

CAPÍTULO 1 - SISTEMAS LIGANTES ANTIGOS E MODERNOS

1.1. Aspectos Gerais

É um facto consabido que na Natureza todos os componentes da Litosfera estão submetidos a um potencial de transformação que se exerce de maneira permanente e que visa sempre a obtenção de condições de maior estabilidade.

De uma forma geral, com excepção dos metais nobres e dos gases raros, todos os elementos da Tabela Periódica se encontram combinados entre si, não existindo no estado livre, e, portanto, as reacções químicas de combinação entre os mais distintos componentes das rochas e dos solos com a água e o ar, para apenas nos situarmos no âmbito dos fenómenos que essencialmente dizem mais respeito a este trabalho, não são mais do que processos de estabilização e de atenuação de diferenças, na direcção de produtos finais mais estáveis e por isso mesmo menos alteráveis (*Princípio da Estabilidade*) [4].

Dito de outra forma, a variação da Energia Livre de Gibbs, ΔG , tende para valores positivos, por aumento da entalpia. Deixa de se verificar potencial para a combinação espontânea dos diferentes elementos ou compostos em contacto e, se não houver modificação da pressão, as alterações dos produtos estáveis só se verificarão, em princípio, à custa do fornecimento de energia ao sistema. Pelo que a variação da entalpia tende a ser positiva [4].

Os fenómenos de alteração não acontecem obviamente apenas por via química, sendo importantes as acções físicas de desgaste e erosão provocadas pelos agentes meteóricos e geofísicos (e também pela acção dos seres vivos). Mesmo os produtos finais, embora quimicamente mais estáveis e de maior durabilidade, não escapam imunes à agressividade do ambiente que os envolve.

Poderá então dizer-se que os processos que usualmente classificamos de corrosão ou alteração, são afinal manifestações mais ou menos evidentes deste tipo de fenómenos reactivos, de transformação de um produto instável, submetido a todo um conjunto de acções do meio, num produto final dotado de maior inércia química e, por isso, também com menos potencial de modificação.

Posta a questão desta forma, pode então compreender-se a importância e o alcance de se conhecer e identificar o conjunto de transformações a que estão sujeitos os vários materiais que correntemente são utilizados como matérias primas na indústria e nas diferentes actividades do Homem. É, de facto, importante poder garantir-se a conservação de determinadas propriedades ou comportamentos que se reconhecem nesses materiais e nos seus derivados, durante um período de tempo estabelecido (vida útil), ainda que expostos à acção de diversas condições de agressividade.

Certas reacções químicas de combinação podem, por si só, originar ruptura parcial ou total da estrutura do material, ou torná-lo mais facilmente erodível pelas acções físicas e químicas a que o mesmo está submetido. Outras reacções, porém, embora conduzindo a materiais mais estáveis e menos erodíveis, não impedem que estes sofram sempre algum desgaste perante condições envolventes mais ou menos agressivas e de incidência mais continuada. Daí o ciclo contínuo de transformações que são característicos de uma dinâmica aparentemente interminável.

Nos materiais de construção que se utilizam no dia a dia, este tipo de comportamentos está naturalmente presente. E, se se conhece com algum detalhe a maneira de conservar a madeira e de proteger os metais (e em particular os aços), reveste-se de particular importância a conservação dos betões e argamassas, materiais de que são feitas a grande maioria das construções que o Homem concebe, constrói e utiliza. Consequentemente, tem merecido desde há algum

tempo grande atenção a problemática das condições que afectam a durabilidade e estabilidade química dos cimentos, ligantes que são a base do fabrico daqueles produtos, já que os materiais pétreos presentes maioritariamente no betão não evidenciam, para a mesma escala de tempo, qualquer alteração digna de nota.

Beneficiando da grande abundância de obras com várias décadas de existência e nas mais variadas condições de exposição, tem-se procurado conhecer com maior detalhe as reacções de alteração/cominação a que os betões e argamassas estão sujeitos ao longo do tempo, e tentado avaliar de que modo os cimentos hidráulicos do tipo Portland, os mais utilizados na prática corrente, podem ser melhorados por forma a garantir os níveis de comportamento e desempenho que deles se espera.

Assim, por exemplo, reconhecendo-se que uma parte importante dos problemas de ataque químico e físico que se verificam nos betões (e também nas armaduras) derivam de aspectos ligados com a porosidade, deu-se particular atenção às questões de ordem física ligadas com a formação e distribuição dos poros na massa do betão, já que seria por meio destes, ao comunicarem entre si e com o exterior, que se faria a penetração de grande parte dos agentes agressivos.

A porosidade acessível do betão representa, de facto, uma porta aberta para a entrada dos agentes líquidos e gasosos capazes de favorecer e/ou promover alterações químicas no interior do betão, alterações que podem afectar a durabilidade e a estabilidade do cimento. E, por isso, têm-se proposto modificações importantes na composição dos cimentos e dos próprios betões, misturando materiais muito finos e reactivos que exercem simultaneamente acções químicas de combinação e físicas de ocupação dos vazios (como por exemplo cinzas volantes, sílica de fumo, alumina finamente dividida, metacaulinos, etc.). Dado que as reacções de carácter pozolânico destas adições só se verificam após a formação de hidróxido de cálcio que decorre da hidratação do cimento, os

produtos de reacção que se obtém são precipitados nos vazios da estrutura primeiramente constituída pelos produtos de hidratação do cimento [5].

Sabe-se também que todos os betões, mesmo depois de alguns anos em serviço, apresentam uma quantidade não desprezável de partículas de cimento por hidratar, que acabam por funcionar no seio da massa como simples *filler* [6]. Este cimento não hidratado, actuando propositadamente ou não como *filler*, é com certeza um produto dispendioso e, portanto, pode ser substituído por adições de menor custo sem prejudicar o comportamento e as propriedades do betão. Normalmente é vantajoso propor um material de adição que, além da ocupação física dos vazios de diminuta dimensão, tenha ainda a capacidade adicional de se combinar quimicamente com o hidróxido de cálcio livre, promovendo a formação de geles de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) de resistência e durabilidade mais elevadas. Estas adições activas, como por exemplo as cinzas volantes, as cinzas vulcânicas (pozolanas naturais) ou os metacaulinos, consubstanciam uma reacção fundamental designada por reacção *pozolânica*, já conhecida e usada empiricamente na Antiguidade e cuja relevância nos processos cimentíceos, pelas razões que mais à frente se referirão, ainda não se encontra totalmente identificada.

As pequenas partículas de pozolana (naturais ou artificiais) são geralmente mais lentas em reagir que as partículas do cimento. Todavia, quando são dispersadas na massa do betão, geram um grande número de pontos de nucleação à volta dos quais se podem formar ou precipitar os produtos de hidratação [7]. Este mecanismo torna a pasta mais homogênea e mais densa, promovendo-se em fase posterior a chamada reacção *pozolânica* entre a sílica amorfa da adição e o hidróxido de cálcio resultante da hidratação do cimento Portland. Além do mais, verifica-se, como se referiu, o efeito físico complementar de preenchimento dos vazios, cujo volume final fica assim mais reduzido. Esta acção conjunta, química e física, tem permitido melhorar significativamente o desempenho dos betões.

Também se têm verificado melhorias na produção e escolha dos inertes, na forma de obtenção da sua graduação, nos métodos de pesagem e controlo de desvios da granulometria de referência.

Por outro lado, são assinaláveis os progressos na química dos adjuvantes, obtendo-se produtos que permitem reduções significativas da água de amassadura e o aumento substancial da plasticidade e trabalhabilidade das massas frescas. Mercê de uma melhoria substancial das suas propriedades tensio-activas, certos adjuvantes garantem a obtenção de um grau de hidratação mais rápido do cimento pela redução das partículas não hidratadas, dando consequentemente lugar à formação mais compacta e mais resistente do produto final.

Os procedimentos de cura têm sido também analisados, verificando-se quais as condições de temperatura e humidade ideais dentro dos vários condicionalismos de ordem prática.

Por outro lado, tem-se actuado também ao nível do transporte e dos processos de colocação dos betões em obra, dando particular ênfase à vibração, com o desenvolvimento de melhores técnicas e de equipamentos de maior frequência e capacidade, permitindo uma mais completa e mais rápida expulsão da fase gasosa e reduzindo ao máximo os problemas de segregação dos componentes do betão ou fenómenos de exsudação que possam prejudicar a formação de uma rede cimentícia homogénea e densa.

Enfim, as cofragens foram estudadas no sentido de permitir uma maior e mais rápida absorção do ar que está presente na fase de mistura e colocação, ao mesmo tempo que facilitam a drenagem da água em excesso na zona de interface com o betão [8].

De um modo objectivo, estas e outras intervenções concorrem para conferir maior estanquicidade e menor permeabilidade das estruturas de betão à penetração dos agentes agressivos, e por essa via conferem naturalmente maior resistência mecânica e durabilidade a betões e argamassas.

1.2. Cimentos Antigos

Em comparação, pouca atenção tem sido dada à constituição química dos cimentos do tipo Portland e à influência que essa mesma composição química, centrada na química do cálcio, necessariamente tem na estabilidade global dos betões e argamassas, em que o cimento participa como ligante e no desenvolvimento de mecanismos de resistência física ao desgaste e à abrasão continuadas dos mesmos produtos. Desperdiçam-se, ou pouca atenção se dá, às evidências de comportamento químico e físico em termos de durabilidade, que são patentes, por exemplo, nos materiais cerâmicos.

Certos materiais cerâmicos, envolvendo ou não tratamentos térmicos de alta temperatura, são reconhecidamente materiais de elevada resistência ao desgaste e assinalável inércia química, permitindo-lhes atravessar praticamente incólumes as agressões do Tempo, embora apresentem sempre alguma insuficiência de tenacidade [9].

De facto, enquanto se encontram frequentemente exemplos de degradação acentuada de betões e argamassas fabricadas com CPN em estruturas com pouco mais de 20 anos, os restos de materiais cerâmicos que abundam em quase todas as escavações e descobertas da Arqueologia, ou mesmo construções antigas que se encontram ainda a funcionar estruturalmente, apresentam desgastes mínimos do ponto de vista químico e físico: por exemplo, no Coliseu de Roma, construído há cerca de 2000 anos, os degraus das escadas de acesso ao primeiro piso, executados

com tijolos cerâmicos maciços colocados em cutelo, apresentam desgastes mínimos apesar de percorridos diariamente pelos milhares de turistas que visitam o monumento, para além da utilização intensa que este teve durante os seus seiscentos e muitos anos de funcionamento. Entretanto, são de todos conhecidas as escadarias de pedra (em granito e calcário, sobretudo), em monumentos nacionais com pouco mais de 400 anos, que mostram desgastes significativos na zona de passagem mais intensa.

No mesmo local, no Coliseu, foram usadas argamassas na constituição do núcleo das grossas paredes da envolvente principal, argamassas essas que apresentam notável estabilidade, pois mostram-se praticamente inalteradas passado já todo este tempo, sem qualquer evidência de desagregação ou modificação química face aos factores agressivos ambientais, nomeadamente água corrente, ar carregado de sais, ambientes marinhos e termais. Malinowski *et al.* [10,11] aperceberam-se de que, nos mesmos locais e debaixo das mesmas condições envolventes, betões modernos, concebidos e fabricados com uma tecnologia supostamente mais avançada, apresentam, em pouco tempo, sinais claros de alteração, afectação da sua coerência estrutural e perda das suas capacidades mecânicas.

Estudos realizados sobre cimentos antigos [12], com idades de até 9000 anos, como é o caso de argamassas encontradas ainda em serviço em Jericó, bem como outras realizações na Grécia, Turquia, Síria e sobretudo no Egipto, mostram curiosamente que, apesar da idade, tais cimentos patenteiam uma notável estabilidade, mau grado a acção permanente dos agentes meteóricos.

Os betões e argamassas antigas apresentam-se com a dureza e estabilidade da rocha natural, não evidenciando grandes sinais de desgaste ou alteração química e assumindo um comportamento mecânico continuado a um nível muito satisfatório [12].

É preciso referir que nem todas as estruturas antigas foram construídas com o mesmo tipo de materiais, já que apenas um pequeno número de obras apresenta as características que acima se assinalam e por isso ainda existe. A maior parte das construções antigas já desapareceu, não necessariamente apenas por razões de ordem estrutural; mas tudo leva a crer que os antigos construtores reservavam para determinadas construções mais importantes, materiais que, garantindo à partida melhor comportamento, não utilizariam com frequência por serem mais escassos, de mais difícil mobilização, ou eventualmente de custo mais elevado. É provável, porém, que a noção que eles tivessem quanto à durabilidade que tais materiais viriam a conferir às suas obras, fosse meramente superficial.

Nos finais do séc. XIX e dealbar do séc. XX, registou-se alguma euforia diletante à volta do pretenso segredo que envolveria o fabrico das argamassas romanas, cuja durabilidade tinha então merecido particular atenção. Foram sugeridas soluções à base de gema de ovo, sangue de boi e outros ingredientes quase mágicos, que se hoje nos fazem sorrir pelo melhor conhecimento entretanto coligido à volta das reacções de presa dos ligantes hidráulicos e da organização estrutural da matéria, ajudam a entender o interesse que os cimentos antigos já despertaram nesse tempo.

Perceber a razão de ser do excelente comportamento desses cimentos antigos, quando comparados com os seus equivalentes modernos, nomeadamente com os cimentos do tipo Portland, foi a motivação principal dos trabalhos que Viktor Glukhovsky, do Instituto de Engenharia Civil de Kiev, na Ucrânia, desenvolveu a partir dos anos 50 do século passado.

As conclusões da investigação que ele e a sua equipa conduziram ^[13], levaram à (re)descoberta de ligantes de base alcalina a partir de alumino-silicatos do tipo da escória industrial, dotados de propriedades apreciáveis e com um campo de aplicação muito promissor. Também em França e nos EUA, Davidovits desenvolveu materiais cimentícios por activação alcalina dos caulinos, obtendo

produtos que genericamente designou por *geopolímeros* ^[14] com aplicações em vastos sectores industriais e cujo comportamento em termos de durabilidade parece assemelhar-se, na sua notável estabilidade, ao dos materiais cerâmicos, pese embora o curto lapso de tempo ainda disponível e o reduzido número de realizações existentes.

As investigações de Glukhovsky incidiram sobretudo na natureza química dos cimentos antigos. Conduziu estudos de composição química, ensaios de difracção dos raios X, microscopia óptica e electrónica, entre outros, sobre amostras recolhidas em várias construções da Antiguidade, com o objectivo de averiguar qual o factor ou factores responsáveis por tão elevado grau de estabilidade ^[13].

Foram detectadas fases cristalinas de geles de silicatos cálcicos do mesmo tipo dos que ocorrem no cimento Portland, embora com estrutura ligeiramente diferente, mas também, com alguma surpresa, a presença de um zeólito, a **analcite**, um alumino-silicato alcalino hidratado, de estrutura tridimensional e a quem se atribui a responsabilidade pela resistência ao desgaste das argamassas e betões antigos ^[15]. Segundo Krivenko ^[15], a presença de analcite pode ocupar até cerca de 41 % da matriz cimentícia.

A presença deste zeólito permitiu compreender o modo de formação dos cimentos antigos: os zeólitos formam-se na Natureza, por exemplo, pela interacção entre cinzas vulcânicas muito finas e praticamente amorfas e ambientes lacustres de carácter alcalino (águas com elevado teor em carbonatos ou bicarbonatos de sódio). É possível também obter zeólitos nas mesmas condições a partir de sílica biogénica (esqueletos de radiolários e foraminíferos), certas argilas, feldspatos e algumas formas de quartzo ^[16].

Ora, o facto de os zeólitos encontrados nos cimentos antigos apresentarem um marcado carácter amorfo (detectado na difracção dos Raios X) levou a concluir que se tratam do produto final estável de uma reacção de fases intermédias, em condições de temperatura e humidade bem precisas. [17]. Ou seja, os zeólitos não foram usados como matéria de partida na obtenção dos cimentos, mas são apenas o resultado final de um processo reactivo, completamente diferente do que se verifica no CPN e que envolve alumino-silicatos, cal e outros materiais em meio alcalino.

De local para local, os cimentos antigos variam de constituição face à disponibilidade de matérias primas. Por exemplo, em certos cimentos romanos foram encontradas fases preponderantes de calcite (carbonato de cálcio sob forma cristalina) em revestimentos superficiais, possivelmente resultante de fenómenos de carbonatação da cal e que permitiam a protecção do substracto menos resistente [13].

Há algumas indicações que levam a concluir que, consoante o tipo e importância das obras, os antigos adoptavam este ou aquele tipo de material ou de técnica. Segundo Davidovits [18], apoiando-se na célebre obra de Vitrúvio “*De Architectura*” (Séc. I, DC), os ligantes à base de cal, que envolviam a conhecida reacção com o CO₂ atmosférico, eram utilizados na construção de edifícios e fundações de várias obras para o povo, enquanto que nas “obras de arte” os arquitectos romanos empregavam materiais mais nobres e de melhor comportamento: a *testa*, uma argila caulinítica calcinada, e o *carbunculus*, um tufo vulcânico alcalino de natureza alumino-silicatada. Estes dois produtos eram associados à cal apagada (hidróxido de cálcio), que reagindo com eles dava lugar a materiais estáveis constituídos essencialmente por fases hidratadas de C-S-H.

