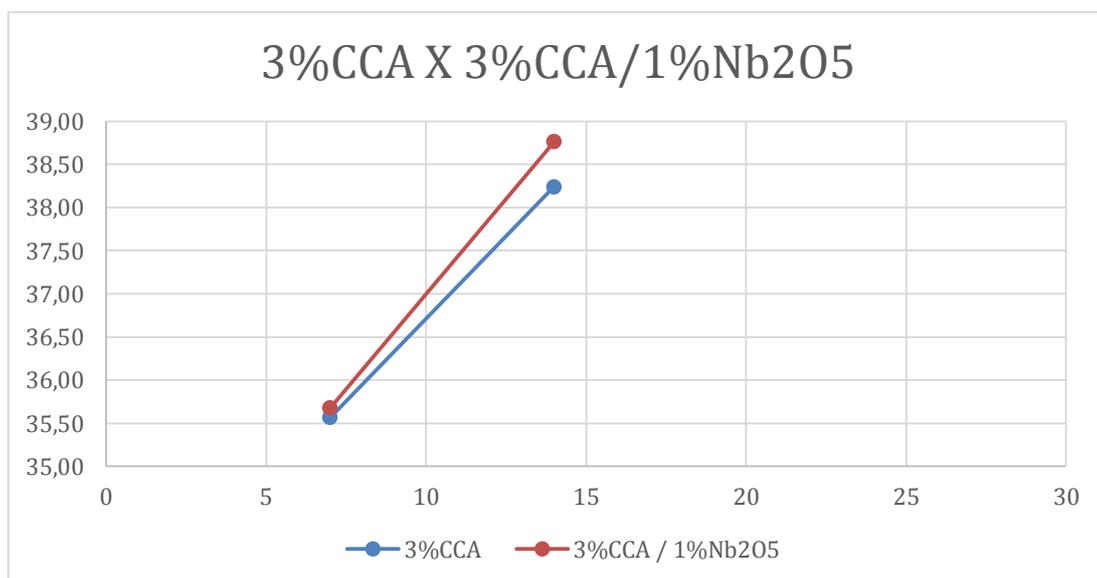
Fonte: do autor

Gráfico 3 – Resistência à compressão para as substituições com 1% de CCA e 1% de CCA com 1% de óxido de nióbio(V) hidratado, nas idades de 7, 14 e 28 dias.



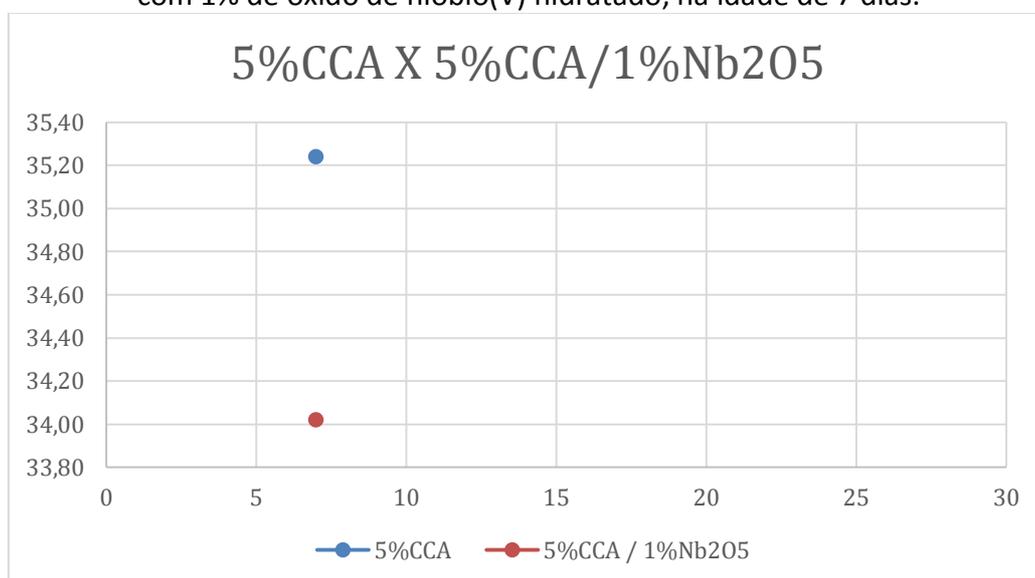
Fonte: do autor

Gráfico 4 – Resistência à compressão para as substituições com 3% de CCA e 3% de CCA com 1% de óxido de nióbio(V) hidratado, nas idades de 7, 14 dias.



