

## ENGENHARIA CIVIL

# Ligantes Geopoliméricos. Uma Alternativa ao Cimento Portland?

## RESUMO

O presente artigo aborda o desenvolvimento de uma nova família de materiais ligantes, obtidos a partir da activação de aluminosilicatos, que se caracterizam por uma elevada durabilidade e menores emissões de dióxido de carbono que o cimento Portland, constituindo-se como um sério contributo para uma construção mais sustentável.

## 1. INTRODUÇÃO

A investigação sobre ligantes alternativos ao cimento Portland merece, desde há alguns anos a esta parte, uma particular atenção por parte da comunidade científica. Por um lado, tal deve-se ao reduzido desempenho ambiental daquele ligante, em termos de emissões de carbono, já que durante a sua produção ocorrem emissões de CO<sub>2</sub> através da descarbonização do calcário (CaCO<sub>3</sub>), de acordo com a reacção abaixo:



Para cada tonelada de clínquer vão, assim, libertar-se para a atmosfera 579 kg de CO<sub>2</sub>, e isto independentemente da eficiência do processo utilizado. A este valor é ainda necessário somar aproximadamente 390 kg de CO<sub>2</sub>, devidos à utilização de combustíveis fósseis consumidos durante a produção do clínquer. Simplificadamente, pode, por isso, afirmar-se que durante a produção de uma tonelada de clínquer de cimento se produz quase uma tonelada de CO<sub>2</sub>. Como é público, as emissões de carbono constituem hoje motivo de grande preocupação, não só pelo facto de serem as primeiras responsáveis pelas alterações climáticas do nosso planeta, como também por poderem vir a implicar penalizações financeiras para os países onde são emitidas.

Tenha-se presente, a este respeito, que a produção de cimento Portland a nível mundial, embora somente de 1.200 milhões de toneladas anuais no início do séc. XX, é já de 2.600 milhões de toneladas/ano, sendo que as projecções apontam para que este valor possa duplicar nos próximos 40 anos (Fig.1), facto que agravará de modo substancial os efeitos negativos das referidas emissões. Actualmente, a indústria cimenteira produz cimentos com substituição parcial por filler (pó de pedra) e subprodutos de características cimentícias (escórias) e pozolánicas (cinzas volantes), de forma a reduzir o seu nível de emissões e também o seu custo. Contudo, o potencial de redução de emissões obtido dessa forma é, no entanto, e segundo alguns investigadores, bastante limitado. Por outro lado, as investigações sobre novos materiais ligantes ficam também a dever-se ao facto de bastantes estruturas construídas com recurso ao cimento Portland (há apenas algumas décadas atrás) apresentarem já sinais de deterioração precoce. Na verdade, são inúmeros os casos de deterioração precoce de estruturas de betão armado. Mehta [2] refere um caso de deterioração de estacas 12 anos após a sua construção e também um caso de um túnel no Dubai que, concluído em 1975, teve de ser completamente reparado em 1986. Gjorv [3]

menciona um estudo sobre pontes construídas na Noruega, em que 25% apresentavam, pouco tempo depois, deterioração por corrosão de armaduras. Outros autores [4] citam estudos que indicam que 40% das cerca de 600 mil pontes existentes nos Estados Unidos estariam afectadas pela corrosão, o que implicaria custos de reparação de aproximadamente 50 mil milhões de dólares.

De facto, as estruturas de betão armado construídas com cimento Portland têm na sua durabilidade o seu “calcanhar de Aquiles”. A sua vida útil prevista era de 100 anos nos anos 50, 75 anos nos anos 70 e actualmente é já (em grande parte dos casos) somente de 50 anos [5]. Como já reconhecia o Engenheiro Sousa Coutinho na sua mediática obra “...a sua elevada alcalinidade tornou um material instável... pelo que a sua duração não será muito longa...”. Para lá daquilo que é a reduzida durabilidade dessas estruturas, em virtude de deficiente colocação e cura do betão, na verdade, a durabilidade fica a dever muito ao próprio material em si, que apresenta uma elevada quantidade de cal, que é facilmente susceptível de ataque químico e com uma permeabilidade relativamente elevada, que permite o ingresso de água, gases e substâncias agressivas, que provocam fenómenos de carbonatação e de corrosão das armaduras.