As pozolanas naturais vindas das cercanias do Monte Vesúvio eram usadas na construção de obras nas vizinhanças do mar ou na fundação de pontes,

enquanto que a *testa* e o *carbunculus* eram mais utilizados nas obras em terra, isto é, sem contacto directo com a água ^[19] (Vitrúvio, Livro V, 12).

De todos os modos, pode concluir-se que eram conhecidas na Antiguidade múltiplas formas de obtenção de cimentos, entre os quais o emprego de materiais reagentes de natureza alcalina parece constituir o traço comum ^[20].

Segundo Glukhovsky, é errado pensar-se que a durabilidade dos betões antigos se fica a dever à presença de geles de CSH, silicatos cálcicos hidratados ^[13]. Embora os CSH estejam quase sempre presentes na constituição química dos cimentos antigos, de resto com uma constituição ligeiramente diferente pois apresentam uma razão Ca/Si mais baixa do que no CPN, a composição química desses cimentos é consideravelmente diferente da deste, sendo de registar, além da presença de óxidos anfotéricos (de alumínio, silício e ferro), óxidos de metais alcalinos (sódio e potássio) em quantidades que o CPN não possui. Por outro lado, os trabalhos de Davidovits mostraram, como se verá mais à frente, que a cal não é constituinte fundamental nos ligantes obtidos por activação alcalina.

A própria carbonatação, considerada no betão de cimento Portland como uma reacção com consequências degenerativas, por implicar uma redução considerável do pH e a instabilização dos componentes cálcicos hidratados do cimento, mostra-se não ser prejudicial nos cimentos antigos, já que não afecta a durabilidade nem a resistência mecânica ^[13,15], apesar do maior grau de carbonatação do Ca(OH)_2 que alguns deles apresentam. A cal recarbonatada, sob a forma de microcristais de calcite, insolúveis e extremamente pequenos (de 1 a 5 μm de tamanho), dado que leva mais tempo a formar-se, parece actuar depois como um material inerte depositado e retido nos poros da matriz zeolítica, que se forma muito mais cedo ^[15].

Entre outras evidências ^[12] que escapam ao objectivo deste trabalho, foram também detectados zeólitos nas pedras que constituem as famosas pirâmides do planalto de Gizeh, no Egipto, sugerindo-se a ideia de que os egípcios dominavam a fabricação de cimentos do tipo zeolítico e terão eventualmente usado nas pirâmides um método de construção radicalmente diferente daquele que é tradicionalmente aceite pela Arqueologia. Ou seja, sugere-se que os blocos de pedra usados na construção das pirâmides são artificiais, isto é, são feitos de betão usando inertes calcários. De resto, a disponibilidade local das matérias-primas que são necessárias é grande: as lamas argilosas do Nilo são ricas em sílica e alumina, o carbonato de sódio (o célebre *natrum* dos embalsamamentos) existe em grande abundância, e a cal e o caulino também. A formação inicial de soda cáustica a partir da reacção do carbonato de sódio com a água, permite a activação da sílica, originando conjuntamente com a cal e a alumina materiais cimentícios muito semelhantes aos ligantes constituintes das rochas naturais. Embora o gel de C-S-H seja um componente básico da matriz, a durabilidade ficará a dever-se à formação dos zeólitos calco-sódicos que foram agora detectados. Esta teoria revolucionária, defendida por Glukhovsky e Davidovits, é de resto confirmada pela verificação feita com base em análises petrográficas, que num mesmo bloco de pedra da pirâmide de Chéops, se encontraram materiais pétreos originários de jazidas diferentes ^[9,21].

O Quadro 1.1. mostra a composição química de cimentos antigos encontrados em Roma. Como se vê, contêm na sua composição uma significativa presença de sílica e alumina, em quantidades muito superiores ao que ocorre no CPN (cerca de 24 e 8% respectivamente) e ainda da presença (>4%) de óxidos alcalinos (Na_2O , K_2O) cuja presença no CPN é muito condicionada. Estes minerais, adicionados sob a forma de cinzas vulcânicas, são de natureza marcadamente pozolânica.

Quadro 1.1. - Constituição Química dos Cimentos Antigos ^[13]

Constituição Química	Cimentos	Romanos
	160 AC	140 AC
SiO_2	42.00 %	39.56 %
Al_2O_3	14.48 %	14.01 %
$\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$	4.21 %	4.02 %
CaO, MgO	39.22 %	42.35 %

A presença de óxidos alcalino-terrosos, cálcio e magnésio, resulta de as cinzas vulcânicas serem combinadas com cal ou óxido de magnésio (resultante da calcinação da dolomite). Estes óxidos, em contacto com a água, hidratam, passando à fase de hidróxidos que possuem marcado carácter alcalino. Então, a reacção de activação alcalina é processada entre o agente alcalino e as cinzas vulcânicas, muito reactivas e constituídas por alumino-silicatos e óxidos alcalinos.

Parece ser possível, a partir das investigações conduzidas sobre os cimentos antigos, desenvolver sistemas ligantes de natureza diversa, que podem constituir uma alternativa credível aos cimentos do tipo Portland. A vantagem da aplicação desses cimentos agora (re)descobertos pode situar-se na sublimação das reconhecidas limitações do CPN em favor de um comportamento mais neutro e mais estável por parte de sistemas cimentícios em que o cálcio não é indispensável. Tais sistemas têm como base de partida os alumino-silicatos, que compõem grande parte dos compostos sólidos inorgânicos da crosta terrestre, sendo por isso mais abundantes que as matérias primas que são usadas no fabrico do CPN e que reproduzem, de acordo com a bibliografia existente, artificialmente a síntese das rochas naturais siliciosas, cujo elevado desempenho em termos da resistência mecânica e durabilidade é perfeitamente conhecido [14].

1.3. Cimentos Modernos do Tipo Portland

O cimento do tipo Portland, cuja invenção é atribuída a J. Aspdin na primeira metade do século XIX, tem assumido um papel primordial e crescente na vida e realizações do Homem, sendo hoje o material de construção mais utilizado em todo o Mundo e em particular nas obras de maior exigência estrutural. É um material relativamente barato, não envolve tecnologias muito elaboradas na sua manipulação e no fabrico dos betões e argamassas em que é comumente usado, e, moldando-se com facilidade a qualquer tipo de cofragem, permite a obtenção de

significativos níveis de resistência mecânica, sendo também, nas condições correntes, um material com apreciável durabilidade.

Os cimentos modernos do tipo Portland são constituídos pela combinação de óxidos de cálcio, silício, alumínio e ferro, provenientes do calcário, da argila e do gesso. Em termos percentuais a composição aproximada do cimento é a seguinte [22]:

▪ Cal (CaO)	60 a 67%
▪ Sílica (SiO ₂)	17 a 25%
▪ Alumina (Al ₂ O ₃)	3 a 8%
▪ Óxido de Ferro	0.5 a 6%

Diferentes proporções destes componentes básicos conduzem a diferentes tipos de CPN. As matérias primas utilizadas são o calcário (CaCO₃) e a argila (que contém os óxidos de silício, alumínio, ferro, magnésio, entre outros).

O índice de Vicat [22], definido como um índice de hidraulicidade, mostra a importância que a presença da sílica (SiO₂) e da alumina (Al₂O₃) têm na obtenção de produtos com elevadas resistências e a propriedade de endurecerem debaixo de água.

$$i_v = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{CaO}$$

Foi casualmente que se descobriu que a presença de “impurezas” (sílica e alumina) no calcário que se explorava para produzir cal por calcinação, dava lugar a um produto, diferente da cal mas com melhor comportamento mecânico e com a capacidade de ganhar presa debaixo de água. Vicat propôs a seguinte classificação [23]:

Classificação	Índice i_v
Cal aérea	0 - 0.10
Cal fracamente hidráulica	0.10 - 0.16
Cal medianamente hidráulica	0.16 - 0.31
Cal hidráulica normal	0.31 - 0.42
Cal altamente hidráulica	0.42 - 0.50
Cimento do tipo Portland	> 0.50

Embora esta classificação tenha sido realizada posteriormente à invenção (descoberta?) do cimento do tipo Portland, reconhece-se a Louis Vicat o mérito de ter posto em evidência a função importante da presença da argila (um aluminosilicato, como se sabe) no fabrico de sistemas ligantes e em particular na possibilidade do ganho de presa debaixo de água (a chamada hidraulicidade).

As margas, misturas naturais de calcário e argilas, são a matéria prima mais comum para o fabrico do CPN, mas nem sempre possuem aqueles dois componentes nas proporções mais adequadas, sendo, por isso, necessário proceder a correcções.

Depois de adequadamente proporcionadas, as matérias primas são trituradas e moídas por forma a obter uma mistura íntima, homogénea e bem doseada. É feita seguidamente a passagem por forno rotativo onde se vai verificar um processo de calcinação (e mesmo fusão parcial) a temperaturas da ordem dos 1450 a 1500° C [22]. Aqui, a mistura vai perder grande parte da água de formação e também o anidrido carbónico (CO₂) de constituição do carbonato de cálcio (que é devolvido para a atmosfera juntamente com os gases resultantes da queima do combustível - nafta ou carvão). A indústria do cimento em 1987, com uma produção anual de 1100 milhões de toneladas, era responsável por cerca de 5% das emissões globais de CO₂, que provocam grande parte do efeito de estufa [24]. À

taxa de crescimento actual, a produção em 2015 será de 3500 milhões de toneladas [1,25], representando 16% das emissões totais de CO₂.

O produto anidro resultante da calcinação é arrefecido muito rapidamente para evitar transformações cristalinas prejudiciais e designa-se por **clínquer**. É constituído pelos seguintes minerais:

- *Alite* - Silicato tri-cálcico ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$)
- *Belite* - Silicato bi-cálcico ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$)
- *Aluminato* - Aluminato tri-cálcico ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$)
- *Ferrite* - Alumino-ferrato tetra-cálcico ($4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$)

Finalmente, o clínquer é moído e acrescentada uma pequena quantidade de gesso (sulfato de cálcio) para regular a presa, já que os aluminatos (muito em particular o tri-cálcico) têm uma presa quase instantânea [22], o que prejudicaria a utilização prática do cimento. Obtém-se assim o cimento Portland.

A constituição do clínquer, acima referida, evidencia uma predominância do CaO (óxido de cálcio), que vai ter um efeito considerável nas propriedades e comportamento do ligante, principalmente em termos de durabilidade. Como se referiu, o óxido de cálcio representa em regra mais de 60% dos minerais constituintes do CPN. Este ligante pertence ao grupo genericamente designado de *ligantes hidráulicos* por fazerem presa com a água (mesmo submersos) por oposição aos *ligantes aéreos*, que só fazem presa em contacto com o ar, como por exemplo a cal (por combinação com o anidrido carbónico atmosférico).

A combinação do cimento com a água vai originar reacções de hidratação com a consequente formação de outro tipo de minerais: os silicatos de cálcio dão lugar à formação de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) e de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂). Por sua vez, a hidratação dos aluminatos de cálcio e de ferro

juntamente com o gesso, produz duas fases referidas como AFt (tri-sulfo-aluminato de cálcio, vulgarmente designado por etringite) e AFm (mono-sulfo-aluminato de cálcio, conhecido por monosulfato). A letra F indica uma possível substituição de ferro por alumínio, em ambas as fases [26].

Uma partícula de clínquer é na realidade um sólido multifásico, já que consiste basicamente em grãos de silicato de cálcio (50 – 100 μm) numa matriz intersticial de ferrite e aluminato. Cada um destes compostos apresenta reacções específicas com a água, sendo a reacção do C₃A a mais rápida e também aquela que liberta maior quantidade de calor, mas menor contribuição na resistência final. A resistência a longo prazo é essencialmente devida aos silicatos cálcicos, sendo o C₃S o mais reactivo e o que fornece melhores resistências iniciais, possuindo o C₂S menor velocidade de reacção mas com melhor contribuição a longo prazo [26].

Os silicatos de cálcio hidratados, C-S-H, apresentam uma morfologia de um gel pouco cristalino, com uma estrutura que se vai densificando ao longo do tempo, consoante o avanço das reacções de hidratação. São encontradas duas fases distintas de C-S-H, uma designada por *interior*, que se forma em redor das partículas originais de cimento não hidratado, e a fase *exterior* que se desenvolve nos espaços ocupados pela água. A micro-estrutura da fase interior é mais densa e detalhada do que a da fase exterior [26].

Pelo seu lado, o hidróxido de cálcio é a única fase de hidratação que tem composição química e estrutura cristalina bem definidas. A sua morfologia consiste basicamente em massivos cristais hexagonais [26].

É um facto indesmentível que, apesar dos inestimáveis serviços que têm prestado, os betões à base de CPN, quando submetidos a condições agressivas, podem evidenciar, por vezes no curto prazo de 10 anos, alterações importantes que afectam o seu comportamento estrutural. Além do problema das emissões gasosas que ocorrem na fase de fabrico, a utilização do CPN como ligante em argamassas e betões exige a utilização de materiais pétreos de escalonamento

granulométrico bem definido. É conhecida a inflexibilidade do CPN para aceitar misturas de matérias residuais, (com excepção de produtos de natureza pozolânica), agregados mal graduados ou sujos, sem perda sensível das suas resistências mecânicas. Isto implica grandes limitações a acções de reciclagem e/ou de incorporação de escombros, resíduos de pedreira ou mesmos de restos do próprio betão.

Por conseguinte, a utilização de betões de CPN impõe a continuada exploração de pedreiras e desmontes de rochas, com todos os inconvenientes para a degradação da paisagem que daí resultam.

Em suma, o CPN apresenta um conjunto de desvantagens que não só resultam em limitações à perenidade das suas propriedades, como também podem implicar um pesado vector de contaminação do ambiente:

- *elevado consumo energético na fase de fabrico, sendo preciso atingir nos fornos de clínquer temperaturas de até 1500°C;*
- *elevado grau de poluição ambiental, com produção de enormes quantidades de CO₂ (1 kg de clínquer ~ 1 kg de CO₂ libertado para a atmosfera);*
- *os betões e argamassas são a sede de fenómenos de carbonatação, acção que recombina o CO₂ atmosférico com os produtos de hidratação, nomeadamente com o hidróxido de cálcio, produzindo uma diminuição do pH abaixo do limiar de protecção das armaduras, no betão armado;*
- *a descalcificação do betão por desaparecimento do hidróxido de cálcio (combinado ou dissolvido), faz baixar o pH e reduz o nível de estabilidade dos componentes hidratados do cimento Portland, que assim ficam sujeitos a corrosão ^[22];*

- *considerável permeabilidade à penetração dos cloretos, com possibilidade de redução do ambiente alcalino que protege as armaduras, no caso do betão armado;*
- *baixa resistência ao ataque pelos sulfatos, que provocam reacções do tipo expansivo;*
- *sabe-se que o CO₂ ataca e decompõe, embora mais lentamente, todos os produtos de hidratação do cimento Portland ^[22];*
- *possibilidade de reacções álcalis-agregados fortemente expansivas, embora geralmente lentas;*
- *retracção apreciável, o que o torna pouco indicado para trabalhos de reparação;*
- *necessidade de utilização de materiais pétreos bem graduados (do ponto de vista granulométrico) para a obtenção de boas resistências mecânicas e baixa permeabilidade ^[15];*
- *nula reactividade com as argilas e partículas de pó ^[15];*
- *dependência considerável das condições de colocação em obra, o que pode agravar a exposição e fragilidade aos agentes agressivos.*

Pelas razões apontadas, é problemática a durabilidade das argamassas e betões fabricados com este tipo de ligante, especialmente em meios de maior agressividade (química e física), sendo difícil, mesmo hoje em dia, perspectivar uma vida útil superior a uns escassos 60 anos para qualquer obra construída com CPN. Ainda mais quando estes resultados de certo modo limitados, são obtidos à custa de alguma pressão sobre o Ambiente.

É, portanto, de grande importância a procura de soluções alternativas que sublimem estas desvantagens. R. N. Swamy, da Universidade de Sheffield, já em 1986 referia que: *“[...] a pesquisa de ligantes alternativos ou a substituição dos materiais dos cimentos, constitui um desafio ao desenvolvimento global. De um ponto de*

vista económico, tecnológico e ambiental, a substituição destes materiais cimentícios tem uma importância crucial no futuro da indústria da construção." [27].

De acordo com Mehta, citado por Sampaio e outros [25], a produção anual de cimento no Mundo em 1994 era da ordem das 1,2 biliões de toneladas métricas, lançando conseqüentemente na atmosfera uma quantidade equivalente de CO₂. O mesmo autor refere que as necessidades de materiais ligantes para o ano de 2015 devem atingir as 3.5 biliões de toneladas, devendo a procura ser satisfeita, não com o aumento da produção de CPN, mas à custa de adições (850 milhões de toneladas) e de ligantes obtidos por activação alcalina de metacaulinos (1650 milhões de toneladas).

