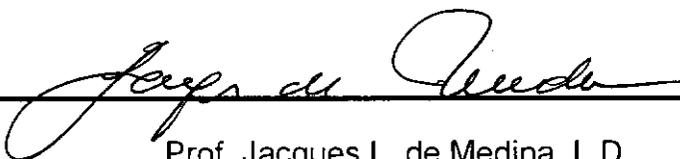


CONTRIBUIÇÃO AO CONHECIMENTO E À DETERMINAÇÃO DA
REATIVIDADE DE SOLOS SESQUIOXÍDICOS UTILIZANDO O
HIDRÓXIDO DE CÁLCIO : APLICAÇÃO AO PROCESSO DE
GEPOLIMERIZAÇÃO (ESTABILIZAÇÃO)

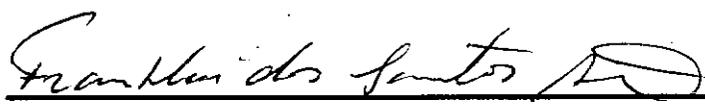
Francisco José Casanova de Oliveira e Castro

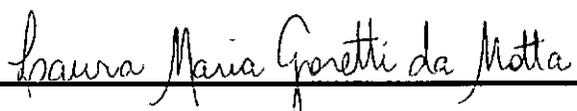
TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA CIVIL.

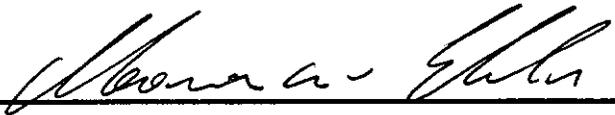
Aprovada por :


Prof. Jacques L. de Medina, L.D.


Prof. Benedito de Souza Bueno, PhD.


Prof. Franklin dos Santos Antunes, D.Sc., L.D.


Prof. Laura Maria Goretti da Motta, D.Sc.


Prof. Maurício Ehrlich, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 1995

CASTRO, FRANCISCO JOSÉ CASANOVA DE OLIVEIRA

Contribuição ao Conhecimento e à Determinação da Reatividade de Solos Sesquioxídicos Utilizando o Hidróxido de Cálcio : Aplicação ao Processo de Geopolimerização (Estabilização). [Rio de Janeiro] 1995

, p. 29,7 cm (COPPE / UFRJ, D.Sc. Engenharia Civil, 1995)

1. Solos Sesquioxídicos, Reatividade Química, Estabilização com cal

I. COPPE/UFRJ

II. Título (série)

Resumo da tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

CONTRIBUIÇÃO AO CONHECIMENTO E À DETERMINAÇÃO DA REATIVIDADE DE SOLOS SESQUIOXÍDICOS UTILIZANDO O HIDRÓXIDO DE CÁLCIO : APLICAÇÃO AO PROCESSO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO (ESTABILIZAÇÃO)

Francisco José Casanova de Oliveira e Castro

Dezembro de 1995

Orientador : Professor Jacques de Medina

Programa : Engenharia Civil

Este estudo aborda o processo da estabilização química com cal (geopolimerização) de solos tropicais sesquioxídicos, cujo objetivo foi o de contribuir para aprofundar o conhecimento e a compreensão dos seus aspectos mecanísticos relacionados à reatividade dessa ordem de solos. Foram identificados os possíveis modos de interação química entre o hidróxido de cálcio e a paragénesse dos solos bem como a relação entre a reatividade e os seus parâmetros de superfície.

Para isso foi desenvolvido um método físico-químico expedito baseado na adsorção da cal, capaz de quantificar a reatividade superficial e indicar a susceptibilidade de um solo à geopolimerização.

Através desse ensaio concluiu-se que a reatividade da fração ativa de solos sesquioxídicos varia muito pouco, o que conseqüentemente obriga a que cada caso seja tratado diferenciadamente de acordo com as características do solo bem como da aplicação final do material, devendo-se para isso procurar as condições práticas que levem à otimização do processo de geopolimerização.

Abstract of thesis presented to COPPE/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

GEPOLIMERIZATION OF TROPICAL KAOLINITIC - SESQUIOXIDIC SOILS : CONTRIBUTION TO THE KNOWLEDGE AND TO THE DETERMINATION OF SOIL'S LIME REACTIVITY

Francisco José Casanova de Oliveira e Castro

Thesis Supervisor : Jacques de Medina

Departament : Civil Engineering

Lime stabilization of tropical residual (Kaolinitic-sesquioxidic) soils is until nowadays an almost unknown process, although in the past decades intensive study has been directed towards improving the fundamental knowledge of the mechanisms involved in the strength gain. Even today there are no reliable recomendable procedures for that soil type, and when attempted they are often extremely conservative. To the present time the process itself is largely approached on a "trial and error" base, although long practice had evolved standart procedures for bituminous, cement and mechanical stabilization, which gave in general very satisfactory results.

The primary objectives of this study were :

- (i) to review as such as possible the factors that are able to control the reactivity of sesquioxidic soils,
- (ii) to determine the factors that can influence a soil's lime reactivity
- (iii) to contribute to the understanding of the possible mechanisms involved in the process,
- (iv) to discuss and to establish guides and criteria for evaluating a soil's potential lime reactivity according to the soil characteristics, as well as the purpose the stabilized material is directed for.

ÍNDICE ANALÍTICO

| | |
|---|----|
| PRÓLOGO | 1 |
| I - INTRODUÇÃO | 2 |
| II - O PROCESSO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO QUÍMICA DE SOLOS | 14 |
| II.1 - ETAPAS DA GEOPOLIMERIZAÇÃO QUÍMICA ALCALINA | 16 |
| II.1.1 - FENÔMENOS RESPONSÁVEIS PELA ETAPA RÁPIDA | 17 |
| II.1.2 - FENÔMENOS RESPONSÁVEIS PELA ETAPA LENTA | 18 |
| II.2 - AS REAÇÕES DE GEOPOLIMERIZAÇÃO (POZOLÂNICAS) | 20 |
| II.3 - A ATIVIDADE POZOLÂNICA DE UM MATERIAL PARTICULADO | 21 |
| II.4 - FÔRÇAS ENVOLVIDAS NO PROCESSO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO E TIPOS DE ESTRUTURAS RESULTANTES | 22 |
| II.4.1 - A ESTRUTURA DO TIPO COAGULAÇÃO | 23 |
| II.4.2 - A ESTRUTURA DO TIPO CONDENSAÇÃO (TRANSICIONAL) | 24 |
| II.4.3 - A ESTRUTURA DO TIPO CRISTALIZAÇÃO | 25 |
| II.5 - O PAPEL DA ÁGUA NO PROCESSO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO | 27 |
| II.6 - REATIVIDADE DE NÃO-SILICATOS COM A CAL | 28 |
| II.7 - A ATIVIDADE DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO | 28 |
| III - CONSIDERAÇÕES SOBRE A FÓRMULA MOLECULAR E A CÉLULA UNITÁRIA : OS ARGILOMINERAIS COMO POLÍMEROS | 30 |
| IV - A ATIVIDADE COLOIDAL DOS ARGILOMINERAIS | 35 |
| V - REATIVIDADE DE SOLOS E ARGILAS. | |
| ESTUDO DOS ARGILOMINERAIS | 41 |
| V.1 - FATORES RELEVANTES NA REATIVIDADE DE SISTEMAS HETEROGÊNEOS | 46 |
| V.2 - REATIVIDADE X ÁREA SUPERFICIAL E DEFEITOS ESTRUTURAIS | 50 |

| | |
|---|------------|
| V.3 - REATIVIDADE E ENERGIA SUPERFICIAL | 53 |
| V.4 - REATIVIDADE, SUPERFÍCIE DISPONÍVEL E FORMA DAS PARTÍCULAS | 54 |
| V.4.1 - A INFLUÊNCIA DA FORMA E DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS | 59 |
| V.4.1.1 - A INFLUÊNCIA DO TAMANHO | 59 |
| V.4.1.2 - A INFLUÊNCIA DA FORMA | 61 |
| V.5 - REATIVIDADE E SUPERFÍCIE ESPECÍFICA | 62 |
| V.5.1 - SUPERFÍCIE ESPECÍFICA E FORMA DA PARTÍCULA | 63 |
| V.5.2 - ATIVIDADE SUPERFICIAL E CINÉTICA DE REAÇÃO | 76 |
| V.5.3 - REATIVIDADE E CRISTALOGRAFIA | 78 |
| V.5.3.1 - ESTUDO DA CAOLINITA | 78 |
| V.5.3.2 - ANÁLISE DA MONTMORILONITA | 81 |
| V.5.3.3 - ANÁLISE DA GOETITA | 82 |
| V.5.4 - O SOLO COMO UM SISTEMA ÁCIDO- BÁSICO | 83 |
| V.5.5 - O CONCEITO DE MASSA ATIVA (MA) | 90 |
| V.5.6 - A CAPACIDADE ADSORTIVA VIRTUAL COMO ÍNDICE | 105 |
| V.5.7 - A CAOLINITA EM SOLOS TROPICAIS | 106 |
| VI - FUNDAMENTOS PARA A DETERMINAÇÃO DA REATIVIDADE DE SOLOS | 113 |
| VI.1 - CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES | 113 |
| VI.2 - A INTERAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS COM O $Ca(OH)_2$ | 120 |
| VI.3 - A ADSORÇÃO DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO PELA CAOLINITA A PARTIR DE SOLUÇÕES | 122 |

| | |
|---|-----|
| VI.4 - A ADSORÇÃO DE $Ca(OH)_2$ PELOS SEQUIÓXIDOS DE FERRO E ALUMÍNIO | 126 |
| VI.5 - A ESPECIFICIDADE DA ADSORÇÃO NA CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES | 128 |
| VI.6 - A OCUPAÇÃO E A DISTRIBUIÇÃO DE MOLÉCULAS DE ÁGUA E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO ADSORVIDAS NA SUPERFÍCIE DA CAOLINITA | 135 |
| VI.6.1 - A ADSORÇÃO DE $Ca(OH)_2$ | 135 |
| VI.6.2 - ADSORÇÃO DE VAPOR D'ÁGUA (MÉTODO "SINGLE POINT" A (P/P_0)=0,2) | 136 |
| VI.7 - A ATIVIDADE SUPERFICIAL DA CAOLINITA COMPARADA COM A DE SÍLICA-ALUMINAS CATALIZADORES E METAIS FINAMENTE DIVIDIDOS | 154 |
| VI.8. - A ACIDEZ DE BRONSTED-LOWRY E A ACIDEZ DE LEWIS NOS ARGILOMINERAIS | 154 |
| VI.9 - EXAME DA ACIDEZ DE LEWIS E DE BRÖNSTED NA CAOLINITA | 157 |
| VI.10 - CARGA SUPERFICIAL E TIPOS DE ACIDEZ NO SOLO | 160 |
| VI.11 - A REATIVIDADE SUPERFICIAL DA CAOLINITA | 162 |
| VI.12 - A REATIVIDADE SUPERFICIAL DA GOETITA, DA HEMATITA E DA GIBBSITA | 167 |
| VI.12.1 - A GOETITA | 167 |
| VI.12.2 - A HEMATITA | 172 |
| VI.12.3 - A GIBBSITA | 175 |
| VI.13 - A SUPERFÍCIE DA SÍLICA | 179 |
| VI.14 - A MATÉRIA ORGÂNICA HUMIFICADA | 181 |
| VI.15 - REATIVIDADE E PARACRISTALINIDADE SUPERFICIAL | 182 |

| | |
|---|------------|
| VI.16 - .CARGA AREICA : CAOLINITA X SOLOS SESQUIOXÍDICOS | 187 |
| VI.16.1 - OUTRAS CAOLINITAS E SOLOS CAOLINÍDICOS | 190 |
| VI.17 - A ADSORÇÃO DO $Ca(OH)_2$ POR SOLOS SESQUIOXÍDICOS | 193 |
| VI.18 - .CARGA SUPERFICIAL, PROPRIEDADES E COMPORTAMENTO DE SOLOS | 197 |
| VI.18.1 - A TEORIA DA DUPLA CAMA ELÉTRICA (GOUY-CHAPPMAN) | 200 |
| VI.18.2 - SUPERFÍCIE COM CARGA CONSTANTE | 201 |
| VI.18.3 - SUPERFÍCIE COM CARGA VARIÁVEL | 201 |
| VI.18.4 - APLICAÇÃO DA TEORIA DA DCE A SOLOS COM CARGA VARIÁVEL | 205 |
| VII - PARTE EXPERIMENTAL - MATERIAIS E MÉTODOS | 206 |
| VII.1 - A QUANTIFICAÇÃO DA INTERAÇÃO SOLO-CAL | 206 |
| VII.2 - PROCEDIMENTO ANALÍTICO EXPERIMENTAL | 206 |
| VII.3 - A QUANTIDADE DE AMOSTRA UTILIZADA | 208 |
| VII.4 - O TEMPO DO ENSAIO | 209 |
| VII.5 - O VOLUME E A CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE $Ca(OH)_2$ | 210 |
| VII.6 - A TEMPERATURA | 211 |
| VII.7 - SOBRE OS SOLOS E OUTROS MATERIAIS UTILIZADOS | 211 |
| VII.8 - PROCEDIMENTO ANALÍTICO PROPOSTO | 212 |
| VII.9 - A PREPARAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS E DOS SOLOS UTILIZADOS | 214 |
| VIII - RESULTADOS E DISCUSSÃO | 216 |
| VIII.1 - SOBRE O MÉTODO DESENVOLVIDO | 216 |
| VIII.2 - REATIVIDADE E HIDROXILAÇÃO SUPERFICIAL | 240 |

| | |
|---|------------|
| VIII.3 - A ADSORÇÃO DO $Ca(OH)_2$ E SUA RELAÇÃO COM A REATIVIDADE E A CRISTALINIDADE | 244 |
| VIII.4 - A DISTINÇÃO ENTRE AS PARAGÊNESES AMORFAS E CRISTALINAS ATRAVÉS DA REAÇÃO COM O ÍON FLUORETO | 250 |
| VIII.5 - REATIVIDADE E COMINUIÇÃO GRANULOMÉTRICA | 256 |
| VIII.6 - CONSIDERAÇÕES SOBRE O PROCESSO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO | 258 |
| VIII.7 - A ENERGIA DE ATIVAÇÃO DA INTERAÇÃO SOLO-CAL | 273 |
| VIII.7.1 - O SIGNIFICADO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO-MECÂNICO DE SISTEMAS GEOPOLIMERIZADOS COM ATEMPERATURA | 276 |
| VIII.8 - SUSCEPTIBILIDADE À GEOPOLIMERIZAÇÃO DE SOLOS : UMA ABORDAGEM ORIENTADA | 282 |
| IX - CONSIDERAÇÕES FINAIS | 324 |
| ANEXO A | 327 |
| ANEXO B | 328 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 332 |

Prólogo

A geopolimerização química é provavelmente a mais antiga e, ainda hoje, a mais intrigante técnica da engenharia civil. Conhecida e utilizada há milênios, a meu ver poucas outras descobertas tiveram tão grande e fundamental influência no desenvolvimento da humanidade, pois encontramos-a sempre associada às necessidades primárias do Homem: abrigo e proteção, comunicação e transporte, abastecimento de água, saneamento, entretenimento, defesa e religião.

De fato, a terra (o barro) juntamente com a pedra e a madeira foram os materiais que até recentemente não só abrigaram mas ajudaram a impulsionar a evolução do Homo Sapiens, inclusive intelectualmente. Ainda hoje dois quintos da sociedade humana vive em habitações construídas com terra, esse número tornando-se bem maior quando são computadas as construções onde ela apesar de não ser parte primordial, é utilizada.

Representando verdadeira tradição cultural e tecnológica tornou-se subitamente símbolo de pobreza, tendo sido quase que esquecida por mais de 50 anos até ser redescoberta na década de 40 para fins militares. Atualmente encontra-se num ostracismo atenuado, relegada a segundo plano. Contudo, tende cada vez mais a ganhar ímpeto pois é a alternativa mais viável técnica e economicamente, dentre as várias existentes, para solucionar satisfatoriamente pelo menos um grande problema nacional que é o déficit habitacional, além de se prestar a muitas outras aplicações. Tal peculiaridade é o que nos tem impelido inexoravelmente durante mais de 15 anos a estudar esse material, comprovadamente capaz de oferecer soluções baratas, de fácil execução, baixo requerimento energético, e completamente independentes de tecnologia e capital importados.

Esta dissertação é uma contribuição ao processo da geopolimerização alcalina de solos caolíniticos-sesquioxídicos utilizando o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, através de um enfoque químico-cristalográfico com o objetivo de aprofundar o conhecimento e a compreensão de aspectos mecanísticos relativos à reatividade desse tipo de solos.

I - Introdução

O QUE É E PORQUE ESTUDAR A GEOPOLIMERIZAÇÃO DE SOLOS

A geopolimerização de solos, mais conhecida como estabilização química, é uma técnica de engenharia aplicável a todo tipo de solo com pelo menos 10-20% de argila e com baixas percentagens de matéria orgânica e mica, cujo objetivo é torná-los incólumes à ação da água, bem como resistentes quando solicitados mecanicamente sob todos os aspectos. Os produtos mais utilizados são a cal e o cimento, apesar de existirem outros como ácido fosfórico, resinas sintéticas, polímeros e polieletrólitos. O asfalto (natural) foi utilizado na Babilônia e na Assíria para melhorar o adobe, sendo que no Egito e na China, a palha e o bambu prestaram-se para o mesmo fim. Sem dúvida o mais antigo de todos, quiçá o primeiro, é a cal, velha conhecida dos Antigos que a empregavam como aglomerante, podendo ser considerada como uma das causas da grandiosidade, qualidade e perenidade de grande parte das construções erguidas pelas civilizações antigas, como a Babilônia, a Assíria, a Egípcia, a Romana, a Maia, a Azteca e a Inca, por exemplo. Foi um dos primeiros produtos com ampla aplicação tecnológica a ser manufaturado pelo homem, datando muito provavelmente da era das cavernas e da descoberta do fogo, o que é atestado por primitivos fornos supostamente usados no fabrico da cal na Idade da Pedra (período neolítico) encontrados em escavações arqueológicas. Realmente, nas ruínas caldaicas de Birs-Nimrud e de Kars foi assinalada a utilização de argamassa à base de cal e barro, que também foi usada na Babilônia e na Assíria. No Egito, a argamassa à base de cal era empregada principalmente no revestimento de paredes e tetos, bem como massa de regularização no reparo de faces mal lavradas de pedras de cantaria. Arcos e domos foram construídos com terra geopolimerizada na Mesopotâmia, aparecendo logo depois por todo o Oriente Médio.

A história do cimento e do concreto perde-se nas brumas do tempo. O concreto antigo é usualmente atribuído aos gregos e romanos que o denominavam de "opus caementitium". Contudo há indicações seguras de que é bem mais antigo. Star [1] foi o primeiro, tanto quanto sabemos, a aventar a fascinante hipótese que o concreto já era um "velho conhecido" das mais antigas dinastias egípcias. Contudo, Alfred Lucas [2] um dos pioneiros do estudo do concreto egípcio concluiu baseado em extensos estudos químicos que antes da época greco-romana, os egípcios utilizavam

apenas dois tipos de cimentos: argila (do Nilo) seca ao sol ou calcinada com a qual fabricavam os mais diversos artefatos, e gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para manufaturar o gesso estuque. Choisy [3] também compartilha dessa conclusão, tendo estruturado toda sua argumentação no fato da escassez de energia (madeira, carvão...) da região. Portanto segundo esses autores apesar desse povo certamente conhecer a cal, o uso do sulfato de cálcio tinha preferência por requerer uma temperatura muitas vezes menor para ser ativada com relação à transformação da calcita em óxido de cálcio. Recentemente, Martinet et al. [4] estudando o concreto do templo de Amon em Karnac, também concluíram que a base do concreto utilizado foi a gipsita e que a cal não deve ter sido usada na região do Alto-Egito antes da XXVIª dinastia (600 AC), generalizando-se somente na época Ptolomaica após as primeiras invasões do país (ca 300 AC), principalmente no tempo de Alexandre. Cumpre assinalar que esses estudiosos admitem que a presença do CaCO_3 no concreto antigo é devida à própria utilização da calcita e não a possível carbonatação da cal.

Desses estudos fica com certeza o fato de que o uso do sulfato de cálcio como ligante hidráulico por si só acarreta no conhecimento e domínio de toda uma tecnologia industrial, pois o di-hidrato deve ser aquecido entre 120 e 160⁰C para se transformar no hemidrato $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ que por sua vez a $T < 60^0\text{C}$ rapidamente se reidrata dando origem devido à rápida supersaturação da pasta, a uma intrincada rede microestrutural acicular que endurece e ganha resistência mecânica. Se a temperatura se situar entre 160 e 300⁰C, forma-se a anidrita (CaSO_4) que ainda é reidratável mas de pega muito lenta e qualidade estrutural superior. Se $T > 300^0\text{C}$ começa a se formar a anidrita irreversível (mas não reidratável) até que a $T > 600^0\text{C}$ a pega torna-se impossível. Portanto, o controle da temperatura de queima é crítico.

Uma outra corrente científico-tecnológica defende a utilização da cal justamente pela constante e ubíqua presença do CaCO_3 que não apresenta propriedade cimentante, bem como pela baixa resistência do gesso à água apesar da região ser árida. No entanto, chove nesta região e essas estruturas vêm resistindo há milênios. Entre os defensores dessa hipótese, Draffin [5], baseado em análises químicas, concluiu que tijolos encontrados nas ruínas de um antigo palácio de Nabucodonosor (tendo seu nome e selo neles estampados) foram manufaturados com solo e cal, enquanto nas proximidades da cidade de Ur (Caldéia) os tijolos dos templos religiosos foram feitos com cinza vulcânica) e cal. Ainda Draffin sobre o

concreto fenício descoberto na ilha de Chipre nas proximidades de Lanarca, apresentou-o como um material bastante denso, muito duro, constituído por um solo pozolânico formado a partir de cinza vulcânica intemperizada e cal. Davidowitz [6] em estudos de artefatos antigos, principalmente egípcios, favorece a hipótese do uso da cal. A construção com terra é tão antiga quanto a necessidade do homem de se abrigar das intempéries. Inicialmente fazendo uso de cavernas e outros acidentes geológicos, cedo descobriu e aprendeu a construir com terra certamente premido pelos constantes deslocamentos que era obrigado a efetuar em busca de alimentação em regiões abertas como por exemplo as savanas africanas. Na província chinesa de Jianxi Heuan foi encontrada uma das mais antigas construções com solo (loess), constando apenas de um buraco circular cavado no solo e que provavelmente devia receber algum tipo de cobertura vegetal; solução que deve ter se tornado comum assim que foram percebidas diferenças físico/mecânicas entre os solos. Durante o período neolítico a forma e tamanho desses abrigos evoluíram nitidamente conforme observado na Mongólia por Kerisel [7]. Um grave problema com que se depararam nos primórdios foi a mínima resistência da terra à ação da água. Com efeito, o solo, um material ubíquo, é versátil, é fácil de obter-se, e trabalhado, pode tornar-se forte e durável, do contrário é uma pilha de lama.

Um problema com que logo se depararam os primitivos foi a identificação e classificação de solos em bons ou maus para a construção civil. A cor do solo foi das primeiras características a serem utilizadas; para fundações solos claros e acastanhados eram considerados os melhores, vindo em seguida os amarelos e vermelhos. Os acinzentados, pretos e de coloração azulada, sempre considerados como os mais problemáticos, deviam ser abandonados. Um outro critério muito popular foi o cheiro. Solos cheirando a essências florais, ou de um modo geral com odor agradável, tinham a preferência, em detrimento daqueles com odor nauseabundo. Critérios similares surgiram também para os sentidos do tato e da audição (som ao toque). A presença de raízes e madeira apodrecida ou em via de apodrecimento, madeira calcinada, ossos, etc..., era considerada como indicação indesejável. O problema da água foi, segundo os arqueólogos, resolvido por acaso, mas certamente com base na observação e, talvez, até alguma experimentação. Referimo-nos à descoberta da cal, base de todo cimento e concreto fabricado durante cerca de 10.000 anos, fato que juntamente com a agricultura revolucionou a relação do homem com a terra. A cal pode ser, um subproduto, da fabricação do pão em

lareiras e fornos de calcáreo macio, gredoso, fácil de ser cortado com ferramentas de cobre. Isto foi provavelmente observado por diversos povos e civilizações de um modo independente, já que o pão era uma espécie de alimento generalizado fabricado a partir do trigo e da cevada. Por outro lado, não há evidência de que as descobertas fossem difundidas de um povo para outro. Quantidades enormes de cal foram fabricadas e ficaram disponíveis até ter sido percebido que as pedras calcáreas moles, que quase sempre contêm alguma argila como impureza, após a queima, modificavam-se lentamente quando umedecidas (pela chuva) e expostas ao ar, tornando-se duras e difíceis de serem trabalhadas. Daí para a mistura com o solo e a cinza vulcânica, foi um passo, pois uma argamassa pozolânica, com 9000 anos de idade, foi encontrada em Tel-Ramad na Síria.

O que intriga e desconcentra observadores e estudiosos da arquitetura e engenharia da antiguidade, é a enorme diferença de qualidade entre o concreto antigo e o moderno. Estruturas tão antigas quanto como por exemplo as pirâmides egípcias (Quéops, Quefren, Teti e Senefru) com aproximadamente 5.000 anos, as muralhas de Jericó no vale do rio Jordão (9000 anos), e as minas de Tel-Ramad na Síria (ca 7000AC), atestam a longevidade e a excelência das formulações antigas. A cisterna de Kameiros na ilha grega de Rhodes, construída em concreto em 500AC e em funcionamento até hoje, mostra que o material utilizado pode durar pelos menos 2.500 anos. Construções romanas do século IAC permaneceram intactas sob severas condições como água corrente salina, enquanto o concreto de cimento portland nas mesmas localidades e condições sofre estrago considerável. Em contraste com o concreto antigo, os concretos modernos, com somente dez anos, têm-se mostrado severamente castigados. Isto tem sido observado nos casos de restauração das casas de banho romanas de Tiberias, nas cercanias do Mar Tiberiano, antigo Mar da Galiléia, em Israel. O concreto portland usado nas restaurações das piscinas exhibe severas alterações, desagregando-se pela ação das águas termais, devido à lixiviação que enfraquece a ligação pasta cimentícia-agregado, ao passo que o concreto romano com 2000 anos de idade está ainda bem conservado. Outro exemplo é o da esfinge egípcia, em que partes restauradas há apenas 10 - 50 anos com cimentos atuais, já necessita de recomposição, enquanto que os reparos efetuados a 3500 anos atrás estão bem conservados. Por isso não mais se utilizam cimentos do tipo branco e portland para reparos de monumento.

É interessante notar que argamassas cimentíceas que resistiram a todo tipo de agentes agressivos do meio através de milênios, são encontradas também em obras de arte de povos que aparentemente não mantiveram contacto com egípcios, gregos ou romanos, seja pela distância geográfica ou seja pela distância temporal. É o caso das obras encontradas em Teotihuacán no México, em Pachacamac no Perú, no que restou da civilização atacamenha no Chile, bem como na longínqua China.

Também na Índia, encontramos menções históricas a portentosas obras de terra como por exemplo no Rigveda (1.179.4) sobre barragens de terra. Arthashastra, autor indiano do IV século AC refere-se a inúmeras obras com terra e Kurkalani [8] lista aquelas construídas nos séculos II e III AC bem como no período compreendido entre 1000 e 1800 DC. O conceito de melhoramento de solos já era do conhecimento dos antigos Indianos como provam as paredes construídas em Rampart que datam do período pré Harrapano. A utilização da cal como agente geopolimérico na construção de casas foi comprovada nas escavações efetuadas em Nervasa, Maharashtra (1500 AC), Navdatole Medhya Pradesh (1200 AC-1700AC), Ter Maharashta (400 AC-400DC) onde foram utilizados os solos pretos de algodão (regur) e solos lateríticos. O uso de inúmeros outros materiais conjuntamente ou não com a cal, foi por toda a história desse antigo país, uma regra geral: fibras orgânicas, palha, pêlos de animais, pó de pedra, casca de arroz calcinada (+ cal), sucos e resinas de vegetais e plantas, vêm sendo utilizados há milênios com o objetivo de melhorar e tornar possível o uso do solo. O mesmo é válido até hoje para o continente africano, onde em países como Gana, Costa do Marfim, e África do Sul, outros produtos naturais são utilizados, como o extrato resultante da fervura de folhas de bananeira e de uma planta conhecida como "am" para a impermeabilização do adobe.

Nas Américas, devido à escassez de madeiras com características adequadas nas terras altas dos Andes, no Vale do México, em Yucatan e no sudoeste árido dos Estados Unidos, o solo na construção civil foi explorado ao máximo com grande maestria pelos americanos pré-colombianos.

Em honra à tecnologia e engenhosidade dos Povos Antigos, deve-se ressaltar a qualidade do concreto antigo: sua resistência à compressão verificou-se variar de 15 a 60 MPa (Malinowski [9]), sendo extremamente resistente à corrosão atmosférica,

enquanto o moderno, apesar de atualmente atingir 120 MPa com a ajuda dos mais variados aditivos químicos, não apresenta resistência à corrosão atmosférica.

Os gregos e os romanos tiveram conhecimento que certos solos, especialmente os originados de cinza vulcânica, quando misturados com cal, adquirem desempenho de material de construção, mesmo quando submetidos à ação da água. Os primeiros empregaram nas suas principais obras de engenharia, solos provenientes da Ilha de Santorim. Os romanos utilizavam uma cinza vulcânica avermelhada encontrada em diversos pontos da baía de Nápoles e nas proximidades do Monte Vesúvio na localidade de Pozzuoli e denominada de "pulvis puteolanus" (pozolana). Por exemplo, o Panteão Romano foi construído com essa cinza do Vesúvio misturada e moída com cal, tendo como agregados pedaços de rocha, tijolos quebrados, fragmentos de mármore e em algumas partes pedaços de ferro e bronze. A resistência desse concreto romano: até 50MPa. Outro exemplo é o desembarcadouro de Calígola, estrutura do século IAC, descoberto em 1950, quando grandes seções de obra permaneceram intactas, a despeito de submersas em água do mar durante quase 2000 anos.

Outros muitos exemplos, como a Grande Muralha da China (3000AC), a cidade bíblica de Jericó, o Santuário de Fortuna na Palestrina (80AC), o Teatro de Pompéia(55AC), inúmeras construções militares erguidas pelo general cartaginês Anibal, as centenas de aquedutos entre os quais os de Roma, Segovia, Eifel, Constantinopla, Pont du Garde, completamente descritos na obra "DE AQUIS" de Frontinus, Comissário das Águas de Roma em 100DC, bem como, também, os milhares de quilômetros de estradas construídas na antiguidade, algumas em funcionamento até hoje. No Brasil, o que existe a esse respeito é do período colonial, principalmente em cidades históricas como Ouro Preto, Parati e Diamantina entre outras.

Até o advento do cimento moderno, as orientações dos Antigos foram seguidas ao pé-da-letra, principalmente aquelas legadas por Vitruvius (século I AC), um misto de engenheiro, arquiteto e estudioso de materiais, que reuniu todo o conhecimento a esse respeito numa monumental obra intitulada "DE ARCHITECTURA" publicada entre os anos 85-90 DC em dez volumes e dedicada ao imperador romano Augusto. Até o final do século XVIII toda tecnologia construtiva envolvendo aglomerantes

hidráulicos era oriunda deste tecnólogo romano, cuja obra foi a referência principal durante quase 1700 anos.

No final do século XVIII quando em 1796 o engenheiro inglês John Smeanton fez uma das mais interessantes descobertas, com profundas implicações para o desenvolvimento da engenharia. Ao procurar um aglomerante adequado à construção do farol de Eddystone, próximo a Plymouth, Inglaterra, verificou, por experiência própria, que os calcários argilosos se prestavam melhor à fabricação de aglomerantes hidráulicos que os mais puros, sem argila. No mesmo ano, outro inglês, Joseph Parker, baseado na descoberta de Smeanton, submeteu calcários argilosos dos arredores de Londres, até então preteridos, a uma cozedura próxima à temperatura de vitrificação, obtendo um produto de grande poder aglomerante e erroneamente denominado de cimento romano. Essas observações, provavelmente devido à falta de divulgação até princípios de 1813, caíram no esquecimento até que L.J. Vicat, engenheiro dedicado à construção de fundações de ponte, estabeleceu as bases da fabricação de aglomerantes alcalinos artificiais. Em 1818 publicou com detalhes seus estudos sobre o assunto. Mostrou que para obter produtos hidráulicos de grande poder cimentante bastava calcinar misturas adequadas de CaCO_3 e argila; nesse mesmo ano, entrou em funcionamento na França, a primeira fábrica de aglomerantes artificiais utilizando o processo Vicat.

Os ingleses, voltados para o aspecto comercial, foram menos científicos e mais empíricos. Em 1811 o inglês James Frost patenteou um produto denominado "Frost's Cement" obtido pela mistura de duas partes de calcário com uma de argila. E em 1822 obteve, ele, uma nova patente para outro aglomerante produzido com pedra calcária sem mistura, ao qual denominou British Cement. Tratava-se sem dúvida de uma cal hidráulica natural.

Em 1819, independentemente de Vicat, o químico holandês J. John, em memória premiada pela Sociedade Holandesa de Ciências, mostrou a influência do tipo e da quantidade de argila sobre as propriedades hidráulicas dos calcários.

Em 1824, o escocês Joseph Aspdin, fabricante de tijolos do condado de York, obteve uma patente para a produção de um composto hidráulico pelo cozimento de misturas de argila e calcário ao qual denominou "cimento portland" devido à

semelhança da cor do material após a pega, com a pedra natural da localidade de Portland. Esse produto ainda se assemelhava a uma cal hidráulica, bem diferente do que atualmente se designa por cimento portland. Uma grande dificuldade residia, até então, na temperatura, fato que não estava sendo percebido.

Pesquisas subseqüentes levaram ao ajuste da proporção ideal da mistura argila/calcáreo, o tratamento térmico adequado e demais condições, visando a tornar o cimento tipo portland o mais importante aglomerante hidráulico e um dos principais materiais de construção da atualidade. No entanto, somente em 1845 começou a produção do cimento portland com as características atuais. Deve-se isto ao inglês Isaac Johnson que observou que os fragmentos de cal hidráulica que produzia e que atingiam a temperatura do início da fusão (cliquenização), davam, depois de cominuídos, um aglomerante muito superior àquele que usualmente se obtinha, a despeito da pega bem mais lenta. Desse modo, já em 1850 funcionavam na Inglaterra quatro fábricas do cimento portland verdadeiro, procurando cada uma delas manter em segredo os seus processos de fabricação. Nesse mesmo ano começou, na França, a fabricação do cimento portland, enquanto que na Alemanha em 1855 e na Suíça em 1871. Nos Estados Unidos, por transferência de tecnologia, a fabricação foi iniciada mais tarde, mas logo adquiriram a supremacia quanto do vulto da produção; assim, . David Saylor, de Allentown, Penssylvania, foi o primeiro a produzir, nos EUA, em 1874, o cimento portland.

Estava iniciada uma nova era: a do cimento portland e do concreto. O uso de pozzolanas declinou rapidamente, até praticamente desaparecer, sobrevivendo localizadamente, apenas nos países que contam grandes depósitos naturais, como por exemplo, a Itália e a Grécia.

Diante da carência habitacional no Brasil, uma possível solução para construção numerosa e pouco dispendiosa, é o aproveitamento de materiais naturais como o SOLO, ubíquo, facilmente minerado e de fácil adequação como material de construção, com a vantagem do baixo custo. Possui propriedades pozolánicas, prestando-se esplendidamente bem à construção quando adicionado de pequenas doses de ligantes hidráulicos, barateando o custo de qualquer construção. Assim, uma parede monolítica de solo-cimento fica 38% mais barata do que uma parede de blocos de concreto; 40% mais econômica do que um muro de tijolo baiano. com uma redução

de 53% no custo, comparada ao tijolo maciço (Salmar [10]). Na realidade a economia é ainda maior porque a parede dispensa chapiscos e revestimentos internos e externos. O tempo de execução é 50% menor do que aquele necessário para a mesma obra em alvenaria. Os gastos com tecnologia, máquinas e ferramentas são mínimos. Do ponto de vista da eficácia energética e da questão ambiental, as vantagens da construção com o solo são surpreendentes. O dispêndio de energia necessário para produção de um tijolo de solo polimerizado com cal ou cimento é da ordem de 0,05 KW/h, enquanto a de um tijolo cerâmico com as mesmas medidas requer 2 KW/h. (Doat et al. [11]). A condutividade térmica média para uma parede de terra com 40 cm de espessura é igual a $0.5 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$ e $1,2 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$ para uma parede de alvenaria (Norton [12]). O seu amortecimento sônico para uma frequência de 500 Hz é igual a 56 dB e o coeficiente de transmissão térmica é $0,86 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ (CRATerre [13]). Essas qualidades somadas a excelente resistência ao fogo e à produção livre de resíduos e poluição, fazem do solo geopolimerizado uma opção das mais atraentes no âmbito da engenharia civil. Deve ser também enfatizado que o solo-geopolimerizado pode ser usado das fundações até o telhado. É preciso contudo, empregá-lo a partir de uma abordagem técnico-científica que o considere e trate como um material capaz de evoluir tecnologicamente.

Não obstante, uma série de dificuldades têm se mostrado renitentes, como por exemplo a escolha do solo, o aditivo mais apropriado e o seu teor ótimo. Desse modo, apesar da técnica estar em uso há já bastante tempo, a escala de produção tem sido a de protótipos ou, em alguns casos, de experiências isoladas. Somente na engenharia rodoviária para a pavimentação, durante as décadas de 40, 50 e 60, que a estabilização experimentou um grande sucesso principalmente nos EUA, onde dezenas de milhares de quilômetros de estradas foram abertas ao tráfego fazendo uso do solo estabilizado.

No Brasil, a construção com terra constitui grande parte da arquitetura colonial. A técnica foi seguramente introduzida pelos portugueses, já que não se tem notícia de que o índio tenha empregado sistematicamente a terra como material de construção. Carlos Cerqueira [14] afirma que durante três séculos do nosso período colonial, a matéria prima para a construção de São Paulo foi o solo e o sistema construtivo a "taipa-de-pilão", sendo que as primeiras casas de tijolos somente apareceram por volta de 1700 a 1800. Em 1880 apareceu no Brasil o primeiro manual sobre este

assunto, publicado no Rio de Janeiro e de autoria de César Rainville intitulado "O Vinhola Brasileiro". Em 1941 a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) publicou suas pesquisas sobre solo-cimento e começaram experiências importantes : em Santarém (Pará) , uma casa de bombas com 42m² ; em Petrópolis, algumas residências, e em Manaus, um hospital com 10.800m² e capacidade para 432 leitos, terminado em 1950 e que se manteve em excelente estado comprovado numa inspeção feita em 1976 pela própria ABCP. Em 1949 o engenheiro Ângelo Murgel [16] publicou "A Casa Rural Brasileira" contendo informações didáticas sobre o adobe e paredes monolíticas estabilizadas. Em 1958, o engenheiro Álvaro Milanez publicou "A casa de Terra", obra editada pelo Serviço Especial de Saúde Pública do Ministério da Saúde.

Com o desenvolvimento das facilidades de transporte, o avanço da industrialização e a abolição da mão-de-obra escrava, a geopolimerização foi sendo marginalizada das grandes obras públicas e privadas, sendo substituída pelos novos padrões estéticos ditados pelos novos materiais, principalmente o cimento. No Brasil, pouco foi feito devido a alguns abnegados que confirmaram, na prática rodoviária, a adequação dos solos tropicais laterizados à geopolimerização. Atualmente talvez somente em São Paulo a técnica continue a ser regularmente aplicada à pavimentação. Na construção civil, as aplicações da técnica estão paralizadas apesar de que algum estudo tecnológico continue a ser feito em algumas poucas Instituições de Pesquisa.

Dois grandes entraves, um político e um técnico, são os responsáveis pela situação em que esta tecnologia se encontra atualmente. Não é do interesse direto dos políticos e menos ainda dos empresários (principalmente empreiteiros) a popularização e o direcionamento consciente dessa técnica construtiva. Acresce que existe uma natural dificuldade em se determinar a susceptibilidade de um solos à geopolimerização, acrescida da complexidade da determinação dos parâmetros geotécnicos.

O incentivo à aplicação indiscriminada da técnica, desacompanhada de respaldo técnico adequado, está levando-a ao descrédito face aos insucessos cada vez mais numerosos. O caminho para sua correta e segura aplicação passa pelo desenvolvimento de um método simples e rápido baseado em conceitos fundamentais, que possa ser largamente utilizado objetivando a identificação da

aptidão do solo à geopolimerização. Para tal é necessário que se conheça os fenômenos que dirigem e regulam o processo no seu nível mais fundamental, o que só será conseguido através do conhecimento das propriedades do estabilizante, do seu modo intrínseco de ação, e principalmente da natureza da sua interação com o solo.

Os objetivos deste trabalho englobam :

- (i) identificar e quantificar o mecanismo da interação química entre o Ca(OH)_2 e a paragénese de solos sesquioxídicos,
- (ii) identificar a relação entre a reatividade e os parâmetros de superfície dos solos,
- (iii) estudar um procedimento experimental simples e rápido para a determinação da reatividade desses solos, visando uma identificação daqueles mais adequados à geopolimerização,
- (iv) analisar criticamente a transformação mecânica nos solos geopolimerizados com Ca(OH)_2 e a sua relação com a reatividade prevista pelo método proposto neste trabalho.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica abrange os capítulos II a VI e está organizada segundo um modelo extendido no qual os assuntos são revistos criticamente e sempre que possível confrontados com nossa experiência.

QUADRO II.6

| ESTABILIZANTE | CIMENTO PORTLAND | BETUME (QUENTE) | BETUME (CUT BACK E EMULSÃO) | SILICATO DE CÁLCIO | CAL | ANILINA FURFURAL | ACRILATO DE SÓDIO | ÁCIDO FOSFÓRICO |
|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------|
| Mecanismo de atuação | Hidratação | Adesão | Evaporação Adesão | Precipitação Cristalização | Adsorção Reação | Condensação Polimerização | Adição Polimerização | Reação química |
| Tipo de Matriz | D | D | D | C | D | D | C | D |
| Ligação solo-estabilizante | Eletrostática Covalente | Van der Waals Covalente | Van der Waals Covalente | Eletrostática Covalente | Covalente | Van Der Waals Covalente | Eletrovalente Covalente | Covalente |

II - O Processo de Geopolimerização Química de Solos

Quando se adiciona cal ou cimento a um solo, observa-se quase que imediatamente uma série de modificações:

a) Alteração da granulometria do solo:

Solos pesadamente argilosos rapidamente transformam-se em siltosos, podendo em certos casos adquirir a textura arenosa após poucas horas. O ângulo de atrito interno chega a variar de 15-18 graus para 35-45 graus.

b) Melhora sensível da trabalhabilidade do solo:

O solo perde plasticidade, poder de aderência e passa a ser facilmente manuseável.

c) Alteração drástica da relação solo-água:

A absorção de água diminui, a pressão de expansão cai enormemente podendo até desaparecer; a curva de compactação é modificada e em alguns casos o solo chega a tornar-se hidrófobo, não molhável.

d) Aumento da resistência mecânica do solo:

Há um aumento imediato tanto da resistência à compressão simples como da resistência ao cisalhamento. Há exemplos de casos onde esta última sextuplicou durante o tempo necessário para o preparo do corpo de prova (cerca de 10 minutos).

O mecanismo da estabilização alcalina de solos pode ser analisado sob dois aspectos: o macroscópico e o microscópico. O primeiro engloba as etapas que nos são perceptíveis a olho nú, como por exemplo as retro citadas modificações que são facilmente discerníveis; o segundo, aquelas que se processam a um nível mais fundamental, inter-particular, molecular e atômico. Das microscópicas, são exemplos a troca catiônica, a adsorção molecular, alterações na dupla camada elétrica e as reações químicas. Interessa-nos particularmente o que ocorre a esse nível, já que queremos estudar a reatividade química dos solos frente a aditivos estabilizantes.

A estabilização química pode ser caracterizadas por três processos :

- i) O efeito do estabilizante devido à sua interação química com o solo. É o caso do solo-cal e do solo - H_3PO_4 .
- ii) O efeito do estabilizante devido tanto à sua interação química com o solo, como também devido às suas propriedades físicas e químicas. São exemplos o solo-cimento e o solo-polímeros.
- iii) O efeito do estabilizante devido essencialmente às suas propriedades físicas ou químicas, sem haver interação química entre o solo e o estabilizante. São exemplos a estabilização com resinas naturais e o solo-betume.

O agente estabilizante pode então agir de dois modos distintos com relação ao solo Murray [17] :

- i) ele forma uma matriz contínua;
- ii) ele não forma uma matriz contínua.

A Matriz Contínua : neste caso, as partículas do solo ficam embebidas no agente estabilizante como um inerte ou então interagem com ele de modo que seja formada uma estrutura contínua suportada por ligações químicas. As propriedades mecânicas do sistema são essencialmente aquelas do estabilizante, a ruptura ocorrendo através da matriz.

O exemplo mais marcante deste tipo de matriz é o concreto de cimento portland, onde o agregado graúdo e/ou miúdo fica literalmente mergulhado num gel de silicatos e aluminatos hidratados de cálcio. No solo-cimento, a reduzida quantidade de cimento não permite que a matriz contínua seja formada em toda a extensão, mas apenas micro localizadamente.

A Matriz Descontínua : neste caso, três modos de ação do estabilizante são operativos:

- i) Alteração das características de superfície
- ii) Preenchimento de vazios
- iii) Interconecção de partículas (formação de agregados cimentados)

Alterações das Características de Superfície : as partículas individuais do solo são mantidas unidas por forças de superfície cuja ação depende tanto do tipo quanto da quantidade da superfície exposta. O tratamento de um solo com uma substância que altere as forças de repulsão, diminuindo-as, e/ou aumente as de atração, conduz à estabilização. São exemplos o CaCl_2 , polieletrólitos iônicos e mesmo substâncias com baixa constante dielétrica.

Preenchimento de Vazios : o agente estabilizante age preenchendo os vazios. Esse preenchimento pode se dar por reação química entre o solo e o aditivo, quando os produtos neo-formados depositam-se nos poros, ou através de reação química pela adição de dois compostos que reajam entre si originando um produto insolúvel e fluído. É o caso do sistema $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$, que forma o silicato de cálcio gelatinoso o qual precipita nos poros obturando-os após a cristalização.

Interconexão de Partículas : neste caso, a estabilização ocorre porque são formadas ligações entre as partículas ou agregados de partículas através de produtos neo-formados via reação química com o aditivo adicionado ao solo. É o caso do solo-cal, solo-ácido fosfórico, cal-cinza volante, escórias metalúrgicas-álcalis-cal, etc...

II.1 - Etapas da Geopolimerização Química Alcalina

A estabilização química com cal pode ser dividida em duas etapas distintas, baseadas na velocidade com que as transformações sofridas pelo solo ocorrem: uma etapa inicial rápida que dura de horas a dias e uma outra muito mais lenta que se estende por meses a anos.

II.1.1 - Fenômenos Responsáveis pela Etapa Rápida

Entre os fenômenos que podem originar as transformações iniciais e rápidas no processo da interação da cal com um solo argiloso, contam-se os seguintes:

- a) Troca catiônica;
- b) Flocculação/coagulação
- c) Compressão da dupla camada elétrica;
- d) Adsorção de cal;
- e) Reações químicas.

Na área de solos é usual seguir-se a orientação que define coagulação como a desestabilização de colóides através da compressão da dupla camada elétrica, e flocculação como a desestabilização pela adsorção de moléculas com a subsequente formação de ligações partícula-molécula-partícula. Ambos os processos ocorrem simultaneamente no sistema solo-cal .

Na realidade, a troca catiônica, a compressão da DCE e a flocculação são estágios de um mesmo processo físico-químico.

O processo de desestabilização de uma dispersão coloidal é em modo geral complexo. A capacidade de uma substância em quebrar a estabilidade físico-química coloidal é um compromisso existente entre as interações colóide-substância, substância-solvente (dispérgente) e colóide-solvente. Dependendo da magnitude dessas interações, a ação de um flocculante pode ser consideravelmente diferente daquela prevista pela teoria DLVO.

Devemos esclarecer que existem evidências relativas ao comportamento mecânico dos solos envolvendo os fenômenos retro citados que, apesar de aparentemente contrários, são de grande valia para a compreensão do processo de geopolimerização ; a saber :

A Troca Catiônica : maior resistência mecânica e menor expansão de solos e argilas quando saturados com o cátion Ca^{+2} . \Leftrightarrow Solos e argilas já saturados com Ca^{+2} respondem bem ao tratamento com a cal, passando por todas as modificações que sofreriam se saturados com outro cátion. Baixo desempenho mecânico de argilas saturadas com cálcio.

Coagulação / Flocculação : o conhecido efeito flocculante de cátions polivalentes sobre o argilo-minerais negativamente carregados. \Leftrightarrow Diversos outros flocculantes são apresentados efeitos de estabilização, como por exemplo ácidos inorgânicos, poliacrilamidas, etc... Muitos solos já se encontram naturalmente flocculados e respondem à cal com nítida melhora de comportamento mecânico.

Compressão da Dupla Camada Elétrica : a reconhecida existência de um nível ótimo de aditivo, especialmente de cal, além do qual o melhoramento não aumenta, a resistência mecânica podendo mesmo chegar a decrescer, tanto a curto como a longo prazo \Leftrightarrow Diferentes ótimos são encontrados para diferentes propriedades utilizadas para a dosagem do aditivo (limites de Atterberg, CBR, RCS, etc...).

Adsorção de Moléculas de Cal : a rápida retirada de solução do hidróxido de cálcio em quantidade estequiométrica; o desaparecimento das linhas de difração de RX referentes ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$; adsorção de cal em quantidade suficiente para formar uma mono-camada adsorvida nas superfícies dos argilo-minerais. \Leftrightarrow A baixa razão $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas amostras compactadas.

II.1.2 - Fenômenos Responsáveis pela Etapa Lenta

No tocante á fase lenta do processo de estabilização, são comumente citados os seguintes fenômenos Ingies [18] :

- a) Cimentação silicica, aluminosa e ferruginosa;
- b) Microfricção via cristalização;
- c) Densificação;
- d) Carbonatação.

Tal como anteriormente, existem para cada um desses fenômenos evidências que parecem apontar em sentidos contrários mas que, na realidade, auxiliam-nos a entender o assunto em questão, como segue :

Cimentação Silícica, Aluminosa e Ferruginosa : a presença de silicatos alcalinos em solos com $\text{pH} \geq 10$, a degradação dos argilo-minerais com liberação de SiO_2 e Al_2O_3 em condições alcalinas, e a cimentação silícica natural em solos de regiões áridas. Presença de neo-fases ricas em ferro e alumínio em analogia às lateritas cimentadas contendo cimentos alumino-ferruginosos de grande resistência mecânica. \Leftrightarrow A cristalização de géis silícicos, aluminosos e ferruginosos é lenta, não conferindo resistência mecânica a não ser após a cristalização.

Microfricção Via Cristalização : a comprovada formação de neo-compostos com hábito acicular, os quais podem agir como reforço mecânico analogamente ao fibro (amianto)-cimento. \Leftrightarrow A lenta cristalização de tais compostos aciculares, exceto sob condições hidrotermais, apesar de detectados amiúde pela microscopia eletrônica.

Carbonatação : a presença de CaCO_3 e $\text{C}_4\text{AH}_{11} \cdot \text{CaCO}_3$ em amostras não protegidas contra a carbonatação; a existência de solos fortemente cimentados em regiões áridas e cujo agente cimentante é o carbonato de cálcio (caliches calcáreos). \Leftrightarrow A ausência de CO_2 , assegurada pela proteção do corpo de prova, em nada prejudica o processo de estabilização, a mistura ganhando resistência mecânica mesmo sem a presença do CaCO_3 .

Densificação (enchimento dos vazios do solo por compostos neo-formados) : a forte correlação observada entre a resistência mecânica e a porosidade do material estabilizado; as conhecidas propriedades expansivas dos géis formados. \Leftrightarrow Tais fatos não são por si próprios suficientes para inibir a fratura.

II.3 - A Atividade Pozolânica de um Material Particulado

A atividade pozolânica de um material pode ser considerada para fins de compreensão, o inverso da hidratação do cimento. Nesta, os componentes iniciais são desorganizados estruturalmente, ricos em energia, anidros, formados a alta temperatura, e portanto instáveis. Uma vez em contato com a água, a hidrólise se instala pela ação dos íons H^+ e OH^- que rapidamente atacam suas estruturas rompendo numerosas ligações e aliviando tensões estruturais, permitindo assim a formação de compostos hidratados com um menor teor de cálcio. O excesso deste é liberado como hidróxido de cálcio.

Já no caso da reação pozolânica envolvendo os argilo-minerais, os minerais de partida são muito mais organizados estruturalmente, sua energia superficial é bem menor, são hidratados, formados à temperatura e pressão ambientes, e portanto bem mais estáveis. Nessas condições, a intensidade e velocidade das reações químicas são necessariamente menores do que aquelas verificadas na hidratação do cimento. Exatamente por isso, o desenvolvimento da resistência mecânica ocorre gradualmente e estende-se por um período muito mais longo do que no caso do cimento.

No processo pozolânico, a razão (CaO/SiO_2) dos produtos formados nunca é maior do que 1.5 nas CNTP; sob condições hidrotermais contudo, são um pouco mais ricos em cálcio (compostos do tipo hillebrandita). Uma visão combinada desses dois processos pode ser representada como no quadro II.1 :

QUADRO II.1

| | |
|-------------------------------------|--|
| Hidratação do Cimento (esq. → dir.) | |
| | C_2S |
| | ↓ |
| C_2S ----- | → C_2SH ----- |
| → | |
| | + |
| | CaO |
| | $C_{1.5}SH_{1.5} \leftrightarrow CSH \leftrightarrow SH$ |
| | + + + |
| | CaO CaO CaO |
| | Reação Pozolânica (dir. → esq.) |
| | (geopolimerização) |

A velocidade da reação pozolânica geralmente é governada pelas condições de cristalinidade da pozolana. Assim é que pozolanas amplamente utilizadas, como as cinzas volantes, o riolito, a opala, a calcedônea, a terra diatomácea e as argilas calcinadas, têm em comum estruturas amorfizadas. A cinza volante e o riolito possuem em suas composições, fases vítreas estruturalmente desorganizadas; a opala, a calcedônea e as diatomáceas têm um esqueleto de sílica mais ou menos amorfa. E o quartzo, a $\alpha - Al_2O_3$ e a $\alpha - Fe_2O_3$, por exemplo, mostram muito baixa reatividade devido à boa cristalinidade ; do mesmo modo, o pó de pedra não apresenta atividade pozolânica.