Fonte: do autor

Gráfico 5 – Resistência à compressão para as substituições com 5% de CCA e 5% de CCA com 1% de óxido de nióbio(V) hidratado, na idade de 7 dias.



Fonte: do autor

Observação importante:

Vale ressaltar que, devido à pandemia do COVID-19, não foi possível obter o resultado de alguns dos corpos de prova, em tempo hábil para inserir neste relatório. Vários corpos de prova foram descartados, pois perderam o prazo para rompimento.

Os corpos de prova que faltam os resultados são:

- 3% de CCA aos 28 dias.
- 3% de CCA e 1% de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ aos 28 dias.
- 5% de CCA com 14 dias.
- 5% de CCA aos 28 dias.
- 5% de CCA e 1% de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ aos 14 dias.
- 5% de CCA e 1% de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ aos 28 dias.
- A análise dos resultados de resistência pelos dois testes estatísticos: O ANOVA e o teste de Duncan

6. CONCLUSÕES

Abordou-se nessa pesquisa, estudo para avaliação da influência da substituição por variados teores de óxido de nióbio(V) hidratado e cinza da casca de arroz (CCA) em argamassas de cimento Portland. Este estudo permitiu avaliar a viabilidade de uso de óxidos de nióbio(V) e da cinza da casca do arroz como material cimentício suplementar em pastas de cimento, uma vez que não há relato na literatura, da associação destes dois compostos. Observou-se pelos ensaios de resistência à compressão com substituições do óxido hidratado e da cinza da casca do arroz, que os maiores resultados em relação à referência, ocorreram com 3% de CCA e 1% de óxido de nióbio(V) de substituição aos 14 dias e 1% de CCA aos 14 dias.

Os resultados experimentais não obtidos não impedem que maiores estudos com estes materiais sejam desenvolvidos, como por exemplo, utilizando-se substituições com maiores teores. Pode-se também avaliar outras propriedades e aplicações de argamassas resultantes de substituições de cimento pelos óxidos de nióbio(V) e principalmente a cinza da casca do arroz, pois SE sabe das vantagens econômicas e ambientais da utilização de materiais cimentícios suplementares, destacando-se que o nióbio e seus compostos são abundantes no Brasil o que agrega a grande importância na investigação de novas aplicações para estes materiais.

7. REFERÊNCIAS

BMS – Brasil Mining Site. Disponível em: <<https://brasilminingsite.com.br/producao-recorde-de-niobio-em-2019-posiciona-o-brasil-como-lider-mundial-neste-tipo-de-exploracao/>> Acesso em: 17 maio 2020.

CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Disponível em: <<http://www.cbmm.com.br>>. Acesso em: 4 maio 2017.

HOU, P.; KAWASHIMA, S.; KONG, D.; CORR, D. J.; QIAN, J.; SHAH, S. P. Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property. Elsevier, Composites: Part B, 2013.

KONG, D.; SU, Y.; DU, XIANGFEI.; YANG, Y.; WEI, S. SHAH, S. P. Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes. Construction and Building Materials. Elsevier, 2013.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. Ed. IBRACON, 4ª. Edição, São Paulo, Brasil, 2014.

MILANI, A.P.S. Avaliação Física, Mecânica e Térmica do Material Solo- Cimento-Cinza de Casca de Arroz e seu Desempenho como Parede Monolítica. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola. Campinas – SP, 2008.

POUEY, M.T.F. Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Porto Alegre – RS, 2006.

RÊGO, J.H.S. As cinzas de casca de arroz (CCAs) cristalina e amorfa como adição mineral ao cimento – Aspectos da microestrutura das pastas. 2004. 274 p. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2004.

SERAFIM, M.J.S. Obtenção e caracterização do hidróxido de nióbio(V) como trocador iônico. Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL, Dissertação de Mestrado, Departamento de Materiais – DEMAR, Lorena/SP, p 1, 6 e 28, 1994.

SERAFIM, M.J.S.; BESSLER, K.E.; LEMOS, S.S.; SALES, M.J.A.; ELLENA, J. The preparation of new oxoniobium(V) complexes from hydrated Niobium(V) Oxide: the crystal and molecular structure of Oxotris(2-pyridinolato-N-oxide)niobium(V). Transition Metal Chemistry, v. 32, p. 112-116, 2007.