



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

EDERSON JOSÉ DA SILVA

DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE DE FASES PRESENTES EM MATERIAL
ÁLCALI-ATIVADO

Belo Horizonte

Março de 2019

Ederson José da Silva

DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE DE FASES PRESENTES EM MATERIAL
ÁLCALI-ATIVADO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Augusto Cesar da Silva Bezerra

Belo Horizonte

Março de 2019



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Dureza e módulo de elasticidade de fases presentes em material álcali-ativado”

Autor: Ederson José da Silva

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta dissertação:

Prof. Dr. Augusto Cesar da Silva Bezerra (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG)
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais (POSMAT)

Prof. Dr. Ezequiel de Souza Costa Júnior
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG)
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais (POSMAT)

Prof. Dr. Wellington Lopes
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG)
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais (POSMAT)

Prof. Dr. André Guimarães Ferreira
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG)
Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT)

Belo Horizonte, 15 de março de 2019.

Silva, Ederson José da.
S586d Dureza e módulo de elasticidade de fases presentes em material
álcali-ativado / Ederson José da Silva. – 2019.
137 f. : il.
Orientador: Augusto Cesar da Silva Bezerra

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2019.
Bibliografia.

1. Materiais aglutinantes. 2. Biomassa. 3. Créditos de carbono. 4.
Sustentabilidade. 5. Resíduos industriais. I. Bezerra, Augusto Cesar
da Silva. III. Título.

CDD: 691

AGRADECIMENTOS

Primeiro a Deus, poderoso e justo, que nunca tendo desistido de mim, foi sempre fonte de força, equilíbrio e temperança.

A meus pais que, na singeleza de suas existências, sempre me ensinaram a agir de forma digna e honesta e a lutar, com todas as minhas forças, pelo que existia de melhor em termos de educação e profissionalização.

Aos meus familiares, incluindo irmãos, esposa e filhos que sempre acreditaram e confiaram na firmeza de meus propósitos e projetos.

A meus professores, orientadores e profissionais de saúde que sempre me assistiram de forma honrada e digna.

Ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) e a todos os professores envolvidos.

Ao professor e orientador Dr. Augusto César da Silva Bezerra pelo cuidado e atenção nas orientações dispensadas.

À professora Dra. Elaine Carballo Siqueira Corrêa pela atenção, carinho, disponibilidade e ensinamentos.

À Caroline Fernandes e ao Richard Rodrigues que me orientaram, pacientemente, nos momentos em que foi preciso.

Aos colegas Thiago Henrique Silva e Luis Felipe dos Santos Lara pelo suporte e dedicação dispensada em todas as etapas de desenvolvimento dos trabalhos de pesquisa.

À equipe do laboratório de mecânica dos pavimentos e materiais, do Departamento de Engenharia de Transportes do CEFET-MG;

Aos órgãos financiadores de pesquisa como FINEP, CNPq, CAPES e FAPEMIG (sem o apoio dos quais não haveria pesquisa no Brasil) e, de maneira especial, ao Projeto FAPEMIG APQ-03739-16.

RESUMO

O eucalipto é a espécie de madeira de reflorestamento mais cultivada em todo mundo. Sua utilização como biomassa na matriz energética brasileira, através da queima em caldeiras, gera cinza rica em cálcio com potencial para utilização em produção de materiais de construção tais como concreto e aglomerante. Devido ao elevado consumo de cimento Portland em escala mundial, diversas pesquisas estão sendo realizadas para o desenvolvimento de substitutos, entre eles, os materiais álcali-ativados. Os resíduos ricos em cálcio possuem características adequadas à produção de materiais álcali-ativados, entretanto, a cinza de eucalipto possui teor de cálcio consideravelmente superior aos precursores presentes na literatura. Considerando isso, esse trabalho buscou avaliar a microestrutura de pastas de aglomerante cimentício de baixa geração de CO₂ e em idades avançadas, obtido pela ativação alcalina de cinza de cavaco de eucalipto (CCE) e fuligem originada de filtros de sistemas de despoeiramento de plantas de produção de ferro-silício, chamada comercialmente de sílica ativa (SA). As atividades experimentais envolveram o preparo inicial das amostras através de embutimento em acrílico, lixamento e polimento com as posteriores caracterizações morfológica e mecânica das fases formadas. A análise morfológica das fases presentes nas pastas envelhecidas foi feita com utilização de microscopia eletrônica de varredura com detecção de elétrons retroespalhados (MEV) e a caracterização mecânica microestrutural dos microconstituintes individuais com a utilização de ultramicrodurômetro com penetração instrumentada e indentador Berkovich. A confirmação final das fases presentes foi feita através da combinação de dados de investigação mineralógica com difração de raios X (DRX) (feita originalmente) com os dados obtidos na fase posterior, em confronto com a literatura disponível.

Palavras-chave: materiais aglutinantes, biomassa, créditos de carbono, sustentabilidade, resíduos industriais

ABSTRACT

Eucalyptus is one of reforestation species most cultivated all over the world. Eucalyptus is biomass source at Brazilian energetic matrix and its use at boilers generates high-calcium content ash that has high potential at the production of construction materials like concrete and agglomerating products. Consumption of Portland cement worldwide is very high and, due to this, several researches are being provided to develop substitutes including alkali-activated materials. Calcium-rich residues have elevated potential to the production of alkali-activated materials meanwhile eucalyptus ash presents calcium content considerably higher than precursors others in the literature. The present job considered this situation and tried to evaluate the microstructure of high aged pastes (a thousand days) of low-CO₂ cement through the alkaline activation of ash from eucalyptus chips (ECA) and soot from de-dusting filters of iron-silicon alloy production, commercially called Silica Fume (SF). Experimental activities involved the previous preparation of samples through acrylic inlay, grinding and polishing, morphological and mechanical characterization of phases and confirmation of involved phases later. Morphological analysis of phases at aged pastes used Scanning Electron Microscopy (SEM) with backscattered electrons detection imaging; microstructural mechanical characterization of individual microscopic constituents used Dynamic Ultra-microhardness Tester with Berkovich indenter and assisted penetration. Final confirmation of involved phases used combination of mineralogical X-ray diffraction (DRX) - previously done - and analysis done later, compared to current literature.

Key words: agglomerating materials, biomass, carbon credits, sustainability, industrial residues

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação da produção de cimento com a de aço e com o crescimento da população nos últimos 65 anos	25
Figura 2 - Aspecto tridimensional de um cristal de alita	30
Figura 3 - Micrografia de cristais de alita (A)	30
Figura 4 - Cristais de belita arredondados (B), de alta reatividade; entre os cristais aparece a fase intersticial (F)	31
Figura 5 - Cristais de cal livre em zonas	31
Figura 6 - Cristais de periclásio dispersos ou associados em zonas de cal livre ligadas a grão de calcário dolomítico.....	32
Figura 7 - Imagem esquemática da superfície polida de clínquer obtida em microscópio ótico (100x) onde é possível ver cristais poliédricos alongados de $C_3S(1)$ e cristais arredondados de $C_2S(2)$ envolvidos por matriz de C_3A e C_4AF	32
Figura 8 - Modelo de microestrutura de uma pasta de cimento Portland hidratada ..	33
Figura 9 - Microestrutura de pasta de cimento durante hidratação.....	35
Figura 10 - Imagens MEV de um concreto de cimento Portland mostrando seus componentes microestruturais	36
Figura 11 - Curva carga versus profundidade típica de um teste de ultramicrodureza com penetração instrumentada	37
Figura 12 - Imagem em microscópio ótico de impressão residual em ensaio de ultramicrodureza com penetração instrumentada de C-S-H gel.....	38

Figura 13 - Impressões de nanoindentação e mapeamento de propriedades elásticas e dureza de microestruturas de pasta cimentícia	41
Figura 14 - Curva carga versus profundidade para clínquer residual (CM), portlandita (CH) e produto interno (IP) e outros produtos (OP).....	41
Figura 15 - Resultados de Módulo de Elasticidade (E) em matriz com 288 indentações	42
Figura 16 – Fluxograma do processo de reação de ativação alcalina.....	47
Figura 17 - Mecanismo de reação durante o processo de ativação alcalina de um silicoaluminato.....	48
Figura 18 - Descrição, em termos de microestrutura, da formação de um aglomerante álcali-ativado produzido com utilização de cinzas de carvão mineral.....	50
Figura 19 - Corpos de prova das doze proporções de pastas.....	53
Figura 20 - Fluxograma das atividades experimentais	53
Figura 21 - Lixadeira Arotec utilizadas na preparação das amostras	55
Figura 22 - Microscópio eletrônico de varredura Hitachi modelo TM 3000	55
Figura 23 - Microscópio óptico Kontrol com câmara digital MDCE-5 A.....	56
Figura 24 - Ultramicrodurômetro Shimadzu modelo DUH-211 S com penetração instrumentada e indentador Berkovich.....	57
Figura 25 - Imagens da pasta 60CCE40SA 0mol/L polida	59
Figura 26 - Imagens da pasta 50CCE50SA 0mol/L polida	60
Figura 27 - Imagens da pasta 40CCE60SA 0mol/L polida	61
Figura 28 - Imagens da pasta 60CCE40SA 5mol/L polida	62

Figura 29 - Imagens da pasta 50CCE50SA 5mol/L polida	63
Figura 30 - Imagens da pasta 40CCE60SA 5mol/L polida	64
Figura 31 - Imagens da pasta 60CCE40SA 10mol/L polida	65
Figura 32 - Imagens da pasta 50CCE50SA 10mol/L polida	66
Figura 33 - Imagens da pasta 40CCE60SA 10mol/L polida	67
Figura 34 - Imagens da pasta 60CCE40SA 15mol/L polida	68
Figura 35 - Imagens da pasta 50CCE50SA 15mol/L polida	69
Figura 36 - Imagens da pasta 40CCE60SA 15mol/L polida	70
Figura 37 - Imagens da pasta 60CCE40SA 0mol/L polida mostrando duas regiões (F e G) com ampliações de 100x, 200x e 400x respectivamente	71
Figura 38 - Imagens da pasta 60CCE40SA 5mol/L polido mostrando duas regiões (A e B) com ampliações de 100x, 200x e 400x respectivamente.....	72
Figura 39 - Imagens da pasta 50CCE50SA 5mol/L polido mostrando duas regiões (A e C) com ampliações de 100x, 200x e 400x respectivamente.....	73
Figura 40 - Imagens da pasta 40CCE60SA 5mol/L polido mostrando duas regiões (A e C) com ampliações de 100x, 200x e 400x respectivamente	74
Figura 41 - Imagens da pasta 60CCE40SA 10mol/L polido mostrando duas regiões (A e B) com ampliações de 100x, 200x e 400x respectivamente.....	75
Figura 42 - Imagens da pasta 60CCE40SA 15mol/L polido mostrando duas regiões (A e C) com ampliações de 100x, 200x e 400x respectivamente	76
Figura 43 - Curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas para amostra T1 (60CCE40SA 0 mol/L).....	81

Figura 44 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L Região T1_01	82
Figura 45 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_02	83
Figura 46 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_03	84
Figura 47 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_04	85
Figura 48 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_05	86
Figura 49 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_06	87
Figura 50 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_07	88
Figura 51 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_08	89
Figura 52 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_09	90
Figura 53 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_10	91
Figura 54 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_11	92
Figura 55 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_12	93

Figura 56 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_13	94
Figura 57 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_14	95
Figura 58 - Curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas para amostra T4 (60CCE40SA 5 mol/L)	96
Figura 59 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_01	97
Figura 60 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_02	98
Figura 61 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_03	99
Figura 62 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_04	100
Figura 63 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_05	101
Figura 64 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_06	102
Figura 65 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_07	103
Figura 66 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_08	104
Figura 67 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_09	105
Figura 68 - Curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas amostra T05.....	106

Figura 69 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_02	107
Figura 70 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_03	108
Figura 71 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_04	109
Figura 72 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_05	110
Figura 73 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_06	111
Figura 74 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_07	112
Figura 75 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_08	113
Figura 76 - Curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas p/ amostra T6....	114
Figura 77 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 40CCE60SA 5mol/L Região T6_01	115
Figura 78 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 40CCE60SA 5mol/L Região T6_02	116
Figura 79 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 40CCE60SA 5mol/L Região T6_03	117
Figura 80 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 40CCE60SA 5mol/L Região T6_04	118
Figura 81 - Curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas p/ amostra T7....	119

Figura 82 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 10mol/L Região T7_01	120
Figura 83 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 10mol/L Região T7_02	121
Figura 84 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 10mol/L Região T7_03	122
Figura 85 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 10mol/L Região T7_04	123
Figura 86 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 10mol/L Região T7_05	124
Figura 87 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 10mol/L Região T7_06	125
Figura 88 - Curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas para amostra T10	126
Figura 89 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 15mol/L Região T10_01	127
Figura 90 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 15mol/L Região T10_02	128
Figura 91 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 15mol/L Região T10_05	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferentes maneiras para representar minerais cimentícios	29
Tabela 2 - Constituição química e quantitativa de cimento Portland comum	29
Tabela 3 - Sumário de propriedades mecânicas de C-S-H registradas na literatura.	40
Tabela 4 - História bibliográfica dos cimentos álcali-ativados	45
Tabela 5 - Proporções de materiais para as pastas	52
Tabela 6 - Características das fases presentes no precursor cinza de cavaco de eucaliptos (CCE) e nas pastas de aglomerantes álcali-ativados.....	58
Tabela 7 - Resultados de ensaios da pasta polida 60CCE40SA 0mol/L	79
Tabela 8 - Resultados de ensaios da pasta polida 60CCE40SA 5mol/L	79
Tabela 9 - Resultados de ensaios da pasta polida 50CCE50SA 5mol/L	80
Tabela 10 - Resultados de ensaios da pasta polida 40CCE60SA 5mol/L	80
Tabela 11- Resultados de ensaios da pasta polida 60CCE40SA 10mol/L	80
Tabela 12- Resultados de ensaios da pasta polida 60CCE40SA 15mol/L	80
Tabela 13 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L em Região T1_01 e indicação da fase encontrada	82
Tabela 14 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_02 e indicação da fase encontrada	83

Tabela 15 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_03 e indicação da fase encontrada	84
Tabela 16 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_04 e indicação da fase encontrada	85
Tabela 17 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_05 e indicação da fase encontrada	86
Tabela 18 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_06 e indicação da fase encontrada	87
Tabela 19 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_07 e indicação da fase encontrada	88
Tabela 20 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_08 e indicação da fase encontrada	89
Tabela 21 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_09 e indicação da fase encontrada	90
Tabela 22 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_10 e indicação da fase encontrada	91
Tabela 23 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_11 e indicação da fase encontrada	92
Tabela 24 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_12 e indicação da fase encontrada	93
Tabela 25 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_13 e indicação da fase encontrada	94
Tabela 26 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_14 e indicação da fase encontrada	95

Tabela 27 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_01 e indicação da fase encontrada	97
Tabela 28 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_02 e indicação da fase encontrada	98
Tabela 29 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_03 e indicação da fase encontrada	99
Tabela 30 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_04 e indicação da fase encontrada	100
Tabela 31 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_05 e indicação da fase encontrada	101
Tabela 32 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_06 e indicação da fase encontrada	102
Tabela 33 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_07 e indicação da fase encontrada	103
Tabela 34 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_08 e indicação da fase encontrada	104
Tabela 35 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_09 e indicação da fase encontrada	105
Tabela 36 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_02 e indicação da fase encontrada	107
Tabela 37 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_03 e indicação da fase encontrada	108
Tabela 38 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_04 e indicação da fase encontrada	109

Tabela 39 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_05 e indicação da fase encontrada	110
Tabela 40 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_06 e indicação da fase encontrada	111
Tabela 41 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_07 e indicação da fase encontrada	112
Tabela 42 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_08 e indicação da fase encontrada	113
Tabela 43 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 40CCE60SA 5mol/L Região T6_01 e indicação da fase encontrada	115
Tabela 44 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 40CCE60SA 5mol/L Região T6_02 e indicação da fase encontrada	116
Tabela 45 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 40CCE60SA 5mol/L Região T6_03 e indicação da fase encontrada	117
Tabela 46 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 40CCE60SA 5mol/L Região T6_04 e indicação da fase encontrada	118
Tabela 47 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 10mol/L Região T7_01 e indicação da fase encontrada	120
Tabela 48 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 10mol/L Região T7_02 e indicação da fase encontrada	121
Tabela 49 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 10mol/L Região T7_03 e indicação da fase encontrada	122
Tabela 50 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 10mol/L Região T7_04 e indicação da fase encontrada	123

Tabela 51 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 10mol/L Região T7_05 e indicação da fase encontrada	124
Tabela 52 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 10mol/L Região T7_06 e indicação da fase encontrada	125
Tabela 53 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 15mol/L Região T10_01 e indicação da fase encontrada	127
Tabela 54 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 15mol/L Região T10_02 e indicação da fase encontrada	128
Tabela 55 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 15mol/L Região T10_05 e indicação da fase encontrada	129

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
CCE	Cinza de Cavaco de Eucalipto
CCP	Concreto de Cimento Portland
CPC	Cimento Portland Comum
EDS	Espectroscopia de Raios X Dispersivo em Energia
ITI	Infrastructure Technology Institute/ Northwest University, Evanston/IL/ USA (Instituto de Tecnologia de Infraestrutura)
MO	Microscopia Óptica
NIST	National Institute of Standards and Technology (Instituto Nacional de Normas e Tecnologia)
SA	Sílica Ativa
SF	Silica Fume

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	OBJETIVOS	23
2.1	Objetivo geral	23
2.2	Objetivos específicos	23
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1	Aglomerantes cimentícios tradicionais: o cimento Portland	24
3.1.1	Definição, história e situação de utilização atual de cimento Portland...	24
3.1.2	Produção Mundial de Cimento.....	25
3.1.3	Consumo de energia e impactos ambientais	25
3.1.4	Componentes do cimento Portland.....	27
3.1.5	Composição química do cimento Portland	28
3.1.6	Microestrutura do cimento Portland	29
3.1.6.1	Microestrutura da pasta de cimento hidratada.....	33
3.1.7	Microestruturas de pastas de cimento Portland com adições com utilização de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	35
3.1.8	Avaliação das propriedades mecânicas de pastas de cimento Portland com utilização de ultramicrodureza com penetração instrumentada	37
3.2	Aglomerantes álcali-ativados: substitutos do cimento Portland.....	42
3.2.1	Mecanismos de reação e microestrutura dos aglomerantes álcali-ativados	46

4	MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1	Materiais	52
4.2	Métodos	53
4.2.1	Preparo das amostras e determinação das fases	54
4.2.2	Caracterização mecânica e confirmação das fases	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
5.1	Fases presentes em precursor e em pastas de aglomerantes álcali-ativados obtidas em análise de difração de raios X (DRX)	58
5.2	Microscopia eletrônica de varredura com detecção de elétrons retroespalhados (MEV) de superfícies polidas	59
5.3	Imagens obtidas por Microscopia óptica (MO)	70
5.4	Ensaio de ultramicrodureza com penetração instrumentada	76
5.4.1	Resultados de ensaios de ultramicrodureza	79
5.4.2	Curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas por Amostra/ Região	81
6	CONCLUSÕES	130
	REFERÊNCIAS	131

1 INTRODUÇÃO

Cimento Portland é o produto mais manufaturado no mundo, em termos de massa. Combinado com a água e agregados minerais ele forma materiais cimentícios como o concreto. É a segunda substância mais usada no mundo após a água (SCRIVENER *et al.*, 2016). O cimento Portland é o produto da moagem do clínquer Portland e gesso, comumente com a adição de outros materiais. O clínquer, por sua vez, é obtido pela calcinação de calcário e argilas e esse processo emite expressivas quantidades de CO₂ na atmosfera, principalmente devido à descarbonatação do calcário na clínquerização (METHA e MONTEIRO, 2014).

Devido à grande demanda mundial, estão sendo estudadas alternativas para reduzir o consumo de clínquer. Dentre as principais alternativas, estão a substituição parcial do clínquer por materiais cimentícios suplementares, como argilas calcinadas (SCRIVENER *et al.*, 2016), resíduos industriais e agroindustriais (APRIANTI *et al.*, 2015; PARIS *et al.*, 2016; MARTIRENA e MONZÓ, 2018). Entretanto, existem pesquisas para desenvolvimento de aglomerantes que não utilizam clínquer Portland, como as pesquisas com materiais álcali-ativados (PROVIS, 2017). Materiais álcali-ativados possuem peculiaridades na sua produção que podem restringir seu uso em grande escala, como a substituição do concreto e do cimento Portland em quantidades significativas (SCRIVENER *et al.*, 2016), contudo, apresentam características superiores quando comparadas ao concreto Portland comum (PROVIS, 2017). Os materiais álcali-ativados produzidos com cinzas de alto teor de cálcio, em especial cinzas de eucalipto, podem apresentar propriedades especiais como elevada resistência à compressão (LARA, 2016).

O presente trabalho propõe o estudo das características morfológicas e das propriedades mecânicas de fases de materiais álcali-ativados produzidos com cinza de eucalipto em idades avançadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar a dureza e o módulo de elasticidade das fases do material cimentício obtido a partir da ativação alcalina da cinza de cavaco de eucalipto (CCE) com alto teor de cálcio e alto teor de carbono associada a fuligem proveniente de filtros das chaminés de produção de ferrosilício, chamada comercialmente de sílica ativa (SA).

2.2 Objetivos específicos

O presente trabalho tem como objetivos específicos:

- a) caracterizar morfológicamente as fases formadas nos materiais álcali-ativados desenvolvidos por meio de microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica;
- b) caracterizar mecanicamente as fases formadas nos materiais álcali-ativados desenvolvidos por meio de ensaios de ultramicrodureza com penetração instrumentada;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aglomerantes cimentícios tradicionais: o cimento Portland

3.1.1 Definição, história e situação de utilização atual de cimento Portland

Cimento Portland é a denominação do material conhecido comumente como cimento, que é o material mais usado na construção civil. Sua invenção ocorreu em 1824 pelo construtor inglês Joseph Aspdin. Naquela época, era bastante comum na Inglaterra o uso de pedras da ilha de Portland, situada no sul do país. Como o produto intermediário da invenção de Aspdin se assemelhava à pedra de Portland, denominou-se então o material como Cimento Portland (BATTAGIN, 2018).

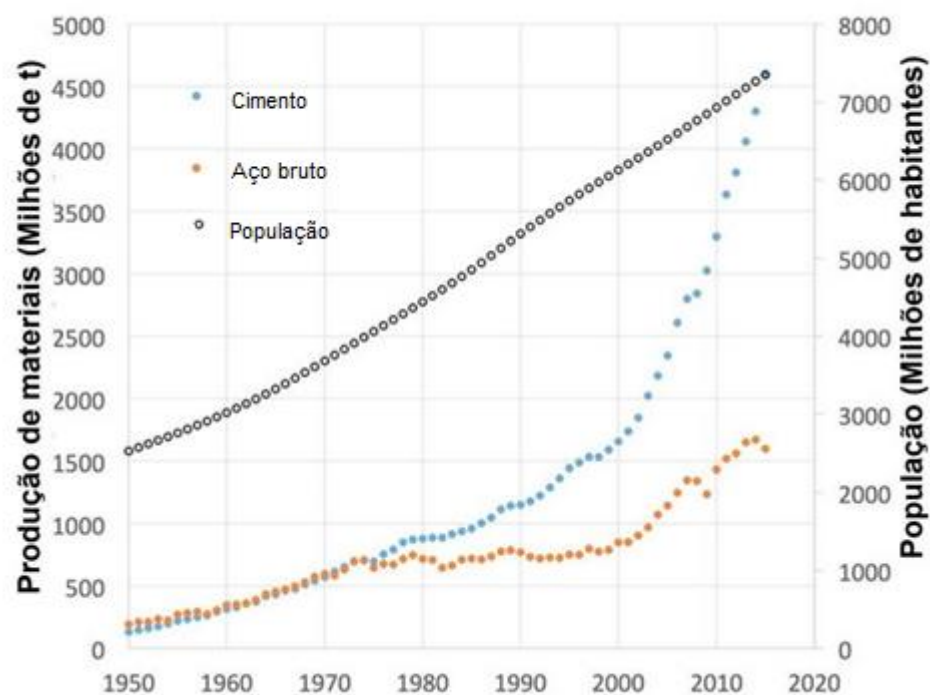
Segundo a ABCP (2002), cimento pode ser definido como pó fino, com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob a ação de água. O cimento é definido por PETRUCCI (1971) como sendo material pulverulento, formado, preferencialmente, por silicatos e aluminatos de cálcio, que ao serem misturados com a água hidratam-se e produzem o endurecimento da massa, que pode então oferecer elevada resistência mecânica. Depois de endurecido, mesmo que seja novamente submetido à ação da água, o cimento não se decompõe mais.

O cimento é o produto mais manufaturado no planeta Terra em termos de massa. Combinado com a água e agregados, ele forma os materiais baseados em cimento (exemplo, o concreto) que são os materiais mais consumidos no mundo após a água. O preenchimento das necessidades e ambições da sociedade em direção ao progresso num mundo equitativo e sustentável requer um crescimento substancial do ambiente de construção. Esse desafio mantém consequentemente o crescimento da demanda por materiais baseados em cimento. Assim, a civilização humana se tornou dependente desse aglomerante de baixo custo que endurece rapidamente em qualquer ambiente habitável e permite obter uma variedade de estruturas 3-D, e simples o suficiente para ser usado por mão-de-obra de baixa qualificação, mesmo iletrados, que se tornam construtores autônomos (SCRIVENER *et al.*, 2016).

3.1.2 Produção Mundial de Cimento

As sociedades desenvolvidas dos tempos modernos requerem ambiente de construção que seria inimaginável sem o uso de materiais à base de cimento que permite construção em qualquer lugar e a custo baixo. Nos últimos 65 anos, a produção mundial de cimento cresceu 34 vezes, enquanto que a população cresceu 3 vezes. Esse crescimento é muito mais alto que o de outros materiais como o aço (Figura 1). A alta taxa de consumo per capita reflete a melhoria dos padrões de vida na maior parte do mundo (SCRIVENER *et al.*, 2016).

Figura 1 - Comparação da produção de cimento com a de aço e com o crescimento da população nos últimos 65 anos



Fonte: Scrivener *et al.* (2016), adaptado

3.1.3 Consumo de energia e impactos ambientais

A forma tradicional de cimento Portland, contendo mais que 90% de clínquer, é feita com matérias-primas abundantes que são baratas e disponíveis em qualquer lugar

(SCRIVENER *et al.*, 2016). O consumo apreciável de energia elétrica durante o processo de fabricação do cimento Portland motivou mundialmente a busca de medidas para a diminuição do consumo energético (ABCP, 2002). Segundo Davidovitz (1994), a produção de 1t de cimento Portland gera diretamente 0,55t de dióxido de carbono (CO_2) (pela decomposição térmica do carbonato de cálcio (CaCO_3) presente no calcário) e 0,40t do mesmo gás pela combustão do carbono presente no combustível utilizado, perfazendo um total de 0,97t de CO_2 / t de cimento Portland produzido. Dessa forma, em valor arredondado, tem-se:

$$1 \text{ t de cimento} \approx 1 \text{ t de } \text{CO}_2 \quad (1)$$

Isso faz então a emissão de CO_2 na produção de cimento Portland tradicional bastante diferente de processos de produção onde há simplesmente a queima de combustível fóssil. Os fornos de última geração para a produção de cimento já atingem 63% de eficiência, fazendo com que esses fornos sejam provavelmente a máquina térmica mais eficiente em uso industrial em larga escala. A indústria brasileira de cimento mudou de quase 100% de óleo combustível na década de 1970 para a mistura de carvão vegetal (~ 40%) e carvão mineral (~ 50%) em 1984 e agora depende quase exclusivamente do coque de petróleo com o uso de cogeração utilizando resíduos industriais (Solventes, borracha de pneus e outros). Com isso, aumentar a eficiência energética do processo não é suficiente para reduzir significativamente o impacto das emissões (SCRIVENER *et al.*, 2016). Com o acréscimo da produção de cimento Portland no mundo, há previsão de que essa atividade venha a ser responsável por cerca de um terço da geração de CO_2 em 2050 (se novas técnicas não forem implementadas) (SCRIVENER *et al.*, 2016).

Segundo Davidovits (1994), com similar investimento e custo de energia mais baixo, em termos de idêntica emissão de dióxido de carbono, a química geopolimérica permite a manufatura de cinco a dez vezes mais aglomerantes que a tecnologia do cimento Portland. A introdução de cimentos geopoliméricos, não apenas por razões ambientais, mas também considerando a engenharia civil e a construção, poderia representar redução na emissão de dióxido de carbono causado pelas indústrias do

cimento e do concreto entre 80 a 90%. Essa perspectiva permitiria o desenvolvimento ilimitado dos países do Terceiro Mundo.

3.1.4 Componentes do cimento Portland

Tradicionalmente, o cimento Portland é constituído de um material base chamado clínquer com a adição de cerca de 5% de sulfato de cálcio (gesso) que tem como função básica controlar o tempo de endurecimento. Até cinquenta anos atrás, quase a totalidade dos cimentos tinham essa composição (ABCP, 2002; SCRIVENER *et al.*, 2016). Atualmente, o cimento Portland é composto de clínquer e adições. O clínquer é o principal componente e está presente em todos os tipos de cimento Portland. As adições podem variar de um tipo de cimento para outro e são principalmente as que definem os diferentes tipos de cimento (ABCP, 2002).

O clínquer tem como matérias-primas o calcário e a argila, obtidos de jazidas, em geral, situadas nas proximidades das fábricas de cimento. A rocha calcária é primeiramente britada, depois moída e em seguida misturada, em proporções adequadas, com argila moída. A mistura formada atravessa o forno giratório de grande diâmetro e comprimento (ABCP, 2002). Na temperatura de 100°C, a água livre é evaporada. Na zona de calcinação (100 → 750°C), a água de cristalização dos argilominerais é perdida. Na zona de transição (750 → 1000°C), o carbonato de cálcio (CaCO_3) é destruído, gerando CaO e dióxido de carbono CO_2 (WOLTER, 1985; TAYLOR, 1992). Entre 1000°C e 1.450°C, na zona de sinterização ocorre a fusão parcial da mistura e o intenso calor transforma essa mistura em novo material denominado clínquer, que se apresenta sob a forma de pelotas (WOLTER, 1985; TAYLOR, 1992; ABCP, 2002). Na saída do forno, o clínquer, ainda incandescente, é bruscamente resfriado até cerca de 150°C, que é necessário para que os cristais dos compostos formados permaneçam de forma desordenada e, portanto, reativos com a água (AÏTCIN, 2000). Posteriormente, o clínquer é finamente moído transformando-se em pó com adição entre 4 a 5% de gesso. O clínquer em pó tem a peculiaridade de desenvolver reação química em presença de água, na qual ele, primeiramente, torna-se pastoso e, em seguida, endurece, adquirindo elevada resistência mecânica e durabilidade (ABCP, 2002).

Atualmente, a maioria dos cimentos Portland contém outros materiais que são denominados adições (ou adições minerais) que são introduzidos intencionalmente para substituir parte do clínquer. Os materiais mais utilizados com este fim são o filer calcário, cinzas, escórias, pozolanas naturais e argila calcinada. Devido as emissões de CO_2 ocasionadas pela descarbonatação do carbonato de cálcio presente no calcário durante a produção do clínquer, o uso de materiais de adição em substituição do clínquer é desejável (SCRIVENER *et al.*, 2016). De todas as adições, o gesso não pode, em hipótese alguma, deixar de ser misturado ao cimento (ABCP, 2002). A literatura ainda cita novos tipos de aglomerantes sem o uso de clínquer.

3.1.5 Composição química do cimento Portland

O cimento Portland é composto por diversos óxidos que combinados formam compostos complexos e, por isso, uma notação particular foi desenvolvida para abreviar as fórmulas químicas (SCRIVENER *et al.*, 2016):

- óxido de cálcio ou cal: CaO - C
- óxido de ferro: Fe_2O_3 - F
- dióxido de silício: SiO_2 - S
- trióxido de enxofre: SO_3 - $\hat{\text{S}}$
- óxido de alumínio: Al_2O_3 - A
- água: H_2O - H

Na Tabela 1 são apresentadas as diferentes maneiras para representar minerais cimentícios. Já na Tabela 2 é mostrada a constituição química e quantitativa de cimento Portland comum em termos de seus principais óxidos e usando notação particular.

Tabela 1 - Representações típicas de minerais cimentícios

Nome Químico	Fórmula Química	Fórmula do Óxido	Notação Cimentícia	Nome do Mineral
--------------	-----------------	------------------	--------------------	-----------------

Silicato tricálcico	Ca_3SiO_5	3CaO.SiO_2	C_3S	alita
Silicato dicálcico	Ca_2SiO_4	2CaO.SiO_2	C_2S	belita
Aluminato tricálcico	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$3\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$	C_3A	aluminato
Aluminoferrita tetracálcica	$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$	$4\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	ferrita
Hidróxido de cálcio	Ca(OH)_2	$\text{CaO.H}_2\text{O}$	CH	portlandita
Sulfato de cálcio di-hidratado	$\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO.SO}_3.2\text{H}_2\text{O}$	CSH_2	gesso
Óxido de cálcio	CaO	CaO	C	Cal

Fonte: ITI-Northwest [2008?]

Tabela 2 - Constituição química e quantitativa de cimento Portland comum

Designação	Constituição Química	Abreviatura	Quantidade (%)
Cal (óxido de cálcio)	CaO	C	60 a 69
Sílica (dióxido de silício)	SiO_2	S	17 a 25
Alumina (óxido de alumínio)	Al_2O_3	A	2 a 9
Óxido de ferro	Fe_2O_3	F	0,5 a 6

Fonte: Mehta e Monteiro (2014)

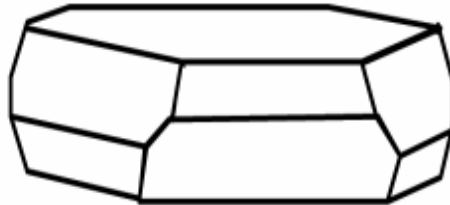
3.1.6 Microestrutura do cimento Portland

O uso de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) combinado com a utilização de microanálise de raios X permitiu avanço significativo no estudo dos clínqueres e dos cimentos. O conhecimento das fases envolvidas, à medida da abundância dos volumes das mesmas, bem como a composição química volumétrica desses constituintes permitiu a obtenção de quadro mais completo dos volumes e superfícies envolvidos na composição de fases (STUTZMAN, 2004).

Segundo Stutzman (2004) as principais fases presentes no clínquer do cimento Portland são a alita (silicato tricálcico, Ca_3SiO_5), belita (silicato dicálcico, Ca_2SiO_4), Aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) e ferrita (aluminoferrita tetracálcica, $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})\text{O}_5$); fases em menores quantidades como o periclásio (MgO) e a cal livre (CaO) têm, contudo, influência importante nas propriedades dos materiais obtidos.

A alita é o principal constituinte do clínquer, compreendendo 40% a 70%, em massa. Ela tem importante papel no endurecimento e na resistência mecânica do cimento nas primeiras idades (1 a 28 dias). Apresenta-se sob a forma de solução sólida de Ca_3SiO_5 e tem a forma prismática hexagonal (Figura 2) (BATTAGIN, 2014).

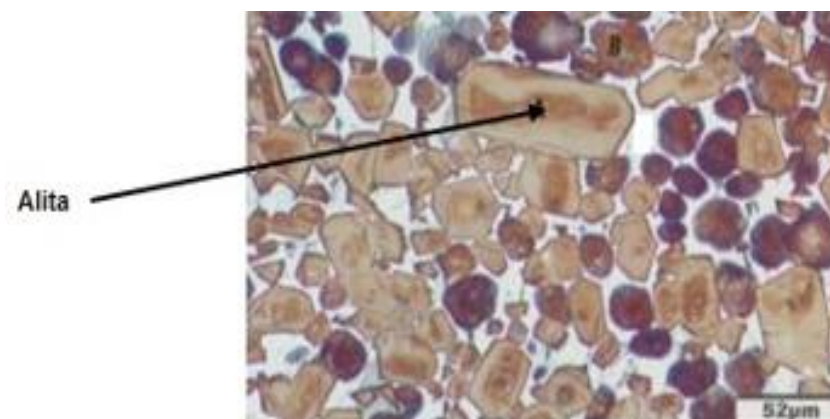
Figura 2 - Aspecto tridimensional de um cristal de alita



Fonte: Battagin (2014)

Na Figura 3 é mostrada a micrografia obtida em microscópio ótico de luz refletida com a presença de cristais de alita. (BATTAGIN, 2014).