No quadro das insuficiências de comportamento do cimento Portland acima indicadas, foram referidas, de acordo com Krivenko [15], duas limitações adicionais particularmente curiosas: a pouca capacidade deste ligante reagir directamente com a argila e com as partículas de *filler* ou pó, e a necessidade de se usar uma mistura muito bem graduada de agregados para se obter um betão de qualidade. De facto, os produtos de hidratação do cimento não apresentam qualquer capacidade para reagir quimicamente com a argila nem com as partículas finas. O cimento funciona apenas como uma cola, justificando-se, por isso, que para se obter o máximo de compacidade se imponha a necessidade de utilizar uma mistura pétreia com granulometria adequada. O betão vai buscar grande parte da sua resistência mecânica ao grau de compacidade da mistura dos diferentes tipos de partículas que compõem tradicionalmente o compósito. Independentemente das questões de ordem técnica, esta última limitação implica obviamente um razoável agravamento de custos.

De um ponto de vista global, o deficiente comportamento dos betões fabricados com CPN ficará a dever-se à elevada percentagem de óxido de cálcio presente na sua constituição, já que os minerais resultantes da hidratação, que acima se indicaram, praticamente não existem isolados na Natureza [15]. Eles só se mantêm estáveis em condições de elevada alcalinidade ($\text{pH} \geq 12$) [22], pelo que, quando este baixa, se eleva o seu potencial de transformação-combinação e esses

minerais ficam sujeitos a alterações químico-físicas durante toda a sua existência, com vista a alcançar a máxima estabilidade.

O hidróxido de cálcio é o responsável pelo ambiente alcalino nos betões, e a sua combinação com os materiais pozzolânicos (provocada) e com o CO₂ nos fenómenos de carbonatação (natural), vai provocar a descida do pH e a instabilização dos silicatos cálcicos, que se transformam então em hidróxido por perda de parte do óxido de cálcio que os constituem. A progressiva descalcificação dos betões e argamassas dá lugar, no limite, à formação de sílica gel, um pó sem propriedades ligantes. O mesmo acontece com os aluminatos que se transformam lentamente em alumina-gel. Este processo evolutivo é, porém, bastante lento, dependendo muito das condições em que se podem desenvolver os fenómenos de carbonatação – teor de humidade adequado e disponibilidade de CO₂ atmosférico.

O Princípio da Estabilidade, já atrás referido, aponta essencialmente para a possibilidade de ocorrência dos fenómenos e não dá qualquer indicação da velocidade com que eles podem verificar-se. A escala geológica, que é a escala natural em que os fenómenos de alteração se sucedem, demonstra claramente a não existência na Natureza de silicatos ou aluminatos cálcicos como compostos autónomos e livres. O que, se por um lado, não invalida a possibilidade de os fenómenos de degradação decorrerem dentro de uma escala de tempo relativamente ampla, também não põe de parte a possibilidade real de as alterações experimentadas pelo betão serem sensíveis e agravadas pela agressividade do meio, podendo, como muitas vezes acontece, materializar-se num lapso de tempo muito curto.

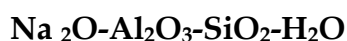
1.4. Os Cimentos de Base Alcalina

Com base nas investigações que conduziu sobre cimentos antigos, Glukhovsky propôs uma nova geração de ligantes, a que chamou “solo-cimentos”,

e cuja formação é semelhante ou praticamente análoga à de muitos dos minerais e rochas que constituem a crosta terrestre [13], onde intervêm óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, como é o caso dos zeólitos, das micas e dos feldspatos [15].

Os “solo-cimentos” contêm uma significativa quantidade de álcalis (sob a forma de Na_2O e K_2O , em proporções de 3 até 20%), que determinam as suas propriedades ligantes. As hipóteses de formação de ligantes do tipo “solo-cimento” são bastante vastas podendo ser concretizadas, nomeadamente a partir de [17]:

- Compostos solúveis de metais alcalinos em conjugação com sistemas de alumino-silicatos, sem a presença de cálcio, como as cinzas vulcânicas, ou certas cinzas volantes, os metacaulinos, as argilas calcinadas, e outros. Trata-se de sistemas de materiais alcalinos, ricos em SiO_2 e Al_2O_3 , com composição



ou

- Compostos ricos em cálcio: cal, cimento Portland, cimentos aluminosos, escórias de alto-forno, etc., envolvendo materiais alcalino-terrosos com um significativo teor em cálcio, com composição química do tipo



Ambos os sistemas são submetidos à activação alcalina com hidróxido de sódio ou de potássio, reacção que provocará alterações fundamentais na estrutura dos materiais componentes. Esta reacção é do mesmo tipo da verificada nos zeólitos naturais [17].

Ao último grupo pertencem os ligantes desenvolvidos e estudados basicamente na Ucrânia, por aquele investigador e a sua equipa, enquanto que no primeiro se incluem os sistemas cimentícios patenteados nos EUA e Europa por J. Davidovits, tendo por base a activação alcalina do metacaulino, ou caulino calcinado.

A possibilidade de obtenção de reacções de presa e endurecimento alargada a outros elementos, permitiu reformular a teoria dominante de que só os compostos constituídos com elementos pertencentes ao subgrupo IIA da Tabela Periódica, o chamado subgrupo dos alcalino-terrosos (Be, Ca, Mg, Sr e Ba) poderiam sofrer reacções de hidratação. A capacidade de endurecimento, na sequência de reacções de hidratação, é afinal também possuída por compostos organizados com elementos do subgrupo IA (Li, Na, K, Rb e Cs), conhecidos por metais alcalinos, formando associações aos pares, com elementos dos sub-grupos IIIA e IVA (alumino-silicatos), IIA e IVA (silicatos alcalino-terrosos) e IIA e IIIA (aluminatos alcalino-terrosos) [13,15].

Têm sido estudados com particular ênfase [28,29] os cimentos de escórias alcalinas (*slag-alkaline cements*) que podem atingir resistências mecânicas de até 150 MPa, são muito impermeáveis e apresentam baixa retracção. Além do mais, estes cimentos podem combinar-se com até 5% de argila e até 20% de partículas de pó (ou *filler*), moderando a exigência/necessidade de utilização de misturas bem graduadas de agregados [15].

Este facto novo e interessante explica-se facilmente: é que enquanto o CPN funciona apenas como cola (ressalva-se talvez o caso das ligações epitáxicas com os agregados calcários), os cimentos de base alcalina são activos, reagem com sistemas de alumino-silicatos (de que o pó é muitas vezes constituído), numa espécie de reacção pozolânica rápida, e que se convertem em condições hidrotermais adequadas, em fases amorfas ou semi-cristalinas de material

zeolítico, que por sua vez imobilizam as partículas de pó que eventualmente não tenham entrado na combinação [15].

Por este facto, as resistências mecânicas crescem a curto prazo, a uma taxa muito superior à do CPN e, paralelamente, a formação de material zeolítico muito semelhante ao que ocorre na Natureza, reforça significativamente a durabilidade e a estabilidade do betão feito com este ligante às agressões exteriores [14].

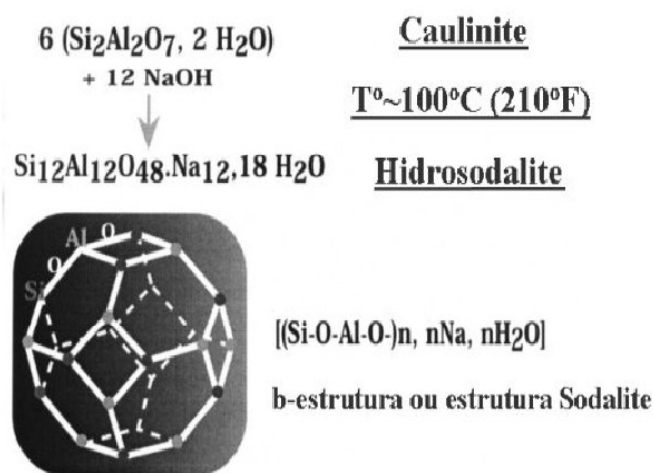
Pelo que fica dito, o aumento do doseamento de finos não constitui à partida uma dificuldade, já que o álcalis cáustico é activo e reage com os minerais constitutivos da argila ou com o pó de sílica. O único senão será o tempo de indução, tanto maior quanto mais alta for a percentagem de materiais finos, ou seja, quanto mais preponderantes forem as reacções do tipo pozolânico para a formação do material cimentício [25]. Todavia, se por um lado o tempo de indução pode ser consideravelmente reduzido pela acção da temperatura, o que nem sempre é prático ou conveniente, o que se verifica é que a acção do agente alcalino (à base de Na ou K) é consideravelmente mais forte do que a do alcalino-terroso (centrado no Ca), pelo que as reacções são bastante mais rápidas.

Os betões com ligantes de escórias alcalinas são reputados pelos rápidos ganhos de resistência mecânica: 30 MPa em 24 horas, 50 a 60 MPa em 3 dias e 150 MPa aos 28 dias [13,14].

Em 1976 Davidovits patenteou nos EUA, como se disse, cimentos de base alcalina, a que genericamente designou por “geopolímeros” e que se integram completamente nos conceitos que acabámos de expor [3]. A produção desses ligantes desenvolve-se nas seguintes etapas [17]:

- (a) mistura em proporções adequadas de calcário (CaCO_3), dolomite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) e caulino;

- (b) a mistura é triturada, moída e calcinada em fornos a temperaturas da ordem dos 900°C (substancialmente abaixo das temperaturas de clinquerização);
- (c) debaixo destas condições forma-se o metacaulino (kandoxi na designação de Davidovits), um material com propriedades pozolânicas, enquanto que por perda do CO₂ os carbonatos de cálcio e magnésio se transformam em óxidos de cálcio e de magnésio;
- (d) ao adicionar o carbonato de sódio (Na₂CO₃) ou carbonato de potássio (K₂CO₃) juntamente com água, forma-se soda cáustica (NaOH) ou potassa cáustica (KOH) que vão desencadear uma reacção fortemente exotérmica, com precipitação de um produto de características cimentíceas e que se assemelha à analcite e à hidrosodalite.

Fig. 1.1. - Geopolimerização da Caulinite ^[30]

O próprio caulino, em condições de pressão e temperatura adequadas (ver Fig. 1.1.), pode ser activado alcalinamente, conduzindo à formação de um zeólito com a estrutura da sodalite.

Deste modo, a admirável durabilidade dos cimentos antigos deixou de ser um segredo ou um mistério. A análise de difracção de Raios X demonstra que a durabilidade desses ligantes é devida à presença de cálcio, sódio e zeólitos calco-sódicos do tipo analcite ou hidrosodalite [15].

Existem já espalhadas pelo Mundo, desde os Estados Unidos (Lone Star, Pyrament, Metamax), França (Geopolymère), Alemanha (Tollit) e Nova Zelândia (MetaMax) várias fábricas destes ligantes de “nova” geração, com potencialidades mecânicas algo superiores às do cimento Portland.

Conseguir reproduzir em laboratório os mecanismos que deram lugar à formação da maior parte das rochas não sedimentares de natureza siliciosa, tem de ver-se como um resultado que abre um campo de possibilidades até aqui insuspeitas e que permite as mais justificadas expectativas.

1.5. Zeólitos

1.5.1. Génese e Constituição Química

Os zeólitos são um grupo de alumino-silicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio ou cálcio), caracterizados por uma elevada superfície interna de contacto e enorme capacidade de permuta de iões (catiões) [16].

A sua estrutura é cristalina, tri-dimensional, constituída por tetraedros de sílica $[\text{SiO}_2]^{4-}$ e alumina $[\text{AlO}_4]^{5-}$, sob a forma de iões, fortemente ligados pelos vértices, compartilhando todos os oxigénios. Para que se possa considerar que existe um zeólito, a razão $(\text{Si}+\text{Al})/\text{O}$ deve ser igual a $\frac{1}{2}$ [31]. A estrutura do alumino-

silicato tem carga negativa e para a sua compensação atrai cátions, por exemplo Na^+ ou K^+ , com os quais se liga facilmente [16].

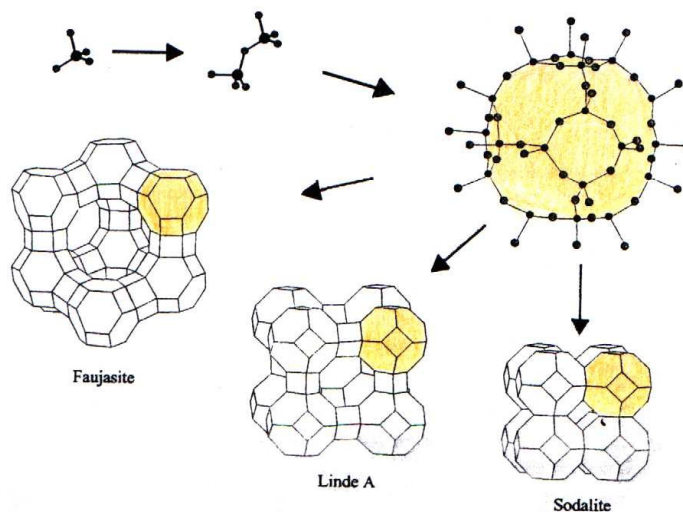


Fig. 1.2. - Formação dos Zeólitos [31]

A formação destes minerais na Natureza ficou a dever-se à deposição de cinzas vulcânicas em ambientes lacustres de carácter alcalino (águas salgadas ou com elevado teor de sódio sob a forma de carbonato/bicarbonato com pHs elevados, da ordem dos 9.5), ou simplesmente à inundação por águas alcalinas de depósitos espessos de cinzas vulcânicas [16].

O material de reacção pode ser de outra origem para além das cinzas. A sílica biogénica proveniente dos esqueletos de radiolários e foraminíferos, algumas argilas, plagioclases e certas formas de quartzo, são matérias primas reconhecidas nos depósitos de zeólitos espalhados pelo planeta. No Vale de S. Joaquim, na Califórnia, em ambiente seco e fechado e onde a evapo-transpiração permite obter pHs elevados, a montmorilonite é o principal material reactivo que originou a formação dos zeólitos que ali se encontram [16].

As características de um depósito zeolítico são decididas pela génese da sua formação. Pequenas diferenças naturais como a temperatura, a alcalinidade das águas, o tipo de catião dominante, a razão água/cinzas, ou até a própria localização geográfica, implicam uma composição diferente, uma forma distinta de organização e portanto propriedades únicas, específicas, de cada material ou depósito. O diâmetro das cavidades características dos zeólitos é condicionado pelo catião dominante, em volta do qual se forma a matriz do alumino-silicato [17].

São reproduzíveis em laboratório, seguindo a sua síntese todavia caminhos diferentes. Estão identificados mais de 150 tipos estruturais diferentes, dos quais apenas 39 existem livremente na Natureza [16]. Alguns dos componentes básicos dos zeólitos sintéticos têm tempos de reacção muito longos, o que quer dizer que não se chega a alcançar uma verdadeira fase de equilíbrio estável. Por esta razão, uma boa parte dos zeólitos sintéticos não têm condições para existirem na Natureza, em condições finais e estáveis, de equilíbrio.

Decorre do que fica dito no parágrafo anterior, que pode existir uma diferença considerável de propriedades entre os zeólitos naturais e os seus equivalentes sintéticos, fabricados num lapso de tempo incomparavelmente mais curto.

Ao contrário de outros tecto-silicatos, os zeólitos formam grandes vazios na sua estrutura que podem ser ocupados por catiões como sódio, potássio, bário e cálcio, e mesmo grandes moléculas e grupos catiónicos como água, amónia, iões-carbonatos e iões-nitratos. Nos zeólitos mais utilizados, os espaços estão interligados e formam canais longos e de várias dimensões consoante os minerais. Estes canais permitem a fácil movimentação dos iões residentes para dentro e para fora da estrutura e explicam o baixo peso específico destes materiais.

Os zeólitos são conhecidos pela sua capacidade para perder ou absorver água com o aumento da temperatura, sem qualquer modificação da sua estrutura cristalina ou, pelo contrário, com significativas alterações estruturais, tão depressa se alcance a temperatura de estabilidade. De facto, a perda de água pode provocar uma mudança de estrutura de um zeólito para outro, uma ruptura da estrutura para uma fase amorfa, ou uma recristalização em materiais não zeolíticos. Estas perdas de água críticas podem ocorrer numa gama considerável de temperaturas. A *philipsite* e a *paulingite* são zeólitos de baixa estabilidade, pois recristalizam facilmente a temperaturas de aproximadamente 250°C, enquanto que a *analcite*, que, como se disse atrás, aparece em percentagens elevadas (até 40%) nos cimentos antigos, mantém a sua estabilidade até perto dos 700°C [17].

O conteúdo e tipo dos catiões presentes pode alterar drasticamente a temperatura de estabilidade.

1.5.2. A Estrutura dos Zeólitos

Como referido anteriormente, todos os zeólitos apresentam estruturas tri-dimensionais obtidas pela ligação conjunta de iões tetraédricos de silício e alumínio coordenados com o oxigénio. Nos alumino-silicatos, o silício tem sempre coordenação IV com o oxigénio, podendo o alumínio ter coordenação IV, V e VI. Nos tecto-silicatos, de que os zeólitos são um dos principais grupos, o alumínio tem, porém, sempre coordenação tetraédrica com o oxigénio. Por isso, especialmente, os tetraedros iónicos de silício e alumínio estão ligados de tal forma que compartilham todos os oxigénios, agrupando-se alternadamente.[32].