II.4 - Fôrças Envolvidas no Processo de Geopolimerização e Tipos de Estruturas Resultantes

É importante sabermos quais as fôrças mobilizadas pela introdução de um agente químico num solo e quais as estruturas que resultam da interação solo-estabilizante. Este é um campo pouco estudado ; na literatura encontram-se dois trabalhos importantes específicos a esse respeito, apresentados por Murray [17] e por Michaels [19] no simpósio sobre estabilização de solos do MIT em 1952. As informações a seguir são baseadas nesses dois trabalhos e em estudos do autor da presente tese sobre curvas de tensão-deformação e microestrutura de solos e argilas apresentados por Osipov [20].

Designa-se aqui "coerência mecânica" à capacidade de um solo resistir a esforços mecânicos e a ação desagregadora da água. Isto é possível devido à formação (natural ou induzida) de arcabouços estruturais capazes de resistir às solicitações das fôrças mecânicas em jogo ; essa capacidade podendo ser efêmera ou ter longa duração.

A geopolimerização química com agentes inorgânicos, resulta a médio prazo em elevada coerência mecânica devido principalmente ao aparecimento de uma (micro) estrutura do tipo coagulação que passa mais ou menos rapidamente a uma outra, mista, do tipo coagulação/condensação que por sua vez se transforma numa final do tipo cristalização .

A formação dessas estruturas é o resultado de interações que se verificam basicamente entre as partículas e agregados do solo com o agente estabilizador, sendo devida no tipo coagulação a fatores físico-químicos que agem ao nível da interface (troca catiônica), adsorção, enquanto a de cristalização deve-se a fatores químicos que atuam sobre a rede molecular superficial do mineral causando o rompimento de ligações químicas (dissolução) e a formação de novos compostos cimentantes (precipitação e cristalização).

II.4.1 - A Estrutura do Tipo Coagulação

Caracteriza-se por um arranjo aleatório do tipo aresta-face devido à predominância de forças atrativas de Van der Waals sobre as repulsivas da DCE. É provocada por cátions polivalentes, íons metálicos facilmente hidrolizáveis, líquidos de baixa constante dielétrica, e os hidróxidos dos alcalinos terrosos especialmente o hidróxido de cálcio.

A natureza química das superfícies dos argilominerais tem real significância no estabelecimento dessa estrutura, tendendo a caulinita a formar grandes grupos de flocos enquanto a montmorilonita origina pequenos flocos denominados tactóides contendo um número variável de cristais, de cinco a setenta. Amostras de solos e argilas apresentam portanto comportamento físico, químico e reológico variando com a constituição mineralógica e o ambiente químico. A resistência mecânica (medida da tensão na compressão ou tração, necessária para romper o material) natural dessa estrutura é pequena ($<1\text{Kgf/cm}^2$) quando comparada àquela induzida pelo Ca(OH)_2 , que chega a duplicar no espaço de 24 horas. A alteração da resistência a esforços cisalhantes é mais considerável ainda: pode ser multiplicada por seis em apenas 10-15 minutos, o tempo necessário de preparar a amostra. Indubitavelmente a causa de tão formidáveis alterações é o aumento de ϕ (ângulo de atrito interno) que de 15 a 20 graus (solos argilosos) pode aumentar para 35-45 graus (típico de solos arenosos). Evidentemente a resistência mecânica deste tipo de estrutura aumenta com o grau de compactação e dependendo do grau de umidade e do agente estabilizante pode ocorrer tixotropia, plasticidade e fluência sob estas circunstâncias; porém rigidez e comportamento quebradiço, frágil, nunca são verificados. O quadro II.2 resume,

exemplificando, o comportamento reológico e as características de materiais com a estrutura de coagulação.

QUADRO II.2

| ESTRUTURA | COMPORTAMENTO | EXEMPLOS | CARACTERÍSTICA(S) RELEVANTE(S) |
|------------------|---|-----------------------------------|--|
| C O A | Termotixotrópico resistente a H ₂ O | Asfaltos (bruto e cut back) | Desenvolve tixotropia com o aumento da temperatura |
| G U L A | Hidrotixotrópico resistente ao calor, mas não a ação da água | Solo / CaCl ₂ | Desenvolve tixotropia com a variação da umidade |
| Ç Ã O | Fraca tixotropia na presença de água; elevada pela variação da temperatura | Asfaltos alcatrão | Estrutura relativamente forte e resistente a água |

Propriedades inerentes à estrutura de coagulação

II.4.2 - A Estrutura do Tipo Condensação (Transicional)

Caracteriza-se por apresentar muito maior resistência mecânica, comportamento frágil e maior ou menor elasticidade, mas é incapaz de mostrar deformação residual, tixotropia, plasticidade e fluência, devido à predominância de forças químicas primárias eletrovalentes. Forma-se a partir da estrutura coagulada por vigorosa compactação (grande redução de água) ou desidratação por aquecimento.

A simples secagem ao ar livre é suficiente para em muitos casos, conferir um aumento de resistência que é de centenas a milhares de vezes maior. Contudo a estrutura não resiste a ação da água, desfazendo-se rapidamente até que toda a amostra se transforme numa massa disforme. A exceção a esse comportamento é encontrada nos sistemas solo-resinas e solos-polímeros. No caso de solos verifica-se o seguinte equilíbrio:

estrutura coagulada ↔ estrutura condensada

O quadro II.3 resume as informações relevantes de materiais com estrutura de condensação.

QUADRO II.3

| ESTRUTURA | COMPORTAMENTO | EXEMPLOS | CARACTERÍSTICAS |
|--|---|--|---|
| C O N D E N S A Ç Ã O | Não resiste a ação da água | Solos e argila no estado de extrema seca | Instável mais sujeito a alterações que melhorem seu comportamento |
| T R A N S I C I O N A L | Resiste a ação da água e da temperatura | Solos-resinas Solos-polímeros | Estrutura estável e forte, não sujeita a alterações |

Propriedades inerentes à estrutura transicional ou de condensação

II.4.3 - A Estrutura do Tipo Cristalização

Altamente resistente e completamente estável com relação a água, devido à presença de fortes ligações químicas covalentes que unem as partículas, microagregados e outras unidades maiores da tecedura do solo.

Nos casos do solo-cimento e do solo-cal, nos quais a ação dos ligantes é pontual, o material caracteriza-se pela presença de estruturas de coagulação e condensação quando se considera um macro volume; porém em microvolumes observa-se ligações químicas e preenchimento de microporos os quais quando bem distribuídos por todo o volume da mistura levam a um efetivo fortalecimento mecânico.

Obviamente mais de um tipo de estrutura pode ocorrer simultaneamente, especialmente a coagulação-condensação e a condensação-cristalização, já que a transformação de uma estrutura na outra é gradual. Um dos fatores que mais influenciam o resultado final no processo de geopolimerização, especialmente no campo, é o grau de intimidade das misturas e a distribuição do agente químico no solo.

O quadro II.4 resume as informações relevantes para sistemas apresentando a estrutura de cristalização.

QUADRO II.4

| ESTRUTURA | COMPORTAMENTO | EXEMPLOS | CARACTERÍSTICAS |
|---|-------------------------------|---|---|
| C R I S T A L I Z A Ç Ã O | Não resistente a ação da água | Solos salinos | Estrutura forte e resistente quando seca; instável se umedecida |
| | Resistente a ação da água | Solo-cimento e Solo-cal com grande tempo de cura; solos sesquioxídicos cimentados | Estrutura muito forte e estável |
| | Resistente a ação da água | Solos tratados termicamente a alta temperatura | Idem anterior |

Propriedades inerentes à estrutura de cristalização

O quadro II.5 apresenta de modo sucinto as estruturas mais comumente encontradas juntamente com suas propriedades mecânicas e o seu comportamento com relação à água e ao calor, em solos estabilizados e não estabilizados

QUADRO II.5

| ESTRUTURA | COMPORTAMENTO | EXEMPLOS | CARACTERÍSTICAS |
|-----------------------------|--------------------------------------|--|--|
| Coagulação / Condensação | Não resistente a ação da água | Solo- CaSO ₄ | Estrutura forte quando sêca; instável se umedecida |
| | Resistente a água e ao calor | Solo-asfalto-cal solo-cal-tenso ativo; solo-tensoativo | Estrutura forte e estável |
| Condensação | Não resistente a ação da água | Solos salinos | Estrutura forte, mas instável se úmida |
| Cristalização | Resistente a ação da água e ao calor | Solo-cimento Solo-cal-cimento Solo-resinas Solo-polímeros | Estruturas fortes e estáveis |

Resumo das principais características dos tipos de estruturas formadas no processo de geopolimerização

O quadro II.6 resume os mecanismos que atuam na estabilização de solos a nível macroscópico, os tipos de matriz formados e de ligação química para os principais agentes estabilizantes.

A figura II.1 ilustra quantitativamente, através de curvas tensão X deformação, o comportamento mecânico que resulta da formação dos diversos tipos de estrutura nos solos estabilizados.

II.5 - O Papel da Água no Processo de Geopolimerização

Em todos os processos anteriormente referidos, a presença da água é obrigatoriamente necessária devido a uma série de fatores: a cal deve se dissolver para liberar os íons Ca⁺² e OH⁻ que se difundem para e através da estrutura da pozolana até atingirem sítios adequados para reagirem. Isso explica porque a

umidade deve sempre estar presente para que o processo pozolânico prossiga sem ser interrompido. Também explica porque se observa uma grande variação na composição química dos produtos neo-formados.

II.6 - Reatividade de Não-silicatos Com a Cal

Pode-se perguntar se um material qualquer que não seja um alumínio silicato, possa ter ou não atividade pozolônica se possuir somente imperfeições estruturais. Embora, por exemplo, o óxido arsenioso reaja com o hidróxido de cálcio tal qual a sílica, a atividade pozolônica depende enormemente da natureza dos íons presentes na estrutura da pozolana, dos seus tamanhos, se a estrutura pode ou não acomodar íons cálcio e adquirir uma configuração que satisfaça os requisitos geométricos impostos pelas regras de ligação química de Pauling, entre outros. Assim, embora pareça que qualquer material com defeitos estruturais e alguma afinidade pelo hidróxido de cálcio possa reagir pozolanicamente devido às considerações acima, muito poucos mostram tal propriedade.

Mesmo dentro do grupo dos argilominerais, a diferença de reatividade considerando os hidróxidos de Ca^{+2} , Mg^{+2} e Ba^{+2} é muito grande, com vantagem para o $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

II.7 - A Atividade do Hidróxido de Cálcio

De fundamental importância para o solo-cal no campo mas quase sempre relegada ao esquecimento e freqüentemente confundida com o processo de fabricação, a cal pode apresentar superfície específica e tamanho de partículas muito variáveis (< 5 a $45 \text{ m}^2/\text{g}$ e 1 a $0,1 \mu$). Contudo, a morfologia do cristal é importante neste pois o hidróxido de cálcio pode cristalizar em duas formas bem distintas : acicular ou bastonetes romboédricos e equiaxial ou esférica. Os aciculares são via de regra estruturalmente bem formados, apresentando poucas imperfeições em comparação com outro hábito cristalino. Segundo Kalitina et al. [22] a diferença de solubilidade pode chegar a cerca de 400% em solução de sacarose a 10%. Como de um modo geral, toda amostra de cal é composta de cristais com as duas morfologias,

sendo de bom alvitre efetuar sempre o teste com a sacarose e comparar o resultado com o padrão. Portanto, quanto mais cristais equiaxiais uma amostra contiver, mais solúvel em água e mais efetiva ela é. Sem dúvida este é um detalhe relevante para a prática da geopolimerização e talvez a resposta para as discrepâncias encontradas na literatura com respeito a solubilidade desse composto.

III - Considerações Sobre a Fórmula Molecular e a Célula Unitária : Os Argilominerais Como Polímeros

É conveniente explicitar as relações entre fórmula molecular, célula unitária e estequiometria de estruturas poliméricas como as estudadas neste trabalho, pois são de suma importância para a compreensão do comportamento químico dessa classe de materiais.

A cristalografia de raios-X mostra que a estrutura de um mineral pode ser determinada de modo a fornecer os números dos diversos elementos químicos (íons) numa unidade que se repete através de todo o cristal: a célula unitária. Souza Santos [23] a define como "um volume conveniente, frequentemente o menor, limitado por três pares de lados paralelos. Por movimentos paralelos aos três eixos cristalográficos (a, b, c) dessa estrutura, o cristal pode ser reproduzido, devendo ela ser tomada de modo a ter a mesma simetria do cristal total".

Tomemos um exemplo típico, fazendo antes algumas considerações fundamentais. A massa total de uma célula unitária (CU) expressa em unidades de massa atômica é dada por:

$$U = V_{CU} P N \times 10^{-21} \text{ Da lton}$$

onde:

V_{CU} = volume da célula unitária (nm^3)

P = massa específica (g / cm^3)

$N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Através da análise química, a composição química ponderal é determinada como a concentração do elemento no sólido, digamos $q\% \text{ Q x O}_Y$, ou seja, cada 100 Da contém $q \text{ Da de Q x O}_Y$ ou $(xq)/M$ átomos de Q e $(yq)/M$ átomos de O (oxigênio) -M sendo a massa molecular do óxido Q x O_Y . Portanto, por simples proporção o número de Q átomos na massa U da célula unitária é $602,2 PVxq/100M$ e o número de átomos de O é $602,2 PVyq/100M$.

Um caso simples e elucidativo é o do quartzo (α) que tem os seguintes parâmetros: $P=2,65\text{g/cm}^3$; $V_{\text{CU}}=0,113\text{nm}^3$ - de modo que: $U = (602,2 \times 0,113 \times 2,65) = 180,3 \text{ Da}$.

A composição química de um cristal de quartzo foi determinado como sendo 46,6% Si e 0,2 de outros cátions (impurezas); logo o oxigênio é igual a 53,2%. O número de átomos de Si por célula unitária é então: $(180,3 \times 46,6)/(100 \times 28,086) = 2,992$, e o número de átomos de O é analogamente $(180,3 \times 53,2)/(100 \times 15,9994) = 5,995$. Ou seja, a fórmula mínima da célula unitária do quartzo é $[\text{Si}_3\text{O}_6]$; não há vantagem em se utilizar esta fórmula em detrimento da fórmula mínima SiO_2 .

Convencionalmente, quando a fórmula molecular mínima da célula unitária difere da simplificada ou mínima, usa-se o símbolo Z para o número inteiro que multiplica a fórmula química mínima fornecendo aquela referente à molecular da célula unitária. Para o quartzo, por exemplo, temos $Z=3$.

No caso de minerais complexos como as esmectitas e vermiculitas, o mesmo cálculo pode ser efetuado. Por exemplo, sabendo-se que a composição ponderal percentual da caolinita é igual a: $\text{SiO}_2 = 46,55\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,50\%$ e $\text{H}_2\text{O} = 13,95\%$, e que o peso molecular da sua célula unitária pode ser conhecido a partir de suas dimensões cristalográficas (conhecidas por difração de raio-x) e de sua massa específica, é possível calcularmos a fórmula molecular mínima desse mineral. Temos então que:

$$\text{PM}(\text{CU}) = \left[\frac{\text{volume (CU)} \left(\overset{03}{\text{Å}} \right) \times 10^{-24} \times P(\text{g/cm}^3)}{1,6611 \times 10^{-24}} \right]$$

onde o fator $(1,6611 \times 10^{-24})$ é o peso de um átomo (hipotético) do peso atômico igual a 1,00 na escala do ^{12}C :

$$\left[\frac{P_x(\text{g})}{P_A = 1} \right] = \left[\frac{(12 / N)}{P_A = 12} \right] \Rightarrow P_x = \left[\frac{12 / 6,02 \times 10^{23}}{12} \right] \Rightarrow P_x = 1,6611 \times 10^{-24} \text{ g}$$

O numerador (12/N) é o peso (g) de um átomo do isótopo do ^{12}C

$$1 \text{ átomo } ^{12}\text{C} = 1,99336 \times 10^{-23} \text{ g}$$

$$\text{PM(CU)} = \left[\frac{(abc \sin \beta) \times 10^{-24} \times 2,70}{1,6611 \times 10^{-24}} \right] = \left(\frac{317,3 \times 2,70}{1,6611} \right)$$

Peso molecular da célula unitária da caolinita = 515,75 \cong 516 Da

onde a, b e c, são as dimensões da célula unitária e $abc \sin \beta$ o seu volume

Ou como anteriormente: $U = (602,2 \times 0,3173 \times 2,70) = 515,75 \text{ Da}$

O número de moléculas de SiO_2 , Al_2O_3 e H_2O na célula unitária é então calculado como:

$$\text{numero de moléculas } \text{SiO}_2 = \left(\frac{515,75 \times 46,55}{60,086 \times 100} \right) = 3,996 \cong 4$$

$$\text{numero de moléculas } \text{Al}_2\text{O}_3 = \left(\frac{515,75 \times 39,50}{102 \times 100} \right) = 1,997 \cong 2$$

$$\text{numero de moléculas } \text{H}_2\text{O} = \left(\frac{515,75 \times 13,95}{18 \times 100} \right) = 3,997 \cong 4$$

Portanto, a fórmula molecular mínima da célula unitária da caolinita é igual a $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PM=516) ou então $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e sua fórmula molecular $[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]_n$.

A sua fórmula mínima pode ser calculada também a partir apenas da sua composição química:

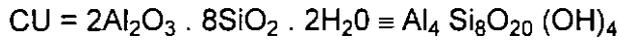
$$46,65\% \text{ SiO}_2 \rightarrow 0,776 \text{ moles SiO}_2 \div 0,387 = 2$$

$$39,50\% \text{ Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 0,387 \text{ moles Al}_2\text{O}_3 \div 0,387 = 1$$

$$13,95\% \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 0,775 \text{ moles H}_2\text{O} \div 0,387 = 2$$

Logo, a fórmula mínima da caolinita é: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; que corresponde a meia célula unitária.

No caso da pirofilita (esmectita ideal) temos analogamente que:

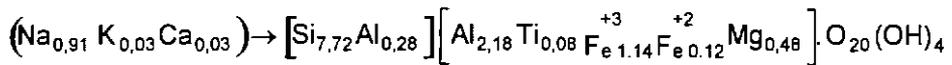


$$PM = 720$$

Fórmula molecular : $[Al_4 Si_8 O_{20} (OH)_4]_n$

Fórmula mínima : $Al_2 O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$

Contudo, a realidade é bem mais complexa e para se ter uma idéia da fórmula de uma montmorilonita, podemos tomar o exemplo da fórmula proveniente da localidade de Woburns Sands cuja composição química é da fração menor que $0,25\mu$ é :



A célula unitária pode também ser vista como o conjunto de sub-células elementares que unidas dão origem à célula unitária mãe. Exemplificando com a caolinita temos que suas unidades cristalográficas são formadas por três planos distintos: um hexagonal formado por íons oxigênio, um outro intermediário compacto formado por íons oxigênio e hidroxila e um terceiro de hidroxilas. Nas cavidades tetraédricas se encontram os íons silício e nas octaédricas os íons alumínio. Traçando as células elementares em cada plano e contando seus componentes, encontramos que o plano hexagonal contém 6 oxigênios e 4 silícios, o plano intermediário 4 oxigênios, 2 hidroxilas e 4 alumínio, e o último plano 6 hidroxilas. Somando todos esses elementos e grupamentos e expressando-os na forma de óxidos, obtém-se para a célula unitária da caolinita a fórmula $4SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 4H_2O$.

Desse modo, consideramos os argilominerais como sendo polímeros inorgânicos naturais pertencentes a uma classe de materiais que possuem a capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio (na presença de água) originando compostos que por sua vez também são polímeros, mas com a peculiaridade de possuírem propriedades cimentíceas. É justamente a essa subclasse de substâncias

complexas, com estequiometria indefinida, formadas por sílica, alumina, ferro e cálcio, e grau de hidratação variável, que denominamos neste trabalho de GEOPOLÍMEROS.

Consequentemente, o termo GEOPOLIMERIZAÇÃO usado neste contexto significa <a polimerização da terra> , <a formação de polímeros cimentícios a partir do solo>; método químico de melhoramento do comportamento mecânico de solos baseado na formação de compostos inorgânicos de elevado peso molecular através da reação com o Ca(OH)_2 e a água, constituídos por unidades químicas mais ou menos bem definidas que se ligam por condensação química, e cuja repetição espacial periódica origina cristais de hábito definido, possuidores de atributos cimentícios.

IV - A Atividade Coloidal dos Argilominerais

É importante destacarmos que o comportamento dos solos se deve a um grupo de alumino-silicatos hidratados, mineralogicamente denominados de filosilicatos conhecidos como argilo-minerais. Como principais componentes de solos e argilas, são ubíquos e existem em quantidades praticamente inesgotáveis, de grande utilidade suas propriedades coloidais. São a causa da coesão, expansão, contração e plasticidade, bem como da sensibilidade dos solos aos aglomerantes hidráulicos alcalinos, sendo de primordial importância na indústria do petróleo, de bebidas, da alimentação, farmacêutica, de inseticidas, do papel, cerâmica, eletrônica e do cimento, etc.

Podem ser divididos em três grandes grupos :

- 1) argilo-minerais (1:1): fazem parte deste grupo a caolinita e a haloisita (a unidade cristalográfica é formada por uma folha tetraédrica de sílica ligada a uma folha octaédrica de alumina).
- 2) argilo-minerais (2:1): fazem parte deste segundo grupo as esmectitas, as vermiculitas e a illita;
- 3) argilo-minerais (2:1:1 ou 2:2): fazem parte deste terceiro grupo as cloritas.

Isolados e em suspensão aquosa mostram movimento browniano, insolubilidade e alta afinidade pelo dispersante (H_2O), carga elétrica superficial, a presença da dupla camada elétrica, o efeito Tyndall e não sofrem diálise. Devido a anisometria de suas partículas (placas ou fibras), quando dispersos em água produzem, por agitação, o efeito óptico "sedoso" denominado difundalismo e estudado por Freundlich em 1925.

No caso de um sol montmorilonítico a 0,1% (massa/volume) com partículas de dimensão $a = b = 2R = 10^{-5}$ cm, $c = XR$, $X = 2 \times 10^{-1}$, $d = 2,7 \text{ g/cm}^3$, temos que a concentração dessa suspensão coloidal é igual a :

- Volume de uma partícula coloidal de montmorilonita: $V=(10^{-5} \times 10^{-5} \times 10^{-7}) = 10^{-17}$

- Massa de uma partícula coloidal: $m = (2,7 \times 10^{-17})g$.

$$C_g(\text{sol}) = \left(\frac{1}{2,7 \times 10^{-17} \times 6,02 \times 10^{23}} \right) = 6,15 \times 10^{-8} \text{ partículas-g/litro}$$

Um litro dessa suspensão coloidal contém então $2,16 \times 10^{20}$ partículas de montmorilonita cuja superfície específica é igual a $889m^2/g$.

Em suspensão aquosa os argilominerais exibem também todas as propriedades de um sol eletrocrático: eletroforese, eletrosmose, potencial zeta.

Dos vários argilominerais existentes, dois ocupam os extremos e podem em diversas características ser vistos como antípodas: a caolinita e a montmorilonita. Ambos possuem carga elétrica líquida negativa, porém um cristal típico de caolinita possui algo em torno de 4.000.000 de cargas contra apenas 15000 de uma partícula de montmorilonita. No estado seco e em $pH=7$ essas cargas encontram-se distanciadas umas das outras, em média, de 7 a 12 Å para a caolinita e a montmorilonita respectivamente. Porém, quando em suspensão aquosa, os cátions que neutralizam essas cargas e localizam-se na dupla camada elétrica estão cerca de 35 Å e 50 Å afastadas entre si. Nessa situação a DCE pode se desenvolver chegando a atingir até 400 Å na montmorilonita e 100 a 200 Å na caolinita. Assim, o volume efetivo de uma partícula coloidal é maior do que o seu volume real. Admitindo partículas esféricas e 200 Å para a DCE, temos que, à medida que o diâmetro da partícula diminui, o seu volume efetivo aumenta, como pode ser visto no quadro IV.1 :

QUADRO IV.1

| diâmetro (μ) | diâmetro efetivo (μ) | % aumento volume | fração volumétrica efetiva |
|--------------------|----------------------------|------------------|----------------------------|
| 1,0 | 1,04 | 11,2 | 0,112 |
| 0,5 | 0,54 | 20,6 | 0,125 |
| 0,1 | 0,14 | 63,6 | 0,27 |
| 0,05 | 0,09 | 83 | 0,59 |

(o fator de empacotamento máximo para esferas é igual a 0,74)

Esses resultados são melhor visualizados através da quantidade (expressa em porcentagem) de H_2O retida superficialmente pelo colóide de modo que se tenha uma monocamada com 5 \AA de espessura, por exemplo.

$$\%H_2O(\text{retida}) = Se \text{ (m}^2 / \text{g)} \times \text{espessura da camada (m)} \times \text{densidade } H_2O(\text{kg} / \text{m}^3) \times 10^2$$

Portanto, admitindo para as superfícies específicas os seguintes números temos que:

$$\text{Areia (quartzo): } Se = 1\text{m}^2 / \text{g} \Rightarrow \%H_2O = 0,05\%$$

$$\text{Caolinita: } Se = 30\text{m}^2 / \text{g} \Rightarrow \%H_2O = (30 \times 5 \times 10^{-10} \times 1 \times 10^6 \times 10^2) = 1,5\%$$

$$\text{Montmorilonita: } Se = 800\text{m}^2 / \text{g} \Rightarrow \%H_2O = 40\%$$

Numa situação que permitesse as duplas camadas elétricas se desenvolverem plenamente, esses valores seriam teoricamente 60% e 3200% para a caolinita e a montmorilonita, respectivamente.

É interessante notarmos o efeito do cátion que satura o complexo sortivo na espessura da dupla camada elétrica. Utilizando os dados de White [24] para a bentonita de Wyoming (USA), a espessura efetiva ($1/k$) da dupla camada elétrica para esse argilomineral saturado com Al^{+3} , Ca^{+2} e Na^{+} com teores de H_2O (%) nos seus respectivos limites de liquidez (LL):

$$\text{Montmorilonita [Al}^{+3}\text{:LL} = 120\% \rightarrow (\frac{1}{k}) = 10 \text{ \AA}^0$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{Ca}^{+2}\text{:LL} = 200\% \rightarrow (\frac{1}{k}) = 15 - 20 \text{ \AA}^0 \\ \text{Na}^{+}\text{:LL} = 700\% \rightarrow (\frac{1}{k}) = 100 \text{ \AA}^0 \end{array} \right.$$

A diferença quantitativa envolvendo o número de espécies químicas (moléculas, íons, micelas) entre uma solução verdadeira e uma suspensão coloidal, como vimos atinge várias ordens de grandeza e tem uma consequência importante: suspensões coloidais apresentam pressão osmótica desprezível. Isso é facilmente compreensível se lembrarmos que a osmose é uma propriedade sendo diretamente proporcional ao número de espécies químicas presentes num dado volume do sistema.

As propriedades coligativas de sistemas argilosos são consideráveis especialmente para a montmorilonita sódica. Isso é facilmente demonstrável com uma célula de Pfeffer onde as duas fases (a suspensão argilosa e a água) são separadas por uma membrana semipermeável. Assim, a pressão osmótica de uma suspensão aquosa de bentonita a 4% (pêso), contra água e com uma membrana de celofane, é igual a 883 N/m^2 ($90 \text{ Kg f/m}^2 \equiv 9 \text{ cm H}_2\text{O}$). Até mesmo sem a separação por uma membrana artificial, uma pressão osmótica pode se fazer presente entre suspensões de montmorilonita e água. Neste caso, a fase água deve ser mecanicamente estabilizada, por ex., usando areia saturada com H_2O . A pressão osmótica é comprovadamente responsável pelas notáveis propriedades de argilas montmoriloníticas como a expansão intermicelar, o adensamento, a fluência (comportamento reológico), a permeabilidade hidráulica, etc..., que resultam em grandes aplicações práticas na engenharia civil como por exemplo, na confecção de forros argilosos para lagoas de deposição, das paredes diafragma usadas na estabilização de escavações, bem como na técnica de reforço subterrâneo por injeção (com ou sem aditivos), na escavação de poços de petróleo, em núcleos de barragens de terra, e ainda outras.

Existem também outros minerais importantes, que não são alumino-silicatos mas que juntamente com a caolinita perfazem quase que a totalidade do conjunto mineralógico dos solos tropicais: são os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (hematita, goetita e gibbsita). É preciso definirmos então o objeto alvo da pesquisa: o

solo tropical, também comumente referido como solo laterítico, e sua diferença para um solo de clima temperado.

Chama-se, de um modo geral, solo tropical ou solo laterítico que ocorre nos trópicos, ou seja, situado entre os trópicos de Câncer e Capricórnio. Na realidade, esses termos têm associados a si a imagem de um solo residual altamente intemperizado, próximo ao seu estágio final de evolução, e rico em óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio, titânio e manganês. Contudo, é importante frisar que esse quadro, que na taxonomia americana é identificado como ácido, com paragênese predominantemente oxidica, não é dominante na cobertura pedológica tropical do Brasil. Por outro lado, convém lembrar que nos trópicos existem solos que não podem ser classificados como tropicais. São solos de grande fertilidade, formados de rochas básicas ou aluviões e situados em por microclimas que os preservam do intemperismo tropical, do depauperamento contínuo e violento. No entanto, eles constituem uma fração pouco significativa em relação à área tropical. De fato, mais de 2/3 do território brasileiro estão dentro dos limites dos trópicos, sendo cobertos por solos essencialmente originados por intemperismo onde predomina a autogênese ortomórfica.

Assim, solo tropical no presente trabalho, é todo aquele cuja mineralogia é formada basicamente pelos argilominerais caolinita e haloisita, óxi-hidróxidos de Fe, Al, Ti, e quartzo, em maior ou menor proporção e distribuídos ao longo de suas frações granulométricas. Pequenas quantidades de illita e de vermiculita-cloritizada podem estar presentes na fração argila, enquanto a clonita e a vermiculita (dioctaédricas) embora menos usuais, podem também aparecer. Quando a mica primária é a biotita, é comum a presença nas frações areia e silte dos horizontes mais profundos da mica-vermiculita (trioctaédrica). Porém, na fração argila esse interestratificado desaparece rapidamente para dar origem à caolinita. Esse material exerce profunda influência nas propriedades físicas e mecânicas dos solos. Material amorfo do tipo gel, bem como alofana e imogolita, não ocorre nesses solos. Já hidróxidos de Fe e Al amorfos podem aparecer em pequena porcentagem. A caolinita na fração argila apresenta-se comumente sem forma geométrica definida e com baixo grau de cristalinidade, enquanto que a gibbsita geralmente é finamente dividida, aparentemente num estado criptocristalino. O ferro livre na forma de goetita e

hematita, pelo contrário, existe quase que totalmente numa condição bem cristalina, apesar das pequenas dimensões de suas partículas (300-400 Å).

Essa paragênese ensejou uma denominação muito empregada na Ciência do Solo, segundo a qual solo tropical é um "solo com argila de baixa atividade" ou "solo de baixa atividade". Contudo, pensamos ser essa uma definição não muito apropriada, já que a caolinita nesses solos pode atingir dimensões tão pequenas quanto $< 0,2$ a $0,5\mu\text{m}$, com superfície específica da ordem de até $100\text{ m}^2/\text{g}$ (Castro[25]). Os óxidos livres de ferro por sua vez podem atingir $500\text{m}^2/\text{g}$ e até $1000\text{m}^2/\text{g}$ (Borggaard [26]).

Devido à conhecida complexidade genética do solo, é natural existirem muitas possibilidades de variações na distribuição desses minerais de espécime para espécime, principalmente do ponto de vista quantitativo. Quando se compara um solo tropical com um temperado, essa variação além de quantitativa passa a ser qualitativa. Assim, podemos dizer que existem fundamentalmente dois diferentes sistemas de solos: um está concentrado na região intertropical e o outro nas regiões temperadas. Essa divisão é de caráter químico-mineralógico, fundamentando-se basicamente no comportamento eletroquímico da fração ativa do solo. É exatamente a eletroquímica desses dois sistemas que os tornam bastante diferentes em todos os sentidos.

Os argilo-minerais ocorrem como partículas muito pequenas, usualmente menores que $1\mu\text{m}$, com elevada superfície específica e portando carga elétrica superficial. De todos eles, as esmectitas são as que apresentam comportamento coloidal mais acentuado.

V - Reatividade de Solos e Argilas. Estudo dos Argilominerais

Dentre as várias etapas da geopolimerização alcalina de um solo, duas são fundamentais para o sucesso da aplicação da técnica: a verificação da suscetibilidade de reação do solo e a determinação do teor ótimo do estabilizante. Ambas são definidas através de ensaios mecânicos de laboratório segundo normas bem estabelecidas. Com respeito ao solo-cal, embora os procedimentos analíticos sejam basicamente os mesmos do solo-cimento, uma série de contingências têm impedido a sua maior aceitação e utilização. Contudo, questões de ordem operacional envolvendo a extensa manipulação de material por pessoal especializado em local adequado para tal, bem como a sua dependência com relação ao tempo, levaram à procura de procedimentos mais simples capazes de prever preliminar e rapidamente a capacidade de reação do solo.

Não obstante, essa avaliação expedita da reatividade é ainda hoje uma questão em aberto, não resolvida a contento, malgrado toda a pesquisa levada a termo desde a década de 60. De fato, a publicação de inúmeros trabalhos nesse sentido durante esse espaço de tempo, demonstra o interesse suscitado pelo assunto, que surpreendentemente se revelou bastante complexo certamente devido ao grande número de variáveis envolvidas. O problema torna-se ainda mais intrincado no nosso caso, porquanto envolve solos formados sob o regime da autogênese ortomófica, processo pedo-geoquímico que dá origem a solos bastante diversificados do ponto de vista químico, mineralógico, granulométrico, microestrutural, e conseqüentemente mais ou menos reativos. Tal situação pode ser percebida pelo exemplo bastante comum de solos semelhantes apresentarem amiúde comportamentos completamente díspares quando tratados com cal ou cimento.

Uma das maiores preocupações dos estudiosos dos materiais pozolânicos sempre foi e ainda é, a determinação da susceptibilidade do material à geopolimerização através de um método simples e expedito que não envolva a medição direta das propriedades que se pretenda que ele venha a adquirir; medição que via de regra requer longos ensaios mecânicos. Assim, quando se deseja conhecer a resistência mecânica de uma dada pozolana e não seja viável aguardar algumas

semanas ou até meses, recorre-se invariavelmente a métodos indiretos quase sempre químicos.

Contudo, a utilização desses métodos (ou de qualquer outro) pressupõe que previamente tenha sido estabelecida uma correlação entre os solos e as propriedades que se pretende medir. Porém é fato conhecido há muito que a pobreza de tal correlação é sempre acentuadamente grande quando se compara materiais de diferentes origens, as dificuldades beirando o insuperável se se pretende determinar a qualidade da pozolana como tal. Apenas é possível a experiência direta dentro do caso particular em que se pretende fazer a aplicação da pozolana.

Assim, até hoje ainda não foi de todo possível o estabelecimento de um procedimento expedito que prediga com aceitável segurança o comportamento técnico de um tal material, apesar de desde os tempos de Vicat ser quase exclusivamente nesse sentido que se tem exercido todo o esforço dos pesquisadores no tocante a essa questão. O próprio Vicat depois de anos de estudo e tentativas nesse sentido, acabou se apercebendo que os resultados de um método químico não têm necessariamente de se correlacionar com a resistência mecânica. A complexidade da composição químico-mineralógica, das reações químicas que levam à geopolimerização, bem como de fatores físicos como porosidade, massa específica aparente, quantidade de água, finura dos materiais, são capazes de influenciar e modificar as propriedades das argamassas concretos e compósitos por vezes em sentidos imprevistos tornando difícil uma conclusão definida sobre o valor de um material como pozolana, o qual pode ser ótimo em determinadas condições (p.ex. com um certo ativante) mas apresentar um comportamento totalmente diferente com outro ativante ou outra proporção de algum componente da mistura.

Não obstante, deve-se reconhecer que os métodos químicos oferecem de certo modo indicações valiosas que permitem a priori reter ou descartar um material antes de submetê-lo ao procedimento mecânico. Além disso uma vez observada uma tendência ou estabelecida uma correlação para um dado material, a variação do resultado do ensaio químico certamente é indicativa de alguma anomalia que pode afetar a propriedade mecânica considerada.

Finalmente deve ser reconhecido que quase todo o conhecimento atual acerca dos mecanismos da geopolimerização se deve à aplicação da investigação química a esses sistemas; métodos que quando criteriosamente aplicados e interpretados permitem iluminar tão complexo processo.

As proposições existentes para o retro citado objetivo, podem então ser enquadradas em cinco categorias, envolvendo:

- i) métodos mecânicos
- ii) métodos empíricos
- iii) métodos físicos
- iv) métodos químicos
- v) métodos instrumentais

No tocante aos mecânicos, pouco foi modificado em relação ao que sempre se usou. Consideramos que a cura hidrotérmica, comumente utilizada para acelerar o processo, é a tentativa que mais simplifica o procedimento mecânico, já que reduz a poucas horas (~ 24-48 hs) o lapso de tempo requerido para a cura do material. Nesse sentido, medidas da energia de ativação da interação solo-cal, mostram que 1 dia de cura a 60°C corresponde aproximadamente a 30 dias a 25°C. Todavia, a interpretação dos resultados deve ser cautelosa pois sabe-se que a elevação de temperatura põe em ação fenômenos químicos latentes que normalmente não se fazem presentes nas CNTP, tornando-se perceptíveis somente após um longo tempo.

Tanto os métodos físicos como os empíricos são muito simples, mas sujeitos a grandes variações de resultados já que dependem do operador, do tempo de manipulação, da falta de um "modus faciendi" inequívoco. Devem ser utilizados com extrema cautela. Entre os mais conhecidos contam-se: o "pick-click", o do bolo, o da fita, o da caixa, o da série de solos, o da carta de Munsell, o dos limites físicos.

Em relação aos métodos instrumentais, através dos quais a interação solo-estabilizante é monitorada por técnicas como DRX, EIV, ATD/ATG, pode-se dizer que são de difícil aplicação rotineira já que são dependentes de uma série de fatores intrínsecos aos materiais, como cristalinidade, tamanho de partículas, quantidade de fases na amostra, entre outros. Exatamente por isso, requerem substâncias padrão

semelhantes àquelas encontradas nas amostras. Além disso, poucos laboratórios podem ter e manter equipamentos desse porte funcionando ininterruptamente.

Por sua vez, os métodos químicos podem ser divididos em diretos e indiretos. Estes, são baseados em correlações da reatividade determinada mecânicamente, com parâmetros como o pH, a acidez trocável ($H^+ + Al^{+3}$), a CTC, as porcentagens de SiO_2 e Al_2O_3 totais ou extraíveis com NaOH-0,5M a quente, a superfície específica (BET, EMEG, AM), o teor de ferro livre, etc... A literatura é rica em trabalhos que mostram tais correlações para os mais variados tipos de solos, mas que não se sabe porquê, funcionam bem em certos casos e falham completamente em outros.

Por outro lado, os métodos químicos diretos têm sua origem na área das pozolanas e baseiam-se todos na determinação da quantidade de cal ou cimento fixados (consumidos) pela pozolana sob condições mais ou menos drásticas em determinado período de tempo. Têm como característica comum a extensa manipulação química, estando sujeitos a interferências de ordem analítica que podem redundar em erros graves. Dificilmente são utilizados no campo da estabilização de solos. A cal consumida pode ser dosada por diferença após extração com uma solução de sacarose e posterior titulação com um ácido forte. Não obstante, é obrigatório um período de incubação que é da mesma ordem de grandeza daquele requerido para a cura dos corpos de prova no método mecânico.

Os métodos para a determinação tanto qualitativa quanto quantitativa da atividade pozolânica de um dado material, são em número expressivo. Na engenharia civil de um modo geral o método escolhido vai depender do uso que deve ser dado ao material: agregado para concreto, inibidor da reação álcali-agregado, pozolana para cimento, etc...; enquanto na engenharia rodoviária ou mais abrangentemente na área de solos, a escolha é restrita e os métodos bastante particulares.

Todos são de um modo ou de outro variantes do originalmente proposto por Le Chatelier e que faz uso de uma base forte usualmente o NaOH. As principais diferenças estão no tempo de reação, na finura do material, na concentração da solução alcalina e na temperatura.

Ainda hoje são bastante utilizados o método Chappelle para o teste de reatividade com a cal e o método Fratini [28] para uso com o cimento. No Chappelle 1g do material é misturado com 1g de Ca(OH)_2 P.A., 250ml de água fervida adicionados e a suspensão é refluxada durante 16 horas, após o que o hidróxido residual é solubilizado com uma solução de sacarose a 10% (pêso) que é então titulada com ácido padrão usando a fenolftaleína como indicador. No de Fratini (químico italiano) preparam-se misturas com diferentes razões cimento/pozolana (20:80; 30:70; 40:60 e 50:50) adicionadas de água e após 7 e 14 dias de reação nas CNTP, a cal residual expressa como (mmoles CaO/l) e a alcalinidade da solução (mmoles OH^-/l) são dosados e plotados num gráfico contendo a curva teórica de solubilidade do Ca(OH)_2 nas condições do ensaio. A posição do ponto indica se o material é reativo ou não. Esse método foi adaptado pelos Corps of Engineers dos EUA (método CRD-C-128) para a determinação da reatividade de agregados e adotado pela ASTM (método C289), fazendo uso de uma solução de NaOH-1N a 80°C durante 24 horas - após o que a redução da alcalinidade da solução (mmoles OH^-/l) e a concentração de sílica em solução (mmoles) são dosados na solução. Os dados são então plotados num novo gráfico que vai indicar pela localização do ponto se o material é deletério (reativo) ou não.

Em 1947 Moran e Gilliland [29] do US Bureau of Reclamation modificaram ligeiramente esse método para aplicá-lo a argila calcinadas e materiais assemelhados (cinza vulcânica, trípoli, diatomito, opala, etc...). O material é imerso em solução de NaOH-1N durante 24hs a 80°C na proporção de 12,5g para 25ml de base sendo considerado pozolanico o material capaz de reduzir em 40% ou mais a normalidade da solução de NaOH . Dois anos depois, Moran e Gilliland [29] publicaram novos dados sobre o método na ASTM Special Publication nº 99, até que Mielenz et al. [30] deram a forma final ao procedimento mais utilizado até hoje no setor das pozolanas. O novo protocolo faz uso de 4,00g do material misturados com 1,50g de Ca(OH)_2 P.A. aos quais se adiciona 25,0 ml da solução de $\text{NaOH}=0,5\text{N}$. A suspensão é digerida 24 horas a 80° e o material é considerado pozolânico se for capaz de reduzir a alcalinidade em 180 meq/l ou mais. Gráficos e ábacos foram produzidos para uma vez de posse dos dados obtidos nessas condições padronizadas, rapidamente ter-se o diagnóstico.

O método proposto por Jackson [31] para a extração e dosagem do chamado material paracristalino presente nos solos, e que utiliza uma solução de NaOH-0,5N fervente atuando por 2,5 minutos, foi utilizado por Queiróz de Carvalho [64] que conseguiu obter boa correlação com a RCS do solo-cal a 28 dias de cura. Milestone [65] também fez uso desse método testando pumicitos, diatomitos, xistos e argilas calcinadas, cinza-volante, tufos basálticos, alofana e quartzo, com resultados bastante dispersos e correlações não significativas.

Todos esses procedimentos baseiam-se no fato da fração reativa de uma pozolana ser, amorfa, desorganizada cristalograficamente, estando presente num estado finamente dividido, hidratado e possuindo grande superfície específica. Por isso, são cineticamente mais susceptíveis de serem atacadas por soluções alcalinas (e ácidas) dissolvendo-se mais rapidamente do que a fração cristalina. Contudo, a situação não é tão simples no caso do solo que é um sistema polidisperso contendo partículas cristalinas de muito pequeno tamanho, outras com uma nano-porosidade intra-cristalina ($10-100\text{Å}$) bem como a presença de matéria orgânica em íntima associação com a parte inorgânica, o que juntamente com a indubitável agressividade desses métodos, acaba por requerer que sejam aplicados com grande cautela para que erros grosseiros de análise e diagnóstico não sejam cometidos.

A nosso ver, a solução do problema requer um método que seja capaz de medir um complexo conjunto de fenômenos físico-químicos e químicos, transformando-os numa resposta direta que possa então ser confrontada com uma referência. Devido a essa percepção e premidos constantemente pelo problema, há já algum tempo foi iniciado este estudo visando estabelecer métodos expeditos que permitam estimar e classificar a reatividade de um solo em relação à cal e ao cimento.

V.1 - Fatores Relevantes na Reatividade de Sistemas Heterogêneos

A temperatura, a concentração dos reagentes e a pressão são fatores bastante estudados e importantes no mecanismo e na velocidade das reações químicas, tanto em sistemas homogêneos como heterogêneos. Nestes últimos contudo, atuam outros fatores inerentes às interfaces sólido-líquido e sólido-gás, os quais apesar de serem conhecidos e reconhecidos como altamente relevantes e no mais das vezes decisivos,

são de difícil qualificação e quantificação devido ao fato da maioria não ser acessível por meios simples de investigação mas apenas através de avançadas técnicas espectroscópicas.

Entre elas podemos nomear: a estrutura cristalina, a orientação atômica superficial, a policristalinidade, a textura, inclusões, impurezas em solução sólida, imperfeições (defeitos) estruturais, a associação topoquímica de dois ou mais compostos e a não-estequiometria. A figura V.1 ilustra a influência relativa de alguns desses fatores na reatividade de materiais particulados finamente divididos.

No caso dos minerais do solo, especialmente os formados pedoquimicamente, quase todos esses fatores estão presentes mas não serão abordados diretamente aqui; alguns serão discutidos quando necessário for para o entendimento de alguma questão. Na realidade eles podem ser avaliados como um todo macroscopicamente através de parâmetros fáceis de medir como energia superficial e superfície específica, além de certas técnicas instrumentais "populares" como DRX, EIV, MEV.

A reatividade de uma superfície está longe de ser homogênea como também a própria superfície. Ela é sempre irregular, acidentada, áspera, contendo ondulações, sulcos, rugas, saliências, protuberâncias, defeitos cristalográficos (pontuais e de linha) e na periferia arestas e vértices (locais de grande concentração de átomos com ligações livres; enfim regiões com excesso de energia e que concentram tensões estruturais, o que as torna reativas.

A presença dessas irregularidades origina um aspecto nano-topográfico bastante complicado e até facilmente observável por microscopia eletrônica, o qual tem profundas implicações na interação da superfície com espécies químicas principalmente aquelas que aderem por forças de Van der Waals já que a magnitude destas depende sensivelmente da microgeometria na região de contato. Por isso, o efeito das forças de dispersão (intermoleculares) é maior em fendas e vales.

Hayes et al. [33]) através de métodos espectroscópicos mostraram a existência de sítios ativamente múltiplos com relação a diversas espécies químicas. Benjamin e Leckie [34] usando óxi-hidróxidos de ferro evidenciaram a presença na superfície dos minerais goetita e hematita de sítios ativamente discretos com relação à adsorção

figura v.i

Ilustração esquemática dos processos paralelos envolvidos na reatividade de um cristal.

O comprimento da seta horizontal indica a velocidade relativa de reação, e a espessura vertical a quantidade relativa de material que reage. (Schott et al., 1993)

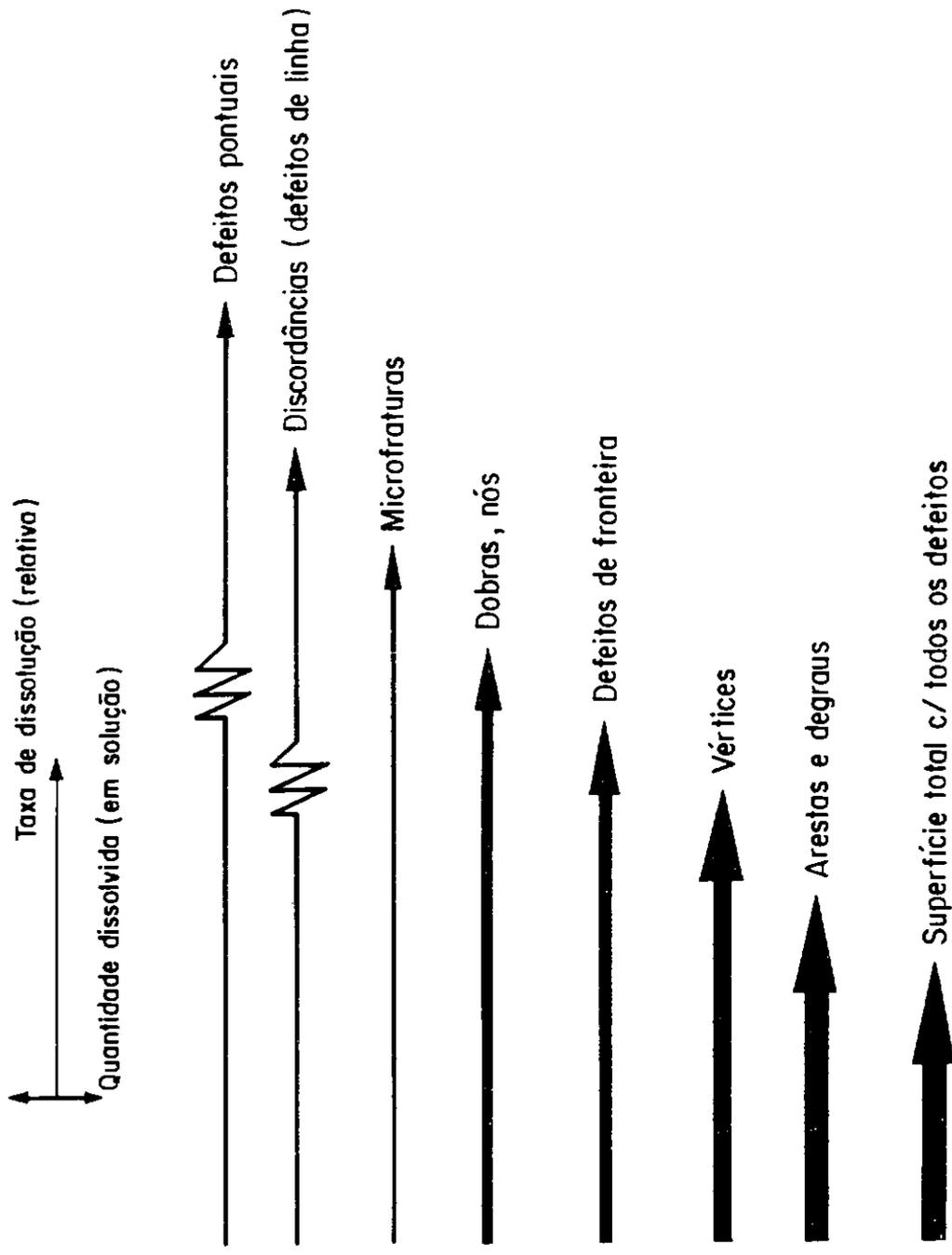


Figura V.1

de Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} . Parfitt [35] utilizando EIV levou a cabo extenso estudo acerca de sítios reativos numa série de minerais frente às espécies fosfato, fluoreto, selenito, molibdato, silicato, borato e metais pesados, adsorvidos a partir de solução. Loganathan e Buran [36] e Guy et al. [37] também descobriram sítios com diferentes reatividades para minerais como óxi-hidróxidos de manganês e sulfetos. Dezenas de outros poderiam ser citados.

A existência de vários tipos de sítios ativos numa superfície, depende em última análise da estrutura atômico-cristalográfica do mineral, da face (plano) exposta ao reagente e dos outros fatores já citados em maior ou menor grau.

O caso dos flossilicatos é singular porque essa família mineralógica goza de um predicado importante: suas estruturas desenvolvem-se essencialmente em duas dimensões formando fôlhas que então se superpõem umas às outras. Assim, quando a mica é cuidadosamente clivada e a caolinita delaminada em suspensão aquosa, obtém-se partículas muito finas com faces que podemos considerar molecularmente lisas pois todos os átomos superficiais ou nas faces superficiais, estão num mesmo plano. Os principais sítios reativos nessas superfícies são grupamentos hidroxila que se comportam como ácidos e bases (anfóteros) de Brönsted, bem como sítios básicos (fracos) e ácidos (fortes) de Lewis, todos capazes de produzirem complexos de coordenação onde a superfície atua como ligante. A hidroxilação desses minerais é tão favorecida que mesmo a calcinação a temperaturas elevadas ($1000^{\circ}C$) é incapaz de anulá-la por completo. A caolinita calcinada a essa temperatura durante várias horas sofre reidroxilação parcial muito rapidamente recuperando grande parte de sua capacidade adsortiva com relação ao $Ca(OH)_2$.

Ligações fraturadas são também altamente reativas pois são fonte de elétrons desemparelhados, porém pode-se considerar que praticamente não existem em ambiente úmido, até mesmo sob condições de ultra elevado vácuo (10^{-9} torr).

A densidade dos sítios reativos pode ser medida por vários métodos disseminados na literatura especializada. As informações e os resultados são confusos e desorientadores. Por exemplo, para a mesma amostra de quartzo a densidade variou de $3,5 \text{ sítios}/(m\mu)^2$ a $14 \text{ sítios}/(m\mu)^2$ quando os métodos utilizados

foram a titulação potenciométrica e a troca isotópica usando o deutério (Parks, [38]). Para outros minerais de interesse deste trabalho, a variação encontrada é ainda mais ampla: de <1 a 22 sítios/ $(m\mu)^2$! É certo que parte dessa variação deve ser computada a particularidades inerentes ao mineral (tamanho, cristalinidade, hábito cristalográfico, sua história químico-mineralógica, etc...), mas também porque o método utilizado mede a reatividade dos sítios de acordo com a afinidade que a sonda química, física ou eletro-magnética interaja com a superfície.

Não é de admirar portanto, que uma mesma espécie mineralógica apresente uma ampla faixa de reatividade superficial como costuma acontecer com a paragênese dos solos sesquioxídicos.

V.2 - Reatividade x Área Superficial e Defeitos Estruturais

Numa estrutura ordenada não existem tensões internas e nem deformação estrutural, não se devendo esperar atividade pozolânica. Quartzos e granitos quando extensivamente submetidos a moagem, sofrem um abrupto aumento de reatividade. Sabe-se porém que tal é devido a uma fina camada amorfa (de algumas dezenas de angstroms) na superfície das partículas, formada pela ação mecânica da moagem. É a ativação do material, que pode também ser química. Neste caso, o processo mais comum de ativação é a lixiviação do material com ácidos fortes inorgânicos a quente.