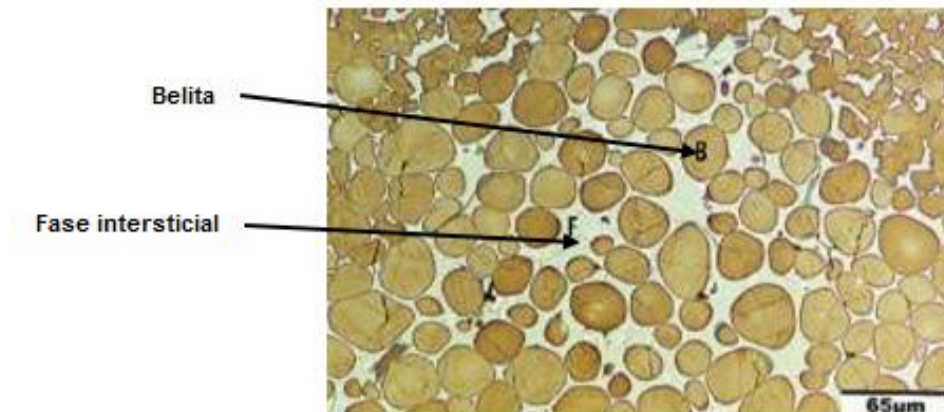
Figura 3 - Micrografia de cristais de alita (A)



Fonte: Battagin (2014)

Ainda segundo Battagin (2014), a belita constitui solução sólida de Ca_2SiO_4 com diversos elementos menores e, em média, representa 10 a 20% do clínquer. Na Figura 4 são mostrados cristais de belita arredondados (B) de alata reatividade e entre os cristais aparece a fase intersticial (F).

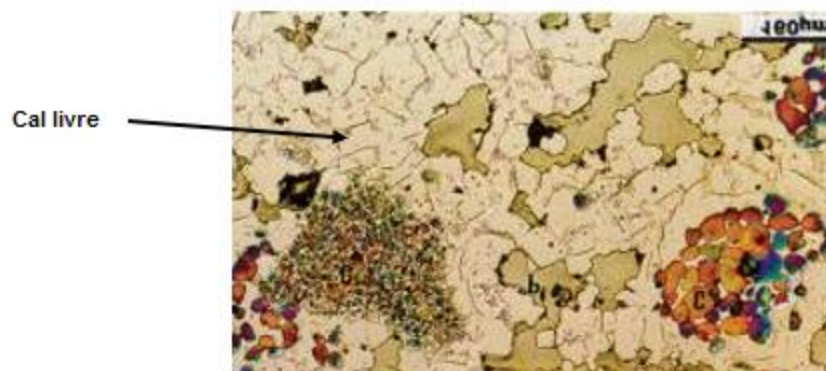
Figura 4 - Cristais de belita arredondados (B), de alta reatividade; entre os cristais aparece a fase intersticial (F)



Fonte: Battagin (2014)

A cal livre (CaO) é considerada indesejável no clínquer em teores superiores a 2%. A presença de cal livre pode levar a expansão da pasta de cimento durante a hidratação (BATTAGIN, 2014). Na Figura 5 estão ilustrados os cristais de cal livre.

Figura 5 - Cristais de cal livre em zonas

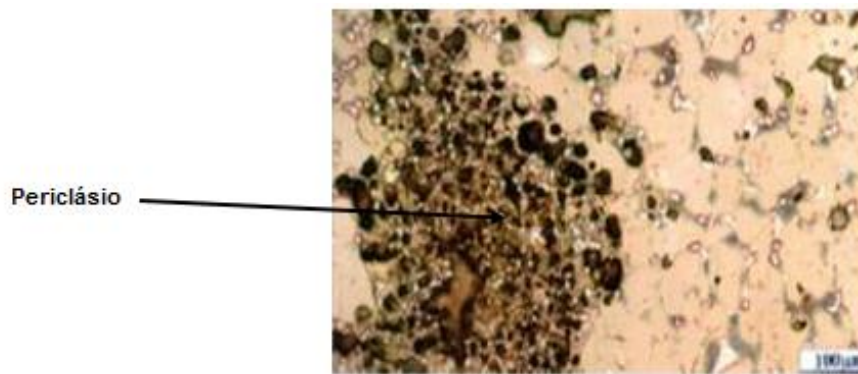


Fonte: Battagin (2014)

O óxido de magnésio no cimento Portland é derivado de calcários magnesianos utilizados como matéria prima na produção do clínquer (acima de 2% começa a

cristalizar o MgO livre na forma de cristais de periclásio) (BATTAGIN, 2014). A Figura 6 ilustra a presença de periclásio no clínquer.

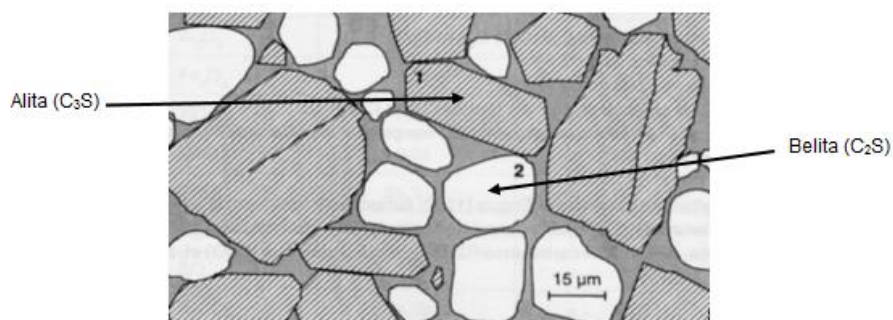
Figura 6 - Cristais de periclásio dispersos ou associados em zonas de cal livre ligadas a grão de calcário dolomítico



Fonte: Battagin (2014)

A Figura 7 mostra imagem esquemática da superfície polida de clínquer obtida em microscópio ótico (100x) onde é possível ver cristais poliédricos alongados de C_3S (1) e cristais arredondados de C_2S (2) envolvidos por matriz de C_3A e C_4AF .

Figura 7 - Imagem esquemática da superfície polida de clínquer obtida em microscópio ótico (100x) onde é possível ver cristais poliédricos alongados de C_3S (1) e cristais arredondados de C_2S (2) envolvidos por matriz de C_3A e C_4AF



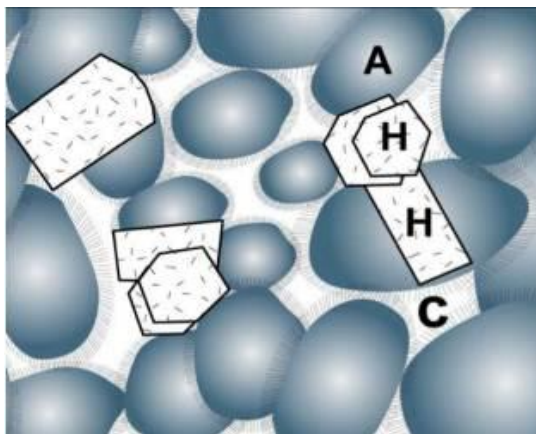
Fonte: Metha e Monteiro (2014)

3.1.6.1 Microestrutura da pasta de cimento Portland hidratada

O cimento anidro é um pó cinza composto de partículas angulares com dimensões que variam normalmente de 1 a 50 μm e que tem sua parte principal (clínquer) composta de C_3S , C_2S , C_3A E C_4AF com proporções aproximadas de 45 a 60%, 15 a 30%, 6 a 12% e 6 a 8%, respectivamente. Quando o cimento é disperso em água, o sulfato de cálcio e os compostos de cálcio de alta temperatura começam a entrar em solução, e a fase líquida se torna rapidamente saturada com várias espécies de íons. Como resultado da interação entre cálcio, sulfato, aluminato e íons hidroxilas, e dentro de poucos minutos da hidratação do cimento, começam a aparecer cristais aciculares de trissulfoaluminato de cálcio hidratado, conhecido como etringita. Poucas horas mais tarde, grandes cristais prismáticos de hidróxido de cálcio e pequenos hidratos de silicato de cálcio fibrosos começam a preencher os espaços vazios antes ocupados pela água e partículas de cimento em dissolução. Depois de alguns dias, dependendo da relação alumina-sulfato do cimento Portland, a etringita pode se tornar instável e se decompor para formar o monossulfoaluminato hidratado, que tem a forma de placa hexagonal conforme Figura 8 (BATTAGIN, 2014).

Figura 8 - Modelo de microestrutura de uma pasta de cimento Portland hidratada.

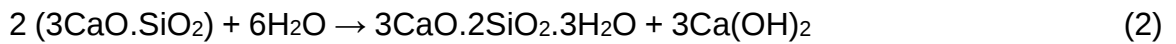
A - partículas de C-S-H pouco cristalizado, com dimensões da ordem de 1 a 100 nm; espaços vazios ou poros de gel; H - cristais de maior dimensão e de forma hexagonal formados por compostos do tipo CH; C - poros capilares (0,01 μm a 1 μm)



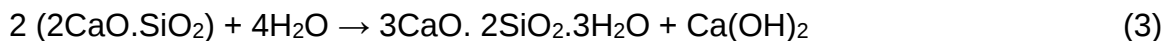
Fonte: Metha e Monteiro (2014)

O processo de hidratação consiste na ocorrência de reações dos compostos anidros com a água. Cada composto do cimento reage com a água formando um cristal (GLUITZ e MARAFÃO, 2013):

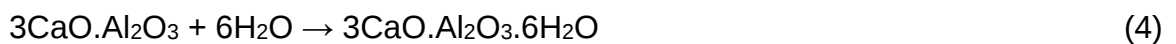
a) Silicato tricálcico:



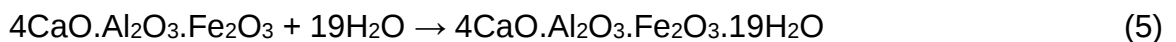
b) Silicato dicálcico:



c) Aluminato tricálcico:



d) Ferroaluminato tetracálcico:



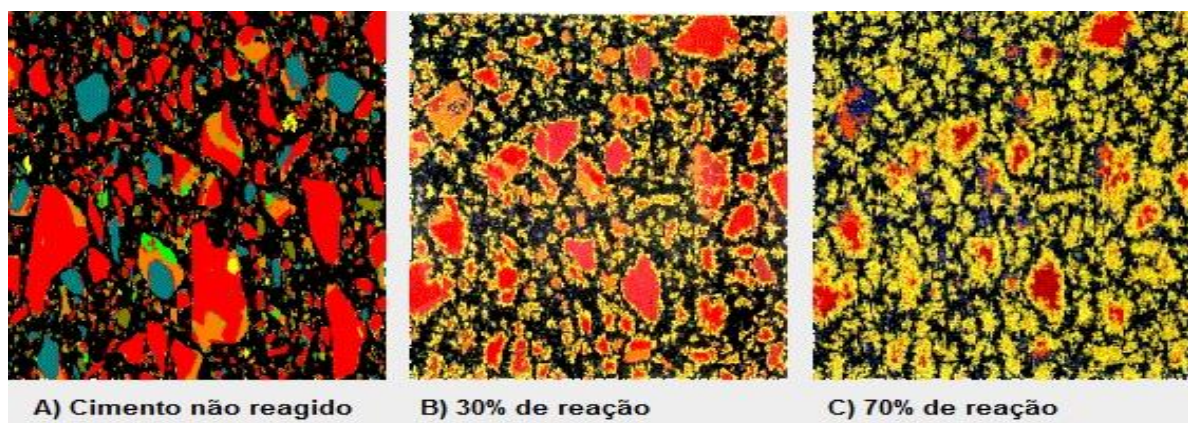
Na reação de hidratação do cimento Portland, dois óxidos (C_3S e C_2S) reagem com água para formar géis de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Esses géis são os ligantes em argamssas e concretos. Adicionalmente ao C-S-H, um produto de hidratação desses óxidos é o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que pode reagir posteriormente com a sílica para formar mais C-S-H. Essa reação secundária é identificada como “reação pozolânica” (Paris *et al.*, 2016; Hewlett, 2003; Malhotra e Mehta, 1996; Mindess *et al.*, 2003). Ollivier e Vichot (2014) citam as seguintes propriedades das principais fases hidratadas do cimento Portland:

- Portlandita: é o nome mineralógico do hidróxido de cálcio cristalino. É a fase mais solúvel da pasta de cimento hidratada.
- Silicatos de cálcio hidratados (C-S-H): a maior parte da fase ligante da pasta é constituída pelo C-S-H. Fala-se frequentemente de gel de C-S-H referindo-se a compostos amorfos. São, de fato, compostos nanocristalinos constituídos de partículas nanométricas agregadas umas às outras.

- Aluminatos de cálcio hidratados: diferenciam-se em fases hexagonais (C_2AH_8 - C_4AH_{13}) e fase cúbica (C_3AH_6).
- Etringita: é constituída de colunas de cátions coordenadas pelos oxigênios dos hidróxidos e das moléculas de água.

Na Figura 9 é mostrada a microestrutura da pasta de cimento durante hidratação num modelo realístico digital. A fase amarela é o principal produto de hidratação, o gel C-S-H. No final do Estágio C, as bordas amarelas se tornam interconectadas, levando à condição final com o mínimo de resistência da pasta. Após 28 dias, a imagem é dominada por gel de C-S-H e a porosidade cai. A porosidade final vai depender intensamente da relação água/cimento da pasta. ITI-NORTHWEST [s.d.]

Figura 9 - Microestrutura de pasta de cimento durante hidratação. Convenção de cores: Preto= água (poro); vermelho=alita (C_3S); azul = C_2S ; amarelo = C-S-H gel (imagens: cortesia NIST)



Fonte: ITI-Northwest [2008?]

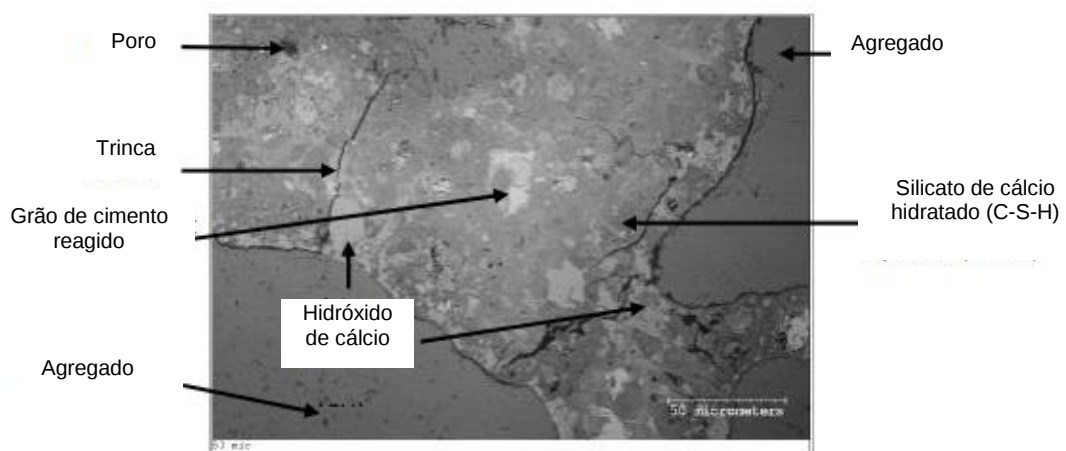
3.1.7 Microestruturas de pastas de cimento Portland com adições com utilização de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A imagem microscópica tem se tornado uma ferramenta essencial para os estudos dos materiais relacionados ao setor de construção, tais como concreto, pasta cimentícia, solos e rochas. A moderna geração de equipamentos, como o Microscópio

Eletrônico de Varredura (MEV), é uma estação capaz de obter diferentes tipos de imagens e informações acerca da microestrutura da matriz (HASSAN, 2014). Quantitativamente, o principal componente da pasta cimentícia e, ao mesmo tempo, o mais importante fator que afeta a resistência da massa endurecida é fenômeno denotado pelo símbolo C-S-H, também chamado tipo-tobermorita, porque na composição química é similar a esse mineral natural (FRANUS *et al.*, [s.d.]).

As variações de tons de cinza podem ser observadas na fase C-S-H que é um produto de composição variável, particularmente em termos da relação óxido de cálcio/sílica (C/S). Variações podem ocorrer no grau de microporosidade. As diferentes tonalidades de cinza, desde o preto até o branco são divididas de acordo com as sombras de escuridão em 256 níveis de cinza. O nível mais alto, usualmente registrado como cinza 255 é o branco total; o menor nível usualmente registrado é o zero, ou preto total. As áreas escuras da imagem são áreas de nível baixo de cinza e, igualmente, as áreas mais brilhantes são as áreas de níveis altos de cinza. Nas imagens de MEV, as áreas de cinza claro e com forma irregular se referem a cristais de CH e as áreas cinza escuro representam C-S-H e as pretas indicam poros e trincas. Na Figura 10 são mostradas imagens MEV de concreto de cimento Portland e seus componentes microestruturais (HASSAN, 2014).

Figura 10 - Imagens MEV de um concreto de cimento Portland mostrando seus componentes microestruturais



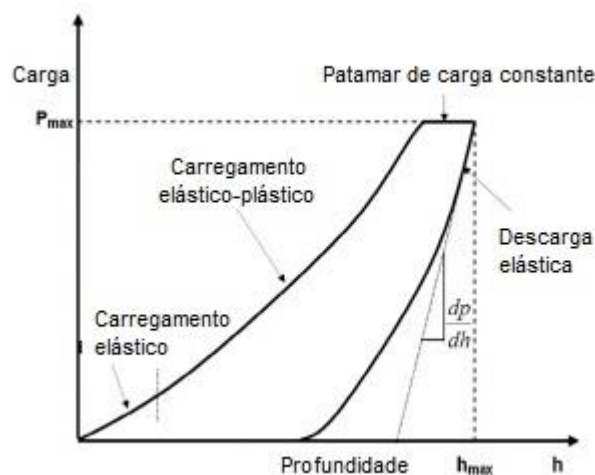
Fonte: Hassan (2014)

3.1.8 Avaliação das propriedades mecânicas de pastas de cimento Portland com utilização de ultramicrodureza com penetração instrumentada

A técnica de nanoindentação (NI) (ou ultramicrodureza com penetração instrumentada) foi adotada inicialmente para caracterizar a microestrutura de materiais homogêneos e filmes finos e evoluiu para a caracterização micromecânica de materiais heterogêneos como aglomerantes cimentícios. Essa técnica envolve a indentação com penetrador de ponta fina sobre superfície preparada previamente. A penetração e a carga aplicada são monitoradas. As propriedades elásticas são determinadas pelos pontos que compoem a curva de indentação (WEI *et al.*, 2015).

Para entender o comportamento mecânico macroscópico de materiais cimentícios é essencial estudar as propriedades micromecânicas. A técnica de nanoindentação tem sido amplamente utilizada para interpretar microscopicamente as propriedades elásticas locais e de dureza de materiais cimentícios (HU *et al.*, 2014). O método foi desenvolvido para medir a dureza e o módulo elástico do material com uso de dados de carga de indentação-deslocamento obtidos durante o ciclo de carga e descarga (Figura 11) (OLIVER e PHARR, 2004).

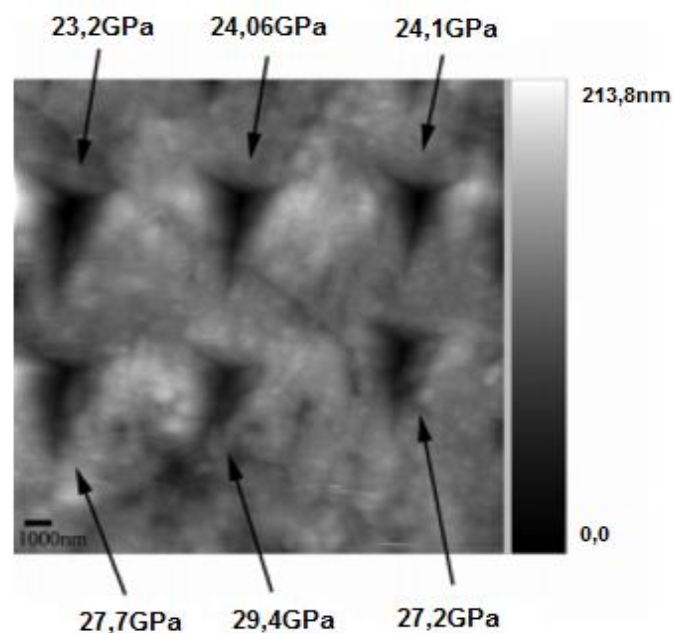
Figura 11 - Curva carga versus profundidade típica do teste de ultramicrodureza com penetração instrumentada



Fonte: Hu *et al.* (2014)

Apesar de ter sido desenvolvido originalmente para trabalhar com indentadores agudos e com faces similares como o modelo piramidal de Berkovich, o ensaio pode utilizar outros indentadores eixo-simétricos como esfera (OLIVIER e PHARR, 2004). O método mais comum para medida de dureza e módulo de elasticidade utiliza nanoindentação com a utilização de indentador Berkovich; P designa a carga e h o deslocamento relativo com referência original à superfície inicial não deformada. Existem três importantes grandezas que podem ser medidas na curva $P-h$: a carga máxima, P_{max} , o deslocamento máximo, h_{max} , e a rigidez na descarga elástica, definida por $S = dp/dh$, definida como a inclinação da porção da curva de descarga, durante os estágios iniciais de descarga (também chamada rigidez de contato) (OLIVIER e PHARR, 2004). A imagem de impressão residual em microscopia óptica em teste de nanoindentação de C-S-H gel, presente em pasta de cimento Portland, é exibida na Figura 12.

Figura 12 - Imagem em microcópico ótico de impressão residual em ensaio de ultramicrodureza com penetração instrumentada de C-S-H gel (*)



Fonte: Hu *et al.* (2014)

O ensaio de ultramicrodureza com penetração instrumentada tem sido amplamente utilizado para interpretação das propriedades elásticas e dureza locais de materiais

cimentícios em microescala. Anteriormente, muitos estudos foram feitos para avaliar propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e dureza) de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) gel com o uso da nanoindentação.

Os dados de propriedades mecânicas obtidos são sumarizados na Tabela 3, onde podem ser vistos resultados obtidos pela técnica de análise estatística (*Statistical Nanoindentation Technique*), exceto para os trabalhos de Hughes e Trtik (2004) e Chen *et al.* (2010). A análise estatística foi utilizada para detalhar os parâmetros de fases individuais com a utilização de ampla matriz de ensaios de nanoindentação em superfícies polidas de pastas cimentícias endurecidas e que não demandaram o conhecimento da exata localização da fase e do local onde o ensaio foi realizado. Foram utilizadas, em complementação, imagens de MEV para caracterizar a zona de nanoindentação e se obter a associação entre as propriedades mecânicas e a microestrutura específica da fase. Os resultados exibidos na Tabela 5 são valores picos da densidade de distribuição de probabilidades do módulo de elasticidade e da dureza. Para preencher o *gap*, o estudo adotou imagens de MEV para se obter imagens das zonas de nanoindentação das pastas de cimento Portland. A aplicação do MEV ajuda a interpretar com maior precisão os resultados de nanoindentação da pasta de cimento Portland e torna o estudo mais confiável. Através desse estudo, as propriedades mecânicas de fases ativas individuais na pasta de cimento Portland foram investigadas e estimadas como, por exemplo, clincker residual, portlandita, parte interna de C-S-H gel e C-S-H gel de periferia (HU *et al.*, 2014).

As análises das propriedades mecânicas obtidas foram essenciais para avaliar o desempenho mecânico das pastas cimentícias em macro-escala. Previamente, uma variedade de métodos analíticos e numéricos foi proposta para associar as propriedades mecânicas em microescala e em macroescala. Para materiais altamente heterogêneos como o cimento Portland é muito mais fácil e conveniente utilizar métodos analíticos que métodos numéricos. Uma vez que pastas cimentícias são multi-fases e formam compósitos complexos, os ensaios de nanoindentação são conduzidos com a utilização de tela cobrindo grandes áreas e permitindo então verificar as variações de propriedades (Figura 13) (HU *et al.*, 2014).

Tabela 3 - Sumário de propriedades mecânicas de C-S-H registradas na literatura

Informações sobre a amostra	C-S-H	Módulo de Elasticidade (GPa)	Dureza (GPa)	Método	Referência
a/c = 0,42	Ca/Si<1	20 ± 2	0,8 ± 0,2	-	(ACKER, 2001)
	Ca/Si>1	31 ± 4	0,9 ± 0,2		
a/c = 0,4	BD	21,7 ± 2,2	-	TNE	(CONSTANTINIDES e ULM, 2004)
(1 mes em água)	AD	29,4 ± 2,4	-		
a/c = 0,45	OP	25,74 ± 10,84	0,88 ± 0,36	NI/MEV	(HUGHES e TRTIK, 2004)
(25 dias, água, 20°C ± 3 °C)	PI	22,97	0,88		
a/c = 0,35	BD	23,4 ± 3,4	0,73 ± 0,15	TNE	(ZHU <i>et al.</i> , 2007)
(28 dias, água, 20°C ± 3 °C)	AD	31,4 ± 2,1	1,27 ± 0,180		
a/c = 0,50	BD	18,1 ± 4,0	-	TNE	(JENNINGS <i>et al.</i> , 2007)
(30 dias, água, a 20 °C)	AD	31,0 ± 4,0	-		
a/c = 0,50	BD	18,2 ± 4,2	0,45 ± 0,14	TNE	(CONSTANTINIDES e ULM, 2007)
(5 meses)	AD	29,4 ± 4,0	0,83 ± 0,18		
a/c = 0,45	BD	22,89 ± 0,76	0,93 ± 0,11		
(1 mes, água, 20°C)	Bd	31,16 ± 2,51	1,22 ± 0,07	TNE	(MONDAL <i>et al.</i> , 2007)
	AD	41,15 ± 1,75	1,43 ± 0,29		
a/c = 0,3	BD	23,7 ± 5,9	0,68 ± 0,18	TNE	(VANDAMME e UHM, 2009)
	AD	36,1 ± 3,4	1,01 ± 0,16		
a/c = 0,4	BD	26,84 ± 3,62	0,88 ± 0,13	TNE	(HOWIND <i>et al.</i> , 2011)
	AD	32,92 ± 3,36	1,21 ± 0,20		
a/c = 0,2	BD	~44	1,3	NI/MEV	(CHEN <i>et al.</i> , 2010)
	BD	~50	1,3		
a/c = 0,4	BD	23,03 ± 4,48	0,561 ± 0,121	TNE	(VANDAMME e UHM, 2013)
	BD	31,35 ± 3,18	0,812 ± 0,131		
a/c = 0,4	NI/MEV_1	28,3 ± 8,0	0,45 ± 0,20	TNE	(HU <i>et al.</i> , 2014)
	NI/MEV_2	31,7 ± 11,4	1,17 ± 0,46		
	NI/MEV_3	39,2 ± 12,8	1,99 ± 0,71		

Fonte: Hu *et al.* (2014)

AD = Alta Densidade

NI/MEV = Nanoindentação acoplada com MEV

TNE = Técnica de Nanoindentação Estatística

BD = baixa Densidade

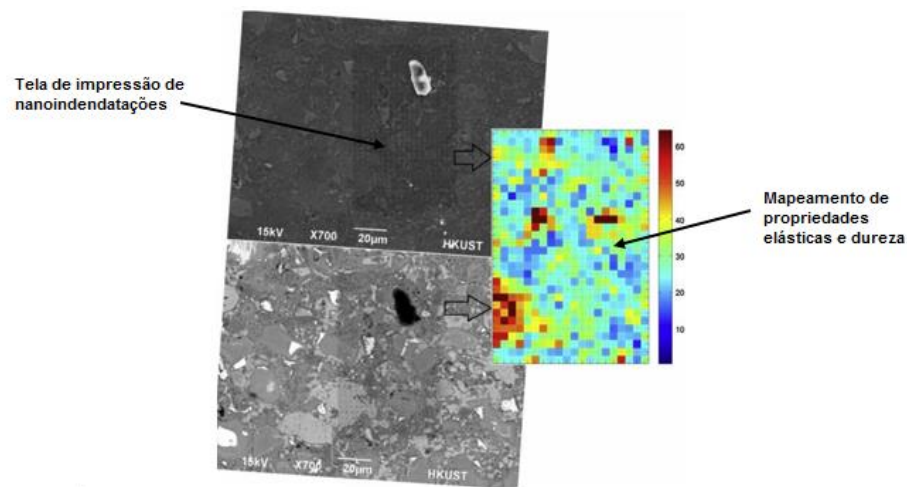
PI = Produto Interno

Ad = Alta Dificuldade

Bd = Baixa Dificuldade

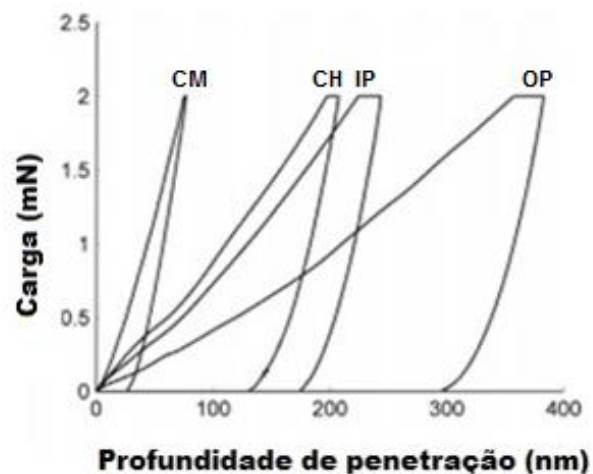
São apresentadas na Figura 14 as curvas de carga versus profundidade de indentação para o clínquer residual (CM), portlandita (CH), partes internas e outros (OP) (SILVA, 2012).

Figura 13 - Impressões de nanoindentação e mapeamento de propriedades elásticas e dureza de microestruturas de pasta cimentícia



Fonte: Hu *et al.* (2014)

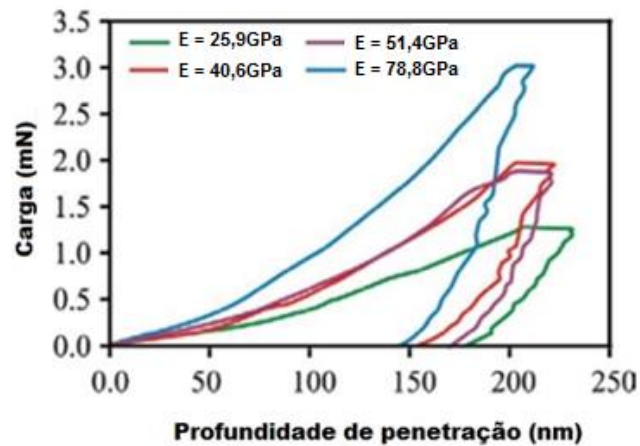
Figura 14 - Curva carga versus profundidade para clínquer residual (CM), portlandita (CH) e produto interno (IP) e outros produtos (OP)



Fonte: Hu *et al.* (2014)

Na Figura 15 são apresentados resultados de módulo de elasticidade (E) para matriz com 288 indentações (SILVA, 2012).

Figura 15 - Módulo de Elasticidade (E) em matriz com 288 indentações



Fonte: Silva (2012)

3.2 Aglomerantes álcali-ativados

A indústria do cimento está sob pressão para reduzir tanto o uso de energia quanto a geração de gases de efeito estufa e busca alternativas. Acoplado ao interesse na busca de aglomerantes com baixo consumo de energia e baixa emissão de gases de efeito estufa há o interesse em encontrar uso para materiais residuais de outras indústrias (JUENGER, 2011).

Segundo Davidovits (1994), os antigos Romanos e Egípcios confeccionavam aglomerantes estruturais com a utilização de cal na estabilização de solos cauliníticos ou lateríticos. Davidovits (1987) apud Silva *et al.* [s.d.] afirma que as grandes pirâmides do Egito foram erguidas, há 4.500 anos atrás, com blocos moldados com materiais em poli-silico-aluminatos. Baseando-se em estudos mineralógicos e químicos, foi constatado que os blocos não são de pedra calcária natural, e sim de um concreto feito a partir da mistura de pedregulhos de calcário caulinítico, oriundos de Gizé, com NaOH, produzido “*in situ*” pela mistura de hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, barrilha $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ e água. Segundo as análises, as pedras calcárias naturais são compostas por folhas fossilizadas dispostas paralelamente entre si, em camadas sedimentares. Nos blocos das pirâmides, entretanto, as camadas são orientadas aleatoriamente, como ocorre quando pedregulhos de calcário são aglomerados dentro do concreto.

Estudos de difração de raios X em amostras removidas dos blocos das pirâmides de Cheops, Chefren, Teti e Sneferu indicam que a calcita (CaCO_3) é a fase cristalina predominante. Entretanto, um material amorfo composto por silicatos e aluminossilicatos complexos e um material criptocristalino (zeólita do tipo analcima, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), acompanham a microestrutura. Estes compostos são encontrados em amostras de estruturas antigas existentes na Grécia, Chipre e Itália, algumas com quase 9.000 anos de idade. A excelente durabilidade dos antigos concretos foi atribuída às quantidades consideravelmente grandes de compostos de metais alcalinos contidos nos antigos cimentos comparativamente aos cimentos Portland contemporâneos (KRIVENKO, 2017).

Os primeiros dados acerca da possibilidade de produção de aglomerante a partir de escória de alto forno e soda cáustica em combinação com cal iniciou-se em 1895. Posteriormente, em 1930, H. Köhl relatou estudos de estabelecimento do comportamento de misturas de escórias e soda cáustica (KRIVENKO, 2017). A ativação alcalina de compósitos à base de escórias de alto forno vem sendo realizada com sucesso desde a década de 1940, em vários países do mundo e, a partir destes estudos, chegou-se aos cimentos álcali-ativados (LI *et al.*, 2010). Um marco importante foi estabelecido em 1957, quando o cientista soviético chamado Victor Glukovisky descobriu a possibilidade de produzir aglomerante cimentício usando argilas de baixo cálcio e aluminossilicatos livres de cálcio e soluções de compostos de metais alcalinos. Ele chamou esse aglomerante de “cimento de solo” e “silicatos de solo” visando refletir suas similaridades a minerais naturais. Ele assumiu que os compostos de metais alcalinos (Li, Na, K, Rb e Cs) exibiam propriedades de aglomerantes hidráulicos, similarmente às dos compostos alcalino-terrosos (Mg, Ca, Sr e Ba). A idéia de se usar esses compostos como sistemas cimentícios foi inicialmente baseado em dados geológicos coletados que mostravam que compostos do tipo aluminossilicatos de sódio, potássio e cálcio (alta estabilidade e resistência a reagentes atmosféricos) faziam parte da crosta terrestre (KRIVENKO, 2017).

A reação de um aluminossilicato sólido com solução aquosa de hidróxido ou silicatos de álcali concentrado produz um material álcali-aluminossilicato sintético, chamado de

“geopolímero” por Davidovits, mas o termo mais apropriado é “polímero inorgânico”. Esses materiais podem produzir comportamento comparável aos aglomerantes cimentícios tradicionais numa determinada faixa de aplicação, mas adiciona a vantagem de reduzir o “efeito estufa” (DUXSON, 2007). A sequência de etapas segundo as quais os cimentos alcali-ativados foram desenvolvidos é mostrada na Tabela 4 que foi apresentada em LI *et al.* (2010). Trabalhos de pesquisas realizados mostram que é provável que o aglomerante ativado alcalinamente tenha enorme potencial para se tornar alternativa ao cimento Portland (DUXSON *et al.*, 2007).