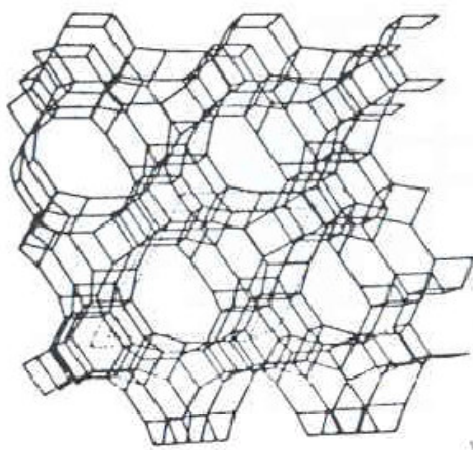


Fig. 1.3. - Estrutura Zeolítica Típica [16]

A rede cristalina forma-se pela repetição de uma certa matriz de ligação (Fig. 1.3.) e distribuição preferencial dos íons tetraédricos, construindo células de base com formas geométricas bem definidas (Fig. 1.4.). Uma maneira de classificar os zeólitos seria relacioná-los com a simetria das suas células de base. Esta tarefa poderia ser bastante complicada face ao quase ilimitado número de possibilidades de organização, mas a associação das células de base em sub-grupos de maior dimensão que se repetem simetricamente vem facilitar a questão [16].

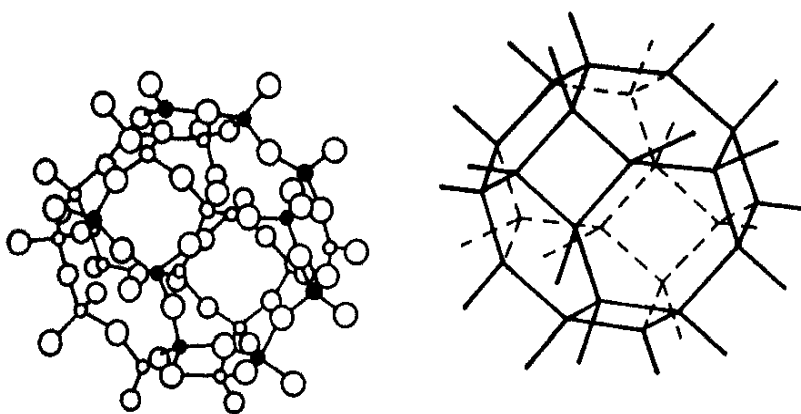


Fig. 1.4. - Estrutura da Sodalite

Estas unidades recorrentes, designadas por unidades secundárias de formação (*USF*), organizam-se no plano e no espaço de acordo com os nove modelos indicados na Figura 1.5. [16].

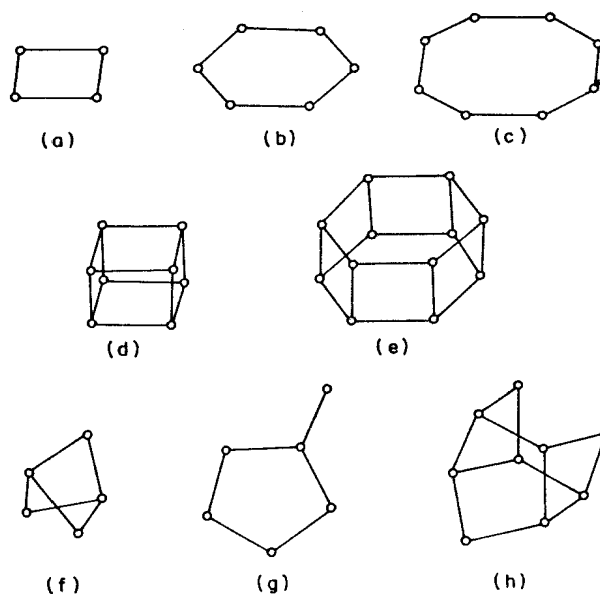


Fig. 1.5. - *USF* dos Zeólitos [16]

Estes arranjos indicam apenas as posições ocupadas pelo sílcio, pelo alumínio e pelo oxigénio, ou seja, o esqueleto do alumino-silicato em causa, excluindo os catiões de ligação e as moléculas de água que podem instalar-se nos vazios da estrutura. De resto, seria extremamente complexo indicar as diferentes posições ocupadas pelos catiões e pela água.

É a forma como essas USF se ligam e interconectam entre si que dá origem ao elevado número de zeólitos diferentes e das suas propriedades [33]. As figuras seguintes mostram, de forma simplificada, algumas soluções tridimensionais de organização de matrizes zeolíticas:

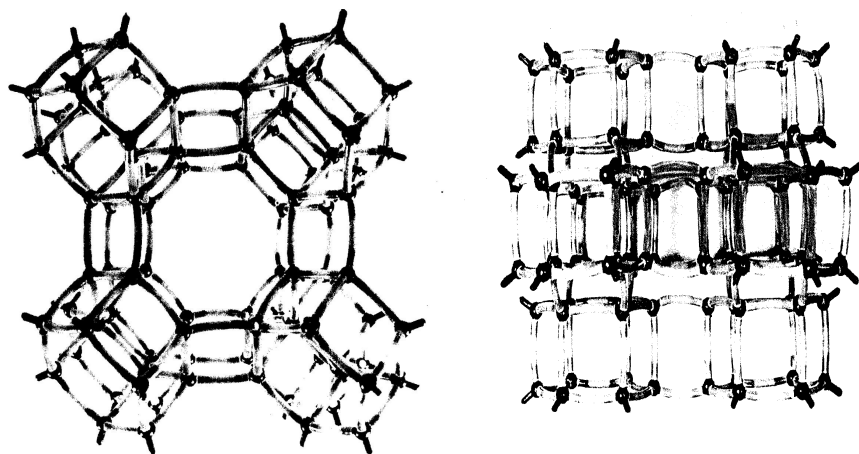


Fig. 1.6. - Chabazite e Gemlinite [16]

Pode confirmar-se, pela observação das várias soluções de organização que aqui se apresentam, a estrutura aberta dos zeólitos com abundantes vazios interligados, formando canais e cavidades por onde pode circular a água e os cátions de compensação. A dimensão destes canais e aberturas é crítica para a definição das propriedades específicas de cada zeólito.

1.5.3. Obtenção dos Zeólitos

Na Natureza descobriram-se até agora mais de 40 zeólitos estruturalmente diferentes. Eles estão presentes em muitos tipos de rochas, constituindo uma das espécies minerais mais abundantes da crosta e particularmente associadas a depósitos e/ou sedimentos de origem vulcânica [34].

Um grande número dos zeólitos naturais pode ser sintetizado em laboratório, sendo o zeólito A o mais simples de todos, com uma razão molecular de 1 sílica: 1 alumina: 1 cátion de sódio. A síntese do zeólito A produz unidades duplicadas de sodalite, com 47% de espaços abertos e iões intermutáveis de sódio. A *sodalite* pertence ao grupo dos tectosilicatos e tem características de um

feldspatóide – minerais cuja química é muito próxima dos feldspatos (alcalinos), mas que são muito pobres em sílica [35].

Ainda não foi possível sintetizar laboratorialmente todos os tipos de zeólitos naturais, mas já se deram grandes passos para compreender os mecanismos de cristalização desses minerais e desenvolvimento das suas propriedades. Teoricamente existem mais de seis milhões de estruturas zeolíticas concebíveis [16] o que permite admitir a possibilidade de sintetizar zeólitos de acordo com o fim em vista.

A cristalização dos zeólitos é consistente com o princípio de simplicidade proposto por Goldsmith (1955), que define simplicidade como sinónimo de desordem, simplicidade estrutural ou alta entropia. A forma desordenada de um alumino-silicato implica um estado de maior simplicidade e maior entropia que o seu correspondente estado ordenado. Muitas substâncias que podem existir em diversas formas polimorfas tendem a cristalizar inicialmente com a forma de mais alta temperatura [17], na sequência de um arrefecimento gradual.

A cristalização de alumino-silicatos do tipo zeolítico requer primeiro a formação de um núcleo. Num sistema com um alto grau de desordem, o princípio favorece a formação e desenvolvimento de um núcleo com a maior simplicidade, que pode ser o núcleo de um cristal correspondente a uma metafase [16].

Nos alumino-silicatos o ião alumínio pode existir em coordenação quatro ou seis com o oxigénio, em contraste com o silício que está sempre em coordenação quatro. Nos zeólitos o alumínio está, porém, em coordenação quatro com o oxigénio e estas estruturas têm maior facilidade de cristalização (maior simplicidade) que alumino-silicatos em que o alumínio esteja coordenado com seis oxigénios. Os núcleos de estruturas com maior desordem devem ser mais pequenos que os núcleos correspondentes a estruturas ordenadas. Portanto, a

forma estruturalmente mais desordenada tem então maior facilidade para alcançar o tamanho crítico do núcleo necessário para o seu crescimento que uma estrutura ordenada onde o tamanho crítico do núcleo é maior. Aleatoriamente, a formação de núcleos pequenos está favorecida [16].

Um zeólito que existiu durante largos períodos do tempo geológico e um zeólito sintetizado de uma forma rápida em laboratório com uma estrutura relacionada com o zeólito mineral, exibirão propriedades diferentes devido a que o primeiro possui uma estrutura ordenada por oposição ao segundo, que apresenta um alto grau de desordem estrutural. Por exemplo, foram sintetizados diferentes tipos de analcite que apresentam um grau diverso de organização estrutural [17].

É provável que muitos dos zeólitos sintéticos que não têm análogos naturais sejam metafases, ou seja, fases fora do equilíbrio verdadeiro, e por isso não possam existir na Natureza.

De um ponto de vista mais objectivo, a importância dos zeólitos no estudo das propriedades ligantes de certos compostos activados alcalinamente centra-se no facto de os zeólitos serem apenas produtos finais de constituição desses materiais cimentícios, não intervindo directamente como mineral de síntese. Isto é, eles não constituem elementos de partida, mas tão somente de chegada, como resultado de uma conversão hidrotérmica de longo prazo de certos componentes de base. Permitem assim compreender, por analogia com os processos naturais, como se pode chegar à obtenção de materiais com propriedades adesivas e elevada estabilidade, ou seja, com assinalável resistência às acções de desgaste físico-químicas do meio ambiente [13,15].

Muitos dos processos de formação dos zeólitos sintéticos são baseados em minerais do grupo da caulinite, que se podem representar quimicamente por

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O caulino sofre um tratamento térmico até se obter um grau muito elevado de desidroxilação, convertendo-se assim em metacaulino. Este material estruturalmente amorfo é tratado com dissoluções aquosas de hidróxidos alcalinos a temperaturas inferiores a 100°C . O zeólito-A, o primeiro a ser artificialmente sintetizado, é obtido nesta reacção [14].

As condições da mistura de reacção, a temperatura, a maior ou menor presença da fase líquida e principalmente o tipo de catiões presentes, são o factor que determina o tipo de estrutura que é obtida. Por exemplo, no caso da sodalite, se se usar catiões de sódio, a composição da sodalite será $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$, mas se for usado um ião de tetra-metil-amónio em lugar do sódio, obtém-se $(\text{CH}_3)_4\text{NAlSi}_5\text{O}_{12}$. As duas composições apresentam, porém, a mesma estrutura tri-dimensional, composta por octaedros truncados [14].

A composição da estrutura pode fazer-se variar se alterarmos a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na mistura de reacção.

De acordo com Davidovits [30], a síntese de ligantes de base alcalina deve ser considerada uma geosíntese pelas semelhanças com os mecanismos de formação das rochas da crosta. Um alumino-silicato abundante na Natureza como é o caso da caulinite, um filo-silicato com uma estrutura composta por folhas ou camadas justapostas, é transformado a baixa temperatura e num intervalo de tempo bastante curto, numa estrutura tridimensional típica dos tecto-silicatos. Esta transformação é alicerçada na capacidade do ião alumínio induzir alterações químicas e cristalográficas na matriz siliciosa. A correspondente capacidade de resistir às agressões ambientais advém exactamente da formação desses tecto-silicatos de natureza zeolítica.

1.5.4. Cinética e Mecanismos de Formação dos Zeólitos

Se, por um lado, são abundantes as referências bibliográficas relativamente à composição das misturas de reacção, ao carácter das fases reactivas, ao tempo, pressão e temperatura que condicionam o desenvolvimento dos zeólitos [17], são muito limitadas as informações disponíveis sobre o processo de cristalização e a cinética da reacção. Não existe ainda, segundo Dyer [16], uma explicação compreensiva das vias pelas quais um alumino-silicato de estrutura tri-dimensional pode desenvolver, a partir das misturas de reacção, uma arquitectura zeolítica.

A velocidade de cristalização do zeólito-A a partir de geles de alumino-silicato sódico, foi acompanhada, obtendo-se curvas do tipo sigmoideal, que mostram a necessidade de um período de indução durante o qual os cristais crescem até alcançar um tamanho crítico [17].

Como se sabe, neste tipo de reacções inorgânicas o tempo de indução pode variar drasticamente com a temperatura, actuando esta como um catalisador da reacção. Assim, a 50°C o tempo de indução é de cerca de 60 horas, passando para 3 horas apenas, logo que a temperatura ronda os 100°C.

Depois de um crescimento inicial bastante rápido, a velocidade de cristalização diminui significativamente. Todavia, não é muito claro o processo pelo qual se formam as unidades secundárias de formação (*USF*), a partir dos materiais de reacção. Quais são as entidades presentes na reacção que dirigem e orientam a formação da estrutura? De um ponto de vista clássico, pensa-se que é a presença dos diferentes catiões que condiciona o desenvolvimento de todo o processo [17].

Simplificadamente, isto conduz a dois tipos de acção, consoante os catiões presentes: um primeiro tipo, na presença do catião Na^+ , que destrói a estrutura

existente (acção de ruptura das ligações), e um segundo, com iões do tipo Ca^{2+} , que incrementam a formação da estrutura, com o desenvolvimento de novas ligações. Por conseguinte, é geralmente aceite que os mecanismos que compõem a reacção global são constituídos por estas duas fases complementares, em que a intervenção do ião Na^+ , quebrando as ligações nos materiais de partida, vem permitir, quase em simultâneo, a actuação do ião Ca^{2+} que organiza, de outra forma, a retoma das ligações. Estas são, basicamente, do tipo iónico, covalente e de van der Waals [16].

1.5.5. Aplicações Industriais dos Zeólitos

Foi Barrer que, em finais dos anos 30, despertou o tema dos zeólitos, até ali sem qualquer interesse prático, potenciando o conhecimento da sua composição química e promovendo a sua aplicação como “peneiros” dada a sua particular estrutura tri-dimensional [31].

De facto, a existência de grandes vazios, interligados quase sempre em canais ou espaços mais ou menos longos, permitem a retenção de grandes moléculas e de grupos catiónicos que por permutação iónica facilitam determinadas utilizações de grande interesse industrial [31]:

- Correção da dureza da água, para uso doméstico e industrial. Os iões de cálcio e magnésio, que conferem dureza à água, são facilmente permutados por outros iões de compensação que se encontram no interior da estrutura micro-porosa dos zeólitos.
- Remoção de metais pesados (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e principalmente Cr^{2+}) frequentemente presentes em águas industriais.
- Substituição dos fosfatos nos detergentes, adaptando-os às normas de protecção ambiental.

- Tratamento de efluentes nucleares e descontaminação no caso de acidentes com isótopos radioactivos. O aquecimento do zeólito a temperaturas elevadas provoca a sua vitrificação e, assim, o armazenamento seguro dos isótopos.
- Aplicações várias na indústria alimentar, na indústria das rações para o gado e na agricultura.
- Catalisadores na indústria dos petróleos, permitindo produzir gasolina de boa qualidade a partir do metanol e do gás natural.
- Utilização em bioquímica como suporte de enzimas e antibióticos
- Na indústria têxtil como aditivos em fibras sintéticas para as proteger da degradação.

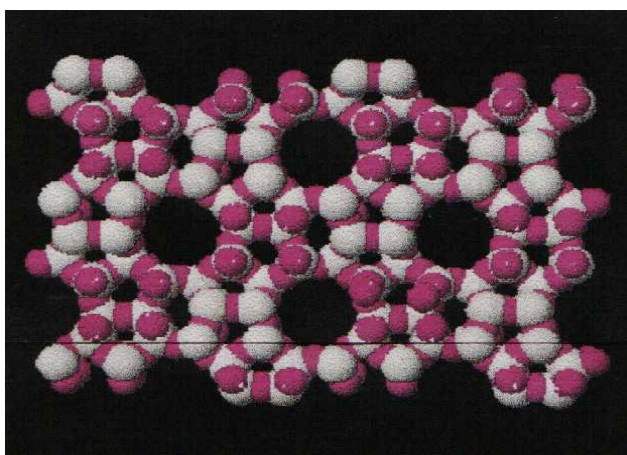


Fig. 1.7. - Estrutura Aberta dos Zeólitos

De facto, como é visível na Fig. 1.7., a maneira como se organizam as unidades básicas permite a formação de cavidades inter-cristalinas com dimensões da ordem de grandeza das moléculas.

Nos geopolímeros, apesar da estrutura zeolítica, as aberturas ou vazios da estrutura são consideravelmente menores em virtude do carácter essencialmente amorfo, não organizado, da matriz.