## 2. LIGANTES GEOPOLIMÉRICOS

Os ligantes geopoliméricos, também usualmente designados por ligantes obtidos por activação alcalina, remontam à década de 40, com os trabalhos de Purdon [6] na Bélgica, que utilizou escórias activadas alcalinamente com hidróxido de sódio. Contudo, foi Glukhovskiy [7] o primeiro investigador a analisar os ligantes utilizados em construções históricas, como nas pirâmides egípcias e nos

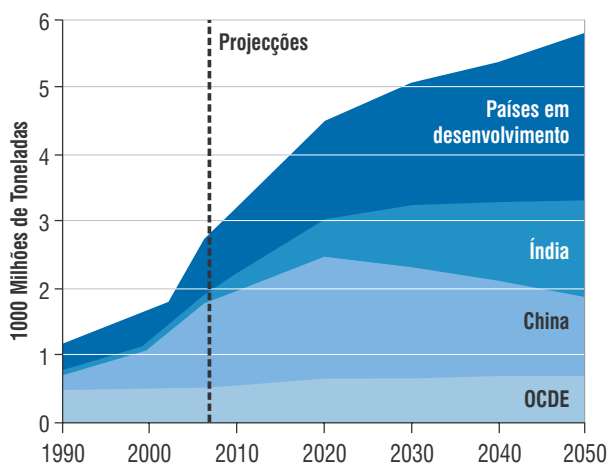
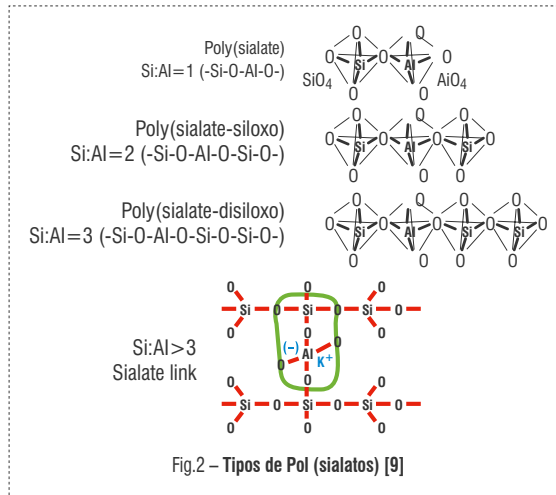


Fig. 1 – Previsão do consumo de cimento Portland [1]

templos romanos, concluindo serem os mesmos compostos por aluminossilicatos cálcicos hidratados, à semelhança dos que ocorrem no cimento Portland e fases cristalinas do tipo analcite, uma rocha natural existente na crosta terrestre e que explicaria a durabilidade daquele tipo de ligantes.

Baseando-se nessas investigações, Glukhovskiy desenvolve um novo tipo de ligantes a que chama de “solo-cimento”; a designação “solo” pelo facto de se assemelhar a uma rocha natural, e “cimento” pela sua capacidade ligante. Os “solo-cimentos” eram obtidos a partir de aluminossilicatos minerais moídos, misturados com resíduos industriais ricos em alcalis. As pesquisas no domínio dos ligantes obtidos por activação alcalina sofreram um incremento exponencial a partir das descobertas efectuadas pelo investigador francês Joseph Davidovits [8], que desenvolveu e patenteou ligantes obtidos por activação alcalina de caulino e metacaulino, tendo criado em 1978 o termo “geopolímero”. Para Davidovits, os geopolímeros são uma adaptação moderna de processos utilizados pelos Romanos e Egípcios em termos de ligantes estruturais. Este autor, após estudos sobre as pirâmides do Egipto, avança mesmo a hipótese daquelas construções não utilizarem pedra natural mas antes ligantes produzidos pela mão humana. Baseando-se em estudos químicos e mineralógicos, constatou que os referidos blocos não são de pedra calcária natural, mas sim de um ligante feito a partir da mistura de calcário oriundo de Gizé com NaOH, produzido no local pela mistura de cal, carbonato de sódio e água. Segundo as análises efectuadas, enquanto as pedras naturais são compostas por folhas fossilizadas dispostas paralelamente entre si em camadas sedimentares, nos blocos das pirâmides essas