Tabela 4 - História bibliográfica dos cimentos álcali-ativados

Ano	Autor	Assunto
1939	Feret	Escórias usadas como cimentos
1940	Purdon	Combinações álcalis-escórias
1959	Glukhovsky	Bases teóricas e desenvolvimento de cimentos alcalinos
1965	Glukhovsky	Denominação pela primeira vez de "cimentos alcalinos"
1979	Davidovits	Uso do termo "Geopolímero"
1979	Malinowsky	Caracterização de antigos aquedutos
1983	Forss	Cimento-F (escória-álcali-superplastificante)
1984	Langton e Roy	Caracterização de materiais de construções antigas
1985	Davidovits e Sawyer	Patente do cimento "Pyrament"
1986	Krivenko	Tese de doutorado em R2O-RO-SiO2-H2O
1986	Malolepsy e Petri	Ativação de escórias de Melilita
1986	Malek <i>et al.</i>	Cimentos de escórias com utilização de resíduos com baixo nível de radioatividade
1987	Davidovits	Comparação de concretos antigos com os modernos
1989	Deja e Malolepsy	Demonstração de resistência a cloretos
1989	Kanshal <i>et al.</i>	Resíduos nucleares curados adiabaticamente e utilizados em misturas alcalinas
1989	Roy e Langton	Análogos de concretos antigos
1989	Majundar <i>et al.</i>	Ativação de escórias C12Agama
1989	Talling e Brandsetr	Escória álcali-ativada
1990	Wu <i>et al.</i>	Ativação de cimento de escória
1991	Roy <i>et al.</i>	Cimentos álcali-ativados de rápido ajuste
1992	Roy e Silsbee	Cimentos álcali-ativados: revisão
1992	Palomo e Glasser	CBC com metacaulim
1993	Roy e Malek	Cimentos de escória
1994	Glukhovsky	Cimentos antigos, modernos e futuros
1994	Krivenko	Cimentos alcalinos
1996	Shi	Resistência, estrutura de poros e permeabilidade de escórias álcali-ativadas
1997	Fernández-Jiménez e Puertas	Estudos cinéticos de cimento de escória álcali-ativado
1998	Katz	Microestrutura de cinza volante álcali-ativada
1999	Davidovits	Tecnologia química de cimentos geopoliméricos
1999	Roy	Oportunidades e progressos em cimentos álcali-ativados
1999	Palomo	cinza volante álcali-ativada: o cimento do futuro
2000	Gong e Yang	Cimento de escória álcali-ativado ("Red Mid")
2000	Puertas	Cimento álcali-ativado de cinza volante e escória
2001	Bakharev	Concreto de escória álcali-ativada
2003	Palomo e Palacios	Imobilização de resíduos perigosos
2004	Grutzeek	Formação de zeólitas
2006	Sun	Tecnologia de Sialita
2007	Duxson	Tecnologia de geopolímeros: o estado-da-arte
2008	Hajimohammadi, Provis e Deventer	Geopolímeros de uma parte
2009	Provis e Deventer	Geopolímeros: estrutura, processamento, propriedades e aplicações industriais

Fonte: Li *et al.* (2010)

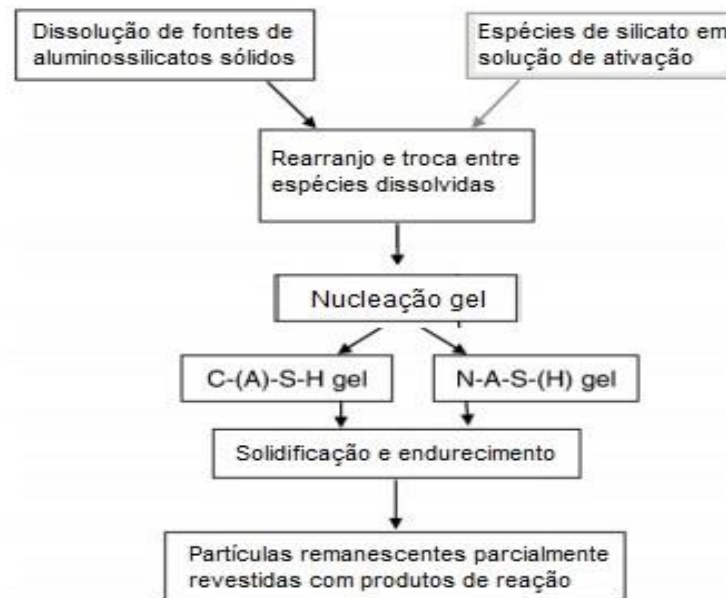
3.2.1 Mecanismos de reação e microestrutura dos aglomerantes álcali-ativados

O cimento Portland provou ser excelente material de construção e os concretos desenvolvidos com sua utilização apresentam boas propriedades físico-mecânicas e durabilidade. Entretanto, quando o cimento Portland é exposto a condições de serviço extremas (temperaturas altas e baixas, ambiente corrosivo e radiação) sua desvantagem se torna aparente resultando em queda de propriedades. Essa desvantagem pode ser atribuída à meta-estabilidade dos produtos de hidratação que é atribuída à conversão de hidrato de cálcio de alta basicidade em C_2SH e $CSH(B)$ de baixa basicidade, com solubilidade de produtos de hidratação relativamente alta e baixa resistência à corrosão na presença de $Ca(OH)_2$ e de $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$. Acima de tudo, a produção de cimento Portland é associada a alto consumo de energia, alta emissão de CO_2 e depletação de recursos naturais. Por isso, a indústria de cimento teve que mover na direção de alternativas ao cimento Portland tradicional. A classe dos cimentos alcali-ativados, que começou a ser desenvolvida há sessenta anos, tem se mostrado como alternativa consistente (KRIVENKO, 2017).

Contudo, o detalhamento da reação de ativação alcalina é ainda sujeito a discussões na literatura científica e depende das naturezas do sólido precursor e do ativador alcalino selecionado. Os sistemas de aluminossilicatos ativados com hidróxido metálico, silicato ou carbonato formam aglomerantes tipo gel, amorfos aos raios-X e suas naturezas dependem da disponibilidade de cálcio. Por exemplo, um aglomerante com alto cálcio álcali-ativado (como os derivados da ativação de escórias de alto forno) usualmente formam uma fase primária do ligante em forma de gel denominado C-(A)-S-H que vai de amorfo a parcialmente cristalino, relativamente ligado em cruz, com substituição moderada de alumínio e baixa relação C/S. Por outro lado, baixos níveis de cálcio levam à presença do geopolímero tipo gel de aluminossilicato, altamente ligado em cruz e que apresentam grande semelhança, em escala nanométrica, com estruturas de zeólitas onde não existe ordem cristalina de longo alcance. Esse tipo de gel tem baixo volume de água de ligação que traz vantagens e desvantagens como a alta resistência ao fogo, porém com alta permeabilidade. Esse tipo de gel é descrito

na literatura como gel N-A-S-(H). A Figura 16 mostra a representação esquemática do processo de reação de ativação alcalina (JUENGER, 2011).

Figura 16 - Fluxograma do processo de reação de ativação alcalina



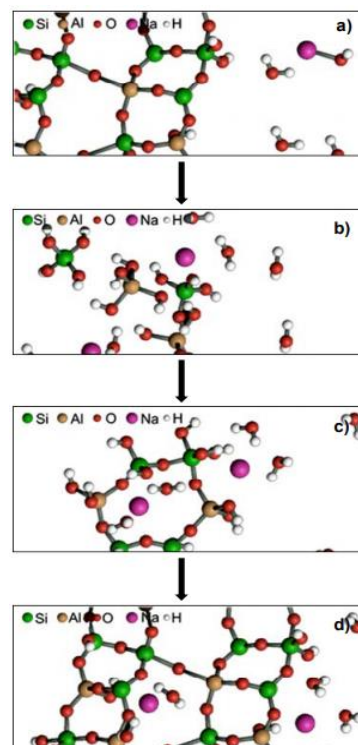
Fonte: Juenger (2011)

Os materiais ativados alcalinamente apresentam vasto potencial tecnológico, com aplicação em diversos segmentos, particularmente na construção civil. Os seus mecanismos de reação podem ser agrupados em dois tipos, um para materiais ricos em (Si+Ca) tendo como produto de reação o silicato de cálcio hidratado (CSH) e o outro para os compostos por (Si+Al) cujo produto final consiste de polímero inorgânico e amorfo de elevada resistência (SEVERO *et al.*, 2013).

Segundo Glukhovsky, Rostovskaja e Rumyna (1980), as etapas do processo de ativação alcalina já são bem conhecidas na literatura, sendo eles a dissolução, a coagulação, a condensação e o endurecimento da estrutura. O primeiro passo consiste na quebra das ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Si, que acontece quando o pH da solução alcalina aumenta, de modo que esses grupos são transformados em fase coloidal. Em seguida, ocorre a acumulação de produtos de quebra de ligações, que simultaneamente interagem para formar a estrutura coagulada, conduzindo à terceira fase com a geração de uma estrutura condensada e, com o tempo e a

temperatura, pode desenvolver cristalização. Na Figura 17 é mostrado este mecanismo até a etapa de condensação (não chegando à cristalização).

Figura 17 - Mecanismo de reação durante o processo de ativação alcalina de um silicoaluminato: a) precursores em contato com álcalis (em meio alcalino); b) dissolução; c) coagulação; d) condensação



Fonte: Severo *et al.* (2013)

Materiais com elevada porcentagem de óxido de cálcio ativado com soluções alcalinas de baixa ou média concentração (ou através de uma ativação cálcica), originam produtos da reação tipo silicato de cálcio hidratado C-S-H. Assim, o mecanismo de ativação alcalina visa completa reorganização dos constituintes dos compostos originais durante a hidratação dos compósitos (TORGAL; ALVES; CASTRO GOMES, 2016). Existe enorme potencial que parece traçar no horizonte para materiais obtidos por geopolimerização ou por ativação alcalina, que permitem a incorporação de várias matéria-primas na fabricação de concretos e argamassas, com particular enfoque para a utilização de resíduos industriais ou resultantes de processos de queima e

incineração, bem como restos de pedreiras, demolição e rejeitos de mineração (DUXSON *et al.*, 2007).

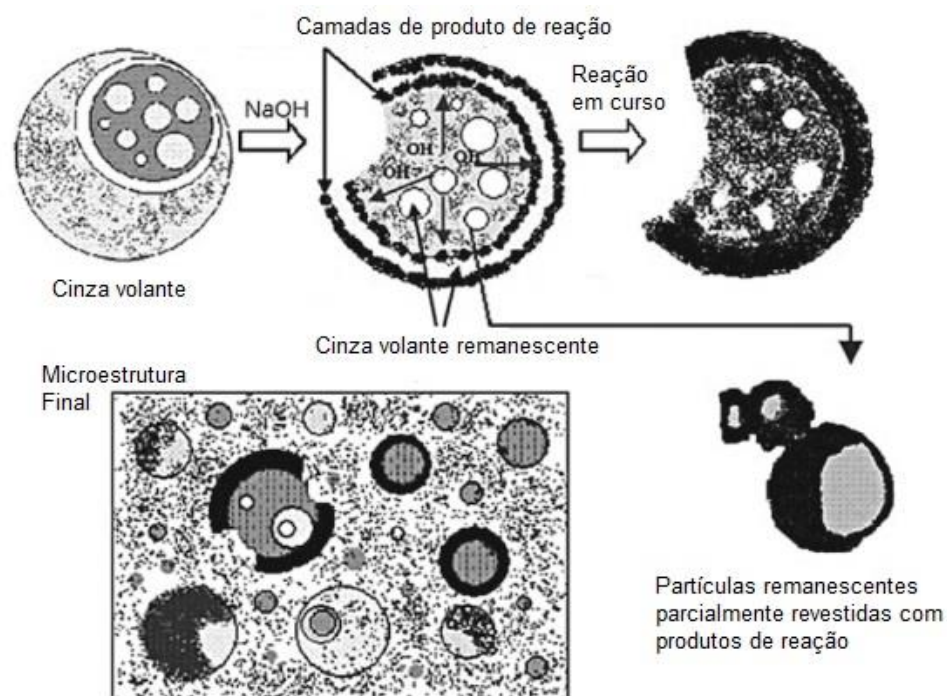
Existe atenção especial para o desenvolvimento de aglomerantes feitos inteiramente através de materiais residuais. Motivação adicional para explorar alternativas ao cimento Portland pode ser devido a sua ressalva à aplicação e exposição a ambientes agressivos ligados ao possível processo de deterioração prematura. Por exemplo, em aplicações de rápida reparação em que são exigidos ganhos de resistência mecânica imediatos. Da mesma forma, condições ambientais com altas concentrações de sulfatos de elevada acidez e gás carbônico. Nesses casos há uma demanda por materiais alternativos ao cimento Portland. Devido a isso, novos aglomerantes estão sendo desenvolvidos com a promessa de reduzir o impacto ambiental da construção, buscando usar materiais residuais e ou melhorar as propriedades dos aglomerantes já existentes (VAN DEVENTER *et al.*, 2010).

Em Chindaprasit (2010) é mostrado um dos exemplos da utilização de cinzas geradas na queima de carvão linhito geradas nas produções de energia termelétrica. A cinza apresenta teor de óxido de cálcio relativamente alto, tipicamente em torno de 13% em peso, e é usada tanto como material cimentício suplementar em concretos quanto na produção de aglomerantes geopoliméricos. Assim, a substituição da reação de decomposição do calcário, CaCO_3 , na produção do clínquer Portland, pela disponibilização de cal (CaO) em materiais cimentícios suplementares (às vezes em teores elevados como nas cinzas de eucálio) constitui fator importante e significativo na redução do consumo de energia e na geração de gases de efeito estufa.

Uma das propriedades comerciais mais importantes da cal (CaO) é a sua capacidade de formar misturas com silicatos. Quando a cal é aquecida com areia (SiO_2) e carbonato de cálcio (Na_2CO_3) é formado um material que não cristaliza; na verdade surge um vidro amorfo, claro e quase sem cor (ALVES, [s.d.]). Em situação similar, a frio, na produção de aglomerantes cimentícios alcali-ativados, o CaO , disponibilizado pelo material de adição suplementar, em ambiente alcalino, oferece na hidratação a possibilidade de formação de géis que são importantes no comportamento aglomerante da pasta produzida.

A formação de géis hidratados em grandes percentuais segue processo de formação onde o material sofre hidratação de fora para dentro. Na Figura 18 é mostrada a formação de um aglomerante álcali-ativado produzido com o uso de cinza gerada pela queima de carvão mineral (PROVIS, 2014), em termos de microestrutura.

Figura 18 - Descrição, em termos de microestrutura, da formação de aglomerante álcali-ativado produzido com utilização de cinzas de carvão mineral



Fonte: Provis (2014)

Na análise de microestrutura de aglomerantes alcali-ativados após a hidratação (pasta) são esperadas as presenças dos seguintes materiais (dentre outros):

- resíduos aglomerados de sílica (forma esférica)
- óxido de cálcio (CaO) cristalizado remanescente de precursor (forma irregular)
- silicatos de cálcio hidratados tipo gel (forma irregular)
- silicatos de cálcio parcialmente hidratados (forma irregular)

- silvita (KCl) cristalizada (forma irregular)
- calcita (CaCO_3) cristalizada (forma irregular)
- hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) cristalizado (forma irregular)
- óxido de magnésio ou periclásio (MgO) cristalizado (forma irregular)
- ferrita ($4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) cristalizada (forma irregular)
- tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$) em forma de gel (amorfa)

A literatura apresenta disponibilidade de informações sobre microestruturas de aglomerantes álcali-ativados em que são utilizados escória de alto forno e cinzas resultantes de queima de carvão mineral, porém, existem poucas informações sobre aqueles que utilizam cinzas de biomassa com teores de cálcio ainda maiores (como cinza de eucalipto).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho visa analisar a microestrutura de pastas obtidas por ativação alcalina da cinza de eucalipto e sílica ativa em idades avançadas (1.000 dias) produzidas originalmente por Lara (2016). No estudo original foram feitas análises das fases e cristalinidade de amostras de pastas por difração de raios X (DRX) No presente estudo foram feitas análises da morfologia das microestruturas pela utilização de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção de elétrons retroespalhados (MEV) e microscopia óptica (MO) que, associadas às análises previamente feitas, permitiram a compreensão das microestruturas dos materiais analisados. O estudo foi complementado pela análise das propriedades micromecânicas das fases identificadas (dureza e módulo de elasticidade) mediante o uso de ensaios de ultramicrodureza com penetração instrumentada.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados nessa pesquisa foram 12 pastas produzidas por Lara (2016) e que foram confeccionadas utilizando cinza de eucalipto (CCE), sílica ativa (SA), água destilada e soluções de hidróxido de sódio. Na Tabela 5 é possível observar as proporções de materiais utilizadas para a produção das mesmas.

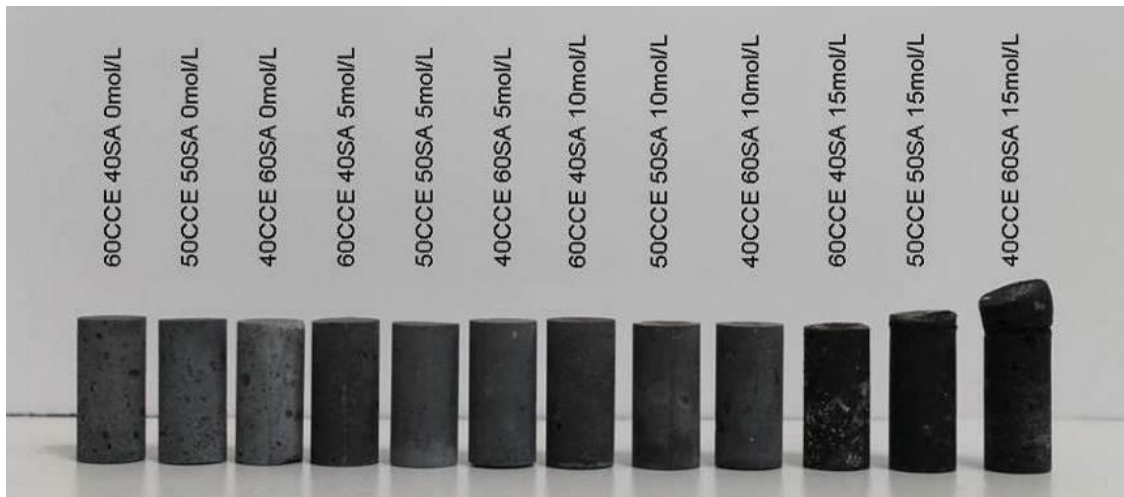
Tabela 5 - Proporções de materiais para as pastas

Identificação original da amostra	Proporção	CCE (%)	SA (%)	Concentração solução NaOH (mol/L)
T1	60CCE40SA 0mol/L	60	40	0
T2	50CCE50SA 0mol/L	50	50	0
T3	40CCE60SA 0mol/L	40	60	0
T4	60CCE40SA 5mol/L	60	40	5
T5	50CCE50SA 5mol/L	50	50	5
T6	40CCE60SA 5mol/L	40	60	5
T7	60CCE40SA 10mol/L	60	40	10
T8	50CCE50SA 10mol/L	50	50	10
T9	40CCE60SA 10mol/L	40	60	10
T10	60CCE40SA 15mol/L	60	40	15
T11	50CCE50SA 15mol/L	50	50	15
T12	40CCE60SA 15mol/L	40	60	15

Fonte: Lara (2016) (modificado)

Os corpos de provas das doze proporções de pastas apresentadas na Tabela 5 podem ser visualizados na Figura 19 (LARA, 2016).

Figura 19 - Corpos de prova das doze proporções de pastas

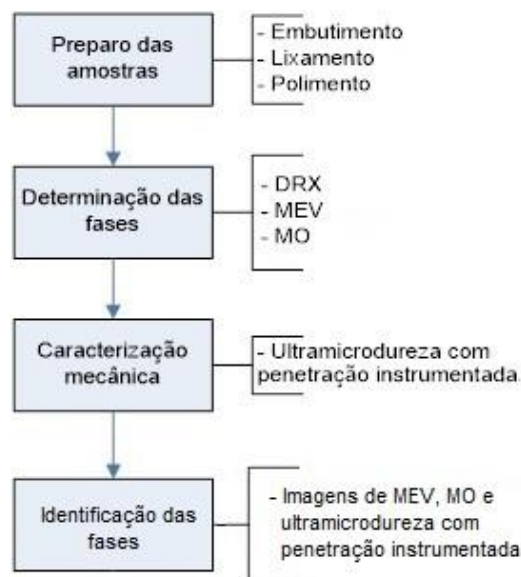


Fonte: Lara (2016)

4.2 Métodos

Na figura 20 é apresentado o fluxograma das atividades experimentais do trabalho.

Figura 20 - Fluxograma das atividades experimentais



Fonte: Próprio autor (2019)

4.2.1 Preparo das amostras e determinação das fases

De cada corpo de prova das doze proporções de pastas mostradas na Figura 19 foi extraída da seção central uma pastilha com 30mm de diâmetro e 4mm de espessura com a utilização de serra diamantada. Cada pastilha, doravante denominada amostra, foi submetida a limpeza com utilização de álcool etílico para posterior utilização nos ensaios subsequentes. Foram preparadas doze amostras que inicialmente foram divididas em duas partes em semicírculo através da utilização de serra diamantada. Após limpeza com álcool etílico, uma das partes de cada amostra cortada em semicírculo foi submetida a embutimento a frio com utilização de resina acrílica. Foram obtidas, ao final, 12 amostras embutidas que, em seguida, foram submetidas individualmente a usinagem mecânica de suas superfícies inferiores visando facilitar assentamento nos ensaios posteriores aos quais estavam destinadas. O preparo posterior das amostras embutidas em resina acrílica envolveu também o lixamento e o polimento em lixadeiras e politrizes da marca Arotec pertencentes ao Laboratório de Metalografia do DEMAT. A Figura 21 mostra uma lixadeira Arotec utilizada na preparação de amostras.

As doze amostras embutidas que foram destinadas inicialmente ao ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram submetidas ao lixamento com lixas de granulometrias de 120#, 240#, 320#, 400# e 600# e posteriormente polidas em politriz com uso de pasta diamantada de 9 µm.

Numa etapa posterior, foram selecionadas seis amostras do conjunto original de 12 amostras, as quais foram submetidas a nova etapa de preparo com intenção de serem usadas em ensaios de microscopia óptica e ensaios de ultramicrodureza com penetração instrumentada. Foram então submetidas a nova etapa de lixamento e polimento com a utilização de lixas com granulometrias de 600# e 1.000# e posteriormente polidas em politriz com uso de pasta diamantada de 9 µm.

Figura 21 - Lixadeira Arotec utilizadas na preparação das amostras



Fonte: Próprio autor (2019)

Com as amostras das 12 pastas embutidas e preparadas inicialmente foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para pré-identificação das fases pela morfologia microestrutural. Para realizar as imagens de MEV foi utilizado microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo da marca Hitachi, modelo TM 3000, com magnitude de ampliação de 15 a 30.000, aceleração variável entre 5kV e 15kV e detecção de elétrons retroespalhados (Figura 22).

Figura 22 - Microscópio eletrônico de varredura Hitachi modelo TM 3000



Fonte: Próprio autor (2019)

Foram feitas também imagens de microscopia óptica (MO) das seis amostras de pasta preparadas posteriormente e, para tal, foi utilizado microscópio binocular marca Kontrol com câmara digital MCDE-5 A (Figura 23).

Figura 23 - Microscópio óptico Kontrol com câmara digital MDCE-5A



Fonte: Próprio autor (2019)

4.2.2 Caracterização mecânica e confirmação das fases

A caracterização mecânica microestrutural do presente estudo se baseou nas determinações da dureza e da relação elástica das fases presentes na microestrutura do aglomerante alcali-ativado e, para tal, foi utilizado ultra-microdurômetro Shimadzu modelo DUH-211S com penetração instrumentada e indentador Berkovich (Figura 24). O instrumento permite registrar a evolução da medida durante a liberação da carga aplicada em função da profundidade de penetração. Assim, o mesmo mede de forma dinâmica a profundidade da indentação e não indentação após o teste. A possibilidade de fazer medições a cargas de valores mínimos da ordem de 0,10 mN permite obter informações sobre a resistência de materiais em microrregiões das amostras. O instrumento registra ainda a relação entre a carga e a profundidade, permitindo uma variedade de informações, incluindo a profundidade de penetração, a dureza dinâmica e módulo de elasticidade do material (SHIMADZU, [s.d.]). O ultra-microdurômetro Shimadzu modelo DUH-211S utiliza indentador em pirâmide triangular com ângulo de

115° (Berkovich) e sistema óptico com lente do microscópio (500X), objetiva(50X) e ocular (10X) (SHIMADZU, [s.d.]).

Foram feitas diferentes quantidades de medidas por amostra de pasta testada.

Figura 24 - Ultramicrodurômetro Shimadzu modelo DUH-211 S com penetração instrumentada e indentador Berkovich



Fonte: Próprio autor (2019)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Fases presentes em precursor e em pastas de aglomerantes álcali-ativados obtidas em análise de difração de raios X (DRX)

No estudo original de Lara (2016) foi feita análise dos picos do difratograma do precursor cinza de cavaco de eucalipto (CCE) que permitiu a identificação das fases óxido de cálcio (CaO), calcita (CaCO_3), silvita (KCl) e periclásio (MgO); na análise das pastas de aglomerantes álcali-ativados foram identificados calcita (CaCO_3) e periclásio (MgO) com possíveis presenças de tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), jenita ($\text{Ca}_9\text{Si}_{16}\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) nos picos de baixa intensidade. A Tabela 6 mostra as principais características destas fases.

Tabela 6 - Características das fases presentes no precursor cinza de cavaco de eucalipto (CCE) e nas pastas de aglomerantes álcali-ativados

Mineral	Classe	Fórmula	Cor/ (Dureza)	Forma	Figura
calcita ⁽³⁾	carbonato	CaCO_3	branco, amarelo e laranja (3,0)	vítreo, resinoso e perolado	
tobermorita ⁽²⁾	silicato	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Branco, rosa clara (2,5)	gel amorfo sedoso	
periclásio ⁽⁴⁾	óxido	MgO	amarelo, marrom, verde e preto (5,5)	sub-vítreo	
silvita ⁽⁶⁾	cloreto	KCl	incolor, cinza, branco, amarelo, azul, violeta (2,0)	vítreo	
brucita ⁽⁵⁾	hidróxido	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	verde-claro, amarela-mel, vermelha e marrom (3,0)	vítreo e perolado	
jenita ⁽¹⁾	silicato	$\text{Ca}_9\text{Si}_{16}\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	branco/ (3,5)	Espicular e vítreo	

⁽¹⁾ Fonte: <https://www.mindat.org/min-2087.html> ; acesso em 16/04/2019

⁽²⁾ Fonte: <https://www.mindat.org/min-3985.html> ; acesso em 16/04/2019

⁽³⁾ Fonte: <https://www.mindat.org/min-859.html> ; acesso em 16/04/2019

⁽⁴⁾ Fonte: <https://www.mindat.org/min-3161.html> ; acesso em 16/04/2019

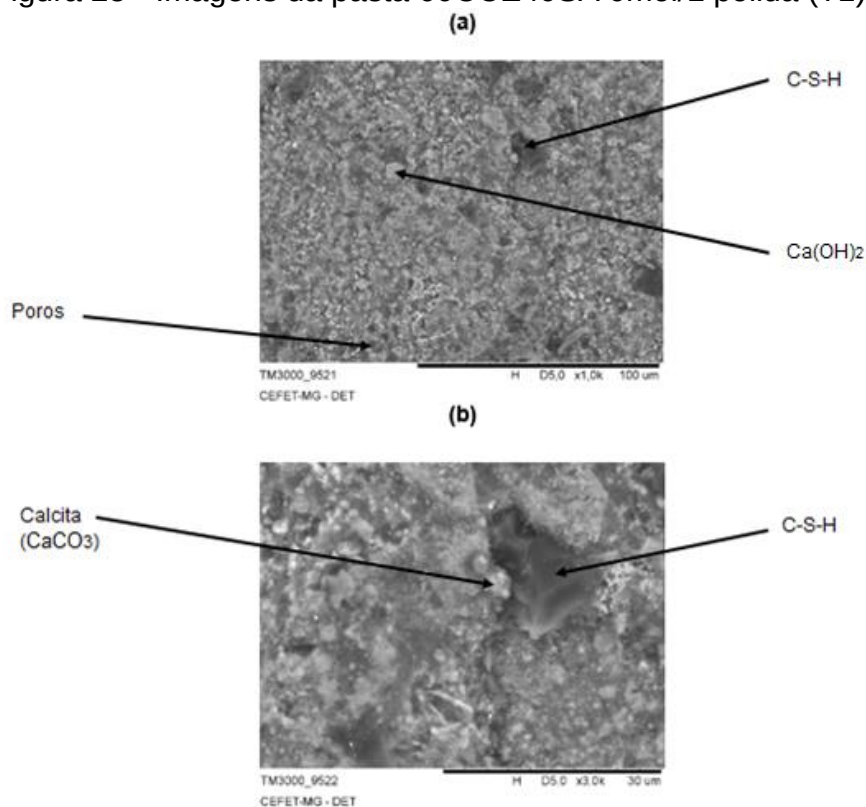
⁽⁵⁾ Fonte: <https://www.mindat.org/min-820.html> ; acesso em 16/04/2019

⁽⁶⁾ Fonte: <https://www.mindat.org/min-3850.html> ; acesso em 16/04/2019

5.2 Microscopia eletrônica de varredura com detecção de elétrons retroespalhados (MEV) de superfícies polidas de amostras de pasta de material álcali-ativado

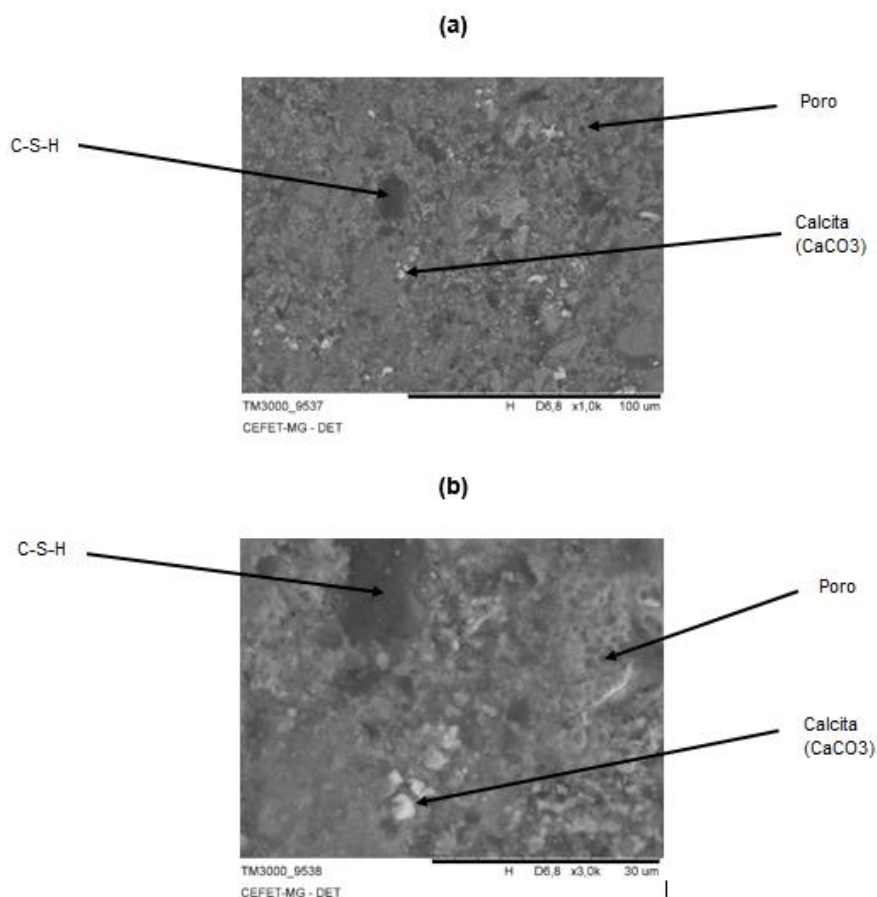
Foram feitas imagens de 12 amostras (T1 a T12) sendo que, em cada amostra, foram analisadas duas regiões com ampliações de 1.000x, 2.000x, 3.000x e 5.000x. Foram feitas, no total, 96 imagens. São mostradas nas figuras a seguir, duas imagens selecionadas de cada amostra nas ampliações de 1.000x e 3.000x. Na Figura 25 são mostradas duas imagens da pasta 60CCE40SA 0mol/L polida (T1) em ampliações de 1.000x e 3.000x. A amostra é caracterizada pela ausência total de ativador alcalino (NaOH). Na Figura 25(a), com ampliação de 1.000x, é apresentada matriz heterogênea com grande quantidade de poros com a presença de fase em material cinza escuro tipo gel de forma irregular que sugere silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e fase cinza claro de forma irregular que sugere hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). Na Figura 25(b), com ampliação de 3.000x, pode-se observar fase tipo gel sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e formação cristalina que sugere calcita (CaCO_3).

Figura 25 - Imagens da pasta 60CCE40SA 0mol/L polida (T1)



Na Figura 26 são mostradas duas imagens da pasta 50CCE50SA 0mol/L polida em ampliações de 1.000x e 3.000x. Na Figura 26(a) pode-se observar uma matriz irregular e com presença de poros e fase em material cinza escuro tipo gel de forma irregular que sugere silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e formações irregulares na cor branca característica de calcita (CaCO_3). Na Figura 26(b), com ampliação de 3000x, podem ser observadas as mesmas fases presentes em 26(a).

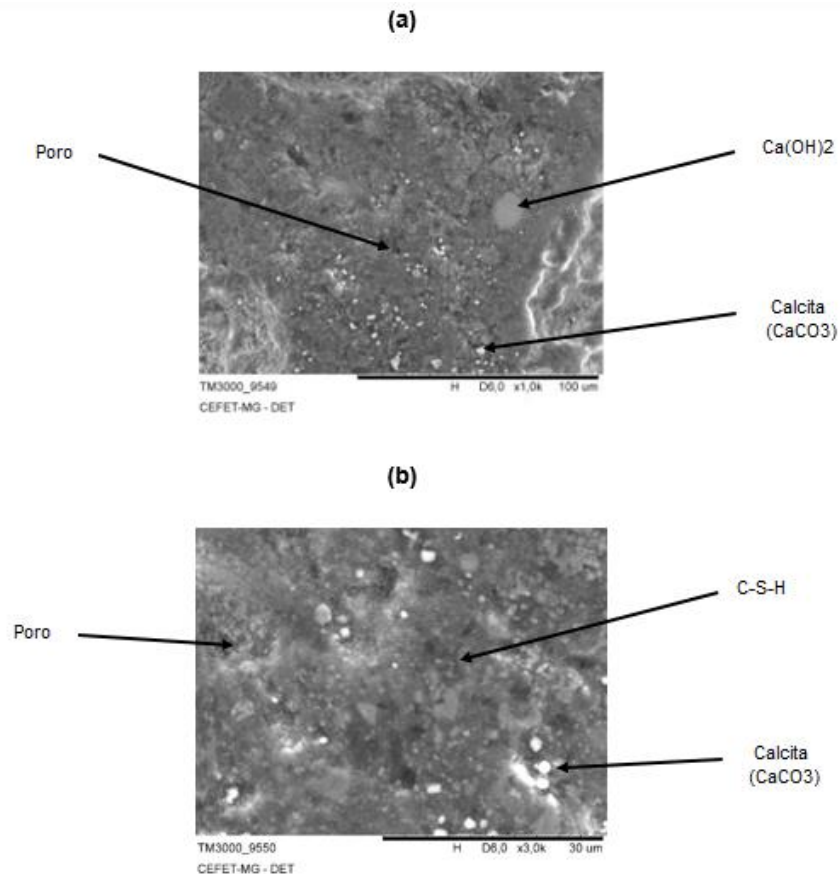
Figura 26 - Imagens da pasta 50CCE50SA 0mol/L polida (T2)



Na Figura 27 são mostradas duas imagens da pasta 40CCE60SA 0mol/L polida em ampliações de 1.000x e 3.000x. Na Figura 27(a), com ampliação de 1.000x, é mostrada matriz heterogênea, com presença de vários poros, identificando-se presença de trinca e fase na cor cinza claro de forma irregular que sugere hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e componentes de pequena dimensão na cor branca e com forma esférica sugerindo calcita (CaCO_3). Na Figura 27(b) com ampliação de 3.000x, pode-se distinguir fase em forma irregular e cor cinza escuro típica de silicato de cálcio

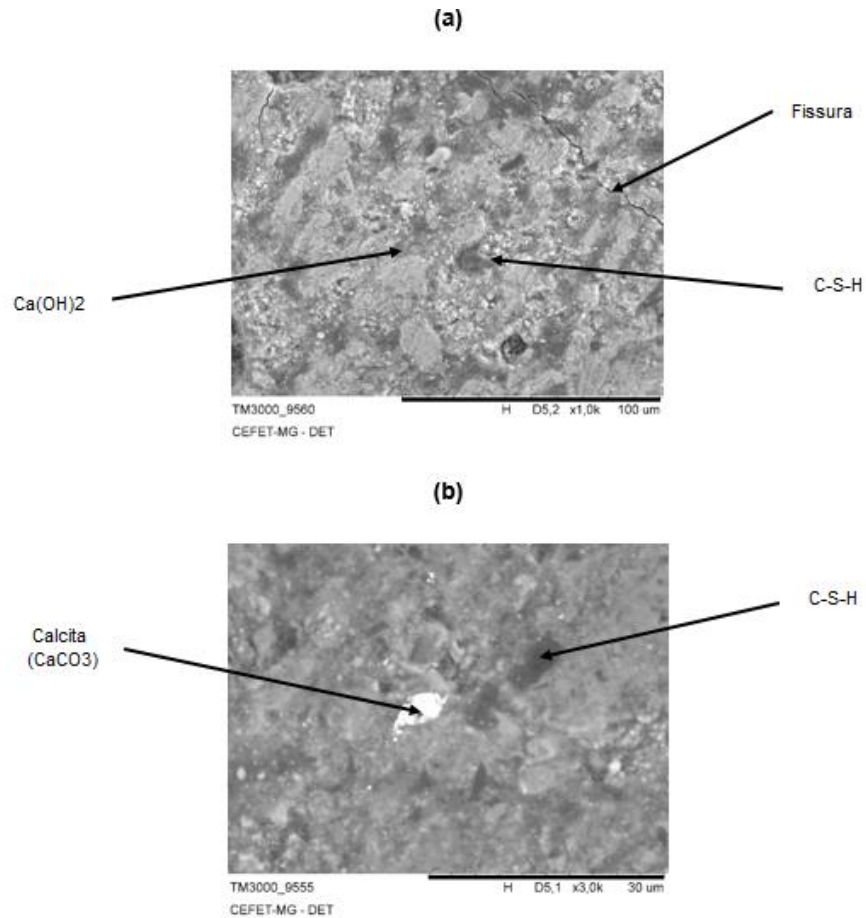
hidratado (C-S-H) e fase em estrutura cristalina em forma de esfera branca típica de calcita (CaCO_3).