1.6. Activação Alcalina

1.6.1. Aspectos Gerais

Genericamente, a activação alcalina é uma reacção de hidratação de alumino-silicatos com substâncias do tipo alcalino ou alcalino-terroso, nomeadamente:

- hidróxidos ($R\text{OH}$, $R(\text{OH})_2$),
- sais de ácidos fracos ($R_2\text{CO}_3$, $R_2\text{S}$, $R\text{F}$),
- sais de ácidos fortes (Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- ou sais silicatados do tipo $R_2 \cdot (n)\text{Si O}_2$,

onde R é um ião alcalino do tipo Na, K ou Li ^[36], ou alcalino-terroso como o Ca.

Para potenciar os melhores resultados, os alumino-silicatos devem sofrer primeiramente um tratamento térmico, envolvendo a perda de água e alteração da coordenação do ião alumínio com o oxigénio. Como consequência destas alterações, o material perde grande parte da sua estrutura cristalina, ficando num estado praticamente amorfo, de elevada entropia, o que lhe confere, como se sabe, uma grande apetência para combinar-se quimicamente ^[4].

Assim, em princípio, alumino-silicatos como as escórias (obtidas por exemplo nos altos fornos), as cinzas volantes (obtidas na queima de carvão nas centrais termo-eléctricas), as cinzas vulcânicas (com tratamento térmico natural) e o pó de telha ou tijolo (com passagem nos fornos industriais de cozedura) são

potenciais materiais de partida para a activação alcalina, já que dispõem de uma reconhecida história térmica. A fase de arrefecimento, que também é crítica, sendo normalmente muito rápida, reforça a obtenção de matrizes amorfas [17].

Os caulinos, alumino-silicatos naturais, resultantes de alterações químicas das rochas feldspáticas (meteorização), desde que submetidos a um tratamento térmico conveniente com vista à desidroxilação e à alteração da já referida coordenação do alumínio, dão lugar à obtenção do metacaulino, que pode também ser activado alcalinamente [14,17].

De notar que os caulinos, como de resto as cinzas vulcânicas e certas cinzas volantes, têm geralmente um teor em cálcio muito baixo ou praticamente nulo, não se inserindo, por isso, na linha tradicional dos ligantes em que o cálcio, como no cimento Portland, tem um papel predominante.

Os primeiros desenvolvimentos do processo de activação alcalina tiveram em vista a indústria cerâmica, com o objectivo de contornar o elevado dispêndio energético que se verifica nos fornos de cozedura dos caulinos.

Olsen, em 1934 e depois muito mais tarde, uma equipa russa liderada por Berg e Demidenko (1970) sugeriram, sem sucesso, as aplicações industriais da caulinite tratada com álcalis, sem contudo entrarem em grande detalhe nos pormenores e complexidades das reacções químicas inerentes.

Foi Purdon quem, por volta de 1940, primeiro propôs o princípio em que se baseia a activação alcalina, sem contudo se aperceber totalmente da dimensão da sua descoberta.

Em 1945, no US Bureau of Standards, Flint *et al*, (citados por Davidovits [30]), procuraram desenvolver um processo de extracção da alumina (Al_2O_3) a partir das argilas e das bauxites com elevados teores de sílica. Um dos passos intermédios

envolvia a precipitação da sodalite (um tecto-silicato, portanto com estrutura tridimensional), na sequência da activação alcalina das argilas.

Howell [37] obteve um zeólito do tipo A, o mais simples dos zeólitos sintéticos, usando caulino calcinado em vez de caulinite, evitando assim a fase intermédia de obtenção da hidrosodalite.

Finalmente em 1969, Besson, Caillère e Hénin [38], demonstraram a possibilidade de síntese da hidrosodalite a partir de vários filo-silicatos (caulinite, montmorilonite, haloisite, etc.), em meio alcalino concentrado e a temperaturas entre os 60° e os 105° C.

Os principais desenvolvimentos práticos foram todavia alcançados, como se referiu atrás, por Glukhovsky e seus colaboradores a partir de 1957, ao estudarem a química dos cimentos antigos [13,15], e só não tiveram o impacto e a divulgação que seria normal devido às muitas limitações que então existiam nos antigos territórios da URSS.

Este último autor estudou as bases científicas de activação de sistemas do tipo Me_2O - Me_2O_3 - SiO_2 - H_2O (Me : Li, Na, K, Rb ou Cs) com compostos solúveis de metais alcalinos (hidróxidos, silicatos e aluminatos), tomando como ponto de partida as escórias de alto forno, razoavelmente ricas em cálcio. A razão da presença do cálcio nas escórias de alto-forno provém do carbonato de cálcio, usado como fundente para baixar o ponto de fusão do minério de ferro.

Purdon, com os seus trabalhos, mostrou que as composições de fase dos produtos formados são determinadas pelo pH do meio, pelo tipo de alumino-silicatos e pelas condições de síntese [17]. Tais produtos são análogos aos zeólitos naturais, apresentando elevado comportamento mecânico e excelente durabilidade. Por via de tais semelhanças, particularmente ao nível da estrutura

porosa dos zeólitos, os produtos obtidos por activação alcalina dos alumino-silicatos permitem o confinamento de dejectos radioactivos, metais pesados, lixos tóxicos (ou não) ou ainda lamas residuais de sistemas de tratamento de efluentes. É necessário referir que os geopolímeros, alcançando a fase de endurecimento de um modo muito mais rápido, são amorfos ou muito pouco cristalinos, o que faz com que os vazios típicos da estrutura zeolítica sejam de muito pequena dimensão. Se o processo de cura/endurecimento for acelerado acima da temperatura ambiente, a estrutura do geopolímero fecha-se ainda mais e torna-se quase impermeável em condições de pressão normal [17].

Os métodos de controlo da formação da estrutura deste tipo de ligantes abriram novas possibilidades de aplicação, em alternativa aos materiais tradicionais: cimentos de endurecimento rápido e extra-rápido, produtos não combustíveis, não inflamáveis e resistentes ao fogo e capazes de funcionar como aglutinantes de vários tipos de outros materiais, como desperdícios de madeira, lã mineral, metais ou escombros de construção [3,14].

De acordo com os ensinamentos clássicos, as leis que governam a formação destes materiais a partir da activação alcalina, permitem a elaboração de uma explicação para o mecanismo de endurecimento, dos princípios de composição da estrutura e ainda a predição das suas propriedades.

Os sistemas ligantes de base alcalina, para além de alterarem a noção corrente de ser o cálcio o elemento preponderante dos ligantes minerais, puseram em evidência a receita básica de formação das rochas siliciosas na Natureza. Uma análise mais aprofundada na formação de minerais e rochas naturais mostra a preponderância de processos de condensação e dispersão das substâncias silicatadas na maior parte dos constituintes da crosta terrestre. As rochas alumino-silicatadas com composição à base de feldspatos são erodidas por acção química, dando origem a um estado disperso ou a minerais de argila.

É interessante acompanhar o processo de alteração ou meteorização dos feldspatos: as transformações são normalmente acompanhadas pela hidratação de fases minerais alcalinas anidras, pelo decréscimo do teor em álcalis nos produtos hidratados assim formados, promovendo-se uma substituição dos iões alcalinos, primariamente Na e K, por iões hidrogénio ou grupos H_3O^+ , pela alteração da coordenação do alumínio de 4 para 6 e pela remoção parcial do ácido silícico. Estes processos ocorrem, em ordem inversa, durante a hidratação e endurecimento dos cimentos alcalinos.

De facto, a activação alcalina começa por um processo de desidratação do caulino (a argila final do processo de erosão dos feldspatos, acima referido), provoca-se o aumento do teor em álcalis com catiões do tipo Na^+ ou K^+ , e a partir da transformação da coordenação do alumínio de 6 para 4, consegue-se a chave para reorganizar a estrutura espacial do corpo sólido, estável e resistente.

Apesar de um interesse crescente nestes materiais por parte também da comunidade científica, continuam por resolver numerosos aspectos do problema, nomeadamente em torno dos mecanismos que controlam o processo de activação, bem como a natureza dos produtos de hidratação e a sua relação com a substância activadora, que possam ajudar a compreender o comportamento mecânico-resistente e a elevada inércia química que eles apresentam ^[17,39]. Por exemplo, ainda não se consegue determinar com precisão qual o nível de concentração do activador, expressa em $[\text{OH}^-]$ que em cada caso, definido pela composição química do precursor geopolimérico, é necessário para garantir a conclusão do processo reactivo num dado tempo.

No que vai seguir-se abordar-se-á em primeiro lugar a activação das escórias de alto forno, onde se formam compostos calco-silicatados do mesmo tipo

dos que são obtidos na hidratação do cimento Portland, apresentando as teorias propostas para os mecanismos de activação, bem como as conclusões que já foi possível obter. Depois será feita uma referência à activação dos metacaulinos, apresentando o resultado das investigações de Davidovits, que foi quem mais atenção deu a estes materiais, que são praticamente desprovidos de cálcio.

1.6.2. Escórias e Substâncias Activadoras

As escórias granuladas de alto forno (*blast furnace slag*) têm sido as mais utilizadas na obtenção de materiais cimentícios por activação alcalina. Mas podem ser activadas escórias de outra origem, nomeadamente escórias da indústria metalúrgica ou escórias electro-fosforosas [40].

A actividade hidráulica latente das escórias depende no essencial da sua estrutura e esta está relacionada com a composição química do material e com as alterações provocadas pelo tratamento térmico sofrido. Nas escórias é muito importante a fase vítrea, resultante do arrefecimento brusco da escória líquida em estado de fusão (escória granulada), pois é nessa fase que o material apresenta uma elevada energia interna (o calor de cristalização é de 200 J/gr) e portanto um grande potencial de combinação. A fase cristalina tem um grau de actividade quase nulo e, deste modo, pode ser considerada como um componente inerte da reacção [36].

Pertencendo ao grupo dos alumino-silicatos, as escórias, além da sílica e alumina, são ricas em óxidos de metais alcalino-terrosos (cálcio e magnésio). As escórias básicas, em que a razão $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ é superior a 1, são as que apresentam melhor potencial de reacção. Narang e Chopra [40] mostraram que se a razão acima alcançar o valor 1,38 se obtém resistências mecânicas triplas das que se conseguem com a razão igual a 1. Desta forma se compreende a importância da presença de cálcio (e em geral dos óxidos alcalino-terrosos) nestes materiais.

Naturalmente que o grau de moagem, aumentando a superfície específica do material, tem também importância fundamental no processo de ativação e, portanto, no ganho de resistência. A superfície específica da escória moída deverá situar-se entre os 4500 e os 5500 m²/gr para que o desenvolvimento da resistência mecânica seja otimizado.

O principal produto de hidratação da escória activada é um silicato cálcico hidratado do tipo C-S-H, como aliás se verifica na hidratação do cimento Portland, embora este gel seja algo diferente do que se obtém no CPN, já que a razão Ca/Si é consideravelmente menor. De resto, a formação de outras fases hidratadas fica a depender da constituição química das escórias, do tipo e dosagem de activador, bem como das condições de cura durante a fase de endurecimento.

As principais substâncias activadoras são o hidróxido de potássio, o carbonato de sódio e principalmente o silicato de potássio. Também podem usar-se com bom resultado, misturas de activadores como por exemplo NaOH, Na₂CO₃ e Ca(OH)₂ [41].

Pode afirmar-se que a formação de hidratos estáveis por activação alcalina das escórias só é possível quando o pH das soluções activadoras é superior a 12. Muito embora seja possível provocar a dissolução das escórias com substâncias ácidas (com pH<2), verifica-se que os hidratos obtidos não são estáveis e não é, por conseguinte, possível obter uma estrutura compacta e dotada de estabilidade [15].

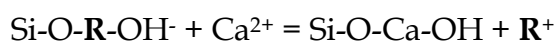
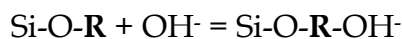
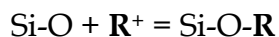
Considera-se hoje, a partir dos trabalhos de Pavel Krivenko, Tsou Huang Hai e outros, que o mecanismo de activação engloba genericamente três fases, que podem eventualmente subdividir-se: uma primeira fase de destruição das ligações covalentes (também chamada fase de dissolução do sólido inicial [17]), seguida de uma fase em que as espécies dissolvidas formam uma estrutura de coagulação a

partir da qual ocorre finalmente uma reacção de condensação da estrutura e se verifica a polimerização [15].

Na fase de destruição verifica-se em simultâneo uma reacção de intercâmbio iónico entre os iões alcalinos da fase líquida (K^+ ou Na^+), os iões silicato e os iões Ca^{2+} dissolvidos provenientes da escória, dando origem a um silicato hidratado do tipo C-S-H, que vai envolver todos os grãos de escória. Depois, já na fase de coagulação, quando a concentração de iões Ca^{2+} e SO_4^{4-} resultantes da dissolução da escória atinge a concentração de saturação do silicato cálcico hidratado, produz-se a nucleação, ou seja, a formação de núcleos à volta dos quais se vai precipitar o citado C-S-H [15].

O processo pode ser acelerado na sua fase de indução por um aumento do pH (com NaOH ou Na_2CO_3) ou retardado pela presença de boratos, hidróxido de cálcio ou gesso [14].

É importante referir que se, por um lado, os iões metálicos alcalinos funcionam numa primeira fase como elementos destruidores das ligações intermoleculares, eles vão actuar depois como agentes formadores da estrutura [15]. A acção inicial dos iões alcalinos verifica-se na reorganização das ligações siloxano (Si-O) e na sua capacidade para fixar catiões de cálcio [36]:



Numa fase posterior, mais avançada, os catiões alcalinos participam activamente na constituição das matrizes zeolíticas.

Esta teoria é, todavia, contestada por alguns autores, nomeadamente Narang ^[40], que pretendem conferir aos iões alcalinos apenas o papel de balancear os défices de cargas presentes nos aniões, em particular nos hidroxilos.

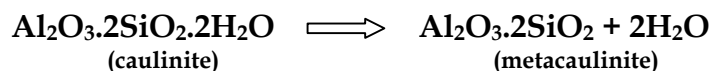
De qualquer forma, não está ainda determinado de modo inequívoco o processo de activação das escórias e o mecanismo de intervenção dos álcalis nas distintas fases do processo. Esta dificuldade, que é alvo da maior controvérsia entre os autores, fica a dever-se à enorme complexidade dos compostos intervenientes, substâncias activadoras e produtos de hidratação, com graus diversos de polimerização, diferente número de moléculas de água de constituição, de graus de cristalização, de composição química, etc.

1.6.3. Activação Alcalina dos Metacaulinos

Como se referiu, a activação alcalina pode também efectuar-se sobre outros tipos de alumino-silicatos isentos de cálcio, como os caulinos, desde que sujeitos a determinadas condições de temperatura e pressão, ou de preferência submetendo-os previamente a um tratamento térmico para desidroxilação. A importância da intervenção da temperatura situa-se nas alterações estruturais que se provocam na organização molecular e que propiciam melhores condições de combinação.

A caulinite, o mineral de argila que é o principal constituinte do caulino, é estruturalmente caracterizada pela justaposição de duas lâminas T-O (tetraédrica de silício e octaédrica de alumínio e/ou magnésio) ^[42]. Na lâmina octaédrica, o alumínio está em coordenação com 2 átomos de oxigénio e 4 hidroxilos OH e apresenta um comportamento estável. Ao aquecer o caulino entre 500 e 900°C durante um período suficientemente longo, dá-se a desidroxilação (perda dos hidroxilos OH, que se agrupam dois a dois, libertando uma molécula de água e deixando no seu lugar um oxigénio) e a concomitante alteração da coordenação do

alumínio, que passa a tetraédrica (maioria) e pentaédrica (parcial). A reacção básica é a seguinte:



A transformação do caulino em metacaulino torna este material muito mais reactivo, conferindo-lhe também propriedades pozolânicas. São correntes as práticas de substituição parcial de cimento Portland por metacaulino [25], potenciando as reacções pozolânicas, e nos EUA (*PowerPozz-HRM*), na Alemanha (*Trollit*) ou na Nova Zelândia (*MetaMax*) são já comercializados metacaulinos para esse fim [30].

De um modo geral, pois o produto que se obtém depende da composição química e mineralógica do caulino de base, o metacaulino obtido pode ter maior ou menor grau de finura, maior ou menor superfície específica e apresentar cor branca, ou creme ou levemente rosada.

De acordo com Davidovits [32], é necessário promover a desidroxilação do caulino acima dos 600 e abaixo dos 950°C. De facto, até aos 450 – 500°C a reacção é reversível, isto é, se se juntar água ao produto formado consegue obter-se de novo a hidratação do caulino. Acima desse limiar de temperatura o metacaulino é um produto perfeitamente definido e portanto já não é possível conseguir a reversibilidade da reacção.

Até temperaturas inferiores a 600°C, devido a um déficite de coordenação IV e V do alumínio, a geopolimerização não é conseguida de modo satisfatório, e na vizinhança dos 950°C começam a verificar-se fases de cristalização de alta temperatura (com a formação de γ -alumina, mulite e cristobalite) que modificam de maneira significativa o carácter amorfo do material, e logo o seu potencial de combinação química [17].

A temperatura ideal situa-se nos 750°C [32,43], sendo importante determinar experimentalmente (com recurso às técnicas de pesquisa estrutural mais adaptadas a estes materiais, como a Espectroscopia de Infravermelhos (EIV) e a Ressonância Magnética Nuclear (RMN)), o tempo mínimo de tratamento térmico que é necessário para garantir a desidroxilação e a alteração da coordenação do alumínio.