É de fato possível que os efeitos das imperfeições estruturais possam ser tão grandes a ponto de sobrepujar aqueles devidos a área superficial. Hedvall [39] afirmou que o efeito de uma estrutura defeituosa no aumento da reatividade é frequentemente tão grande, que mascara a influência dos efeitos de superfície. Assim, de acordo com o supra referido autor, cristais graúdos com rede cristalina defeituosa, podem reagir melhor do que se finamente divididos mas estruturalmente perfeitos. Argumenta ainda ser esse o motivo do porque uma mesma espécie mineralógica poder apresentar diversos graus de reatividade, como por exemplo certas formas de sílica, alumina e óxidos de ferro que reagem bem enquanto outras jamais.

Não obstante, a grande evidência e importância comumente dadas às imperfeições estruturais no campo dos materiais, pode levar à idéia de que a área

superficial tem um papel secundário. De um modo geral há uma íntima relação entre imperfeições estruturais e área superficial. Quanto mais fino um material for moído, maior será a ruptura de ligações e descontinuidades na estrutura, o que se reflete no aumento da reatividade. Todavia, se o material possui uma estrutura altamente ordenada de tal modo que mesmo sofrendo forte cominuição as ligações partidas se localizem ao longo da superfície dos grãos apenas, enquanto a estrutura interna se mantém ordenada, o aumento da reatividade devido ao aumento da superfície dos grãos não deve ser apreciável. Por outro lado pode haver casos onde a área superficial não tem grande valor, mas as imperfeições estruturais podem ser tais que conferem ao material alta reatividade. Neste caso, o aumento da superfície pode contribuir também para o aumento da reatividade, embora teoricamente o efeito oposto seja possível, já que a redução do tamanho das partículas pode libertar as deformações da rede reduzindo assim as imperfeições dentro de uma determinada faixa granulométrica.

Então, a reatividade de um material particulado pode ser devida tanto à sua área superficial quanto às imperfeições estruturais, apesar de que no caso de não existirem tais imperfeições a reatividade pode aumentar apreciavelmente pelo simples aumento da superfície.

Um exemplo sobre essa discussão pode ser encontrado na reatividade (química e de sinterização) das aluminas sintéticas fabricadas industrialmente. De um modo geral, como mostrado por Flock [40], não há uma relação simples entre reatividade (das aluminas) e superfície específica (ou tamanho da partícula). Sabe-se hoje que existem fases, ditas de transição ou monalfa (gama, capa, chi, teta, delta) que apesar de poderem apresentar alta Se (acima de $100 \text{ m}^2/\text{g}$) são muito pouco reativas, enquanto as reativas têm valores de superfície específica 10 a 20 vezes menores.

A presença de impurezas (como solução sólida ou substituição isomórfica) é capaz de afetar drasticamente o comportamento de uma substância. Cutler [41] mostrou que uma pequena quantidade (0,05%) de Tl_2O_3 abaixa a temperatura de sinterização de uma alumina em 200°C , o que segundo ainda o mesmo autor só foi conseguido diminuindo 10 vezes o tamanho das partículas originais.

O processo de cominuição mecânica é um meio bastante conhecido de aumentar a reatividade de um material particulado, inclusive daqueles naturalmente já em avançado estado de finura. Os experimentos de Kelley e Henry (citados por Bezruk [42]) utilizando caolinita e montmorilonita são considerados o exemplo clássico a esse respeito. Através da moagem em moinhos coloidais, esses autores foram capazes de aumentar a CTC da caolinita de 5 para cerca de 100 meq/100g e da montmorilonita de 100 para 200 meq/100g. Não há dúvidas de que produziu-se o rompimento de ligações químicas com a consequente geração de sítios reativos superficiais, mas o decréscimo da densidade real verificada em ambos os casos é prova do aparecimento de uma fase amorfizada ligada ou não aos cristais originais.

Os argilominerais são naturalmente pequenos, usualmente menores que 1μ , possuem elevada superfície específica (20 a $800\text{m}^2/\text{g}$) e são cheios de defeitos estruturais, a ponto de à primeira vista ser difícil distinguir com segurança a importância de cada um desses fatores na reatividade desse grupo mineralógico. A chave para a resposta parece ser o processo de formação que é natural, ocorre na superfície da crosta terrestre e nas CNTP. São formados através do intemperismo físico e químico das rochas que têm seus minerais constituintes (termodinamicamente instáveis) atacados pela água ($+\text{CO}_2$) e decompostos em géis mais ou menos hidratados de sílica, alumina, ferro, manganês, etc... Com o tempo esses géis, principalmente os de sílica e alumínio, reagem entre si para formar as estruturas dos vários componentes do grupo dos argilominerais. Devido à natureza dessa síntese que ocorre sempre num meio extremamente heterogêneo e completamente aberto, é natural que elementos outros que não o silício e o alumínio sejam incorporados às suas estruturas, originando assim minerais pertencentes a uma mesma família mas com composições químicas bastante diferentes. Usualmente o silício é substituído pelo alumínio e este pelo magnésio, ferro (II/III), manganês, níquel, cromo, titânio, etc... O resultado é um reticulado mais ou menos cristalino, mas eivado de tensões e deformações geradas principalmente por essas substituições isomórficas, bem como por outras causas mais adiante referidas. Podemos dizer que não existem duas esmectitas e até mesmo duas caolinitas iguais.

A grande maioria dos especialistas atribui aos defeitos estruturais, o diminuto tamanho das partículas argilosas, mas há quem discorde. Por exemplo, Coble [43] concluiu que no caso de pós ultrafinos de alumina a atividade é totalmente atribuível à

área específica e não a uma hipotética superfície defeituosa. Souza Santos [23] também compartilha dessa opinião em relação aos argilominerais. Para Brindley e MacEwan [44] o problema é complexo e deve envolver a energia da rede, a superfície específica e os defeitos estruturais, entre outros.

V.3 - Reatividade e Energia Superficial

Considere-se um sólido composto por átomos esféricos num arranjo cristalográfico do tipo "empacotamento hexagonal fechado" (número de coordenação $n = 12$), ligados entre si por uma energia coesiva igual a E unidades/mol. Logo, $\varepsilon = (E/N)$ é a energia total disponível para cada átomo. No interior do cristal cada um deles está ligado a 12 outros e portanto $(\varepsilon/12)$ é a parcela de energia alocável a cada um deles. Já na superfície a situação é outra, porque cada átomo está ligado a apenas 9 outros e portanto a energia de ligação desses átomos é igual a $9\varepsilon/12 = (3/4) \cdot \varepsilon$. Ou seja, um átomo na superfície, neste caso, liga-se aos outros com apenas 75% da energia do que um outro no interior do cristal. Sobra-lhe assim 25% de energia, pronta para ser dispendida.

Desse modo, à uma superfície é inerente um excesso de energia já que existe um campo de forças químicas não compensadas. Essa energia é parte da energia superficial total¹ e é conhecida como tensão superficial significando força por unidade de comprimento e expressa em dinas/cm (ergs/cm^2) ou N/m (J/m^2), sendo numericamente igual ao trabalho que deve ser efetuado para aumentar em 1cm^2 a área superficial. Sua importância é dupla porque pode ser medida diretamente e porque é o máximo trabalho útil quando da geração de uma unidade de área superficial. Ela representa a energia livre específica associada à uma superfície. Contudo, o excesso de energia superficial não é notado em partículas de tamanho ordinário porque o número de átomos na superfície é uma fração insignificante do número total de átomos da partícula. Um cubo com 1cm de aresta tem, se considerarmos o diâmetro de um átomo igual a 10^{-8}cm , 10^8 átomos alinhados em

¹ Para a água por ex. a 20°C , $T_s = 73 \text{ ergs/cm}^2$. Um mililitro na forma de gotas esféricas com diâmetro = 100 \AA tem $A = 6 \times 10^6 \text{ cm}^2$; a energia livre da superfície é então $4,4 \times 10^8 \text{ ergs/g} \cong 189 \text{ cal/mol}$, mas a energia total é igual a 300 cal/mol .

cada aresta. Em cada face do cubo existem 10^{16} átomos que no total são então 6×10^{16} átomos na superfície. A fração de átomos superficiais com relação ao total de átomos é portanto 6×10^{-8} , ou $(6 \times 10^{-6})\%$. Assim, somente 6 átomos em 100 milhões estão na superfície desse cubo!

Se o cubo tiver arestas medindo 10^{-4} cm (1μ), esse valor ainda é pequeno - igual a 0,06% ou 6 átomos em 10.000 estão na superfície.

A energia superficial começa a tornar-se importante e perceptível para sistemas particulados com unidades menores do que 1μ , e é o "pivot" de todo e qualquer processo no qual o material esteja envolvido. O valor de 1μ para o qual as propriedades de superfície começam a predominar é no contexto geral um pouco elevado, mas para os argilominerais ele pode ser tomado como estando ainda abaixo do limite superior devido a várias causas inerentes a essa família de minerais, entre as quais são importantes os defeitos estruturais, substituições isomórficas, ligações "partidas", não-estequiometria.

A literatura físico-química sobre o assunto, indica que sólidos inorgânicos com as mais variadas estruturas cristalográficas e com tamanho médio de 1μ apresentam valores de energia superficial na faixa de 0,07 a 0,35 cal/g, o que evidencia considerável atividade superficial para essa ordem de grandeza de tamanho.

V.4 - Reatividade, Superfície Disponível e Forma das Partículas

A reatividade química de um sistema particulado pode ser analisada bem como avaliada quantitativamente de diversas maneiras de acordo com o objetivo imediato a que o material se destina. Do ponto de vista teórico, o modo mais simples e direto é a meu ver o que relaciona e quantifica a superfície em exposição com a forma da partícula ou do cristal. De um modo geral, a reatividade superficial pode ser analisada como segue supondo-se um material monodisperso.

Sejam a, b e c, o comprimento, a largura e a espessura das partículas, expressos em termos de células unitárias. Para fins de simplificação suponha-se que $a = b \neq c$. Então, o número de células unitárias não expostas na superfície é igual a (a-

$2) \cdot (b-2) \cdot (c-2)$. Logo, o número das mesmas em exposição na superfície é $[(abc) - (a-2) \cdot (b-2) \cdot (c-2)]$ e a porcentagem de exposição é:

$$PE = \left[\frac{[(abc) - (a-2) \cdot (b-2) \cdot (c-2)]}{(abc)} \right] \times 100$$

A forma da partícula pode ser definida pela razão (a/c) , o grau de anisometria. Então, se $(a/c) > 1$ a partícula é um elipsóide de revolução oblato (gerado pela revolução de uma elipse em torno do eixo menor) com a aparência de um disco ou uma placa plana; se $(a/c) < 1$ é um elipsóide de revolução prolato (revolução em torno do eixo maior da elipse) cuja forma é a de um bastão alongado ou agulha. Quando $(a/c) = 1$ a partícula é esférica ou cúbica.

No caso dos argilo-minerais, ambas as formas, oblatas e prolatas são possíveis. Caolinita ($a/c = 10$), illita ($a/c = 20$) e montmorilonita ($a/c = 50$ a 100) ocorrem como plaquetas retangulares e a haloisita ($a/c = 0.1$) como tubos mais ou menos alongados. O quadro V.1 mostra a porcentagem de exposição superficial de um cristal de acordo com o seu tamanho e a sua forma, expressos pelo número total de células unitárias e pela razão (a/c) , respectivamente.

QUADRO V.1

| TAMANHO DA PARTÍCULA (NÚMERO TOTAL DE CÉLULAS UNITÁRIAS) | FORMA DA PARTÍCULA (a/c) | | | | | |
|--|--------------------------|------|--------|---------|------|-------|
| | 1/20 | 1/10 | 1/1 | 10/1 | 20/1 | 100/1 |
| | PROLATOS | | ESFERA | OBLATOS | | |
| | % EXPOSIÇÃO | | | | | |
| 1.000 | 80 | 69 | 49 | 94 | 100 | 100 |
| 10.000 | 45 | 37 | 25 | 48 | 70 | 100 |
| 100.000 | 22.5 | 18.5 | 12 | 23 | 34 | 93 |
| 1.000.000 | 11 | 9 | 6 | 11 | 16 | 44 |
| 10.000.000 | 5 | 4 | 1.85 | 5 | 7.5 | 20 |

Nota-se que para determinado tamanho o cristal oblato é o que apresenta a maior porcentagem de exposição, ao passo que o esférico e o cúbico têm a menor porcentagem superficial exposta.

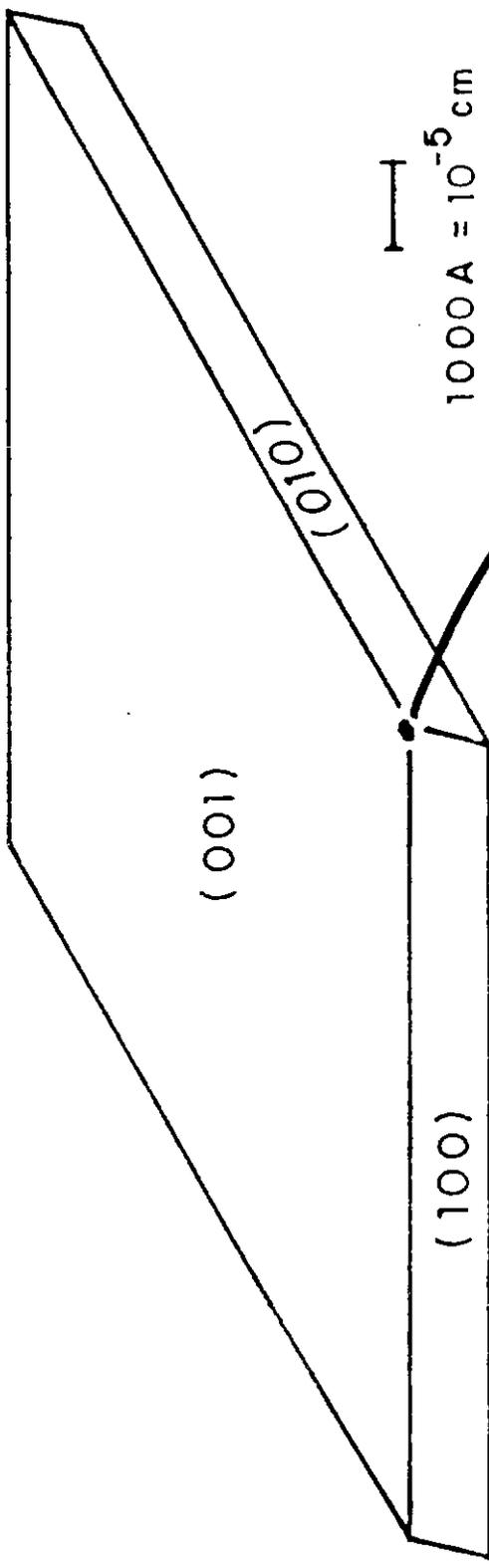
Uma típica partícula de caolinita com $1\mu\text{m}$ de comprimento e $0,1\mu\text{m}$ de espessura, contém de 10^8 a 10^9 células unitárias, apresentando aproximadamente apenas de 1% a 2,5% de células unitárias em exposição na superfície. Já a montmorilonita, nessas mesmas condições atinge a cerca de 9,5% a 4,4%, respectivamente. A figura V.2 mostra um cristal caolínico desenhado em escala e formado por cerca de 10^9 células unitárias.

Um cristal caolínico [(a/c)=10] contendo 1.000 células unitárias não atinge uma exposição total, enquanto um montmorilonítico formado por 100 vezes mais CV's apresenta praticamente a mesma exposição. É notável também a queda abrupta da %PE para o caso (a/c)=100 quando o cristal passa de 100.000 CV's para 1.000.000 de CU's; tal fato não se repetindo para nenhum outro coeficiente axial examinado.

Deve ser visto no decorrer do trabalho que para cristais de caolinita com (a/c)=10 a máxima porcentagem de exposição possível é cerca de 10%, o que corresponde a uma superfície específica igual a $107\text{m}^2/\text{g}$. Para a montmorilonita, valores de $35\% < \text{PE} < 45\%$ correspondentes a superfícies específicas iguais a 281 e $361\text{m}^2/\text{g}$ respectivamente, são comuns.

Por outro lado, fica-se compreendendo porque a haloisita apresenta valores de Se na faixa de 20 a $40\text{m}^2/\text{g}$ mesmo tendo as diminutas dimensões observadas no microscópio eletrônico: é um sólido prolato com $(1/20) < (a/c) < (1/10)$. Enquanto cristais de haloisita (tubos) possuem de 10^6 a 10^7 células unitárias, os caolínicos via de regra estão uma a duas ordens de grandeza acima.

É interessante notar-se também que quando o número de CU's atinge a 10^7 , os valores das porcentagens de exposição tendem a uma equalização com excessão da esfera (diminui mais rapidamente) e para a forma oblata com (a/c) = 100 (diminui menos rapidamente).



Cristallito de Calcinita (em sídula)
 (10^8 a 10^9 células unitárias)

1.000 células unitárias

Essas diferenças na razão axial e no número de célula unitárias expostas, leva a comportamentos radicalmente opostos sob todos os aspectos. Podemos dizer que de um modo geral, quanto maior for o grau de anisometria, mais acentuadas se tornam as características coloidais de um material particulado.

A porcentagem de exposição superficial pode ser melhor entendida através de um simples exercício mas bastante ilustrativo, que é o de tomar um hexaedro regular e subdividi-lo homoteticamente até as dimensões moleculares e computar a variação dos parâmetros de superfície. Se esse cubo inicial tiver então 1cm de aresta e sofrer cominuição segundo potências de dez, acontece o que está resumido no quadro V.2. O conceito de massa ativa é analisado detalhadamente em outra seção.

QUADRO V.2

| Aresta (cm) | Nº de cubos obtidos | Área Total (cm ²) | Volume (cm ³) camada ativa | Volume ativo (%) | Massa ativa (g) | Massa Ativa (%) | Se (m ² /g) |
|------------------|---------------------|-------------------------------|--|--------------------|---------------------|----------------------|------------------------|
| 10 ⁰ | 1 | 6 | 6x10 ⁻⁸ | 6x10 ⁻⁶ | 12x10 ⁻⁸ | 4,8x10 ⁻⁶ | 2,4x10 ⁻⁴ |
| 10 ⁻³ | 10 ⁹ | 6x10 ³ | 6x10 ⁻⁵ | 6x10 ⁻³ | 12x10 ⁻⁵ | 4,8x10 ⁻³ | 2,4x10 ⁻¹ |
| 10 ⁻⁴ | 10 ¹² | 6x10 ⁴ | 6x10 ⁻⁴ | 6x10 ⁻² | 12x10 ⁻⁴ | 4,8x10 ⁻² | 2,4x10 ⁰ |
| 10 ⁻⁵ | 10 ¹⁵ | 6x10 ⁵ | 6x10 ⁻³ | 6x10 ⁻¹ | 12x10 ⁻³ | 4,8x10 ⁻¹ | 2,4x10 ¹ |
| 10 ⁻⁶ | 10 ¹⁸ | 6x10 ⁶ | 6x10 ⁻² | 6x10 ⁰ | 12x10 ⁻² | 4,8x10 ⁰ | 2,4x10 ² |
| 10 ⁻⁷ | 10 ²¹ | 6x10 ⁷ | 6x10 ⁻¹ | 6x10 ¹ | 12x10 ⁻¹ | 4,8x10 ¹ | 2,4x10 ³ |

massa específica do material = 2,5 g/cm³

massa específica da camada ativa = 2,0 g/cm³

espessura da camada ativa = 1A (10⁻⁸cm)

É interessante notar que quando o cubo diminui sete ordens de grandeza, a área total aumenta 10⁷ vezes e o volume ativo (%) (o volume dos átomos na superfície com relação ao total) atinge 60%, o que corresponde a 48% da massa total e a uma superfície específica igual a 2.400 m²/g!

Porém, o mais significativo é constatar que a espessura da capa superficial ativa não pode ser maior do que 2Å^0 pois a %Ma atinge a 96%.

V.4.1 - A Influência da Forma e do Tamanho das Partículas

É deveras difícil separar cada um dos fatores que influenciam a atividade superficial de um material particulado.

Sabemos porém, que a forma e o tamanho são críticos. Por exemplo, partículas angulares e com formato irregular chegam a ser 4 a 5 ordens de grandeza mais reativas do que se fossem esféricas (todos os outros fatores iguais). Um exemplo concernente à diminuição de tamanho já foi relatado para o caso de aluminas sintéticas, enquanto aquele apresentado por Ramsey e Avery [45] com partículas de MgO sintetizadas por dois métodos diferentes (evaporação provocada por um feixe de elétrons e decomposição térmica sob vácuo, da nesquehonita - $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) é também muito didático. Em ambos os métodos o óxido de magnésio foi obtido como pó ultrafino ($<1\mu$) e com superfícies específicas similares ($360\text{m}^2/\text{g}$ e $320\text{m}^2/\text{g}$, respectivamente), mas propriedades e comportamento sob vários aspectos bastante desiguais, atribuídos às diferentes morfologias dos diminutos cristais bem como à tendência da decomposição térmica de originais microagregados.

O quadro V.3 apresenta as expressões que permitem calcular as superfícies específicas de partículas com diferentes morfologias comparadas a uma esfera de raio R.

V.4.1.1 - A Influência do Tamanho

A influência do tamanho pode ser demonstrada considerando-se o mesmo peso (g) de duas coleções de esferas com tamanhos diferentes, tendo raios de $10R\text{cm}$ e $R\text{cm}$. O volume das esferas é, respectivamente:

$$V = \frac{4}{3} \pi (10R)^3 \quad \text{e} \quad V' = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (\text{cm}^3)$$

QUADRO V.3

| FORMA GEOMÉTRICA | ESFERA | CUBO | PLAQUETA | FIBRA |
|--------------------------|--|---|---|---|
| Dimensões | diâmetro = 2R | aresta = 2R | a = 2R b = 2R c = XR | a = 2R b = XR c = XR |
| Volume 1 partícula | $\frac{4}{3} \pi R^3$ | $8R^3$ | $2R \times 2R \times XR = 4XR^3$ | $2R \times (XR)^2 = 2X^2R^3$ |
| Nº de partículas / grama | $\left(\frac{4}{3} \pi R^3 \rho\right)^{-1}$ | $(8R^3 \rho)^{-1}$ | $[4XR^3 \rho]^{-1}$ | $[2X^2R^3 \rho]^{-1}$ |
| Área 1 partícula | $4\pi R^2$ | $6 \times (2R)^2 = 24R^2$ | $2 \times (2R)^2 + 4(2R \times XR) = 8R^2 + 8XR^2$ | $4(2R \times XR) + 2(XR)^2 = 8XR^2 + 2X^2R^2$ |
| Superfície específica | $\frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho} = \frac{3}{R\rho}$ | $\frac{24R^2}{8R^3 \cdot \rho} = \frac{3}{R\rho}$ | $\frac{8R^2(1+X)}{4XR^3 \cdot \rho} = \frac{2(1+X)}{XR \cdot \rho}$ | $\frac{2XR^2(4+X)}{2X^2R^3 \cdot \rho} = \frac{4+X}{XR \cdot \rho}$ |

Se o peso específico do material que compõe as esferas é ρ , o peso de cada esfera é igual a:

$$P = \frac{4}{3} \pi (10R)^3 \cdot \rho \quad \text{e} \quad P' = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho$$

O número de esferas em 1g é então:

$$n = \frac{1}{\text{peso de cada esfera}} \Rightarrow N = \frac{1}{\frac{4}{3} \pi (10R)^3 \cdot \rho} \quad \text{e} \quad N' = \frac{1}{\frac{4}{3} \pi (R)^3 \cdot \rho}$$

Como a área da esfera é igual a $4\pi (\text{raio})^2$, a área total de 1g das esferas é:

$$A_t = \frac{1}{\frac{4}{3} \pi (10R)^3 \cdot \rho} \times 4\pi (10R)^2, \quad A'_t = \frac{1}{\frac{4}{3} \pi R^3 \cdot \rho} \times 4\pi R^2$$

$$\text{ou seja: } A_t \left[\frac{3}{10R\rho} \right] \quad \text{e} \quad A'_t = \left[\frac{3}{R\rho} \right]$$

Assim, constata-se que a diminuição do tamanho das partículas esféricas em 10 vezes, aumenta a superfície específica por um fator também de 10 vezes.

V.4.1.2 - A Influência da Forma

A influência da forma geométrica das partículas pode ser comprovada tomando-se uma esfera, um cubo, uma plaqueta quadrada e uma fibra.

A maior dimensão em todos os casos (diâmetro no caso da esfera) é $2R$ e a menor dimensão é XR com X consideravelmente menor do que a unidade. A densidade do material em todos os casos é igual a ρ . Assim, para o caso da placa e da fibra fixando a razão (maior dimensão/menor dimensão) = 10:1, $R=1$ e $X=0,1$, as superfícies específicas para as quatro geometrias estão entre si nas seguintes razões:

Se (esfera:cubo:plaqueta:fibra) :: (3:3:22:41)

Demonstra-se que a esfera é o sólido que apresenta a menor superfície por unidade de volume, enquanto o tetraedro é aquele que tem a maior superfície por unidade de volume.

Um exercício interessante e instrutivo relativo à influência da forma, é tomar uma esfera e deformá-la por achatamento de modo a obter-se discos ou plaquetas arredondadas com o mesmo volume de esfera original e constatar-se o grande aumento de área resultante dessa transformação. Seja então uma esfera com raio igual a 10^{-4} cm (1μ) e conseqüentemente $S = 1,26 \times 10^{-7} \text{cm}^2$ e $V = 4,2 \times 10^{-12} \text{cm}^3$. Veja o resultado desse exercício no quadro V.4

QUADRO V.4

| Forma da partícula | Raio (cm) | Volume (cm^3) | Área (cm^2) | % Δ área |
|--------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------|
| Esfera | 1×10^{-4} | 4.2×10^{-12} | 1.26×10^{-7} | - |
| Disco/Altura (cm) | - | - | - | - |
| $h_1 = 1 \times 10^{-4}$ | 1.155×10^{-4} | 4.2×10^{-12} | 1.56×10^{-7} | ca 24 |
| $h_2 = 5 \times 10^{-5}$ | 1.67×10^{-4} | 4.2×10^{-12} | 1.84×10^{-7} | ca 46 |
| $h_3 = 2 \times 10^{-5}$ | 2.58×10^{-4} | 4.2×10^{-12} | 4.51×10^{-7} | ca 258 |
| $h_4 = 1 \times 10^{-5}$ | 3.65×10^{-4} | 4.2×10^{-12} | 8.59×10^{-7} | ca 539 |

Quando a espessura do disco é igual ao raio da esfera há um aumento da superfície de cerca de 24%, ao passo que se a espessura cai para (1/10) do raio da esfera esse valor atinge 539%!

Outra característica fundamental de um material particulado é o arranjo microestrutural que é mais íntimo para plaquetas do que para esferas. Por exemplo, quatro esferas apresentam cinco pontos de contato quando em arranjo compacto, enquanto quatro discos do mesmo tamanho tem (3/4) da área plana total em contato quando também em arranjo compacto. Esse fato é de importância ímpar tanto para o comportamento químico-coloidal como para o mecânico-reológico de um material particulado.

V.5 - Reatividade e Superfície Específica

O parâmetro mais utilizado para avaliar e comparar a reatividade de materiais particulados, é sem dúvida alguma a superfície específica. É referida usualmente como área por volume unitário, sendo comumente expressa em (cm^{-1}) ou (m^{-1}). Contudo, é também expressa como área por unidade de massa como (cm^2/g) ou (m^2/g).

Queremos enfatizar e deixar bem clara a nossa visão da superfície específica bem como da reatividade superficial de um solo ou argila, os quais no caso dos solos são conceitos operacionais já que seus valores numéricos dependem do método experimental utilizado para determiná-los. Há pelo menos dois poderosos argumentos para tal: (i) as propriedades de uma superfície são fácil e frequentemente alteradas pela preparação prévia que a mostra eventualmente tenha que sofrer (secagem, evacuação, tratamentos químicos,...), o que de um modo ou de outro acaba influenciando na forma e tamanho dos poros, na superfície disponível e até na natureza química da superfície; e (ii) se uma reação química superficial é a base da medida, o resultado via de regra reflete apenas as características dos grupos funcionais que reagem. Além disso, deve ser notado que o termo "superfície específica" é por si próprio mal-definido, ou melhor, de difícil definição, a nível microscópico. Por exemplo, tanto a distribuição estereoquímica como a carga superficial podem limitar severamente e até

impedir o acesso da substância usada como sonda química, aos grupos funcionais reativos da superfície. Assim, uma medida de (S_e) provê informação acerca das superfícies que são acessíveis e reativas nas condições da medição, sendo até certo ponto arbitrária já que depende do método escolhido para a determinação. Portanto essa natureza operacional (marcante para solos) indubitavelmente perturba a interpretação do valor obtido num sentido geométrico absoluto. Não há superfície específica de um solo, mas sim superfícies específicas determinadas com algum objetivo ou aplicação (mineralógica, química, reológica). Evidentemente isso não quer dizer que não se possa ficar sabendo o valor absoluto do parâmetro superficial desejado. Neste trabalho onde uma interação química superficial é usada para a quantificação desses parâmetros-superfície específica e reatividade superficial, os resultados são válidos e comparáveis porque a sonda química utilizada interage do mesmo modo com superfícies (minerais) quimicamente similares.

Não obstante, métodos baseados em fundamentos diferentes podem ser comparados entre si quando interpretados conscientemente. Conhecendo-se o que ocorre ou pode ocorrer numa superfície, tal comparação é ou pelo menos pode vir a ser bastante útil no sentido da elucidação de detalhes da superfície e/ou do mecanismo de adsorção.

É o caso da adsorção do azul de metileno e do nitrogênio a baixa temperatura pelos argilominerais, os sequeóxidos livres e a matéria orgânica humificada, que apresentam tendências adsorptivas opostas conforme ilustrado na figura V.3. Outro exemplo é o do fenol cuja afinidade pelo húmus é radicalmente alterada pela acidez do meio.

V.5.1 - Superfície Específica e Forma da Partícula

A forma de uma partícula pode também ser expressa em termos de volume, massa e área. Para partículas esféricas, por exemplo:

- volume: $V = F_v d^3 \left[L^3 \right]$ L = dimensão comprimento

- massa: $M = F_\rho d^3 \left[M \right]$ M = dimensão massa

- área: $S = F_s d^2 \left[L^2 \right]$

onde F_v , F_ρ e F_s são o fator volumétrico de forma, a densidade real e o fator superficial de forma, respectivamente. Para a esfera, $F_v = (\pi/6)$ e $F_s = \pi$ e para o cubo, $F_v = 1$ e $F_s = 6$. Assim, para partículas esféricas e cúbicas, temos que:

$$Se \left[L^{-1} \right] (\text{esfera}) = \frac{\pi d^2}{(\pi/6) d^3} = \left[\frac{6}{d} \right]$$

$$Se \left[L^{-1} \right] (\text{cubo}) = \frac{6 \ell^2}{\ell^3} = \frac{6}{\ell}$$

onde: d = diâmetro da esfera e ℓ = aresta do cubo.

Extendendo essa análise para outras formas (geométricas) de partículas e utilizando a formulação anterior, podemos escrever que as superfícies específicas estão relacionadas com os fatores de forma e com um parâmetro geométrico conveniente (raio, aresta, comprimento...) de acordo com:

$$S_e = \left(\frac{K_f}{p_g} \right) \left[L^{-1} \right]; \quad S_e = \left(\frac{K_f}{p_g \cdot \rho} \right) \left[L^{-2} / M \right] \quad \text{onde: } K_f = \left(\frac{F_s}{F_v} \right)$$

e p_g = parâmetro geométrico arbitrário (raio, aresta,...)

Se multiplicarmos a superfície específica pela fórmula peso da substância (P), obtemos a superfície específica molar:

$$S_{em} = \left[\left(\frac{K_f}{p_g \cdot \rho} \right) (P) \right]$$

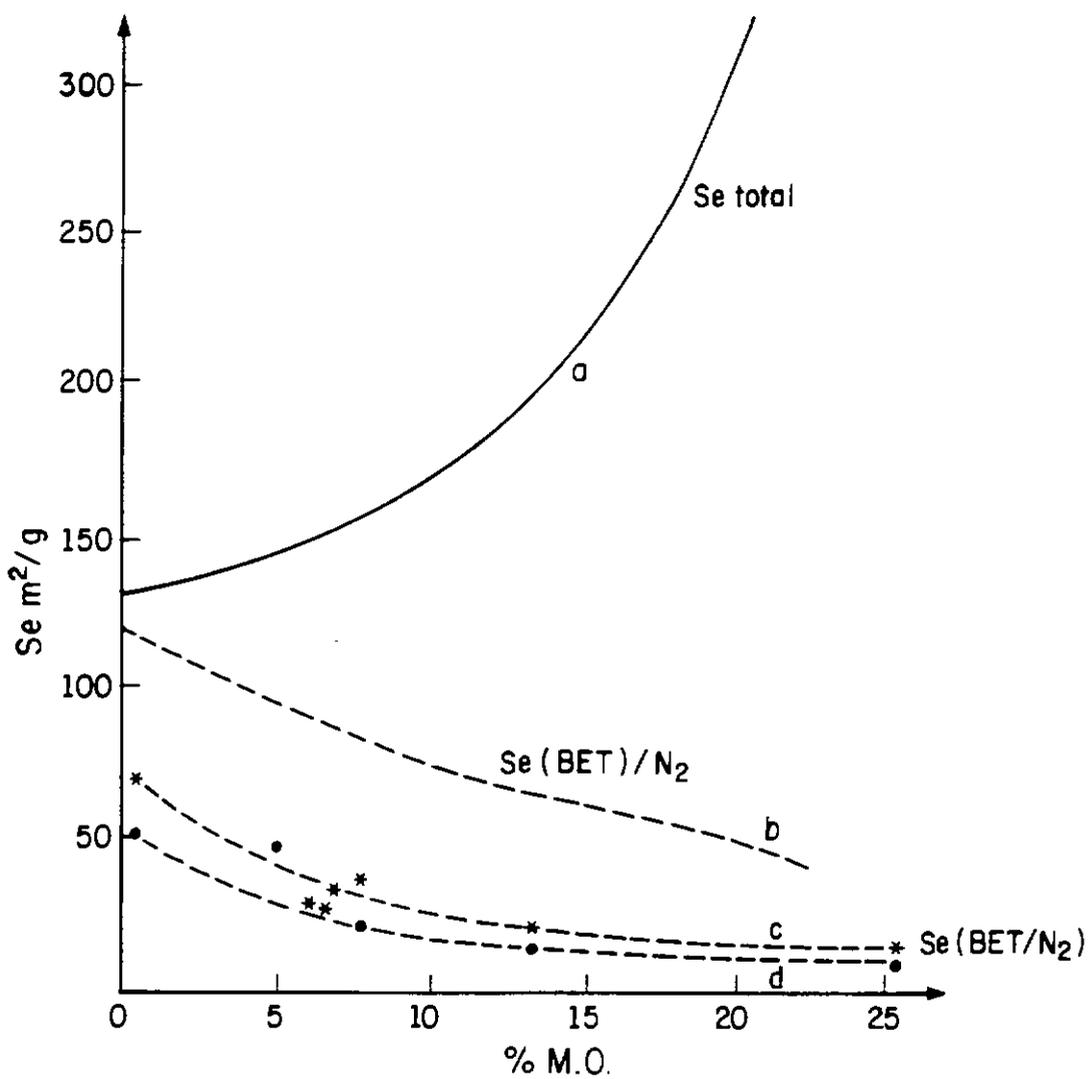


Figura V.3

(Guyot, 1969)

O quadro V.5 resume os fatores F_v , F_s , K_f e a S_e para as principais formas geométricas, envolvidas neste estudo.

QUADRO V.5

| Forma | Área | Volume | K_f | | F_s | F_v | $S_e [L^{-1}]$ |
|------------------|-----------------|-----------------|---------|---|--------|---------|----------------------|
| Esfera | $4\pi R^2$ | $4\pi R^3$ | 6 | R | π | $\pi/6$ | $3/R$ |
| Cubo | $6a^2$ | a^3 | 6 | a | 6 | 1 | $6/a$ |
| Tetraedro | $F_s \cdot a^2$ | $F_v \cdot a^3$ | 14.6975 | a | 1.7321 | 0.11785 | $\frac{14,6975}{a}$ |
| Octaedro | $F_s \cdot a^2$ | $F_v \cdot a^3$ | 7.3487 | a | 3.4642 | 0.4713 | $\frac{7,3487}{a}$ |
| Bastão quadrado | | | 4 | | | | |
| Placas quadradas | | | 2 | | | | $\frac{2(a+2c)}{ac}$ |

Por outro lado, demonstra-se que a superfície específica de um sistema particulado pode ser estimada através da sua distribuição granulométrica. A equação que relaciona os dois parâmetros é para o caso de uma distribuição discreta não uniforme, a seguinte:

$$S_e = \left[\frac{F}{\rho} \right] \cdot \Sigma(p/d) [L^2 / M]$$

onde: F = fator volumétrico de forma

ρ = densidade real das partículas

p = % peso de partículas de cada fração com diâmetro médio "d"

Essa equação envolve dois fatores: um extensivo que envolve o somatório de todos os diferentes tamanhos presentes na distribuição, e um intensivo que envolve a relação entre a área superficial da partícula, na forma e seu tamanho nominal. Tanto quanto a comparação de diferentes amostras do mesmo tipo de material é o que se deseja, o fator extensivo é o importante. O intensivo tem sua importância ligada ao

caráter da forma intrínseca às partículas, e todos os outros fatores iguais, é o que determina a reatividade química.

Tanto quanto foi possível verificar, esse enfoque granulométrico é por demais trabalhoso e sujeito a erros especialmente para um material como o solo. Os métodos experimentais envolvendo pipetagem permitem que se atinja partículas até $pD=5,0$ ($0,10\mu$) e por centrifugação até $pD =5,4$ ($0,04\mu$). D é o diâmetro esférico equivalente da partícula expresso em centímetros.

O seguinte exemplo, cujos dados para o cálculo foram retiradas de Puri (1949) para um solo preto de algodão é bastante esclarecedor: a esse respeito.

Solo PC13(Puri,1949):

$$D < 2\mu = 58,8\%; D < 1\mu = 57,8\%; D < 0,63\mu = 54,6\%; D < 0,04\mu = 26,4\%$$

Temos então para partículas esféricas com $(F/\rho) = 0,02223$, que :

$$Se(< 2\mu) = \left[(0,02223) \times \left(\frac{58,8}{0,5 \times 2 \times 10^{-4}} \right) \right] = 1,3 \text{ m}^2/\text{g} (*)$$

$$Se(< 1\mu) = \left[(0,02223) \times \left(\frac{58,8 - 57,8}{1,5 \times 10^{-4}} \right) + \left(\frac{57,8}{0,5 \times 10^{-4}} \right) \right] = 2,58 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$Se(< 0,04\mu) = 39 \text{ m}^2/\text{g} \text{ (analogamente)}$$

A superfície específica do solo determinada por adsorção de vapor d'água foi igual a $154 \text{ m}^2/\text{g}$. Repare que o valor da superfície específica pode ser obtido dividindo-se a superfície específica calculada da fração $< 0,04\mu$ pela sua fração unitária percentual na amostra, ou seja : $Se = 39 / 0,264 = 148 \text{ m}^2/\text{g}$

São óbvias as dificuldades inerentes a uma análise desse tipo; ela presta-se contudo a evidenciar que as propriedades de superfície de um material particulado são reguladas pelas partículas mais finas, e que esse método deve obrigatoriamente procurar o limite inferior, que certamente chega a $pD = 5,4$ e talvez até a $pD = 6$.

Portanto para um material polidisperso o método granulométrico deve envolver a segregação do material em tantas faixas de tamanho quantas forem necessárias ou

possíveis de obter, além do conhecimento da porcentagem de cada uma com relação ao total, bem como da forma e da densidade das partículas que as compõem. Gregg e Sing [48] apresentam uma análise teórica sobre esse problema mas apenas para o caso onde o tamanho das partículas varia, a forma e a densidade sendo constantes.

A expressão que relaciona a superfície específica com a distribuição dos tamanhos das partículas que compõem uma amostra, admitindo-se partículas esféricas com $\rho = 2,70 \text{ g/cm}^3$ para todas as frações granulométricas, tem a seguinte forma, cuja aplicação obedece aos seguintes :

$$\text{Se} = 0,2223 \cdot \Sigma(p/d) \quad [\text{cm}^2/\text{g}]$$

- i) no caso de partículas esféricas ou consideradas como tal, por exemplo, o diâmetro tomado para uma faixa fraccional é a média aritmética entre os valores superior e inferior dos valores cobertos pela faixa. Assim, partículas compreendidas entre 1 e 5μ são tratadas como se tivessem um diâmetro comum, igual a 3μ ,
- ii) quando um limite inferior da análise é atingido seja por que motivo for, o diâmetro das partículas abaixo desse limite é dado como igual à metade desse valor.

Essa equação anterior não pode ser aplicada aos argilo-minerais, sólidos oblatos na sua maioria. Nesse caso, pode-se mostrar que uma boa aproximação é conseguida pela equação que segue, aplicável a plaquetas quadradas.

$$\text{Se} = \left[\frac{2(a+2c)}{ac} \right] \cdot [L^{-1}]$$

A área das superfícies planares (basais) é (a^2) e a das arestas é (ac) . Somando as áreas dos dois lados da plaqueta com as suas quatro arestas, obtém-se uma área total igual a $(2a^2 + 4ac)$. Como o volume é (a^2c) , a razão da superfície da partícula para seu volume é então $[(2a^2 + 4ac)/a^2c]$, que por simplificação aritmética fornece a equação acima.

É interessante notar que quando a espessura (c) puder ser considerada desprezável em relação ao comprimento (a), essa expressão simplifica-se para:

$$Se = \left[\frac{2}{c} \right] [L^{-1}] \text{ ou } Se = \left[\frac{2}{2,70} \right] \cdot \frac{1}{c} \rightarrow Se = \left[\frac{0,741}{c} \right] [L^2/M]$$

L = dimensão comprimento, M = dimensão massa

Ou seja, para sólidos oblatos onde $(a/c) \gg 1$ a superfície específica depende apenas da espessura da partícula!

De fato, se o cristal tem uma espessura (c) da ordem de 10^{-7} cm e suas dimensões laterais são de 0,1 a 1μ , o valor de $(2a)$ é bem maior do que $(4c)$ e então é possível aplicar a equação simplificada. É o caso de uma montmorilonita sódica totalmente dispersa em água:

$$Se = \left[\left(\frac{2}{\rho c} \right) \right] = \left(\frac{2}{2,7} \right) \cdot \left(\frac{10^{-6}}{10^{-10} \times 10} \right) = (0,741 \times 10^3) = 741 \text{ m}^2 / \text{g}$$

Na realidade essa equação pode também ser vista como a simplificação da seguinte equação (válida para amostras com partículas todas do mesmo tamanho e com a mesma razão (a/c)):

$$Se = \left[\left(\frac{2}{\rho c} \right) \right] \cdot \left[1 + \frac{2}{(a/c)} \right]$$

Quando $(a/c) \geq 10^3$ a 10^4 ela tende a $(2/\rho c)$ já que $\left[1 + \frac{2}{(a/c)} \right] \rightarrow 1$. A simplificação pode ser usada a partir de $(a/c)=100$ para quaisquer valores de (a); a diferença sendo apenas 1,85% menor.

Para amostras onde todas as partículas têm o mesma densidade e a mesma razão axial (a/c) mas diferentes tamanhos distribuídos pelas diversas frações granulométricas, a equação geral que completa a anterior é a seguinte (para o desenvolvimento veja Gregg e Sing [48]):

onde: C' = é a espessura que ocorre mais frequentemente; $v_i = (n_i/N)$ é a fração que contém o número de partículas (n_i) todas do mesmo tamanho com relação ao número total N de partículas, e $\tau_i = (t_i / C')$ a fração das partículas com espessura (t_i) com relação à espessura (C'). Quando $a \gg c$ temos que $Se = \left[\left(\frac{2}{\rho C'} \right) \right] \cdot \left[\frac{\sum v_i \tau_i^2}{\sum v_i \tau_i^3} \right]$

e quando a distribuição de tamanhos é uniforme

$$\left[\frac{\sum v_i \tau_i^2}{\sum v_i \tau_i^3} \right] \rightarrow 1 \text{ e } Se = \left(\frac{2}{\rho C'} \right) \left[1 + \frac{2}{(a/c)} \right].$$

Portanto para amostras polidispersas os valores calculados de (a) e (c) são valores médios, observando-se que:

$$Se = \left(\frac{2}{\rho} \right) \cdot \left[\frac{\sum v_i \tau_i^2}{\sum v_i \tau_i^3} \right], \quad \bar{C} = \left(\frac{2}{\rho \cdot Se} \right),$$

$$\text{vê-se que } \bar{C} = \left[\frac{\sum v_i \tau_i^3}{\sum v_i \tau_i^2} \right]$$

Este parâmetro \bar{C} recebe a denominação de espessura média volumétrica-superficial.

Na praxe de solos interessa-nos por motivos operacionais, a superfície específica expressa por unidade de massa, o que é conseguido dividindo-se as equações anteriores pela massa específica, ρ . Então, particularizando para a situação onde $(a/c)=10$, caso da caolinita, obtemos a expressão:

$$Se = 8,889 \times 10^n \text{ [cm}^2 \text{ / g]}$$

$$a = 10^{-n} \text{ cm e } c = 10^{-(n+1)} \text{ cm } \therefore (a/c) = 10$$

$$Se = \left[\frac{2}{2,70} \right] \cdot \left[\frac{a + 2c}{ac} \right] = 0,741 \cdot \left[\frac{10^{-n} + 2 \times 10^{-(n+1)}}{10^{-n} \times 10^{-(n+1)}} \right]$$

$$Se = 0,741 \cdot \left[\frac{12 \times 10^{-(n+1)}}{10^{-2n-1}} \right]$$

$$Se = 0,741 \times 12 \left[10^{-(n+1)} \times 10^{(2n+1)} \right] = (8,889 \times 10^n) \text{ cm}^2 / \text{g}$$

$$Se = 8,889 \times 10^n \text{ [cm}^2 / \text{g]}$$

Portanto a equação que relaciona a (Se) com a distribuição granulométrica, neste caso modifica-se para :

$$Se = 0,0889 \Sigma(p/d) \text{ cm}^2 / \text{g}$$

Ou seja, a superfície específica é quatro vezes maior, para um dado tamanho de partícula, quando $a=10c$ do que quando $a=c$. Neste último caso a equação é $Se=2,223 \times 10^n$, donde: $(8,889 \div 2,223) = 4,00$.

Para a montmorilonita, a generalização leva por um raciocínio análogo às equações:

$$Se = (75,6 \times 10^n) \text{ (cm}^2/\text{g)}$$

$$Se = 0,756 \cdot \Sigma (p/d) \text{ cm}^2/\text{g}$$

Neste caso o fator que relaciona as superfícies específicas ($a=100c$ e $a=c$) é igual a 34.

É possível então tabelar os resultados para a superfície específica com relação ao tamanho das partículas, bem como com relação a % massa ativa e atividade superficial. Os quadros V.6 a V.9 mostram alguns exemplos.

QUADRO V.6

| Valor (n) | S_e (m^2/g) | % M_a | R_s (meq/100g) | D(μ) |
|-----------|-------------------|---------|------------------|------------|
| 6.081 | 1071 | 100 | 755 | 0.0083 |
| 6.00 | 889 | 83 | 643 | 0.010 |
| 5.75 | 500 | 47 | 362 | 0.018 |
| 5.50 | 281 | 26 | 203 | 0.032 |
| 5.25 | 158 | 15 | 114 | 0.056 |
| 5.00 | 89 | 8 | 64.5 | 0.10 |
| 4.75 | 50 | 4.5 | 36 | 0.18 |
| 4.50 | 28 | 2.5 | 20 | 0.32 |
| 4.25 | 16 | 1.5 | 12 | 0.56 |
| 4.00 | 9 | 0.8 | 6.5 | 1.00 |
| 3.75 | 5 | 0.5 | 3.5 | 1.8 |
| 3.50 | 3 | 0.3 | 2 | 3.2 |
| 3.00 | ~1 | 0.1 | 0.7 | 10.0 |

Variação da superfície, da massa ativa percentual e da reatividade superficial, com o tamanho das partículas da caolinita para a situação (a/c) = 10 , x = 1

QUADRO V.7

| n | S_e (m^2/g) | % M_a | R_s $\left[\frac{meq}{100g}\right]$ | D (μm) |
|------|-------------------|---------|---------------------------------------|---------------|
| 5.02 | 803 | 100 | 278 | 0.0955 |
| 5.00 | 770 | 96 | 226.5 | 0.100 |
| 4.75 | 433 | 54 | 150 | 0.180 |
| 4.50 | 243.5 | 30 | 84 | 0.320 |
| 4.25 | 137 | 17 | 47 | 0.560 |
| 4.00 | 77 | 9.6 | 26.65 | 1.00 |
| 3.75 | 43 | 5.4 | 15 | 1.80 |

Variação da S_e , M_a (%) e R_s para a montmorilonita (a/c = 100) com o tamanho da partícula.

QUADRO V.8

| Valor (n) | S_e (m ² /g) | %M _a | R _s (meq/100g) | D(μ) |
|-----------|---------------------------|-----------------|---------------------------|--------|
| 6.315 | 1071 | 100 | 755 | 0.0048 |
| 6.20 | 822 | 77 | 595 | 0.0063 |
| 6.00 | 518.5 | 48 | 375 | 0.010 |
| 5.75 | 292 | 27 | 211 | 0.018 |
| 5.50 | 164 | 15 | 119 | 0.032 |
| 5.25 | 92 | 9 | 67 | 0.056 |
| 5.00 | 52 | 5 | 38 | 0.10 |
| 4.75 | 29 | 3 | 21 | 0.18 |
| 4.50 | 16 | 1.5 | 12 | 0.32 |
| 4.25 | 9 | 0.85 | 6.5 | 0.56 |
| 4.00 | 5 | 0.5 | 3.5 | 1.00 |
| 3.75 | 3 | 0.3 | 2 | 1.8 |
| 3.50 | 1.5 | 0.15 | 1 | 3.2 |
| 3.00 | 0.5 | 0.05 | 0.4 | 10.0 |

Idem quadro anterior; caolinita, (a/c)=5, x = 1 Equação: $S_e = 5,185 \times 10^n$ (cm²/g)

QUADRO V.9

| Valor (n) | S_e (m ² /g) | %M _a | R _s (meq/100g) | D(μ) |
|-----------|---------------------------|-----------------|---------------------------|--------|
| 5.779 | 1071 | 100 | 755 | 0.0166 |
| 5.75 | 1000 | 93 | 724 | 0.018 |
| 5.50 | 562 | 52 | 407 | 0.032 |
| 5.25 | 316 | 29 | 229 | 0.056 |
| 5.00 | 178 | 17 | 129 | 0.10 |
| 4.75 | 100 | 9 | 72 | 0.18 |
| 4.50 | 56 | 5 | 40 | 0.32 |
| 4.00 | 18 | 1.7 | 13 | 1.0 |
| 3.75 | 10 | 1 | 7 | 1.8 |
| 3.50 | 5.6 | 0.5 | 4 | 3.2 |
| 3.00 | 1.8 | 0.2 | 1 | 10.0 |

Idem quadro anterior; caolinita, (a/c)=10, x = 1/2

Equação: $S_e = 17,78 \times 10^n$ (cm²/g)

Consequentemente sabendo o valor experimental para a superfície específica pode-se estimar o tamanho médio das partículas do material particulado estabelecendo-se ou conhecendo-se previamente a razão axial (a/c).

Generalizando a análise anterior, temos que:

$$a = x \cdot 10^{-n} \text{ cm}, c = y \cdot 10^{-(n+z)} \text{ cm}; (a/c) = \left(\frac{x}{y}\right) \cdot 10^z$$

Desenvolvendo do mesmo modo já feito anteriormente, obtemos:

$$\boxed{\text{Se (cm}^2/\text{g)} = \left(\frac{2}{\rho}\right) \cdot (2 + 10^z) \cdot \left(\frac{10^n}{x}\right)} \Leftrightarrow \boxed{\text{Se (cm}^2/\text{g)} = \left(\frac{2}{\rho c}\right) \cdot \left(1 + \frac{2}{a/c}\right)}$$

que é a expressão geral relacionando a (Se) com o tamanho e a forma (plaquetas quadradas) para os casos onde $(a/c) = 10^0, 10^1, 10^2, 10^3, \dots$

$$z = 0 \rightarrow (a/c) = 1 \Rightarrow \text{Se} = \left(\frac{6}{\rho \cdot x}\right) \times 10^n \Rightarrow \text{Se} = \left(\frac{2,222}{x}\right) \times 10^n$$

$$z = 1 \rightarrow (a/c) = 10 \Rightarrow \text{Se} = \left(\frac{24}{\rho \cdot x}\right) \times 10^n \Rightarrow \text{Se} = \left(\frac{8,8889}{x}\right) \times 10^n \text{ [cm}^2/\text{g]}$$

$$z = 2 \rightarrow (a/c) = 100 \Rightarrow \text{Se} = \left(\frac{204}{\rho \cdot x}\right) \times 10^n \Rightarrow \text{Se} = \left(\frac{75,556}{x}\right) \times 10^n$$

Para um cristal com $a = 10^{-4} \text{ cm}$ (1μ) e $x = 1$:

$$(a/c) = 1 \rightarrow \text{Se} = (2,222 \times 10^4 \times 10^{-4}) = 2,2 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$(a/c) = 10 \rightarrow \text{Se} = (8,89 \times 10^0) = 8,9 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$(a/c) = 100 \rightarrow \text{Se} = 75,5 \text{ m}^2/\text{g}$$

Concluimos então que as partículas de caolinita (considerando $x=1$) têm uma razão $\left[10 < \left(\frac{a}{c} \right) < 100 \right]$, se sua dimensão $a(=b)=1\mu$. Já no caso de $a=10^{-5}\text{cm}$ ($0,1\mu$) essa razão deve se situar entre 1 e 10 (para $x=1$).