Figura 27 - Imagens da pasta 40CCE60SA 0mol/L polida (T3)



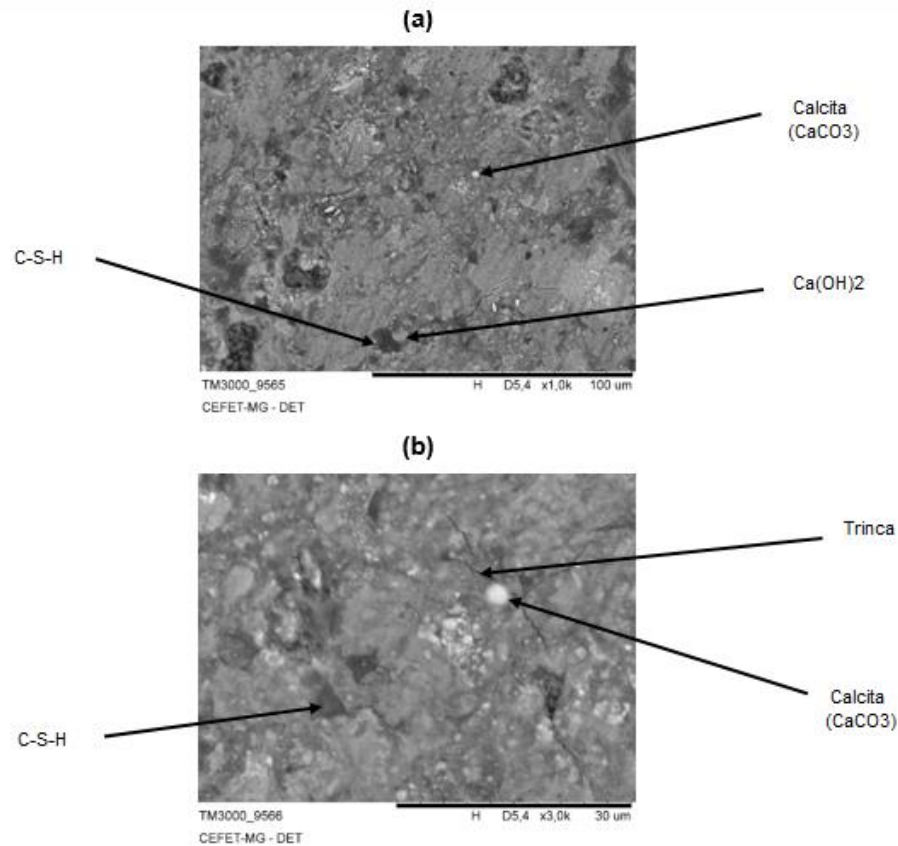
Na Figura 28 são mostradas duas imagens da pasta 60CCE40SA 5mol/L polida em ampliações de 1.000x e 3.000x. A Figura 28(a), com ampliação de 1.000x, mostra matriz homogênea com presença de fissura, presença de fase cinza escuro de forma irregular tipo gel que sugere silicato de cálcio hidratado (C-S-H), fase cinza claro em forma de gel que sugere hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e fase em cor branca de forma irregular típica de calcita (CaCO_3). Na Figura 28(b) com ampliação de 3.000x são evidenciadas fase cinza escuro de forma irregular tipo gel que sugere silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e fase cinza em material com estrutura cristalina na cor branca que sugere calcita (CaCO_3).

Figura 28 - Imagens da pasta 60CCE40SA 5mol/L polida (T4)



Na Figura 29 são mostradas duas imagens da pasta 50CCE50SA 5mol/L polida em ampliações de 1.000x e 3.000x . A Figura 29(a), com ampliação de 1.000x, apresenta matriz heterogênea com vários poros e presença de trincas; podem ser observadas fase em cinza escuro irregulares típicos de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), fase em cinza claro que sugere hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e fase em cor branca e forma esférica que sugere calcita (CaCO_3). Na figuras 29(b) com ampliação de 3.000x podem ser observadas fase de forma esférica na cor branca típica de calcita (CaCO_3) ao lado de uma trinca e fase cinza escuro de forma irregular tipo gel que sugere silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

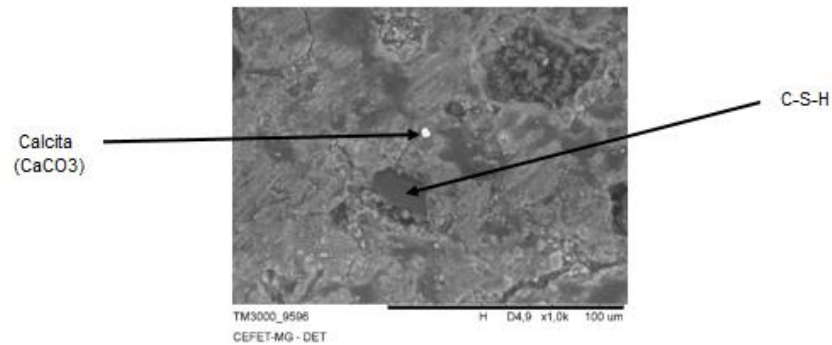
Figura 29 - Imagens da pasta 50CCE50SA 5mol/L polida (T5)



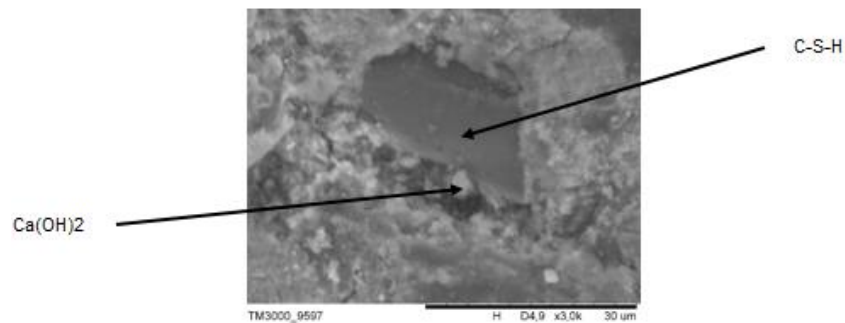
Na Figura 30 são mostradas duas imagens da pasta 40CCE60SA 5mol/L polida em ampliações de 1.000x e 3.000x. Na amostra 30(a), com ampliação de 1.000x, pode-se observar uma matriz heterogênea com presença de fissuras fase em cor cinza escuro de forma irregular tipo gel que sugere silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e constituinte cinza claro com superfície irregular que sugere hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e de fase em cor branca, com bordas irregulares e de natureza cristalina, típica de calcita (CaCO₃). Na Figura 30(b), com ampliação de 3.000x, pode-se observar a presença de fase na cor cinza escuro de forma irregular tipo gel indicativo de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e fase cinza claro de forma irregular típica de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂).

Figura 30 - Imagens da pasta 40CCE60SA 5mol/L polida (T6)

(a)



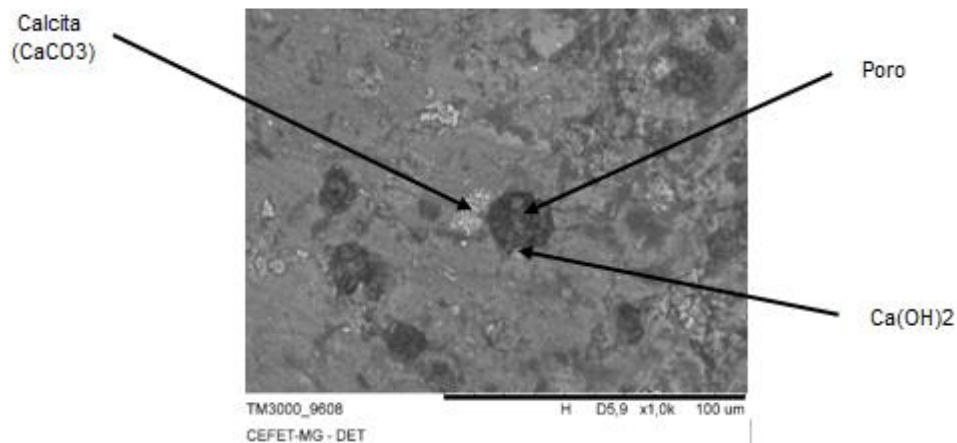
(b)



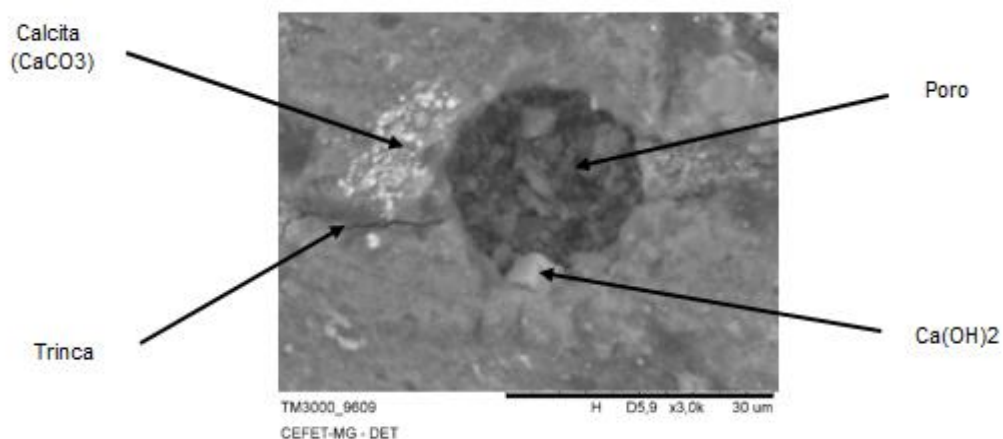
Na Figura 31 são mostradas duas imagens da pasta 60CCE40SA 10mol/L polida em ampliações de 1.000x e 3.000x . Na Figura 31 (a), com ampliação de 1.000x, percebe-se matriz refinada com poros abertos associados a trincas bem como formação cristalina na cor branca referente a material sugerindo calcita (CaCO_3). Na Figura 31(b), com ampliação de 3.000x, percebem-se detalhes da superfície com poro aberto associado a trinca tendo ao lado estrutura cristalina branca de forma irregular que sugere calcita (CaCO_3) e fase em tom cinza claro sugerindo hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2).

Figura 31 - Imagens da pasta 60CCE40SA 10mol/L polida (T7)

(a)

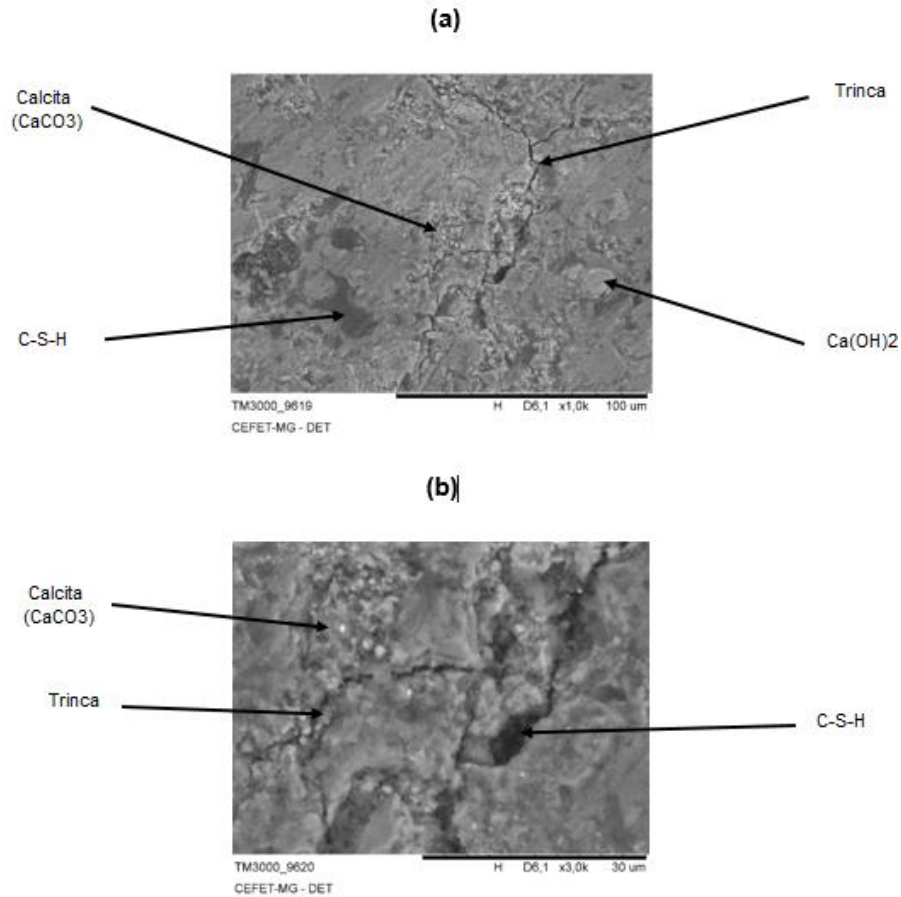


(b)



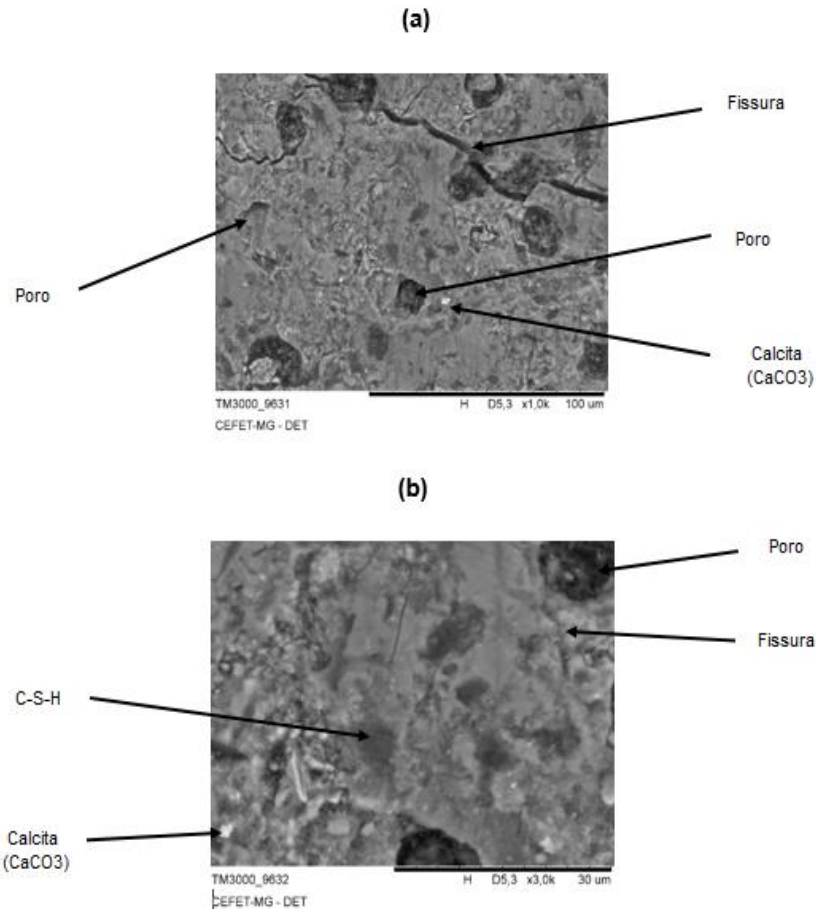
Na Figura 32 são mostradas duas imagens da pasta 50CCE50SA 10mol/L polida em ampliações de 1.000x e 3.000x . Na Figura 32 (a), com ampliação de 1.000x percebe-se uma matriz refinada com pouca presença de poros mas presença de fases em tons cinza escuro hidratados tipo gel com bordas irregulares sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e cinza claro de bordas irregulares sugerindo hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) cujas expansões propiciam a formação das trincas. Na figura 32 (b), com ampliação de 3.000x, podem ser vistas fissuras associadas a fase cinza escuro de bordas irregulares tipo gel sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e pontos brancos referentes a cristais de fases sugerindo calcita (CaCO_3).

Figura 32 - Imagens da pasta 50CCE50SA 10mol/L polida (T8)



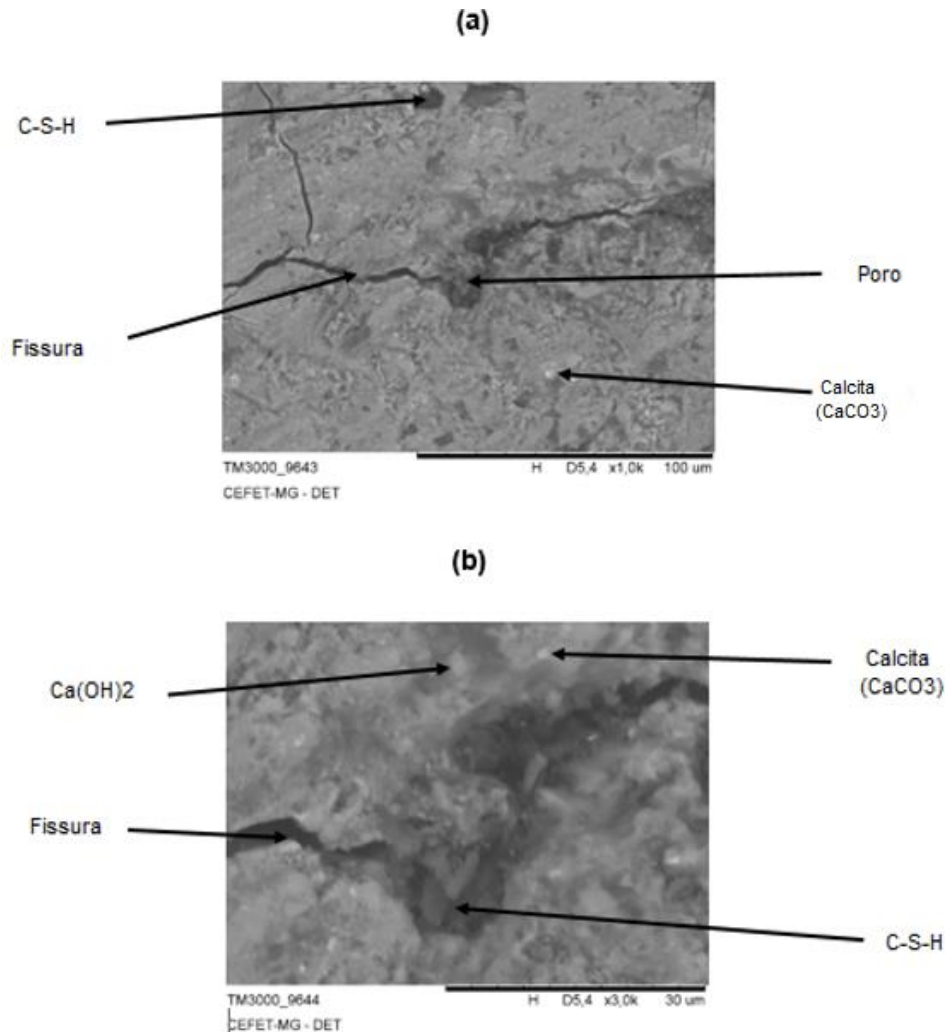
Na Figura 33 são mostradas duas imagens da pasta 40CCE60SA 10mol/L polida em ampliações de 1.000x e 3.000x . Na Figura 33 (a), com ampliação de 1000x, apresenta matriz homogênea com discreta presença de poros abertos, presença de fissura e de fase cinza escuro com bordas irregulares de gel hidratado sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H), fase cinza claros com bordas irregulares sugerindo hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e fase em material cristalino branco sugerindo calcita (CaCO₃). Na Figura 33 (b), com ampliação de 3.000x, percebe-se a presença de parte da fissura, as mesmas fases relatadas na Figura 33 (a).

Figura 33 - Imagens da pasta 40CCE60SA 10mol/L polida (T9)



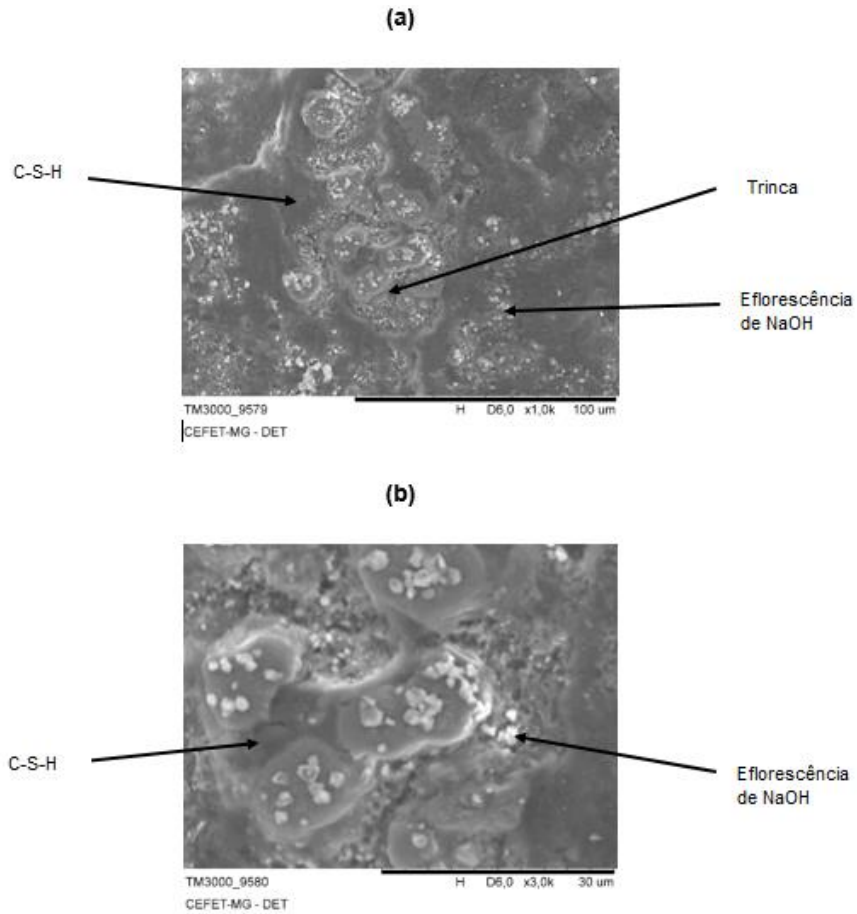
Na Figura 34 são mostradas duas imagens da pasta 60CCE40SA 15mol/L polida em amplitudes de 1.000x e 3.000x. Na Figura 34 (a) vê-se uma matriz homogênea com baixa presença de poros, presença de fissura resultante da expansão de fases hidratadas, fases cinza escuros tipo gel hidratado com bordas irregulares sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e pontos brancos referentes a cristais de material sugerindo calcita (CaCO₃). Na Figura 34 (b), com ampliação de 3.000x, vê-se fissura associada a fase cinza escuro de gel hidratado com bordas irregulares sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

Figura 34 - Imagens da pasta 60CCE40SA 15mol/L polida (T10)



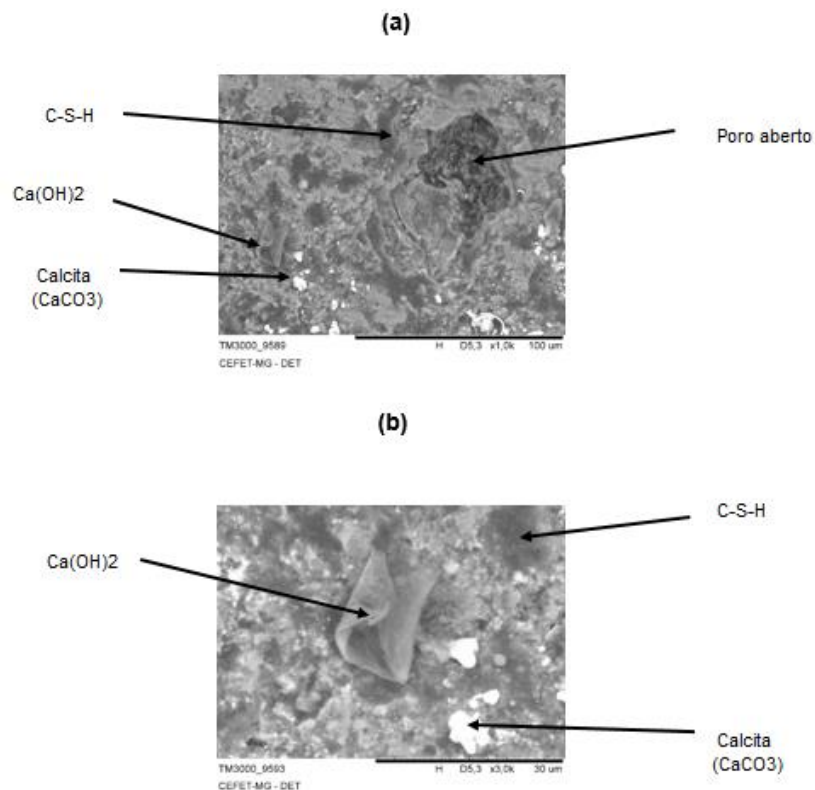
Na Figura 35 são mostradas duas imagens da pasta 40CCE60SA 15mol/L polida em ampliações de 1.000x e 3.000x. Na Figura 35 (a) são exibidas formações cristalinas em forma de nódulos de forma irregular na cor cinza claro com eflorescências na cor branca de cristais devidos ao excesso da base não reagida; podem ser observados também constituintes na cor cinza escuro tipo gel de forma irregular sugerindo silicato de calcio hidratado (C-S-H). Na Figura 35 (b) podem ser vistas as mesmas formações descritas em (a) com maior nitidez devido à ampliação de 3.000x.

Figura 35 - Imagens da pasta 50CCE50SA 15mol/L polida (T11)



Na Figura 36 são mostradas duas imagens da pasta 40CCE60SA 15mol/L polida em ampliações de 1.000x e 3.000x. Na Figura 36 (a), numa ampliação de 1000x, observa-se matriz pouco homogênea com a presença de trincas, fases em cor cinza escura com bordas irregulares de produto de hidratação sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H) com minúsculos cristais na superfície, constituinte na cor cinza escuro, típica de gel hidratado com fase em tom cinza claro típico de hidróxido cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e fase na cor branca sugerindo calcita (CaCO_3). Na Figura 36(b) com ampliação de 3.000x observam-se trincas além de fases descritas em 36(a).

Figura 36 - Imagens da pasta 40CCE60SA 15mol/L polida (T12)

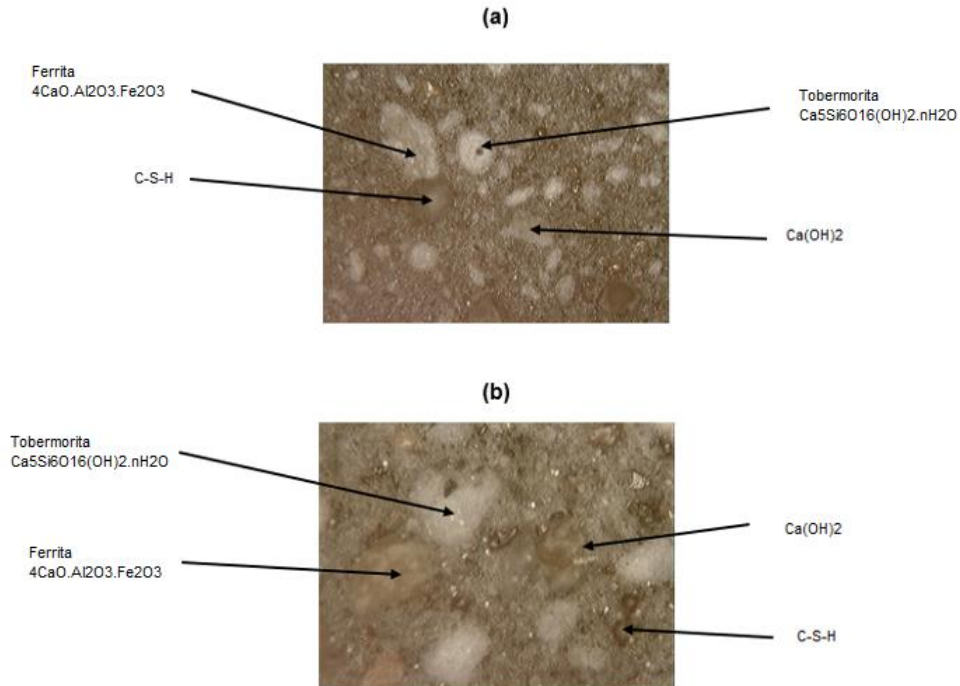


5.3 Imagens obtidas por Microscopia óptica (MO)

Na Figura 37 são mostradas duas imagens da pasta 60CCE40SA, sem ativação alcalina (concentração NaOH de 0mol/L), polida e em ampliações de 100x e 400x. Na Figura 37(a), numa ampliação de 100x, é mostrada matriz heterogênea com presença de poros; diferentes fases podem ser observadas: fase em material de forma irregular de natureza cristalina na cor marrom avermelhado sugerindo ferrita ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$); fase em material branco, amorfo, com estrutura em forma de gel que sugere tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); fase em material cinza escuro de forma irregular tipo gel sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H); fase em material de forma irregular de estrutura cristalina, na cor cinza claro típico de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); fase em material de forma esférica na cor branca típico de calcita (CaCO_3); Na Figura 37(b), numa ampliação de 400x, é mostrada imagem com matriz heterogênea com presença de fase em material cor cinza claro avermelhado típico de ferrita ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$); fase em material de forma irregular, na cor cinza escuro,

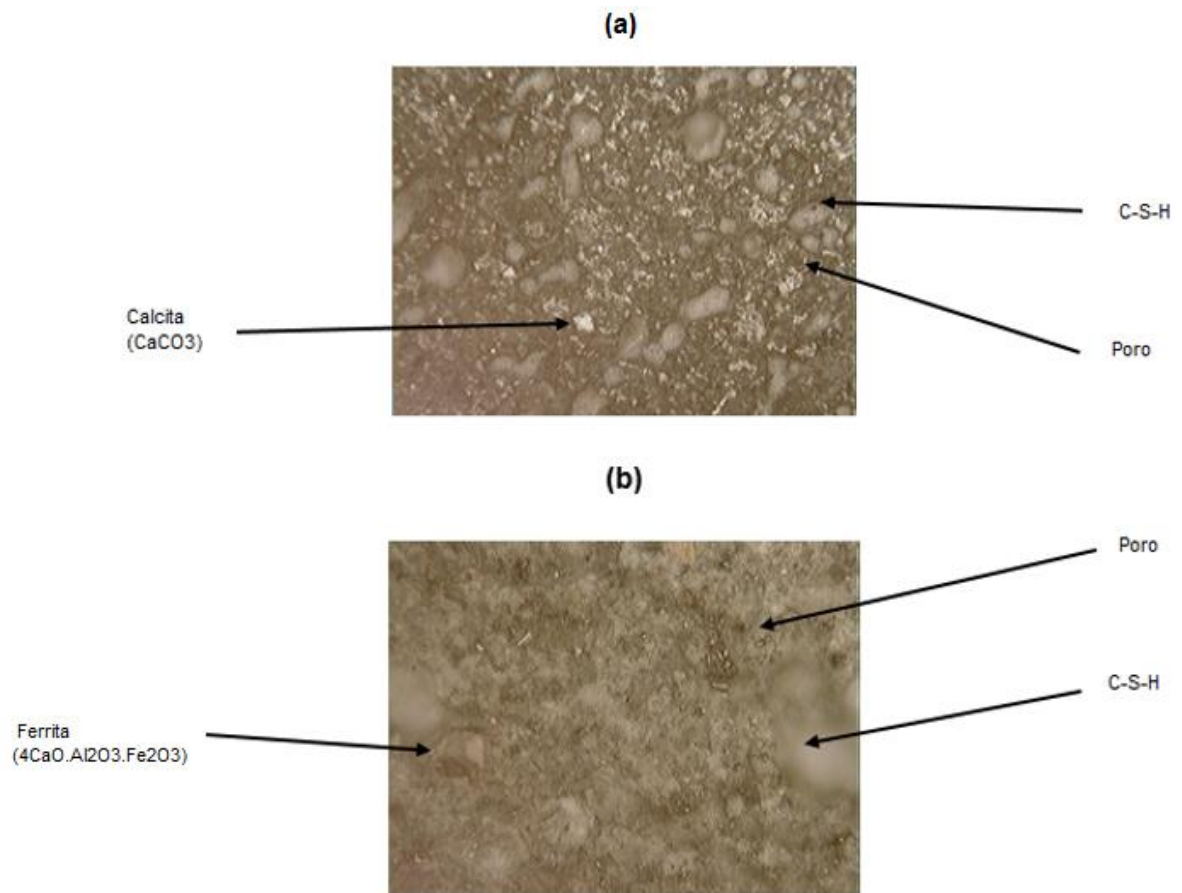
tipo gel típico de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e fase em material amorfo em forma de gel na cor branca, típico de tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Figura 37 - Imagens da pasta 60CCE40SA 0mol/L polida (T1)



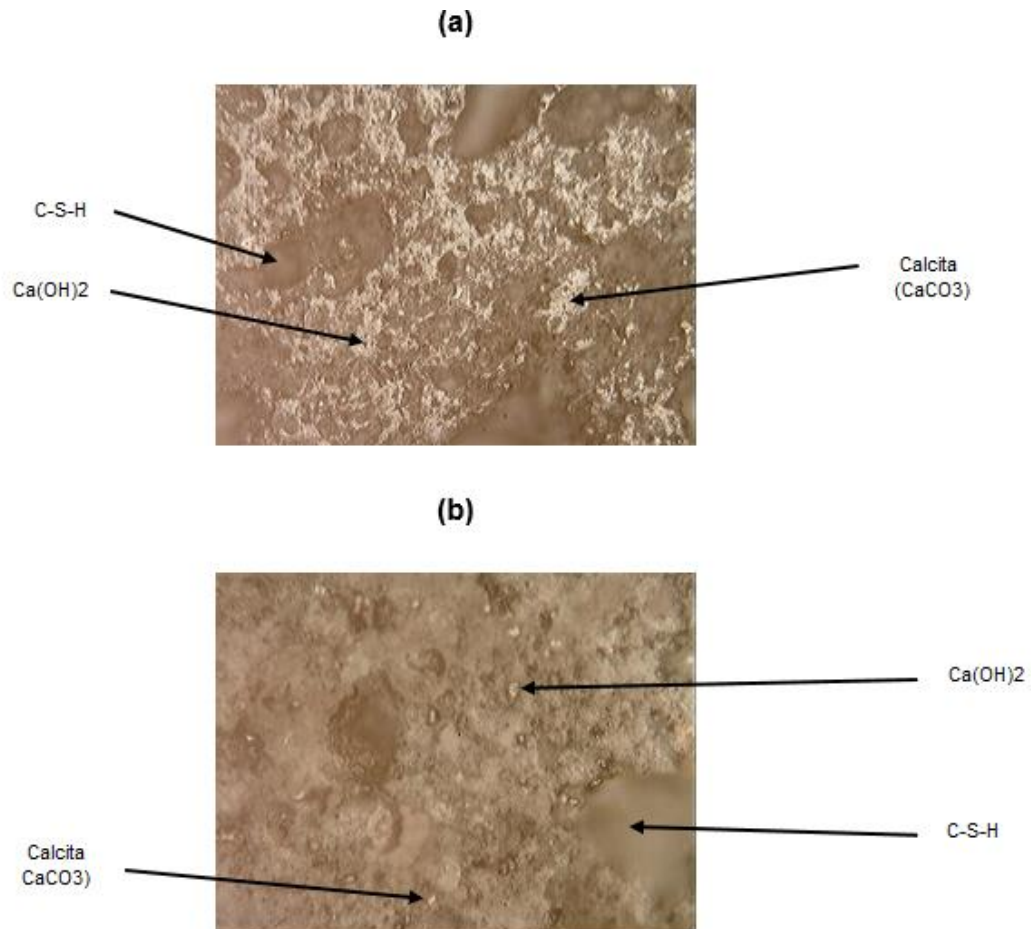
Na Figura 38 são mostradas duas imagens da pasta 60CCE40SA, com concentração de ativador alcalino ($\text{Na}(\text{OH})$) em 5mol/L, polida e em ampliações de 100x e 400x. Na Figura 38(a), numa ampliação de 100x, é mostrada imagem com matriz heterogênea, com alta concentração de diferentes fases; podem ser verificadas fases em materiais constituídos grãos de forma e irregular nas cores cinza claro típico de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e cinza escuro e tipo gel característico de silicato de cálcio hidratado (C-S-H); há também presença de fase em material na cor branca com estrutura cristalina típico de calcita (CaCO_3). Na Figura 38(b), numa ampliação de 400x, é mostrada matriz heterogênea com grãos irregulares na cor cinza claro, típico de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); presença de formação com superfície irregular, na cor cinza escuro, típico de silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

Figura 38 - Imagens da pasta 60CCE40SA 5mol/L polida (T4)



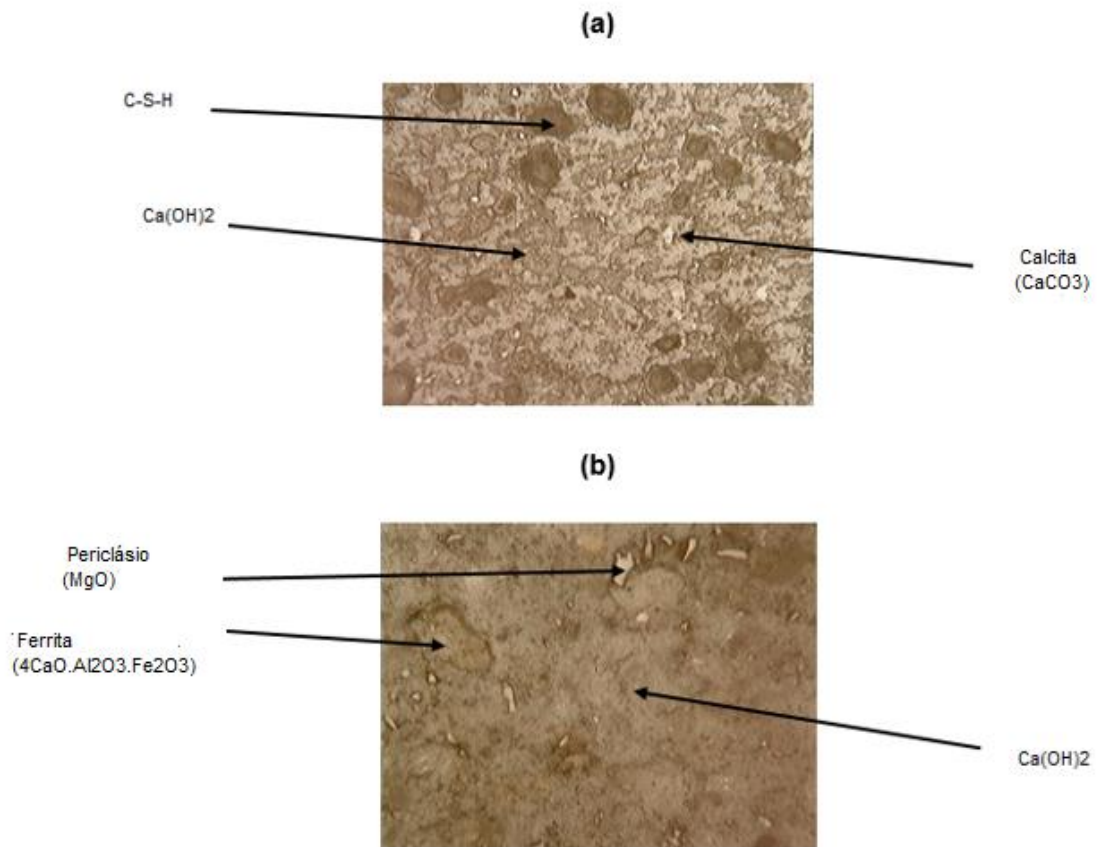
Na Figura 39 são mostradas duas imagens da pasta 50CCE50SA com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L, polida e em ampliações de 100 e 400x. Na Figura 39(a), numa ampliação de 100x, é mostrada imagem com matriz heterogênea em forma de fundo branco com superfície irregular, cristalina e com presença de poros; são mostradas também, fase em cinza escuro mostrando grãos de forma irregular, tipo colóide, característico de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), fase em material cinza claro característico de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e estrutura cristalina na cor branca típica de calcita (CaCO_3). Na Figura 39(b), numa ampliação de 400x, vê-se presença fase em cinza escuro mostrando grãos de forma irregular, tipo colóide, característico de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), fase em material cinza claro característico de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e estrutura cristalina branca que sugere calcita (CaCO_3).