Após a desidroxilação o metacaulino adquire, assim, uma estrutura marcadamente amorfa e um potencial de reactividade muito pronunciado. De acordo com Murat *et al* [43], o grau de amorfismo pode ser apreciado pelo padrão tipo das bandas de absorbância/transmitância no espectro de infra-vermelho (EIV) e pelo valor da densidade óptica. Estes conceitos serão explicados e utilizados mais à frente.

Pode dizer-se, de um modo necessariamente simples mas elucidativo, que a reacção de activação alcalina se traduz, em termos práticos, por um processo de policondensação (síntese polimérica) em que os tetraedros de SiO_4 e AlO_4 se ligam alternadamente entre si, compartilhando todos os oxigénios. Os iões alcalinos (K^+ e Na^+) actuam como agentes formadores da estrutura, compensando o excesso de cargas negativas decorrente da alteração da coordenação do alumínio com o oxigénio, e são os componentes que determinam as propriedades ligantes.

Desta forma, a estrutura destes ligantes é similar à dos zeólitos naturais, podendo mesmo ser considerados zeólitos de síntese. Deve, contudo, referir-se uma diferença substantiva: na formação dos zeólitos naturais a fase líquida aparece em excesso, o que favorece a cristalização. Na reacção de activação do metacaulino emprega-se o mínimo de agente activador que seja necessário para garantir a trabalhabilidade da pasta. As duas reacções processam-se a velocidades muito diversas, sendo consideravelmente mais rápida a que se verifica no

seguimento da activação alcalina. Como consequência disto, os zeólitos são materiais cristalinos, enquanto que os geopolímeros apresentam marcada textura amorfa.

1.6.4. Activadores, Ordem de Mistura, Cura e Retracção

Os activadores mais utilizados na obtenção de ligantes geopoliméricos são os hidróxidos de sódio ou de potássio, o carbonato de sódio, os silicatos de sódio ou de potássio, e sobretudo misturas estruturadas destes compostos [17]. O tipo, dosagem e concentração do activador tem de ser estudado em função do material de partida, pois a composição química e o grau de finura condicionam a reacção de activação. Davidovits [44,68] sugere, com base na química dos zeólitos, vários limites e razões molares de composição por forma a otimizar as condições de durabilidade e resistência mecânica:

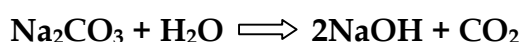
- | | |
|---------------------------------------|---|
| (a) No activador - | $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1.85$ |
| (b) No metacaulino - | $0.20 < \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0.48$ |
| | $3.30 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4.50$ |
| | $0.80 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.60$ |
| (c) Entre o activador e o metacaulino | $10 < \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 25$ |

onde está Na, pode estar também K ou Li.

Os materiais naturais não têm por regra uma composição química que permita garantir de imediato as razões sugeridas por Davidovits, pelo que na maior parte das situações, e de posse da dita composição química, é necessário recorrer a correcções que são usualmente satisfeitas por adições. Há materiais mais ricos em sílica, outros em alumina, sendo a correcção do óxido de sódio mais condicionada tendo em atenção a sua deliquescência. Portanto, em função das matérias primas disponíveis, é imprescindível proceder a um estudo de

composição que conduza à optimização dos resultados através da modificação da constituição química de partida.

A generalidade dos activadores são reagentes que têm de ser preparados quimicamente, pois não são materiais que se encontrem na Natureza. É de admitir que no passado tenha sido feito recurso a certos depósitos naturais, por exemplo de carbonato de sódio no Egipto, sendo a obtenção de hidróxido de sódio (NaOH) garantida ao dissolver-se o carbonato de sódio na água, de acordo com a reacção



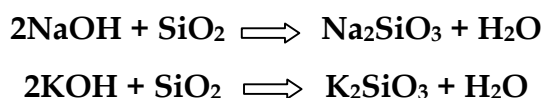
Actualmente o hidróxido de sódio está disponível em flocos ou em grão, bastando promover a dissolução em água de acordo com a concentração pretendida.

Os activadores utilizados são basicamente de dois tipos: os simples e os compostos. Os primeiros são constituídos por uma base alcalina (hidróxido de sódio ou de potássio no geral), enquanto que os segundos são formados pela associação de uma base alcalina com um silicato de sódio ou de potássio.

Não está esclarecido de uma maneira definitiva qual o papel específico de cada componente de um activador composto. T.W. Cheng *et al* [45], num artigo recente, atribuem ao silicato de sódio (ou de potássio, por extensão do conceito) o papel de um ligante, enquanto o hidróxido de sódio actua mais no processo de dissolução das matérias primas. Esta proposta interessante não contempla, todavia, a possibilidade, bem real, de o hidróxido de sódio desempenhar os dois papeis pois, actuando como activador simples, ele promove num primeiro passo a dissolução do alumino-silicato (destruição das ligações siloxano) e depois vai funcionar como um ligante, reorganizando a estrutura.

Krivenko aborda a questão ^[15] de uma forma algo densa, sendo possível perceber que a sua proposta admite a formação de pontos de nucleação à volta dos quais se vão precipitar e condensar as espécies dissolvidas em estado de supersaturação. Aceitando este ponto de vista, perceber-se-ia melhor porque razão os activadores compostos dão lugar a um processo reactivo mais rápido e aparentemente mais completo, quando comparados com os activadores simples.

Tais resultados ficariam a dever-se à disponibilidade de sílica em dissolução por parte dos activadores compostos, desde a fase inicial do processo. Os silicatos de sódio e de potássio resultam genericamente, como se sabe, da acção dos hidróxidos sobre a sílica, de acordo com as reacções



Deste modo, qualquer dos silicatos alcalinos, solúveis em água, dispõe desde o início de uma quantidade de sílica solubilizada que não só está, de acordo com os mecanismos de formação de estrutura propostos por Krivenko, desde logo disponível para reagir com o alumínio tetraédrico do metacaulino, como também pode constituir mais rapidamente os pontos de nucleação que originam a matriz geopolimérica defendida por Davidovits.

Nas reacções com activadores simples, em cuja constituição não entra a sílica dissolvida, o fenómeno reactivo será mais demorado, sendo necessária uma primeira fase de dissolução da sílica (mais facilitada quando ela se encontra em estado amorfo ou semi-cristalino) e não tão completa (para o mesmo intervalo de tempo) por falta de pontos de nucleação.

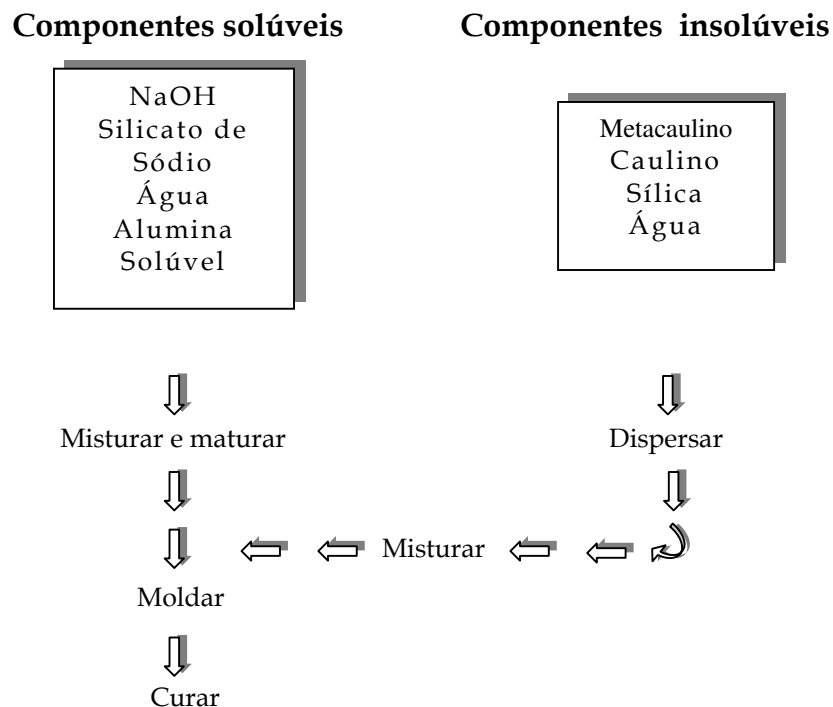
A sílica e a alumina estão naturalmente presentes nos alumino-silicatos, em razões moleculares um pouco acima de 1. A correcção das respectivas quantidades

pode ser feita sob forma solúvel ou mesmo insolúvel por simples adição. Não é imprescindível que todos os reagentes se encontrem presentes na fase inicial de mistura, mas apenas importante que uma determinada fracção se encontre presente na fase de solubilidade e mistura primárias [41].

O objectivo central da activação alcalina consiste em obter uma primeira fase de gelificação, sobre a qual ocorre em seguida o processo de polimerização. A separação nítida das duas fases facilita e potencia, segundo Palomo, o processo de ganho de resistência à custa de uma definição mais clara e completa dos pontos de nucleação [41].

De acordo com o mesmo autor, uma questão que pode afectar significativamente o desenvolvimento de fase do produto final é a ordem de mistura dos reagentes. De facto, quer do ponto de vista químico, quer do ponto de vista físico, há razões de peso para justificar uma ordem determinada de mistura dos componentes. Idealmente, como sugere Palomo, seria interessante numa primeira fase misturar e deixar maturar os componentes solúveis e só depois, numa fase posterior mais dispersa, adicionar os produtos que são normalmente insolúveis, conforme o esquema seguinte:

Em termos práticos não é fácil alcançar este objectivo ideal, porque implicaria a separação entre a sílica e alumina que estão normalmente associadas no precursor geopolimérico.

Fig. 1.8. - Esquema de Mistura ^[41]

Os materiais obtidos por activação alcalina são muito sensíveis às condições de cura, que não sendo severas ou difíceis de garantir, devem contudo ser respeitadas com muito rigor. Sobretudo deve tentar evitar-se a possibilidade de retracção que aparece associada à perda da água de hidratação. Por isso, é conveniente envolver os provetes num filme plástico do tipo polietileno que praticamente elimine qualquer hipótese de trocas de água com o meio envolvente [17].

A cura e ganho de resistência poderá ser acelerada com a temperatura, alcançando-se facilmente resistências superiores a 40 MPa ao fim de 1 hora a 85°C [14], verificando-se, como seria de esperar, aumento da retracção.

A utilização de areia na mistura é indispensável como forma de reduzir a retracção, já que a constituição de um esqueleto sólido permite encaixar parte das tensões devidas à contracção volumétrica, aumentando em consequência a coesão

e a resistência mecânica do produto final. No caso de se utilizar um esqueleto pétreo composto de materiais mais grosseiros (por exemplo brita), os resultados serão, em princípio, ainda melhores.

1.6.5. Possibilidades e Campos de Aplicação

Os ligantes geopoliméricos estão a encontrar aplicações praticamente em todos os domínios da indústria [3]. Apresentam altas resistências mecânicas, resistência ao gelo-desgelo, elevada inércia química e excelente comportamento ao fogo, podendo ser considerados materiais refractários. A sua estrutura, de natureza similar à dos zeólitos e feldspatóides, confere-lhe apreciáveis propriedades de intercâmbio iónico e, portanto, permite a imobilização de resíduos tóxicos, do tipo metais pesados e inclusive do tipo radioactivo, dentro da matriz do próprio geopolímero [46].

De uma forma resumida, poderá dizer-se que o desenvolvimento deste novo tipo de materiais se orienta por duas grandes linhas de actuação:

1. Uma dirigida à obtenção de materiais de baixo custo, para utilização em grandes quantidades, como materiais de construção. Neste tipo de materiais as matérias primas de base podem ser, além dos metacaulinos, as escórias granuladas, as cinzas volantes e, em termos gerais, todos os alumino-silicatos em que a razão atómica Si/Al varie de 1 a 3 (escombros de pedreira, de demolição, cinzas de queima ou de incineração, restos de betão corrente de cimento Portland, etc.).
2. Uma segunda linha dirigida à obtenção de materiais mais sofisticados, ainda que mais caros, em que a razão atómica referida pode alcançar valores até 35, podendo inclusivamente admitir-se a incorporação de fibras de vários tipos (amianto, carbono, vidro, etc.). Estes materiais

poderão, de acordo com Davidovits, substituir com vantagem os plásticos, certos metais e mesmo os produtos cerâmicos. Nesta linha de actuação, o material básico é o metacaulino, que sofrerá as correcções do teor em sílica que cada tipo de material pode implicar.

Davidovits ^[32] resume num quadro muito elucidativo os tipos possíveis de materiais, em função das razões Si/Al, do campo de aplicação (dependente das características de cada produto) e envolvendo maior ou menor intervenção tecnológica.

Assim, para relações Si/Al mais baixas, são obtidas estruturas tridimensionais, do tipo zeolítico, que favorecem a obtenção de altas resistências mecânicas. É o campo dos ligantes, dos materiais de construção ou do encapsulamento de produtos tóxicos.

À medida que aumenta a razão atómica Si/Al (até 35), vão-se obtendo materiais com maior carácter polimérico, formando cadeias mais largas e, portanto, mais adequadas a outro tipo de aplicações. O alumínio, cada vez menos abundante, vai passar a funcionar como *cross-link*, ligando cadeias longas de Si-O-Si-O- (Fig. 1.9.).

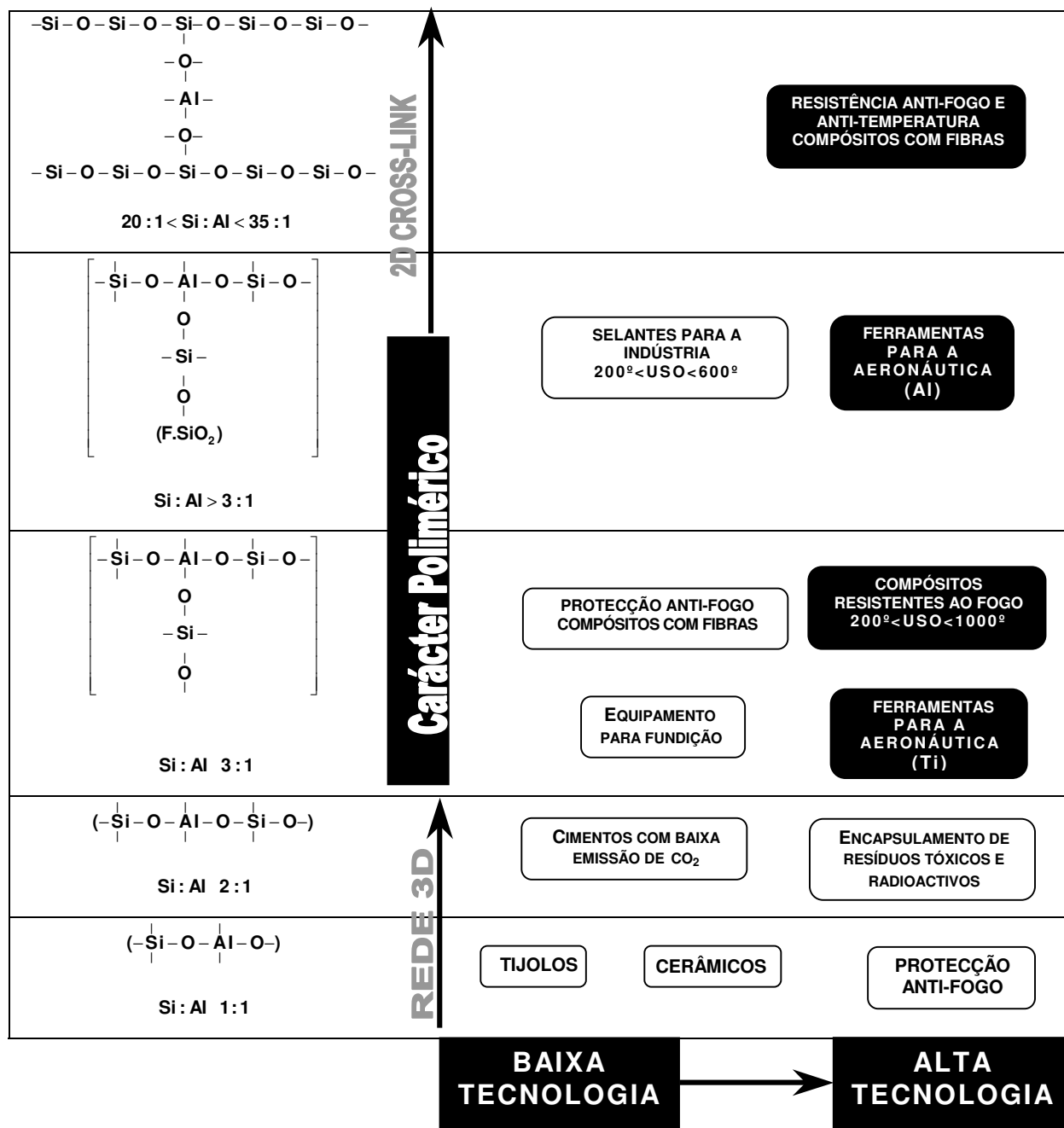


Fig. 1.9. - Quadro Geral das Aplicações

1.7. Química dos Sistemas Geopoliméricos

Em 1978, Davidovits apercebeu-se da semelhanças das condições hidro-térmicas que governam a síntese dos plásticos fenólicos (orgânicos) por um lado, e

dos minerais feldspatóides e zeólitos, por outro. Ambos os processos requerem valores altos do pH, elevada concentração alcalina, pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 150°C. Partindo destas semelhanças, Davidovits desenvolveu um programa experimental de investigação que levou à formulação de compostos inorgânicos de base polimérica, obtendo produtos com assinaláveis propriedades cimentíceas e elevadas condições de estabilidade. Designou esses produtos como “*geopolímeros*” e postulou uma nomenclatura para os classificar e justificar do ponto de vista da sua estrutura química [47].