Se agora fizermos $(a/c)=5$, obtemos:

$$\text{Se}(\text{cm}^2/\text{g}) = 5,185 \times (10^n/x)$$

o que para $a=10^{-4}\text{cm}$ e $x=1$, resulta numa $\text{Se}=5,2\text{m}^2/\text{g}$. Tudo indica que os cristais de caolinita têm realmente uma razão axial ao redor de 10 e o valor de $x=1$. Valores de $x>1$ e menores do que 0,5 são pouco prováveis; um valor limite para (c) pode ser obtido considerando-se que $a \gg c$, quando então tem-se que: $\text{Se}=2 \cdot (c_p)^{-1}$. Suponhamos então que a (Se) de uma caolinita seja igual a $20\text{m}^2/\text{g}$.

$$(i) \left(\frac{a}{c} \right) = 10 \rightarrow \text{Se} = \left(\frac{8,8889}{x} \right) 10^n \rightarrow \left(\frac{\text{Se}}{8,8889} \right) = \left(\frac{10^n}{x} \right)$$

$$\frac{10^n}{x} = \frac{200000}{8,8889} = 22499,97 \Rightarrow \left(\frac{1}{ax} \right) = 22499,97. \text{ Para } x = 1, \text{ vem que:}$$

$$\left(\frac{1}{a} \right) = 22499,97 \rightarrow a = (4,44 \times 10^{-5} \times 10^8) \text{ \AA} \Rightarrow a = 4,440 \text{ \AA} \text{ e } c = 444 \text{ \AA}$$

A fórmula simplificada fornece para (c) , o seguinte valor:

$$c = [2/\text{Se} \cdot \rho] \rightarrow c = (2/200000 \times 2,7) = (3,704 \times 10^{-6} \times 10^8) \text{ \AA} = 370 \text{ \AA}$$

Uma diferença de cerca de 10 Unidades Cristalográficas entre os dois valores de (c) ; ou 16% a mais.

$$(ii) \left(\frac{a}{c} \right) = 5 \rightarrow \text{Se} \left(\frac{5,185}{x} \right) 10^n \rightarrow \left(\frac{\text{Se}}{5,185} \right) = \left(\frac{10^n}{x} \right) \rightarrow \frac{20 \times 10^4}{5,185} = \left(\frac{1}{ax} \right)$$

$$\left(\frac{1}{ax} \right) = 38572,81. \text{ Para } x = 1 : \left(\frac{1}{a} \right) = 38572,81 \rightarrow a = 2592 \text{ \AA} \text{ e } c = 259 \text{ \AA}$$

Neste caso a diferença é de 16 Unidades Cristalográficas \equiv 31% a menos.

Fazendo-se no item (i) $x=0,5$, os valores de (a) e (c) dobram tornando-se intuitivamente grandes demais, apesar de ainda estarem dentro da faixa admitida para partículas argilosas. Para os solos contudo o valor de $0,9\mu$ já pode ser considerado o limite superior, senão maior. As análises de Fripiat e Costuche (1952) são exemplares a esse respeito: da fração menor do que 2μ , de 80 a 85% têm tamanho menor do que $0,2\mu$ - tendo sido detectadas partículas de caolinita com $0,05\mu$.

Assim, podemos considerar para a caolinita que de um modo geral $(a/c)=10$ e $x=1$; o valor de (c) obtido pela equação simplificada sendo aceitável como uma boa indicação, principalmente para valores de superfície específica maiores do que 20-30 m^2/g .

Um tamanho aparente pode então ser calculado para os cristais caolíníticos admitindo-se essa situação, ou seja: $z=1$, $(a/c)=10$ e $x=1$.

$$\text{Logo: } a(\text{cm}) = \left[\frac{8,8889}{\text{Se}(\text{cm}^2 / \text{g})} \right]; \quad a(\text{\AA}) = \left[\left(\frac{8,8889}{\text{Se}(\text{cm}^2 / \text{g})} \right) 10^4 \right]$$

(está implícito que todas as partículas têm o mesmo tamanho e a mesma razão(a/c)).

V.5.2 - Atividade Superficial e Cinética de Reação

De um modo geral, há claras indicações que em sistemas reacionais do tipo solo-cal onde ocorre a formação e precipitação de compostos insolúveis, a interação entre os reagentes é controlada pela difusão das espécies reativas até o local da reação. Para partículas esféricas, tal situação é descrita pela equação (Crank [49]):

$$\left[\frac{w}{w_0} \right] = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{n^2} \right] \cdot \left[-Dn^2\pi^2 t / r^2 \right]$$

onde: D = coeficiente de difusão

n = número inteiro

t = tempo de reação

r = raio das partículas atacadas

w, w_0 = quantidade do reagente medido nos tempos t e t_0 , respectivamente

(w/w_0) = grau de avanço da reação

Para um tempo longo a equação se reduz a:

$$\left[\frac{w}{w_0} \right] = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp \cdot \left[-Dn^2\pi^2t/r^2 \right]$$

que é a expressão de decaimento logarítmico, que pode também ser escrita na seguinte forma:

$$W = W_0 \left[1 - \beta e^{-\alpha t} \right]$$

onde α e β são constantes numéricas, sendo que α caracteriza a atividade reativa do material. Então: $\alpha = (Dn^2/r^2)$.

Como geralmente o material é polidisperso (caso dos solos) fica difícil o estabelecimento de um raio médio ou equivalente. Torna-se conveniente então substituir o termo r^2 pela superfície específica do material.

$$Se \text{ (esfera)} = \left[\frac{3}{\rho r} \right]$$

A expressão de α em termos da superfície específica, torna-se portanto:

$$\alpha = \left[\frac{\pi^2 D \rho^2 Se^2}{9} \right] = \left[\frac{\pi^2 D \rho^2}{9} \right] \cdot (Se)^2$$

Ou seja: $\alpha = k(Se)^2$, o que mostra que o grau de avanço da interação guarda relação direta com a superfície específica.

Muitos outros modelos matemáticos têm sido usados para descrever cineticamente a interação solo-cal a longo prazo, quase todos baseados no controle por difusão. Bons resultados têm sido relatados para a aplicação de modelos empíricos simples como o logaritmo simples e o exponencial, bem como logísticos.

Num sistema reacional heterogêneo do tipo solo-cal a superfície reativa certamente varia com o tempo, o que implica que a influência da energia superficial no desenrolar do processo químico é determinada por essa variação da área superficial, bem como também com o número de partículas da substância "atacada".

V.5.3 - Reatividade e Cristalografia

Nesta seção analisamos a reatividade de um material particulado através da cristalografia, mostrando detalhadamente os diversos passos que levam à obtenção de relações simples entre os vários parâmetros de superfície que permitam caracterizar a sua reatividade.

Os exemplos abordados referem-se à caolinita e à montmorilonita principalmente, mas o procedimento pode ser aplicado a qualquer outra substância, sendo necessários apenas dados cristalográficos.

V.5.3.1 - Estudo da Caolinita

As dimensões da célula unitária da caolinita segundo os eixos cristalográficos X e Y, são:

$$a = 5,14 \text{ \AA} \text{ e } b = 8,93 \text{ \AA}$$

A área das superfícies basais (pinacóides basal e orto) é igual então a:

$$A_p = 2 \times (5,14 \times 8,93) = 91,8 \text{ \AA}^2$$

O número de células unitárias existentes numa área de 1m^2 e dispostas segundo uma camada monocelular, é então:

$$N(\text{cu}) = \left[\frac{10000}{91,8 \times 10^{-16}} \right] = 1,089 \times 10^{18} \text{ células unitárias/m}^2$$

Portanto, o número de moles de células unitárias localizadas nessa monocamada em 1m^2 de superfície, é:

$$N_m(\text{cu}) = \left[\frac{1,089 \times 10^{18}}{6,02 \times 10^{23}} \right] = 0,1809 \times 10^{-5} \text{ moles de células unitárias/m}^2$$

ou então: $N_m(\text{cu}) = 1,809\mu\text{moles de células unitárias/m}^2$

Se o peso molecular da CU da caolinita é 516, a sua superfície específica Se (m^2/g) e sabendo portanto que em 1g do mineral existem $(1/516)$ moles de caolinita, a massa ativa percentual é:

$$\text{Ma} = \left[516 \times Se (\text{m}^2/\text{g}) \times 0,1809 \times 10^{-5} \times 100 \right] \%$$

$$\% \text{ Ma} = 0,09334 \times Se(\text{m}^2/\text{g})$$

O conceito de **massa ativa** é discutido com detalhes na próxima seção. Também temos que: $\text{Ma} = [0,1809 \times 10^{-5} \times 10^2 \times Se(\text{m}^2/\text{g}) \times 10^3] = [0,1809 \times Se(\text{m}^2/\text{g})]$ mmoles/100g.

Agora para conseguirmos a relação entre a superfície específica e a atividade superficial da caolinita, precisamos conhecer o seu caráter químico, mais precisamente a sua basicidade.

É possível escrever que:

$$A_s(\text{eq./m}^2) = [0,1809 \times 10^{-5} \text{ mols/m}^2 \times B]$$

onde: B = basicidade, ou seja, o número de sítios ácidos presentes na célula unitária da caolinita, e A_s a atividade superficial específica.

Expressando essa atividade superficial em termos de meq/100g, obtemos a seguinte expressão:

$$R_s (\text{meq}/100\text{g}) = [0,1809 \times 10^{-5} \times B \times Se(\text{m}^2/\text{g}) \times 1000 \times 100]$$

onde: R_s = reatividade superficial

Temos portanto que: $R_s = [0,1809 \times Se(\text{m}^2/\text{g}) \times B]$ (meq/100g).

Antes de examinarmos a questão do valor de B, utilizamos os resultados obtidos para mostrar que para uma masa ativa igual 100%, a superfície específica da caolinita é igual a :

$$Se (Ma = 100\%) = \left(\frac{100}{0,09334} \right) = 1071 \text{ m}^2/\text{g}$$

Contudo, num cristal de caolinita as unidades estruturais ou cristalográficas estão forte e mutuamente ligadas por ligações [O...HO] oxigênio-hidroxila (tipo pontes de hidrogênio), o que dá origem a uma estrutura com o movimento restrito na direção do eixo cristalográfico-C, ou seja, sem expansão vertical intracristalina. O resultado prático de tal fato é que o valor da superfície específica medida é muito menor, já que toda a área interlamelar é perdida, restando apenas a externa.

É possível escrever que:

$$Se(\text{externa}) = Se(\text{total}) = \left[\frac{Se(Ma = 100\%)}{NUB\text{do cristal}} \right]$$

onde: NUB = número de unidades basais do cristal.

Esse número pode variar amplamente de acordo com uma série de fatores genéticos, indo de seis (Koppi e Skjonstad, 1981) a cinquenta (Trunz, 1976), mas não sendo incomum valores da ordem de 100 UB's. Uma partícula de caolinita com 1μ de

comprimento e $0,05\mu$ de espessura contém 71 UB cada uma com 7\AA . Logo, a superfície específica da caolinita pode variar de 15 a $178\text{ m}^2/\text{g}$.

Note que os resultados das equações anteriores podem ser obtidos diretamente por um raciocínio simplificado:

$$S_e(\text{m}^2/\text{g}) = \left[\frac{91,8 \times 10^{-20} \times 6,02 \times 10^{23}}{516 \times (\text{numero UB's})} \right]$$

V.5.3.2 - Análise da Montmorilonita

De um modo resumido e análogo à caolinita, tem-se que:

$$a = 5,30\text{\AA}; b = 9,05\text{\AA}, \text{ (parametros cristalograficos da CU)}$$

$$A_p = 2 \times (5,3 \times 9,05) = 96\text{\AA}^2$$

$$N_m(\text{CU}) = \left[\frac{10.000}{96 \times 10^{-16} \times 6,02 \times 10^{23}} \right] = 0,173 \times 10^{-15} \text{ mols CU} / \text{m}^2$$

$$\text{Ma}(\%) = \left[720 \times 0,173 \times 10^{-5} \times S_e(\text{m}^2/\text{g}) \times 100 \right]$$

$$\text{Ma}(\%) = 0,1246 \times S_e(\text{m}^2/\text{g}) \Leftrightarrow \text{Ma} = \left[0,173 \times S_e(\text{m}^2/\text{g}) \text{ m moles} / 100\text{g} \right]$$

Admitindo $B=2$ para a basicidade da CU da montmorilonita:

$$A_s(\text{eq}/\text{m}^2) = (0,173 \times 10^{-5} \times 2) = 0,346 \times 10^{-5} \text{ eq. CU} / \text{m}^2$$

$$R_s(\text{meq}/100\text{g}) = \left[0,346 \times 10^{-5} \times 1000 \times S_e(\text{m}^2/\text{g}) \times 100 \right]$$

$$R_s(\text{meq}/100\text{g}) = 0,346 \times S_e(\text{m}^2/\text{g})$$

$$\text{Conseqüentemente: } (R_s/\text{Ma}) = 2,777 \text{ meq/g}$$

Do mesmo modo que anteriormente, temos que para uma $\text{Ma}=100\%$ a superfície específica da montmorilonita é:

$$Se (Ma = 100\%) = \left(\frac{100}{0,1246} \right) = 803 \text{ m}^2 / \text{g}$$

Como neste caso as unidades estruturais são frouxamente ligadas entre si por forças de Van der Walls através de íons oxigênio separados de $\overset{0}{\text{Å}}$, a estrutura sofre uma fácil e ampla expansão intracristalina na direção do eixo-C de modo que a superfície específica medida através de substâncias polares é exatamente igual à calculada: cerca de $800 \text{ m}^2 / \text{g}$. Um típico cristal de montmorilonita tem $l=0,5\mu$ e $\varepsilon = 0,01\mu$ sendo formado por 10 UE's cada uma com $10\overset{0}{\text{Å}}$ de espessura, de modo que:

$$Se (\text{basal}) = (803/10) = 80 \text{ m}^2 / \text{g}$$

$$Se (\text{interna}) = 720 \text{ m}^2 / \text{g}$$

Esses resultados podem ser tal qual como anteriormente, obtidos diretamente através da seguinte equação:

$$Se = \left(\frac{96 \times 10^{-20} \times 6,02 \times 10^{23}}{720 \times n^0 \text{ UB's}} \right)$$

É notável que a caolinita aparentemente é mais reativa do que a montmorilonita. Na realidade isso não se verifica porque como já apontamos, a primeira dispõe apenas de suas superfícies externas para interagir com as cercanias ambientais, ao passo que a montmorilonita compensa com grande vantagem todas as diferenças químico-estruturais através da total individualização das suas unidades cristalográficas. A figura V.4 mostra a variação da superfície específica (m^2 / g) com a massa ativa percentual para a caolinita e a montmorilonita.

V.5.3.3 - Análise da Goetita

A fórmula molecular da goetita é 2FeOOH ou $(\text{FeO})_2 \cdot (\text{OH})_2$. Porém, é contraproducente querer fazer qualquer previsão partindo desse dado. O exame da

sua célula unitária revela que no plano perpendicular ao eixo cristalográfico a goetita possui 4 grupos (OH) por CU e que esse plano perfaz 80% da sua superfície. Sabe-se que apenas 1 desses grupos hidroxila é capaz de aceitar um próton originando o grupamento FeOH_2^+ . Os outros grupos (OH), dois deles do mesmo tipo, aparentemente são inertes do ponto de vista ácido-base. Portanto, tem-se nesse plano $1(\text{OH})/0,304(\text{m}\mu)^2$, ou seja, $3,29$ sítios/ $(\text{m}\mu)^2$ e como ele corresponde a 80% da superfície da goetita vem que o número de sítios ácidos é igual a $2,63/(\text{m}\mu)^2$ o que corresponde a $38 \text{ \AA}^2/\text{sítio}$. No estado de protonação total, esse valor é o dobro: $5,26/(\text{m}\mu)^2$. Num outro plano importante, perpendicular agora ao eixo Y existem sítios de Lewis $\text{Fe(III)}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{FeOH}_2^{(+)}$, que dão origem a $1(\text{H}^+)$ por sítio - quer dizer $1\text{H}^+/0,141 (\text{m}\mu)^2$ - ou seja $7,09 \times 0,2=1,42 \text{ H}^+/(\text{m}\mu)^2$. Assim a carga total na superfície da goetita pode ser tomada como sendo igual a $6,68$ sítios/ $(\text{m}\mu)^2 \cong 15 \text{ \AA}^2/\text{sítio}$.

Temos então para a goetita que $R_s (\text{meq}/100\text{g}) = 0,1825 \times (\text{B}) \times \text{Se}(\text{m}^2/\text{g})$ e conseqüentemente o valor de (B) deve ser igual a:

$$\sigma_s = (6,68/6,02) = 1,1096 \approx 1,11$$

$$\text{Ou seja: } 0,1825 \times (\text{B}) = 1,11 \rightarrow \text{B} \approx 6$$

Os grupos hidroxilados responsáveis pela atividade ácida da goetita e assemelhados são portanto o FeOH_2^+ e o FeOH_2 . Russell et al.(1975) sugeriram ainda baseados em evidência espectroscópica que a goetita e o $\text{e}(\text{OH})_3$ gel contém um outro grupo, o -FeO (oxigênio C') capaz de aceitar um próton originando o FeOH^+ .

A noção de basicidade como usada na química das soluções, também é um conceito totalmente operacional na química das superfícies, cuja determinação requer dados experimentais e cristalográficos do mineral.

V.5.4 - O Solo Como Um Sistema Ácido- Básico

Esse enfoque químico-cristalográfico implica num difícil problema a ser selecionado: o da basicidade da célula unitária dos argilominerais. O que é um conceito simples e banal na química de soluções homogêneas é, neste caso, algo

figura V.4

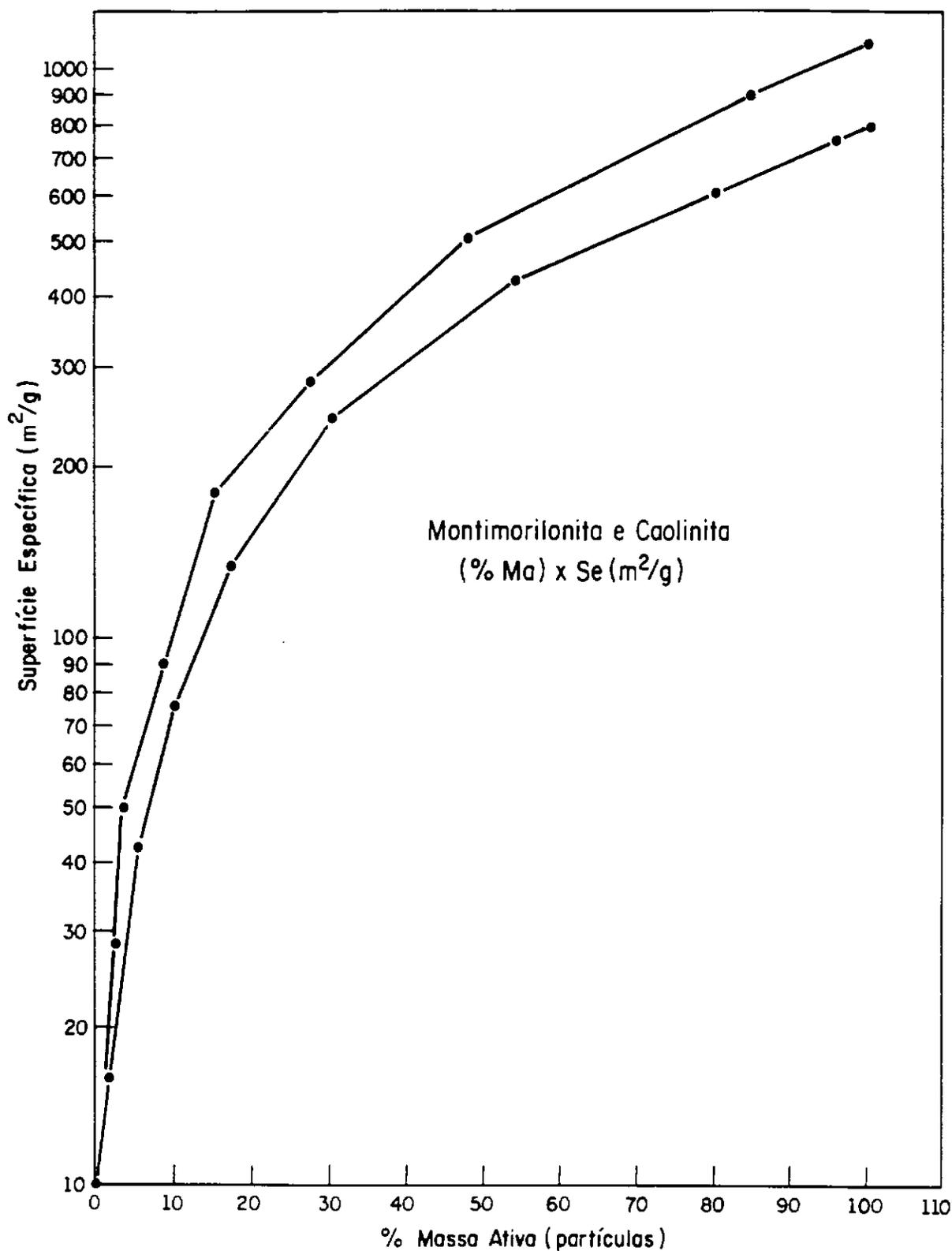


Figura V.4

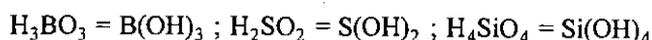
bem mais complexo. A basicidade de um mineral coloidal deve também ser vista e interpretada como um parâmetro operacional, ou seja, o argilomineral é considerado como um ácido complexo cuja ionização é representada por uma série de relações da lei da ação das massas, expressa pela equação:

$$\frac{[H^+][X^-]}{[HX_n]} = K_a, K_b, K_c, \dots, K_n$$

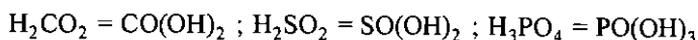
onde os valores de K são as constantes de dissociação dos diversos íons ou grupos de íons ácidos (H^+).

Esse enfoque ácido-básico suscitou grande interesse nos primórdios da química dos, mas perdeu ímpeto e adeptos devido a uma série de razões apesar de teórica e experimentalmente correto. Uma delas foi a dificuldade de enquadrar os filossilicatos e minerais assemelhados na teoria clássica de acordo com o conceito de Pauling que representa os oxiácidos pela fórmula geral $(RO_m(OH)_n)$ e diz que sua força ácida aumenta com o valor do coeficiente m . Assim:

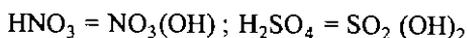
$m = 0 \rightarrow$ ácido muito fraco a fraco



$m = 1 \rightarrow$ ácido moderado (força média)



$m = 2 \rightarrow$ ácido forte

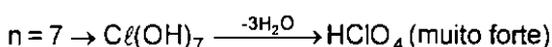
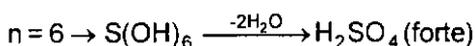
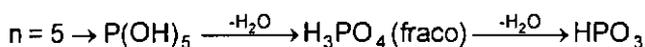
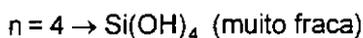
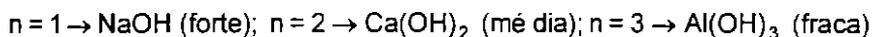


$m = 3 \rightarrow$ ácido muito forte



Um outro enfoque existente é o de Kassel, que considera ácidos e bases como representados pela fórmula geral $R(OH)_n$. Para valores de $n=1, 2$ e 3 tem-se bases (cada vez mais fracas à medida que n aumenta); para $n=4$ o comportamento é nitidamente anfótero, o composto sendo muito fraco tanto como ácido quanto como

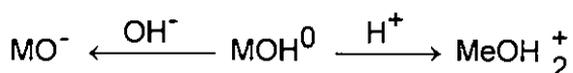
base; e para $n=5, 6$ e 7 tem-se ácidos (cada vez mais fortes à medida que n aumenta, apenas a fórmula se simplifica com a saída de 1 ou mais moléculas de água. Ou seja:



As situações dos compostos R(OH)_3 - R(OH)_4 são peculiares, localizando-se esses conjuntos na fronteira dos dois extremos. O Al(OH)_3 como sabemos, comporta-se como um ácido frente ao NaOH , comportamento químico de fundamental importância tanto na química analítica, quanto na análise mineralógica de solos.

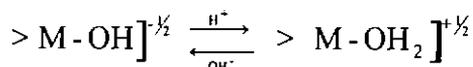
Atualmente, não há dúvida alguma que podemos considerar o processo de geopolimerização alcalina (a atividade pozolânica) o resultado de uma legítima interação ácido-base. O hidróxido de cálcio é fixado por mecanismos que envolvem reações de neutralização ácido-base com a formação de sais de cálcio e água. Os grupos ácidos localizam-se nas superfícies dos minerais e são de diversos tipos cujas características e comportamento examinamos no decorrer do trabalho. Por ora examinamos simplificadamente à luz da teoria da ligação química de Pauling, o comportamento do principal grupo ácido superficial, formado por um íon metálico ligado a uma hidroxila, ou seja, o grupo MOH .

Esses grupos superficiais hidroxilados, MOH , são os principais responsáveis pela acidez, apresentando comportamento anfótero cujo mecanismo foi anteriormente representado como o seguinte:



Na realidade, a aplicação das regras de Pauling para a valência iônica

mostram que a carga real nesse tipo de grupo é ($\pm 1/2$) de acordo com o esquema abaixo:

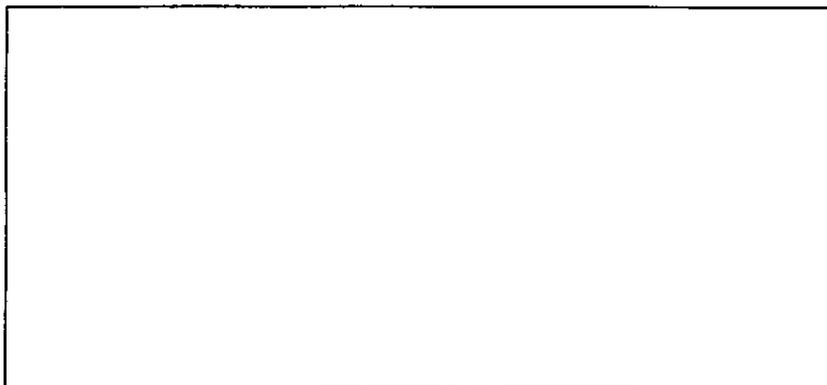


A valência e o raio do íon metálico estrutural (M) controlam a força da ligação (MO) e conseqüentemente, óxidos e hidróxidos que tenham valência elevada e pequeno raio (SiO_2 , MnO_2) apresentam grupos superficiais mais ácidos do que aqueles com menor valência (Fe_2O_3 , Al_2O_3).

O forte campo elétrico proveniente de espécies como o Si^{4+} e o Mn^{4+} , exercem um poderoso efeito polarizante sobre os elétrons ligantes fortalecendo a ligação (MO) e enfraquecendo concomitantemente a afinidade do íon oxigênio pelo próton. Isso significa que os óxi-hidróxidos mais comumente encontrados nos solos sesquioxídicos, os de Fe(III) e Al, têm uma grande afinidade pelos prótons.

Evidentemente alguns minerais são mais reativos do que outros, com base no pH. A reatividade é limitada pelo tipo e densidade de grupos superficiais ativos, dos quais o mais conspícuo é a valência são satisfeita. Por exemplo, a gibbsita não apresenta esse tipo de sítio na sua face (001) porque cada grupo (OH) está coordenado a dois íons Al^{3+} , recebendo de cada um deles (+1/2) de carga elétrica. O mesmo acontece na face gibbsítica da caolinita, considerada inativa, embora alguns a considerem capaz de aceitar prótons (Stumm [140]).

Os esquemas que seguem constituem a racionalização do comportamento químico dos grupos hidroxilados superficiais, a qual baseia-se no poder dos cátions coordenado ao oxigênio superficial de atrair elétrons. O grau de polarização sofrida pelos pares ligantes isolados do oxigênio, estimado a partir das eletro-negatividades dos íons H^+ e Al^{3+} presentes nos grupos, provê a base para a previsão da tendência dos diferentes sítios presentes em óxidos e silicatos formarem ligação covalente com os metais. Dêsse modo, um íon oxigênio ligado a um Al^{3+} e a um H^+ (AlOH) é mais propenso a ligar-se a um metal do que um oxigênio coordenado a dois Al^{3+} e um H^+ .



- (a) hidroxila ligante num óxido
- (b) hidroxila terminal num óxido
- (c) molécula da água
- (d) íon hidroxila (OH⁻) livre

O grupo (OH)_a é denominado de ligante enquanto o (OH)_b é um grupo terminal (faces laterais). Este último é muito mais apto a aceitar um próton adicional em meio ácido para formar a espécie (Al-OH₂⁺). Pode parecer surpreendente que o grupo a sofrer desprotonação com mais dificuldade é o que se liga mais fortemente ao metal, já que o próton deve ser deslocado para que o metal consiga ligar-se à superfície. Não obstante, o grupo (OH) terminal uma vez livre do próton torna-se uma forte base de Lewis que tende rápido e energeticamente a ligar-se com metais.

Desde que o íon metálico assim adsorvido ligar-se diretamente aos íons oxigênio superficiais por um mecanismo do tipo "inner sphere", as propriedades da superfície e portanto a natureza do metal presente no sítio adsorativo, devem ditar a tendência para a adsorção. Comparando a sílica com a alumina conclui-se que os grupos SiOH são mais ácidos do que os grupos AlOH. O fato do Si⁴⁺ possuir valência (+4) e uma carga compartilhada mais ou menos igualmente distribuída pelos quatro íons oxigênio, significa que uma (OH) superficial na sílica "sente" uma carga elétrica de $4/4=1$ oriunda do silício. Analogamente, um (OH) terminal na alumina "sente" $(+3/6) = 1/2$ carga proveniente do alumínio. Ou seja, a densidade eletrônica é forçada mais fortemente a afastar-se para longe da hidroxila superficial presente na superfície da sílica, sendo portanto um sítio ácido mais forte. A espécie (SiO⁻) é uma base fraca de Lewis devido a esse efeito polarizante.

De um modo geral, a razão entre a valência (Z) do íon metálico e o seu

número de coordenação (NC), a qual podemos nos referir como carga compartilhada, é um parâmetro eficaz na previsão da acidez e da reatividade de substâncias. O quadro V.10 lista essa razão juntamente com os valores de pK para os principais grupos reativos superficiais em substâncias hidroxiladas. Os valores de pK foram tirados de uma compilação retrospectiva, apresentada por Schindler e Stumm [50].

Quadro V.10

| Grupo | (Z/Nc) | pK ₁ | pK ₂ |
|--------|--------------|-----------------|-----------------|
| > SiOH | (4/4) = +1 | < 2 | 6 a 7 |
| > TiOH | (4/6) = 0,67 | 3 a 4 | 7 a 9 |
| > FeOH | (3/6) = 0,50 | 6 a 7 | 8,5 a 9,5 |
| > AlOH | (3/6) = 0,50 | 5 a 7,5 | 8 a 10 |

Portanto o caráter ácido da superfície hidroxilada decresce do tópo para a base do quadro, assim como também a eficácia em adsorver metais de transição e pesados. Para os grupos com valores próximos ou iguais da carga compartilhada, a eletronegatividade do metal é importante e deve ser considerada para explicar diferenças naqueles parâmetros. Se o cátion metálico tem um pequeno raio e é um elemento de elevada eletronegatividade, o comportamento do grupo MOH é francamente ácido. O aumento do tamanho de M^{n+} ou decréscimo da sua eletronegatividade resulta no aparecimento do anfoterismo, seguido do comportamento básico. Se considerarmos o poder de polarização de M^{n+} como sendo proporcional a (Z/r^2) , é possível classificarmos os óxidos hidratados e os hidróxidos de metais polivalentes em três grandes grupos: (i) trocadores aniônicos, (ii) trocadores anfotéricos e (iii) trocadores catiônicos. Por outro lado, a carga compartilhada (Z/Nc) pode por sua vez dar origem também a três grupos distintos com relação a acidez:

$(Z/Nc) \leq \frac{1}{2}$: hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos (bases fortes)

$\frac{1}{2} \leq (Z/Nc) \leq 1$: Be(OH)₂, Al(OH)₃, Fe(OH)₃, Si(OH)₄, Ti(OH)₄, Sb₂O₅.nH₂O

(comportamento anfótero)

$(Z/Nc) > 1$: H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄, HBrO₄ (ácidos fortes)

O número de íons oxigênio ligados ao cátion central é importante porque a acidez do composto aumenta com esse número. Assim, a série MO < M₂O₃ < MO₂ < M₂O₅ < MO₃ representa aproximadamente a ordem de aumento do caráter

ácido bem como da capacidade de troca catiônica de óxidos hidratados insolúveis.

No caso dos ânions inorgânicos também é possível ordená-los de acordo com a grandeza da carga positiva que o íon central do oxianion compartilha formalmente com cada oxigênio. Esta outra "carga compartilhada" é determinada dividindo-se a valência do cátion pelo número de oxigênios aos quais ele está ligado. Como são os íons oxigênio desprotonados os que se ligam aos metais, quanto menor for a "carga compartilhada" maior é a carga negativa efetiva residindo em cada íon oxigênio e portanto mais forte é a ligação (iônica) metal-oxianions. O quadro V.11 lista por ordem decrescente a afinidade química prevista para aos principais oxianions pelas superfícies de óxidos e de aluminossilicatos, ordem essa verificada experimentalmente. É notável a localização da hidroxila.

V.5.5 - O Conceito de Massa Ativa (Ma)

É notável o fato que à medida que o grau de alteração geoquímica aumenta, ou seja, quanto mais intemperizado for o solo, maior se torna o seu caráter ácido, porém ao primeiro contato com um material "terroso" a impressão (prática) que logo se evidencia é a de que esse conceito não é aplicável, ou falha, com essa classe de compostos inorgânicos insolúveis, de natureza polimérica, com elevado peso molecular. Na realidade, esses materiais apresentam comportamento fortemente ácido de acordo com as teorias de Arrhenius, Brønsted-Lowry e Lewis.

A explicação para o comportamento observado usualmente, reside no fato das propriedades ácido-básicas (bem como todas de natureza coloidal) dependerem diretamente do quanto a superfície do cristal, da partícula ou da micela é acessível, ou seja, qual a fração da sua massa total presente na superfície - a qual denominarei de MASSA ATIVA. É um parâmetro intrínseco a todo o material particulado e que pode ser medido por métodos analíticos ordinários, sendo aplicável a qualquer tipo de material mesmo até para os mais grosseiros. É expressa em percentagem com relação à massa total de partícula.

Quadro V.11

| Oxiânion | Fórmula | Carga Compartilhada | Eletronegatividade |
|-----------|--------------|---------------------|--------------------|
| Borato | $B(OH)_4^-$ | $3/4 = 0,75$ | 2,04 |
| Silicato | SiO_4^{4-} | $4/4 = 1,0$ | 1,90 |
| Hidroxila | OH^- | $1/1 = 1,0$ | 2,2 |
| Fosfato | PO_4^{3-} | $5/4 = 1,25$ | 2,19 |
| Arsenato | AsO_4^{3-} | $5/4 = 1,25$ | - |
| Selenito | SeO_3^{2-} | $4/3 = 1,33$ | - |
| Carbonato | CO_3^{2-} | $4/3 = 1,33$ | 2,55 |
| Molibdato | MoO_4^{2-} | $6/4 = 1,5$ | 2,35 |
| Sulfato | SO_4^{2-} | $6/4 = 1,5$ | 2,58 |
| Selenato | SeO_4^{2-} | $6/4 = 1,5$ | - |
| Nitrato | NO_3^- | $5/3 = 1,67$ | 3,04 |

Por exemplo, uma suspensão aquosa contendo 100g de partículas siltosas ($D=0,01mm$) apresenta condutividade elétrica apreciavelmente maior do que a da água pura requerendo cêrca de 0,07meq de álcali para ser neutralizada comportando-se assim como uma solução de um eletrólito fraco a 0,015% em peso. Esses números são multiplicados por dez para o caso de partículas com 0,001mm de tamanho, ainda que fora do domínio coloidal. Somente com partículas medindo 0,0001mm ou menos é que entramos no mundo coloidal, mas com um longo percurso pela frente até ser atingido o domínio das soluções moleculares. Menos do que 1% da partícula está exposta ao solvente, situação que pode ser interpretada como a porção exposta equivalendo a uma solução molecular bidimensional que possui área mas não espessura. Ela deve exibir todas as características reacionais de um ácido ou uma base, não apenas meramente qualitativas mas também quantitativas, exatamente como se essa porção (ativa) que constitui a superfície estivesse formando uma solução molecular verdadeira.

Solubilidade e insolubilidade são termos relativos. Uma substância é solúvel em água quando suas moléculas ou íons demonstram tal atração pelo solvente de modo que este é capaz de superar as forças coesivas que mantêm unidas as moléculas ou íons no cristal. O resultado é o enfraquecimento dos campos de força que suportam a estrutura cristalina, com a sua conseqüente ruptura. Contudo, é

concebível que seja possível a superação de tais forças por algum outro meio que reduza a substância ao estado molecular. Neste caso, ela pode ser considerada igualmente como estando em solução. É possível também imaginarmos que mesmo sendo difícil essa redução ao estado molecular, e talvez até impossível, não seria difícil chegarmos perto desse limite que equivale à situação onde apenas parte da substância pode ser considerada em solução, a parte que está efetivamente em contato com as moléculas de água, ou do solvente ou seja, aquela que constitui a superfície exposta e que foi chamada de massa ativa.

Se aceitarmos essa visão, a química coloidal passa a alinhar-se naturalmente com a teoria atômica e a química clássica. Não há mais a necessidade da introdução do conceito de adsorção. Assim como não dizemos ou consideramos que o ácido clorídrico adsorveu o hidróxido de sódio para originar o NaCl, também podemos dizer que a uma suspensão de H^+ -caolinita não adsorve o NaOH para formar a caolinita- Na^+ , mas sim que acontece nos dois casos uma reação química pura e direta porque ambos os reagentes encontram-se em solução. É possível então substituímos a suspensão coloidal como um todo por aquela parte que constitui a massa ativa. É certo que nem toda suspensão coloidal consiste de ácidos ou bases, contudo seja qual for a natureza do sol se aceitarmos que as espécies na superfície comportam-se como se em solução, a maioria dos fenômenos associados aos colóides torna-se concebível. Algumas das suas propriedades físicas são realmente mais fáceis de serem entendidas e explicadas através da consideração da suspensão coloidal ou do colóide como um todo. Mas do ponto de vista químico, a suspensão coloidal pode ser substituída por uma solução molecular ou iônica que contém a massa ativa do colóide. A necessidade da adsorção desaparece e ficamos face a face com átomos, íons e moléculas da química clássica - objetos familiares com sua bem estabelecida lei do equilíbrio químico. A suspensão coloidal passa assim a ser vista como um sistema homogêneo e não mais heterogêneo e para fins químicos práticos podemos destacar as espécies químicas que não constituem ou fazem parte da superfície e que portanto não estão em contato com o solvente (dispergente). Elas constituem a massa inerte, oposta a assim chamada massa ativa. A relação entre as duas é estática e não dinâmica, e quando uma parte de toda a massa ativa reagiu, superfície fresca ou nova não é exposta. Ou seja, parte equivalente da massa inerte não é tornada ativa. Consequentemente ela pode ser deixada de lado para fins práticos e qualquer tentativa de lhe atribuir um (elevado) peso molecular, só traz confusão ao assunto.

Por exemplo, prata metálica coloidal reage com o íon cloreto para originar o AgCl, mas a interação é confinada somente aos átomos da superfície. Podemos então encontrar sua superfície específica e conseqüentemente sua massa ativa, bem como considerar que a reação ocorre em proporção estequiométrica. Assim, a química coloidal nada mais é do que a química das superfícies, não porque elas adquirem ou venham a adquirir a propriedade denominada de adsorção mas porque não há nada de extraordinário acerca de simples reações químicas.

As espécies reativas não precisam necessariamente de constituírem a superfície de partículas de dimensões coloidais; o principal critério de fato o único critério - é que a superfície deve ser suficientemente grande de modo que uma apreciável e mensurável parte de sua massa total esteja à superfície, constitua a superfície. Essa condição sendo satisfeita, logo que a substância entra em contato com a água sua superfície torna-se apta a reagir quimicamente segundo as leis do equilíbrio químico. Podemos então não apenas falar de, mas determinar os parâmetros do equilíbrio químico como curvas de titulação, pontos(s) de equivalência, valores de pK, constantes de hidrólise e equivalentes-gama de suspensões coloidais.

Uma das conseqüências desse enfoque é a degeneração (perda de sentido) do conceito de superfície específica à medida que o grau de dispersão aumenta. Ao atingir um valor que na minha opinião corresponda a uma massa ativa > 30 (%) (talvez 50%) ele deixa de poder ser aplicado pois o conceito de interface como uma fase tende a desaparecer. Uma montmorilonita totalmente dispersa em água consiste de unidades cristalográficas isoladas com $D = 10\overset{0}{\text{Å}}$; já vimos anteriormente que muito antes desse grau de dispersão ser atingido, placas com $(a/c)=100$ podem apresentar valores da ordem de 40 a 60% dos átomos em livre contato com o adsorbato. Nessa situação o sistema (através das suas propriedades) pode ser interpretado como sendo homogêneo e conseqüentemente o adsorvente considerado como um dos componentes que altera seu potencial químico durante o processo de interação com o outro componente (adsorbato). Note que esse conceito é consistente com a possibilidade de se interpretar como homogêneos, sistemas dispersos do ponto de vista da regra das fases.

Um exemplo simples envolvendo ácidos insolúveis é conveniente para tornar este enfoque totalmente claro.

Os ácidos esteárico ($C_{17}H_{35}COOH$) e palmítico ($C_{15}H_{31}COOH$) são ácidos graxos abundantes em gordura animal e vegetal, insolúveis em água, mas solúveis no álcool. Tomando por exemplo uma solução alcoólica de ácido esteárico (ou palmítico) na qual o encontramos no estado molecular, verifica-se que é possível titulá-lo com uma base inorgânica. Contudo quando misturado com água ele simplesmente flota e não reage com a base, pois virtualmente não apresenta superfície para tal, sua massa ativa é nula. Porém se a sua solução alcoólica for adicionada a um excesso de água sob agitação violenta, ele "precipita" ou passa a um estado extremamente fino de subdivisão no qual o tamanho das partículas ou "micelas" aproxima-se das dimensões moleculares já que sua massa ativa passa a ser 100%. Nesta condição ele ainda é insolúvel em água e nem mesmo forma uma verdadeira suspensão coloidal, flutuando na superfície como uma massa floculenta fácil de filtrar e que retém grande quantidade de água ocluída na sua (macro) estrutura, podendo ser lavados em a ajuda de sucção. Uma alíquota do assim preparado ácido esteárico, no estado úmido (não pode jamais secar!), é agora facilmente titulado com $Ca(OH)_2$ ou $Ba(OH)_2$ potenciometricamente ou usando fenolftaleína como indicador, dando origem a uma curva de titulação perfeita com uma inflexão bem definida no ponto de equivalência embora ainda seja completamente insolúvel como sal de cálcio ou bário. O estearato alcalino pode por sua vez ser titulado com H_2SO_4 , o $BaSO_4$ formado separando-se quantitativamente do ácido esteárico que flota enquanto o sulfato precipita. As titulações podem ser repetidas inúmeras vezes de ida e volta sem que haja perda apreciável da massa ativa. Se o ácido esteárico secar, sua massa ativa cai para menos do que 10%. A secagem leva à formação de agregados que não são desfeitos pela reumectação e mesmo sendo porosos com poros maiores do que as dimensões moleculares da água, esta não consegue penetrá-los pois o ângulo de contato é zero e a interface sólido-líquido é parcialmente substituída pela sólido-ar. Comportamento análogo é apresentando pelos géis de sílica, alumina e mistos, preparados a partir de soluções.

Um outro exemplo que não pode deixar de ser citado é devido a Diamond [51], que sintetizou uma boehmita com $Se=270m^2/g$ e após acrescentar $Ca(OH)_2$ e H_2O examinou a mistura por DRX, EIV e ATD. O escaneamento com raios-X começou apenas 10 minutos após ser feita a mistura e preparada a amostra, e evidenciou nesse curto tempo uma dramática redução dos picos do hidróxido de cálcio e um novo

pico em cerca de $8,2\text{\AA}$ característico do composto C_4AlH_{13} (confirmado por EIV). Após 24 horas outros picos apareceram: $10,7\text{\AA}$ e $5,35\text{\AA}$ (os principais) relativos à mesma substância. Reparou que havendo cal em concentração suficiente a substancial queda nas intensidades dos seus picos de difração ficou restrita aos instantes iniciais logo após o umedecimento da mistura, o que foi e pode ser interpretado com o indício de uma interação quase que imediata entre a espécie aluminosa e o hidróxido de cálcio.

Outros estudos similares existem na literatura, mas no laboratório é possível efetuar um experimento muito simples que também acena nessa direção: alumina ou sílica microporosas reagem muito rapidamente com o $Ca(OH)_2$ (questão de poucos minutos), após o que o consumo de hidróxido continua a um ritmo muito lento. Admitindo que ocorra uma reação química imediata entre a cal em solução e porção molecular ativa superficial da sílica por exemplo, os poros logo devem se tornar preenchidos por um hidrosilicato de cálcio que também se dissemina por toda a superfície, bloqueando a interação química que passa a ser controlada por difusão. Com o passar do tempo esse gel absorve água por osmose acabando por ter sua continuidade rompida, o que expõe superfície fresca que passa a reagir com o $Ca(OH)_2$ muito mais lentamente pois agora trata-se de uma interação sólido-líquido verdadeiramente química. Não existindo um suprimento ilimitado de água (como existe em uma suspensão), ou melhor, existindo apenas em certos locais da mistura compactada na sua umidade ótima, é possível que o mecanismo osmótico ocorra apenas localizadamente naqueles poros grandes o suficiente para armazenar e fornecer água na quantidade necessária.

Todo esse processo deve ser muito rápido, com a etapa controladora sendo a do rompimento dos alvéolos. A analogia com o "jardim osmótico" é evidente, ficando claro que todos os princípios que o governam também se aplicam à geopolimerização (soluções concentradas, existência de uma membrana semi-permeável, etc...). Fotografias tomadas com o MEV e disseminadas por toda a literatura especializada, mostram claramente os produtos neoformados recobrando as partículas e preenchendo os poros num estado já mais avançado de cristalização.

Esse raciocínio se aplica aos argilominerais mas com duas diferenças sutis

que acarretam uma consequência extremamente importante: são virtualmente insolúveis em quaisquer solventes nas CNTP e contêm um "gamut" de funções ácidas com diferentes forças - seus valores aparentes de pK variando de 4,5 a 9,75 (Puri [47]) (ácido acético: pK=4,7; fenol: pK=10). Suas curvas de titulação em suspensão aquosa usando bases fortes e fracas (Puri [47]; Marshall [95]) correspondem a de ácidos monobásicos ou dibásicos, o que é explicado pelo fato do valor das constantes de dissociação fazerem parte de um contínuo de modo que suas curvas individuais de titulação se sobrepõem umas às outras.

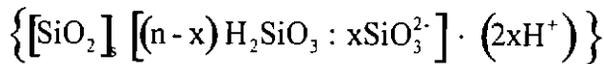
A consequência é evidente por si mesma: a massa ativa de uma argila, solo ou argilomineral, é um parâmetro fixo, característico do material e dificilmente mutável através de expedientes como o utilizado para preparar os ácidos graxos¹. Em comum com estes o fato da secagem levar à diminuição da massa ativa. Portanto, ela é uma característica intrínseca de fundamental importância para a apreciação da reatividade superficial das argilas. Quando seu valor atinge 100% é como se a micela estivesse em solução e nessa condição seu peso equivalente pode ser determinado experimentalmente do modo usual: através de uma simples titulação. Caso contrário é necessário que se saiba a superfície específica do material sob análise.

É importante não confundir o conceito de massa ativa com o da dupla camada elétrica, sendo intuitivo que esta faz parte daquele atuando como a primeira parcela a interagir com a fase líquida. É a parcela de maior dinâmica do sistema e obviamente a sua parte externa. Percebe-se também que a grandeza da DCE varia diretamente com a % da massa ativa.

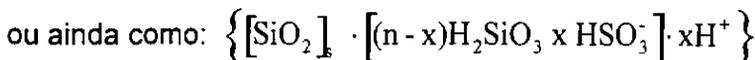
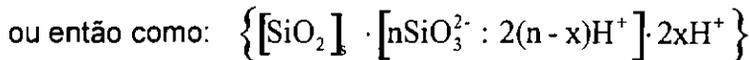
Assim, uma micela coloidal pode ser vista como sendo constituída de várias regiões: um núcleo sólido que não participa das interações na interface; uma camada sólida eletricamente carregada ou não, ligada ao núcleo e dele derivada, apresentando elevada reatividade química; e uma outra iônica e difusa cujas dimensões podem aumentar ou diminuir.

Por exemplo, uma partícula de sílica gel ser representada nesse modelo pelos seguintes modos:

¹ Na realidade isso é possível com a caolinita submetendo-a a uma força cisalhante de modo que venha a sofrer delaminação; clivagem estrutural perpendicular ao eixo-c.

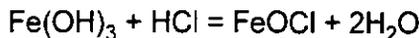


(núcleo) (superfície ativa) (parte difusa)

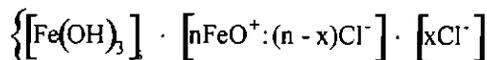


O hidróxido de ferro por exemplo, dependendo de como é preparado e purificado, pode ser representado de diversos modos:

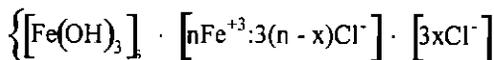
- através da cuidadosa neutralização a quente do $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



A micela tem como fórmula então

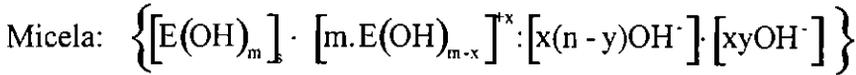
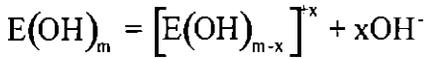


ou alternativamente se a espécie Fe^{+3} é dominante na solução:



O comportamento anfiprótico ou anfotérico dos óxi-hidróxidos de ferro e alumínio é também facilmente visualizado e expresso segundo esse modelo. Em meio ácido adquirem carga positiva e em meio alcalino carga negativa, de acordo com as seguintes reações de dissociação:

- Meio ácido:



- Meio alcalino:



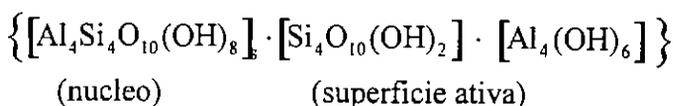
onde: $E = Fe^{+3}; Al^{+3}$

Para os argilominerais, mesmo para o mais simples - a caolinita, seria contraproducente escrever uma fórmula para representar sua micela devido a não ser possível sintetizá-la a partir das substâncias compostas que a formam. Toda tentativa de prepará-la a partir de géis ou soluções de sílica e alumina termina invariavelmente numa complexa mistura de sílica, alumina e aluminossilicatos hidratados gelatinosos totalmente amorfos.

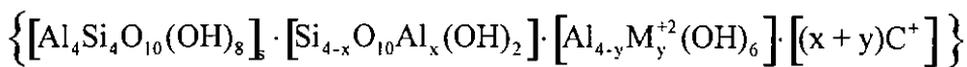
Não obstante, a caolinita pode ser vista como consistindo de uma fôlha tetraédrica de sílica de composição $[Si_4O_{10}(OH)_2]^{-6}$ ligada pelos átomos de oxigênio tetraédricos apicais que são também comuns a uma fôlha octaédrica de alumina de composição $[Al_4(OH)_6]^{-6}$. Então a caolinita pode ser escrita como:



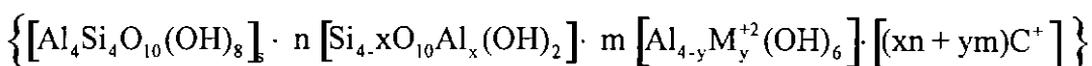
É possível portanto admitindo essa estrutura ideal, escrever para esse mineral a seguinte fórmula da sua micela:



Sabemos porém que há carga elétrica superficial cuja origem pelo menos por agora é devida a substituições diodácitas, o que obriga a que a fórmula acima seja modificada de acordo com:



ou mais genericamente:

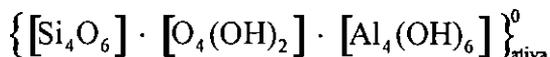


(núcleo)

(superfície ativa)

(camada difusa)

A parte referente à superfície ativa pode por sua vez, ser vista por outro ângulo de acordo com o esquema seguinte:



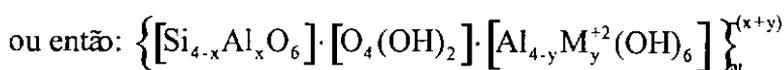
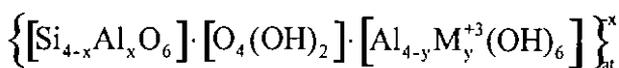
(a)

(b)

(c)

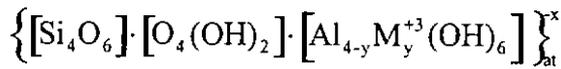
onde (a) é a folha tetraédrica de sílica, (c) a folha octaédrica de alumina e (b) a parte comum à duas folhas, através da qual os dois tipos de estruturas estão ligados entre si. A carga elétrica é zero.

Como contudo o cristal apresenta comprovadamente carga elétrica na superfície, a fórmula da micela deve levar em conta esse fato e ser modificada de acordo com os já anteriormente adiantadas.



Porém, nada impede que não havendo diodacidade estrutural a carga líquida

seja nula:



Desse modo, com o conceito de massa ativa definido e sabendo que a uma massa ativa percentual igual a 100% para a montmorilonita corresponde uma superfície específica igual a $800\text{m}^2/\text{g}$ resultado, em acordo com valor experimental, podemos concluir que a sua basicidade é igual a 2. No caso da colinita, essa verificação não é possível devido a ausência de expansão intra-cristalina, o que nos obriga neste momento a admitir que sua basicidade é igual a 4, o que nos permite escrever que :

$$As = (0,1809 \times 10^{-5} \text{ moles} / \text{m}^2 \times 4) = (0,7236 \times 10^{-5}) \text{ eq. g} / \text{m}^2$$

$$\text{e conseqüentemente: } Rs = [0,7236 \times Se(\text{m}^2 / \text{g})](\text{meq} / 100\text{g})$$

$$\text{ou seja: } \left[\left(\frac{Rs}{Se} \right) \right]_k = 0,7236$$

Isso significa então que uma absorção de 0,724 meq base/100g de caolinita corresponde exatamente a $1\text{m}^2/\text{g}$ de superfície específica; e que a razão entre R_s e Ma (%) é igual a $(R_s/Ma) = 7,75 \text{ meq/g}$.

Vários pontos devem ser ressaltados a respeito de tudo o que foi visto até este momento dentro deste tópico.