Figura 39 - Imagens da pasta 50CCE50SA 5mol/L polida (T5)



Na Figura 40 são mostradas duas imagens da pasta 40CCE60SA com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L, polida e em ampliações de 100x e 400x. Na Figura 40(a), numa ampliação de 100x, é mostrada imagem com matriz heterogênea com presença de fase em material de forma irregular, na cor cinza escuro, típico de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), cristais brancos de material típico de calcita (CaCO_3) e fase em tom cinza claro sugerindo hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). Na Figura 40 (b), numa ampliação de 400x, é mostrada imagem com presença trincas e fase em material de estrutura cristalina e brilhante de cor amarelada sugestivo de periclásio (MgO); vê-se também presença de fases em material cinza claro indicativo de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e fase em material cristalino de cor marrom avermelhada típico de ferrita ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

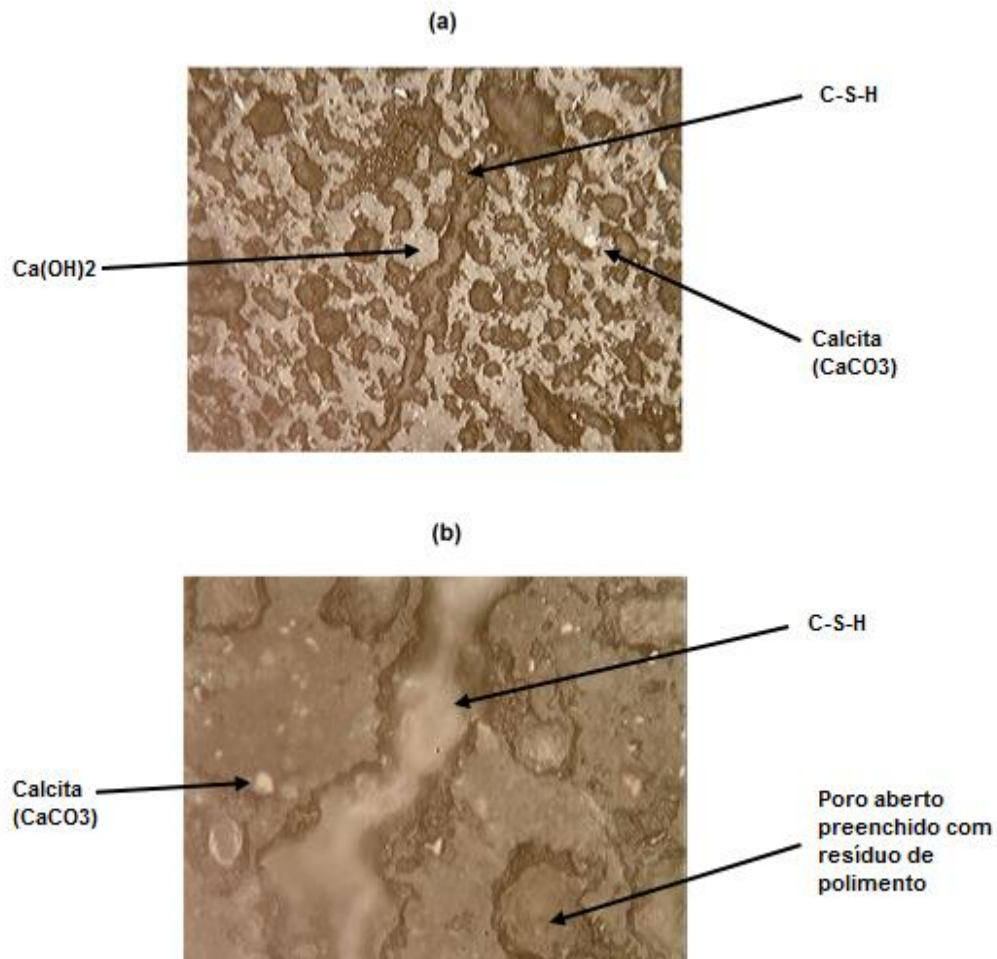
Figura 40 - Imagens da pasta 40CCE60SA 5mol/L polida (T6)



Na Figura 41 são mostradas duas imagens da pasta 60CCE40SA com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 10mol/L, polida e em ampliações de 100x e 400x. Na Figura 41(a), numa ampliação de 100x, é mostrada imagem com matriz homogênea e com presença de diversas fases; vê-se fase em forma arredondada, nodular, parcialmente reagida com núcleo cinza escuro (C-S-H) e parte externa cinza claro (Ca(OH)₂); pode também ser vista fase na cor branca de forma regular (hexagonal) com natureza cristalina que sugere calcita (CaCO₃). Na Figura 41(b), numa ampliação de 400x, é mostrada imagem de fase de forma irregular cinza escuro sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H); pode também ser vista fase composta por partícula branca de estrutura cristalina, típico de calcita (CaCO₃) e poro aberto

com bordas irregulares na cor preta parcialmente preenchido por resíduos de operação de polimento.

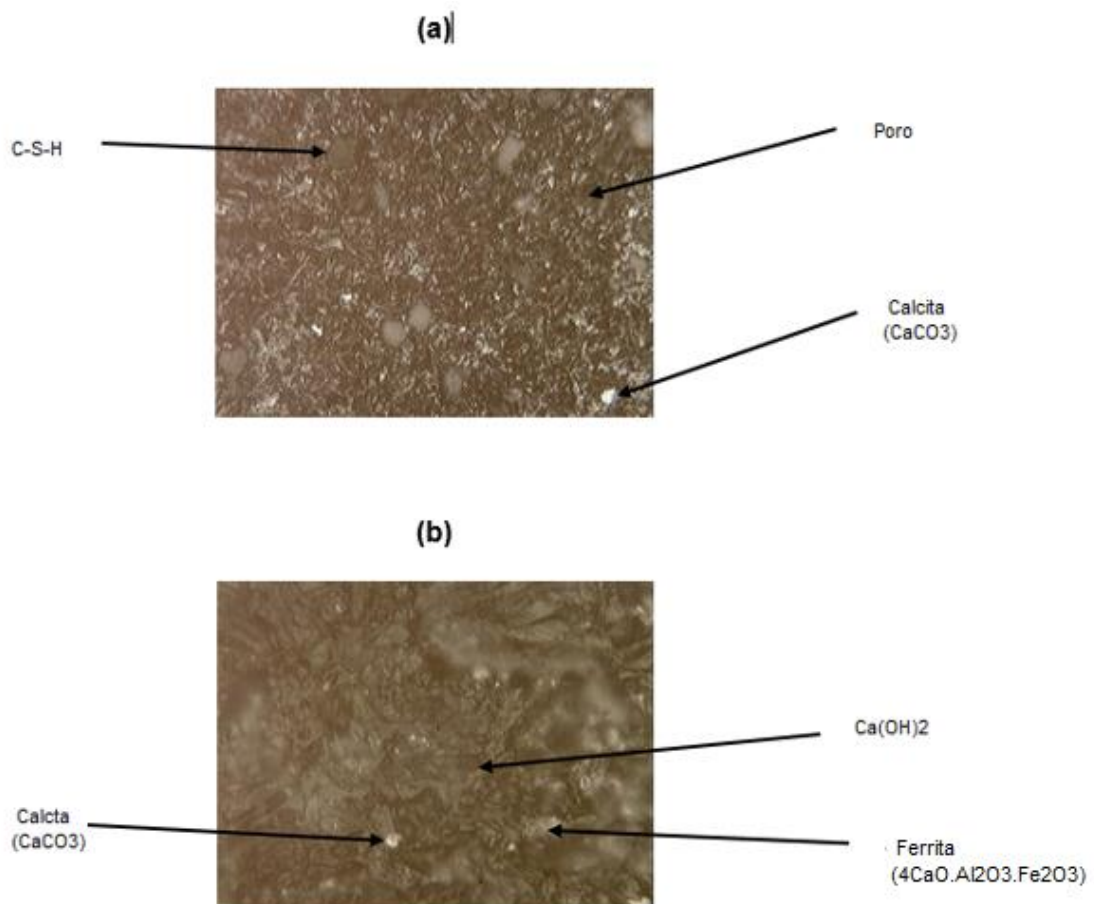
Figura 41 - Imagens da pasta 60CCE40SA 10mol/L polida (T7)



Na Figura 42 são mostradas duas imagens pasta 60CCE40SA com concentração de ativador alcalino em 15mol/L, polida e em ampliações de 100x e 400x. Na Figura 42(a), numa ampliação de 100x, é mostrada imagem com matriz homogênea com base cinza claro na qual estão inseridas fases em materiais cinza escuro e cinza claro de forma irregulares típicos de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) respectivamente; constituintes pequenos de cor branca de estrutura cristalina de material não hidratado típico de calcita (CaCO_3) também podem ser

observados. Na Figura 42(b), numa ampliação de 400x, é mostrada imagem de grãos cinza claros típico de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), grãos na cor cinza escuro típico de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), materiais de estrutura cristalina brancos sugerindo calcita (CaCO_3) e fase em material cristalino irregular na cor marrom avermelhado sugerindo ferrita ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Figura 42 - Imagens da pasta 60CCE40SA 15mol/L polida (T10)



5.4 Ensaios de ultramicrodureza com penetração instrumentada

As pastas cimentícias são materiais altamente heterogêneos devido às múltiplas fases constituintes e às múltiplas condições de processamento; a microestrutura e as propriedades gerais do compósito dependem dos materiais precursores, das proporções de mistura, das condições de cura e da velocidade de hidratação (GARCIA *et al.*, 2017). A combinação de técnicas de caracterização morfológica de

microestrutura de amostras de pastas de aglomerantes cimentícios com utilização de imagens de microscopia eletrônica de varredura com detecção de elétrons retroespalhados (MEV) ou mesmo microscopia óptica (MO) com técnicas de determinação de micropropriedades de fases com utilização de ultramicrodureza com penetração instrumentada tem sido apresentado na literatura técnica recente como o caminho mais seguro para identificação das fases que é fundamental para o estudo e desenvolvimento de produtos cimentícios.

No presente estudo, foram feitos ensaios de ultramicrodureza com penetração instrumentada em 6 amostras de pasta do total de 12 pastas produzidas por Lara (2016) e que foram confeccionadas utilizando cinza de eucalipto (CCE), sílica ativa (SA), água destilada e soluções de hidróxido de sódio. Foram testadas as amostras T1, T4, T5, T6, T7 e T10 escolhidas estrategicamente por representarem pasta sem ativação alcalina (T1), pastas com ativações alcalinas baixa e média (T4, T5, T6 e T7) e pasta com ativação alcalina elevada (T10). Foram obtidas imagens de diferentes regiões da mesma amostra bem como resultados finais de dureza (D) e módulo de elasticidade (E) dessas amostras/regiões que foram agrupados em tabelas mostradas na sequência e curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas por Amostra/ Região. Essas informações foram agrupadas em figuras que permitiram analisar simultaneamente a imagem, tabela com as propriedades mecânicas finais e sugestão de fase presente e traçado da curva Carga x Profundidade de Indentação da região específica da amostra analisada.

Nas curvas Carga x Profundidade de Indentação para as diferentes conjugações de Amostra / Região foi possível reunir as fases em três grupos com características similares, ou seja:

- Fases situadas em profundidades de indentação abaixo de 1 μm no eixo das abcissas, constituídas por materiais de natureza cristalina, não hidratados e com elevadas durezas e elevados módulos de elasticidade.
- Fases com profundidades de indentação situadas entre 1 e 3 μm no eixo das abcissas, constituídas por materiais de constituição gel e hidratados.

- Fases com profundidades de indentação situadas acima de 3 μm no eixo das abcissas, constituídas por materiais friáveis de baixa dureza e baixa relação elástica, constituídas principalmente de aglomerados de precursores não reagidos, como sílica ativa).

Confirmada a situação prevista em Torgal *et al.* (2008), os melhores resultados se concentraram em níveis ativação alcalina entre 5 e 10 mol/l quando foi verificada maior formação de géis hidratados em profundidade de indentação entre 1 e 3 μm . Pôde-se observar também que as reações de hidratação da calcita e do CaO (presente no precursor) e de pozolanização da sílica são as principais fontes de silicatos hidratados de cálcio que são responsáveis pela redução da porosidade e melhoria das propriedades.

Da análise combinada das imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura com detecção de elétrons retroespalhados (MEV) e microscopia ótica (MO) com os resultados obtidos nos ensaios de ultramicrodureza com penetração instrumentada e dependendo da concentração do ativador alcalino (Na(OH)), pôde-se obter diferenciações como a seguir:

- pastas sem ativação alcalina (0mol/L): matrizes porosas e fases sem reação de pozolanização que representam ausência de géis hidratados.
- pastas com baixa e média ativação alcalina (5mol/L e 10mol/L) que permitem a formação de géis hidratados (C-S-H e CA) que, atuando no nível de agregação dos materiais e reduzem a presença de poros.- pastas com alto nível de ativação alcalina (acima de 10mol/L) que conduzem a uma hidratação excessiva das fases e à formação de descontinuidades como trincas e fissuras devido à expansão dos materiais envolvidos e a presença de eflorações de cristais da base ativante.

Os resultados finais dos ensaios de ultramicrodureza com penetração instrumentada e as Curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas por Amostra/ Região foram apresentados em dois itens separados (itens 5.4.1 e 5.4.2, a seguir).

5.4.1 Resultados de ensaios de ultramicrodureza

Os resultados dos ensaios de ultramicrodureza feitos para seis amostras selecionadas em doze são apresentados nas Tabelas 7 a 12.

Tabela 7 - Resultados de ensaios da pasta polida 60CCE40SA 0mol/L

Amostra	Região	Dureza Vickers (Hv)	Módulo Elasticidade (GPa)
60CCE40SA 0 mol/L	T1_01_0001	94,677	12,49
60CCE40SA 0 mol/L	T1_02_0001	54,474	10,82
60CCE40SA 0 mol/L	T1_03_0001	432,429	32,76
60CCE40SA 0 mol/L	T1_04_0001	244,753	10,33
60CCE40SA 0 mol/L	T1_05_0001	119,638	7,89
60CCE40SA 0 mol/L	T1_06_0001	37,677	7,80
60CCE40SA 0 mol/L	T1_07_0001	168,335	29,11
60CCE40SA 0 mol/L	T1_08_0001	34,633	6,60
60CCE40SA 0 mol/L	T1_09_0001	44,017	11,89
60CCE40SA 0 mol/L	T1_10_0001	65,662	11,89
60CCE40SA 0 mol/L	T1_11_0001	---	5,53
60CCE40SA 0 mol/L	T1_12_0001	10,406	7,83
60CCE40SA 0 mol/L	T1_13_0001	78,792	18,14
60CCE40SA 0 mol/L	T1_14_0001	297,087	39,21

Tabela 8 - Resultados de ensaios da pasta polida 60CCE40SA 5mol/L

Amostra	Região	Dureza Vickers (Hv)	Módulo Elasticidade (GPa)
60CCE40SA 5mol/L	T4_01_0001	22,585	8,87
60CCE40SA 5mol/L	T4_02_0001	---	30,05
60CCE40SA 5mol/L	T4_03_0001	54,453	16,88
60CCE40SA 5mol/L	T4_04_0001	81,931	10,62
60CCE40SA 5mol/L	T4_05_0001	71,290	3,28
60CCE40SA 5mol/L	T4_06_0001	17,628	3,07
60CCE40SA 5mol/L	T4_07_0001	185,986	36,51
60CCE40SA 5mol/L	T4_08_0001	222,925	30,95
60CCE40SA 5mol/L	T4_09_0001	121,758	18,75

Tabela 9 - Resultados de ensaios da pasta polida 50CCE50SA 5mol/L

Amostra	Região	Dureza Vickers (Hv)	Módulo Elasticidade (GPa)
50CCE50SA 5mol/L	T5_01_0001	---	---

50CCE50SA 5mol/L	T5_02_0001	103,536	10,51
50CCE50SA 5mol/L	T5_03_0001	93,163	12,48
50CCE50SA 5mol/L	T5_04_0001	85,468	10,64
50CCE50SA 5mol/L	T5_05_0001	---	9,72
50CCE50SA 5mol/L	T5_06_0001	78,592	7,97
50CCE50SA 5mol/L	T5_07_0001	744,784	78,62
50CCE50SA 5mol/L	T5_08_0001	123,910	10,50

Tabela 10 - Resultados de ensaios da pasta polida 40CCE60SA 5mol/L

Amostra	Região	Dureza Vickers (Hv)	Módulo Elasticidade (GPa)
40CCE60SA 5mol/L	T6_01-0001	56,955	8,80
40CCE60SA 5mol/L	T6_02-0001	---	21,28
40CCE60SA 5mol/L	T6_03-0001	18,758	4,79
40CCE60SA 5mol/L	T6_04-0001	---	23,84

Tabela 11 - Resultados de ensaios da pasta polida 60CCE40SA 10mol/L

Amostra	Região	Dureza Vickers (Hv)	Módulo Elasticidade (GPa)
60CCE40SA 10mol/L	T7_01-0001	57,719	15,11
60CCE40SA 10mol/L	T7_01-0002	99,135	26,55
60CCE40SA 10mol/L	T7_01-0003	105,371	13,44
60CCE40SA 10mol/L	T7_01-0004	20,071	7,215
60CCE40SA 10mol/L	T7_01-0005	589,625	85,61
60CCE40SA 10mol/L	T7_01-0006	82,906	11,69

Tabela 12 — Resultados de ensaios da pasta polida 60CCE40SA 15mol/L

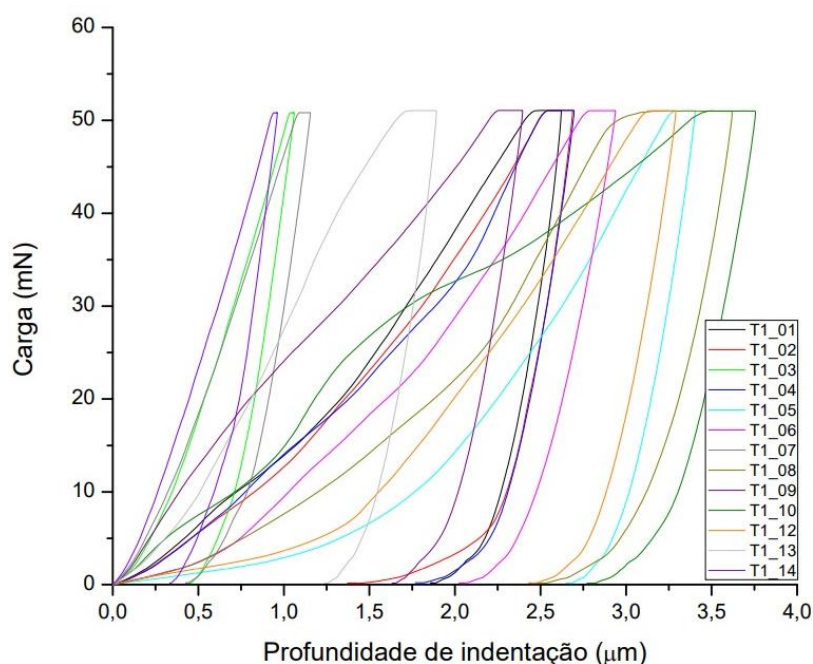
Amostra	Região	Dureza Vickers (Hv)	Módulo Elasticidade (GPa)
60CCE40SA 15mol/L	T10_01-0001	89,363	20,83
60CCE40SA 15mol/L	T10_01-0002	371,508	61,89
60CCE40SA 15mol/L	T10_01-0005	158,014	14,88

5.4.2 Curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas por Amostra/ Região

São apresentadas, a seguir, curvas Profundidade de Indentação x Carga para as amostras T1, T4, T5, T6, T7 e T10. A Figura 43 apresenta todas as curvas

Profundidade de Indentação x Carga obtidas para amostra T1 (60CCE40SA 0 mol/L) (agrupadas em um único gráfico).

Figura 43 - Curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas para amostra T1 (60CCE40SA 0 mol/L)



As Figuras 44 a 57 apresentam resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0 mol/L / Regiões T1_01 a T1_14 (individualmente). Na Figura 44 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L em Região T1_01 representando pasta cimentícia com ausência de ativador alcalino (NaOH). Na Figura 44(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentado fase cristalina em cinza claro sugerindo hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Na Figura 44(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material hidratado. Na Tabela 13 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores intermediários).

Figura 44 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L Região T1_01

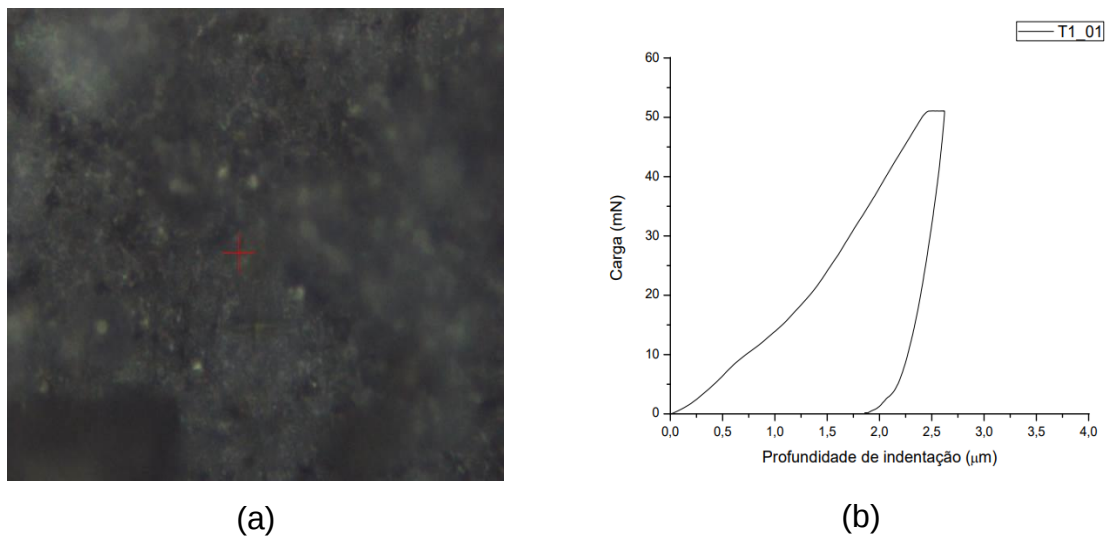


Tabela 13 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L em Região T1_01 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	95	Material cristalino sugerindo hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂)
Módulo de Elasticidade (GPa)	12	

Na Figura 45 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L em Região T1_02 representando pasta cimentícia com ausência de ativador alcalino (NaOH). Na Figura 45(a) é mostrada imagem de microscopia óptica de fase em tom cinza claro, de forma irregular sugerindo hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂). Na Figura 45(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material hidratado. Na Tabela 14 são mostrados resultados de dureza e módulo de elasticidade da fase encontrada (valores intermediários).

Figura 45 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_02

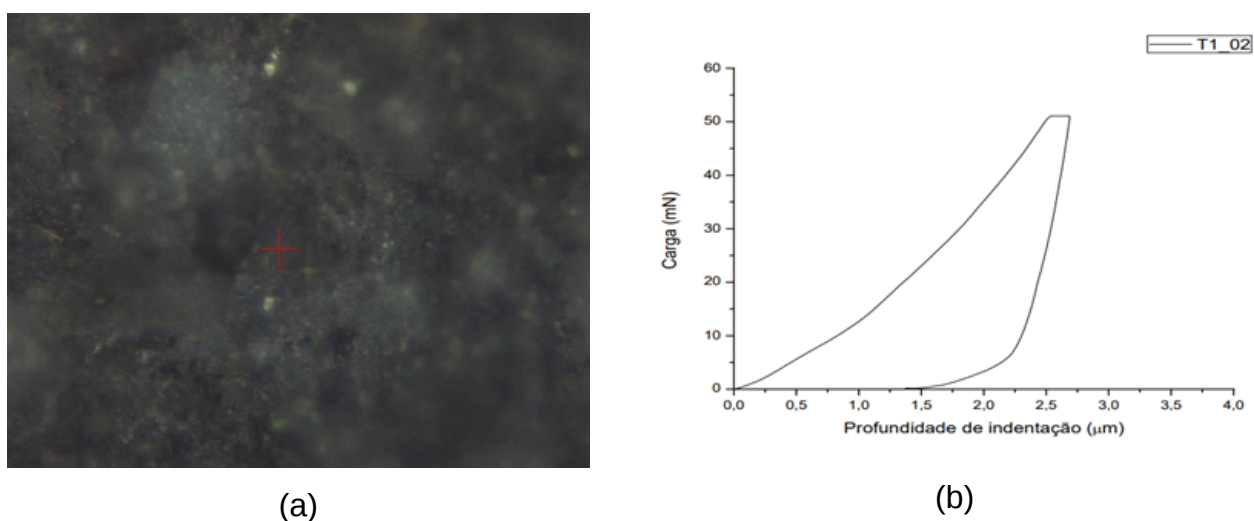


Tabela 14 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_02 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	54	Material cristalino sugerindo hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂)
Módulo de Elasticidade (GPa)	11	

Na Figura 46 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L em Região T1_03 representando pasta cimentícia com ausência de ativador alcalino (NaOH). Na Figura 46(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentando fase constituída por material cristalino, em cor amarelada, típico de calcita (CaCO₃). Na Figura 46(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva próxima ao eixo das ordenadas com grande inclinação e baixa penetração, indicando material com dureza elevada. Na Tabela 15 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (confirmando a dureza módulo de elasticidade elevados).

Figura 46 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_03

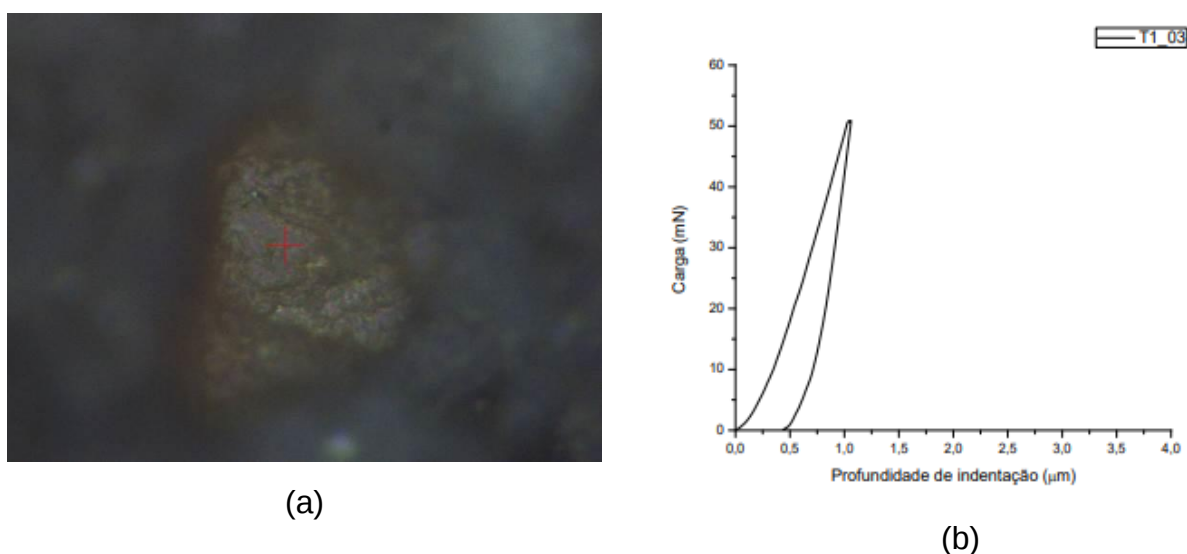
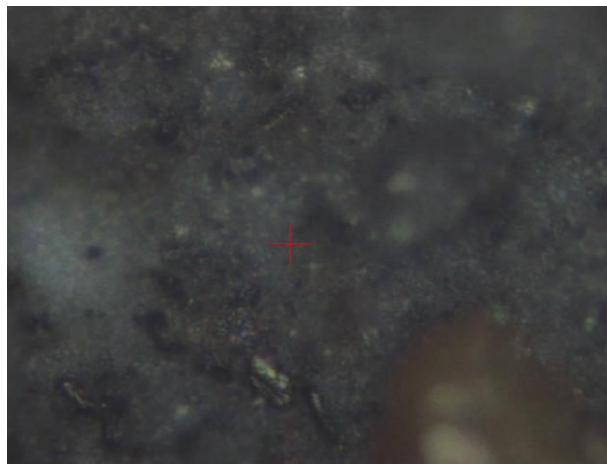


Tabela 15 — Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_03 e indicação da fase encontrada

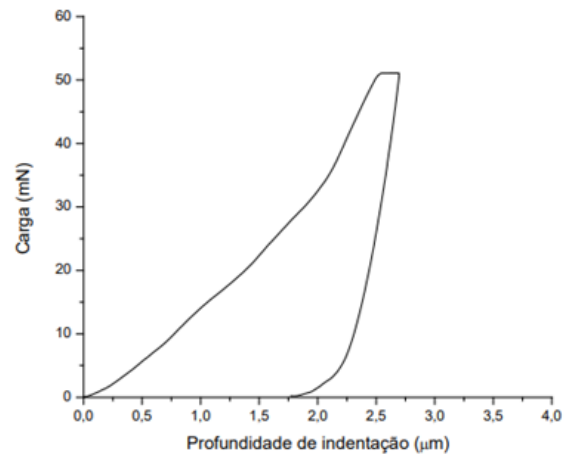
Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	432	Material com estrutura cristalina sugerindo calcita (CaCO ₃)
Módulo de Elasticidade (GPa)	33	

Na Figura 47 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L em Região T1_04 representando pasta cimentícia com ausência de ativador alcalino (NaOH). Na Figura 47(a) é mostrada imagem de microscopia óptica sugerindo fase tipo gel em tom cinza escuro e de forma irregular sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Na Figura 47(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material hidratado. Na Tabela 16 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (dureza elevada e módulo de elasticidade intermediário).

Figura 47 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_04



(a)



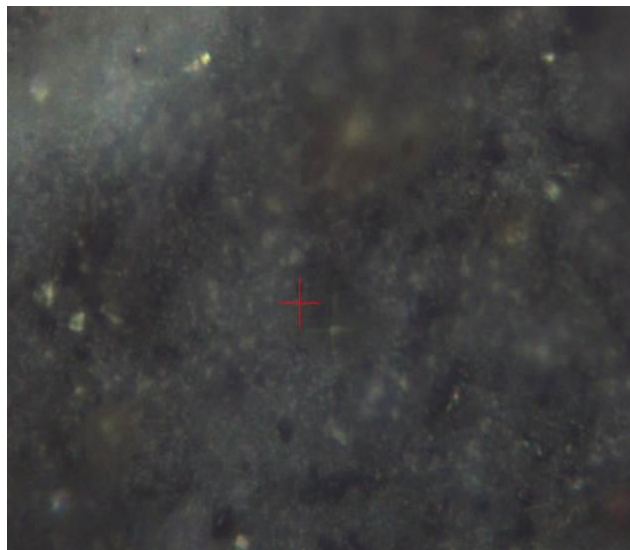
(b)

Tabela 16 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_04 e indicação da fase encontrada

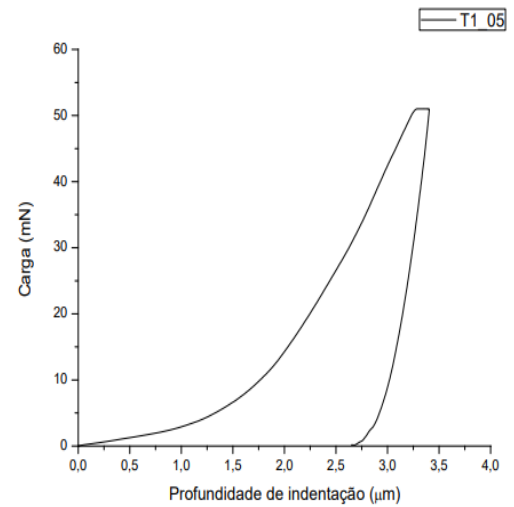
Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	245	Material com estrutura cristalina sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H)
Módulo de Elasticidade (GPa)	10	

Na Figura 48 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L em Região T1_05 representando pasta cimentícia com ausência de ativador alcalino (NaOH). Na Figura 48(a) é mostrada imagem de microscopia óptica sugerindo fase tipo gel em tom cinza escuro de forma irregular sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Na Figura 48(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material. Na Tabela 17 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores intermediários).