Ao designar tais produtos como geopolímeros, Davidovits procurou mostrar como foi possível transferir para o domínio dos materiais inorgânicos, como as argilas, caulinites, escórias e alumino-silicatos em geral, os processos tecnológicos da polimerização orgânica, produzindo a baixa temperatura materiais dotados de características similares a outros que existem na Natureza, em particular os materiais zeolíticos e feldspatóides:

- *Rigidez*
- *Resistência mecânica*
- *Inércia química*
- *Estabilidade*

Os materiais de partida que utilizou foram essencialmente os alumino-silicatos, sendo por isso natural que a nomenclatura proposta traduzisse essa origem. O termo poli-sialato foi introduzido para caracterizar a rede de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 que, ligados alternadamente e compartilhando todos os oxigénios dos vértices, constituem a matriz química dos geopolímeros. *Sialato* é a abreviatura de *silico-oxo-aluminato*.

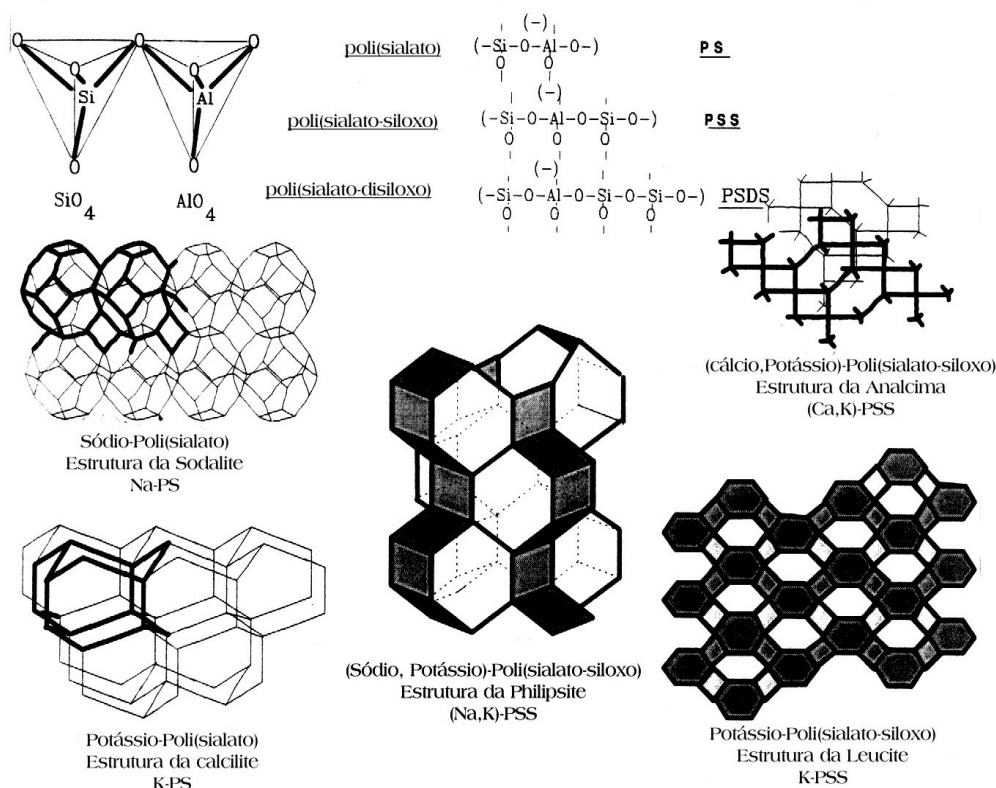


Fig.1.10. - Aspectos Estruturais e Nomenclatura

A presença dos catiões Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ e outros, é indispensável para balancear as cargas negativas do Al^{3+} , em coordenação IV com o oxigénio, tornando portanto a estrutura electricamente neutra.

A fórmula empírica geral pode escrever-se assim [48]

$$\text{M}_n [(\text{SiO}_2)_z. \text{AlO}_2]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$$

onde,

M - é um catião (Na^+ , K^+ , ou Ca^{2+})

n - é o grau de polimerização

z - é igual a 1, 2 ou 3

w - é o grau de hidratação

A estrutura dos poli-sialatos baseia-se na organização e arranjo espacial do silício (Si) e do alumínio (Al), que podem formar várias unidades de repetição

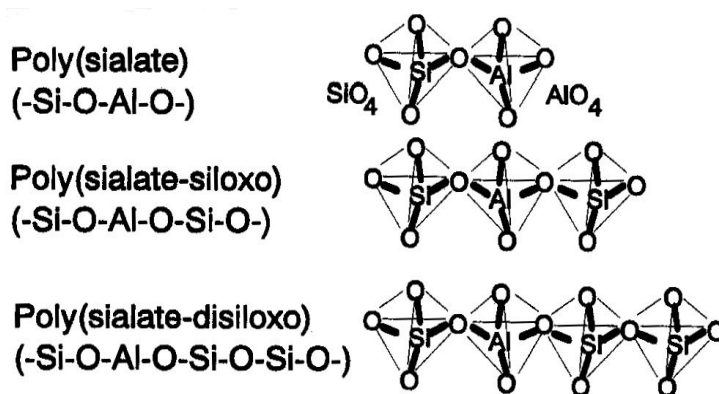


Fig. 1.11. - Sialatos [48]

Os geopolímeros são polímeros no sentido específico do termo e, portanto, transformam-se, policondensam e adoptam forma, endurecendo rapidamente a baixa temperatura (algumas horas a 30°C, poucos minutos a 85°C e apenas uns escassos segundos sob a acção das micro-ondas) [48]. Estudos feitos por Palomo [49] mostram que a temperatura e o tempo de cura condicionam o comportamento mecânico dos geopolímeros fabricados à base de cinzas volantes, pois com o aumento da temperatura e do tempo de exposição a essa temperatura melhoram as resistências à compressão simples. Hardjito e outros [50] confirmam estas afirmações mas referem que não se verificam ganhos significativos para além dos 60°C nem das 48 horas de exposição.

A reacção, a que se pode chamar geo-síntese, manifesta-se em abundância na Natureza e baseia-se na capacidade do alumínio induzir, por activação alcalina, alterações químicas e cristalográficas numa estrutura de matriz siliciosa. De um ponto de vista estrutural e numa abordagem simples, consiste na transformação, num tempo muito curto, de uma estrutura plana como é a da caulinite (um filo-silicato constituído por camadas tetra e octaédricas), numa estrutura reticulada

espacial característica dos tecto-silicatos, em que os tetraedros de Si e Al se ligam alternadamente, compartilhando todos os oxigénios [30].

A geopolimerização é um fenómeno exotérmico que pode ser esquematizado como o resultado da policondensação de monómeros, ainda hipotéticos, designados por orto-sialatos [14]. Actualmente, apenas o sódio-polisialato (Na-PS), o potássio-polisialato (K-PS), o (sódio,potássio)-polisialato-siloxo [(Na,K)-PSS] e o potássio-polisialato-siloxo (K-PSS) são usados na fabricação dos materiais geopoliméricos [14].

Como se pode verificar no esquema apresentado na Figura 1.12., a activação da caulinite (percursor geopolimérico) por uma solução alcalina de soda cáustica, em condições específicas de temperatura (100 - 150°C) e de pressão (1 - 2 MPa), produz um sódio-poli-sialato cristalino, com a estrutura da sodalite, em cerca de 20 segundos.

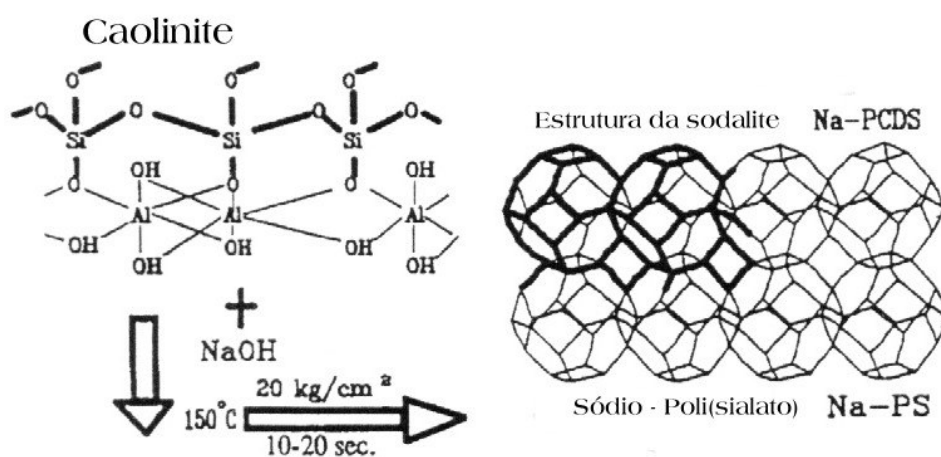


Fig. 1.12. - Activação da Caulinite [32]

Ainda não está suficientemente entendida a forma como um geopolímero ganha presa e endurece, mas o tipo de estrutura que se obtém é estável e confere durabilidade ao material, o que não acontece com os produtos de hidratação do

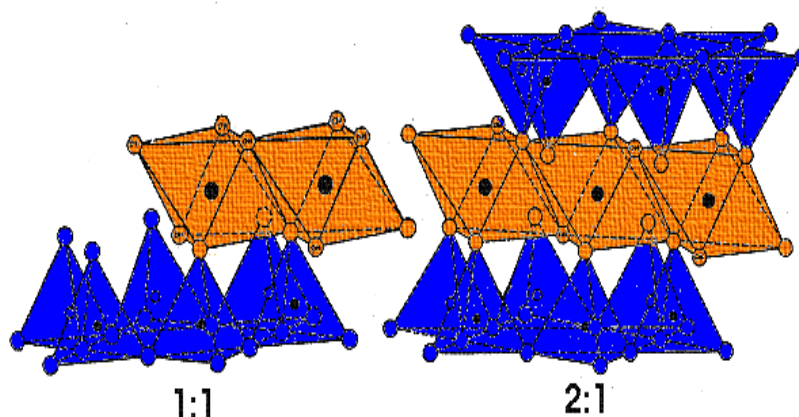
cimento Portland, que, não existindo livremente na Natureza, têm um potencial de combinação/alteração relativamente elevado, degradando-se posteriormente [15,22].

De um modo geral, todos os materiais contendo sistemas de alumino-silicatos (desde resíduos de construção, escórias, cinzas volantes, pozolanas, até materiais puros como a argila, a caulinite ou o metacaulino) podem ser sujeitos a processos de geopolimerização, como de resto tem sido provado por diversos investigadores (Davidovits, Van Jaarsveld, Palomo, Granizo *et al.*). Todavia, a grande maioria destes estudos tem sido feita numa base de escolha perfeitamente arbitrária, sem ter em linha de conta a mineralogia e a paragénesese dos mesmos materiais [2]. Consequentemente, não é possível dispor ainda de um conhecimento genérico da propensão dos alumino-silicatos para a geopolimerização, a despeito da apreciável informação já existente sobre a solubilidade de materiais específicos em meios fortemente alcalinos. De facto, diga-se em abono da verdade, que a interacção entre a mineralogia e a reactividade dos materiais individuais é bastante complexa, não sendo fácil inferir comportamentos ou parâmetros indicativos das reacções.

1.8. Estrutura e Propriedades dos Geopolímeros

1.8.1. Caulinite e LTGS (Geopolímeros de Presa a Baixa Temperatura)

Sendo um filo-silicato, a caulinite é formada pela associação de folhas tetraédricas de sílica e folhas octaédricas de *gibbsite* (onde o ião coordenado é o alumínio) ou de *brucite* (onde o ião coordenado é o magnésio). A associação é feita de tal modo que os vértices livres de cada tetraedro apontam todos na mesma direcção, para a folha octaédrica, e situam-se num dos planos dos octaedros, com os O e OH desta folha. A Fig. 1.13. mostra de modo esquemático o modelo de camada estrutural do grupo das caulinites (organização 1:1) [51].

Fig. 1.13. - Lâminas 1:1 e 2:1 ^[51]

As unidades básicas de sílica $[\text{SiO}_4]^{4-}$ unem-se compartilhando entre si três oxigénios e formam planos de malha hexagonal. Por sua vez, as folhas tetraédricas assim formadas, ligam-se a folhas de coordenação octaédrica em que o ião coordenado pode ser o alumínio ou o magnésio (íões laranja da figura). A organização do tipo 2:1 é característica da ilite e da montmorilonite. Na ilite a ligação entre lâminas é feita por íões de potássio, enquanto que na montmorilonite são moléculas de água que podem (ou não) ocupar esse lugar.

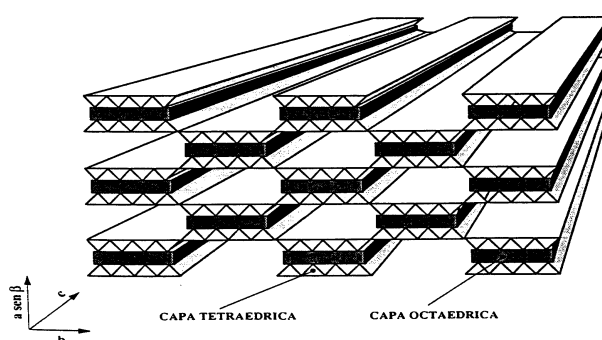


Fig. 1.14. - Folhas de Caulinite

Em média, num cristal de caulinite entram 40 a 50 camadas estruturais (Fig. 1.14.), revelando a análise por difracção de Raios X que o espaçamento entre duas camadas consecutivas é da ordem dos 7 Å (distância basal).

A união entre duas camadas é feita por meio de ligações de hidrogénio entre átomos O^{2-} e grupos OH^- de planos atómicos justapostos.

Por outro lado, a distância entre os vértices livres dos tetraedros da folha de sílica é da mesma ordem de grandeza da distância entre dois oxigénios ou dois hidroxilos dos octaedros da lâmina de gibsite, pelo que ambas as folhas se podem ligar formando uma unidade que se conhece pelo nome de “unidade tipo caulinite” [17].

Na folha octaédrica, só 2/3 das posições catiónicas são ocupadas por alumínio para garantia da compensação eléctrica criada pelo ião trivalente Al^{3+} (daí o chamar-se de di-otaédrico à camada em questão). Esta situação dá lugar à formação de uma distribuição hexagonal no centro da dita camada. Os OH do plano comum encontram-se localizados debaixo do centro da rede hexagonal formada pelos oxigénios da base dos tetraedros. Se é o ião di-valente Mg^{2+} que se encontra no centro dos octaedros, ele tem de ocupar todas as posições para alcançar o balanço das cargas, e por isso, a camada será tri-octaédrica [52].

Por vezes, a caulinite contém alguns átomos de cálcio, magnésio, ferro, cobre ou crómio substituindo átomos de alumínio, o que provoca pequenas modificações de cor, de consistência e mesmo de clivagem.

A desidroxilação do caulino vai provocar alterações estruturais na caulinite, em particular na coordenação dos átomos de alumínio. De facto, por efeito da temperatura, os hidroxilos OH do plano equatorial de cada octaedro juntam-se dois a dois e libertam uma molécula de água, deixando no seu lugar um átomo de

oxigénio. Quebra-se assim a estrutura semi-cristalina da caulinite, que fica mais apta para a reacção de activação alcalina.

A activação alcalina promove uma alteração fundamental na estrutura do alumino-silicato, pois num intervalo de tempo muito curto, a estrutura plana hexagonal do filo-silicato vai transformar-se numa estrutura espacial, típica de um tecto-silicato, pois os aniões tetraédricos de SiO_4 e AlO_4 vão ligar-se, alternadamente, compartilhando todos os oxigénios dos vértices.

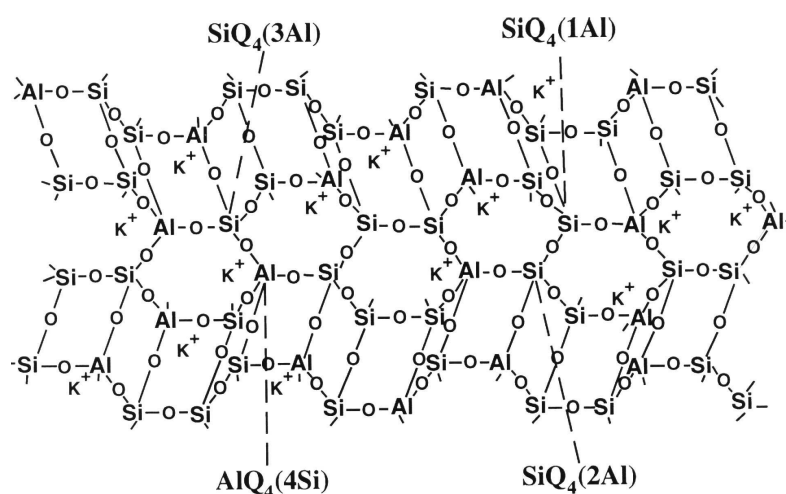


Fig. 1.15. - Estrutura do K-PSS [48]

A Fig. 1.15. dá um exemplo da estrutura obtida, sendo de notar que estas unidades, ou troços elementares, não se encontram continuamente ligadas em cadeia como seria de esperar numa estrutura reticulada, mas são antes peças soltas, desligadas, ou interligadas de um modo errático que não obedece a nenhum esquema organizado, o que é próprio das estruturas amorfas.