- a massa tiva depende unicamente das dimensões cristalográficas e do peso molecular da célula unitária, sendo uma constante para cada substância (simples ou composta).
- a reatividade superficial relaciona-se com a superfície específica de um modo muito simples, mas depende de um outro fator que é a basicidade da substância.
- a massa ativa da caolinita corresponde a apenas 93 milésimos da superfície

específica (m²/g) e a cerca de 13% da reatividade superficial (meq/100g):

$$Ma(\%) = (0,09334/0,7236) \times [Rs \text{ (meq/100g)}]$$

$$Ma(\%) = 0,129 \times As \text{ (meq/100g)}$$

- é de fundamental importância sabermos precisa e acuradamente o valor da superfície específica do material sob análise.

Tomemos agora um microcristal de caolinita, dos menores já encontrados num solo até então, e calculemos seus parâmetros superficiais sabendo que suas dimensões são:

- comprimento: 103Å⁰ (20 CU); largura: 90Å⁰ (10 CU); espessura= 21Å⁰(3 CU)
- Volume do Cristal: $V = (103 \times 90 \times 21) = 194670 \text{ Å}^3$
- Área Basal: $A_b = (2 \times 103 \times 90) = 18540 \text{ Å}^2$
- Área Total: $A_t = 26646 \text{ Å}^2$
- Área Lateral: $A_l = 8106 \text{ Å}^2$

Desprezando a superfície lateral do cristal, vem que:

$$Se = \left(\frac{18540 \times 10^{-16} \times 10^{-4}}{194670 \times 10^{-24} \times 2,70} \right) = 353 \text{ m}^2 / \text{g}$$

ou alternativamente:

$$Se = \left(\frac{2}{\rho} \right) \cdot \left(\frac{1}{z} \right) = \left(\frac{2}{2,7} \right) \times \left(\frac{10^{-6}}{21 \times 10^{-10}} \right) = 353 \text{ m}^2 / \text{g}$$

Levando em conta a superfície lateral (note que $a/c = 5$):

$$S_e = \left(\frac{26646 \times 10^{-16} \times 10^{-4}}{194670 \times 10^{-24} \times 2,7} \right) = 507 \text{ m}^2 / \text{g}$$

Há uma diferença de 30% entre os dois valores. Neste caso não se pode desprezar a contribuição lateral.

Calculemos agora o número de células unitárias que constituem o cristal caolinítico:

$$n^\circ \text{Cu's} / \text{cm}^3 = \left[\frac{\text{massa específica} \times \text{Na}}{\text{PM (Cu)}} \right]$$

$$n^\circ \text{Cu's} / \text{cm}^3 = \left[2,70 \times 6,02 \times 10^{23} / 516 \right] = 315 \times 10^{19} \text{ Cu/cm}^3$$

Logo: $n^\circ \text{Cu's} = (\text{Volume cristal}) \times (n^\circ \text{Cu's} / \text{unidade de volume})$

$$n^\circ \text{Cu's} = (194670 \times 10^{-24} \times 315 \times 10^{19}) = 613 \text{ Cu's}$$

O mesmo resultado é obtido diretamente dividindo o volume do cristal pelo volume da célula unitária:

$$n^\circ \text{Cu's} = \left[\frac{V(\text{cristal})}{V(\text{Cu})} \right] = \left(\frac{194670}{317} \right) = 613 \text{ Cu's}$$

Na realidade esse n° é um pouco menor porque o cristal é triclinico e tal fato não foi levado em conta.

A % de exposição superficial desse cristal é:

$$\%PE = \left[\frac{(11,534 \times 17,509 \times 2,937) - (9,534 \times 15,509 \times 0,937)}{(11,534 \times 17,509 \times 2,937)} \right] \times 100$$

$$\%PE = \left(\frac{593 - 139}{593} \right) = 76,6 \cong 77\%$$

Sua massa ativa é então:

$$Ma(\%) = \left\{ 516 \times \left[\frac{(593 - 139)}{6,02 \times 10^{23}} \right] \div (26646 \times 10^{-20}) \times 100 \times 507 \right\}$$

$$Ma(\%) = 74\%$$

Resultado concordante com o anterior. Ou seja, das aproximadamente 600 Cu's que compõem o cristal, cerca de 455 estão à superfície, podendo interagir com líquidos e vapores. Destas, cerca de 400 estão localizadas nos pinacóides basal e orto, e as restantes nas faces laterais. Ou seja, apenas 12% das Cu's ativas localizam-se nas faces laterais. Esse resultado é importante e será usado em outra seção.

Caracterização da forma do cristal caolinitico.

- Achatamento: $q = (c/b) \rightarrow q = (21/90) = 0,233$
- Alongamento: $p = (b/a) \rightarrow p = (90/103) = 0,87$
- Fator de forma: $(p/q) = (b^2/ac) \rightarrow f = 3,74$

Índice de Corey (fator de achatamento):

$$Fc = \text{espessura} / (\text{comprimento} \times \text{largura})^{1/2} = \emptyset$$

$$Fc = [21 / (103 \times 90)^{1/2}] \Rightarrow Fc=0,22$$

São conhecidos cristais caoliniticos realmente muito pequenos e pouquissimo espessos, com Fc até 10 vezes menos do que o caso analisado.

Alongamento

$$\text{Alongamento} = [(103 / 90)] / 1,155 = 0,991$$

As dimensões do cristal são tais que ele praticamente pode ser considerado como possuindo um hábito equivalente hexagonal quase perfeito.

Coefficiente volumétrico de Joisel

$$CV = \left[6v / \pi a^3 \right] = \left(\frac{6 \times 194670}{3,1416 \times (103)^3} \right) = 0,057$$

Confirma a morfologia tabular do cristal em acordo com o mostrado anteriormente.

O mesmo tipo de cálculo pode naturalmente ser aplicado à gibbsita e à goetita, resultando valores para as superfícies específicas também elevados.

Com relação aos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, analisaremos apenas a goetita. Suas dimensões cristalográficas são: $a = 4,65 \text{ \AA}$, $b = 10,0 \text{ \AA}$, $c = 3,04 \text{ \AA}$.

Logo, de acordo com o raciocínio anterior:

nº de células unitárias basais/m²:

$$[10.000 / 2 \times 4,65 \times 10,0] \times 10^{16} = 1,075 \times 10^{18} \text{ CU's/m}^2$$

$$n^{\circ} \text{ moles de CU's basais/m}^2 = [1075/6,02] \times 10^{-5} = 0,179 \times 10^{-5} \text{ mols/m}^2$$

$$Ma(\%) = \left[178 \times \text{Se(m}^2 / \text{g)} \times 0,179 \times 10^{-5} \times 10^2 \right] = 0,03186 \times \text{Se(m}^2 / \text{g)}$$

$$\text{Reatividade superficial: } R_s = [0,179 \times 10^{-5} \times \text{Se(m}^2 / \text{g)} \times (B) \times 10^5] \text{ meq/100g}$$

$$R_s = 0,179 \times \text{Se (m}^2 / \text{g)} \times (B)$$

É mister notar que se levarmos em conta a superfície lateral, o resultado final é

praticamente o mesmo que o anterior:

$$\% \text{ Ma} = 0,03312 \times \text{Se} \text{ (m}^2\text{/g)}$$

$$R_s \text{ (meq/100g)} = 0,186 \times \text{Se} \text{ (m}^2\text{/g)} \times (\text{B})$$

Portanto, a diferença é de cerca de 4% entre os dois resultados.

V.5.6 - A Capacidade Adsorviva Virtual como Índice

Deve também ser observado que a assim chamada atividade superficial, A_s (meq/100g), corresponde a uma capacidade de troca catiônica que podemos dizer absoluta, pois põe em jogo todos os grupamentos ácidos ionizáveis distribuídos por toda a superfície em exposição. A determinação prática da atividade superficial envolve a saturação do solo ou argila com H^+ , a eliminação do excesso de ácido por lavagem e tratamento posterior com solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH=12,5.

Já a CTCV (Capacidade de Troca Catiônica Virtual) é determinada sem a prévia saturação ácida, envolvendo apenas o tratamento com a solução de hidróxido de cálcio. Não deve ser confundida com o valor-delta de Jackson, o qual requer da CTC a pH = 3,5 e a pH = 10. O valor- Δ é a diferença entre esses dois valores de CTC.

No nosso entendimento um índice mais apropriado, especialmente para solos tropicais, é a razão R_V pois discrimina bastante bem entre minerais superficialmente ativos e não-ativos.

$$R_V = \left[\frac{\text{CTCV (pH = 12,5)}}{\text{CA}_d \text{ (pH = 7)}} \right]$$

CA_d = Capacidade Adsorviva a pH = 7, [meq / 100g]

A título de exemplo, as faixas de variação R_V para alguns minerais de interesse são as seguintes:

| | |
|----------------|-----------------|
| Caolinita: | $3 < R_v < 7$ |
| Alofana: | $15 < R_v < 23$ |
| Goetita: | $R_v \leq 1,5$ |
| Sílica amorfa: | $20 < R_v < 27$ |

Quanto maior o valor do índice R_v , mais reativo deve ser o mineral/solo (por razões que discutiremos com detalhes mais adiante) como mostram os quadros V12 e V.13 .

QUADRO V12

| Mineral ⁽¹⁾ | CTC (pH=7) meq/100g | CTCV (pH=12,5) [Ca(OH) ₂] | R_v | $\sigma_c(m\mu)^{-2}$ |
|------------------------|------------------------|--|-------|-----------------------|
| Alofana I | 29 | 667 | 23 | 9.40 |
| Alofana II | 42 | 597 | 14 | 7.25 |
| Alofana III | 31 | 478 | 15 | 7.00 |
| Caolinita | 6 | 17 | 2.5 | 4.35 |
| Montmorilonita | 87 | 147 | 1.7 | 3.00 |
| SiO ₂ gel | 31 | 831 | 27 | 13.60 |

Valores da razão R_v para minerais superficialmente ativos calculados a partir dos dados de limura (1966)

(1) As alofanas foram obtidas, após tratamento químico adequado para separá-las de outros minerais (dispersão e centrifugação), de solos vulcânicos ricos neste composto mineral.

V.5.7 - A Caolinita em Solos Tropicais

Num trabalho anterior (Castro, [53]) apresentamos dados para uma série de solos caoliniticos-sesquioxídicos de todo o Brasil, entre os quais a superfície específica da caolinita e eventualmente alguma haloisita presentes naquelas amostras, determinada pelo método que faz uso do azul de metileno segundo nossas

recomendações. O Quadro V.15 apresenta esses resultados juntamente com a massa ativa percentual, a reatividade superficial (meq/hg) e o tamanho (μm), aparentes, para o supra citado mineral. Observa-se que os valores da Se variaram de 20 a $90\text{m}^2/\text{g}$, o que corresponde a partículas com tamanhos compreendidos entre 0,50 e 0,10 μm , respectivamente; 4 a 20 vezes menores do que o valor usualmente admitido para a fronteira superior da fração argila, 2 μm . A massa ativa percentual variou de 2 a 8,5%. Isso significa que apenas de 2 a 8,5% da massa total dos cristais caoliniticos são de fato acessíveis para reagir com a cal, o que representa em termos de sílica e alumínio as seguintes quantidades listadas no quadro V.14 .

QUADRO V.13

| Mineral | CTCV meq/100g | Se (EG) m^2/g | σ_c $(\text{m}\mu)^{-2}$ (2) | $\sigma'_c = \text{CTCV}/\text{Se}$ meq/ cm^2 (1) | $A^{0.2}$ (\AA) (3) | d_c^0 (\AA) (4) |
|----------------------|------------------|-------------------------------------|---|--|--------------------------------------|------------------------------------|
| Alofana I | 667 | 427 | 9.4 | 15.6×10^{-7} | 10.6 | 3.3 |
| Alofana II | 597 | 496 | 7.25 | 12.0×10^{-7} | 13.8 | 3.7 |
| Alofana III | 478 | 411 | 7.0 | 11.6×10^{-7} | 14.3 | 3.8 |
| Caolinita | 17 | 23.5 | 4.35 | 7.2×10^{-7} | 23 | 4.8 |
| Montmorilonita(+) | 147 | 295 | 3.0 | 5×10^{-7} | 33 | 5.7 |
| SiO ₂ gel | 831 | 368 | 13.6 | 22.6×10^{-7} | 7.35 | 2.7 |
| Bentonita | 289 | 800 | 2.175 | 3.61×10^{-7} | 46 | 6.8 |

CTCV = capacidade de troca catiônica virtual

Se(EG) = superfície específica determinada com o etileno glicol

σ_c e σ'_c = densidades de carga superficial

A = área ocupada por sítio reativo (carga)

d_c = distância entre os sítios (cargas)

Constata-se que as quantidades envolvidas são muito pequenas, mas suficientes para originarem uma cimentação eficaz dos sítios que necessitam serem fortalecidos: os pontos de contato entre as partículas (regiões aresta-fase) e as partículas no interior dos domínios (regiões face-face). De acordo com Stocker [54],

uma película de CSH com espessura da ordem de 10^{-3} μm já é capaz de originar um substancial e notável aumento na resistência mecânica do solo.

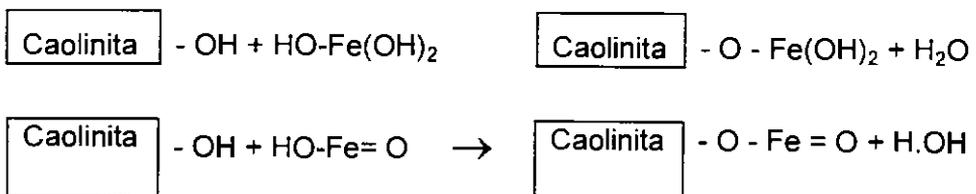
QUADRO V.14

| Amostra S1: Ma = 8,5%; %Caolinita = 33% | Amostra S8: Ma = 2%; % Caolinita = 35% |
|---|--|
| SiO ₂ total = 33 x 0,465 = 15% | SiO ₂ total = 35 x 0,465 = 16% |
| SiO ₂ reativa = 15 x 0,085 = 1,27% | SiO ₂ reativa = 16 x 0,02 = 0,32% |
| Al ₂ O ₃ total = 33 x 0,395 = 13% | Al ₂ O ₃ total = 35 x 0,395 = 13,8% |
| Al ₂ O ₃ reativa = 13 x 0,085 = 1,11% | Al ₂ O ₃ reativa = 13,8 x 0,02 = 0,28% |

Fica claro também como dois solos com a mesma quantidade de um mesmo mineral, no caso a caolinita, podem apresentar comportamentos mecânicos diferentes quando estabilizados com cal. Além disso, entra ainda em jogo um fator de difícil previsão e controle: a maneira como essas e outras partículas relacionam-se entre si especialmente. Ou seja, a micro estrutura do solo. De fato é possível que óxi-

hidróxidos de ferro e matéria orgânica bloqueiem parcial ou totalmente a superfície dos cristais dos argilominerais, ocasionando perda de reatividade. As ligações entre a superfície dos argilominerais e o ferro livre são particularmente eficazes, só sendo rompidas por tratamentos químicos energéticos que levem à dissolução dos compostos de ferro como por exemplo ácidos fortes inorgânicos, ácidos fracos orgânicos complexantes (ácido oxálico) e substâncias redutoras como o ditionito de sódio.

A interação química entre os hidróxidos de ferro e a caolinita, pode ser representada como segue segundo indicações obtidas com as espectrometrias Mossbauer e infravermelha (Segalen [55]).



Essa interação química dá origem inicialmente a micro agregados que com o

tempo se transformam em micro módulos consistindo de cristais caoliníticos cimentados extremamente resistentes à desagregação mecânica, bem como à ação da água. Só são totalmente desfeitos por ultrasonificação ou ataque químico como já aludido.

QUADRO V.15

| SOLO | Se(1:1) (m ² /g) Caolinita | $s \left[\frac{\text{meq}}{\text{hg}} \right]$ (solo) CTCV(pH=12,4) | Ma (%) Caolinita | Tamanho Médio dos Cristais de Caolinita (μ) | $\bar{\epsilon}_m$ (Å) Cristais de Caolinita |
|------|---|---|---------------------|--|--|
| S1 | 91 | 31.1 | 8.5 | 0.10 | 82 |
| S2 | 32 | 33.5 | 3 | 0.28 | 230 |
| S4 | 78 | 17.4 | 7 | 0.12 | 94 |
| S5 | 55 | 26.3 | 5 | 0.16 | 134 |
| S6 | 27 | 34.0 | 2.5 | 0.34 | 274 |
| S7 | 46 | 40.8 | 4 | 0.20 | 160 |
| S8 | 23 | 36.2 | 2 | 0.39 | 262 |
| S9 | 58 | 28.4 | 5.5 | 0.16 | 128 |
| S10 | 60 | 32.0 | 5.5 | 0.15 | 124 |
| S11 | 50 | 15.9 | 5 | 0.18 | 148 |
| S12 | 37 | 28.3 | 3.5 | 0.24 | 200 |
| S13 | 54 | 17.5 | 5 | 0.17 | 136 |
| S14 | 21 | 30.0 | 2 | 0.43 | 352 |
| S16 | 66 | 17.1 | 6 | 0.14 | 112 |
| S17 | 32 | 35.9 | 3 | 0.28 | 230 |
| S18 | 67 | 8.1 | 6 | 0.13 | 110 |
| S19 | 34 | 30.2 | 3 | 0.27 | 218 |
| S20 | 72 | 33.8 | 7 | 0.13 | 102 |
| S21 | 32 | 34.0 | 3 | 0.28 | 230 |
| S22 | 48 | 12.7 | 4.5 | 0.19 | 154 |
| S23 | 68 | 39.0 | 6 | 0.13 | 108 |
| S24 | 52 | 27.0 | 5 | 0.17 | 142 |
| S25 | 58 | 31.2 | 5.5 | 0.16 | 128 |
| S26 | 52 | 22.3 | 5 | 0.17 | 142 |
| S27 | 70 | 43.2 | 6.5 | 0.13 | 106 |
| S28 | 37 | 28.0 | 3.5 | 0.25 | 200 |
| S29 | 52 | 35.9 | 5 | 0.17 | 142 |
| S30 | 47 | 26.2 | 4.4 | 0.19 | 158 |
| S31 | 80 | - | 7.5 | 0.11 | 92 |
| S32 | 37 | - | 3.5 | 0.24 | 200 |
| S33 | 59 | - | 5.5 | 0.15 | 126 |
| S34 | 75 | - | 7 | 0.12 | 98 |
| S35 | 64 | - | 6 | 0.14 | 116 |
| S36 | 47 | 32.4 | 4.4 | 0.19 | 158 |

Superfície específica, atividade superficial, massa ativa (%) e tamanho aparente médios das partículas de caolinita, nas amostras analisadas .

Diversos autores têm mostrado que o comportamento do solo quando submetido à geopolimerização química, guarda estreita relação com esse fato quando se trata de solos tropicais. De acordo com Nobrega [56], nos solos ferralíticos o ferro é capaz de bloquear ou imobilizar parte da caolinita no interior dos micronódulos, fazendo com que esses solos apesar do elevado teor de argila, não revelem a sua textura argilosa e reajam com dificuldade quando tratados com cal. Contudo, ainda segundo o mesmo autor, não é todo o ferro presente no material que se comporta dessa maneira, mas apenas parte dele. Essa parcela ativa pode ser tão pequena quanto 0,3% num total de 12% de Fe_2O_3 , sendo que o restante ainda que associado à caolinita não a impede de comportar-se como tal, granulometricamente falando.

Nobrega [56] em sua dissertação de mestrado, estudou do ponto de vista micro estrutural a estabilização de três tipos de solos brasileiros: um latossolo roxo (LR), um latossolo vermelho escuro (LE) e uma terra roxa (TRE), chegando a conclusões interessantes que resumimos a seguir:

LATOSSOLO ROXO : apresenta abundância de micronódulos resistentes, que não são destruídos pela compactação. São formados por partículas de caolinita cimentadas por hidróxido de ferro, dificilmente penetráveis pela cal, e que são atacados apenas exteriormente, na periferia, com os produtos neoformados depositando-se nas suas bordas e no interior dos vazios. A gibbsita é o principal reagente , fato inferido pela presença abundante do aluminato cálcico. Não ficou claro porque a gibbsita também não está imobilizada nos micronódulos.

LATOSSOLO VERMELHO ESCURO : formado por micro agregados sem serem micronodulados. Tais unidades elementares quando da compactação são em grande extensão destruídos, formando-se uma estrutura contínua onde é possível perceber núcleos de micro agregados parcialmente preservados mas ligados uns aos outros por um plasma caolinítico-ferrífero que é extensamente atacado pela cal.

TERRA ROXA : apresenta uma estrutura mista, contínua, fragmentada e micro agregada. A imobilização da caolinita pelo ferro é pequena, mas não a associação: O plasma caolinítico é extensamente atacado mas apesar disso a conjugação das reações pozolânicas com a reorganização estrutural do material após a compactação

na presença da cal, não é suficiente para levar seu comportamento ao nível dos latossolos.

Não obstante, essas conclusões devem ser tomadas com cautela pois como mostramos mais adiante, é possível encontrar os mesmos tipos de solos com os mais variados graus de reatividade. Fica contudo bem marcado pelo trabalho de Nóbrega a importância da microestrutura do solo no processo da estabilização química, que é a nosso ver a razão principal do malogro de muitos estudos envolvendo correlações estatísticas de parâmetros químicos e físico-químicos, especialmente com os de resistência. A sua determinação no laboratório pode refletir uma situação microestrutural bastante afastada da realidade, o que sem dúvida leva a prognósticos errados.

Nossos resultados concordam com os reportados na literatura. Grim [56] estudou caolins não pedogenéticos com diâmetros medidos no plano (001) da ordem de $0,30\mu$. Muir et al. [58] isolaram partículas de caolinita em solos de Tanganica com tamanho igual a $0,10\mu$. Jones, Hudnall e Sakai [59] estudando solos lateríticos de Porto Rico constataram a presença de partículas de caolinita bem formadas, exibindo nítidos contornos hexagonais, com $0,05\mu$ m e até menos. Koppi e Skejemstad [60] ao examinarem 48 solos sesquioxídicos do sudoeste australiano, depararam-se com cristais caoliníticos inferiores a $0,1\mu$ m. Em alguns desses solos a fração fina constava basicamente de micro cristais com cerca de $0,02\mu$ m. Kitagawa e Moller [61] reportaram partículas de caolinita em LVA's e PVA's da Amazônia com $0,15\mu$ m de tamanho e contornos hexagonais muito bem definidos. Esses mesmos autores examinando LA's também amazônicos, fotografaram cristais de caolinita com $0,09\mu$ m, apresentando hábito hexagonal perfeitamente definido. Ohtsubo [62] apresentou microfotografias de partículas de caolinita (origem não citada) variando de $0,15$ a $0,30\mu$ m em tamanho. Finalmente, não se pode esquecer da haloisita, componente comum da assembléia mineralógica de solos tropicais e que segundo Hughes [63] aparece frequentemente como pequenos tubos com $0,3\mu$ m de comprimento e $0,05\mu$ m de espessura. Nessa mesma época, o autor trabalhando com solos africanos (Gana e Costa do Marfim) na Escola Politécnica Federal de Zurique, detectou tubos haloisíticos com essa ordem de tamanho.

Esses resultados indicam que a atividade pozolânica de solos caolinitos

tropicais está relacionada com essas diminutas partículas de caolinita e haloisita e não à presença de géis alumino-silícicos do tipo alofana. A sílica e a alumina extraídas pela soda a quente segundo Jackson, têm a sua origem nesses cristais que reagem mais rapidamente por apresentarem maior superfície específica.

Os resultados teóricos em conjunto com as observações práticas anteriormente aludidas, mostram que uma superfície específica elevada não significa necessariamente baixa cristalinidade. Partículas pequenas, com grande Se, mas bem formadas e apresentando nítidos e típicos contornos hexagonais, como para a caolinita e a mica, corroboram tal conclusão apesar de diversos estudos mostrarem que a caolinita em solos tropicais tende a apresentar desorganização estrutural, sendo comumente do tipo refratária, o que é compreensível levando-se em conta as extremas condições geoquímico-ambientais.

Resalta-se que é possível a obtenção de um valor (médio) para a espessura dos cristais de uma amostra a partir das suas superfície e massa específicas: $\epsilon = 2 \cdot (Se \cdot \rho)^{-1} [L]$. Tomando para a massa específica da caolinita o seu valor cristalográfico ($\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$), vem que $\Rightarrow \epsilon = [7407 / Se (\text{m}^2 / \text{g})] \text{ \AA}$ e admitindo que $10 < Se < 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ temos que $(74 < \epsilon < 741) \text{ \AA}$, ou seja,, os cristais caolíniticos possuem de 10 a 104 unidades cristalográficas. Esse é um valor aproximado pois considera que $a > c$.

VI - FUNDAMENTOS PARA A DETERMINAÇÃO DA REATIVIDADE DE SOLOS

VI.1 - CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

Apresentamos neste capítulo uma ampla revisão crítica concernente à ação do Ca(OH)_2 , onde abordamos a sua peculiar afinidade pelos solos e analisamos os fenômenos que serviram como base para o método de determinação da reatividade

Quando uma solução de Ca(OH)_2 é posta em contato com o solo ou argila, íons Ca^{+2} e OH^- são rápida e estequiometricamente retirados da solução, segundo uma série complexa de reações químicas de neutralização que se passam na interface mineral-solução alcalina. Tais reações ocorrem muito rapidamente na presença de excesso de água e são as responsáveis pelas conhecidas modificações que a fração argilo-coloidal sofre quando do contato com a cal. Entre os fenômenos químicos responsáveis encontram-se os seguintes, divididos por faixa de pH e ocorrendo à medida que este tem seu valor aumentado (Volk e Jackson [66]) :

Faixa 1: $\text{pH} < 4,0$

neutralização de hidrogênio trocável, via troca catiônica,

Faixa 2: $4,0 < \text{pH} < 5,6$

neutralização de H^+ e Al^{+3} pH-dependentes e hidrólise dos íons Fe^{+2} , Fe^{+3} e Al^{+3} , via troca catiônica,

Faixa 3: $5,6 < \text{pH} < 7,6$

formação de hidroxí-polímeros de alumina e neutralização de grupamentos terminais aluminol, Al(OH)_n ,

Faixa 4: $7,6 < \text{pH} < 11$

neutralização de grupos fracos - Al(OH) e reação com grupamentos silanol, -
 SiOH ,

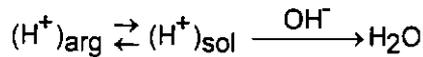
Faixa 5: $\text{pH} > 11$

início das reações pozolânicas; liberação de sílica e alumina com formação de compostos cimentantes.

A figura VI.1 mostra as reações químicas de superfície que ocorrem nos solos de acordo com o valor pH.

No caso do solo-cal compactado, tais reações mesmo ocorrendo apenas localizadamente nas proximidades dos grumos de cal, são as responsáveis pelo ganho inicial de resistência mecânica que pode chegar a ser considerável.

De todas as reações químicas, o deslocamento do íon H^+ trocável é a que de fato prejudica o processo de estabilização já que envolve pura e simplesmente a neutralização de íons OH^- :



Trabalhando a favor, aparece em primeiro plano a hidrólise dos íons Fe^{+3} e Al^{+3} eletrostaticamente retidos nas superfícies basais e nas arestas dos argilo-minerais, bem como a formação de hidróxi-polímeros de Al . Aqueles cátions são hidrolisados com ou sem troca de posições, ficando adsorvidos nas superfícies e nas arestas dos cristais argilosos. Quando o pH atinge o valor 8,3 formam-se os hidróxidos $Al(OH)_3$ e $Fe(OH)_3$, gelatinosos, que tendem a cristalizar com o tempo. Assim por exemplo, a reação



ocorre a $5,5 < pH < 6,5$ tendo como consequência o aumento da densidade de carga negativa, o que resulta num aumento das ligações aresta-face, percebido por um ganho imediato de resistência ao cisalhamento.

A valores de pH maiores do que $pH=8$, um outro mecanismo é operativo: a química-adsorção de $Ca(OH)_2$ via transferência de carga elétrica negativa. Mattson [67] foi o primeiro a sugerir a formação de ligações cálcicas originadas por esse

Faixas de pH de ocorrência das reações ácido-base nos solos

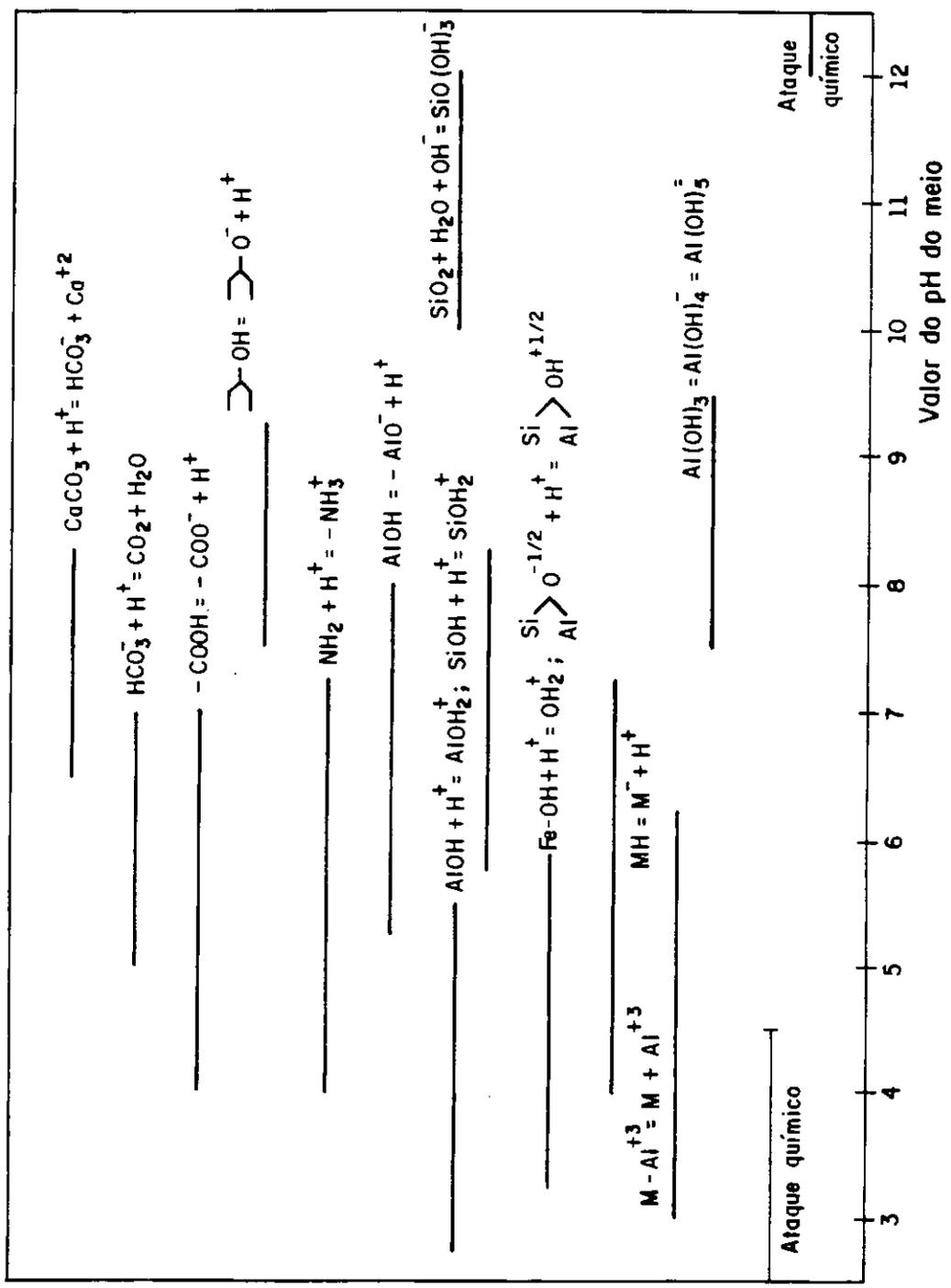
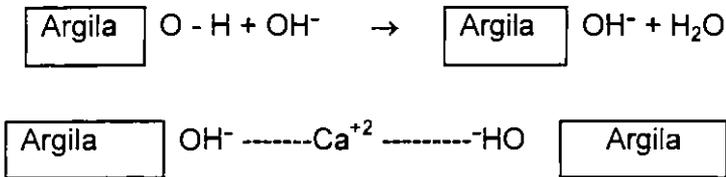


Figura VI.1

mecanismo. Iler [68] propôs esquema semelhante para explicar a floculação de partículas de sílica por metais alcalinos e alcalino-terrosos, e Castro [71] estendeu tal conceito para os argilo-minerais. O mecanismo pode ser visto como a adsorção de hidroxilas pelas superfícies que disponham de grupos $M - OH_2$, com o cálcio fazendo a ligação entre os cristais:



Tuorila [147] sugeriu que na presença de excesso de Ca(OH)_2 há um acúmulo do hidróxido nas superfícies dos cristais argilosos. Havendo água suficiente o sistema deixa de ser uma mistura física argila/cal tornando-se um composto íntimo de partículas de argila negativamente carregadas e recobertas com o hidróxido de cálcio positivamente carregado, o qual é mantido adsorvido pelo mecanismo anterior. A diferença está no fato de os sítios reativos encontrarem-se na mesma partícula, adjacentes um ao outro.

A cal assim adsorvida perde sua identidade mineralógica, não sendo detectável por DRX, fato comprovado por diversos autores (Diamond e Kinter [69], Rich et al., [70]).

Desse modo, podemos presumir o que acontece quando a cal entra em contato com os argilo-minerais numa suspensão aquosa. Parte dela é imediatamente químio-sorvida, o resultado sendo a imediata floculação do sistema argiloso. Os flocos assim formados crescem em tamanho por subsequente interação com outros cristais ou flocos. À medida que aumenta o número de cristais nos flocos, a superfície total disponível diminui. Não obstante, a adsorção da cal continua a ocorrer, mais lentamente, nas superfícies acessíveis dos flocos, os quais nessa nova situação passam com certeza a ser afetados por forças de Van der Waals atrativas. Porém, o mecanismo da interação agora é outro completamente diferente, sendo o responsável pelo comportamento mecânico a longo prazo.

A resistência dos flocos à dispersão pela água, mesmo após a eliminação de todo excesso de hidróxido de cálcio, é indicadora de fenômenos físico-químicos que sugerem uma cimentação insipiente seja pela cal agindo como um "cimento amorfo", seja pela imediata formação de compostos cimentantes em pontos energeticamente favoráveis como as arestas dos cristais e de acúmulo de carga negativa e tensões estruturais, por exemplo.

Postulamos em vista disto que, todas as outras características iguais, quanto mais sítios adsorptivos estiverem presentes nas superfícies de um mineral, mais reativo ele é. Das várias opções, dois índices que traduzem quantitativamente a atividade superficial são os parâmetros ψ e θ ; a saber, a concentração de sítios reativos e seu número, ambos expressos por unidade de área, respectivamente (Castro [71]).

$$\psi = \left[\frac{\text{CTCV (meq / g)}}{\text{Se (m}^2 \text{ / g)}} \right] \times 10^3 [\mu\text{eq / m}^2]$$

$$\nu = \left[\frac{6,02 \times \text{CTCV (meq / 100g)}}{\text{Se (m}^2 \text{ / g)}} \right] [(\text{m}\mu)^{-2}]$$

O Quadro VI.1 mostra os valores de ψ e ν para diversos minerais, sendo evidente uma maior concentração de grupos -OH na superfície da sílica amorfa e da alofana, seguidas da caolinita e da montmorilonita.

QUADRO VI.1

| Mineral | SiO ₂ gel | Alofana | Caolinita | Montmorilonita | Goetita |
|--------------------------------|----------------------|---------|-----------|----------------|---------|
| ψ ($\mu\text{eq/m}^2$) | 20 a 22 | 12 a 16 | 6 a 8 | 3 a 4 | |
| ν [$(\text{m}\mu)^{-2}$] | 10 a 14 | 7 a 16 | 4 a 4,5 | 1,5 a 4 | |

Parâmetros indicativos de atividade superficial por adsorção de Ca(OH)₂

A montmorilonita, diferentemente da caolinita, só apresenta sítios hidroxilados e de Lewis nas faces laterais e num montante que não é maior do que 20% da sua carga permanente (ca. 20 meq/100g). Não obstante, adsorve Ca(OH)₂ numa

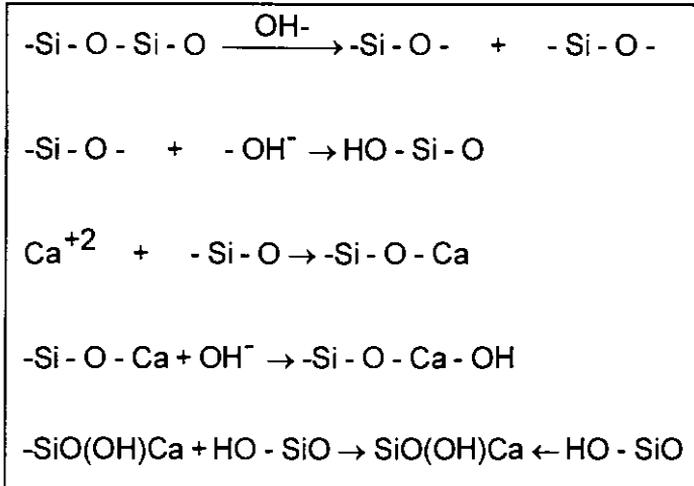
quantidade que é mais do que duas vezes a sua carga permanente (ca. 120 meq/100g). Uma possível explicação para tal fato é proposta numa outra parte do trabalho, na qual resultados experimentais a esse respeito são apresentados e discutidos.

Neste ponto cumpre distinguir e esclarecer entre a reatividade pozolânica da caolinita e da montmorilonita. Um cristal de caolinita apresenta no plano basal superior grupos siloxano [Si-O-Si] portadores de carga elétrica negativa permanente, e no plano basal inferior grupos aluminol [-Al-OH] duvidosamente portadores de carga elétrica dependente do pH. Nas suas faces laterais existem tanto grupamentos aluminol [-AlOH] como silanol [-Si-OH] os quais comprovadamente apresentam carga pH dependente. Já na montmorilonita a carga variável ocorre em muito pequena proporção, seja nas superfícies basais superior e inferior - formadas por grupos siloxano - seja nas laterais. Sua carga é praticamente toda do tipo permanente, originada no interior da rede cristalina devido a substituições isomórficas. Nos casos da sílica gel e da alofana dá-se o contrário, ou seja, praticamente toda a carga é dependente do pH, gerada principalmente por grupos silanol. Apresentam também carga variável a goetita e a gibbsita. Os tipos e os valores da carga para os principais minerais dos solos, estão listados no quadro da página seguinte.

A pozolanicidade guarda estreita relação com esses grupamentos estruturais. As ligações (Si-O-Si) e (Al-O-Al) são muito resistentes e portanto menos reativas. A grande quantidade de cal (~3,5%) absorvida pela montmorilonita é devida à sua carga permanente, e por isso esse mineral reage mais lentamente com a cal mesmo sendo físico-quimicamente mais ativo. Isso fica fácil de entender sabendo-se que os grupos siloxano devem ser transformados em grupos silanol para então e só então poder haver a formação de um hidrossilicato de cálcio. O mecanismo dessa transformação pode ser visualizado como segue:

- a hidroxila ao se aproximar do grupamento (Si-O-Si), devido ao seu grande efeito polarizante, induz à quebra da ligação π cuja imediata consequência é a liberação dos orbitais d do átomo do silício e a intensificação das propriedades eletrofilicas do grupamento, já que agora há dois orbitais π vagos e capazes de aceitar um par de elétrons ligantes que são imediatamente cedidos pelo íon hidroxila. O resultado é a formação de um grupo silanol (Si-OH). Por outro lado, a capacidade do

íon Ca^{+2} de formar ligações envolvendo um par doador/receptor, torna possível a combinação dos dois radicais originados pela ruptura do grupo siloxano. O mecanismo pode ser então representado por uma série de reações consecutivas.



Formação superficial topotática do silicato de cálcio

Iler [68] propôs para a dissolução da sílica um mecanismo alternativo, embora semelhante, mostrado na figura VI.2, no qual a hidroxila age como catalizador transferindo sua carga negativa diretamente à superfície e não via desprotonação como admitido. Ela liga-se diretamente a dois íons silício (ácido de Lewis) forçando o aumento do número de coordenação de um deles (que pode chegar a até seis) e enfraquecendo as ligações siloxano do íon silício posicionado logo abaixo. A água hidrolisa então essas ligações e um dos silícios destaca-se da estrutura na forma iônica, por exemplo como $[\text{Si}(\text{OH})_5]^-$, deixando atrás de si três novos grupos silanol ligados à superfície. Esse processo repete-se então com cada um desses novos grupos hidroxilados, ocasionando a ruptura da rede cristalina. Se o pH do entorno for ou chegar a ser menor do que $\text{pH}=11,5$, o ânion silicato é por sua vez hidrolizado originando o $\text{Si}(\text{OH})_4$ e uma hidroxila que volta a participar do processo de ataque tal qual como antes. Modernamente, a teoria "ab initio" dá explicações detalhadas sobre esse mecanismo de dissolução para silicatos e alumino silicatos por soluções alcalinas (Lasaga [72]). Outras teorias - Campo Cristalino e do Estado de Transição - também oferecem modelos mecanísticos para explicar o processo de dissolução dos silicatos (Dove e Crerar [73]). O importante é que seja qual for a teoria ela pode ser testada, e a de Iler combinada com a "ab initio" (que permite a protonação e a desprotonação superficiais) é particularmente interessante e atrativa para o processo de geopolimerização, pois se coaduna esplendidamente bem com o observado a curto e

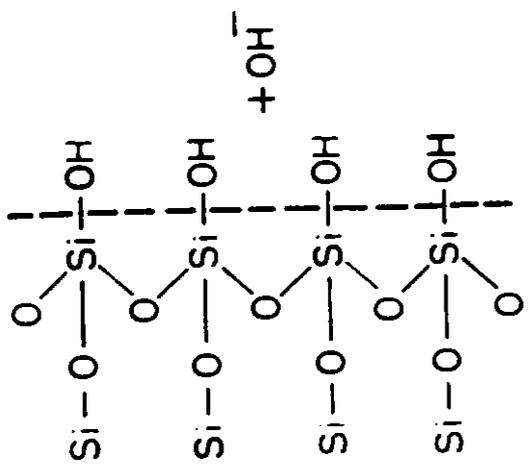
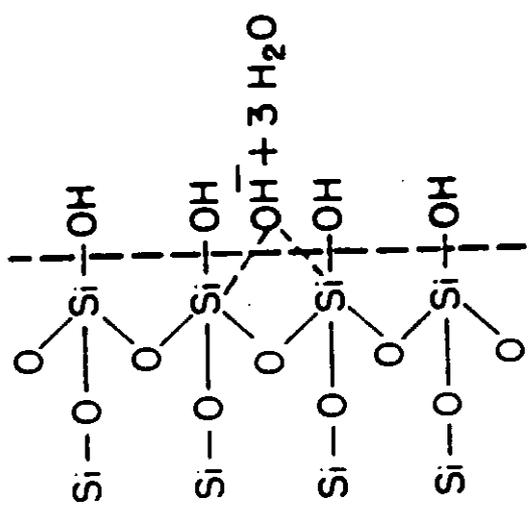
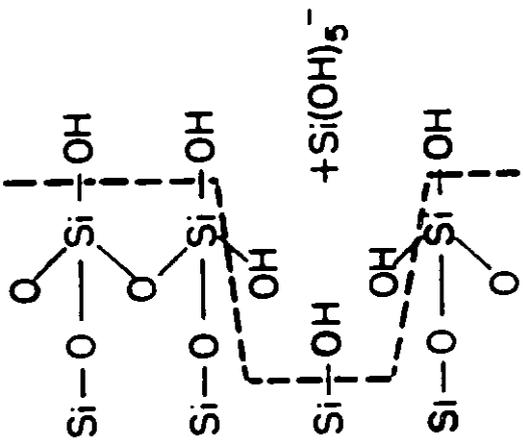
longo prazos. Compreende-se assim o ganho de resistência do solo-cal, o importante papel da água no processo (sem a qual ele é bloqueado), o possível e bastante provável controle reacional a longo prazo por difusão, e também porque pequenas quantidades de Ca(OH)_2 resultam em profundas alterações e transformações. Além disso, a formação de um complexo ativado explica a existência das duas etapas nitidamente observadas.

Portanto, até aqui o processo de geopolimerização com cal pode ser visto como consistindo de duas etapas bem individualizadas: uma rápida compreendendo uma série de reações de neutralização via troca catiônica e químio-adsorção com transferência de carga, e uma outra lenta estendendo-se por meses a anos e envolvendo essencialmente a degradação da rede cristalina dos argilo-minerais através da ruptura química de grupos siloxano e $\equiv \text{Si-O-Al} \equiv$, possivelmente através da expansão do número de coordenação do silício.

Nossa proposta está centrada então na etapa inicial do processo, que a nosso ver pode ser utilizada como teste expedito para avaliar a capacidade de reação de um solo.

VI.2 - A INTERAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS COM O Ca(OH)_2

Não há dúvida que, a adsorção do hidróxido de cálcio é de suma importância - a chave do entendimento para a interação entre os argilominerais e a cal. Há fortes indicações a esse respeito, mostrando que a combinação do cátion Ca^{+2} com a hidroxila e destes com os argilo-minerais é mais, muito mais, do que uma feliz coincidência. De fato, nenhum outro hidróxido é tão ou mais eficaz quanto o Ca(OH)_2 . Por exemplo, os resultados relatados por Uppal e Chadda [74] bem como aqueles de Willoughby et al. [75], atestam a superioridade do hidróxido de cálcio, como pode ser verificado nos quadros VI.2 e VI.3 .



QUADRO VI.2

| MATERIAL | % ADITIVOS | CBR (%) |
|-----------------------------|------------|---------|
| Solo puro (*) | - | 3 |
| c/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | 3 | 60 |
| c/ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ | 6 | 35 |
| c/ $\text{Sr}(\text{OH})_2$ | 6 | 47 |
| c/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | 6 | 22 |
| c/ CaCl_2 | 5 | 4 |

Ação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sobre um solo preto de algodão comparada a de outros hidróxidos alcalinos (Uppal e Chadda [74])

QUADRO VI.3

| Mineral Hidróxido | LiOH | NaOH | KOH | $\text{Ba}(\text{OH})_2$ | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | Testemunha |
|----------------------|------|------|-----|--------------------------|--------------------------|------------|
| Caolinita | 1.8 | 38 | 37 | 12 | 113 | 17 |
| Montmorilonita | 63 | 0 | 0 | 18 | 90 | 22 |

Resistência à compressão simples após 1 ano de cura a 25° C. Porcentagem em peso dos hidróxidos = 10%. Amostras compactadas estaticamente na umidade ótima. Resultados em Kgf/cm^2 .

Experimentos envolvendo floculação levados a efeito pelo autor com solos e argilas, demonstraram que mesmo em concentrações bastante baixas, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é nitidamente superior a outros sais de cálcio (cloreto, nitrato, sulfato e bicarbonato). O limiar eletrolítico para esses sais é aproximadamente 0,00125N, enquanto que para o hidróxido de cálcio o valor situa-se ao redor de 0,0007N, aproximadamente (N/1500).

VI.3 - A Adsorção do Hidróxido de Cálcio pela Caolinita a partir de soluções

Já vimos que a relação teórica entre a atividade superficial e a superfície específica da caolinita, é a seguinte:

$$\left[\left(\frac{A_s}{Se} \right)_k \right] = 0,7236 \rightarrow Se (m^2 / g) = 1,382 \times A_s (meq / 100g)$$

Por outro lado, a superfície específica pode ser calculada de acordo com:

$$Se(m^2/g) = (\text{número de moles do adsorbato/g adsorvente}) \times 6,02 \times 10^{23} \times A \text{ (área ocupada pela molécula adsorbato, m}^2\text{)}$$

A área que a molécula do hidróxido de cálcio teoricamente cobre é igual a $11,2 \text{ \AA}^2$ (comprimento = largura = $3,584 \text{ \AA}$; altura = $4,896 \text{ \AA}$; γ base = 60°). Não obstante, Greenberg [76] estudando a sorção da cal pela sílica gel encontrou o valor de 25 \AA^2 , e Diamond e Kinter [77] para a caolinita concluíram ser esse valor igual a 44 \AA^2 . Esse resultado poderia ter sido interpretado por esses últimos autores como indicação da tetrabasicidade da caolinita, mas eles não foram capazes de o perceber.

A equação anterior, relacionando a superfície específica com a adsorção do Ca(OH)_2 , pode ser reescrita de acordo com:

$$Se(m^2/g) = (\text{número de moles } \text{Ca(OH)}_2 / 100g \text{ caolinita}) \times 6,02 \times \text{área}(\text{ \AA}^2) \times 10^{-2}$$

$$Se(m^2/g) = (m \text{ moles } \text{Ca(OH)}_2 / 100 \text{ g argila}) \times 6,02 \times \text{Área}(\text{ \AA}^2) \times 10^{-2}$$

$$Se(m^2/g) = (n^0 \text{ meq } \text{Ca(OH)}_2 / 100 \text{ g argila}) \times 3,01 \times \text{Área}(\text{ \AA}^2) \times 10^{-2}$$

$$\text{Para } A(\text{cal}) = 44 \text{ \AA}^2 \rightarrow Se(m^2/g) = A_s(\text{meq}/100g) \times 1,3244$$

É notável que o valor teórico para $B=4$ anteriormente estabelecido está bem próximo desse encontrado por Diamond e Kinter [77]. Assim, a equação que relaciona a superfície específica com a atividade superficial da caolinita é:

| |
|---|
| $Se(m^2/g) = A_s(\text{meq}/100g) \times 1,385$ |
|---|

Desse modo, com o objetivo de verificarmos a adequabilidade da equação anterior determinamos a adsorção de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por três caolinitas e uma haloisita cujas superfícies específicas foram perfeitamente caracterizadas por um estudo interlaboratorial que fez uso de diversos métodos de referência e que forneceram resultados concordantes entre si. As caolinitas são:

- **KGa-1:** caolinita da Georgia (EUA), padrão internacional, $\text{Se}=16\text{m}^2/\text{g}$ (adsorção de glicerol); $\text{Se}=19\text{m}^2/\text{g}$ (adsorção de H_2O).
- **KGa-2:** idem, $\text{Se}=25\text{m}^2/\text{g}$ (adsorção de glicerol)
- **China Clay:** caolinita de Cornwall (UK): $\text{Se}=23\text{m}^2/\text{g}$ (adsorção de glicerol)
- **Haloisita** (colorado, Padrão do American Petroleum Institute, API) $\text{Se}=20,0\text{m}^2/\text{g}$ (adsorção de glicerol e EMEG)

Os resultados para a adsorção de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e das respectivas superfícies específicas calculadas são os seguintes:

- **Kga-1 :** $R_S=13,8 \text{ meq}/100\text{g} \rightarrow \text{Se}=13,8 \times 1,385 = 19\text{m}^2/\text{g}$
- **Kga-2 :** $R_S=18,0 \text{ meq}/100\text{g} \rightarrow \text{Se}=18,0 \times 1,385 = 25\text{m}^2/\text{g}$
- **China Clay :** $R_S=17,0 \text{ meq}/100\text{g} \rightarrow \text{Se}=17,0 \times 1,385 = 23,5\text{m}^2/\text{g}$
- **Haloisita (API) :** $R_S=14,5 \text{ meq}/100\text{g} \rightarrow \text{Se}=14,6 \times 1,385 = 20\text{m}^2/\text{g}$

Esses resultados indicam que para os minerais (1/1) a área afetada quimicamente pelo hidróxido de cálcio é realmente igual a 46 \AA^{02} , valor que concorda com aquele previamente determinado por Diamond e Kinter. Podemos então calcular o número de sítios adsorventes ou reativos por unidade de área para cada mineral, cujo valor teórico é igual a $4,35 \text{ sítios}/(\text{m}\mu)^2$.

$$n^{\circ} \text{ de sítios}/(\text{m}\mu)^2 = \alpha = [(6,02 \times R_S)/\text{Se}]$$

- **Kga-1 :** $\alpha = 6,02 \times 13,8/18 = 4,6$
- **Kga-2 :** $\alpha = 6,02 \times 18,0/25 = 4,33$
- **China Clay :** $\alpha = 6,02 \times 17,0/23 = 4,45$
- **Haloisita (API) :** $\alpha = 6,02 \times 14,6/20 = 4,39$

O equacionamento anterior relacionando a superfície específica com a reatividade superficial pode também tomar a seguinte forma :

$$Se = \left[(g \text{ Ca(OH)}_2 / g \text{ solo}) \times 6,02 \times 10^{23} \times \text{Area} (\overset{02}{\text{A}}) \times 10^{-20} / 74 \right] (\text{m}^2 / \text{g})$$

$$Se = \left[(g \text{ Ca(OH)}_2 / 100g \text{ solo}) \times 10^{-2} \times 6,02 \times 10^{23} \times A \times 10^{-20} / 74 \right]$$

$$Se = [\% \text{ Ca(OH)}_2 \times 0,8135 \times \text{Area} (\overset{02}{\text{A}})] (\text{m}^2 / \text{g})$$

Esta última equação é válida para o hidróxido de cálcio sendo adsorvido numa monocamada pelas superfícies dos minerais, caso contrário, ela toma a forma:

$$Se = \left[\% \text{Ca(OH)}_2 \times (0,8135 / n) \times \text{area} (\overset{02}{\text{A}}) \right] \text{m}^2 / \text{g}$$

onde n , que pode ser inteiro ou fracionário, é o número de camadas de hidróxido de cálcio adsorvidas.