camadas são orientadas aleatoriamente, como aconteceria num ligante tradicional. Estudos mineralógicos por difracção de raios-X de amostras das várias pirâmides indicam que a calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) é a fase cristalina predominante, contudo detecta-se também na microestrutura um material amorfo composto por aluminossilicatos e um zeolito do tipo analcite ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Aliás, em 2004,



o investigador belga G. Demortier publicou um estudo efectuado com recurso a ressonância magnética nuclear (NMR) e levado a cabo no Laboratoire d'Analyses par Reactions Nuclaires (LARN), no qual são avançados argumentos bastante sólidos em defesa da tese do Professor Davidovits. A comparação dos espectros de ressonância para a sílica e a alumina, entre uma amostra da pirâmide de Quéops e uma amostra de ligante geopolimérico, revela que a primeira contém aproximadamente 15% de ligante geopolimérico. Davidovits sugeriu para a designação química de geopolímeros o termo poli(sialatos), em que Sialato é uma abreviação para óxido aluminossilicato.

A rede de sialatos é composta por aniões tetraédricos  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  compartilhando os oxigénios dos vértices. Havendo necessi-

dade de iões positivos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) estarem presentes na estrutura para compensarem o défice de carga eléctrica do  $\text{Al}^{3+}$  em coordenação tetraédrica (após desidroxilação o alumínio passa de coordenação 6 (octaédrica) para 4 (tetraédrica), a qual é mais instável. De acordo com Davidovits, os geopolímeros são polímeros pelo facto de se transformarem, policondensarem, ganharem forma e endurecerem rapidamente a baixa temperatura. Adicionalmente também são GEO-polímeros, isto é, inorgânicos, duros, estáveis até temperaturas até 1250 °C e não inflamáveis. Relativamente às emissões de dióxido de carbono dos ligantes geopoliméricos, Davidovits refere um valor de 184 kg de  $\text{CO}_2$  por tonelada de ligante; este valor deve, no entanto, ser encarado com algumas reservas, já que o mesmo não é confirmado por investigações mais recentes [11], que referem reduções relativamente às emissões do cimento Portland que ainda

assim podem chegar a 100%. Outros autores [12] compararam a análise do ciclo de vida de betões geopoliméricos, relativamente a betões à base de cimento Portland, concluindo que os primeiros apresentam emissões que são quase 70% inferiores às dos últimos. Os ligantes geopoliméricos, podem utilizar como matéria-prima qualquer material inorgânico constituído por sílica e alumina [13], mas preferencialmente que tenha sido sujeito a um tratamento térmico, que o torne um material amorfo (mais reactivo). Desta forma, podem ser utilizados como matérias-primas para os ligantes geopoliméricos, cinzas escórias ou até mesmo resíduos de minas e pedreiras, mesmo aqueles contendo metais alcalinos. A nível mundial, a investigação na área dos ligantes geopoliméricos centra-se hoje quase exclusivamente sobre as cinzas volantes, devido à