Figura 48 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_05



(a)



(b)

Tabela 17 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_05 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	120	Material tipo gel sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H)
Módulo de Elasticidade (GPa)	8	

Na Figura 49 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L em Região T1_06 representando pasta cimentícia com ausência de ativador alcalino (NaOH). Na Figura 49(a) é mostrada imagem de microscopia óptica sugerindo fase em material amorfo, na cor branca, sugerindo tipo de silicato de cálcio hidratado característico de tobermorita. Na Figura 49(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando material de baixa dureza. Na Tabela 18 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (confirmando valores baixos).

Figura 49 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_06

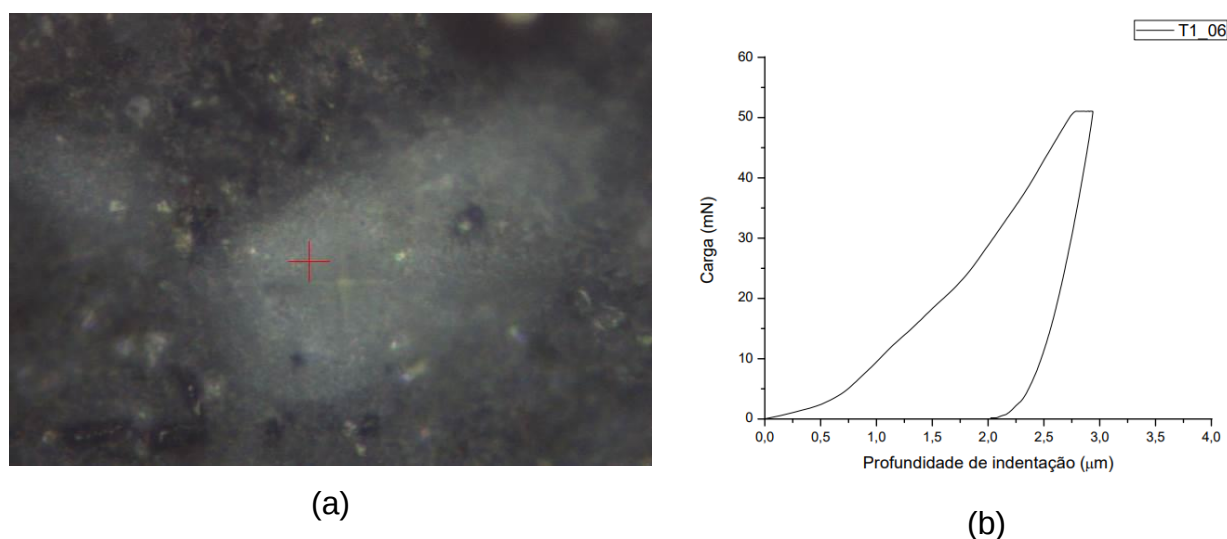


Tabela 18 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_06 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	38	Material tipo gel amorfo sugerindo silicato de cálcio hidratado do tipo tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)
Módulo de Elasticidade (GPa)	8	

Na Figura 50 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L em Região T1_07 representando pasta cimentícia com ausência de ativador alcalino (NaOH). Na Figura 50(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentado fase em material tipo gel na cor cinza escuro sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H), circundado por material tipo gel, na cor branca, típico de tobermorita. Na Figura 50(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação que sugere material com dureza intermediária. Na Tabela 19 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (intermediárias).

Figura 50 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_07

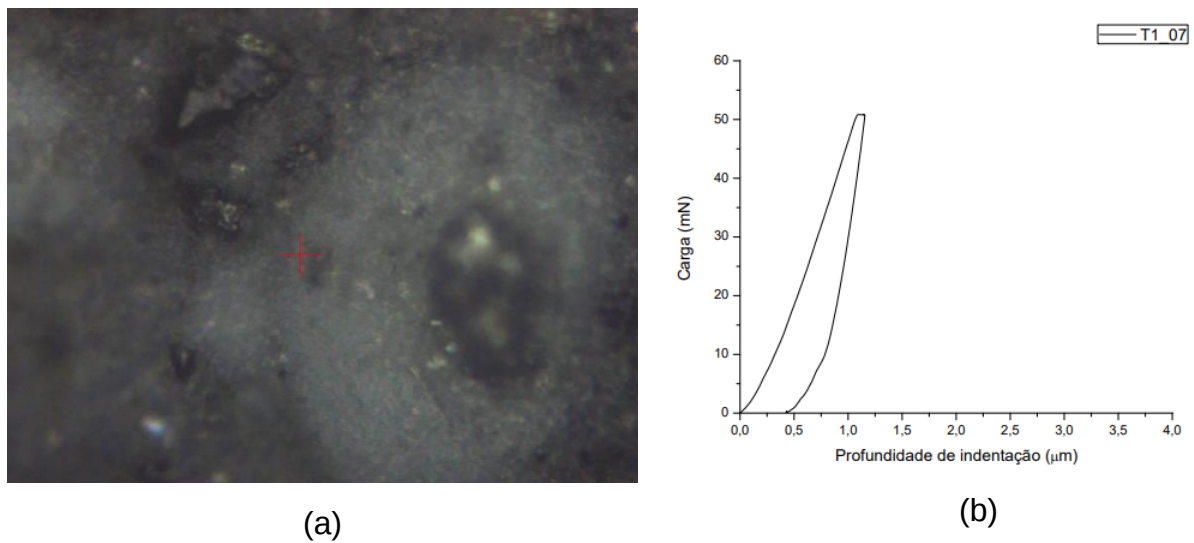


Tabela 19 — Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_07 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	168	Material gel sugestivo de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) circundado por outro tipo de gel branco típico de tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{2.n}\text{H}_2\text{O}$)
Módulo de Elasticidade (GPa)	29	

Na Figura 51 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L em Região T1_08 representando pasta cimentícia com ausência de ativador alcalino (NaOH). Na Figura 51(a) é mostrada imagem de microscopia óptica sugerindo fase em material tipo gel, na cor branca, típico de tobermorita. Na Figura 51(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando material de baixa dureza. Na Tabela 20 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores baixos).

Figura 51 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_08

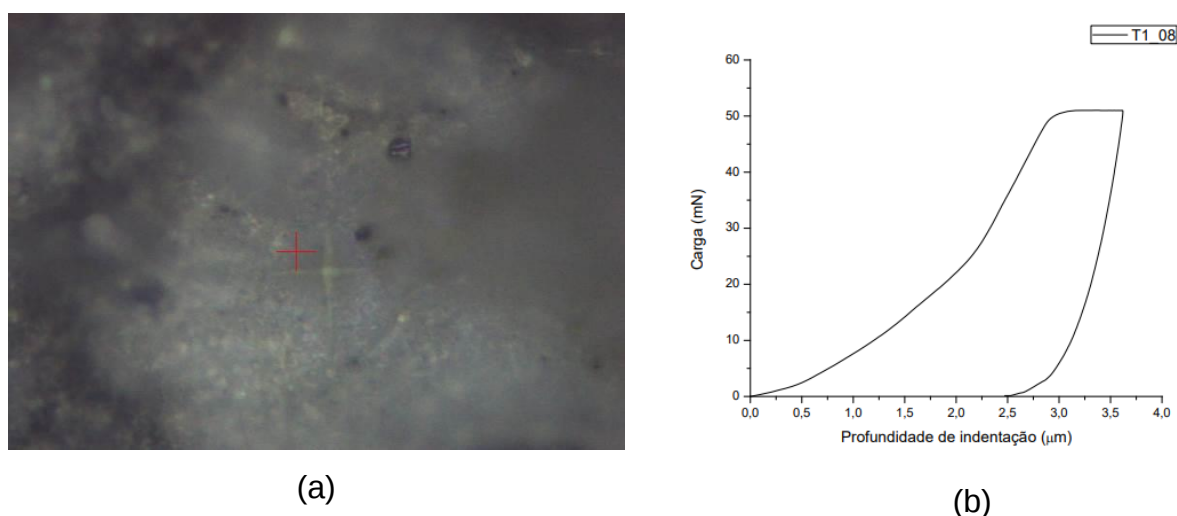


Tabela 20 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_08 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	35	Material branco tipo gel sugerindo tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)
Módulo de Elasticidade (GPa)	7	

Na Figura 52 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L em Região T1_09 representando pasta cimentícia com ausência de ativador alcalino (NaOH). Na Figura 52(a) é mostrada imagem de microscopia óptica de fase sugerindo hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), em tom cinza claro. Na Figura 52(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material. Na Tabela 21 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase e a indicação desta fase que foi encontrada.

Figura 52 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_09

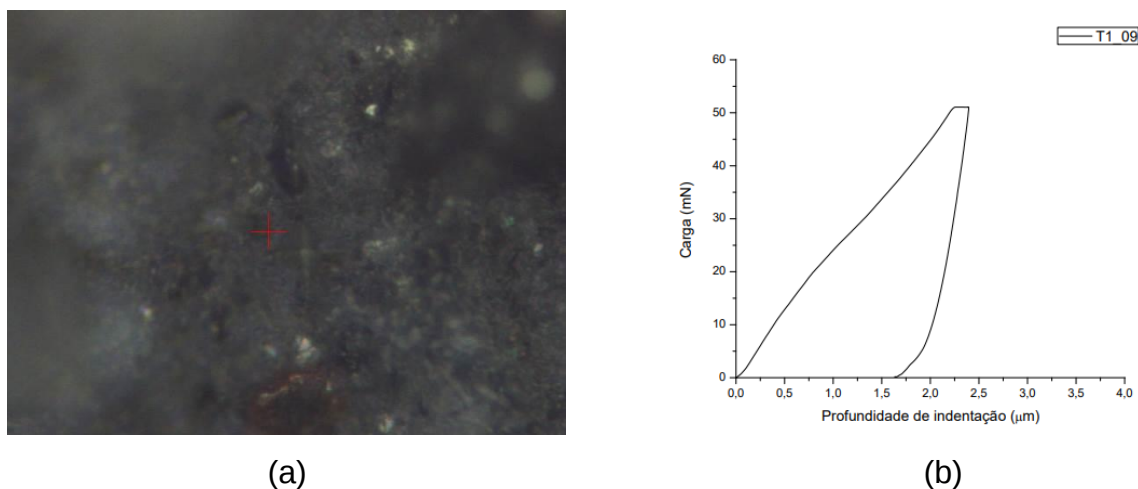


Tabela 21 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_09 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	44	Material de estrutura cristalina sugerindo hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂)
Módulo de Elasticidade (GPa)	12	

Na Figura 53 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L em Região T1_10 representando pasta cimentícia com ausência de ativador alcalino (NaOH). Na Figura 53(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentado fase em material cristalino, em cor marrom, sugerindo ferrita ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Na Figura 53(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando material com presença de descontinuidade interna que provoca o deslocamento da curva. Na Tabela 22 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores baixos).

Figura 53 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_10

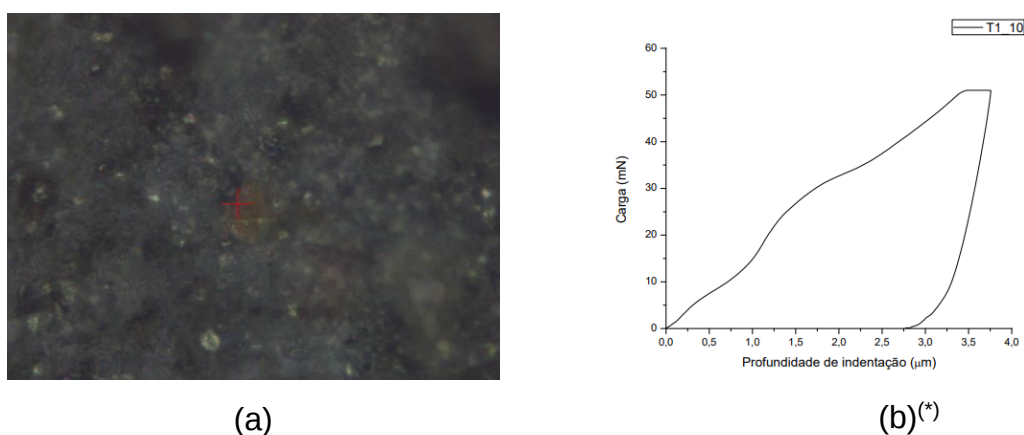


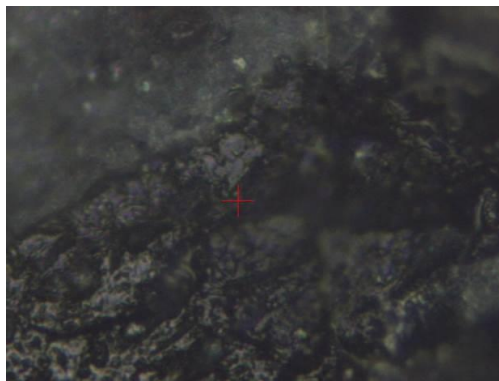
Tabela 22 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_10 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	66	Material de estrutura cristalina sugerindo óxido de ferro (Fe_2O_3)
Módulo de Elasticidade (GPa)	12	

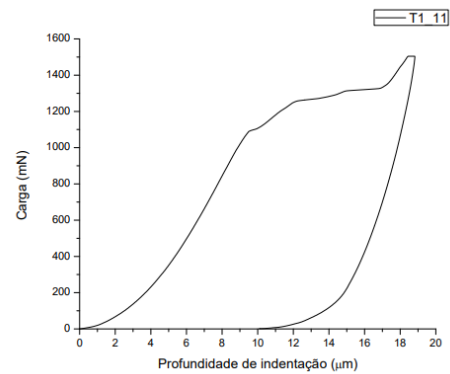
^(*) A presença de descontinuidade na amostra provoca o deslocamento da curva (VELEZ et al., 2001).

Na Figura 54 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L em Região T1_11 representando pasta cimentícia com ausência de ativador alcalino (NaOH). Na Figura 54(a) é mostrada imagem de microscopia óptica de fase em material cristalino, em tom cinza escuro, sugestivo de periclásio (MgO). Na Figura 54(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando material com dureza ultra-elevada e superior à capacidade de registro do equipamento utilizado. Na Tabela 23 são mostrados resultados de propriedades mecânicas a fase (valor de dureza ultra-elevado).

Figura 54 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_11



(a)



(b)

Tabela 23 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_11 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	-	Material cristalino sugerindo periclásio (MgO)
Módulo de Elasticidade (GPa)	6	

Na Figura 55 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L em Região T1_12 representando pasta cimentícia com ausência de ativador alcalino (NaOH). Na Figura 55(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentando fase em material tipo gel na cor branca que sugere tobermorita. Na Figura 55(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica de material de baixa dureza. Na Tabela 24 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores baixos).

Figura 55 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_12

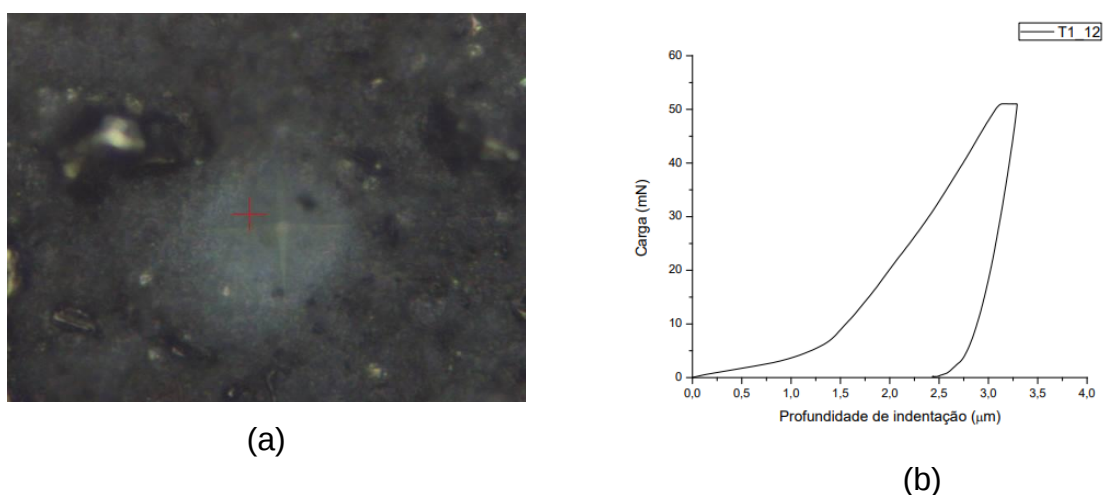


Tabela 24 — Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_12 e indicação da fase encontrada

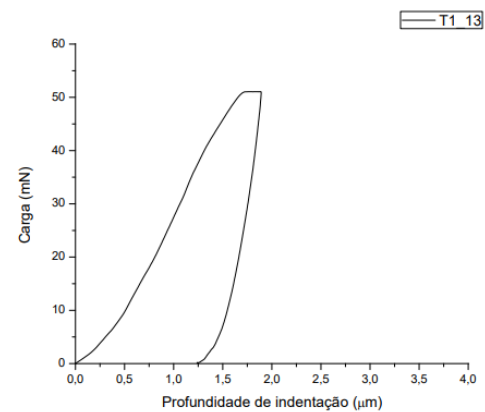
Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	10	Material tipo gel branco, sugerindo tobermorita $(\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$
Módulo de Elasticidade (GPa)	8	

Na Figura 56 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L em Região T1_13 representando pasta cimentícia com ausência de ativador alcalino (NaOH). Na Figura 56(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentado fase em material de estrutura cristalina, sugerindo ferrita ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), na cor marrom avermelhada. Na Figura 56(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material. Na Tabela 25 são mostrados resultados de propriedades mecânicas (valores intermediários).

Figura 56 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_13



(a)



(b)

Tabela 25 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_13 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	79	Material com estrutura cristalina sugerindo ferrita ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)
Módulo de Elasticidade (GPa)	18	

Na Figura 57 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L em Região T1_14 em material representando pasta cimentícia com ausência de ativador alcalino (NaOH). Na Figura 57a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentando fase em material com estrutura cristalina sugerindo calcita (CaCO_3), na cor marrom. Na Figura 57(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material de estrutura cristalina com dureza elevada. Na Tabela 26 são mostrados resultados de propriedades mecânicas (valores elevados).

Figura 57 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_14

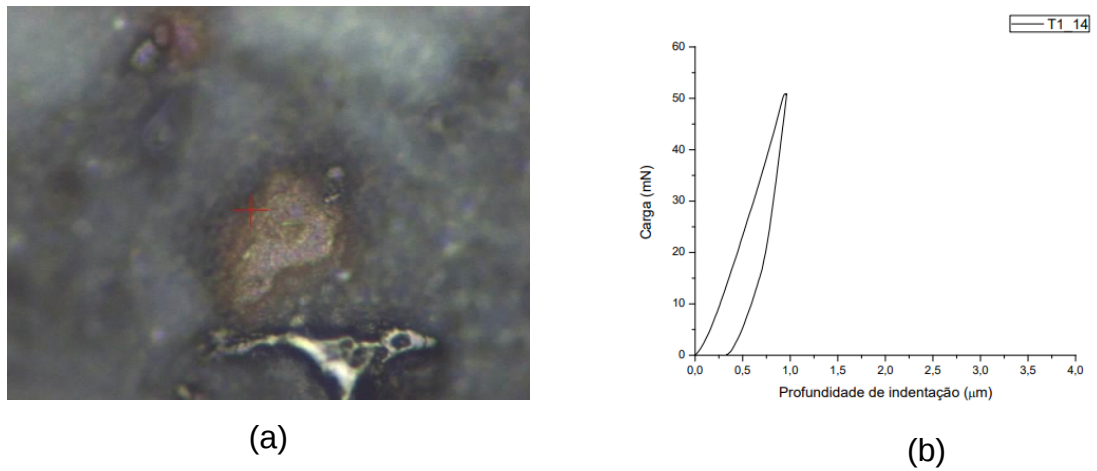
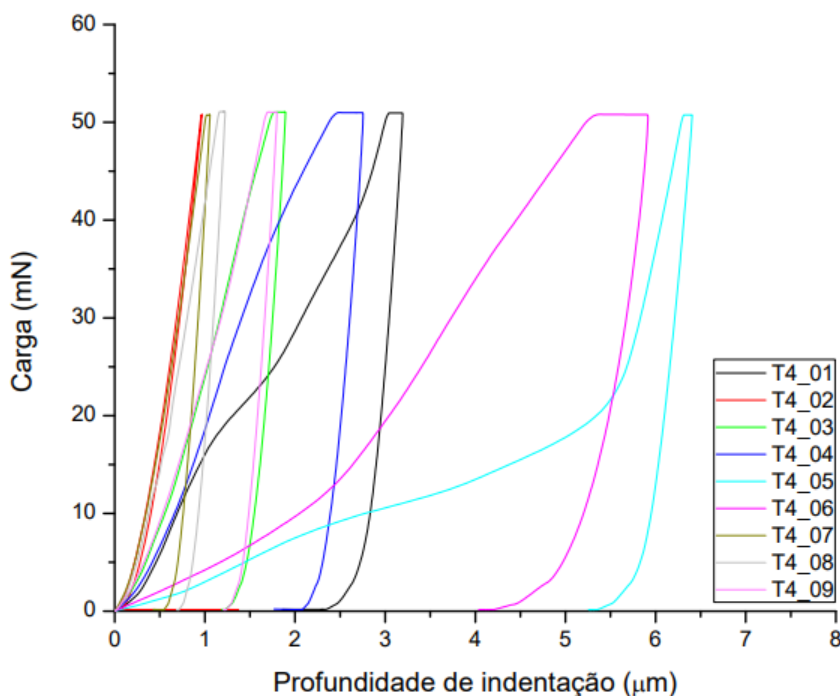


Tabela 26 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 0mol/L / Região T1_14 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	297	Material com estrutura cristalina sugerindo calcita (CaCO ₃)
Módulo de Elasticidade (GPa)	39	

A Figura 58 apresenta todas as curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas para amostra T4 (60CCE40SA 5 mol/L) (agrupadas em um único gráfico).

Figura 58 - Curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas para amostra T4 (60CCE40SA 5 mol/L)



As Figuras 59 a 67 apresentam resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5 mol/L / Regiões T4_01 a T4_09 (individualmente).

Na Figura 59 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T4_01 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 59(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentado fase típica de gel hidratado sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H), na cor cinza escuro. Na Figura 59(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica de material hidratado com descontinuidade interna (porosidade). Na Tabela 27 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores intermediários).

Figura 59 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_01

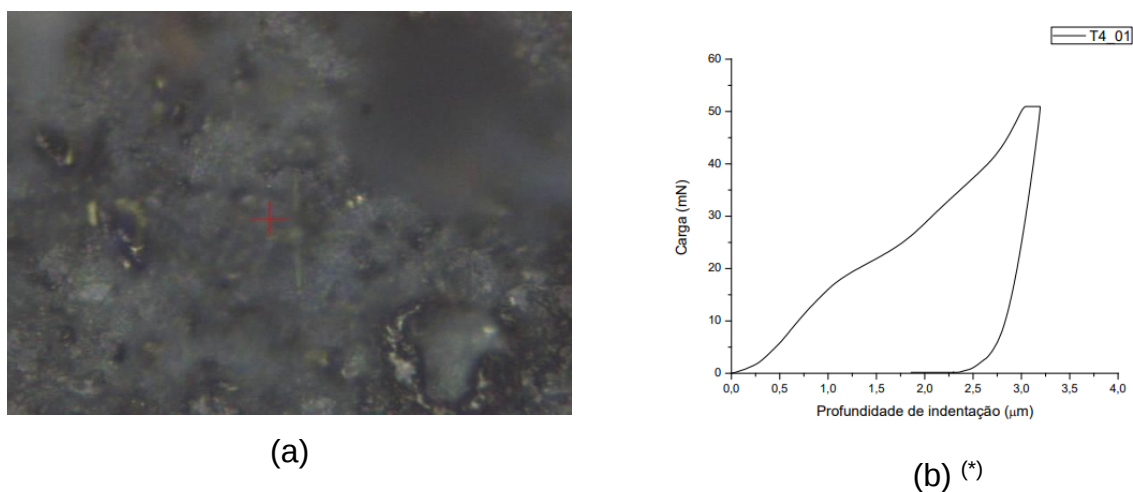


Tabela 27 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_01 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	23	Material de constituição gel hidratado sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H)
Módulo de Elasticidade (GPa)	9	

(*) A presença de descontinuidade na amostra provoca o deslocamento da curva (VELEZ et al., 2001)

Na Figura 60 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T4_02 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 60(a) é mostrada imagem de microscopia óptica de fase em material de estrutura cristalina, em cor amarelada, sugerindo periclásio (MgO). Na Figura 60(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material e de elevada dureza. Na Tabela 28 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (dureza muito elevada, ultrapassando capacidade de registro do equipamento e módulo de elasticidade também elevado).

Figura 60 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA
5mol/L Região T4_02

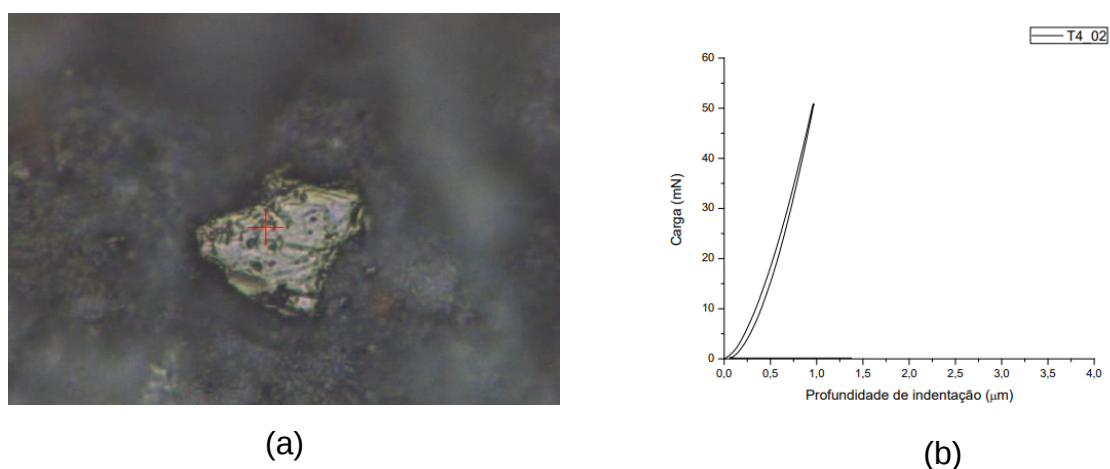
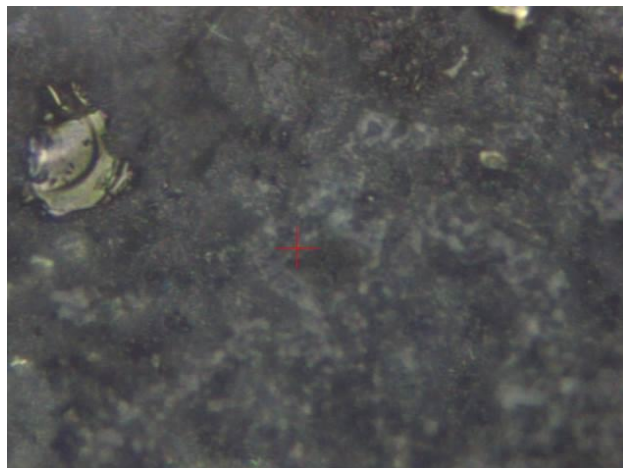


Tabela 28 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 5mol/L
Região T4_02 e indicação da fase encontrada

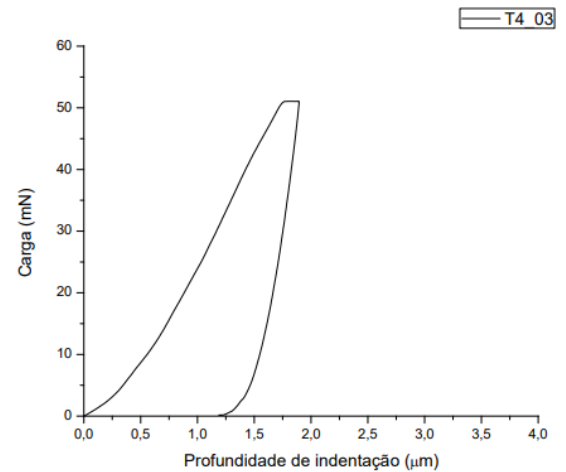
Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	---	Material com estrutura cristalina sugerindo periclásio (MgO)
Módulo de Elasticidade (GPa)	30	

Na Figura 61 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T4_03 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 61(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentando fase típica de gel hidratado sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H), na cor cinza escuro. Na Figura 61(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material hidratado. Na Tabela 29 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores intermediários).

Figura 61 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA
5mol/L Região T4_03



(a)



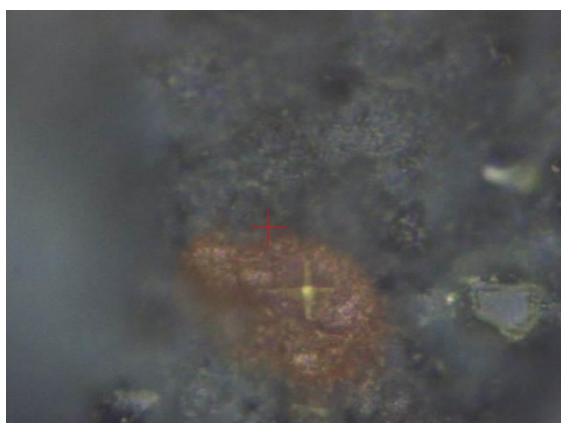
(b)

Tabela 29 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_03 e indicação da fase encontrada

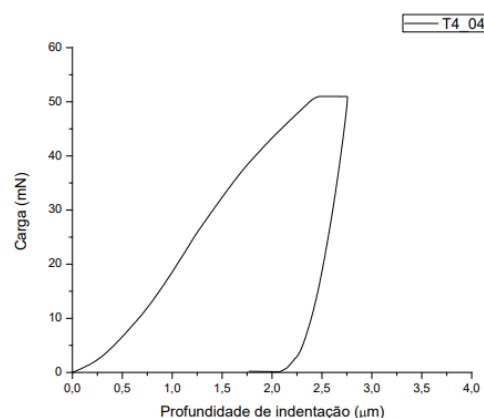
Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	54	Material de constituição gel hidratado sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H)
Módulo de Elasticidade (GPa)	17	

Na Figura 62 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T4_04 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 62(a) é mostrada imagem de microscopia óptica de fase em material de estrutura cristalina, sugerindo, ferrita ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), na cor marrom avermelhada. Na Figura 62(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material cristalino. Na Tabela 30 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores intermediários).

Figura 62 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_04



(a)



(b)

Tabela 30 — Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_04 e indicação da fase encontrada

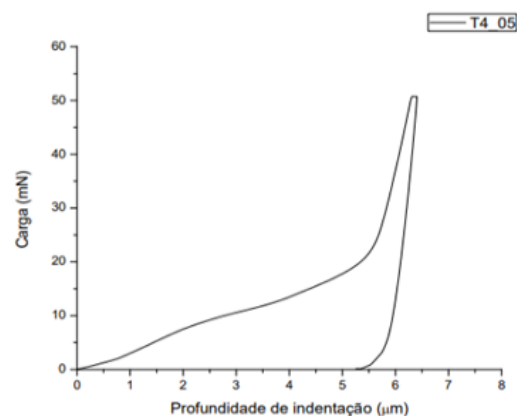
Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	82	Material com estrutura cristalina sugerindo ferrita ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$),
Módulo de Elasticidade (GPa)	11	

Na Figura 63 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T4_05 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 63(a) é mostrada imagem de microscopia óptica de fase em material gel branco sugerindo tobermorita. Na Figura 63(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material hidratado. Na Tabela 31 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores intermediários).

Figura 63 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L Região T4_05



(a)



(b)

Tabela 31 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 5mol/L
Região T4_05 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	71	Material de constituição cristalina sugerindo presença de hidróxido de cálcio($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ao centro
Módulo de Elasticidade (GPa)	3	

Na Figura 64 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T4_06 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 64(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentado fase sugerindo de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ao centro na cor cinza escuro. Na Figura 64(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material. Na Tabela 32 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores baixos).

Figura 64 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA
5mol/L Região T4_06

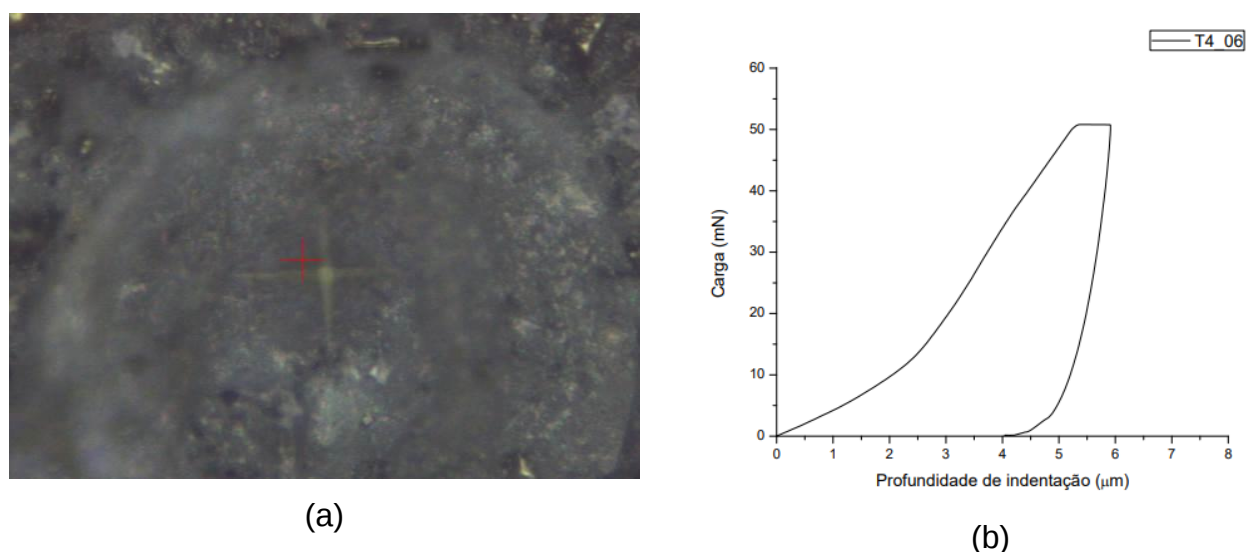


Tabela 32 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 5mol/L
Região T4_06 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	18	Material de constituição gel hidratado sugerindo de hidróxido de cálcio(Ca(OH)2) ao centro
Módulo de Elasticidade (GPa)	3	

Na Figura 65 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T4_07 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 65(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentado fase em material hidratado tipo gel na cor cinza escuro que sugere silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Na Figura 65(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material hidratado. Na Tabela 33 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores intermediários).