Repare que essas equações também podem ser deduzidas através de outra derivação, como segue:

$$Se = \left[\left(\frac{\text{area ocupada pela}}{\text{molécula Ca(OH)}_2} \right) / \left(\frac{\text{massa molecular}}{\text{do Ca(OH)}_2} \right) \times 1,661 \times 10^{-24} \right] \cdot \left[\frac{\% \text{Ca(OH)}_2 \text{ adsorvido}}{100} \right]$$

$$Se = \left(\frac{\text{Area} (\overset{02}{\text{A}}) \times 10^{-20}}{74 \times 1,661 \times 10^{-24}} \right) \cdot \left(\frac{\% \text{ Ca(OH)}_2}{100} \right) = \left[\left(\frac{\text{area} (\overset{02}{\text{A}}) \times \% \text{Ca(OH)}_2}{122,914} \right) \times 10^2 \right]$$

$$Se = \left[\% \text{Ca(OH)}_2 \text{ adsorvido} \times (\text{area 1 molécula cal}) \times 10^2 \right] / 122,914$$

$$\text{Donde: } Se = \% \text{Ca(OH)}_2 \times \text{area Ca(OH)}_2 \times 0,8136 \quad (3')$$

Por outro lado, temos também que:

$$Se(m^2/g) = \left(\frac{g \text{ cal} / g \text{ solo}}{74} \right) \times 6,02 \times 10^{23} \times A(\text{\AA})^2 \times 10^{-20}$$

$$A(\text{\AA})^2 = \left[\frac{74 \times Se(m^2/g) \times 10^{-3}}{(g \text{ cal} / g \text{ solo}) \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-20}} \right] = \left[\frac{74 \times Se(m^2/g) \times 10^{-3}}{(g \text{ cal} / g \text{ solo}) \times 6,02} \right]$$

$$A(\text{\AA})^2 = \left[\frac{12,292 \times Se(m^2/g) \times 10^{-3}}{(g \text{ cal} / g \text{ solo})} \right] = \left(\frac{0,01229 \times Se(m^2/g)}{g \text{ cal} / g \text{ solo}} \right)$$

$$\left\{ \text{Area } (\text{\AA}^2) \text{ ocupada pela molécula do } Ca(OH)_2 \Rightarrow A = \frac{0,01229 \times Se(m^2/g)}{g \text{ cal} / g \text{ solo}} \right\}$$

Tomando como exemplo para cálculo, a caolinita de Cornwall (China Clay) que adsorveu a partir de uma solução de cal 0,63% de $Ca(OH)_2$, vem que:

$$A(\text{molécula cal}) = \left(23,5 \times 0,01229 / 6,3 \times 10^{-3} \right) = 45,85 \text{\AA}^2 \Rightarrow A(\text{cal}) = 46 \text{\AA}^2$$

$$\text{Donde: } Se(m^2/g) = \%Ca(OH)_2 \times 37,421$$

Portanto temos que: $1\% Ca(OH)_2 \equiv 37,4 m^2/g$

Portanto, sabendo a área ocupada pelo $Ca(OH)_2$ na superfície onde é adsorvida, temos a superfície específica da argila já que a $\%Ca(OH)_2$ é um dado experimental obtido de antemão.

VI.4 - A Adsorção de $Ca(OH)_2$ pelos sesquióxidos de ferro e alumínio

Nos casos da goetita, hematita e gibbsita, foram utilizadas espécimes de alta pureza, boa cristalinidade, composição estequiométrica ideal e finamente divididos. Os compostos de ferro foram fornecidos pela Ward's Scientific Establishment (USA) e a gibbsita foi sintetizada em laboratório a partir de uma solução concentrada de Na_2AlO_4 por neutralização lenta com CO_2 . As superfícies específicas foram determinados por três métodos independentes, a saber: adsorção de N_2 , de vapor de H_2O e do EMEG.

O quadro VI.4 resume todos os resultados obtidos.

QUADRO VI.4

| Mineral | Goetita | Hematita | Gibbsita |
|--|---------|--------------------------------|---------------------|
| Método | FeOOH | Fe ₂ O ₃ | Al(OH) ₃ |
| BET/N ₂ (m ² /g) (*) | 16 | 12 | 3 |
| BET/H ₂ O (m ² /g) | 15 | 13 | 3.6 |
| EMEG(m ² /g) | 42.5 | 55 | 11.5 |
| Ca(OH) ₂ (meq/100g) | 18.0 | 14.5 | 2.4 |
| α (mμ) ⁻² | 6.99 | 6.98 | 4.38 |

O exame dos resultados mostra vários fatos importantes:

- (i) as superfícies específicas BET/N₂ e BET/H₂O para os três minerais, concordam entre si;
- (ii) a utilização do EMEG superestima a superfície específica desses três minerais, o que parece ser a causa dos elevados valores encontrados para solos sesquioxídicos quando esse reagente é utilizado (Perez e Castro [148]);
- (iii) as densidades de carga superficial estão em bom acordo com os valores teóricos calculados: 7 sítios/(mμ)² para os compostos de ferro e 4,4/(mμ)² para gibbsita.
- (iv) a adsorção de Ca(OH)₂, a superfície específica e consequentemente σ_s , para a hematita, indicam que sua superfície é hidroxilada e de composição análoga àquela da goetita,
- (v) a interação do hidróxido de cálcio com os óxi-hidróxidos e com a caolinita, é de natureza ácido-básica com os grupos aluminol, ferrol e silanol, além de sítios de Lewis, comportando-se como sítios ácidos.

A influência da cristalinidade na atividade superficial desses minerais é examinada na parte experimental do trabalho.

V.5 - A Especificidade da Adsorção na Caracterização de Superfícies

Um valor para a área ocupada pela molécula do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ numa superfície pode ser obtido geometricamente. Sua estrutura tem configuração hexagonal e apresenta clivagem perfeita. Os cristalógrafos descrevem seus cristais como escalenoédricos ditrigonais pertencendo ao sistema hexagonal-romboédrico. Seus parâmetros da célula unitária são $a=3,59$ e $c=4,91 \text{ \AA}$. Se essa estrutura for preservada quando de sua adsorção, deve-se esperar a formação de uma (mono) camada com $4,9 \text{ \AA}$ de espessura e uma área coberta por molécula como sendo igual a $11,1 \text{ \AA}^2$.

Por outro lado admite-se que a área ocupada por uma dada espécie química adsorvida apresenta um valor se não igual, próximo àquele quando se considera a formação da monocamada na configuração hexagonal compacta e com a mesma densidade encontrada no estado não adsorvido. Partindo dessas premissas, Emmett (1942) propôs a equação utilizada para o cálculo da área da seção transversal com que uma espécie química é adsorvida.

$$A_i = 4 \times 0,8666 \cdot \left[\frac{M}{\rho N_a \cdot 4\sqrt{2}} \right]^{2/3} \Rightarrow A_i = 1,092 \cdot \left[\frac{M}{\rho \cdot N_a} \right]^{2/3} \times 10^{16}$$

onde: M = massa molecular do adsorbato ; N_a = número de Avogadro

ρ = densidade do adsorbato, $N_a=6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$\text{Se}[\rho] = \text{Kg}/\text{m}^3 \rightarrow [A_i] = (\text{nm})^2; [\rho] = \text{g}/\text{m}^3 \rightarrow [A_i] = \text{\AA}^2$$

Portanto, para a molécula do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tem-se que:

$$A_i = 1,092 \left[\frac{74}{2,3 \times 6,02 \times 10^{23}} \right]^{2/3} \times 10^{16} \therefore A_i(\text{cal}) = 15,5 \text{ \AA}^2$$

e para a molecula da agua: $A_i = 10,5_2 \text{ \AA}^2$

Não obstante, essa fórmula deve ser utilizada com cautela já que mais de um valor da área projetada efetivamente ocupada pelo adsorbato pode existir dependendo do adsorvente. Para exemplos com diversos materiais, veja Gregg e Sing [48]. Especificamente para solos e argilas uma compilação apresentada por Sposito [78] a esse respeito está resumida no quadro VI.5, no qual A_i^{cf} significa o valor (A_i) calculado segundo Emmett e (A_i^{cb}) o valor (A_i) encontrado por calibração efetuada com substâncias de área superficial conhecida. As faixas de valores observados para os vários adsorbatos, no caso de solos, demonstra que o modo como a superfície específica foi considerada neste contexto tem fundamento.

QUADRO VI.5

| Adsorbato | T(°K) | $A_i^{cl\ 0.2}$ (Å) | $A_i^{cb\ 0.2}$ (Å) | Faixa de valores observados (Å) |
|--------------------------|-------|---------------------|---------------------|---------------------------------|
| N ₂ | 78 | 16.2 | 16.2 | 13 a 20 |
| Argônio | 77 | 13.8 | 16.7 | 13 a 18 |
| Kriptônio | 78 | 15.2 | 20.2 | 17 a 22 |
| Etileno-glicol | 293 | 22.5 | 33.2 | 23 a 33 |
| EMEG | 293 | 32.3 | 52.3 | 39 a 60 |
| H ₂ O (vapor) | 293 | 10.5 | 10.6 | 7.5 a 19.5 |

Áreas aparentes ocupadas por adsorbatos utilizados com solos e argilas (Sposito [78]). Note a faixa observada para o nitrogênio

Sabe-se que a área ocupada por um adsorbato é dependente de vários fatores como afinidade química, energia superficial, tamanho, geometria, grau de cobertura e densidade de carga superficial entre outros. Esses fatores são minimizados e até podem não existir no caso da adsorção ser o resultado de interações fracas (i) do tipo Van der Waals. Contudo, a compilação de Sposito é sobremaneira instrutiva por si própria, permitindo não considerar os casos anteriores acima de qualquer questionamento. Além disso, toda superfície é sempre irregular e contém diversos tipos de defeitos. Os centros de adsorção física são encontrados no fundo de vales, fendas e vazios estruturais, sendo perfeitamente plausível que uma segunda, ou até mais, camada seja adsorvida antes que a monocamada esteja completa em outras regiões da superfície. É também possível que algumas protuberâncias permaneçam

descobertas até que o restante da superfície seja coberta. Do ponto de vista matemático não há o que opor, e talvez por isso a técnica BET/N₂ veio a ser e ainda é considerada padrão no meio técnico-científico. Exatamente por isso, o seu usuário deve prestar especial atenção às suas limitações:

- (i) a teoria não leva em conta a não uniformidade energética de uma superfície, assumindo que a sua constância. Esta é a causa do desvio de linearidade nas coordenadas BET a baixos valores de (p) , o que obriga a sua aplicação à condição $p > 0,05p_0$;
- (ii) como a teoria não leva em conta a condensação capilar, não se aplica a valores de $(p/p_0) > 0,3$; logo é aplicável somente na faixa $0,05 < (p/p_0) < 0,3$;
- (iii) baseada nas noções da condensação, a teoria BET é empregada somente para descrever a adsorção de vapores e conseqüentemente não pode ser aplicada para a adsorção de gases;
- (iv) a teoria assume tacitamente a constância da área total para cada camada. No caso de um poro com curvatura, a área acessível decresce com o aumento do número de camadas adsorvidas. As tentativas de Brunauer e colaboradores para eliminar ou levar em conta este particular (que é significativo para pequenos poros) foram infrutíferas;
- (v) a teoria assume uma área constante por molécula adsorvida na superfície e não leva em conta quaisquer possíveis alterações no estado de agregação da camada adsorvida.
- (vi) o volume da monocamada adsorvida e o termo relacionado à energia de adsorção são considerados independentes da temperatura.

Não obstante essas limitações intrínsecas à técnica, voltamos a enfatizar que é primordial conhecer o mecanismo de interação entre o adsorbato e o adsorvente.

Assim é que para solos e argilas o método BET com moléculas orgânicas gasosas apolares mostra-se incapaz de fornecer resultados exatos ou reais quando a

amostra contém minerais (2/1) expansíveis. Devido ao aquecimento e evacuação ocorre inevitavelmente um colapso estrutural das unidades estruturais desse tipo de flossilicato na direção do eixo-c, o que leva a distância basal para 10Å (espaçamento interlamelar = $2,2\text{Å}$) impedindo o acesso do adsorbato a essa região interna que responde por 80% ou mais da superfície específica total do mineral. Mesmo que a molécula conseguisse penetrar nessa região (como é o caso da H_2O), para a montmorilonita e a vermiculita a equação BET não é diretamente aplicável porque as condições energéticas governando a formação de complexos interlamelares são muito diferentes daquelas envolvidas no desenvolvimento de multicamadas externas (Newman, 1987). Além disso, na região interlamelar o número de uni-camadas de H_2O formadas é sabidamente restrito (contrariamente ao assumido na teoria) para uma ampla faixa de valores de (p/p_0) , podendo ser praticamente considerado que a umidade adsorvida pelas superfícies internas é constante. Situação similar ocorre com a haloisita que também apresenta superfície interna.

Além disso, o aquecimento mesmo a temperaturas baixas ($50-70^\circ\text{C}$) oxida parte do húmus e origina a expulsão da água molecular ocluída em poros, frestas, ranhuras e fraturas, o que pode provocar o fenômeno conhecido por "spot welding" que leva a uma alteração da (Se), mormente à sua diminuição.

Uma substância formadora do conjunto mineralógico de um solo, pode ter efeitos diametralmente opostos de acordo com o método utilizado. O húmus por exemplo, adsorve o azul de metileno e todos os poli-álcoois acusando elevados valores de superfície específica, enquanto com o N_2 dá-se exatamente o contrário (Guyot [80]).

Finalmente, é imprescindível que o adsorbato seja adsorvido por todos os minerais com a mesma área projetada. Mas nem sempre esse é o caso. Serratosa (1966) mostrou que o íon cetilpiridíneo (brometo de cetilpiridínio) é adsorvido pela montmorilonita paralelamente à superfície enquanto na vermiculita ele o é perpendicularmente devido à maior densidade de carga deste último mineral, o que o obriga a ser adsorvido "em pé" e não "deitado". O azul de metileno é outro exemplo didático a esse respeito, mas diferentemente da espécie anterior o AM^+ se auto re-orienta à medida que o ponto de saturação se aproxima (Hang e Brindley [81]).

No caso de solos sesquioxídicos o principal problema parece ser o excesso de adsorção dos álcoois pelos óxi-hidróxidos livres de ferro e alumínio, já que os resultados de superfície específica obtidos com outros adsorbatos (N_2 , H_2O) são concordantes entre si quando se trata de amostras isentas desses minerais (goetita, hematita e gibbsita).

A esse respeito, examinamos a utilização de polialcoois como adsorbatos para medir parâmetros de superfície de solos e argilas.

Emmett, Brunauer e Love [150] no mesmo ano em que a teoria BET foi apresentada, utilizaram essa técnica (N_2) para medir a superfície específica de solos e seus colóides e quase que juntamente com Makower, Shaw e Alexander [83] concluíram que o método só mede a superfície (área superficial) externa desses materiais. Algum tempo após, MacEwan [44] propôs o uso de moléculas polares puras ou a partir de solução, situação que permite que essas moléculas com seus dipolos tenham acesso à região interlamelar. Imediatamente então, surgiram métodos preconizando a utilização do glicerol, o etileno-glicol, íons alquil-amônio, o íon cetilpiridínio, e mais recentemente o EMEG (2-etóxi-etanol). Este último hoje é aceito internacionalmente na Área da Ciência do Solo e adotado pelo Soil Management Support Service e pelo Soil Conservation Bureau, ambos ligados ao U.S. Department of Agriculture. Outros laboratórios de referência como o Soil Salinity Laboratory (Riverside, Califórnia), o Serviço Nacional de Levantamentos e Conservação de Solos (EMBRAPA) e o Instituto Agrônômico de Campinas, também o adotaram e utilizam correntemente. Sem discussão.

Há já algum tempo venho constatando que o EMEG superestima a superfície específica de oxissolos, o que nos levou a utilizar o Azul de Metileno e mais recentemente a adsorção de N_2 baixa temperatura, métodos que apontam nesse sentido agora respaldados pela adsorção de $Ca(OH)_2$.

Cumpre enfatizar que os polialcoois fornecem resultados coerentes entre si, mostrando que o mecanismo ou a química da adsorção é a mesma para todos eles. Por exemplo, o trabalho de Guedes e Ferreira [84] a esse respeito, é típico. O uso do EMEG impôs-se devido ao seu menor ponto de ebulição e facilidade de evaporação, o

que encurta consideravelmente o tempo do ensaio, que só requer um dessecador evacuável. O quadro VI.6 mostra que os polialcoois fornecem resultados precisos, como já provaram diversos autores.

QUADRO VI.6

| SOLO | EMEG | EG | GLCR |
|------|------|----|------|
| MAPA | 41 | 40 | 41 |
| MOPA | 45 | 45 | 45 |
| ARPB | 45 | 45 | 46 |
| CTPB | 54 | 49 | 52 |
| JPPB | 50 | 51 | 51 |
| TEPB | 53 | 53 | 50 |
| PDMA | 33 | 35 | 34 |
| SLMA | 23 | 28 | 32 |
| VGMA | 49 | 49 | 50 |
| BUPI | 34 | 34 | 34 |
| CAPI | 46 | 47 | 48 |
| GIPI | 43 | 42 | 44 |

Superfície específica (m^2/g) de Solos Laterizados do Nordeste (Guedes e Ferreira, [84]). Os resultados BET/ N_2 (Ferreira e Brito [149]) e Azul de Metileno são 1,535 vezes menores do que aqueles obtidos com o EMEG, valor um pouco menor do que aquele proveniente de meus ensaios com EMEG e o N_2 que foi igual a 2,5 vezes.

Tanto quanto foi possível saber através da literatura mais recente sobre o assunto, não há nenhum estudo fundamental sobre a interação do EG, Glicerol e EMEG com solos e argilas. Um único estudo espectroscópico foi efetuado (EIV - Transformada de Fourier) com a montmorilonita, que confirmou os resultados dos inúmeros estudos gravimétricos.

Entre as possíveis causas para essa superadsorção é possível admitirmos duas hipóteses plausíveis: (i) a adsorção de mais de uma monocamada de moléculas que certamente devem interagir entre si através de pontes de hidrogênio, tal qual

como com a água, e (ii) a molécula pode ser adsorvida com uma área diferente daquela que se admite. Alguns estudos esparsos (Dutta e Jakhar [86]) assinalam no sentido da contribuição do cátion trocável: quanto maior a carga catiônica, maior a adsorção do álcool. Para a caolinita e a montmorilonita esse efeito é particularmente forte quando o complexo sortivo é dominado pelo Al^{+3} (McNeal, [87]). Seja qual for a razão, está claro que os resultados obtidos com esses três compostos hidroxilados polares devem ser vistos com restrição e interpretados com cuidado, como já alertado por Perez e Castro [148].

Devido a todos esses problemas é recomendável sempre utilizar mais de um método ou pré-tratar a amostra do solo para que se tenha uma visão bem definida da situação. Entre os tratamentos podem ser citados: lavagem com água para eliminar sais solúveis; oxidação da matéria orgânica com H_2O_2 ; eliminação dos carbonatos com tampão acético pH=5,5; extração do ferro livre com DCB (pH=7,3) e saturação com um cátion conhecido. Apenas os tratamentos necessários devem ser efetuados para que a fração argila sofra o menor dano possível. Os dois resultados juntos - a amostra bruta e a tratada - são no mais das vezes muito mais informativos do que um ou outro isoladamente. Nesse contexto de evitar tratamentos químicos mais ou menos agressivos, é que se enquadram os métodos de adsorção a partir de solução, utilizando o azul de metileno e o $Ca(OH)_2$.

O solo e seus minerais, diferentemente de outras substâncias puras ou em misturas, têm o mérito de mostrar a relatividade das técnicas de caracterização de superfícies, se mal aplicadas e interpretadas.

Por isso é imprescindível que qualquer medida realtiva a caracterização de uma superfície seja sempre acompanhada do relato do método utilizado, bem como dos eventuais tratamentos aplicados ao material.

VI.6 - A ocupação e a distribuição de moléculas de água e hidróxido de cálcio adsorvidas na superfície da caolinita

Examinamos nesta seção a ocupação da superfície da caolinita por moléculas de água e de hidróxido de cálcio bem como sua distribuição

VI.6.1 - A adsorção de Ca(OH)_2

% Ca(OH)_2 adsorvida = 0,51% (pêso)

(i) número de moléculas de Ca(OH)_2 adsorvidas/100g de caolinita:

$$n = \left[0,51 \times 6,02 \times 10^{23} / 74 \right] = 41,5 \times 10^{20} / 100\text{g} \equiv 41,5 \times 10^{18} \text{ g}$$

(ii) concentração de Ca(OH)_2 na superfície da caolinita:

$$C_s = (41,5/6,02) = 6,89 \text{ mmoles } \text{Ca(OH)}_2 / 100\text{g} \equiv 6,89\text{c mols / kg}$$

(iii) densidade superficial do Ca(OH)_2 :

$$\sigma_s = \left[6,89 \times 10^{-2} / 19,0 \right] = 3,626 \times 10^{-3} \text{ mmoles / m}^2$$

$$\begin{aligned} \sigma_s &= 3,626 \times 10^{-7} \text{ mmoles / cm}^2 \times 6,02 \times 10^{18} \text{ moléculas / m}^2 \times 10^6 \\ &= 21,83 \times 10^{17} \text{ moléculas / m}^2 \end{aligned}$$

$$\sigma_s = 2,183 \times 10^{18} \text{ moléculas / m}^2 \Rightarrow \sigma_s = 3,63 \text{ } \mu\text{moles / m}^2$$

(iv) área ocupada por 1 molécula de Ca(OH)_2 :

$$A = [100/0,602 \times 3,63] = 45,8 \approx 46 \text{ A}^{0,2}$$

ou então

$$Se(m^2 / g) = 6,89 \times 6,02 \times 10^{-2} \times Area(A)^{0,2}$$

$$Area = Se(m^2 / g) \div 0,4148$$

$$Area(Ca(OH)_2) = [19/0,4148] = 46 \text{ A}^{0,2}$$

(v) densidade de sítios reativos (admitindo reação equivalente):

$$\theta = [6,89 \times 2/19] \times 6,02 = 4,37 \text{ sítios / } (m\mu)^2$$

(vi) densidade de moléculas de cal reativas na superfície:

$$\alpha_{cal} = [6,89/19] \times 6,02 = 2,18 \approx 2,2 / (m\mu)^2$$

VI.6.2 - Adsorção de Vapor D'Água (método "single point" a $(p/p_0)=0,2$)⁽¹⁾

H₂O adsorvida = 0,54% (peso)

(i) n° moléculas adsorvidas: $n=180,6 \times 10^{20}/100g$.

(ii) $C_s=(180,6/6,02)=30 \text{ mmoles}/100g \equiv 30 \text{ cmoles}/Kg$

(iii) $\sigma_s = [0,30 \text{ mmoles}/g / 19m^2/g] = 15,789 \times 10^{-3} \text{ mmoles}/m^2$

$$\sigma_s = 15,789 \times 10^{-7} \text{ mmoles} / \text{cm}^2$$

$$\sigma_s = 9,50 \times 10^{18} \text{ moléculas}/m^2 \equiv 9,5 \text{ moléculas}/(m\mu)^2 \equiv 164 \text{ mmoles}/m^2$$

(1) Kutilek [88], Dednik e Staviski [89], Newman [79]

A pressão relativa do vapor d'água de 0,20, corresponde a uma variação de energia livre (ΔG)

igual a: $\Delta G = \left(\frac{RT}{M}\right) \cdot \ln(p/p_0) \approx -53 \text{ cal/g}$

$$(iv) \quad A(H_2O) = [100 / 0,602 \times 16] = 10,5 \text{ \AA}^2$$

$$\text{ou então: } \theta = [30 \times 6,02 / 19] = 9,5 / (\text{my})^2 \text{ e } A = (100 / 9,5) = 10,5 \text{ \AA}^2$$

Repare agora qual a razão entre a densidade de ambas as moléculas reativas na superfície da caolinita é $(9,5/2,2) \approx 4$ vezes para H_2O e o $Ca(OH)_2$. Isso significa que cada 46 \AA^2 (meia célula unitária) da sua superfície é coberta por 4 moléculas de H_2O ; ou seja: a CU fica coberta com $8H_2O$. Temos então $(46 \text{ \AA}^2 / 4) = 11,5 \text{ \AA}^2$ /molécula H_2O e a porcentagem máxima teórica de água capaz de ser adsorvida pela caolinita é portanto:

$$\% H_2O (\text{má x}) = \left(\frac{8 \times 18}{516} \right) \times 100 = 27,91\%$$

Logo, a massa ativa percentual da KGa-1 é:

$$Ma (H_2O) = (0,54 / 27,91) \times 100 = 1,93\%$$

No caso do $Ca(OH)_2$ esse valor é igual a:

$$Ma (Ca(OH)_2) = (0,51 \times 0,2868) \times 100 = 1,8\%$$

A densidade linear de moléculas reativas é calculada como:

$$\sigma_e(\text{cal}) = (4,35 \times 10^{14})^{1/2} = 2,1 \times 10^7 \text{ moléculas / cm};$$

$$\sigma_l(H_2O) = (9,5 \times 10^{14})^{1/2} = 3,1 \times 10^7 \text{ moléculas / cm}$$

e a distância entre um sítio reativo e outro é $d_{st} = (\sigma_\lambda)^{-1} \text{ cm}$

$$d_{st}(\text{cal}) = 4,8 \text{ \AA}; \quad d_{st}(H_2O) = 3,2 \text{ \AA}$$

Keenan et al. [151] determinaram para a caulinita Peerless (<0,5 μm) a %H₂O adsorvida numa camada monomolecular (0,788%) e a sua superfície específica pelo método BET/N₂=27,6m²/g. Efetuando os mesmos cálculos para este caso, vem que:

$$\sigma_s = [0,4378/27,6] = 15,862 \times 10^{-3} \text{ mmoles H}_2\text{O} / \text{m}^2$$

$$\sigma_s = 9,55 \text{ sítios} / (\text{m}\mu)^2 \equiv 15,87 \mu\text{mols} / \text{m}^2 \approx 16 \mu\text{mols} / \text{m}^2$$

$$\sigma_s = [43,78 \times 6,02/27,6] = 9,549 \approx 9,55 / (\text{m}\mu)^2$$

$$A(\text{H}_2\text{O}) = (100/9,55) = 10,47 \approx 10,5 \text{ \AA}^2$$

$$M_a(\text{caol}) = (0,788/27,91) \times 100 = 2,8\%$$

$$\sigma_1 = (9,55 \times 10^{14})^{1/2} = 3,1 \times 10^7 \text{ moléculas} / \text{cm}$$

$$\text{distancia entre os sítios} = 3,2 \text{ \AA}^2$$

Note que a razão entre as áreas aparentes ocupadas pelas moléculas do Ca(OH)₂ e da H₂O é igual a 4,38, a densidade superficial de sítios reativos com relação ao hidróxido de cálcio.

Esses resultados em conjunto indicam que o Ca(OH)₂ é adsorvido através de uma reação equivalente, ou seja, a sua molécula interage com dois sítios reativos localizados numa superfície de 46 \AA^2 .

É interessante notarmos que o valor da Se(BET/N₂) é exatamente igual àquele determinado pela adsorção de água (BET/H₂O):

$$\text{Se}(\text{H}_2\text{O}) = 0,788 \times 35,12 = 27,7 \text{ m}^2/\text{g}$$

Pode-se então escrever que: %N₂(ads) x 69,66 = % H₂O(ads) x 35,12 ou seja: %N₂ (ads) = [0,788 x 35,12 / 69,66] = 0,397% - 0,4%.

Isso equivale a adsorção de 3,97 mg N₂/g caulinita, sendo notável o fato dessa quantidade ser quase duas vezes menor do que aquela referente a água, já

que a área (aparente) ocupada pelo N_2 é 54% maior do que a ocupada pela molécula de água. De fato, há menos moléculas de N_2 adsorvidas do que de H_2O , aquelas distando entre si 4Å . O volume ocupado por 1 molécula de H_2O é igual a $V(H_2O) = (18/6,02) \times 10^{-23} = 29,9 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \cong 29,9 \text{ Å}^3$, donde vem que o seu diâmetro é igual a $3,85\text{Å}$ (ou $3,1\text{Å}$ para a forma cúbica).

O mesmo cálculo para nitrogênio indica um $\varnothing = 3,7\text{Å}$. Dêsse modo, aparentemente não há folga (superfície livre) entre as moléculas adsorvidas, em vista de que esses 0,397% N_2 adsorvido correspondem a 2,845 moléculas de $N_2/46 \text{ Å}^2$ ou 61.850 moléculas $N_2/(d\mu)^2$: ou seja, aproximadamente $6N_2$ por célula unitária da caolinita. No entanto, o volume de N_2 adsorvido pelo poliedro de dimensões $(5,14 \times 8,93 \times 3,0)\text{Å}$ excede o volume ocupado pelas 3 moléculas de N_2 (por meia CU) em $58,38 \text{ Å}^3$, o que significa uma porosidade igual a 42,4%! Realmente. Seja V = volume vazio e p = a porosidade.

$$V(\text{vazio}) = [(5,14 \times 8,93 \times 3,0) - (26,44 \times 3)] = (137,7 - 79,29) = 58,38 \text{ Å}^3$$

$$\text{donde: } p = (58,38/137,7) \times 100 = 42,4\%$$

O valor $26,44 \text{ Å}^3$ é o volume da molécula do N_2 , calculado como:

$$V(N_2) = \left(\frac{15,92}{6,02} \right) \times 10^{-23} = 26,44 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \cong 26,44 \text{ Å}^3$$

onde: 15,92 = volume molecular do nitrogênio (sólido). O diâmetro molecular da molécula do N_2 é então $(1,85 \times 2) = 3,70\text{Å}$. Tchapek [90] dá $4,0\text{Å}$ para esse valor.

Esta conclusão não é de se admirar, já que são poucas as formas geométricas capazes de ocupar integralmente um dado volume sem deixar espaço livre. Considerando então as moléculas do N_2 e da H_2O como esferas ideais, qual é a eficiência de ocupação do "espaço" disponível quando em arranjos compactos bidimensionais?

- (i) esferas distribuídas num reticulado quadrado : $E_f = 78.5\%$
- (ii) esferas distribuídas num reticulado triangular : $E_f = 91\%$

De acordo com estes resultados podemos considerar que o Ca(OH)_2 não é adsorvido pelos minerais do solo (pelo menos para a caolinita) com a mesma forma com que se apresenta na portlandita e até mesmo na forma sólida em soluções super saturadas.

Os resultados desta sação indicam que o Ca(OH)_2 em solução não é adsorvido pela caolinita (provavelmente também pelos outros minerais secundários) com a mesma estrutura cristalográfica com que se apresenta na portlandita e mesmo quando em solução supersaturada. Ou seja, a densidade do hidróxido de cálcio adsorvido não é a mesma do Ca(OH)_2 sólido e pulverulento.

É possível termos uma boa apreciação dessa questão através de alguns cálculos simples utilizando os resultados experimentais obtidos anteriormente.

Seja então ρ_c densidade da cal adsorvida.

$$\rho_c = \left(\frac{\text{massa de cal adsorvida por célula unitária}}{\text{volume de cal adsorvida por CU}} \right)$$

$$\text{Volume de cal adsorvida/célula unitária} = (2 \times 5,14 \times 8,93 \times h) \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

onde h = espessura da molécula de cal adsorvida (metros)

Massa da cal adsorvida/ CU da caolinita = massa da CU x fração (%) de cal adsorvida

$$\text{massa da CU(caolinita)} = \left[\frac{516}{6,02 \times 10^{23}} \right] = 857 \times 10^{-24} \text{ g}$$

- fração percentual da cal adsorvida = dado experimental

$$\text{Então: } \rho_c = \left(\frac{857 \times 10^{-24} \times \% \text{cal} / 100}{2 \times 5,14 \times 8,93 \times h \times 10^{-30}} \right) \text{ g/m}^3$$

No caso da caolinita China Clay, a % cal adsorvida = 0,63%

$$\rho_c = \left(\frac{857 \times 10^{-24} \times 0,0063}{91,8 \times 10^{30} \times h} \right) \Rightarrow \rho_c = \frac{0,05882 \times 10^6}{h}$$

Assim, o produto $\rho_c \cdot h = (5,882 \times 10^4 \times 10^{-10}) = 5,882 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2$

Por outro lado, já sabemos que:

$$\rho_c \cdot h = \% \text{cal ads.} / \text{Se}(\text{m}^2 / \text{g}) \times 10^2 \Rightarrow \rho_c \cdot h = \left(\frac{0,63}{1071} \right) \times 10^{-2} = 5,882 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2$$

Portanto temos de acordo com o valor de ρ_c , que:

$$\rho_c = 2,3 \times 10^6 \text{ g/m}^3 \Rightarrow h = 0,0256 \text{ \AA}$$

$$\text{Se } h = 5 \times 10^{-10} \text{ m} \Rightarrow \rho_c = 1,18 \times 10^4 \text{ g/m}^3 \equiv 0,0118 \text{ g/cm}^3!$$

Os mesmos resultados são obtidos por uma outra via, a saber:

Número de células unitárias de caolinita/100g = $N(\text{CU})/100\text{g}$

$$N(\text{CU})/100\text{g} = \frac{N \times 100}{\text{PM}} = \left(\frac{6,02 \times 10^{23} \times 10^2}{516} \right) = 1,1667 \times 10^{23} \text{ CU/100g}$$

Logo, sabendo que a caolinita adsorveu 0,63% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, temos que 1CU de caolinita adsorveu $(0,63/1,1667) \times 10^{-23} \text{ g Ca}(\text{OH})_2 \equiv 0,54 \times 10^{-23} \text{ g cal}$.

Portanto, vem imediatamente que:

$$\rho_c \text{ (cal adsorvida)} = \left(\frac{0,54 \times 10^{-23}}{(2 \times 5,14 \times 8,93 \times h) \times 10^{-30}} \right) \text{g/m}^3$$

$$\rho_c \text{ (cal adsorvida)} = \left(\frac{0,54}{91,8 \cdot (h)} \times 10^7 \right) = \left(\frac{5,882 \times 10^{-3} \times 10^7}{h} \right) \text{g/m}^3$$

$$\rho_c \text{ (cal adsorvida)} = \left(\frac{5,882}{h} \times 10^4 \right) \text{g/m}^3$$

Se admitirmos que $h = 5 \text{ \AA}$, obtemos para ρ_c (cal adsorvida) :

$$\rho_c = \left(\frac{5,882}{5} \times 10^4 \right) = (1,18 \times 10^4) \text{g/m}^3 = 0,0118 \text{g/cm}^3$$

Se por outro lado, fazemos ρ_c (cal adsorvida) = $(2,3 \times 10^6) \text{g/cm}^3$:

$$h = \left(\frac{5,882 \times 10^4}{2,3 \times 10^6} \right) \text{\AA} \Rightarrow h = 0,0256 \text{ \AA}$$

Esse são valores muito pequenos; no caso da densidade cerca de 192 vezes menor do que aquele para o Ca(OH)_2 sólido e pulverulento.

Tomemos então para h o valor cristalográfico de 5 \AA e admitamos que o hidróxido de cálcio que reage com a superfície é equivalente a uma camada monomolecular. Temos então que:

$$\% \text{Ca(OH)}_2 \text{ ads} = \left[\text{Se}(\text{m}^2 / \text{g}) \times \rho (\text{g} / \text{m}^3) \times h (\text{m}) \times 100 \right]$$

ρ = massa específica (real) do $\text{Ca(OH)}_2 = 2,3 \times 10^6 (\text{g} / \text{m}^3)$

h = espessura (metros) da monocamada de Ca(OH)_2

Usando para h o valor cristalográfico de 5 \AA , a equação toma a seguinte forma:

$$\% \text{Ca(OH)}_2 = [\text{Se} \times 0,115]$$

Vindo então que:

- KGA - 1: $(18 \times 0,115) = 2,07\% \text{ Ca(OH)}_2$
- KGA - 2: $(25 \times 0,115) = 2,87\% \text{ Ca(OH)}_2$
- China Clay: $(23,5 \times 0,115) = 2,70\% \text{ Ca(OH)}_2$

Esses resultados são superiores aos determinados experimentalmente, que são os seguintes:

$$\% \text{Ca(OH)}_2 = \left[\frac{\text{meq}}{100\text{g}} \right] \text{Ca(OH)}_2 \times 0,037$$

- KGa - 1: $0,51\% \text{ Ca(OH)}_2$
- KGa - 2: $0,67\% \text{ Ca(OH)}_2$
- China Clay: $0,63\% \text{ Ca(OH)}_2$

Essa discrepância pode ser devida ao valor de h admitindo-se a formação da monocamada em arranjo compacto. Partindo então dos valores experimentais para a adsorção da cal, podemos calcular os seus valores para cada mineral.

$$h(\text{metros}) = \frac{\% \text{Ca(OH)}_2 \text{ adsorvida}}{\text{Se}(\text{m}^2/\text{g}) \times \rho(\text{g}/\text{m}^3) \times 10^2}$$

$$h(\text{metros}) = \left[\frac{\% \text{Ca(OH)}_2}{\text{Se}} \right] \times (43,5 \times 10^{-10})$$

| | | | |
|--------|--|---|------------------------------|
| Assim: | <ul style="list-style-type: none"> • KGa - 1: $h = 1,27 \times 10^{-10}$ metros • KGa - 2: $h = 1,21 \times 10^{-10}$ metros • China Clay: $h = 1,19 \times 10^{-10}$ metros | } | $\bar{h} = 1,22 \text{ \AA}$ |
|--------|--|---|------------------------------|

O valor teórico de h , calculado a partir dos parâmetros de superfície para uma massa ativa igual a 100% é o seguinte:

$$h \text{ (teórico)} = \left(\frac{775,22 \times 37,02 \times 10^{-3}}{1071,35 \times 2,3 \times 10^6 \times 10^2} \right) = \left(\frac{28,69864}{246410,5} \times 10^{-6} \right) = (1,165 \times 10^{-4} \times 10^{-6}) \text{ metros}$$

$$h \text{ (teórico)} = 1,165 \times 10^{-10} \text{ metros} = 1,165 \text{ \AA}$$

Então, a relação entre o hidróxido de cálcio adsorvido e a superfície específica (no caso da caolinita), passa a ser:

$$\% \text{Ca(OH)}_2 = S_e (\text{m}^2 / \text{g}) \times 2,3 \times 10^6 \times 1,165 \times 10^{-10} \times 100$$

$$\% \text{Ca(OH)}_2 = 0,026795 \times S_e (\text{m}^2 / \text{g})$$

Isso significa que cada 1 (m^2 / g) de superfície específica, corresponde a uma absorção de 0,7211 meq/100g de Ca(OH)_2 ou aproximadamente a 0,03% de Ca(OH)_2 .

Pela combinação das equações anteriores, vem imediatamente que:

$$\% \text{Ca(OH)}_2 \text{ ads.} = A_s (\text{meq/hg}) \times 1,382 \times 0,026795$$

$$\% \text{Ca(OH)}_2 \text{ ads.} = R_s (\text{meq}/100\text{g}) \times 0,03703$$

Repare que o produto $(2,3 \times 1,165 \times 1,38 \times 10^{-2}) = 0,03703$ é o miliequivalente do Ca(OH)_2 expresso em gramas.

Para as caolinitas ensaiadas confirma-se os resultados anteriores.

Os valores calculados anteriormente para ρ_c (cal adsorvida) e h , são aparentemente muito menores do que o esperado porque o volume ocupado pela

cal adsorvida pode ter sido superestimado. A massa de Ca(OH)_2 adsorvido por 1 CU da caolinita ($0,54 \times 10^{-23}$ g cal) corresponde ao volume (no estado pulverulento) de $0,235 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$; mas esse valor pode não ser válido para o estado adsorvido.

Não obstante esses resultados, é também possível deduzirmos uma expressão para o cálculo da espessura (média) dos cristais de caolinita: a espessura média basal (E_m^b).

$$E_m^b(\text{Å}) = \left[\frac{2 \times \% \text{Ca(OH)}_2 \times 10^5}{\text{Se}(\text{m}^2/\text{g}) \times R_s(\text{meq}/100\text{g})} \right] = \left[\frac{7.408}{\text{Se}(\text{m}^2/\text{g})} \right]$$

No caso das caolinitas utilizadas, temos que:

$$\bullet \text{KGa-1: } E_m^b = \left(\frac{2 \times 0,51 \times 10^5}{19 \times 13,8} \right) = 389 \text{ Å} \approx 54 \text{ unidades basais}$$

$$\text{ou então: } (7408 / 19) = 390 \text{ Å}$$

$$\bullet \text{KGa-2: } E_m^b = (7400/25) = 296 \text{ Å} \approx 41 \text{ UB's}$$

$$\bullet \text{China Clay: } E_m^b = (7400/23,5) = 315 \text{ Å} \approx 44 \text{ UB's}$$

Note que não se trata de unidades cristalográficas mas sim de unidades basais (UC+ espaçamento basal), as quais somadas completam a espessura do cristal. O número de unidades cristalográficas é naturalmente igual a: $n^\circ \text{UC} = (\text{UB} + 1)$. Logo; temos para as caolinitas os seguintes resultados:

KGa-1: 55 UC's;

KGa-2: 42 UC's;

China Clay: 45 UC's

Portanto, para se ter a espessura real do cristal é preciso somar à unidades basais, 1 unidade cristalográfica ou $4,35 \text{ Å}$.

Assim, se fôsse possível individualizar as unidades cristalográficas da caolinita, mediríamos através da superfície específica uma espessura igual a

$[7408/1071] = 6,92\text{Å}$ que é um valor bem próximo de $7,1\text{Å}$. Para a montmorilonita mediríamos $[7408/800] = 9,26\text{Å}$, em ótimo acordo com os $9,3\text{Å}$ reais.

Apresentamos no quadro VI.7 então para uma série de amostras de caolinitas brasileiras (Souza Santos, [23]) e americanas (Philen et al., [91]) algumas características micromeríticas calculadas a partir da superfície específica. Todas são de origem hipogênica o que não impede algumas (Anna e Georgia IV, p.ex.) de serem finamente divididas e tão pouco espessas quanto as de origem epigênica usualmente o são. Esses resultados estão em pleno acordo com os relatados por Fripiat e Gastuche [92] para dois solos do ex-Congo Belga para os quais a fração de tamanho dominante, concentrando cerca de 80 a 85% dos minerais ativos, é aquela com $\varnothing_m < 0,2\mu$.

Os cristais de caolinita presente nos solos sequioxídicos utilizados neste trabalho, têm como média $\varnothing_m < 0,196\mu \approx 0,2\mu$ também em perfeita sintonia com o supra referido estudo e o anteriormente apresentado e discutido sobre a caolinita em solos tropicais.

Um trabalho relevante e didático com respeito à caracterização micromerítica e cristaloquímica da caolinita, foi apresentado por Gomes [93]. Utilizando uma caolinita inglesa refratária (fireclay) de Ashfield segregada por ultracentrifugação, determinou (entre outros parâmetros) a espessura média dos cristais caoliniticos formadores de cada fração granulométrica, por microscopia eletrônica. O quadro VI.8 mostra os valores obtidos pelo referido autor. Aqueles para (σ_s) foram calculados este autor.

Percebe-se claramente a concordância dos valores da (E_m^b) com aqueles obtidos pela adsorção do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, bem como os calculados através da relação (deduzida) entre o consumo de cal, a Se e a Rs.

Chama a atenção o paulatino aumento da CTC (pH=7) com a diminuição do tamanho dos cristais caoliniticos, aquela dobrando quando este diminui 10 vezes. Mas o fato realmente notável é a constância da densidade superficial de carga, o

que demonstra a homogeneidade cristaloquímica intraespecífica dos diversos tamanhos de cristais.

Por outro lado, pode ser escrito que a espessura da molécula do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adsorvido é dada por :

QUADRO VI.7

| Caolinita | Se(m^2/g) | CTCV(meq/hg) | $\varnothing_m(\mu)$ | $E_m^0(\text{Å})$ | n° UC's | %Cal | Ma(%) |
|--------------------|-----------------------------|--------------|----------------------|-------------------|---------|------|-------|
| Suzano | 31,2 | 22,6 | 0,285 | 237 | 34 | 0,83 | 2,9 |
| Klabin | 29,5 | 21,3 | 0,30 | 251 | 36 | 0,79 | 2,75 |
| Itaim | 29,3 | 21,2 | 0,30 | 253 | 36 | 0,78 | 2,7 |
| PB-2 | 27,9 | 20,2 | 0,32 | 265,5 | 38 | 0,74 | 2,6 |
| Piauí | 26,6 | 19,2 | 0,33 | 278,5 | 40 | 0,71 | 2,5 |
| Ribeirão | 26,5 | 19,2 | 0,33 | 280 | 40 | 0,71 | 2,5 |
| Cotia | 25,1 | 18,2 | 0,35 | 295 | 42 | 0,67 | 2,3 |
| Belo Horizonte | 18,0 | 13,0 | 0,49 | 412 | ~59 | 0,48 | 1,7 |
| Santana | 12,9 | 9,3 | 0,69 | 574 | 81 | 0,34 | 1,2 |
| Ana Steve | 15,6 | 11,3 | 0,57 | 475 | 67,5 | 0,42 | 1,45 |
| Serrinha | 11,8 | 8,5 | 0,75 | 628 | 89 | 0,31 | 0,8 |
| Georgia (USA) | 17,3 | 12,5 | 0,51 | 428 | 61 | 0,46 | 1,6 |
| Haloisita (N.Car) | 24 | 17 | 0,37 | 309 | 44 | 0,64 | 2,2 |
| Bath (S.Carol.) | 17 | 12 | 0,52 | 436 | 62 | 0,45 | 1,6 |
| Georgia (I) | 15 | 11 | 0,59 | 494 | 70 | 0,40 | 1,4 |
| Haloisita Colorado | 20 | 14,5 | 0,44 | 370 | 53 | 0,53 | 1,9 |
| Aiken I (S.Car) | 16 | 12 | 0,56 | 463 | 66 | 0,43 | 1,5 |
| Raleigh (N.Car) | 11 | 8 | 0,81 | 673 | 95 | 0,29 | 1,0 |
| Georgia (II) | 18 | 13 | 0,49 | 412 | 59 | 0,48 | 1,7 |
| Aiken (II) | 23 | 16,5 | 0,39 | 322 | 46 | 0,61 | 2,15 |
| Georgia (III) | 32 | 23 | 0,28 | 231,5 | 33 | 0,85 | 3,0 |
| Georgia (IV) | 20 | 14,5 | 0,44 | 370 | 53 | 0,53 | 1,9 |
| Anna (Illinois) | 32 | 23 | 0,28 | 231,5 | 33 | 0,85 | 3,0 |
| Bath (II) | 16 | 11,5 | 0,56 | 463 | 66 | 0,43 | 1,5 |

Souza Santos [23]: BET/ N_2 ; Philen e tal. [91] : EMEG

QUADRO VI.8

| D. (μ) | <1,0 | 1,0-0,9 | 0,9-0,8 | 0,8-0,7 | 0,7-0,6 | 0,6-0,5 | 0,5-0,4 | 0,4-0,3 | 0,3-0,2 | 0,2-0,1 | <0,1 |
|----------------------------|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------|
| % fração | 100 | 16 | 18 | 15 | 13 | 10 | 9 | 7 | 5 | 3 | 4 |
| $E_m^p(\text{Å})$ | 285 | 345 | 323 | 305 | 288 | 265 | 243 | 226 | 204 | 158 | 126 |
| CTC(pH=7) | 10,5 | 8,7 | 8,9 | 9,3 | 9,9 | 10,6 | 11,5 | 12,7 | 13,8 | 15,2 | 20,5 |
| $\sigma_s (\text{m}\mu)^2$ | 1,25 | 1,20 | 1,17 | 1,17 | 1,12 | 1,12 | 1,14 | 1,12 | 1,12 | 1,11 | 1,11 |

$$h(m) = \left[\frac{\text{mol Ca(OH)}_2 \times n^0 \text{ moles Ca(OH)}_2 \text{ adsorvidos / cm}^2}{\text{densidade do Ca(OH)}_2 \text{ adsorvido}} \right]$$

$$h = [74 \times n^0 \text{ moles Ca(OH)}_2 \cdot \text{cm}^{-2} / 2,3] \Rightarrow h = [32,174 \times n^0 \text{ moles Ca(OH)}_2 / \text{cm}^2] \text{ cm}$$

Admitindo-se que o número de moles de hidróxido de cálcio adsorvido representa o valor de saturação da superfície da caolinita numa monocamada e é determinado experimentalmente, temos que no caso da China Clay esse valor é igual a 44mmoles/mol de caolinita. Como para essa amostra $1\text{g} \equiv (23,5 \times 10^4) \text{ cm}^2$ e sua adsorção é $(44 / 516) \times 10^{-3} = (8,53 \times 10^{-5})$ mols de Ca(OH)_2 , vem que 1cm^2 da sua superfície é ocupado por $[(8,53 \times 10^{-5}) / (23,5 \times 10^4)]$ moles de Ca(OH)_2 ; ou, $3,63 \times 10^{-10}$ moles $\text{Ca(OH)}_2/\text{cm}^2$.

Relembremos também que a espessura média de uma monocamada de água adsorvida estatisticamente definida, é da ordem de $2,5 \overset{\circ}{\text{Å}}$ de acordo com o seu diâmetro.

Portanto, a espessura da camada de hidróxido de cálcio deve ser:

$$h = (32,174 \times 3,63 \times 10^{-10}) \text{ cm} = 1,17 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

Essa ordem de grandeza para (h) pode ser checada indiretamente para a caolinita por duas maneiras independentes.

[1] Seja um capacitor cilíndrico (para facilitar os cálculos) cuja densidade superficial de carga é dada por:

$$\sigma_c = \left[\frac{D \cdot \psi}{4\pi \cdot h} \right] = \left(\frac{q}{S} \right)$$

onde: $\left\{ \begin{array}{l} q = \text{carga elétrica} \\ D = \text{constante dielétrica do meio: } 80 \\ \psi = \text{potencial elétrico (eletrocínético)} \\ h = \text{espessura da camada eletrificada} \end{array} \right.$

O valor de (ψ) para a caolinita e solos sesquioxídicos em meio fortemente alcalino (pH elevado), para concentrações de (OH^-) maiores que $1,5 \times 10^{-4}$ moles/l, segundo os minuciosos experimentos de Coughanour e Utter [94] e Marshall [95]) entre outros, pode ser tomado como 80mV. Então:

$$\sigma_c = \left[\frac{80 \times 80 \times 10^{-3}}{4 \times 3,14 \times 10^{-8} \times 3 \times 10^2} \right] = 1,7 \times 10^5 \text{ uec(cgs)}$$

O fator (3×10^2) converte volts para uec. Como a carga elétrica elementar tem o valor $4,8 \times 10^{-10}$ uec, σ_s é igual a:

$$\sigma_s = \left[\frac{1,7 \times 10^5}{4 \times 10^{-10}} \right] = 3,5 \times 10^{14} \text{ cargas / cm}^2 \equiv 3,5 \text{ e / (m}\mu\text{)}^2$$

A densidade linear de carga é então igual a:

$$\sigma_l = (3,5 \times 10^{14})^{1/2} = 1,87 \times 10^7 \approx (1,9 \times 10^7) \text{ cargas / cm}$$

E a distância entre cada sítio é:

$$\text{distancia entre os sitios} = [1/1,9] \times 10^{-7} = 5,3 \text{ \AA}$$

[2] A capacitância específica da camada eletrificada para a caolinita, foi determinada através de ensaios eletrocínéticos (curvas eletrocapilares) por Frumkin e Proskurnin [96] e também por Krüger e Krummreich [97], os quais

encontraram valores concordantes e iguais a cerca de $60\mu\text{F}/\text{cm}^2$ para uma $d_{dp}=1$ volt. Logo:

$$\sigma_s = \left[\frac{60 \times 10^{-6} \times 9 \times 10^{11}}{4,8 \times 10^{-10} \times 3 \times 10^2} \right] = (3,75 \times 10^{14}) \text{cargas} / \text{cm}^2 \equiv 3,75 / (\text{m}\mu)^2$$

$$\sigma_i = (3,75 \times 10^{14})^{1/2} = (1,9 \times 10)^7 \text{cargas} / \text{cm} \therefore d_{st} = 5,3 \text{\AA}$$

O fator (9×10^{11}) converte a condutância específica (S/cm) para uec(cgs).

Por outro lado, Tschapek [90] e Perkins [98] também forneceram dados que permitem calcular σ_s . O primeiro autor trabalhando com uma caolinita com $\text{Se}(\text{BET}/\text{N}_2) = 15\text{m}^2/\text{g}$ determinou o que ele denominou de "capacidade de carga limite" (para essa amostra) como sendo igual a $10\text{meq}/100\text{g}$. O segundo, utilizando várias caolinitas concluiu que o valor médio de σ_s para esse mineral podia ser tomado como sendo $6,6 \times 10^{-10} \text{eq./cm}^2$. Temos então que:

$$\sigma_s = \left[\left(\frac{10}{15} \right) \times 6,02 \times 10^{14} \right] = (4,0 \times 10^{14}) \text{cargas} / \text{cm}^2 \equiv 4 \text{ sítios} / (\text{m}\mu)^2$$

$$\text{e tambem: } \sigma_s = (6,6 \times 10^{-10} \times 6,02 \times 10^{23}) = 3,97 \times 10^{14} \approx (4 \times 10^{14}) \text{cargas} / \text{cm}^2$$

Esses resultados mostram que o valor de h não deve ser muito diferente daquele determinado pela adsorção do hidróxido de cálcio, o que nos conduz face ao valor da densidade areica de carga (σ_s), a sua quantidade acumulada na interface sólido-líquido. Esta estimativa pode ser feita através da teoria da DCE utilizando-se o teorema do valor de contato, o qual permite calcular a densidade iônica em qualquer ponto localizado entre duas superfícies planas e cuja expressão matemática é :

$$\rho_s = \rho_0 + (\sigma_s)^2 / 2 (\epsilon\epsilon_0) KT$$

onde : ρ_0 = densidade no plano central

σ_s = densidade superficial de carga

ϵ = constante dielétrica do meio = 80

ϵ_0 = permissividade do meio = $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J}^2.\text{m}$

K = constante de Boltzman = $1,38 \times 10^{-23} \text{ J/graun kelvin}$

T = temperatura absoluta = 298 graus Kelvin

Repare que a relação $\rho_s \times \sigma_s$ é independente da valência iônica, e que ρ_s nunca é menor do que $(\sigma_s)^2 / 2 (\epsilon\epsilon_0) KT$ mesmo pra uma superfície isolada. Consideremos então cristais de caolinita numa diluída de água pura e tomemos para sua carga superficial o valor $0,16 \text{ C/m}^2$ (1 carga / μm^2). Logo :

$$(\sigma_s)^2 / 2 (\epsilon\epsilon_0) KT = 0,16^2 / 2 \times 80 \times 8,854 \times 1,38 \times 298 \times 10^{-35}$$

$$\rho_s = 4,365 \times 10^{27} \text{ íons /cm}^3 = 7,25 \text{ molar}$$

Admitindo que esses íons esteja localizados à distância de 2 A da superfície da caolinita, o valor de σ_s é igual a :

$$\sigma_s = 4,365 \times 10^{27} \times 2 \times 10^{-10} = 0,87 \times 10^{18} \text{ íons /m}^2$$

o qual é um resultado importante, pois mostra que 87% dos íons estão localizados àquela distância considerada.