Fig. 3 – Escombrelas das Minas da Panasqueira junto aos lagos de lamas residuais que foram objecto de investigação

elevada quantidade que é anualmente produzida, estimando-se que apenas 20% desse volume seja reaproveitado. Em Portugal, no entanto, a escassez desse tipo de subprodutos (anualmente são produzidos apenas 0,4 milhões de toneladas de cinzas e escórias), o que representa menos de 10% da produção nacional de cimento Portland, leva a que a produção de ligantes geopoliméricos só seja exequível pelo recurso a precursores ricos em sílica e alumina de origem mineral. Relativamente a este contexto, Portugal possui, felizmente, uma tipologia de resíduos industriais onde predominam os resíduos de minas e pedreiras (58%), com a particularidade desse volume estar distribuído, de forma mais ou menos homogênea, por todo o território nacional, com excepção da região algarvia. A reutilização deste tipo de resíduos na produção de novos ligantes, trará assim vantagens ambientais acrescidas, além daquelas que resultam de um material caracterizado pelo seu reduzido nível de emissões de dióxido de carbono.

No âmbito dos seus trabalhos de Doutoramento realizados entre 2004 e 2007 na Universidade da Beira Interior, o primeiro autor do presente artigo estudou o desenvolvimento de ligantes geopoliméricos a partir de resíduos de minas (Fig. 3), tendo conseguido sintetizar um ligante caracterizado por elevadas resistências, tanto iniciais, como finais, baixa absorção e elevada durabilidade [14-17]. A título de exemplo, foram observadas resistências à compressão de 30, 70 e 90 MPa, respectivamente ao fim de 1, 28 e 90 dias de cura. Os novos ligantes caracterizam-se também por apresentarem uma boa resistência ao desgaste por abrasão (perda de massa máxima inferior a 25%), sendo que no mesmo ensaio os betões correntes à base de cimento Portland apresentaram perdas de massa entre 40 a 60%. Os referidos materiais apresentaram também uma resistência química relativamente elevada, sendo que a composição com o melhor desempenho apresenta perdas de massa após exposição aos ácidos (clorídrico, nítrico e sulfúrico) de apenas 2,6%. Em termos de custos, importa, no entanto, ressaltar que o cimento Portland é substancialmente mais económico que os ligantes geopoliméricos. Todavia, se a comparação for feita em termos do rácio custo/resistência, os betões geopoliméricos já se tornam competitivos. Sabe-se, inclusive, que aqueles materiais se tornam mais económicos face aos betões



Fig. 4 – Manilhas para redes de águas residuais em betão geopolimérico com uma vida útil estimada de 900 anos [20]

correntes, para classes de resistência C50/60 ou superiores, pelo que, a curto prazo, a sua exploração deverá passar por nichos de mercado que façam uso de betões de elevado desempenho. Enquadram-se nesta situação, por exemplo, as travessas monobloco para tráfego ferroviário, as quais implicam o uso de betões com uma resistência à compressão aos 28 dias acima de 60MPa. Importa, aliás, ter presente a este respeito, que são bastante frequentes os casos de deterioração precoce de travessas monobloco executadas com betões à base de cimento Portland, seja devido a reacções do

tipo alcáli-silica, seja por formação retardada de etringite [18]. Além disso, e como referem alguns investigadores [19], um aumento de três vezes da capacidade resistente de um betão, implica reduções na ordem dos 50% no consumo de aço (em pilares) e de 33% no consumo do volume de betão, pela utilização de secções mais esbeltas. Por outro lado, como os geopolímeros apresentam resistências à tracção bastante elevadas de aproximadamente 10MPa, tal facto poderá permitir poupanças acrescidas no consumo de aço. A estas vantagens, acresce ainda que estes materiais apresentam uma vida útil superior ao cimento Portland (Fig. 4) e permitem a colocação de estruturas em serviço mais rapidamente (ao fim de apenas 24h os geopolímeros apresentam uma resistência mecânica bastante elevada, nalguns casos de quase 40MPa). A médio prazo, é previsível que o elevado nível de emissões de CO<sub>2</sub>, geradas na produção do clínquer de cimento Portland, passe a ser considerado como um custo ambiental daquele ligante, pelo que tal irá certamente reduzir de forma considerável a competitividade económica do mesmo, face aos ligantes geopoliméricos, restando somente saber quando ocorrerá essa situação. ■

Referências Bibliográficas

[1] Taylor, M.; Gielen, D. (2006) Energy efficiency and CO<sub>2</sub> emissions from the global cement industry. International Energy Agency.