Figura 65 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA
5mol/L Região T4_07

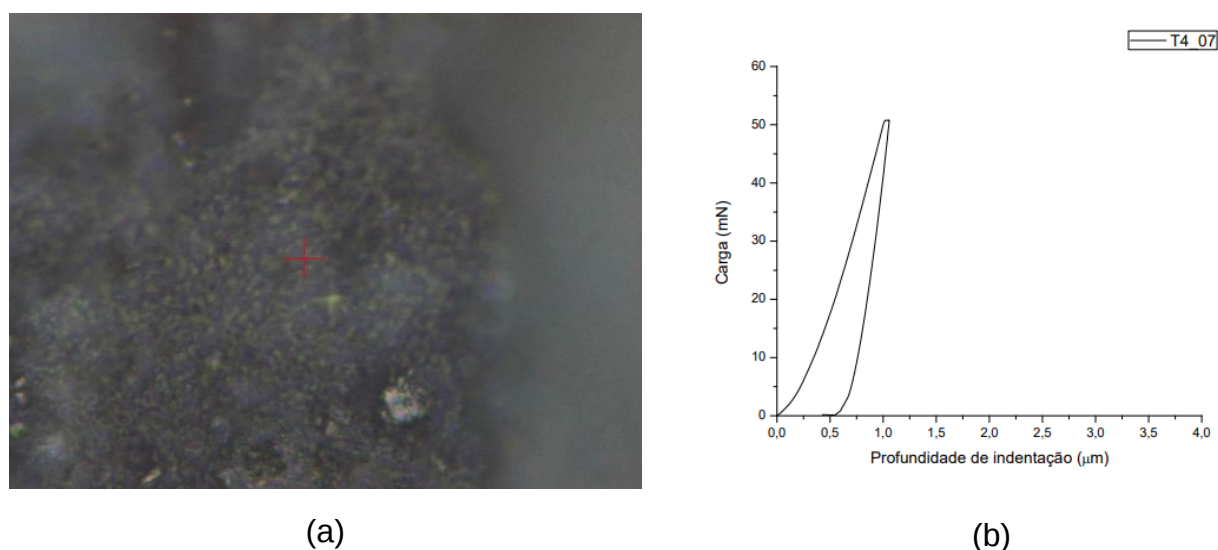


Tabela 33 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 5mol/L
Região T4_07 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	186	Material de constituição gel hidratado sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H)
Módulo de Elasticidade (GPa)	36	

Na Figura 66 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T4_08 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 66(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentado fase em material cristalino não hidratado em cor branca, sugerindo calcita (CaCO_3). Na Figura 66(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica de material. Na Tabela 34 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (mostrando dureza e módulo de elasticidade elevados).

Figura 66 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA
5mol/L Região T4_08

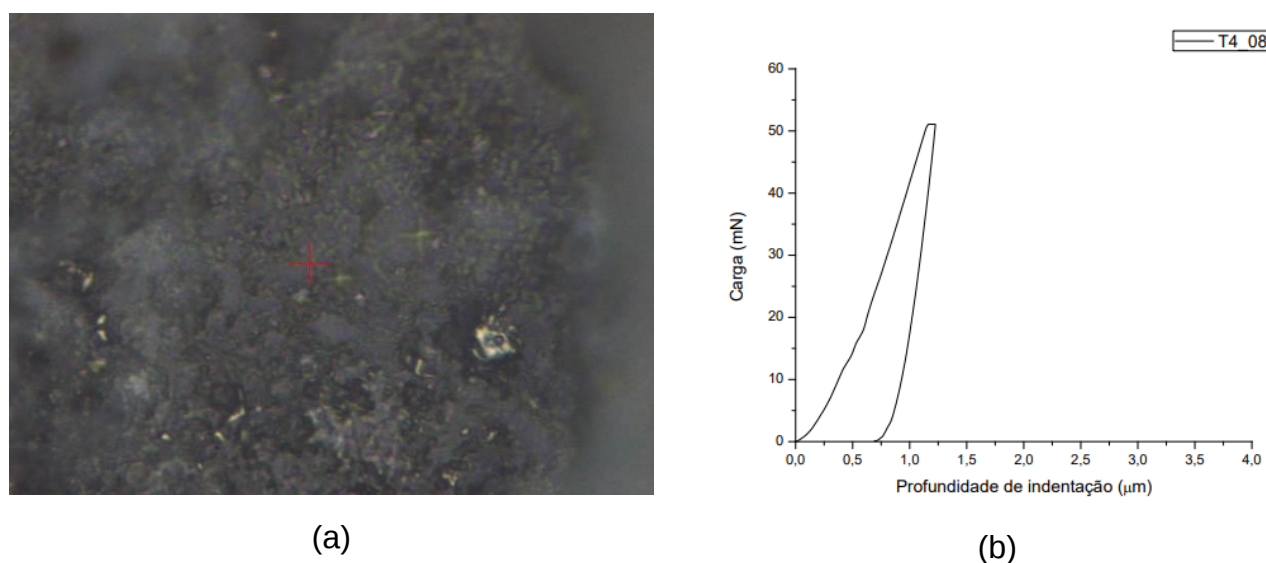


Tabela 34 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 5mol/L
Região T4_08 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	223	Material de constituição cristalina sugerindo calcita (CaCO_3)
Módulo de Elasticidade (GPa)	31	

Na Figura 67 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T4_09 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 67(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentado fase em material tipo gel hidratado em cor cinza escuro sugerindo silicato de cálcio hidratado. Na Figura 67(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material hidratado. Na Tabela 35 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores intermediários).

Figura 67 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA
5mol/L Região T4_09

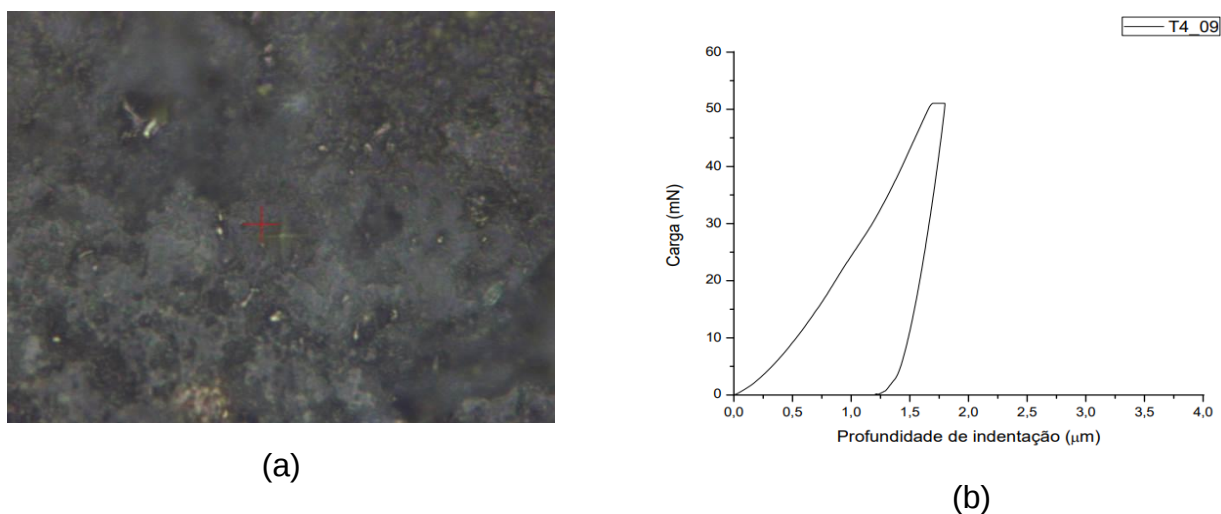
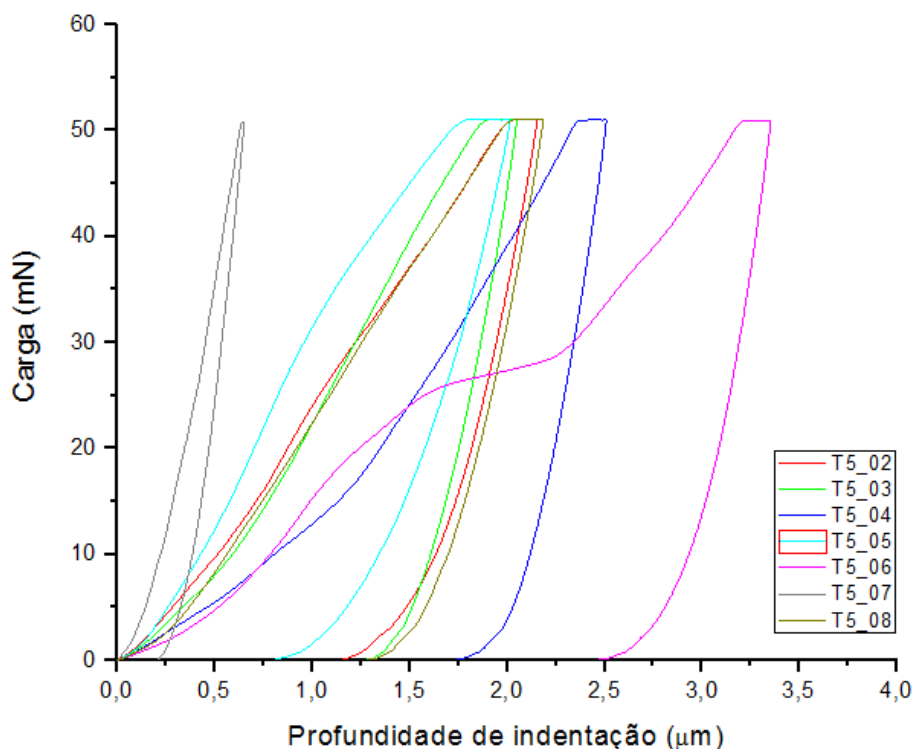


Tabela 35 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 5mol/L
Região T4_09 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	122	Material de constituição gel hidratado sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H)
Módulo de Elasticidade (GPa)	19	

A Figura 68 apresenta todas as curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas para amostra T5 (50CCE50SA 5 mol/L) (agrupadas em um único gráfico).

Figura 68 - Curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas para amostra T05



As Figuras 69 a 75 apresentam resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 50CCE50SA 5 mol/L / Regiões T5_02 a T5_08 (individualmente).

Na Figura 69 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T5_02 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 69(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentado fase em material tipo gel hidratado em cor cinza escuro sugerindo silicato de cálcio hidratado. Na Figura 69(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material hidratado. Na Tabela 36 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores intermediários).

Figura 69 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_02

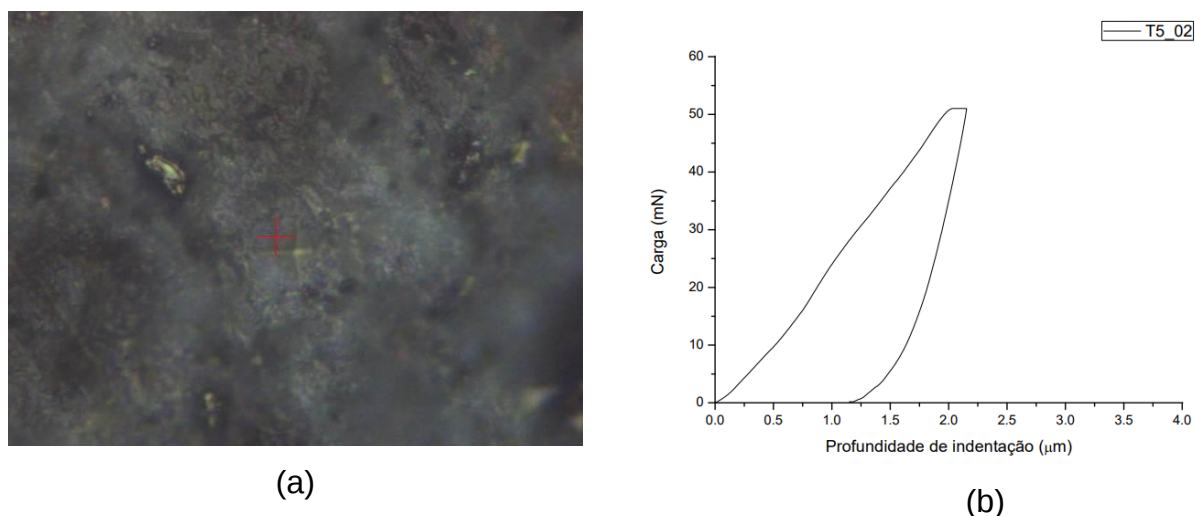


Tabela 36 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_02 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	104	Material de constituição gel hidratado sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H)
Módulo de Elasticidade (GPa)	11	

Na Figura 70 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T5_03 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 70(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentado fase em material tipo gel hidratado em cor cinza escuro sugerindo silicato de cálcio hidratado. Na Figura 70(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material hidratado. Na Tabela 37 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores intermediários).

Figura 70 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_03

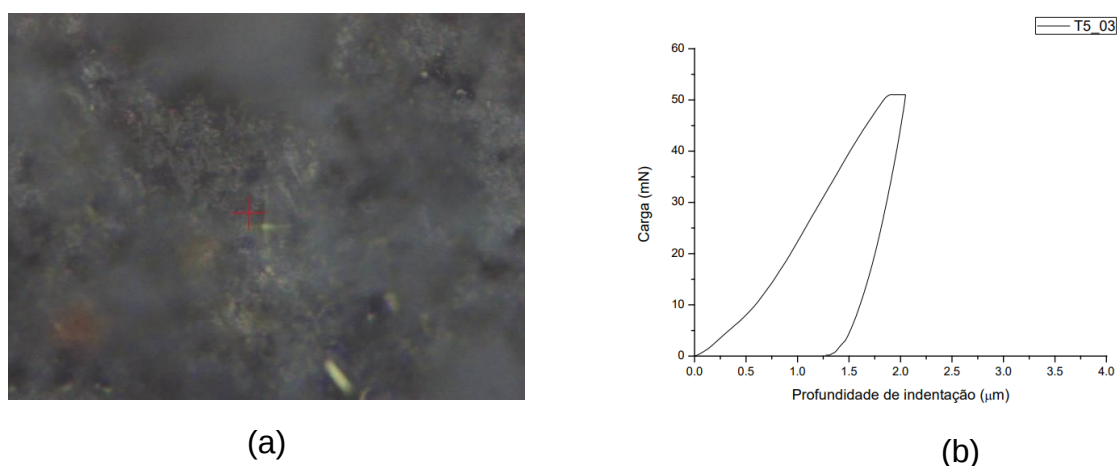
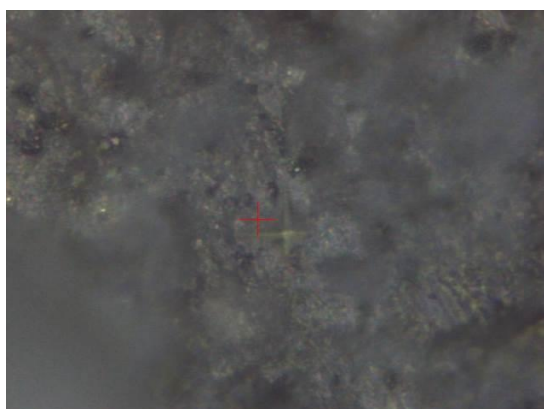


Tabela 37 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_03 e indicação da fase encontrada

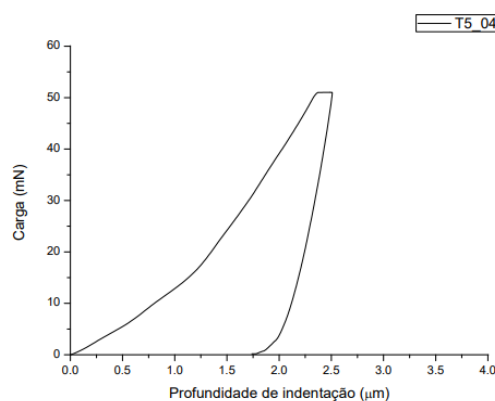
Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	93	Material de constituição gel hidratado sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H)
Módulo de Elasticidade (GPa)	12	

Na Figura 71 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T5_04 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 71(a) é mostrada imagem de microscopia óptica imagem de material tipo gel hidratado em cor cinza escuro sugerindo silicato de cálcio hidratado. Na Figura 71(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material hidratado. Na Tabela 38 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores intermediários).

Figura 71 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_04



(a)



(b)

Tabela 38 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_04 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	85	Material de constituição gel hidratado sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H)
Módulo de Elasticidade (GPa)	11	

Na Figura 72 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T5_05 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 72(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentando fase com estrutura cristalina na cor branca, sugerindo calcita (CaCO_3). Na Figura 72(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material não hidratado. Na Tabela 39 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (dureza muito elevada ultrapassando capacidade de registro do equipamento utilizado e módulo de elasticidade elevado).

Figura 72 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_05

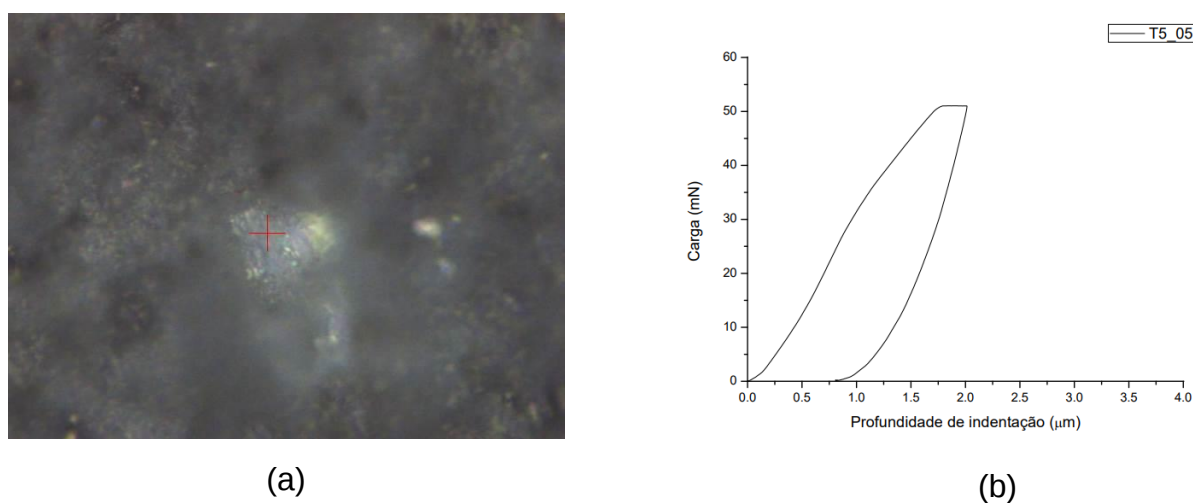
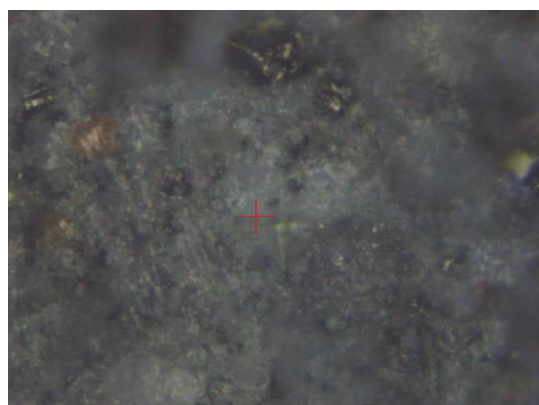


Tabela 39 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_05 e indicação da fase encontrada

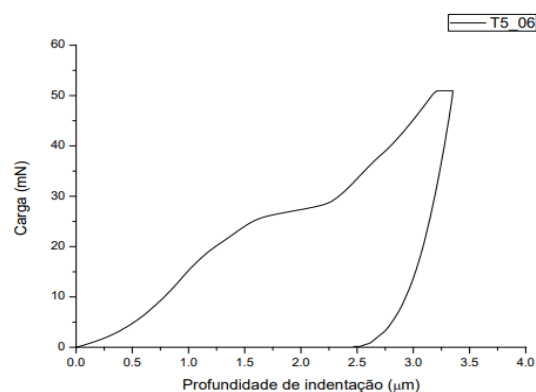
Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	---	Material de estrutura cristalina sugerindo calcita (CaCO_3)
Módulo de Elasticidade (GPa)	10	

Na Figura 73 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T5_06 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol. Na Figura 73(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentado fase em material tipo gel na cor cinza claro sugerindo hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 . Na Figura 73(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material hidratado com presença de descontinuidade interna e deslocamento da curva. Na Tabela 40 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores intermediários).

Figura 73 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_06



(a)



(b) (*)

Tabela 40 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 50CCE50SA 5mol/L
Região T5_06 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	79	Material de constituição cristalina sugerindo hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂)
Módulo de Elasticidade (GPa)	8	

(*) A presença de descontinuidade na amostra provoca o deslocamento da curva (VELEZ et al., 2001)

Na Figura 74 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T5_07 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 74(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentando fase em material cristalino na cor cinza escuro sugerindo periclásio. Na Figura 74(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material. Na Tabela 41 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores elevados).

Figura 74 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_07

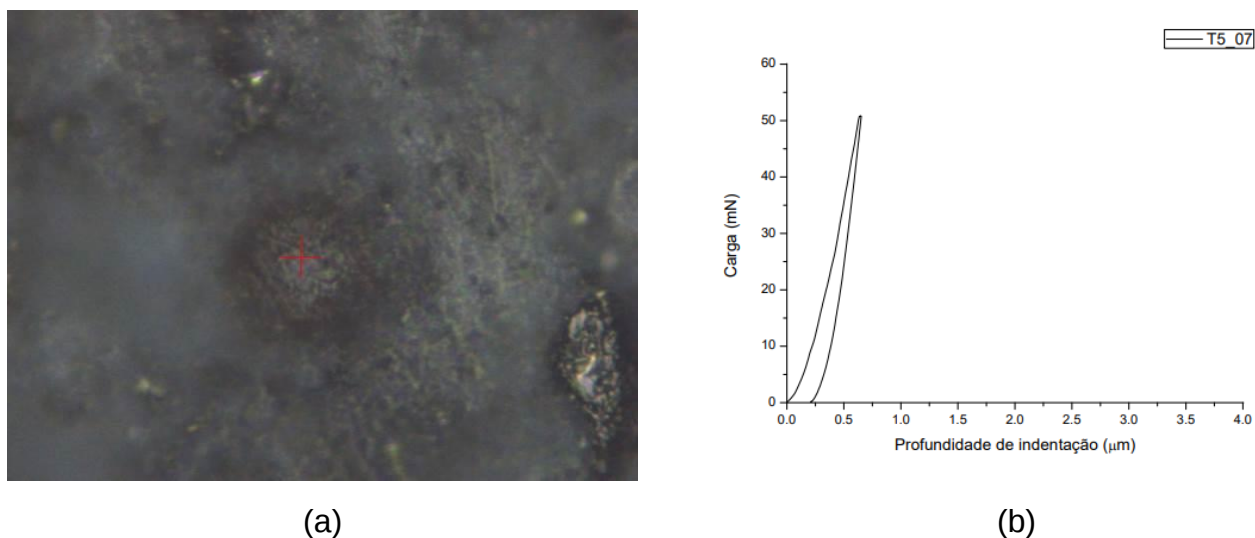
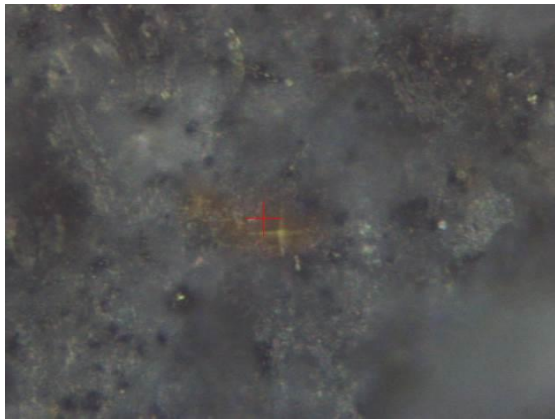


Tabela 41 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_07 e indicação da fase encontrada

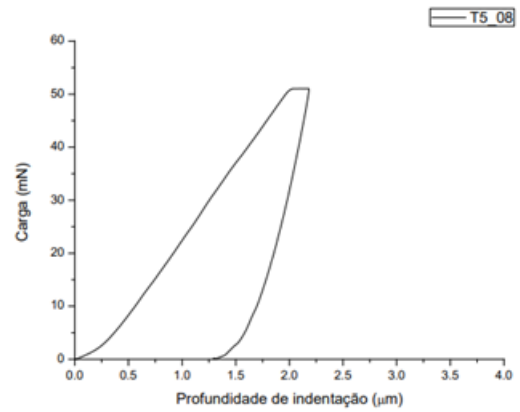
Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	745	Material com estrutura cristalina, sugerindo periclásio (MgO)
Módulo de Elasticidade (GPa)	79	

Na Figura 75 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T5_08 representando pasta cimentícia) com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 75(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentando fase em cor amarelada, sugerindo ferrita ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Na Figura 75(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material hidratado. Na Tabela 42 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores intermediários).

Figura 75 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 50CCE50SA 5mol/L Região T5_08



(a)



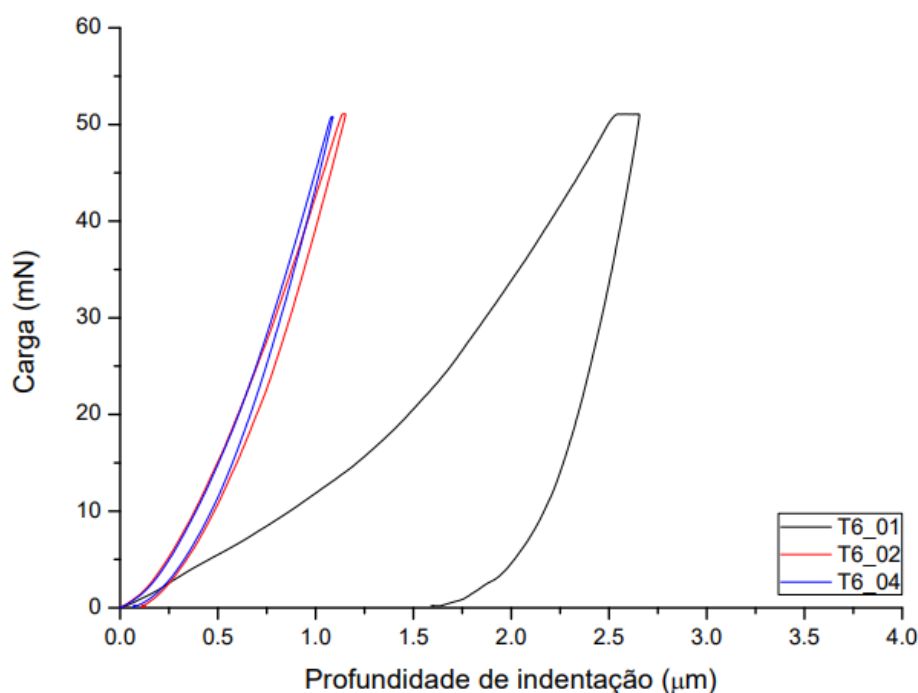
(b)

Tabela 42 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 50CCE50SA 5mol/L
Região T5_08 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	124	Material de constituição cristalina sugerindo ferrita ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)
Módulo de Elasticidade (GPa)	10	

A Figura 76 apresenta todas as curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas para amostra T6 (40CCE60SA 5 mol/L) (agrupadas em um único gráfico).

Figura 76 - Curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas para amostra T6



As Figuras 77 a 80 apresentam resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 40CCE60SA 5 mol/L / Regiões T6_01 a T6_04 (individualmente).

Na Figura 77 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T6_02 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 77(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentado fase em material tipo gel hidratado na cor cinza escuro sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Na Figura 77(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material hidratado. Na Tabela 43 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores intermediários).

Figura 77 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 40CCE60SA 5mol/L Região T6_01

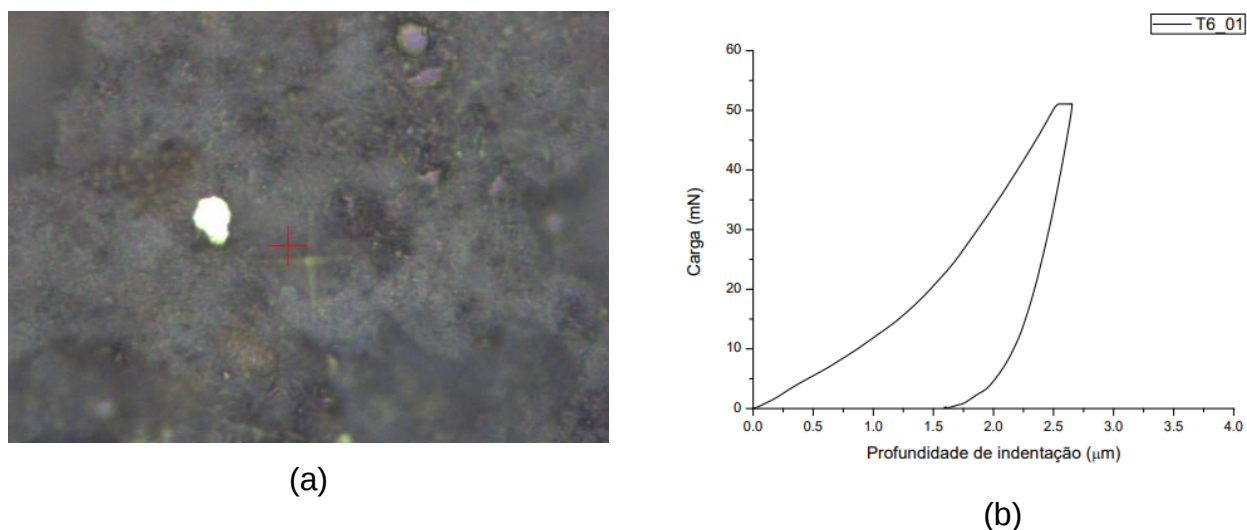


Tabela 43 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 40CCE60SA 5mol/L Região T6_01 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	57	Material de constituição gel hidratado sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H)
Módulo de Elasticidade (GPa)	9	

Na Figura 78 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T6_02 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 78(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentando fase em material de estrutura cristalina na cor amarelada sugerindo periclásio (MgO). Na Figura 78(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material com propriedades mecânicas elevadas. Na Tabela 44 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (como valores elevados).

Figura 78 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 40CCE60SA 5mol/L Região T6_02

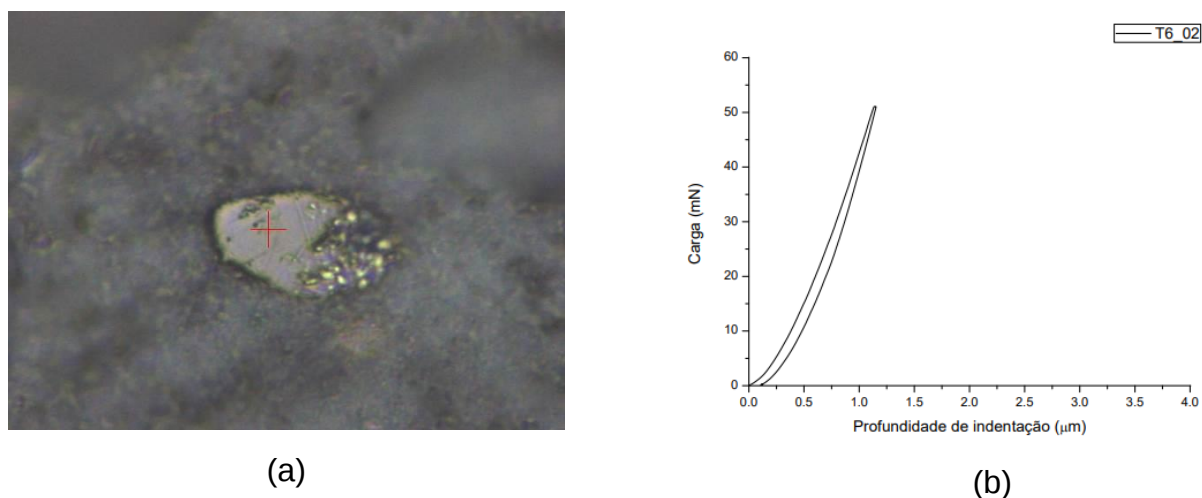


Tabela 44 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 40CCE60SA 5mol/L Região T6_02 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	---	Material com estrutura cristalina sugerindo periclásio (MgO)
Módulo de Elasticidade (GPa)	21	

Na Figura 79 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T6_03 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 79(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentando fase cristalina na cor branca sugerindo aglomerado de sílica ativa. Na Figura 79(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação mostrando material de baixa dureza e com descontinuidade interna que provoca deslocamento da curva. Na Tabela 45 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (valores baixos).

Figura 79 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 40CCE60SA 5mol/L Região T6_03

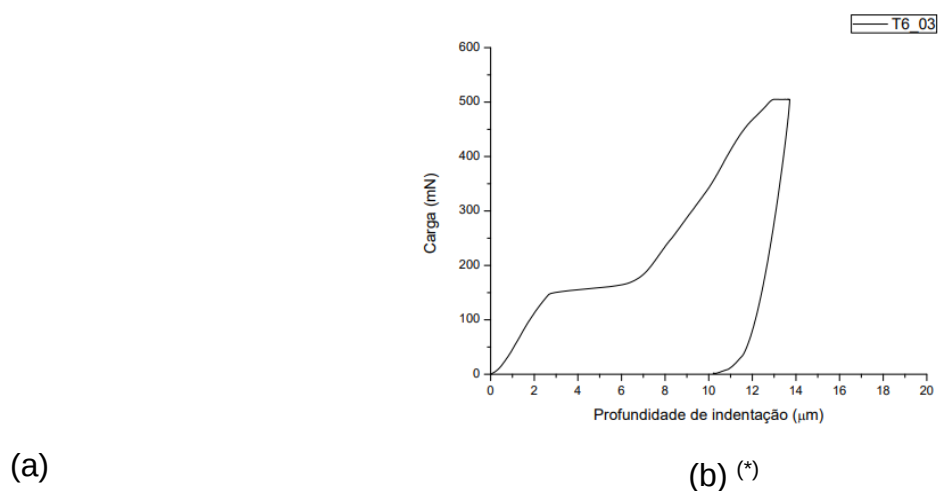


Tabela 45 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 40CCE60SA 5mol/L Região T6_03 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	19	
Módulo de Elasticidade (GPa)	5	

*) A presença de descontinuidade na amostra provoca o deslocamento da curva (VELEZ et al., 2001)

Na Figura 80 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 5mol/L em Região T6_04 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 5mol/L. Na Figura 80(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentado fase em material cristalino, sugerindo periclásio. Na Figura 80(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando material de elevada dureza com curva de alta inclinação próxima ao eixo das ordenadas do gráfico. Na Tabela 46 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase encontrada (valores elevados).

Figura 80 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 40CCE60SA
5mol/L Região T6_04

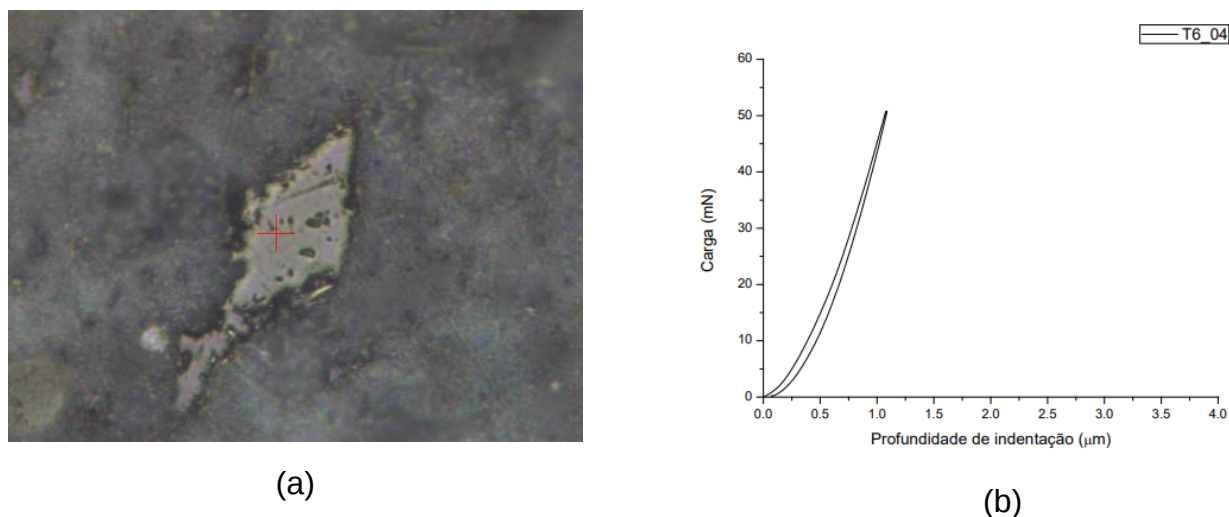
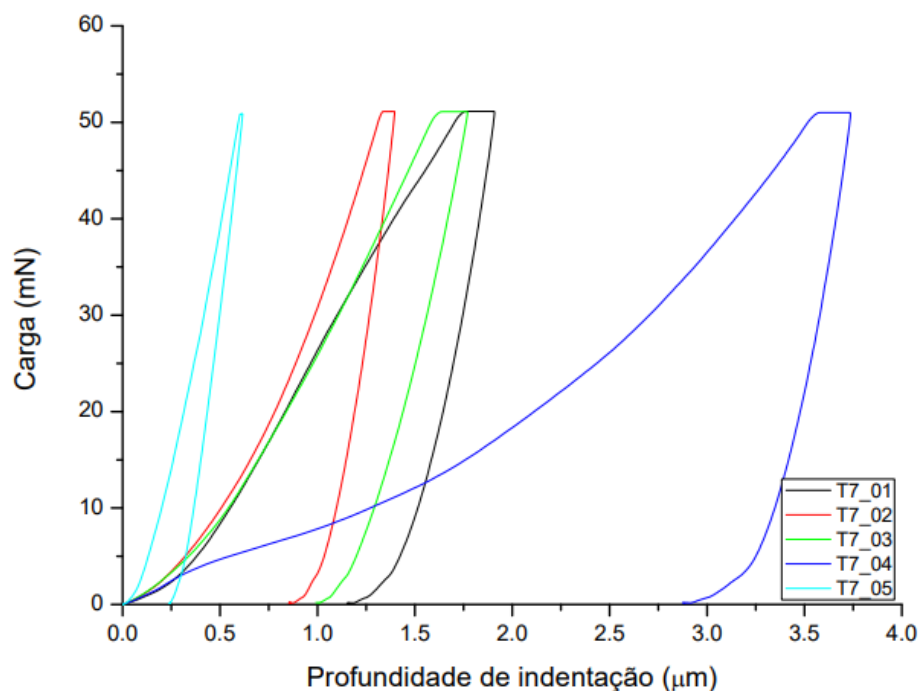


Tabela 46 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 40CCE60SA 5mol/L
Região T6_04 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	---	Material com estrutura cristalina não hidratado sugerindo periclásio (MgO)
Módulo de Elasticidade (GPa)	24	

A Figura 81 apresenta todas as curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas para amostra T7 (60CCE40SA 10 mol/L) (agrupadas em um único gráfico).