A caolinita Kga-1 adsorveu $2,183 \times 10^{18}$ moléculas de $\text{Ca(OH)}_2 / \text{m}^2$ e $9,5 \times 10^{18}$ moléculas de $\text{H}_2\text{O} / \text{m}^2$ e portanto a concentração superficial do hidróxido de cálcio é igual a :

$$C_s = (2,183 / 9,5) \times 55,5 = 12,75 \text{ moles / litro}$$

Como para essa situação $\sigma_s = 4,35 \times 10^{18}$ cargas / m^2 , valor que corresponde a $0,696 \text{ C/m}^2$, a densidade iônica superficial é igual a $[(0,696)^2 / 5,865] \times 10^{30} = 8,26 \times 10^{28}$ cargas / m^3 e a concentração dos íons cálcio é igual a :

$$[Ca^{+2}] = 4,13 \times 10^{28} \times h(\text{metros}) \times 10^{10} \text{ ions/m}^2$$

O valor de h é portanto $4,35 / 4,13 = 1,05 \text{ \AA}$, o que uma indicação independente que também mostra que o $Ca(OH)_2$ adsorvido encontra-se praticamente incorporado à superfície da caolinita.

Ressalte-se que esses estão em com os fornecidos por métodos de cálculo mais elaborados, como por exemplo as simulações Monte Carlo efetuadas por Jönsson et al.[152].

Em adição, Lyklema [153] mostrou que uma monocamada completa de cargas corresponde a uma densidade superficial igual a cerca de 5 cargas $/(\text{nm})^2$, valor próximo ao encontrado experimentalmente com $Ca(OH)_2$.

Desse modo, o valor para h é realmente pequeno e a explicação parece a meu ver residir na relação existente entre as dimensões estruturais da caolinita e do hidróxido de cálcio. Já vimos anteriormente que a folha tetraédrica é formada por tetraedros de sílica ligados pelos vértices são os átomos de oxigênio e cujo valor para a distância entre dois lados paralelos é igual a $5,15 \text{ \AA}$. Logo, a apótema desses hexágonos é $2,575 \text{ \AA}$ e como a área de um polígono regular é dada por $S=(P \times a)$ onde P = semiperímetro e a = apótema, o valor do lado desses hexágonos é dado então por:

$$\lambda^2 = (a)^2 + \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \therefore \lambda = \left(\frac{2a}{\sqrt{3}}\right) \text{ ou } \left(\frac{L}{\sqrt{3}}\right)$$

Substituindo o valor do apótema na equação acima tem-se que $\lambda=2,9763 \text{ \AA}$, e $S=(3 \times 2,9763 \times 2,575) = 22,992 \text{ \AA}^2$; $S(\text{hexágono}) = 23 \text{ \AA}^2$. Ou seja, a área desses "buracos" hexagonais na superfície da folha de sílica da caolinita, é exatamente metade daquela que a "molécula" do hidróxido de cálcio afeta quimicamente. Portanto, aparentemente uma molécula de $Ca(OH)_2$ "cobre" duas dessas cavidades, cujo número por unidade de área é então igual a

$[(2/46) \times 10^{20}] = 4,35 \times 10^{18}$ cavidades / m^2 , o que é a mesma coisa que 4,35 cavidades/ $(m\mu)^2$ - resultado já antecipado teoricamente. Conclui-se assim que é como se houvesse uma hidroxila reativa em cada cavidade dessas, o que significa que cada hidroxila da cal reage com uma cavidade hexagonal. Todavia, essa hidroxila está posicionada no interior da estrutura, pois pertence à folha octaédrica e fica a aproximadamente $2,2\text{Å}$ abaixo da superfície. Desse modo, é como se o hidróxido de cálcio penetrasse no interior da caolinita.

Com respeito à estrutura octaédrica temos a observar que o arranjo hexagonal formado pelos átomos de alumínio, tem área bastante próxima de 23Å^2 , mais precisamente $22,2\text{Å}^2$ (como não podia deixar de ser, já que uma estrutura se encaixa na outra), e abriga três hidroxilas imediatamente acessíveis. A adsorção da cal deveria, numa expectativa inicial ocorrer preferencialmente na superfície octaédrica, fato bem constatado experimentalmente por EIV através do enfraquecimento das bandas de absorção dos grupos AlOH basais.

Não obstante, os grupamentos SiOH e SiOAl são também claramente afetados em maior ou menor grau de acordo com as condições, dado um tempo suficiente para tal.

Análises químicas para a sílica e o alumínio em extratos ácidos diluídos obtidos pela lixiviação de misturas de caolinita e de solos caoliniticos com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ indicam que desde os instantes iniciais até 12 meses após incubação, a razão molecular tende a situar-se entre 1,7 e 2,2 - sendo uma indicação clara de que o ataque à rede cristalográfica desse mineral é indiscriminado e ocorre homoteticamente (Toubeau, [154]; Croft, [155]), o que a nosso ver é um resultado interessante em vista da distribuição percentual das ligações entre os íons silício, alumínio e oxigênio, na caolinita: Si-O-Al: 22,22%; Si-O-Si: 33,33% e Al-OH: 44,44%. Microfotografias eletrônicas confirmam que o ataque aos argilominerais pelo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é generalizado assim como também a sua adsorção, de acordo com o mapeamento do elemento cálcio por EDX. Essas constatações são bastante importantes porque ajudam a estabelecer o panorama mecanístico do processo,

delimitando a gama de possibilidades e facilitando a interpretação dos resultados experimentais.

VI.7 - A atividade superficial da caolinita comparada com a de sílica-aluminas catalizadores e metais finamente divididos

Quando consideramos que a caolinita possui 4 sítios reativos por célula unitária, temos a seguinte atividade superficial :

$$4,35 \text{ sítios} / (\text{m}\mu)^2 \equiv 7,23 \mu\text{moles} / \text{m}^2 \equiv 4,35 \times 10^{18} \text{ sítios} / \text{m}^2 \equiv (2 \text{ a } 8) \times 10^{19} \text{ sítios} / \text{g}$$

Ciola e Filho [156] calcinando bauxitas para a obtenção de catalizadores, obtiveram os seguintes resultados utilizando como reagente aminas:

- amostras calcinadas a 320°C: $(0,6 \text{ a } 2,8) \times 10^{19}$ sítios ativos/g e $(0,56 \text{ a } 1,33) \times 10^{13}$ sítios/cm².
- amostras calcinadas a 500°C: $(0,4 \text{ a } 1,9) \times 10^{19}$ sítios/g e $(1 \text{ a } 1,3) \times 10^{13}$ sítios/cm².

Com o propósito de comparação, recordemos que a caolinita (não calcinada) na faixa de valores de pH normalmente pesquisados ($3 < \text{pH} < 10$), apresenta de $(1 \text{ a } 2) \times 10^{14}$ sítios ativos/cm². Os metais pesados e os de transição possuem em média $1,35 \times 10^{19}$ átomos/m² de superfície e sílica-aluminas amorfas utilizadas como catalizadores apresentam cerca de 10^{16} sítios/ m².

VI.8. - A Acidez de Bronsted-Lowry e a acidez de Lewis nos Argilominerais

Bronsted e Lowry definiram um ácido como toda espécie química capaz de doar prótons; e uma base, como capaz de aceitá-los. A neutralização, embora não definida formalmente pela teoria, é a transferência de um próton por um ácido para uma base, que o incorpora.

A teoria eletrônica de Lewis define um ácido como um acceptor de um par de elétrons. Como o próton é o acceptor ideal de um par de elétrons, a teoria de Lewis abrange o conceito de Bronsted-Lowry. Contudo, é melhor designarmos os sítios de Bronsted como "protônicos" e os sítios de Lewis como "apróticos".

Assim, o H_3O^+ que neutraliza o excesso de carga negativa permanente corresponde a um sítio ácido de Bronsted, ou um sítio protônico; já um átomo de alumínio com tripla coordenação localizado numa face lateral ou formado pela desidroxilação de um sítio de Bronsted, corresponde a um sítio de Lewis. Outro caso é o Al^{+3} octaédrico localizado numa borda após desidratação: também funciona como um ácido de Lewis aceitando um par de elétrons. Existe na forma $\text{Al}:\text{OH}_2$.

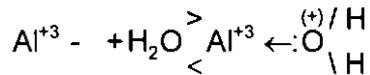
Como dissemos anteriormente, a água (uma base de Lewis) converte imediatamente os sítios de Lewis em sítios de Bronsted-Lowry, um fato que restringe o estudo da acidez de Lewis somente a sistemas argilosos anidros. Nos argilominerais, mesmo concentrações mínimas de vapor d'água operam tal transformação; o mesmo sendo válido para os óxi-hidróxidos de ferro e alumínio. Assim, os sítios ácidos de Lewis existem nas superfícies minerais quando no estado seco e devidamente protegidos.

A utilização da função de Hammett e Deyrup [157] (H_o) juntamente com os indicadores propostos por Walling [158] prova esse fato. No estado seco (110-300°C) os argilominerais - H^+ apresentam graus de acidez correspondentes a soluções de ácido sulfúrico de 70 a 90% H_2SO_4 (pêso) (Benesi, [159]).

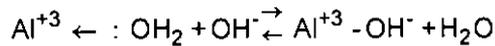
Existem assim nas superfícies dos minerais dos solos, dois tipos de sítios ácidos :

- (a) sítio aprótico (ácido de Lewis), Al^{+3} em posição tetraédrica
- (b) sítio protônico (ácido de Bronsted-Lowry)

A transformação de (a) em (b), pela adsorção de uma molécula de água, ocorre de acordo com :



Esses sítios são de uma reatividade extraordinária, pois a molécula da H_2O positivamente carregada é altamente instável reagindo prontamente tanto com ânions orgânicos como inorgânicos.

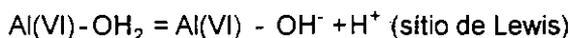
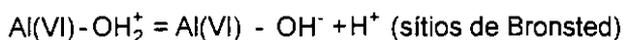
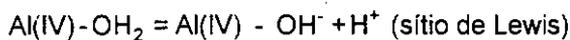


Essa é equivalente à transferência de carga do íon (OH^-) para a superfície do mineral.

O íon Al^{+3} tem um papel especial no desenvolvimento da carga superficial, pois pode existir tanto em coordenação tetraédrica como octaédrica, já que sua razão (r_C/r_O)=0,43 está bem na fronteira das referidas coordenações. Essas razões para o Fe(III) e Fe(II) são respectivamente 0,51 e 0,63, também dentro da faixa de coordenação octaédrica ($0,22 < \text{NC} = 4 < 0,42$ e $0,42 < \text{NC} = 6 < 0,71$).

É curioso notarmos que sob este aspecto, a natureza transforma o Al(IV) em Al(VI) através do intemperismo químico, o qual então pode ser visto como a passagem do Al(IV) nos minerais primários (rochas) Al(VI) nos minerais secundários (solos).

Temos então que o íon Al^{+3} pode apresentar o seguinte comportamento ácido-básico nos minerais secundários:



Os cátions trocáveis também podem apresentar acidez de Lewis bem como metais de transição no estado de valência mais alto (Cu^{+2} , Ru^{+3} , V^{+5}). Os íons

Al^{+3} e Fe^{+3} em coordenação octaédrica e expostos nas faces laterais, comportam-se também como mostrado nas reações anteriores.

A compilação a seguir identifica a localização e as causas ligadas à acidez de Bronsted-Lowry e a de Lewis nos argilominerais.

- **Tipos de Sítios de Lewis**

- (i) **sítios ácidos**

- sítios de borda (faces laterais): íons metálicos com coordenação não satisfeita
- íons metálicos de transição no mais alto estado de oxidação localizados na região interlamelar ou incorporados à estrutura do argilomineral,

- (ii) **sítios básicos**

- cavidades ditragonais
- cátions metálicos de transição no menor estado de oxidação, tal qual anteriormente

Tipos de sítios de Bronsted

- grupos (OH) estruturais
- H_2O coordenada ao cátions metálicos de transição trocáveis
- H_2O ligada à superfície
- H_2O livre na região interlamelar

VI.9 - Exame da Acidez de Lewis e de Brønsted na Caolinita

Responsáveis pelo comportamento da caolinita, destacam-se cinco tipos de grupos funcionais na sua superfície: cavidades siloxano ditragonais nas faces das folhas tetraédricas (base de Lewis), grupos aluminol ($AlOH$) na face do pinacóide octaédrico, grupos silanol e aluminol nas faces laterais (ligações interrompidas) e sítios ácidos de Lewis localizados nas arestas. A figura VI.3 mostra a localização desses grupos ácidos na caolinita e na goetita (Sposito [78]).

Os íons oxigênio que formam as cavidades ditrigonais não são reativos (não confundir com a possível carga negativa presente nessa região devido à substituições isomórficas). Suponhamos que uma molécula de H₂O fosse adsorvida para cada oxigênio exposto na face basal tetraédrica. Ora, se tal acontecesse, o peso ganho pela caolinita seria igual a

$$3\text{H}_2\text{O}/[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4] = [(3 \times 18)/258] \times 100 = 21\%$$

já que existem três oxigênios para dois átomos de silício nessa superfície. Sabemos que a adsorção da água (vapor) não passa de 3% mesmo para (p/p₀)=0,9 quando é máxima e corresponde a bem mais do que uma monocamada o que nos leva a descartar essa situação. Por sua vez, os átomos de oxigênio pertencentes aos grupos aluminol presentes na superfície basal octaédrica, existem coordenadas a dois átomos de alumínio e podem ser então considerados não reativos. Portanto, tudo indica em princípio que a reatividade (acidez reativa) da caolinita é devida aos grupos aluminol, silanol e sítios de Lewis presentes ao longo das arestas e nos vértices dos cristais caoliniticos. Todos esses três tipos de sítios são doadores de prótons e podem formar complexos com íons metálicos, mas aparentemente somente os grupos aluminol são acceptores de prótons capazes de complexar ânions (fosfato, sulfato, fluoreto, molibdato, etc...). Zubkova [160] forneceu dados a respeito da acidez superficial dos argilominerais, resumidos no quadro VI.9.

QUADRO VI.9

| Mineral (fração coloidal) | Tipo de Acidez (Bronsted, Lewis, trocável) | | | | TOTAL |
|------------------------------|--|------|-----------|--|-------|
| | Ditrigonal(*) | SiOH | AlOH/MgOH | Al ⁺³ (Mg ⁺²):OH ₂ | |
| Vermiculita | 160 | - | - | 1.5 | 161.5 |
| Montmorilonita | 105 | 17 | 7 | 4 | 133 |
| Ilita | 27 | 42 | - | - | 69 |
| Caolinita | 2 | 6 | 7 | 6 | 21 |
| Paligorskita | 26 | 41 | 17 | 15 | 99 |

(Valores em miliequivalentes/100g)

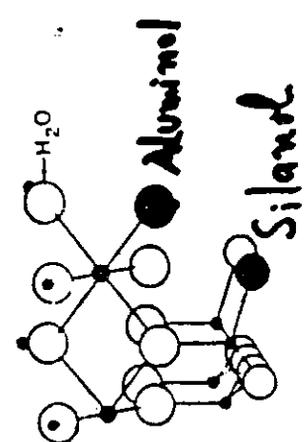
* Corresponde aos cátions que contrabalançam a carga negativa permanente. Naturalmente se o cátion for o H⁺, tem-se esses valores como acidez trocável.

Goetita: superf. vit. 101-2-3-4-5-6-7-8-9-10-11-12-13-14-15-16-17-18-19-20-21-22-23-24-25-26-27-28-29-30-31-32-33-34-35-36-37-38-39-40-41-42-43-44-45-46-47-48-49-50-51-52-53-54-55-56-57-58-59-60-61-62-63-64-65-66-67-68-69-70-71-72-73-74-75-76-77-78-79-80-81-82-83-84-85-86-87-88-89-90-91-92-93-94-95-96-97-98-99-100

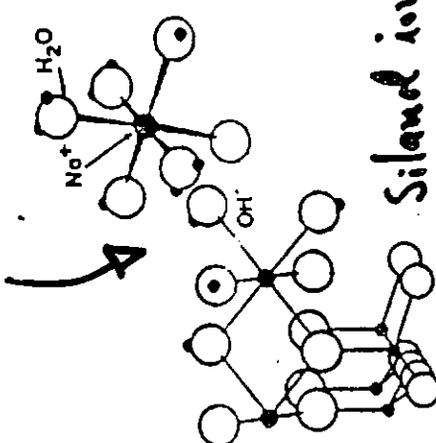
Face lateral na Carlinita

ou ao longo-a

Ac.levin



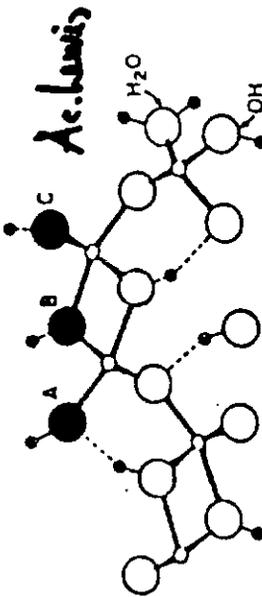
Carlinita



Silanol ionizado

Complexo Na(H₂O)₆⁺ na carlinita.

Hidroxilas superfície



Goetita

A: mono-umidada
B: coordenação tripla
C: coordenação dupla
com ligação ao Fe(IV)
(OH) ⊥ eixo-a.

Complexo HPO₄²⁻ · 1(OH) A

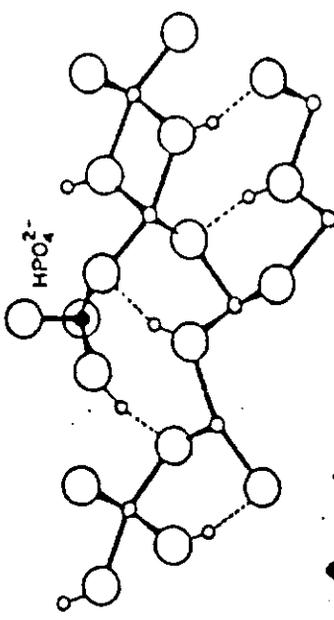


Figura VI-3

VI.10 - Carga Superficial e Tipos de Acidez no Solo

Desse modo podemos falar da acidez de um solo, a qual pode ser dividida em três tipos bem diferenciados entre si tanto do ponto de vista estrutural quanto químico. São eles:

- (i) **acidez livre ou ativa:** devida ao íon H_3O^+ livre na solução aquosa dos poros do solo. Tem importância apenas nos solos que contêm sulfetos como a pirita, que ao se oxidarem originam ácido sulfúrico. Rara de ser encontrada (as turfas ácidas estão excluídas deste trabalho, e também não são abundantes);
- (ii) **acidez permutável:** devida aos íons H_3O^+ e Al^{+3} eletrostaticamente ligados às superfícies e associados à carga permanente, portanto extratíveis a todos os valores de pH. Usualmente utiliza-se uma solução não tamponada de KCl-1N. O valor do pH da solução é corrigido se assim for necessário.
- (iii) **acidez não permutável:** constituída por H_3O^+ ligado por covalência às superfícies e não extratível com KCl, CsCl, CaCl_2 . Pode ser subdividida em:
 - [a] **acidez potencial:** devida aos íons H^+ e Al^{+3} ligados por covalência e extraídos (permutados) com uma solução salina de um cátion divalente tamponada a pH alcalino. É utilizada regularmente uma solução de cloreto de bário tamponada a pH=8,2 com trietanolamina (BaCl_2 -1N + TEA - 0,05M);
 - [b] **acidez virtual (limura [161]; Castro [53]):** toda a acidez neutralizada por base divalente de força média a pH > 12. Propomos neste trabalho o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em solução com CEE=7 a 8mS/cm (~0,020M). Pode ser medida, tal como nos outros casos, após saturação do complexo sortivo com íons H^+ ou no estado em que o solo naturalmente se encontra, bem como também a qualquer valor de pH.

Ressalte-se que a acidez também é um conceito de definição operacional e não uma propriedade invariável, mas sim a manifestação de uma habilidade potencial de uma dada superfície ou microestrutura de manifestar o seu caráter ácido em certa medida sob definida circunstância.

Os sítios de Lewis interessam diretamente já que são convertidos pela base água em sítios de Bronsted-protônicos, que reagem facilmente com o Ca(OH)_2 . Por exemplo, Parfitt et al [35] mostraram que a face (010) de uma goetita altamente reativa ($90\text{m}^2/\text{g}$) continha $220\ \mu\text{moles/g}$ de sítios de Lewis, o que corresponde a 13.244×10^{16} sítios/g goetita ou a $22\ \text{meq sítios}/100\text{g}$ goetita. Resultado semelhante foi encontrado pelo mesmo grupo de Parfitt et al. [35] utilizando uma gibbsita sintética. Deve ser notado que esses e outros estudos relatados na literatura não utilizaram soluções aquosas de bases, mas os mais diversos reagentes ou melhor, sistemas reativos como por ex.: di-n-butilamida de lítio e alumínio em dimetoxietano, tetrahidrofurano, piridina, dimetilzinco em THF, tri-isobutil-alumínio em heptano, reagente de Grignard, NH_3 (gás) (base Lewis), cloreto de sulfonila, benzeno/n-butilamina, BF_3 em benzeno, trifenilmetano, etc... bem como métodos espectroscópicos - especialmente a espectroscopia infra-vermelha. Evidentemente não podemos neste trabalho usar nenhum desses métodos, mesmo porque via de regra cada um deles fornece um resultado diferente dos demais. Hayes e Leckie [162] mostraram que a interação de diversas espécies químicas (cátions metálicos/pesados, íons orgânicos, óxi-íons inorgânicos...) com inúmeros minerais tais como a goetita, a ferrihidrita, e os argilo minerais, envolve diferentes sítios que mostram diferentes reatividades de acordo com a substância adsorvida.

Mesmo uma mínima quantidade de uma impureza, se localizada na superfície pode modificar tremendamente a sua reatividade. Por exemplo, se $100\ \text{ppm}$ de Na^+ são adsorvidos na superfície de sílica gel com $200\ \text{m}^2/\text{g}$, há $1\ \text{íon Na}^+$ por $100(\text{m}\mu)^2$ e admitindo-se que eles estejam uniformemente distribuídos, estão a apenas 10Å de distância um do outro. Fowkes e Burgess [163] mostraram que mesmo o mais puro quartzo aprisiona 10^{13} átomos/ cm^2 os quais chegam a penetrar até 100Å no interior da sua estrutura, o que dá origem a uma carga negativa (permanente) na superfície do óxido.

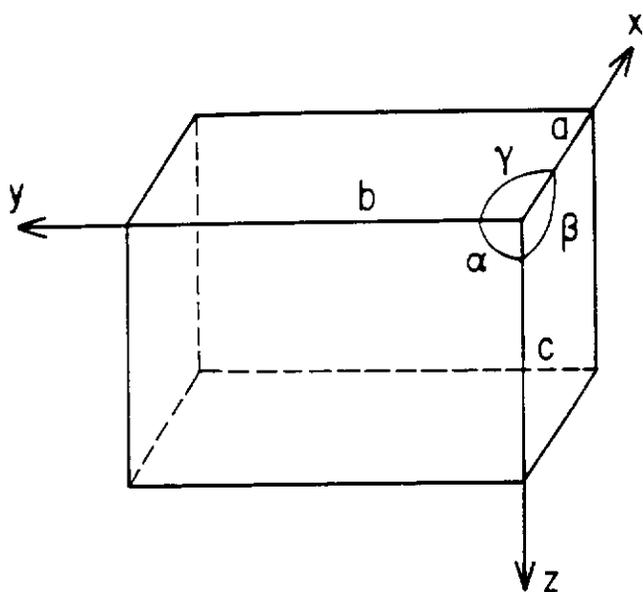
VI.11 - A Reatividade Superficial da Caolinita

As faces reativas da caolinita são a (001), (010), (110) e (110). Estudos químicos e cristalográficos têm mostrado que a face (001) concentra a carga permanente ao passo que nas demais a carga é variável conforme mostrado na figura VI.4. White e Zelanszny [164] concluíram que na face (010), para cada $\text{ac sen } \beta \approx 35,5 \text{ \AA}^{02}$ existem 2 ligações octaédricas e 1 tetraédrica não compartilhadas. Schofield e Samson [165] concluíram que a caolinita apresenta a cada 33 \AA^{02} de superfície lateral, 1 carga positiva em meio ácido e 2 cargas negativas em pH alcalino, resultado até hoje admitido. Essa distribuição requer que a superfície de cada célula unitária nas faces laterais, as quais têm cerca de 37 \AA^{02} , adquira uma carga (+1e) em meio ácido e duas cargas (-1e) em condições alcalinas conforme a figura VI.5.

Já Muljadi et al. [166] concluíram existir apenas 2 ligações (AlOH) nas laterais da caolinita para cada (ac sen β). Samson [167], aluno de doutorado de Schofield, ratificou a proposição anterior, ou seja, para cada (ac sen β) existem 1 SiOH, 1 AlOH e 1 Si-O-Al. Não obstante, aceita-se hoje que nos planos laterais de cristais de caolinita existem 1SiOH e 2AlOH, estes últimos podendo tomar as seguintes formas de acordo com o pH: $\text{AlOH}_2^{+1/2}$, $\text{AlOH}^{-1/2}$ e AlO^{-1} . O grupo silanol devido ao seu elevado valor de $\text{pK}=9-9,5$, existe como (SiO^-) apenas em meio fortemente alcalino e não aceita prótons mesmo a $\text{pH} < 2$ (Iler, [68]).

Os cálculos de White e Zelazny [164] indicam uma densidade de carga lateral, localizado principalmente no plano (010), igual a $13,5 \mu\text{moles}/\text{m}^2$ ou $8,13 \text{ sítios}/(\text{m}\mu)^2 \approx 12,3 \text{ \AA}^{02}/\text{sítio}$ - valor que consideramos elevado.

Sposito [78], por sua vez, admite a inexistência de carga permanente aflorando nas cavidades siloxano e que toda carga existente é variável e localiza-se nos planos laterais. Afirma que segundo seus cálculos existem 1SiOH, 1AlOH e $(\text{OH})_2$ para cada 38 \AA^{02} de superfície lateral que perfaz de 8 a 12% da total. Em

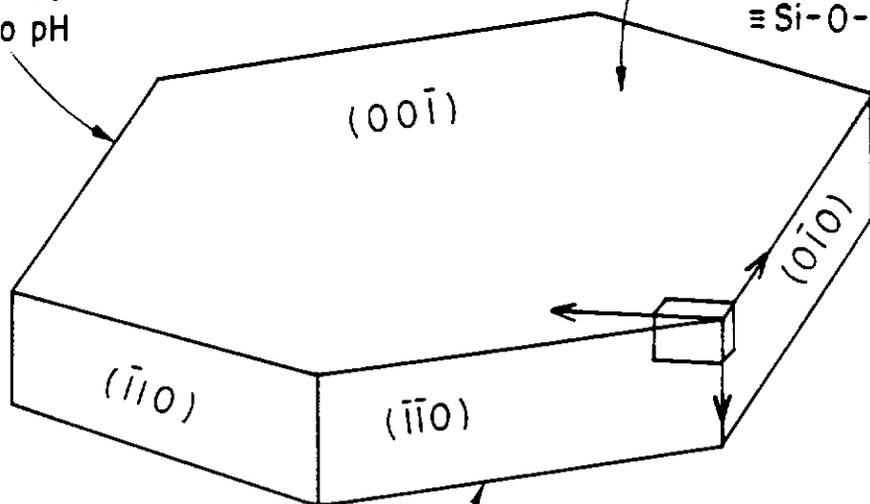


Célula Unitária Caolinita
 $a = 5,15 \text{ \AA}$; $b = 8,95 \text{ \AA}$; $c = 7,15 \text{ \AA}$
 $\alpha = 91,8^\circ$; $\beta = 104,8^\circ$; $\gamma = 90,0^\circ$
 Sistema Triclínico

Parâmetros cristalográficos da célula unitária da caolinita

Faces laterais
 Grupos SiOH e AlOH
 carga +ve ou -ve
 dependente do pH

Superfície superior
 (pinacoide basal)
 Grupos siloxano com
 -ve carga permanente
 $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$

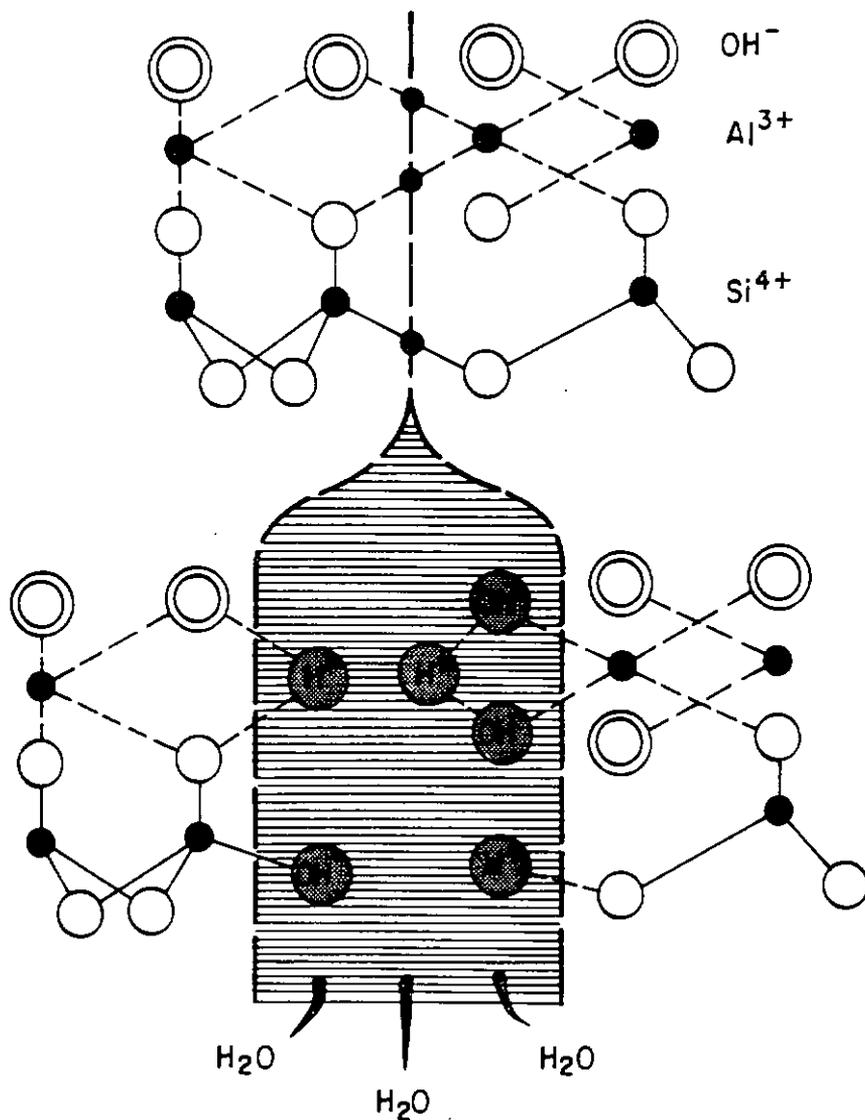
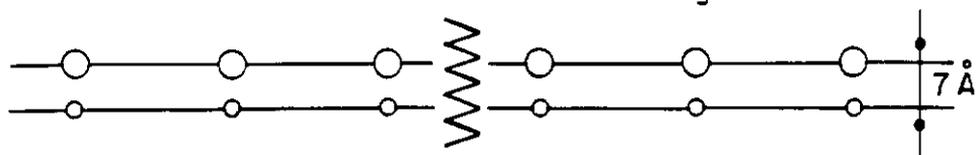


Superfície inferior
 Grupos Al-OH . Incapacidade aparente
 de desenvolver +ve de carga.
 Fonte de carga variável (?)

Cristal de caolinita e principais faces cristalográficas com
 respectivos grupos funcionais.

Figura VI.4

Caolinita: Unidade Cristalográfica



- Pontos de ruptura das ligações químicas

Figura VI.5

termos de densidade máxima, essa proposição corresponde a $1,35 \mu\text{moles}/\text{m}^2 \cong 0,81 \text{sítios}/(\text{m}\mu)^2$. Neste caso, o valor é bem baixo.

Ferris e Jepson [99] efetuaram cuidadosas titulações potenciométricas usando uma caolinita de Cornwall (China Clay) com as seguintes características de superfície:

$$\text{Se}(\text{BET}/\text{N}_2) = 11 \text{m}^2 / \text{g}$$

$$\text{Se}(\text{lateral}, \text{ME}) = 1,3 \text{m}^2 / \text{g}$$

$$\text{CTC} (\text{pH} = 2, \text{NaCl} - 10^{-3} \text{M}) = \sim \text{nula}$$

$$\text{CTC} (\text{pH} = 12, \text{NaCl} - 10^{-3} \text{M}) = 3 \text{ meq}/100\text{g}$$

Com esses dados podemos saber quanta carga existe nessa caolinita. As duas opções extremas são:

(i) toda carga nos planos laterais:

$$\sigma_c = 2,31 \times 10^{-6} \text{ meq}/\text{cm}^2; 14 \text{ Na}^+ / (\text{m}\mu)^2, \text{ cada Na}^+ \text{ ocupando uma área igual a } 7,1 \overset{0,2}{\text{Å}} \text{ e distando dos outros cerca de } 2,7 \overset{0,2}{\text{Å}}.$$

(ii) toda carga no plano basal:

$$\sigma_c = 2,7 \times 10^{-7} \text{ meq}/\text{cm}^2; 1,64 \text{ Na}^+ / (\text{m}\mu)^2 \text{ com } 61 \overset{0,2}{\text{Å}} / \text{Na}^+ \text{ e } d_{\text{Na}^+} = 7,9 \overset{0}{\text{Å}}.$$

Só a segunda hipótese é possível ou então, o que é mais plausível, a carga se distribui por ambos os planos. Note-se que a $\text{Se}(\text{lateral})$ é 12% da superfície específica. Essa foi a conclusão do estudo recentemente apresentado por Zhou e Gunter [100]: é impossível a concentração de toda carga apenas nas superfícies laterais.

Tomando como exemplo a caolinita China Clay utilizada neste trabalho, esse fato fica comprovado. Vejamos então: como :

Capacidade de troca catiônica variável: $\Delta\text{CTC} = (17-2) = 15 \text{ meq/hg}$

$$\text{Se}(\text{m}^2 / \text{g}) = 23,5; \text{ Se}(\text{lateral}) = 15\% \text{ Se}(\text{total}) \rightarrow \text{Se}(\text{lat}) = 3,5 \text{ m}^2 / \text{g}$$

Com esses dados calculamos que se toda a carga se concentrar nas faces basais teríamos:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_c = 0,62 \text{ C/m}^2 \cong 6,4 \times 10^{-7} \text{ meq/cm}^2 \Rightarrow 3,84 \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2 \rightarrow dc = 5,1 \overset{0}{\text{Å}}; \\ \sigma'_c = 0,72 \text{ C/m}^2 \cong 7,5 \times 10^{-7} \text{ meq/cm}^2 \Rightarrow 4,5 \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2 \rightarrow dc = 4,7 \overset{0}{\text{Å}}; 22 \overset{0}{\text{Å}} / \text{carga} \end{array} \right.$$

Se a carga existir apenas nas faces laterais:

$$\sigma_c = 4,14 \text{ C/m}^2 \cong 4,3 \times 10^{-6} \text{ meq/cm}^2 \Rightarrow \sim 26 \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2 \rightarrow dc = 3,9 \overset{02}{\text{Å}} \quad dc \approx 2 \overset{0}{\text{Å}}$$

Esta última situação é de modo algum possível! A distância entre as cargas é muito pequena, o que tomaria a repulsão coulombica proibitivamente elevada.

Dois aspectos no trabalho de Schofield e Samson receberam pouca atenção: o fato dos grupos (AlOH) no plano basal octaédrico não terem sido considerados capazes de aceitar prótons (gerar carga positiva em meio ácido) mas sim de perderem prótons a valores de $\text{pH} > 8$, já que o aumento da carga negativa como vimos anteriormente e já enfatizado por Greenland e Mott [101] é consideravelmente maior do que pode ser acomodado nas faces laterais da caolinita. De fato o comportamento da gibbsita indica inequivocamente que as superfícies basais não devem ser reativas, ou seja, os grupos (AlOH) são inativos pelo menos em meio alcalino. Mais recentemente, Wieland e Stumm [168] apresentaram evidência experimental sobre a protonação da superfície basal hidroxilada da caolinita. A carga superficial total na faixa $2 < \text{pH} < 7,5$ foi determinada por esses autores como sendo igual a $1,8 \text{ e}/(\text{m}\mu)^2 \cong 3 \mu\text{moles/m}^2$. A figura VI.6 mostra esses resultados. Infelizmente não consegui dados na literatura a esse respeito tanto para a gibbsita

como para a goetita, concernentes a valores de $\text{pH} > 8$. Greenland e Mott [101] dão para esses minerais respectivamente os valores de 10,6 meq/hg e 12,0 meq/hg a $\text{pH}=8$. Isso corresponde às seguintes densidades de carga admitindo a sua distribuição por toda superfície:

$$(i) \text{ AlOOH: } \sigma_c = 4,1 \times 10^{-7} \text{ meq/cm}^2; 2,5 \text{ carga}/(\text{m}\mu)^2; 40^{02} \text{ \AA}^2/\text{carga} \text{ e } d = 6,4^0 \text{ \AA}$$

$$(ii) \text{ FeOOH: } \sigma_c = 2,9 \times 10^{-7} \text{ meq/cm}^2; 0,15 \text{ carga}/(\text{m}\mu)^2; 667^{02} \text{ \AA}^2/\text{carga} \text{ e } d = 7,6^0 \text{ \AA}$$

VI.12 - A Reatividade Superficial da Goetita, da Hematita e da Gibbsita

VI.12.1 - A Goetita

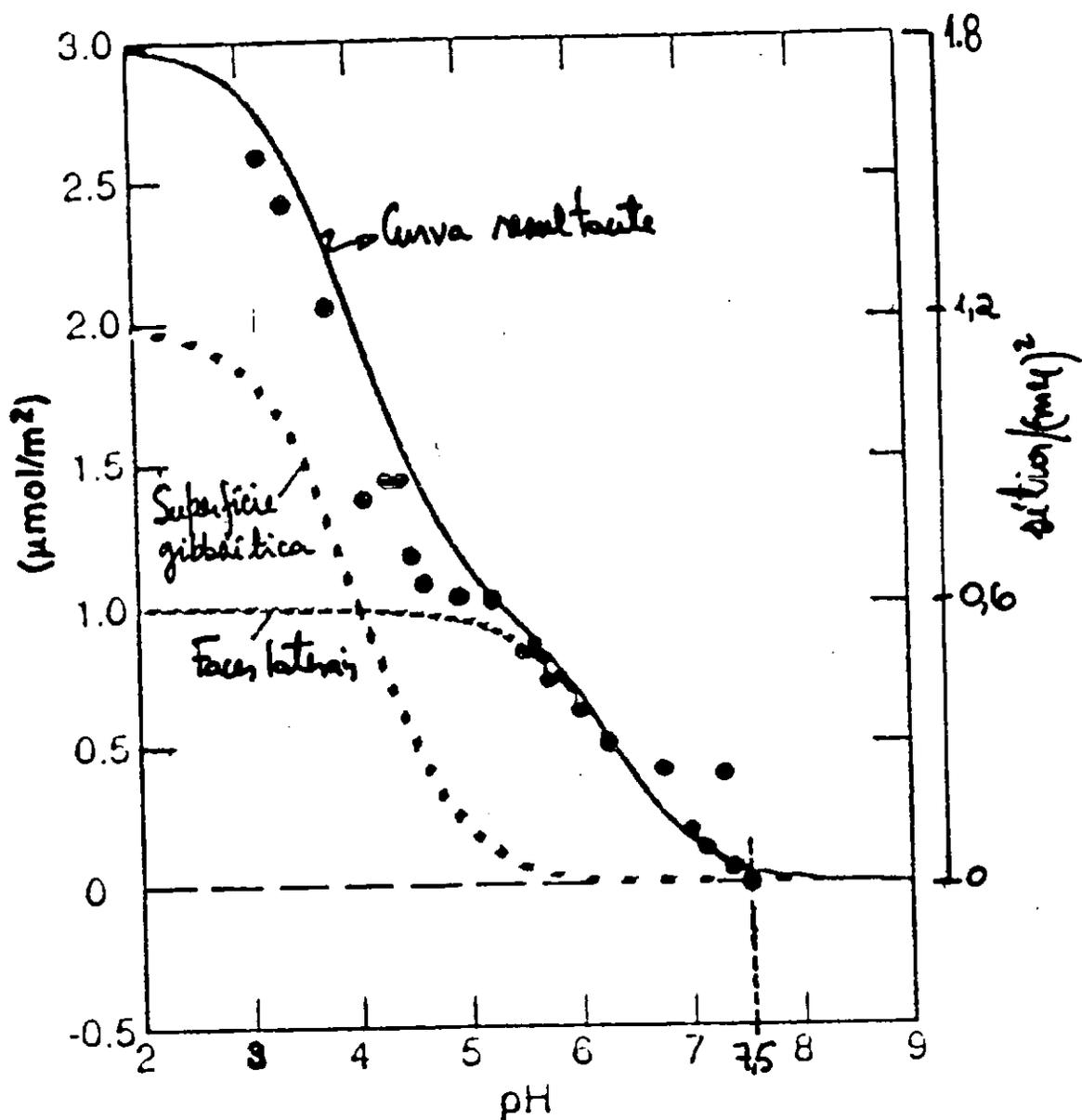
A difração eletrônica mostrou que a face (100) é a predominante do ponto de vista reativo de um modo geral. As outras faces reativas são a (010) e a (001) (Parfitt, [35]). Há três tipos reativamente distintos na superfície da goetita (figuras VI.7 e VI.8). São grupos (OH), A, B e C na face (100) e sítios de Lewis ($\text{Fe}^{+3}.\text{OH}_2$) na face (010). Na face (001) localizam-se as hidroxilas A, B e C: o tipo A é monocoordenado ao átomo de ferro, o Tipo C é duplamente coordenado, e o B triplamente coordenado, e apresentam reatividades diferentes: somente o tipo A aceita e libera prótons, sendo capaz de complexar cátions (Sposito [78]). Segundo Parfitt [35] os tipos B e C são capazes de formar complexos através de pontes de hidrogênio, mas não apresentam propriedades ácidas. Bradley [102] e McEvan [44] demonstraram que a adsorção do etilenoglicol e do glicerol envolve ligações por pontos de hidrogênio. Esta é uma possível razão para a disparidade dos resultados de superfície específica medida com estes compostos bem como o EMEG, e aqueles obtidos com o azul de metileno e o nitrogênio a baixa temperatura.

Para White e Zelazny [164], a goetita apresenta três faces reativas do ponto de vista ácido-básico: a (110), a (100) e a (010). Segundo esses autores, a face (110) chega a conter cerca de $34 \mu\text{moles sítios (ligações "partidas")}/\text{m}^2$, o que corresponde a $20,5 \text{ sítios}/(\text{m}\mu)^2$, ou seja, $4,9 \overset{02}{\text{Å}}/\text{sítio}$. As faces (100) e (010) podem ter respectivamente $16,5 \text{ sítios}/(\text{m}\mu)^2 \equiv 6,1 \overset{02}{\text{Å}}/\text{sítio}$ e $35 \text{ sítios}/(\text{m}\mu)^2 \equiv 2,8 \overset{02}{\text{Å}}/\text{sítio}$!

Não obstante esses números, aceita-se como valor médio para a goetita, 1 sítio reativo a cada $20 \overset{02}{\text{Å}}$, capaz de reagir com uma base de força média a forte.

O exame estereoquímico da goetita mostra que sua superfície consiste primariamente de planos expostos que se dispõem paralelamente ao eixo-c e perpendicularmente seja ao eixo-a ou ao eixo-b. Os grupos (OH) nesses planos são de três tipos, denominados de A, B e C. No plano perpendicular ao eixo-a o tipo A está coordenado a apenas um cátion Fe^{+3} e origina-se pela protonação do íon oxigênio que tornou-se exposto. O grupo C é formado do mesmo modo, exceto que está coordenado a dois cátions Fe^{+3} , e o grupo B é uma hidroxila que tornou-se exposta à superfície estando coordenada a três Fe^{+3} . O espectro infra-vermelho desses grupos é bem diferente daqueles localizados no interior da rede cristalográfica (Parfitt et al. [35]). Por outro lado, no plano perpendicular ao eixo-b há somente grupos (OH) do tipo C, que estão coordenados a um Fe^{+3} com uma molécula de água a ele ligada, formando o grupo $\text{Fe(III).H}_2\text{O}$, que age como um sítio ácido de Lewis (o cátion Fe^{+3} é o ácido de Lewis). O grupo (OH) do tipo A também pode ser protonado e formar sítios ácidos.

A máxima densidade de carga superficial teórica da goetita pode então ser calculada a partir da cristalografia do mineral, com ajuda de dados de reatividade obtidos por métodos químicos e instrumentais. Assim, embora o plano perpendicular ao eixo-a na superfície da goetita contenha quatro grupos (OH) por célula unitária (1 tipo A, 2 tipo B e 1 tipo C), somente o tipo A é considerado reativo com relação ao H^+ para formar grupos OH_2^+ (Parfitt, [35]).



Protonação das superfícies da Carlinita, interpretada como oriunda das faces laterais (grupos OH) e da superfície gibbsítica (grupos AlOH do pináculo basal).

(Weiland, 1988 e Weiland & Stumm, 1991)

Fig. VI.6

Estruturas moleculares da Goetita e da Gibbsita projetadas ao longo do eixo-c (i) e do eixo-a (ii). Brawn et al. (1978).

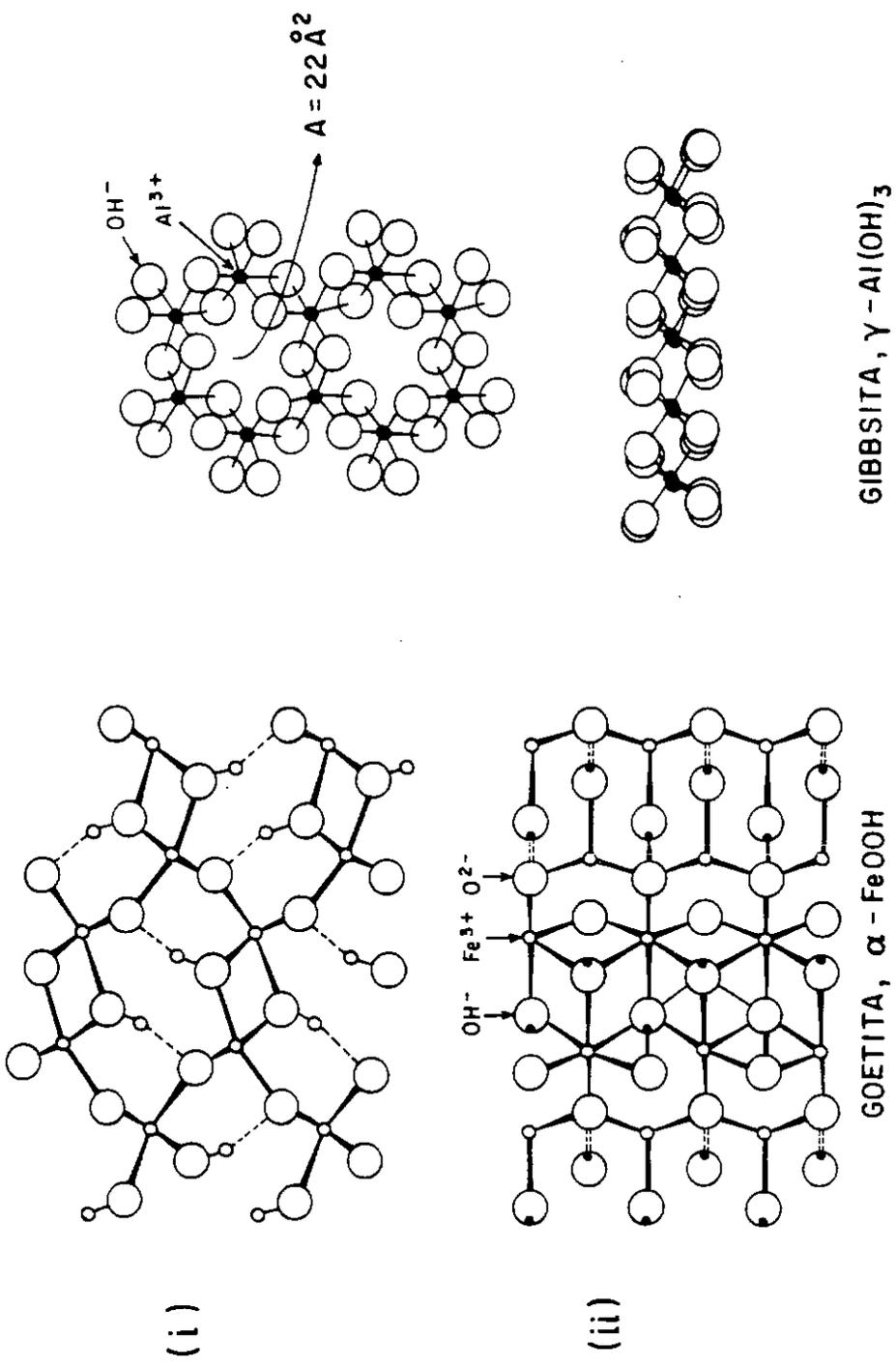


Figura VI. 8

Desde que a célula unitária da goetita tem como dimensões $a=4,65 \text{ \AA}$; $b=10,0 \text{ \AA}$ e $c=30,4 \text{ \AA}$, deve haver 1(OH) reativo por $30,5 \text{ \AA}^2$ o que corresponde a um máximo de $(q_H/S)=5,45 \times 10^{-6} \text{ moles/m}^2$ quando o plano está totalmente protonado. Como esse plano perfaz 80% da superfície da goetita, $(q_H/S)_{\text{máx}}=4,36 \times 10^{-6} \text{ moles/m}^2$ ($4,36 \mu\text{moles/m}^2$).

O valor de $(q_{OH}/S)_{\text{máx}}$ para a goetita pode ser estimado de um modo análogo assumindo que todas as hidroxilas do tipo-A mais as moléculas de H_2O ligadas aos sítios ácidos de Lewis ionizam-se a pH alcalino. A dissociação completa das moléculas de água localizadas no plano perpendicular ao eixo-b e que perfazem o resto da superfície desse mineral, originam 1(OH⁻) por $14,1 \text{ \AA}^{0,2}$ ou 10^5 moles/m^2 , o que corresponde a $6,7 \times 10^{-6} \text{ moles/m}^2$.

Temos então teoricamente que na goetita há:

1 (OH) por $30,5 \text{ \AA}^{0,2}$ no plano perpendicular ao eixo-a (80% da superfície) e

1 (OH₂) por $14,1 \text{ \AA}^{0,2}$ no plano perpendicular ao eixo-b (20% da superfície total).

O total de sítios possíveis de existir na superfície da goetita, corresponde a $6,68 \text{ sítios}/(\text{m}\mu)^2$ o que equivale a 1 sítio para cada $15 \text{ \AA}^{0,2}$, como indicado pela dsorção de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

VI.12.2 - A Hematita

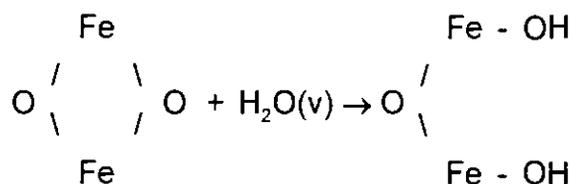
Embora idealmente não contenha água estrutural, sabe-se de há muito que a hematita (Fe_2O_3) tem na sua superfície íons hidroxila em coordenação simples e dupla (Parfitt et al., [35]). Jurinak [103], tanto quanto sabemos foi o primeiro a mostrar esse fato. Trabalhando com hematitas finamente divididas aquecidas a até 550°C , verificou que quando expostas ao vapor d'água ocorre a regeneração ou reformação desses tipos de sítios com cada um ocupando 22 \AA^2 e distribuídos por toda a superfície. Esse mesmo autor atribui a forte retenção de fosfato à reação

com esses grupos (FeOH), com a formação de complexos do tipo FeO.P(OH)_2 . Posteriormente, outras reações foram evidenciadas, como a do sulfato ($\text{SO}_4^{=}$) que é capaz de deslocar a (OH^-) da superfície tomando seu lugar na estrutura mineral. Hoje tal reação é denominada de troca de ligantes, o exemplo mais conhecido sendo a troca $\text{OH}^- \leftrightarrow \text{F}^-$ na superfície dos argilominerais.

A estrutura interfacial da hematita proposta por Hering e Stumm [104] também contempla a existência do grupo (FeO) reativo além dos outros grupos já aludidos.

As faces predominantes da hematita são as faces (001), mas os grupos (OH) nela localizados mostram ser pouco reativos. Do ponto de vista da reatividade as faces laterais são mais importantes devido às ligações partidas, bem como à presença de sítios de Lewis (White e Zelazny, [164]). Apesar desse conclusão, os referidos autores calcularam que a face (001) da hematita contém $22,6 \mu\text{moles/m}^2$ ($13,6 \text{ sítios reativos}/(\text{m}\mu)^2 \equiv 7,35 \text{ A}^2/\text{sítio}$) de sítios reativos (átomos de Fe duplamente coordenados), enquanto a face (111) contém 4,9; 4,9 e 6,5, ou seja, $16,3 \text{ sítios}/(\text{m}\mu)^2 \equiv 6\text{A}/\text{sítio}$ nos grupos mono-, bi- e tricoordenados.

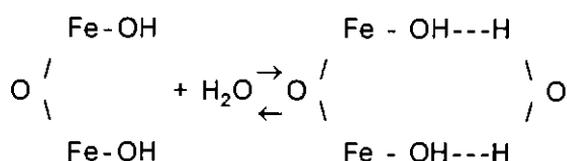
A reidroxilação das superfícies da goetita e da hematita, ocorre tão prontamente quanto esses minerais são expostos à umidade. Aquele que já determinou a umidade de uma argila pôde verificar facilmente tal fato: se a amostra não for protegida do ar úmido, ganha pêso rapidamente mesmo estando aquecida, e esse ganho aumenta com o seu resfriamento. Segundo Breeuwsma[105] o mecanismo de reidroxilação é o seguinte:



É importante anotarmos que esse autor concluiu por uma densidade superficial de grupos (OH) após cuidadosas calcinações e re-hidratações, igual a $4,5 \text{ (OH)}/(\text{m}\mu)^2$ podendo esse valor chegar a $9 \text{ (OH)}/(\text{m}\mu)^2$ se fôr permitida a

adsorção física de água - o que realmente ocorre se a umidade relativa for alta. Jurinak [103] também provou que quaisquer que sejam os ânions presentes na superfície da hematita, eles não perturbam de modo algum a químiio-sorpção de moléculas de água.