[2] Mehta, P.K. (1991) Concrete in marine environment. Elsevier Science Publishers, New York USA

[3] Gjov, O.E. (1994) Steel corrosion in concrete structures exposed to Norwegian marine environment. ACI Concrete International Vol.16, pp.35-39

[4] Ferreira, R. M. (2009) - Service-life Design of Concrete Structures in Marine Environments: A probabilistic based approach. ISBN-13: 978-3639167108, VDM Verlag Dr. Muller Aktiengesellschaft & Co. KG.

[5] Flaga, K. (2000) - Advances in materials applied in civil engineering. Journal of Materials Processing Technology Vol.106, pp.173-183

[6] Purdon, A. O. (1940) - The action of alkalis on blast furnace slag. Journal of the Society of Chemical Industry Vol.59, pp.191-202

[7] Glukhovskiy, V. D. (1959) - Soil Silicates. Gostroiizdat Publish. Kiev, USSR

[8] Davidovits, J. (1979) - Synthesis of new high temperature geopolymers for reinforced plastics/composites. SPE PACTEC 79 Society of Plastic Engineers, Brookfield Center, pp.151-154

[9] Davidovits, J. - Geopolymer chemistry and sustainable development. The Poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry. Proceedings of 2005 Geopolymere Conference.1 (2005) 9-15.

[10] Davidovits, J.; Comrie, D. C.; Paterson, J.H.; Ritcey, D.J., Geopolymeric concretes for environmental protection. ACI Concrete International Vol.12, 30-40 (1990)

[11] Duxson, P.; Provis, J.; Luckey, G.; Van Deventer, J. (2007) - The role of inorganic polymer technology in the development of "Green Concrete". Cement and Concrete Research Vol.37, pp.1590-1597.

[12] Weil, M.; Dombrowski, K.; Buchwald, A. (2009) - Life-cycle analysis of geopolymers. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, ISBN -13: 978 1 84569 449 4, Ed. J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, pp.194-210.

[13] Xu, Huya; Deventer, J. S. J. (2000) - The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. International Journal of Mineral Processing Vol.59, pp.247-266.

[14] Torgal, F. P.; Gomes, J. P.; Jalali, S. (2007) Investigations about the effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders. Cement and Concrete Research Vol. 37, pp.933-941.

[15] Torgal, F. P.; Gomes, J. P.; Jalali, S. (2008) Properties of tungsten mine waste geopolymeric binder. Construction and Building Materials Vol.22, pp.1201-1211.

[16] Torgal, F. M. Alves S. P.; Gomes, J. P.; JALALI, S. (2007) Alkali-activated Tungsten Mine Waste mud Binder versus OPC concrete. Acid and abrasion resistance". Alkali Activated Materials- Research, Production and Utilization 3rd Conference, 2007, pp.693-700, ISBN 978-80-867-42-19-9. Edited by Agentura Action, Praga, República Checa.

[17] Torgal, F. P.; Gomes, J. P.; Jalali, S. (2009) Utilization of mining wastes to produce geopolymers. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, ISBN -13: 978 1 84569 449 4, Ed. J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, pp.267-293.

[18] Sahu, S.; Thaulow, N. (2004) Delayed ettringite formation in Swedish concrete railroad ties. Cement and Concrete Research Vol. 34, pp.1675-1681.

[19] Hegger, J.; Nitsch, A Burkhardt, J. (1997) Hchleistungsbeton im Fertigteilbau. Betonwerk Fertigteil - Technik Vol. 2, pp.81-90.

[20] Gourley, J.; Johnson, G. (2005) Developments in geopolymer precast concrete. In Proceedings of Geopolymer 2005 World Congress, Geopolymer Green Chemistry and Sustainable Development Solutions, S.Quentin, France, pp.139-143.