Figura 81 - Curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas para amostra T7



As Figuras 82 a 87 apresentam resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 10 mol/L / Regiões T7_01 a T7_05 (individualmente).

Na Figura 82 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 10mol/L em Região T7_02 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 10mol/L. Na Figura 82(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando material de propriedades intermediárias. Na Tabela 47 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (propriedades intermediárias).

Figura 82 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 10mol/L Região T7_01

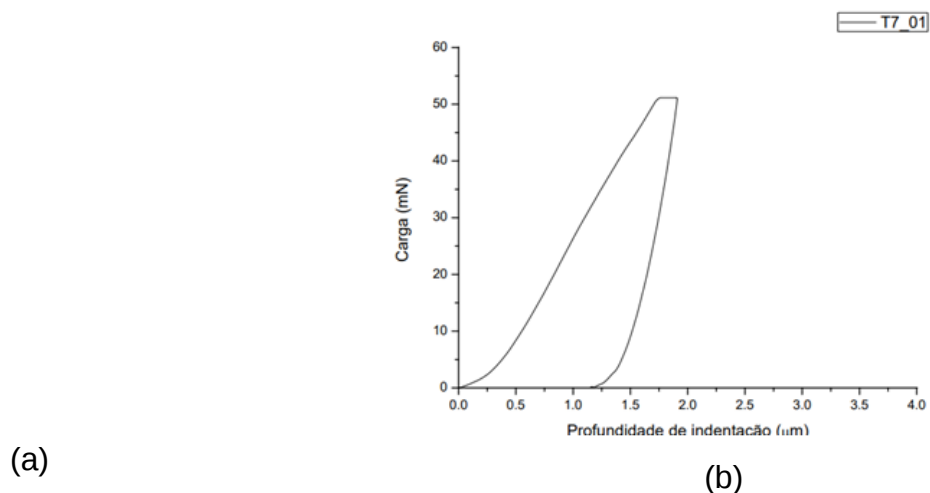


Tabela 47 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 10mol/L Região T7_01 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	58	
Módulo de Elasticidade (GPa)	15	

Na Figura 83 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 10mol/L em Região T7_02 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 10mol/L. Na Figura 83(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentando fase em material com estrutura cristalina, com núcleo na cor marrom amarelado sugerindo ferrita ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Na Figura 83(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando material de propriedades intermediárias. Na Tabela 48 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (propriedades intermediárias).

Figura 83 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA
10mol/L Região T7_02

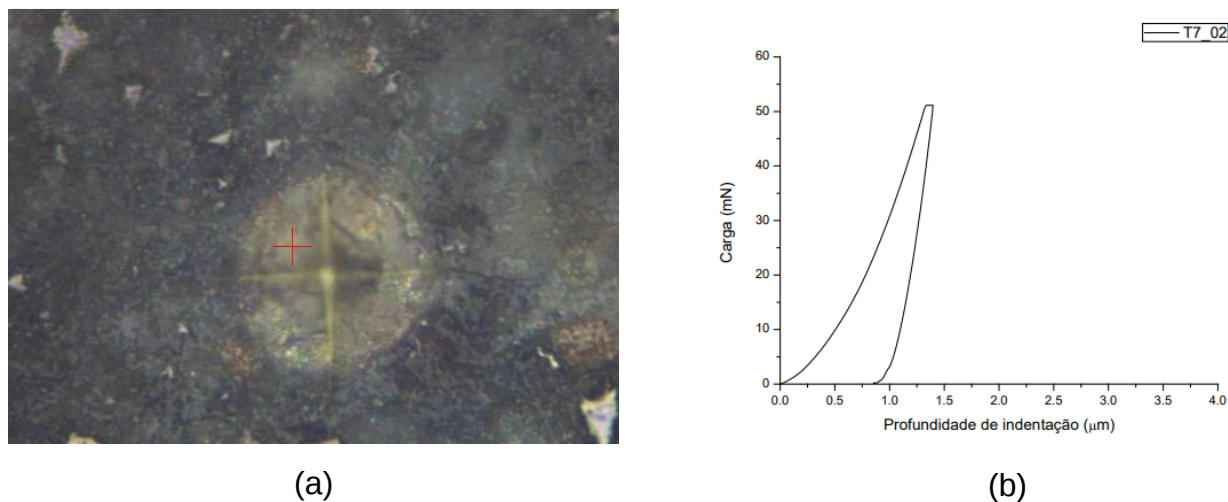


Tabela 48 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA
10mol/L Região T7_02 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	99	Material com estrutura cristalina sugerindo ferrita ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)
Módulo de Elasticidade (GPa)	27	

Na Figura 84 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 10mol/L em Região T7_03 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 10mol/L. A Figura 84(a) a imagem não está disponível. Na Figura 84(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica de material gel hidratado (C-S-H). Na Tabela 49 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase encontrada (valores intermediários).

Figura 84 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA
10mol/L Região T7_03

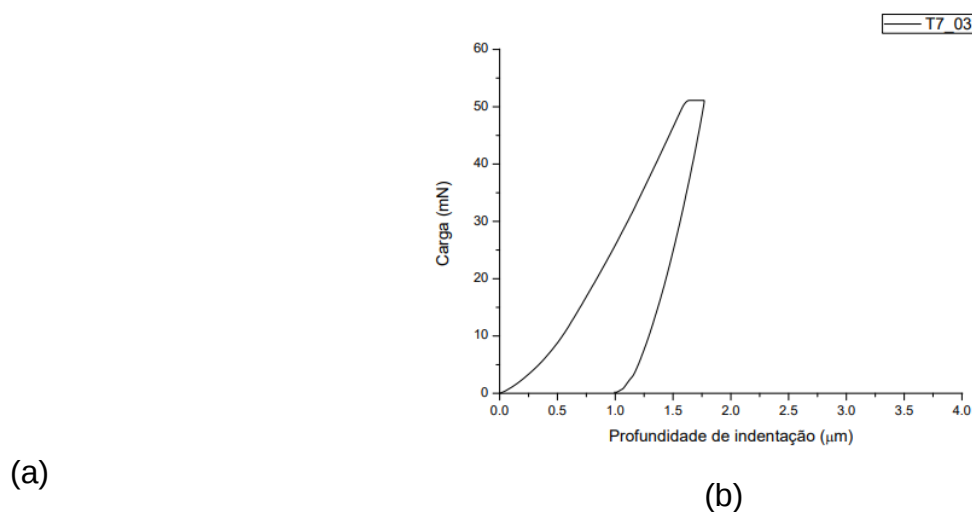


Tabela 49 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA
10mol/L Região T7_03 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	105	
Módulo de Elasticidade (GPa)	13	

Na Figura 85 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 10mol/L em Região T7_04 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 10mol/L. Na Figura 85(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentando fase em material tipo gel hidratado na cor cinza escuro sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Na Figura 85(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material hidratado. Na Tabela 50 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase encontrada (valores intermediários).

Figura 85 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA
10mol/L Região T7_04

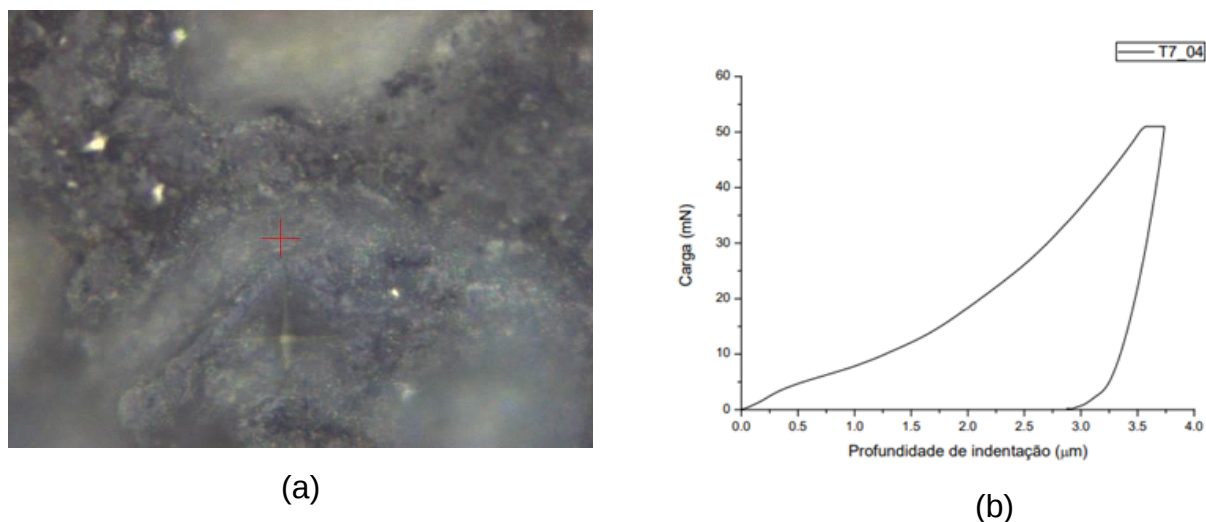


Tabela 50 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA
10mol/L Região T7_04 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	20	Material de constituição gel hidratado sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H)
Módulo de Elasticidade (GPa)	7	

Na Figura 86 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 10mol/L em Região T7_05 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 10mol/L. Na Figura 86(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentando fase em material de estrutura cristalina não hidratado na cor amarelada, sugerindo periclásio. Na Figura 86(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material hidratado. Na Tabela 51 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase (com propriedades mecânicas elevadas).

Figura 86 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 10mol/L Região T7_05

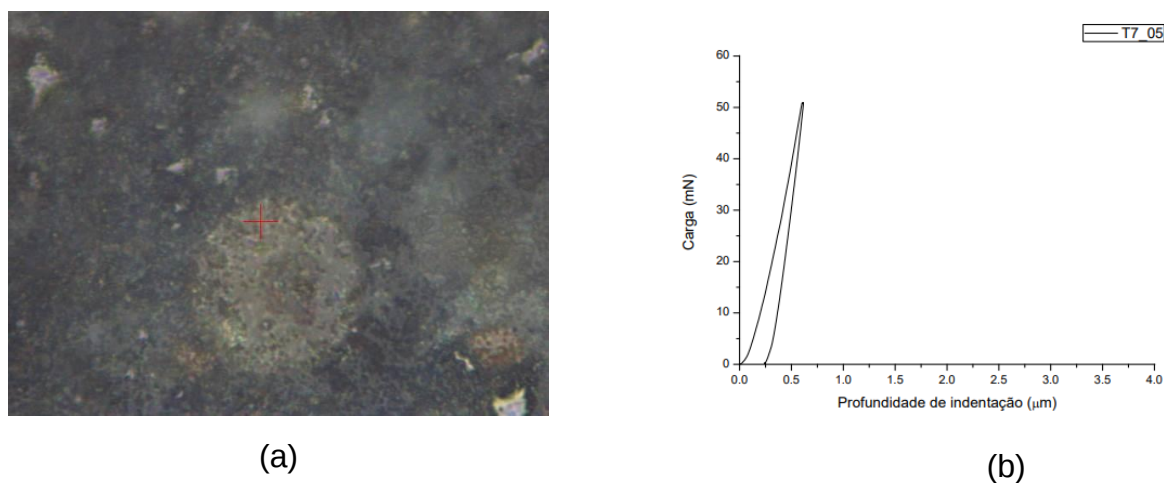


Tabela 51 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 10mol/L Região T7_05 e indicação de fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	590	Material com estrutura cristalina sugerindo periclásio (MgO)
Módulo de Elasticidade (GPa)	87	

Na Figura 87 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 0mol/L em Região T1_02 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 10mol/L. Na Figura 87(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentando fase em cor marrom sugerindo ferrita ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Na Figura 87(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica de material com discontinuidade interna e deslocamento da curva. Na Tabela 52 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase encontrada (valores intermediários).

Figura 87 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA
10mol/L Região T7_06

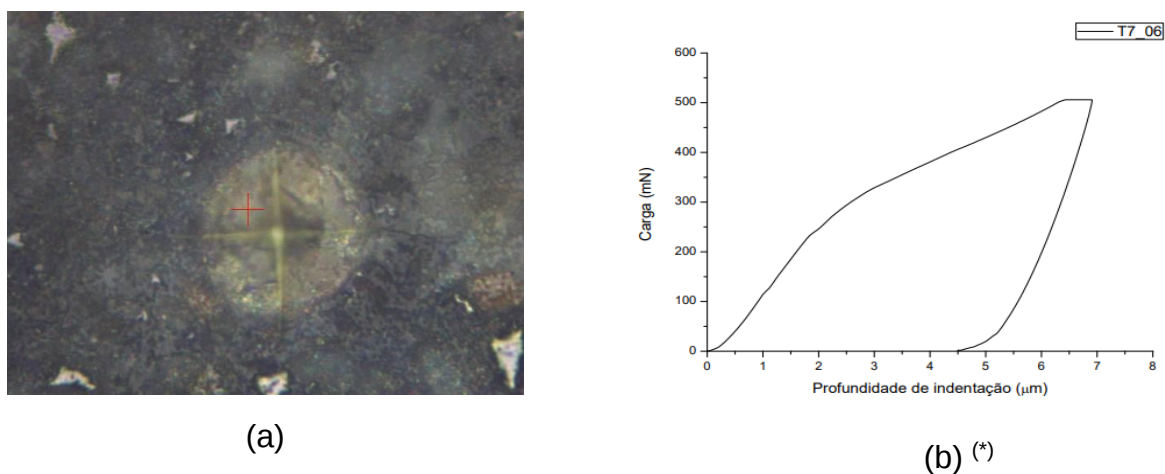


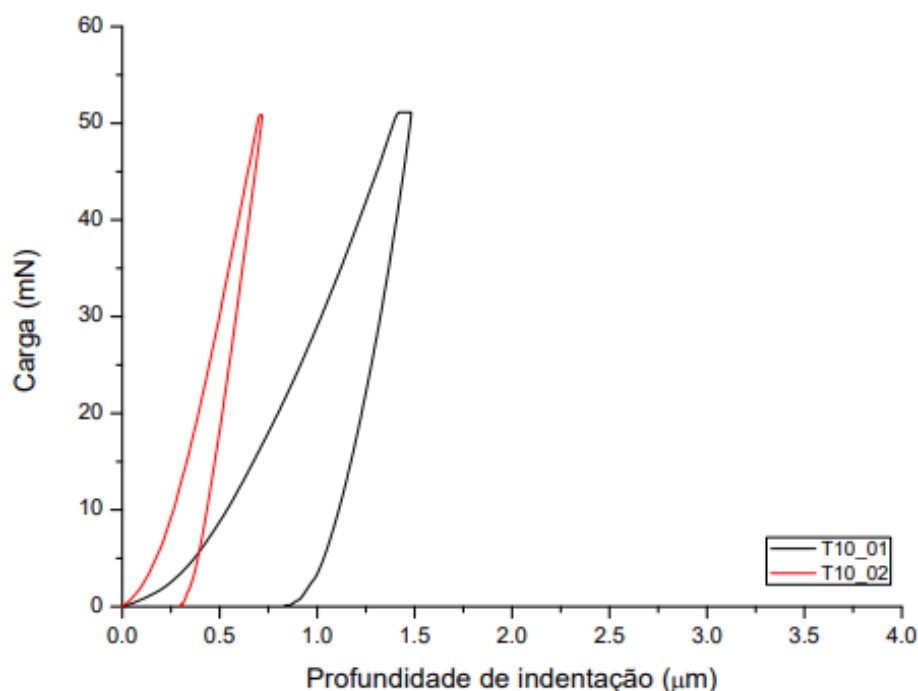
Tabela 52 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA
10mol/L Região T7_06 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	82	Material com estrutura cristalina sugerindo ferrita ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)
Módulo de Elasticidade (GPa)	12	

(*) A presença de descontinuidade na amostra provoca o deslocamento da curva (VELEZ et al., 2001)

A Figura 88 apresenta todas as curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas para amostra T10 (60CCE40SA 15 mol/L) (agrupadas em um único gráfico).

Figura 88 - Curvas Profundidade de Indentação x Carga obtidas para amostra T10



As Figuras 89 a 91 apresentam resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 10 mol/L / Regiões T10_01, T10_02 e T10_05 (individualmente).

Na Figura 89 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 15mol/L em Região T10_01 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 15mol/L. Na Figura 89(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentado fase tipo gel hidratado em cor cinza escuro que sugere silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Na Figura 89(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica para este tipo de material hidratado. Na Tabela 53 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase encontrada (com valores intermediários).

Figura 89 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 15mol/L Região T10_01

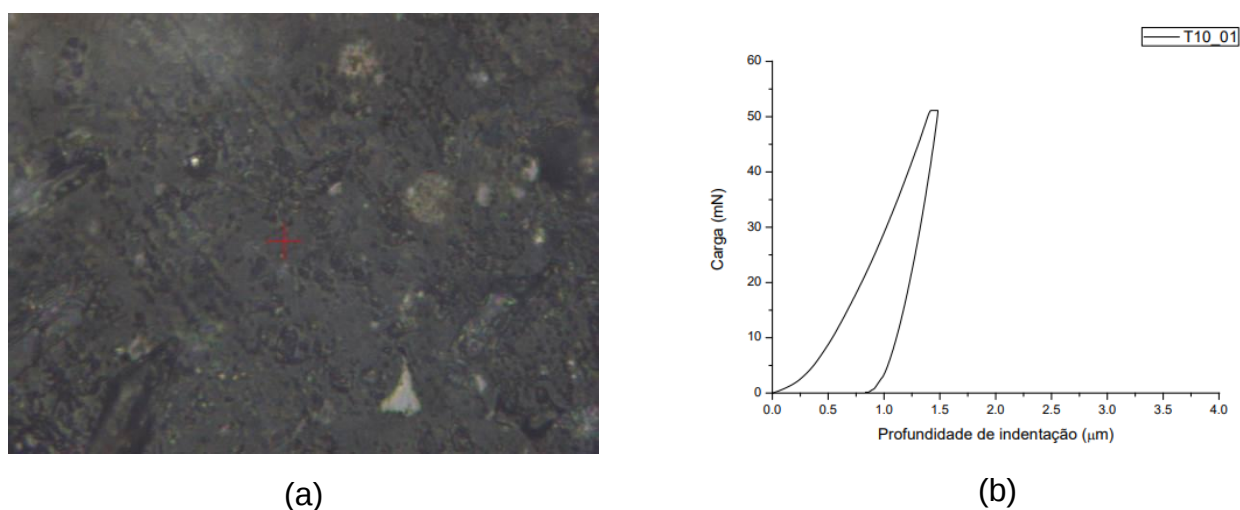
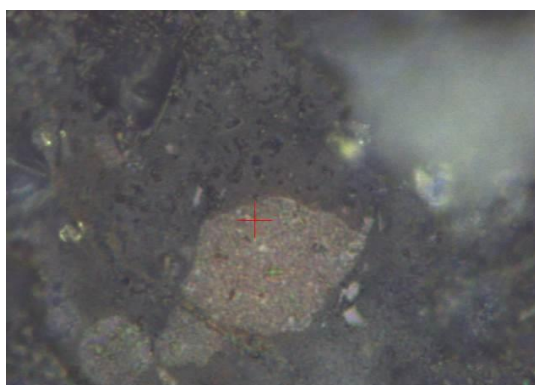


Tabela 53 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 15mol/L Região T10_01 e indicação da fase encontrada

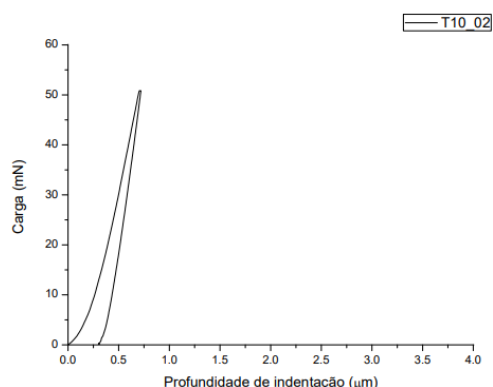
Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	89	Material de constituição gel hidratado (C-S-H)
Módulo de Elasticidade (GPa)	21	

Na Figura 90 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 15mol/L em Região T10_02 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 15mol/L. Na Figura 90(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentando fase em material cristalino, na cor amarelada sugerindo calcita (CaCO_3). Na Figura 90(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando curva típica sugerindo material de alta dureza. Na Tabela 54 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase encontrada (propriedades mecânicas elevadas).

Figura 90 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 15mol/L Região T10_02



(a)



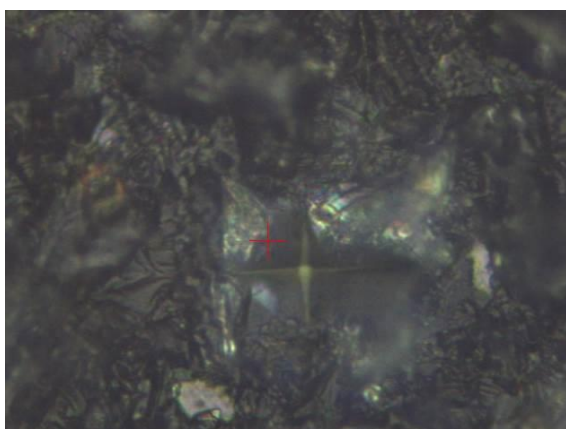
(b)

Tabela 54 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA 15mol/L Região T10_02 e indicação da fase encontrada

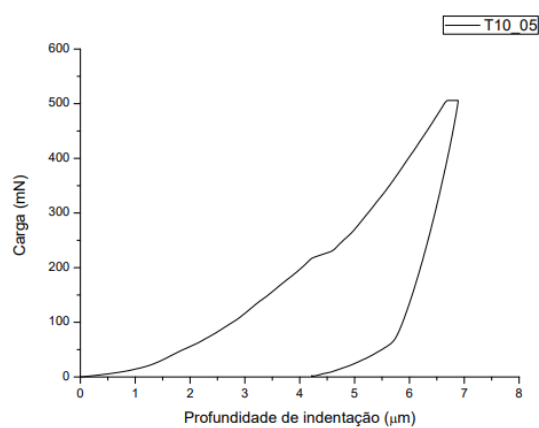
Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	371	Material de constituição cristalina sugerindo calcita(CaCO_3)
Módulo de Elasticidade (GPa)	62	

Na Figura 91 são mostrados os resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 15mol/L em Região T10_05 representando pasta cimentícia com concentração de ativador alcalino (NaOH) em 15mol/L. Na Figura 91(a) é mostrada imagem de microscopia óptica apresentado fase em material tipo gel hidratado na cor cinza escuro sugerindo presença de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Na Figura 91(b) é mostrado gráfico Carga x Profundidade de Indentação caracterizando presença de descontinuidade interna e deslocamento da curva. Na Tabela 55 são mostrados resultados de propriedades mecânicas da fase encontrada (valores intermediários).

Figura 91 - Resultados de ensaio de ultramicrodureza para amostra 60CCE40SA 15mol/L Região T10_05



(a)



(b) (*)

Tabela 55 - Resultados de propriedades mecânicas de amostra 60CCE40SA
15mol/L Região T10_05 e indicação da fase encontrada

Propriedades mecânicas		Fase
Dureza (Hv)	158	Material de constituição gel hidratado sugerindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H)
Módulo de Elasticidade (GPa)	15	

(*) A presença de descontinuidade na amostra provoca o deslocamento da curva (VELEZ et al., 2001)

6 CONCLUSÕES

O material desenvolvido com a mistura da cinza de cavaco de eucalipto com a sílica ativa (sem ativação alcalina) apresenta fases com morfologia e propriedades semelhantes às fases apresentadas pelo cimento Portland. Os materiais álcali-ativados, tendo como precursores a cinza de cavaco de eucalipto com a sílica ativa, diferentemente dos materiais álcali-ativados com baixo teor de cálcio, apresentam fases com morfologia e propriedades semelhantes as fases apresentadas pelo cimento Portland, com características similares às fases de silicatos de cálcio hidratados, hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio. Semelhante às pastas de cimento Portland apresentadas na literatura, os materiais álcali-ativados produzidos com cinza de cavaco de eucalipto e sílica ativa apresentam uma grande variedade de fases com morfologia e propriedades mecânicas bem distintas.

Apesar de não ter sido feita nesse estudo correlação das propriedades mecânicas dos materiais álcali-ativados produzidos com as propriedades mecânicas das fases ensaiadas, conseguiu-se um volume significativo de informações sobre as fases envolvidas e suas propriedades. Acredita-se que esse trabalho vem acrescentar informações significativas à literatura da área, principalmente devido à escassez de publicações que abordam o tema.

REFERÊNCIAS

ACKER, P. Micromechanical analysis of creep and shrinkage mechanisms. In: Ulm FJ, Bazant ZP, Wittmann FH, editors. Creep, shrinkage, and durability mechanica of concrete and other quase-brittle materials, 6th INTERNATIONAL CONFERENCE CONCREEP@MITELSEVIER, Amsterdam; p. 15-26, 2001.

AİTCIN, P.C. **Concreto de Alto Desempenho**, tradução de Geraldo G. Serra. São Paulo: Editora Pini, 2000.

ALONSO, S.; PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentrations and solids ratio. **Materials Letters**, v. 47, p. 55-62, 2001

ALVES, A. Óxido de cálcio, CaO. Química Nova Interativa / SBQ, [s.d.]. Disponível em: http://sci_fun.chem.wise.edu/chemweek/PDF/LIME_calciumOxide. Acesso em: jan. 2019.

APRIANTI, E.; SHAFIGH, P.; BAHRI, S.; FARAHAANI, J. N. Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes – A review. **Construction and Building Materials**, v.74, 2015, p. 176-187, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.010>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Guia básico de utilização do cimento Portland**. 7.ed. São Paulo, 2002. 28p. (BT-106)

BATTAGIN, A. F. Uma breve história do cimento Portland. ABCP Associação Brasileira de Cimento Portland. Disponível em: <http://www.abcp.org.br/cms/basico-sobre-cimento/historia/uma-breve-historia-do-cimento-portland/>, 2014. Acesso em: 15 agosto. 2018.

BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. Durability of akali-activated materials: progress and perspectives. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, p.997-1008, 2014.

CHEN, J.J. *et al.* A coupled nanoindentation/SEM-EDS study on low water/cement ratio Portland cement paste: evidence for C-S-H/Ca(OH)₂ nanocomposites.; acesso J Am Chem Soc., v. 93 n. 5, p.1484-1493, 2010.

CHINDAPRASIRT *et al.* High-strength geopolymer using fine high-calcium fly ash. **J. Mater. Civ. Eng.**, v. 23 n.3, p.264-270, 2011.

CONSTANTINIDES G.; ULM F.J. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: results from nanoindentation and micromechanical modeling. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n.1, p. 67-80, 2004.

DAVIDOVITS, J., Ancient and Modern Concretes: What is the Real Difference. **Concrete International**, v.9, n. 12, p. 23-35, 1987.

DAVIDOVITS, J., Global Impact on the Cement and Aggregates Industries. **World Resources Review**. v. 6, n. 2, p. 263-278, 1994.

DUXSON, P. *et al.* Understanding the relationship, microstructure and mechanical properties. Colloids and Surface **A: Physicochemical Engineering Aspects**, v.269, p. 47-58, 2005.

DUXSON, P.; JIMÉNEZ, F.; PROVIS, J.; LUKEY, G.; PALOMO, A.; VAN DEVENER. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**. v. 42, p. 2917-2933, 2007.

FRANUS, W. *et al.* SEM investigation of microstructures in hydration products of Portland cement. [s.d.], Lublin: Lublin University of Technology. Disponível em https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-3/9-16919-4_14; acesso em fev./2018.

GARCIA, D.C.S.; SOARES, M. M. N. S. ; BEZERRA, A. C. S.; AGUILAR, M. T. P.; FIGUEIREDO, R. B. Microstructure and hardness of cement pastes with mineral admixture. **Matéria**. Rio de Janeiro, v. 22, n. 2, s. p., 2017.

GLUCKOVSKY, V.D.; ROSTOVSKAJA, G. S.; RUMYNA, G. V. High strength slag-alkaline cements. 7th INTERNATIONAL CONGRESS CHEMICAL CEMENT, v. 3, Paris, Theme 5, 164-168, 1980.

GLUITZ, A. C. ; MARAFÃO, D. **Utilização de cinza de madeira de eucalipto na substituição parcial do cimento Portland em argamassas**. 2013, Pato Branco; Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Trabalho de conclusão de curso de Bacharelado em Química Industrial.

HASSAN, M. S. SEM-Backscattered imaging analysis of cementitious composite matrix incorporating mineral admixture. **Eng. & Tech. Journal**. v. 32, Part B, n. 4, 696-703, 2014.

HEWLETT, P. C. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 4th ed.Elsevier, 2003. 1092 p. ISBN 978-0-7506-6256-7.

HOWIND T. H. *et al.*, Mapping of mechanical properties of cement paste microstructure. In: Palomo A., Zaragoza A., López Agüi JC, editors. **Proceedings of 13th international Congress on the Chemistry of Cement**, Madrid, 2011.

HU, C.I. *et al.*, Property investigation of calcium-silicate-hydrate (C-S-H) gel cementitious composites. **Mater Charact**, v. 95, n. 9, 129-139, 2014.

HUDSON INSTITUTE OF MINERALOGY (U.S.). Brucite. In: MINDAT.ORG (U.S.) **Brucite** [Hudson]. Disponível em <https://www.mindat.org/min-820.html>. Acesso em 16 abr 2019.

HUDSON INSTITUTE OF MINERALOGY (U.S.). Calcite. In: MINDAT.ORG (U.S.) **Calcite** [Hudson]. Disponível em <https://www.mindat.org/min-2087.html>. Acesso em 16 abr 2019.

HUDSON INSTITUTE OF MINERALOGY (U.S.). Jennite. In: MINDAT.ORG (U.S.) **Jennite** [Hudson]. Disponível em <https://www.mindat.org/min-2087.html>. Acesso em 16 abr 2019.

HUDSON INSTITUTE OF MINERALOGY (U.S.). Silvite. *In*: MINDAT.ORG (U.S.) **Silvite** [Hudson]. Disponível em <https://www.mindat.org/min-3850.html>. Acesso em 16 abr 2019.

HUDSON INSTITUTE OF MINERALOGY (U.S.). Tobermorite. *In*: MINDAT.ORG (U.S.) **Tobermorite** [Hudson]. Disponível em <https://www.mindat.org/min-3985.html>. Acesso em 16 abr 2019.

HUDSON INSTITUTE OF MINERALOGY (U.S.). Periclase. *In*: MINDAT.ORG (U.S.) **Periclase** [Hudson]. Disponível em <https://www.mindat.org/min-3161.html>. Acesso em 16 abr 2019.

HUGHES, J. J.; Trtik, P. Micro-mechanical properties of cement paste measured by depth-sensing nanoindentation: a preliminary correlation of physical properties with phase type, **Mater Charact**, v. 53, ns. 2-4, 223-231, 2014.

ITI-NORTHWEST, Cement/monograph. *In*: The Science of Concrete, [s.d.]. Disponível em: iti-northwest.edu/cement/monograph/monograph_3.2.html. Acesso em: jan. 2019.

JENNINGS, H.M. *et al.* A multi-technique investigation of the nanoporosirt of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 3, p. 329-336, 2007.

JUENGER, M.; WINNEFELD, J.; PROVIS, J.; IDEKER. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research**. v. 41, p. 1232-1243, 2011.

KRIVENKO, P. Review: Why alkaline activation – 60 years of the theory and practice of alkali-activated materials. **Journal of Ceramic Science and Technology**. v. 08 n. 3, p. 323-334, 2017.

LARA, L. F. S. **Aglomerante de baixo carbono a partir de cinza de cavaco de eucalipto e sílica ativa**. 2016, Belo Horizonte: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Tese, mestrado em Engenharia de Materiais.

LI, C.; SUN, H.; LI, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. **Cement and Concrete Research**. v. 40. p. 1314-1349, 2010.

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

MARTIRENA F., MONZÓ J., Vegetable ashes as supplementary cementitious materials, **Cement and Concrete Research**, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.015>.

METHA, P.M.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. São Paulo, 2ª. ed., 2014, 751p.

MINDESS, S., YOUNG, J.F. & DARWIN, D. 2003. **Concrete**, 2nd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall

MONDAL, P.; SHAH, S. P.; MARKS, L. D. A reliable technique to determine the local mechanical properties at the nanoscale for cementitious materials. **Cement and Concrete Research**. v. 37, n. 10, p. 1440-1444, 2007.

OLIVER, W. C.; PHARR, G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**. . v.19, n. 1, p. 3-20, 2004.

OLLIVIER, J.; VICHOT, A. **Durabilidade do Concreto: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente**. Ed. IBRACON. São Paulo, 1ª. ed., 2014. 606 p.

PARIS, J. M.; ROESLERR, J. G.; FERRARO, C.C.; DEFORD, H. D.; TOWNSEND, T. G. A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete. **Journal of Cleaner Production**. v. 121, p. 1-18, 2016.

PETRUCCI, ELADIO G. R. **Concreto de Cimento Portland**. Rio de Janeiro. Editora Globo, 1971.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Alkali activated materials state-of-the-art**. Report RILEM TC 224 – AAM. RILEM State-of-the-art Report Book Series, v. 13, 2014.

PROVIS J. L. Alkali-activated materials, Cement and Concrete Research, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>.

SCRIVENER, K. L. *et al.* **Eco-efficient cements: potential, economically viable solutions for a low-CO₂, cement based materials industry**. UNEP, 2016. 50p.

SEVERO, C. G. S. Características, propriedades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v.8, p. 55-67, 2013.

SHIMADZU. DUH-211/DUH-211S Series Dynamic Ultra Micro Hardness Tester, 2018. <http://www.shimadzu.com/an/test/hard-visco/duh.html>. Acesso em 17/08/2018.

SILVA, F. J. *et al.* **Cimentos geopoliméricos**. Instituto Militar de Engenharia (IME). [s.d.].

SILVA, W.R.L. *et al.* Nanotechnology and construction: use of nanoindentation measurements to predict macroscale properties of high strength cementitious composites. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**. v. 5, n. 3, s. p., 2012.

STUTZMAN, P. Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure. **Cement and Concrete Composites**. v. 26, p. 957-966, 2004.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. London: Thomas Telford, 1nd edition, 1992.

TORGAL, F. M.; ALVES, S. P.; CASTRO GOMES, J. P. Properties and durability pf alkali activated binders: a review. **Cement and concrete Research**. p. 1315-1322, 2008.

VAN DEVENTER, J.S.J. *et al.* Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali-activated materials. **Waste and Biomass Valorization**. V.1, p. 145-155, 2010.

VANDAMME, M.; ULM, F. J. Nanogranular origin of concrete creep. **Proc Natl Acad Sci USA**. v. 106 n. 26, p. 10552-10557, 2009.

VANDAMME, M.; ULM, F. J. Nanoindentation investigation of creep properties of calcium silicates hydrate. **Cement and Concrete Research**. v. 52, n.10, p. 38-52, 2013.

WEI, Y.; GAO, X.; LIANG, S. Nanoindentation-based study of the micro-mechanical properties, structure, and hydration degree of slag blended cementitious materials. **J Mater Sci**. v. 51, p. 3349-3361, 2016.

WOLTER, A. Influence of the kiln system on the clinker properties. **Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden**, v. 38, n.12, p.327-329, Dez. 1985.

ZHU W. *et al.*, Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks. **Mater Charact**. v. 58, n.111-112, p. 1189-1198, 2017.