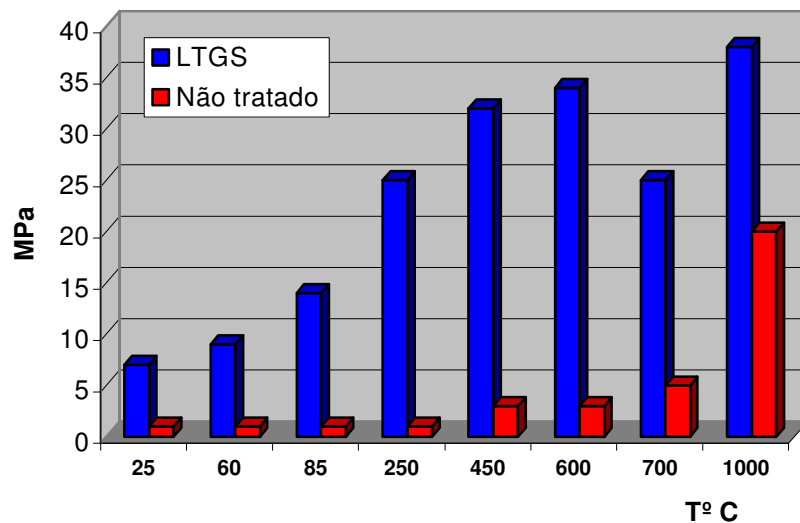
A reacção de geo-síntese, que é baseada na capacidade de o alumínio induzir em certas condições alterações químicas e cristalográficas na estrutura da sílica, manifesta-se na Natureza em grande abundância, embora em condições hidro-térmicas mais moderadas e necessitando, por isso, de um tempo muito mais

longo para a sua conclusão (pelo menos 55% dos materiais constituintes da crosta terrestre são formados por silatos e siloxo-silatos, representando a sílica livre ou o quartzo apenas 12%) [14].

A inovação básica que se estabelece com este conceito consiste na possibilidade real de obtenção em laboratório, mas facilmente reproduzível em escala industrial, dos mesmos compostos que formam as rochas de natureza siliciosa e que apresentam a mesma estabilidade e comportamento mecânico que a estas são reconhecidos. Esta reacção mineral (re)descoberta tem, por conseguinte, um enorme potencial de aplicações.

Os trabalhos de Davidovits desenvolveram e refinaram esta reacção de geossíntese, evidenciando a melhoria das características do produto final por incremento dos factores de controlo da reacção, nomeadamente a temperatura. O gráfico da figura seguinte mostra a evolução da resistência mecânica do produto de uma reacção elementar de geopolimerização de solos argilosos à temperatura ambiente, quando se faz variar a temperatura até valores da ordem dos 1000°C [14]. Faz-se também a comparação com a evolução da mesma resistência num produto obtido por cozedura convencional de caulinos não activados.

O termo L.T.G.S. (na Figura 1.16.) significa *Low Temperature Geopolimeric Setting* (Geopolímero de Presa a Baixa Temperatura) e envolve a activação de argilas cruas, ricas em minerais do tipo caulinite ou montmorilonite, sem qualquer tipo de tratamento térmico prévio [53], mostrando como é possível reverter os processos de alteração a que as rochas estão sujeitas na Natureza.

Fig. 1.16. - Resistências *versus* Temperatura

Nesta reacção não se verifica a adição de um ligante, mas de catalisadores alcalinos (NaOH ou KOH) que vão permitir aos componentes minerais presentes reagir entre eles, reticularem e ganharem presa [53]. É o próprio material argiloso que “fabrica” *in situ* o ligante para a aglomeração.

Este processo não é repetível em qualquer tipo de argila, sendo necessária uma percentagem de caulinite da ordem dos 25% e um teor de Na₂O da ordem dos 3% [14].

1.8.2. Cimentos Geopoliméricos e Reacções Álcis-Sílica (RAS)

A pesquisa de cimentos activados por soluções alcalinas representa uma evolução dramática em conceitos de base há muito enraizados.

As substâncias alcalinas (ricas essencialmente em sódio e/ou potássio) têm sido consideradas como promotoras de reacções álcis-sílica de consequências nefastas no comportamento e durabilidade dos betões. Estas reacções manifestam-se, regra geral, pela formação complexa de um gel silicatado que expande ao

absorver água, originando extensa fendilhação que não só compromete o comportamento mecânico do betão, como permite um progressivo e continuado aumento do contacto com a fase líquida [22].

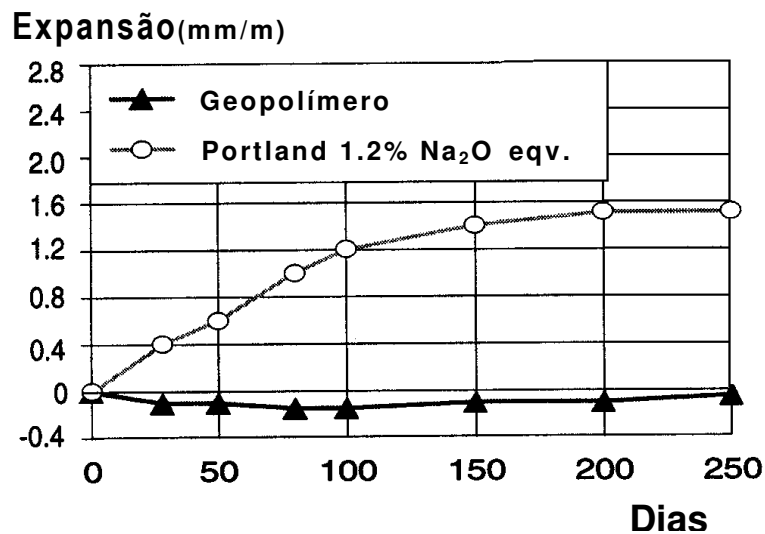
Em consequência, uma das principais preocupações dos fabricantes de cimentos tem consistido em limitar, a um valor considerado inócuo, a percentagem de matérias alcalinas nos compostos de base do fabrico do CPN.

Assim, várias normas regulamentares impõem o limite máximo de 0.6% à presença de substâncias alcalinas no cimento, percentagem essa expressa em óxido de sódio, Na_2O . [ENV206].

Entretanto, algumas investigações recentes conduzidas por Mehta [54], Davis *et al* [55], Mindness e Young [56] e outros ainda, mostraram que a adição de pozolanas alcalinas naturais (alumino-silicatos potássicos ou sódicos) reduzem significativamente o potencial de reacção álcalis-sílica de cimentos com elevado teor de álcalis. Sersale e Trigione [57] foram mais longe, ao juntarem minerais do tipo zeolítico (chabazite e phillipsite) aos cimentos e eliminando (segundo eles) totalmente a RAS.

Também Bob Talling *et al.* [29] e Metso [58] apresentaram conclusões sobre a não existência de RAS em betões e argamassas exclusivamente fabricados com ligantes obtidos por activação alcalina de escórias de alto-forno. G.Walters e T.Jones [59], afirmam ter eliminado totalmente a possibilidade de RAS, em betões fabricados com agregados reactivos e cimento do tipo Portland, ao substituírem até 25% de cimento por metacaulino, sem com isso verificarem qualquer redução na resistência à compressão dos betões assim fabricados.

A Fig. 1.17. mostra os resultados do ensaio de expansão por RAS, de acordo com ASTM C227, e onde se vê que o cimento geopolimérico com quase 10% de conteúdo alcalino não desenvolve qualquer expansão deletérea com os inertes.

Fig. 1.17. - Reacção Álcalis-Agregado (expansão em mm/m) ^[14]

A RAS pode ser explicada como uma situação em que os álcalis do cimento, depositados em solução nos poros, reagem com certas formas de sílica presentes nos agregados que se utilizam nos betões, formando à superfície dos mesmos um gel silicatado que, ao absorver água, aumenta consideravelmente de volume.

O aumento de volume pode ser tão importante que origine o desenvolvimento de tensões internas nos betões, superiores à capacidade resistente destes, e provocando por isso extensa fissuração. O betão fissurado, além de afectado no seu comportamento mecânico, torna-se mais permeável à água e o fenómeno é então mais rapidamente evolutivo.

Toda a sílica é potencialmente reactiva ^[22]. Mehta e Monteiro ^[60] com base em investigação aturada, ordenaram os silicatos por ordem decrescente de reactividade, mostrando que os materiais de mais alta reactividade são os que apresentam estruturas amorfas ou muito pouco cristalinas: opala, obsidiana, cristobalite, tridimite,..., até ao quartzo metamórfico, o menos reactivo, por ser também a forma mais ordenada da sílica. De facto, embora a RAS se inicie na

superfície dos agregados, mais propriamente na interface com o ligante, os iões activos presentes como o hidroxilo OH^- , o Na^+ , o K^+ ou mesmo o Ca^{2+} podem mais facilmente penetrar numa estrutura pouco cristalina e por isso mais aberta.

A RAS é basicamente um fenómeno multifásico, e embora se conheçam mal todos os mecanismos envolvidos na reacção, podem distinguir-se claramente três fases: (a) uma primeira etapa consiste na dissolução da sílica, pelo ataque dos hidroxilos (OH^-) às ligações siloxano Si-O-Si , quebrando-as e formando grupos silanol do tipo Si-OH . Estes, juntamente com os já existentes no betão, reagem em segunda fase; (b) novamente com os hidroxilos e dão origem a materiais do tipo Si-O^- , que repolimerizando, formam monómeros, dímeros, trímeros, etc. Finalmente, (c) como as cargas negativas destes ficam por compensar, atraem então catiões do tipo alcalino (Na^+ , K^+) e alcalino-terrosos como o Ca^{2+} , que assim integram a formação de um gel silicatado alcalino, no primeiro caso, ou estruturas do tipo C-S-H, no segundo [22].

Estudos recentes, já citados, mostram que a substituição parcial do cimento por metacaulino, ou a adjuvação de cinzas volantes reduzem ou mesmo anulam a possibilidade de RAS [59]. No caso de ligantes do tipo geopolimérico, apesar do ambiente alcalino em que são gerados, não se verificam quaisquer sinais de expansão como consequência de uma reacção álcali-sílica [14,29]. Não se conhece ainda uma explicação para o não desenvolvimento de reacções do tipo álcali-sílica nos betões geopoliméricos, ou nos betões correntes em que se verifica uma substituição parcial de CPN por metacaulino. Sugerem alguns autores que o processo de dissolução da sílica e a aglutinação de catiões de sódio ou potássio é cronologicamente diferente daquele que se processa nos betões correntes, mas na realidade trata-se apenas de uma sugestão e não o resultado de qualquer estudo devidamente fundamentado .

1.8.3. Confinamento Iônico

A bibliografia existente [46,62,62] refere enfaticamente que os geopolímeros, dada a natureza zeolítica da sua organização estrutural, têm a capacidade de fixar um grande número de iões electropositivos como compensação do déficit de cargas decorrentes das ligações entre os aniões $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$.

Esta propriedade tem sido aproveitada para promover o encapsulamento de catiões de metais pesados, como o ferro, o mercúrio, o zinco, o cobre, o chumbo, estanho e outros, ou ainda de metalóides como arsénio [63]. Estes podem constituir, em determinadas condições, vectores de contaminação ambiental que nem sempre é possível controlar de modo satisfatório. Jaarsfeld *et al* [61] apresentam o gráfico de resultados que se apresenta na Fig. 1.19., do controlo de encapsulamento de metais pesados nos escombros de uma mina australiana.

Como se pode verificar, o nível geral de confinamento dos iões metálicos é bastante elevado, embora certos elementos sejam melhor encapsulados do que outros. Esta circunstância tem a ver não só com a possibilidade de formação de compostos insolúveis, mas também com a dimensão relativa dos ditos iões quando comparada com os vazios da estrutura do geopolímero [62]. A retenção é mais problemática quando, como acontece no magnésio, o diâmetro do ião é muito semelhante à generalidade dos vazios estruturais.

A Fig. 1.18. apresenta resultados relativos ao encapsulamento de resíduos radioactivos, mostrando que as perdas que ocorrem na matriz geopolimérica são mínimas quando comparadas com as perdas verificadas nos resíduos não tratados.

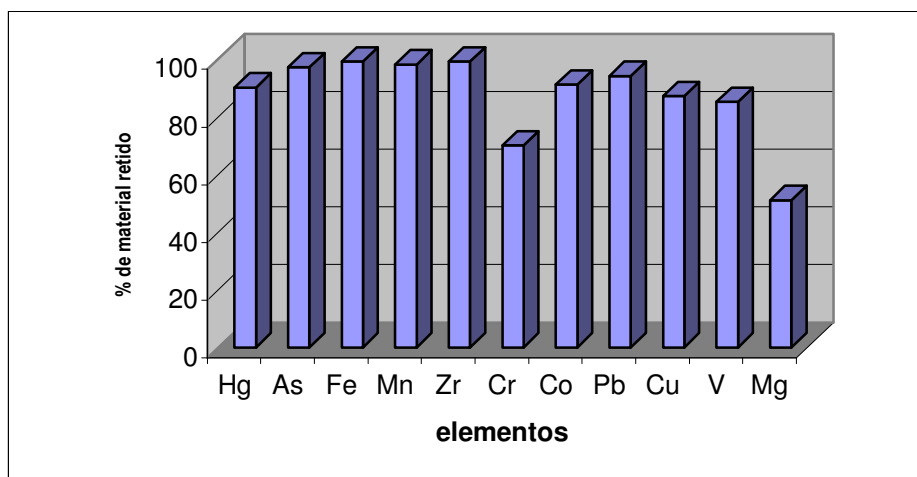


Fig. 1.18. - Confinamento de Metais Pesados

Também Kunze *et al* ^[46] na Alemanha vêm desenvolvendo trabalhos na área de confinamento de resíduos das centrais nucleares e que põem em evidência a capacidade de retenção oferecida pelos geopolímeros (Fig. 1.19.).

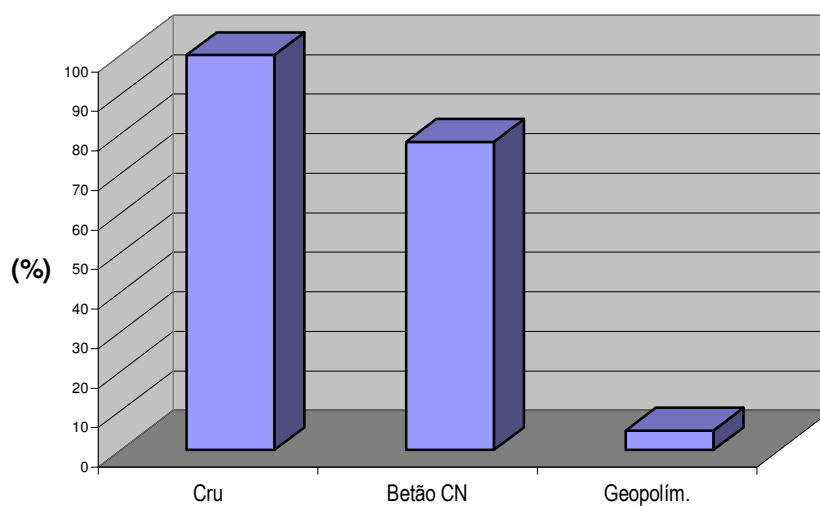


Fig.1.19. - Perdas de Contaminantes Radioactivos

Não se sabe ainda de um modo definitivo de que maneira ficam os metais pesados retidos na estrutura do geopolímero, se em combinação química, se

apenas ligados electrostaticamente ou ainda fisicamente encapsulados por terem uma dimensão superior à dos vazios que são característicos da estrutura zeolítica do material. Jaarsfeld ^[62] admite que ocorram conjuntamente todas as situações, embora conclua que certos iões metálicos são melhor imobilizados que outros e que a estabilidade da matriz geopolimérica depende de alguma forma do tipo de catião envolvido no processo, bem como do ião alcalino da solução activadora.

Se, por um lado, parece que a dificuldade de fixar certos elementos como o arsénio, por exemplo, resulta de não ser fácil obter compostos insolúveis à base desse metalóide, aparecem resultados na bibliografia ^[63] (que de resto se apresentam acima) que contradizem aquela premissa.

Um dos maiores obstáculos que se encontram no estudo deste tipo de materiais é que a maior parte dos conhecimentos continua hermeticamente encerrada na posse de alguns poucos investigadores, não sendo do domínio público os avanços e técnicas de processamento que tenham desenvolvido para contornar os aspectos mais delicados e controversos da geopolimerização.

Muito há seguramente a investigar neste domínio, embora seja já reconhecida a especial capacidade dos geopolímeros para bloquear um grande número de metais pesados e, portanto, do especial posicionamento que podem certamente ter na deposição segura de resíduos tóxicos (inorgânicos) de todos os tipos, incluindo os de natureza radioactiva.