A adsorção d'água além de uma monocamada é devida à ligações por pontes de hidrogênio e/ou forças de Van der Waals. A ponte de hidrogênio envolve o próton superficial e o átomo de oxigênio da água.



Schwertmann e Taylor [106] defenderam a hipótese que a monocamada é químiio-adsorvida, determinando essencialmente a reatividade da superfície (atividade catalítica, adsorção, condutividade elétrica, carga, ...), o que está em acordo com os estudos espectroscópicos de Fripiat [92] que mostrou que a água adsorvida pela montmorilonita é pelo menos 2 a 3 ordens de magnitude mais dissociada do que a água livre. Porém Sposito [78] mostrou que somente em situações de muito baixa umidade, essa água (que também faz parte dos cátions adsorvidos) é capaz de liberar prótons devido ao forte campo coulombico agindo sobre ela, de acordo com :



onde M= cátion da superfície ou um cátion trocável. Sposito [78] discute com detalhes os fatores capazes de influenciar essa reação e o mecanismo que torna o hidrogênio mais ou menos lábil.

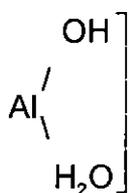
Mortland e Raman [108], investigaram extensivamente essa reação nos argilominerais, através do seu acoplamento com a reação de protonação do H_3 (base de Brönsted):



A labilidade do próton é mais acentuada com a montmorilonita, cujos resultados para diversos cátions do complexo sortivo (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) variaram de 0,010 meq/100g a um máximo de 0,10meq/100g (p/ o magnésio). Os resultados foram obtidos com uma solução a 0,7% de NH_4OH na qual $[\text{NH}_3] = 0,2\text{M}$.

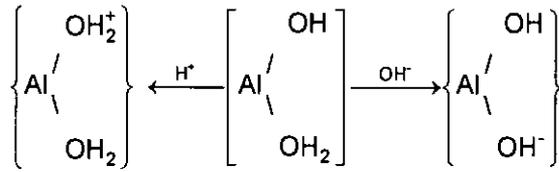
VI.12.3 - A Gibbsita

A interação da gibbsita com ânions é menos conhecida do que com os compostos de ferro, apesar de tão estudada quanto estes. Curiosamente, é muito mais fácil preparar uma gibbsita cristalina do que uma hematita ou goetita. Preparamos uma amostra de gibbsita de excepcional cristalinidade a partir de uma solução de aluminato de sódio, lentamente neutralizada com borbulhamento de CO_2 . Via de regra, a gibbsita sintética consiste de cristais com nítido hábito hexagonal e estrutura muito bem ordenada segundo análises por microscopia eletrônica e DRX. Em mais de 15 anos jamais encontramos num solo, uma gibbsita que cuja cristalinidade sequer pudesse se aproximar da amostra sintética. Nos cristais gibbsíticos predomina a face (001). Na estrutura ideal cada Al^{+3} exposto nas faces laterais está condenado a uma molécula de H_2O e a uma (OH) (figura VI.9), enquanto cada grupo (OH) presente na face (001) encontra-se coordenado a átomos de Al abaixo da camada superficial. Russell et al.[169] evidenciaram por EIV nada mais do que cinco diferentes tipos de grupos (OH) superficiais somente na face (001), os quais não são reativos frente aos ânions fostato, oxalato e molibdato. Os sítios reativos, mais uma vez, tal qual na caolinita, parecem localizar-se nas arestas e vértices dos cristais. Nas faces laterais (100) e (110) localizam-se grupos



reativos. Parks e De Bruyn [170] afirmaram que essa configuração

também é possível de existir nos compostos de ferro (goetita, ferrihidrita), comportando-se do seguinte modo :



Os grupos aluminol $\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})$, cuja concentração é da ordem de $60\mu\text{mol/g}$ são os responsáveis pela adsorção de até $300\mu\text{mol/g}$ dos citados ânions (Parfitt, [35]). Como na caolinita, tais grupos são anfóteros (comportam-se tanto como bases quanto como ácidos).

Apesar da enorme diferença e guardadas as devidas proporções considera-se que as faces (001) da caolinita e da gibbsita são pouco reativas pelo menos frente aos solutos comumente testados. Note que 1% de gibbsita numa amostra, corresponde a $38\text{meq}(\text{OH}^-)$ admitindo-se apenas 1 (OH) reativo por molécula de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Por exemplo, Ferris e Jepson [99] utilizaram uma gibbsita com $9\text{ m}^2/\text{g}$ de superfície específica lateral e que adsorveu a $\text{pH}=12$ apenas $1,6\text{ meq Na}^+/\text{100g}$. Por outro lado, Parfitt sintetizou uma outra gibbsita de elevada cristalinidade, hábito hexagonal perfeito, $\varnothing_m = 2500\text{ \AA}$, espessura = 90 \AA , Se (total, EMEG) = $104\text{ m}^2/\text{g}$ sendo $96\text{ m}^2/\text{g}$ nos planos basais e $8\text{ m}^2/\text{g}$ nas faces laterais. Não informou porém nada com relação à reatividade. Contudo, se admitirmos para sua atividade superficial aquele valor de $1,6\text{ meq/hg}$, podemos calcular a distribuição da carga em duas situações limites:

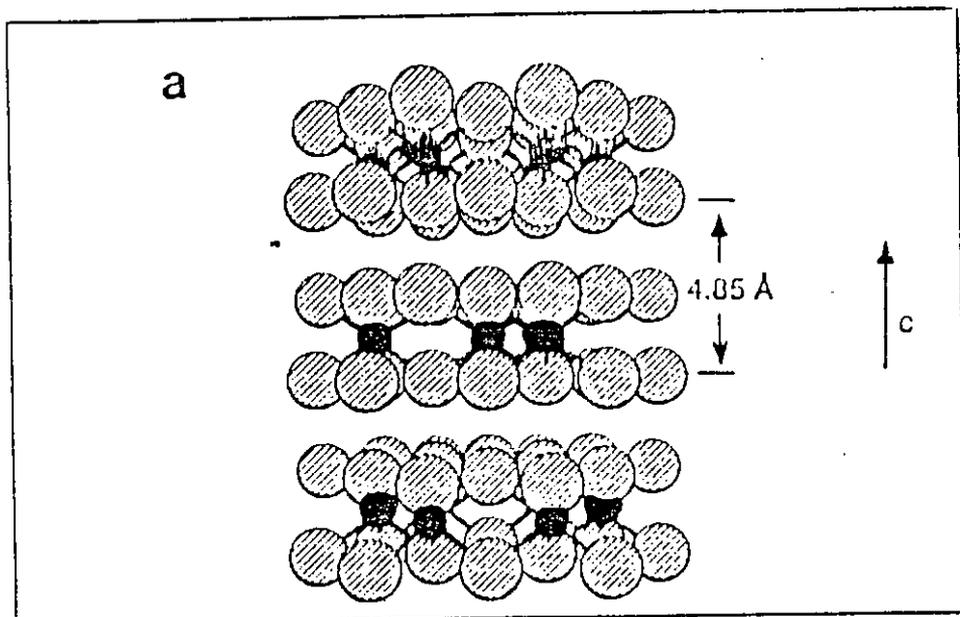
(i) toda a carga localizada nos planos laterais:

neste caso a densidade de carga $\sigma_c = 2 \times 10^{-7}\text{ meq/cm}^2$, o que corresponde a cerca de $1,2\text{ Na}^+/(m\mu)^2$ com cada um deles ocupando uma área igual a 83 \AA^2 e distanciados entre si de $9,1\text{ \AA}$;

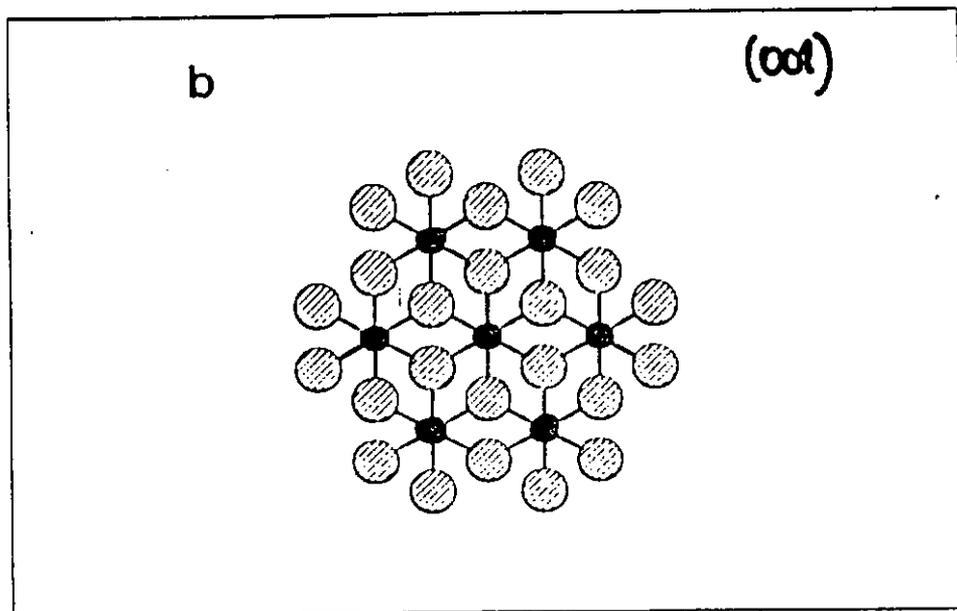
(ii) toda carga localizada nos planos basais:

para esta situação $\sigma_c = 1,7 \times 10^{-8}\text{ meq/cm}^2$, havendo $0,1\text{ Na}^+/\mu^2$ cada um deles ocupando 997 \AA^2 e distanciados entre si de 31 \AA .

Estrutura da Gibbrite



Vista lateral esquemática de 3 folhas



Vista superior de três folhas. Representação esquemática do plano (ab).

Figura VI-9

Ambas as situações são possíveis apesar da (i) já estar perto do limite máximo de saturação; não obstante a (ii) mostra que mesmo a pH=12 a atividade dos planos (001) é baixa. A gibbsita de Parfitt (admitindo-se o valor da sua Se como correto) é um exemplo de mineral com elevada superfície exposta e baixa reatividade.

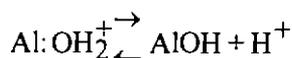
Os resultados divulgados na literatura variam amplamente e são sempre mais contundentes para os compostos de ferro, quer sejam cristalinos ou paracristalinos. Entre tantos é possível citar o de Gast [109] que através de titulações ácido-base estudou a geração de carga superficial numa goetita e num solo alofânico, obtendo os seguintes resultados: goetita a pH = 3 \Rightarrow 150 meq / 100g de carga positiva e a pH=11 \Rightarrow 90 meq/100g de carga negativa. Alofana a pH = 3 \Rightarrow 60 meq (+)/ 100g e a pH = 10 \Rightarrow 100 meq(-)/ 100g. São resultados bastante significativos, que mostram como a reatividade superficial pode assumir valores elevados.

Mashali [110] forneceu resultados para uma gibbsita totalmente protonada, que de pH=3 a pH=11 consumiu 20 meq/100g de íons (OH), o que para uma Se=26m²/g corresponde a 7,7 $\mu\text{eq}/\text{m}^2$ ou 4,6 sítios/(μm)² cada um ocupando cerca de 22 \AA ⁰².

Do ponto de vista cristalográfico, o mesmo tratamento aplicado à goetita pode ser efetuado para gibbsita mineral bastante comum em solos sesquioxídicos.

A sua superfície da gibbsita apresenta grupos hidroxila coordenados a pares de íons Al³⁺ perpendicularmente ao eixo cristalográfico-c, ou seja, nos seus planos basais que constituem mais da metade da superfície total. Contudo diferentemente da goetita e da caolinita, sabe-se que essas hidroxilas não são reativas frente aos íons H^+ e OH⁻. Os sítios de Lewis localizados lateralmente e perpendiculares ao plano basal são a fonte de sua reatividade (Parfitt, [35]).

Examinando a sua célula unitária vemos que existem 1 (OH) e (OH₂) protonável para cada cerca de 25 \AA ⁰² nos planos laterais que perfazem 42% da superfície total, cujo comportamento é o seguinte :



Note que o grupo aluminol pode ser protonado dando origem ao grupo $-\text{Al OH}_2^+$. Temos então a possibilidade de pelo menos 3 grupos ácidos capazes de interagir com a hidroxila. Portanto quantitativamente temos que:

$$(q_{\text{H}}/S)_{\text{max}} = 2,8 \mu \text{ mols} / \text{m}^2 \text{ e } (q_{\text{OH}}/S)_{\text{max}} = 5,6 \mu \text{ mols} / \text{m}^2$$

O que corresponde a uma densidade de carga (total) igual a $8,4 \mu \text{ mols} / \text{m}^2 \equiv 5,1 \text{ cargas} / (\text{m}\mu)^2$, ou seja, a aproximadamente $20 \text{ \AA}^2/\text{carga}$.

VI.13 - A Superfície da Sílica

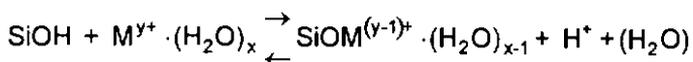
O comportamento da superfície da sílica em suas diversas formas guarda muita semelhança com aquele da caolinita apesar de uma diferença marcante existir entre elas: a sílica tem sua superfície hidroxilada, ao passo que a folha tetraédrica de sílica na caolinita é reconhecidamente anidra (não contém grupos $\equiv \text{SiOH}$) (figura VI.10).

A sua densidade superficial com relação às hidroxilas é hoje aceita como tendo o valor igual a $4,6 (\text{OH}) / (\text{m}\mu)^2$ (Iler [68] e Zhuravlev [111]), valor experimentalmente confirmado através de inúmeras técnicas.

A acidez desses grupos não é uniforme mas varia com o grau de neutralização, sendo igual a $0^{-6,5}$ em água pura (0% de neutralização) e a $0^{-9,5}$ para 75% de neutralização (Iler, [68]). Completa ionização e neutralização só ocorre a elevado valor de pH (≥ 13) quando a dissolução da estrutura começa a tornar-se significativa.

A área ocupada por cada (OH) superficial é igual a cerca de 22 \AA^2 e a distância entre elas é aproximadamente $4,7 \text{ \AA}$. Porém, Belyakov et al. [112] concluíram que a molécula de H_2O ocupa 25 \AA^2 na superfície de sílicas totalmente hidroxiladas e que cada molécula de H_2O interage com 1 grupo (OH), o que está inteiramente com os autores anteriores.

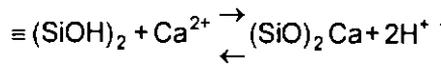
O ponto mais duvidoso e até hoje não resolvido, reside na estequiometria da interação do íon Ca^{+2} com a superfície hidroxilada - problema que nos interessa de perto porque também existe com a caolinita e os outros minerais do solo. Diversos autores concluíram que o íon Ca^{+2} é adsorvido em meio alcalino originando a liberação em solução de apenas 1H^+ , ou seja, neutralizando somente uma carga negativa (Tadros e Lyklema [171]; Boehm e Schneider [172]; Goodman [113]). A coagulação da sílica ocorre então segundo esses pesquisadores através da interação dos sítios positivos gerados pela adsorção do Ca^{+2} com outros sítios negativos existentes em outras partículas. Porém Allen e Matijevic [114] concluíram que os cátions alcalino-terrosos (especialmente o Ca^{+2}) coagulam a sílica (o fato também é aplicável à caolinita) porque com a progressiva neutralização dos grupos silanol pelo Ca^{+2} , a superfície da sílica torna-se cada vez mais hidrófoba deixando de ser capaz de se ligar à moléculas de água, o que torna o sol sensível a ação coagulante de um excesso de eletrólito, e que esse efeito coagulante correlaciona-se com o número de miliequivalentes adsorvidos. A reação preconizada é a seguinte:



Iler [68] propôs por seu lado que a superfície da sílica pode apresentar carga negativa no plano (Si-O-Si) siloxano devido à perda de prótons por moléculas de água localizadas nas cavidades ditrigonais. Desse modo, a carga (-) aparece devido a presença de grupos hidroxila localizados alguns angstroms no interior da superfície

do cristal. No caso da caolinita tal hipótese nunca foi confirmada experimentalmente apesar de ser cristalograficamente improvável.

Greemberg [76] e ainda outros autores segundo Iler [68] concluíram experimentalmente que cada íon Ca^{2+} é adsorvido reagindo com dois grupos silanol (SiOH). Kataoka e Glasser [115] por exemplo, apresentaram sólida evidência experimental a esse respeito em acordo com Greemberg:



A analogia do comportamento químico-superficial entre a sílica e a caolinita, parece dever-se à fraca atividade do plano alumino-hidroxilado desta.

VI.14 - A Matéria Orgânica Humificada

Desde 1888 a partir dos estudos de Van Bemmelen sobre o húmus, sabe-se que a matéria orgânica humificada do solo é uma mistura bastante complexa de compostos orgânicos coloidais amorfos.

Contudo no contexto deste trabalho ela apresenta um comportamento deletério. Isso porque possui elevadíssimos poder adsorvente (catiônico e aniônico) e superfície específica. Sua avidez pelo hidróxido de cálcio é capaz de bloquear toda a interação desse composto com os minerais do solo forçando a utilização de grande quantidade do estabilizante, o que irreviabiliza economicamente o processo de geopolimerização. A figura VI.11 ilustra a sua associação com uma partícula argilosa.

Segundo Schnitzer e Kahn [116] a capacidade adsorvente do húmus é devida aos grupamentos funcionais orgânicos, cujos valores para os principais são os seguintes segundo esses mesmos autores:

-COOH : 800 - 1000 meq/100g

-OH(fenolico) - : 300 - 600 meq/100

-CO(carbolínico) : 100 - 300 meq/100g

-OH (alcoólico) : 300 - 500 meq/100g

Como um todo sua CTC depende da proporção de cada grupo funcional, o que depende por sua vez do tipo e da maturidade do húmus. Esse valor é completamente dependente do pH podendo atingir a cifra de 600 meq/100g enquanto sua superfície específica varia entre $450\text{m}^2/\text{g}$ a até mais de $1000\text{m}^2/\text{g}$, ambos os parâmetros dependendo também do tipo e do grau de humificação da matéria orgânica. Recordamos que o modo como ela está presente no solo - associada ou não à fração inorgânica - é de fundamental importância para a reatividade daquele, e que seu comportamento como adsorvente depende do adsorbato utilizado.

Como exemplo dessa elevada atividade apresentamos os valores de superfície específica da matéria orgânica de dois latossolos determinados utilizando como adsorvente o EMEG, mostrados no quadro VI.10.

QUADRO VI.10

| Solo | Horizonte | Profundidade (cm) | Tratamento | % M.O. | Se(m ² /g) EMEG | %Δd | Se (m ² /g) (MO) |
|-------------------------|-----------------|-------------------|-------------------------------|--------|----------------------------|------|-----------------------------|
| Latossolo róxo (SP) | Ap | 0-13 | Original | 3,43 | 90,5 | 42,0 | 1238 |
| | | | H ₂ O ₂ | 0,20 | 52,0 | | |
| Latossolo vermelho (RJ) | A ₁₁ | 0-10 | Original | 3,93 | 44,0 | 50% | 615 |
| | | | H ₂ O ₂ | 0,19 | 22,0 | | |

Superfície específica aparente da matéria orgânica de dois latossolos

VI.15 - Reatividade e Paracristalinidade Superficial

Muito discutida na literatura é a hipótese da paracristalinidade da superfície de minerais na forma de uma fina película (não mais do que 2 a 3 dezenas de

Influência da matéria orgânica (húmus) na determinação da superfície específica e no processo de geopolimerizações de solos e argilas.

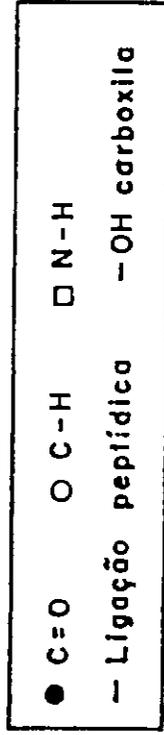
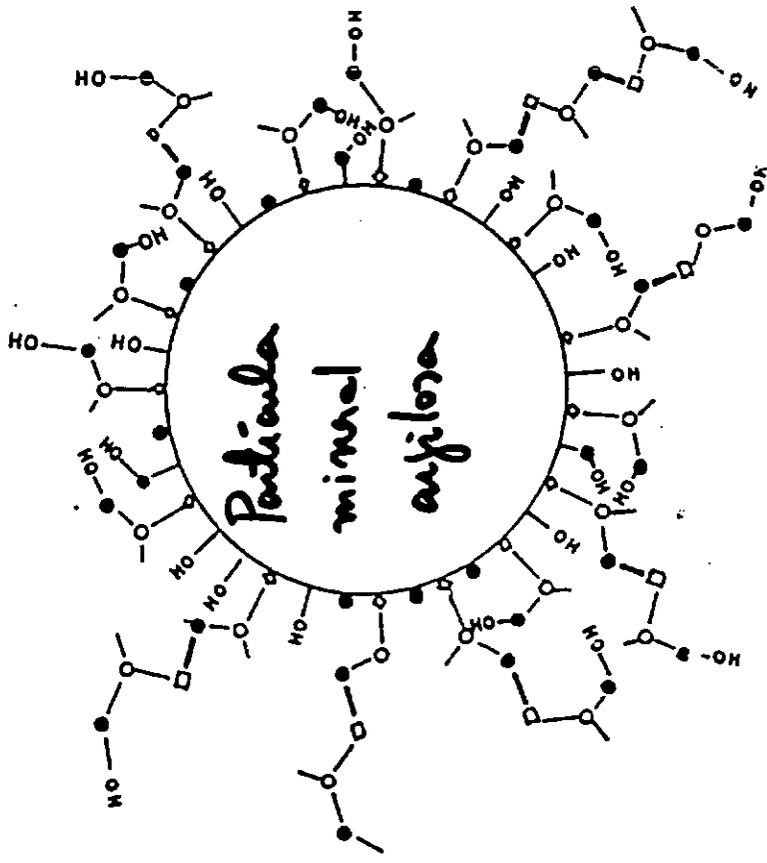


Figura VI-11

Angstroms) com estrutura similar àquela do mineral, porém mais hidratada e com um maior grau de desorganização estrutural. Seria ou é essa a causa responsável pelo comportamento físico, químico e reológico anômalo muito amiúde detectado em materiais particulados finamente divididos. Tanto quanto sabemos, a origem de tal hipótese é devida a Beilby [117], mas somente trinta anos após a sua proposição é que os esforços para confirmá-la foram iniciados. Foi o holandês Van der Marel [118] quem dispendeu durante muitos anos os maiores esforços no sentido de comprovar a hipótese.

Segundo Beilby a superfície de materiais particulados coloidais naturais, principalmente se de origem epigênica, é amorfizada, sendo por isso mais reativa mesmo possuindo idêntica composição químico-mineralógica com relação ao interior do cristal. Seus estudos indicaram por exemplo que o quartzo tem sua superfície formada por sílica gel - o mesmo ocorrendo com a goetita, a hematita, a caolinita e outros minerais. As técnicas de investigação utilizadas no seu estudo são de dois tipos: químicos, envolvendo ensaios cinéticos de dissolução seletiva, e instrumentais fazendo uso de técnicas como DRX, ATD, EIV e microscopia eletrônica, entre outras. Algumas vezes ambos os tipos de técnicas foram utilizadas. Por exemplo, a dissolução de grãos de quartzo milimétricos em HF diluído e tamponado com borato, bem como em H_2SiF_6 diluído, indicaram uma espessura de 0,01 a 0,15 μ para a película superficial amorfa.

Rieck e Koopmans [119] inferiram a partir de minucioso exame das intensidades dos picos difratométricos característicos do quartzo, a existência de uma fase superficial amorfizada com espessura de 0,4 μ para partículas com 3 μ de tamanho.

O estudo de Van der Marel com os argilos minerais foi o mais detalhado já feito até hoje. Segundo esse autor, as alterações verificadas nas características da caolinita (de 30 a 50%) quando a superfície específica aumenta de 20 para 80 m^2 / g , são devidas principalmente a essa película amorfa cuja espessura de acordo com seus cálculos é igual a 5 \AA e 25 \AA para as amostras com 20 m^2 / g e 80 m^2 / g , respectivamente.

Somasudaram [120] apresentou uma revisão a esse respeito enfocando o efeito da diminuição mecânica, concluindo que as diferenças encontradas para os valores da massa específica de um mesmo mineral são devidas a maior ou menor presença de fases amorfas intimamente misturadas com material cristalino.

A grande objeção que opomos às técnicas de dissolução seletiva (que se baseiam na maior velocidade de ataque químico da fase amorfa/paracristalina), diz respeito ao fato da amostra analisada além de não poder conter poros de tamanhos diferentes, deve ser rigorosamente monodispersa - sem o que os resultados obtidos devem ser sempre interpretados com cautela.

Denisov e Rehbinder [121] e Grebenshikov [122] atribuíram a perda de plasticidade de argilas quando deixadas secar, à desidratação dessa fase paracristalina superficial. Esse é um fato conhecido e comum não apenas com oxissolos mas principalmente com andossolos (ricos em alofana e imogolita), os quais às vezes chegam a se tornar não plásticos quando secos em estufa a 105°C e até mesmo ao ar livre.

Breeuwscma, e Lyklema [123] através de titulações potenciométricas e medidas BET/N₂ concluíram que as superfícies das hematitas analisadas possuíam uma cobertura de hidróxido de ferro amorfo, que por secagem tornavam-se tanto mais cristalinas quanto maior fôsse a temperatura. Atkinson et al.[124] chegaram a mesma conclusão através de métodos instrumentais.

Apesar das dificuldades técnicas representadas pela polidispersividade das amostras e diferentes formas das partículas, os métodos baseados em dissoluções seletivas ganharam ímpeto e diversos procedimentos experimentais continuam a ser utilizados com o intuito de purificar e/ou quantificar solos e argilas com relação ao material paracristalino.

Experimentos efetuados em nosso laboratório com amostras de caolinita (<2 μ) e haloisita utilizando como reagentes de dissolução o HF-1,5M (25°C) e o NaOH-0,5M mostrados nas figuras VIII.18 a VIII.20, indicam que elas contêm fases mineralógicas e ou frações granulométricas cujas cinéticas de dissolução diferem

marcantemente entre si. Admitindo que as supra objeções pouco influenciem no processo, ainda resta a indagação se essas fases existem individualizadamente ou em íntima combinação química tal como proposto por Beilby.

As porcentagens de dissolução com a soda a quente (mesmo no curto tempo de 3 minutos) podem atingir a 40% (em peso) no caso de oxissolos, porém são mais comuns valores situados entre 5 e 15%, os quais dependendo do modelo usado para a alocação dos óxidos dissolvidos significam de 15 a 30% em peso do mineral. Esse procedimento é comentado com detalhes numa seção mais adiante porque o interesse momentâneo é analisar a coerência de tais resultados à luz da proposição de Beilby. Assim por exemplo, uma caolinita apresentando $25\text{m}^2/\text{g}$ ($a \approx 2\%$) contendo na sua superfície uma película de Beulby de modo que sua porcentagem em peso seja igual a 20%, implica numa espessura da ordem de 40Å para uma densidade $\rho = 2\text{g}/\text{cm}^3$. A espessura total da partícula estando em torno de 300Å , torna aquele teor perfeitamente admissível.

Sabe-se hoje que o pinacóide hidroxilado é capaz de adsorver por reação química uma camada de sílica gel de difícil detecção, mas com profundas implicações nas propriedades da caolinita como a alteração do seu ponto isoelétrico e sua reatividade química superficial. Há algum tempo Greenland e Mott [101] mostraram que a face octaédrica exposta da caolinita é capaz de adsorver especificamente polímeros de hidróxido de ferro e de sílica gel, o que mascararia a reatividade dos grupos $^-\text{AlOH}$ mas em contrapartida aumentaria significativamente a reatividade superficial dos cristais caoliníticos. A literatura a esse respeito é pródiga. Diversos autores mostraram que o hidróxido de ferro (III) e a sílica (gel ou como silicato fsolúvel) são avidamente químio-adsorvidas pelas superfícies dos argilominerais nas mais diversas situações de pH e concentração eletrolítica. Gallez et al. [125] propuseram um índice ([índice de reatividade de sílica, IRS) com o objetivo de avaliar as características de superfície e reatividade de solos sesquioxídicos.

Ainda segundo Greenland et al. [126] essa película pode ser tão fina a ponto de que não ser detectada através da densidade eletrônica superficial. Suponhamos

uma camada de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\rho=4\text{g/cm}^3$) com espessura de 9 A, adsorvida e cobrindo totalmente cristais de caolinita com $\text{Se} = 20\text{m}^2/\text{g}$. Tem-se então que:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = (20 \times 9 \times 10^{-10} \times 4 \times 10^6 \times 10^2) = 7,2\%$$

ou então 6,7% com relação ao peso da caolinita. Parece inverossímil que essa quantidade de ferro possa passar sem ser detectada. Contudo, Angel e Vincent [127] utilizando como técnica a ESRS (electron spin resonance spectroscopy) concluíram que as diversas caolinitas analisadas por mais pura que parecessem, eram parcialmente cobertas por fases ferríferas do tipo lepidocrocita ou goetita! Esses resultados são bastante relevantes para este trabalho, porque se assim for, o que se mede superficialmente não diz respeito somente à caolinita mas também a um hidróxido de ferro (ou alumínio).

Qual seria a espessura da película paracristalina na sua superfície se a sua massa perfizesse digamos 5% em peso? Apenas (10×10^{-10}) metros, ou seja, 10 A. É essa concentração suficiente e capaz de ao reagir com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ geopolimerizar o material? Segundo Stocker [54], sim, já é capaz de modificá-los sensivelmente. Seus estudos a esse respeito efetuados com o microscópio eletrônico, mostraram que uma película com $0,01\mu$ de espessura (100 A) na superfície dos cristais argilosos é suficiente para aumentar substancialmente a resistência mecânica e aquela à ação desagregadora da água.

VI.16 - .Carga areica : Caolinita x Solos Sesquioxídicos

Já concluímos experimentalmente que a molécula do hidróxido de cálcio ao interagir com a superfície da caolinita, ocupa aparentemente uma área de cerca de 46 A. Diamond e Kinter [69] concluíram que esse valor é cerca de 44 A^2 . Ora, esse resultado como já vimos implica numa basicidade da célula unitária da caolinita igual a 4, ou seja, é como se houvessem 4 grupos (OH) com caráter ácido o suficiente para serem neutralizados pelo hidróxido de cálcio. Assim, cada hidroxila da cal ocuparia 23 A na superfície da caolinita. Vimos também que essa área de ocupação

implica numa densidade de carga superficial (total) igual a 4,35 sítios reativos/ $(m\mu)^2$ ou 435 sítios/100 Å.

Ormsby et al. [128] estudaram cinco caolinitas com variados graus de cristalinidade, determinando a CTC (pH=7) e a Se(EG). Através desses resultados calculamos os valores da densidade de carga superficial bem como os da área ocupada por cada carga, para as frações granulométricas utilizadas no estudo original (quadro VI.11).

QUADRO VI.11

| Caolinita | $\sigma_c(m\mu)^{-2}$ | $\overset{02}{A}/\text{carga}$ | $\bar{\sigma}_c(m\mu)^{-2}$ | $\overset{-02}{A}/\text{carga}$ |
|-----------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| A | 1,35 a 2,5 | 39 a 74 | 1,7 | 59 |
| B | 1,4 a 1,8 | 55 a 71 | 1,5 | 67 |
| H | 1,3 a 2,2 | 45 a 77 | 1,6 | 63 |
| E | 1,2 a 1,9 | 53 a 83 | 1,6 | 63 |
| I | 1,2 a 1,6 | 63 a 83 | 1,4 | 71 |

Frações granulométricas: (5 - 2 μ), (2 - 1 μ), (1 - 0,5 μ); (0,5 - 0,25 μ)

Média das médias para $\sigma_c = 1,6/(m\mu)^2$

Média das médias para (área/carga) = $64 \overset{02}{A}/\text{carga}$

Note que a pH=7 a densidade de carga superficial média pouco variou [1,4 a 1,7 $(m\mu)^{-2}$] à medida que o tamanho dos cristais caoliniticos diminuiu. Perceba também que o valor da área disponível para cada carga (sítio reativo) a pH=7, é na média 2,8 vezes maior do que aquela encontrada a pH=12,4, e que o valor de σ_c médio a pH=7 concorda com o de Wieland e Stumm [168] a pH=7,5 : 1,8 cargas/ $(m\mu)^2$.

Comparando os resultados de Wieland e Stumm para a densidade superficial de carga da caolinita com aqueles de Ormsby et al. e de Van der Marel (Quadro VI.12), constatamos que os resultados são coerentes entre si, mostrando que a densidade areica da caolinita mantém-se constante com a variação do tamanho dos cristais caoliniticos e que varia muito pouco - de 1,6 a 2,0 cargas/ $(m\mu)^2$ - quando o pH aumenta de 7,5 para 8,2, o que significa que a pH = 7,5 toda a carga

permanente e parte da variável certamente localizada nas faces laterais é mobilizada. O valor de (σ_s) a pH = 8,2 pode ser seguramente considerado como a linha divisória além da qual só existe carga pH - dependente e cujo valor atinge a pH = 12,4 $\sigma_s = 2,35 \text{ cargas} / (\text{m}\mu)^2$. Essa carga só pode então ser proveniente da mobilização de grupos estruturais de maior valor de pK (intrínseco), ou seja pK > 8,5 - 9,0. Como as faces laterais encontram-se saturadas a pH = 8, esses grupos devem estar localizados nos planos basais obrigatoriamente.

QUADRO VI.12

| Localidade | CTC(meq/100g) | | $\sigma_s \left(\frac{\text{meq}}{\text{cm}^2} \right)$ pH=8,2 | $\sigma_s (\text{m}\mu)^{-2}$ | $\frac{0_2}{\text{A/carga}}$ | Se(m ² / g) BET/N ₂ |
|--------------|---------------|----------|--|-------------------------------|------------------------------|--|
| | pH = 5,6 | pH = 8,2 | | | | |
| Cornwall | 3.6 | 5.3 | $4,4 \times 10^{-7}$ | 2.7 | 37 | 12 |
| Mesa Alta | 3.6 | 5.0 | $3,1 \times 10^{-7}$ | 1.9 | 53 | 16 |
| Bath(USA) | 3.8 | 5.4 | $3,0 \times 10^{-7}$ | 1.8 | 55.5 | 18 |
| Bangka | 4.5 | 6.4 | $3,4 \times 10^{-7}$ | 2.0 | 50 | 19 |
| Gabão | 5.8 | 8.3 | $3,8 \times 10^{-7}$ | 2.3 | 43.5 | 22 |
| Murfreesboro | 6.2 | 8.3 | $3,6 \times 10^{-7}$ | 2.2 | 45 | 24 |
| Dry Branch | 8.3 | 11.0 | $3,8 \times 10^{-7}$ | 2.3 | 43 | 29 |
| Zettlitz | 8.8 | 11.3 | $3,0 \times 10^{-7}$ | 1.8 | 55.5 | 38 |
| Macon | 10.1 | 13.3 | $3,2 \times 10^{-7}$ | 1.9 | 53 | 42 |
| Tailândia | 11.6 | 14.5 | $3,1 \times 10^{-7}$ | 1.9 | 53 | 47 |
| Provence | 16.1 | 20.0 | $3,0 \times 10^{-7}$ | 1.8 | 55.5 | 66 |
| Suriname | 18.0 | 22.8 | $3,0 \times 10^{-7}$ | 1.8 | 48 | 33 |
| New Jersey | 9.2 | 11.7 | $3,5 \times 10^{-7}$ | 2.1 | 48 | 33 |

CAOLINITAS ANALISADAS POR VAN DER MAREL [118]

$$\text{Media } \sigma_s (\text{m}\mu)^{-2} = 2,0 \text{ cargas} / (\text{m}\mu)^2 \equiv 50 \frac{0_2}{\text{A/carga}}$$

Os quadros VI.13 e VI.14 mostram os resultados calculados para amostras de solos sesquioxídicos analisados por Hughes [129].

QUADRO VI.13

| Solo | CTC(pH=3,1) | CTC(pH=8,2) | Δ CTC | $\sigma / (\text{m}\mu)^2$ | $\overset{02}{\text{A}} / \text{carga}$ | Se(m ² / g) |
|------------------------|-------------|-------------|--------------|----------------------------|---|------------------------|
| Kolo | 3,84 | 23,3 | 19,5 | 2,23 | 45 | 63 |
| Araromi ^(*) | 5,77 | 30,3 | 24,5 | 2,85 | 35 | 64 |
| Itagum | 2,49 | 19,6 | 17,1 | 2,81 | 36 | 42 |
| Oba | 4,05 | 22,9 | 18,9 | 2,93 | 34 | 47 |
| Iwo | 2,78 | 18,0 | 15,2 | 2,78 | 36 | 39 |
| Gambari | 2,99 | 17,1 | 14,1 | 2,2 | 46 | 47 |
| Apomu | 7,09 | 14 | 7,0 | 1,4 | 72 | 61 |
| Fagbo | 2,94 | 9,0 | 6,1 | 1,2 | 83 | 47 |
| Balogun | 3,40 | 21,9 | 18,5 | 2,8 | 36 | 48 |
| Erinoke 1 | 3,90 | 12,4 | 8,5 | 1,33 | 75 | 56 |
| Erinoke 2 | 3,25 | 24,0 | 20,7 | 2,83 | 35 | 51 |

OXISSOLOS SEM FERRO LIVRE

$$\bar{\sigma}_c = 2,7 / (\text{m}\mu)^2 \cong 37 \overset{02}{\text{A}} / \text{carga}; \sigma_c = 2,3 / (\text{m}\mu)^2 \cong 43 \overset{02}{\text{A}} / \text{carga}$$

É notável o fato das densidades de carga, com e sem o ferro livre, praticamente não diferirem de valor; $[3 / (\text{m}\mu)^2$ e $(2,3 \text{ a } 2,7) / (\text{m}\mu)^2]$ respectivamente, o que parece confirmar que a pH=12,4 o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mede densidades de carga similares com relação à paragênese de solos sesquioxídicos.

VI.16.1 - Outras Caolinitas e Solos Caoliníticos

(i) Gallez, Juo e Herbillon [130]:

Solo Ikom B21t: $2,5 < \text{pH} < 10 \Rightarrow \text{CTC} = 44 \text{ meq} / 100\text{g}$, $\text{Se} = 63\text{m}^2 / \text{g}$

$$\sigma_c \cong 7 \times 10^{-7} \text{ meq} / \text{cm}^2 \Rightarrow 4,20 \text{ cargas} / (\text{m}\mu)^2 \cong 24 \overset{02}{\text{A}} / \text{carga}$$

Solo NKpologn B21t: $2 < \text{pH} < 10 \Rightarrow \text{CTC} = 22 \text{ meq} / 100\text{g}$, $\text{Se} = 27\text{m}^2 / \text{g}$

$$\sigma_c \cong 8 \times 10^{-7} \text{ meq} / \text{cm}^2 \Rightarrow 4,9 \text{ cargas} / (\text{m}\mu)^2 \cong 20 \overset{02}{\text{A}} / \text{carga}$$

QUADRO VI.14

| Solo | CTC(pH=3) | CTC(pH=8,2) | Δ CTC | Se(m ² / g) | $\sigma / (m\mu)^2$ | ⁰² A / carga |
|-----------|-----------|-------------|--------------|------------------------|---------------------|----------------------------|
| Alagba | 2,42 | 15,9 | 13,5 | 42 | 2,3 | 43,5 |
| Owode | 4,58 | 18,4 | 13,8 | 65 | 1,7 | 59 |
| Egbeda | 2,98 | 19,4 | 16,4 | 54 | 2,2 | 45 |
| Shepeteri | 3,56 | 24,6 | 21,0 | 55 | 2,7 | 37 |
| Apomu 1 | 5,72 | 30,0 | 24,3 | 57 | 3,2 | 31 |
| Iwo | 2,74 | 21,6 | 18,9 | 46 | 2,8 | 36 |
| Gambari | 2,12 | 22,2 | 19,6 | 49 | 2,7 | 37 |
| Fagbo | 2,20 | 25,3 | 23,1 | 51 | 3,0 | 33 |
| Balogun | 2,92 | 26,5 | 23,6 | 51 | 3,1 | 32 |
| Apomu 2 | 3,27 | 15,7 | 12,4 | 53 | 1,8 | 55,5 |
| Iwaji | 2,50 | 22,4 | 19,9 | 44 | 3,1 | 32 |
| Erinoke 1 | 3,37 | 31,3 | 27,9 | 58 | 3,2 | 31 |
| Erinoke 2 | 2,78 | 27,7 | 24,9 | 48 | 3,5 | 29 |
| Kolo | 3,24 | 30,6 | 27,4 | 62 | 3,0 | 33 |
| Araromi | 4,46 | 30,3 | 25,8 | 63 | 2,9 | 34,5 |
| Itagum | 2,19 | 28,2 | 26,0 | 48 | 3,5 | 29 |
| Oba | 3,32 | 29,2 | 25,9 | 54 | 3,2 | 31 |

OXISSOLOS COM FERRO LIVRE ; $\overline{\sigma_c} = 3 \text{ cargas} / (m\mu)^2 \cong 33 \text{ \AA}^2$

(ii) **Caolinita: limura [161]**

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{CTC (pH = 7)} = 6 \text{ meq} / 100\text{g} \\ \text{CTC (pH = 12,4)} = 17 \text{ meq} / 100\text{g} \end{array} \right\} \Delta\sigma_v = 11 \text{ meq} / 100\text{g}$$

Se = 23,5 m² / g (Etileno glicol)

$$\text{pH} = 7: 1,54 \text{ cargas} / (m\mu)^2 = 2,5 \times 10^{-7} \text{ meq} / \text{cm}^2 \cong 65 \text{ \AA}^2 / \text{carga}$$

$$\text{pH} = 12,4: 7,23 \times 10^{-7} \text{ meq} / \text{cm}^2 = 4,35 \text{ cargas} / (m\mu)^2 \cong 23 \text{ \AA}^2 / \text{carga}$$

$$7 < \text{pH} < 12,4: 4,68 \times 10^{-7} \text{ meq} / \text{cm}^2 = 2,82 \text{ cargas} / (m\mu)^2 \cong 35,5 \text{ \AA}^2 / \text{carga}$$

(iii) **Caolinitas: Van der Marel [118]: pH = 8.2**

$$\sigma_S = (2,9 \text{ a } 3,8) \times 10^{-7} \text{ meq/cm}^2 \equiv (1,8 \text{ a } 2,3) \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2 \equiv 50 \text{ }^0\text{2 A/carga}$$

$$\sigma_S = 2,0 \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2$$

(iv) Caolinita (Wards):(Gallez, Juo e Herbillon [130]):

$$Se = 18\text{m}^2 / \text{g (BET/N}_2\text{)}$$

$$3 < \text{pH} < 8 : \text{CTC} = 6 \text{ meq/100g} \Rightarrow 3,33 \times 10^{-7} \text{ meq/cm}^2 = 2,0 \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2 \equiv 50 \text{ }^0\text{2 A/carga}$$

$$8 < \text{pH} < 10 : \text{CTC} = 8 \text{ meq/100g} \Rightarrow 4,44 \times 10^{-7} \text{ meq/cm}^2 = 2,68 \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2 \equiv 37,4 \text{ }^0\text{2 A/carga}$$

$$3 < \text{pH} < 10 : \text{CTC} = 14 \text{ meq/100g} \Rightarrow 7,78 \times 10^{-7} \text{ meq/cm}^2 = 4,68 \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2 \equiv 21 \text{ }^0\text{2 A/carga}$$

(v) Solos Sesquioxídicos: Hughes [129]

$$\text{Sem óxi-hidróxidos de ferro: } 3,1 < \text{pH} < 8,2 \Rightarrow 2,3 \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2 = 43,5 \text{ }^0\text{2 A/carga}$$

$$\text{Com sesquióxidos de ferro: } 3,1 < \text{pH} < 8,2 \Rightarrow 3,0 \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2 = 33,4 \text{ }^0\text{2 A/carga}$$

(vi) Caolinita: Mitra e Rajagopalan [131]

$$Se = 25\text{m}^2 / \text{g (EMEG)}$$

$$3 < \text{pH} < 7,5 : \text{CTC} = 6,5 \text{ meq/100g} \Rightarrow 1,565 \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2 = 64 \text{ }^0\text{2 A/carga}$$

$$7,5 < \text{pH} < 9,5 : \text{CTC} = 6,5 \text{ meq/100g}$$

$$\left. \begin{array}{l} 7,5 < \text{pH} < 9,5 : \text{CTC} = 6,5 \text{ meq/100g} \\ 9,5 < \text{pH} < 11 : \text{CTC} = 5,0 \text{ meq/100g} \end{array} \right\} 11,5 \text{ meq/100g} \equiv 2,77 \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2 = 36 \text{ }^0\text{2 A/carga}$$

$$3 < \text{pH} < 11 : 18 \text{ meq/100g} \Rightarrow 4,33 \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2 = 23 \text{ }^0\text{2 A/carga}$$

Sumarizando toda essa coletânea de dados, podemos então escrever que:

[I] Caolinitas

$$(\text{limura, 1966}): \left\{ \begin{array}{l} \text{pH} = 7 \Rightarrow 1,54 \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2 \\ \text{pH} = 12,5 \Rightarrow 4,35 \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2 \end{array} \right.$$

$$(\text{Van der Marel, 1966}): \text{pH} = 8,2 \Rightarrow (1,8 \text{ a } 2,3) \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2$$

$$(\text{Mitra e Rajagopalan, 1966}) \left\{ \begin{array}{l} 3 < \text{pH} < 7,5 \Rightarrow 1,56 \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2 \\ 7,5 < \text{pH} < 11 \Rightarrow 2,77 \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2 \\ 3 < \text{pH} < 11 \Rightarrow 4,33 \text{ cargas / (m}\mu\text{)}^2 \end{array} \right.$$

[II] Solos Sesquioxídicos

(Ballez, Juo e Herbillon, 1976): $3 < \text{pH} < 8 \Rightarrow 2,0 \text{ cargas} / (\text{m}\mu)^2$

$$\begin{cases} 8 < \text{pH} < 10 \Rightarrow 2,68 \text{ cargas} / (\text{m}\mu)^2 \\ 3 < \text{pH} < 10 \Rightarrow 4,68 \text{ cargas} / (\text{m}\mu)^2 \end{cases}$$

(Hughes []):

c / ferro livre: $3 < \text{pH} < 8 \Rightarrow 2,3 \text{ cargas} / (\text{m}\mu)^2$

s / ferro livre: $3 < \text{pH} < 8 \Rightarrow 3,0 \text{ cargas} / (\text{m}\mu)^2$

Assim, tanto para as caolinitas quanto para os oxissolos, a densidade de carga superficial tem os seguintes valores máximos, de acordo com o pH:

$$3 < \text{pH} < 8,0 \text{ a } 8,5 \Rightarrow (2,0 \text{ a } 2,5) \text{ carga} / (\text{m}\mu)^2$$

$$\text{pH} > 8 - 8,5 \Rightarrow (2,3 - 2,5 \text{ a } 4,3) \text{ cargas} / (\text{m}\mu)^2$$

O valor da densidade de carga a $\text{pH}=8,2$ para a caolinita é igual a $(2,0 - 2,5)$ cargas/ $(\text{m}\mu)^2 \equiv (0,32 \text{ a } 0,40) \text{ C/m}^2$; portanto, para a caolinita pelo menos, a elevação do pH para 12,4 gera quase outro tanto de carga negativa.

VI.17 - A Adsorção do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por Solos Sesquioxídicos

Não obstante os dados experimentais disponíveis, vimos medições com latossolos do norte-nordeste e oxissolos de todo o território brasileiro. Deses estudos surgiu a confirmação dos resultados previstos pela análise químico cristalográfica nas seções anteriores, e um fato que reputamos dos mais relevantes que é a correlação entre os valores das $\text{Se}(\text{BET} / \text{N}_2)$ e $\text{Se}[\text{Ca}(\text{OH})_2]$.

Nos quadros VI.15 e VI.16 encontram-se os resultados para os solos do norte-nordeste que são latossolos caoliniticos com teores de Fe_2O_3 até um máximo de 13% em peso não contendo gibbsita.

No quadro VI.17 são apresentados os dados de caracterização química e os parâmetros superficiais relativos à reatividade

Verifica-se que os valores para a superfície específica determinados através da CTCV [$\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH=12,4] concordam esplendidamente bem com aqueles obtidos pela adsorção de N_2 a baixa temperatura (78°K). A diferença média percentual entre os métodos é igual a apenas 3,7% e individualmente não atinge a 9%. Ressalte-se que a concordância não é fortuita pois o mesmo se deu com os minerais puros ensaiados. As implicações para todos aqueles que trabalham com solos e argilas são óbvias: acesso ao valor da superfície específica BET/ N_2 em apenas 3 minutos sem maiores dificuldades. A figura VI.12 mostra graficamente a correlação entre esses resultados.

De imediato uma questão deve ser respondida : como explicar esse fato? Em primeiro lugar está claro que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em solução, ou seja, os íons Ca^{+2} e OH^- têm livre acesso a todos os pontos das superfícies, mesmo aquelas que fazem parte dos microporos porventura existentes. Apenas aquela fração dos minerais em íntimo contato (unidos por forças químicas resistentes as ações da água e da hidroxila) escapa de ser medida, mas aparentemente isso não é problema visto que qualquer outro adsorbato vai encontrar praticamente a mesma situação microestrutural. Pode-se pensar que o N_2 não tenha acesso ao interior dos microdomínios, tactóides e associações anisotrópicas de partículas, que formam os micronódulos sempre presentes nos oxissolos. Felizmente isso não ocorre, como mostram os resultados, porque não existem poros capazes de impedir a entrada do N_2 . Mas mesmo que houvesse, Brunauer [132] argumentou que desde que os poros menores são primeiramente penetrados nas menores pressões parciais, acaba havendo uma compensação de modo que por coincidência o método BET ainda é capaz de fornecer o valor verdadeiro para a superfície específica, em não existindo poros com raio menor do que 12 Å.

Não obstante, a amostra em suspensão aquosa sob agitação ou ultrasonificação sempre sofre desagregação microestrutural o que resulta na exposição de novas superfícies ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do que com relação ao N_2 . Essa é a razão dos resultados BET/ N_2 tenderem a ser menores. Por outro lado, não deve também deixar de ser considerado que os íons $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ e OH^- são capazes de penetrar poros inacessíveis à molécula do N_2 . De fato é o que se constata no quadro VI.18.

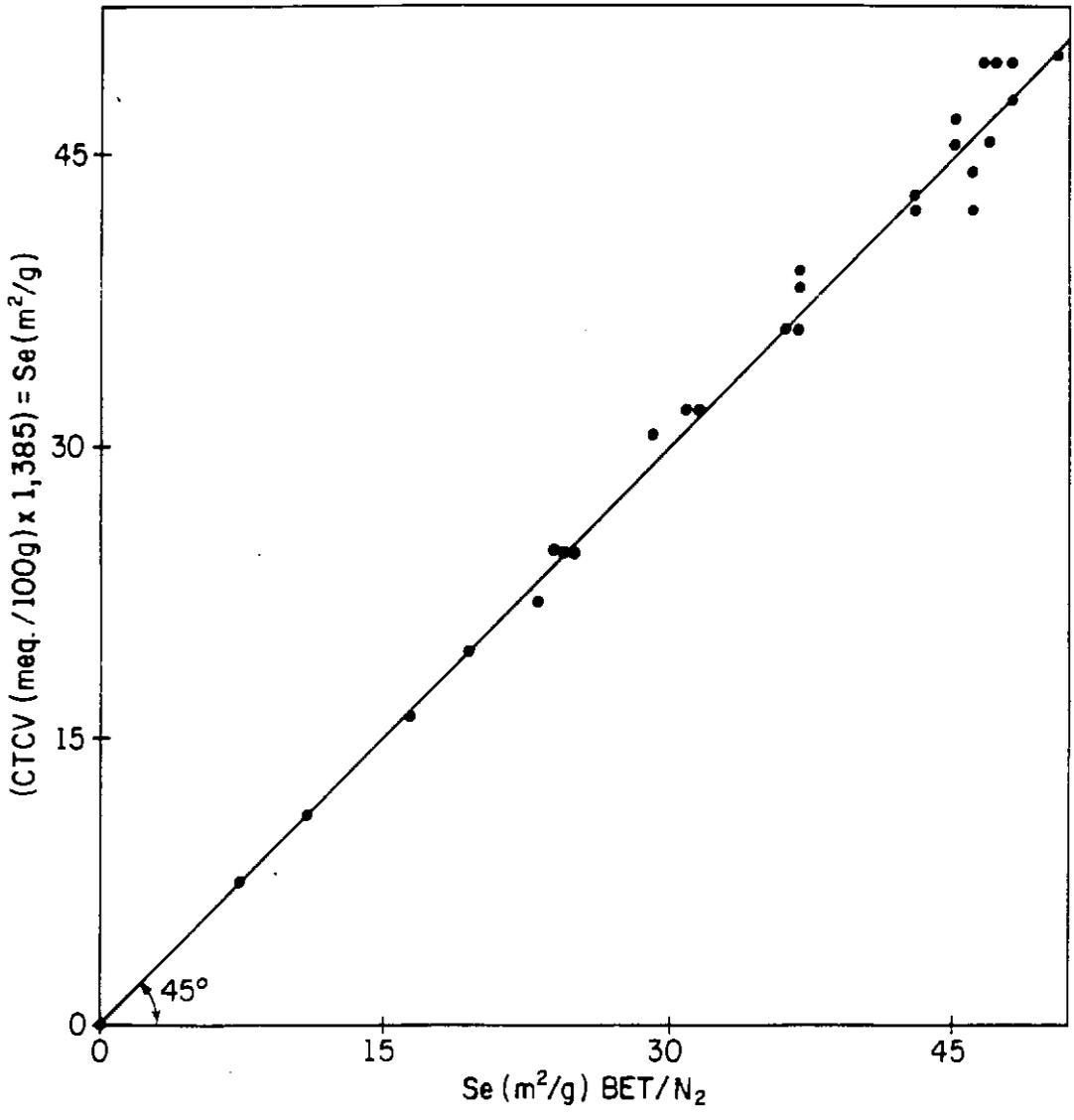


Figura VI.12

QUADRO VI.15

| Amostra do Solo | Se(BET/ N_2) | CTCV | Se($\text{Ca}(\text{OH})_2$) |
|-----------------|-------------------------|--------|--------------------------------|
| | m^2 / g | meq/hg | m^2 / g |
| JPPB | 35 | 23.4 | 32.5 |
| CTPB | 29 * | 21.0 | 29 |
| TEPB | 39 | 24.4 | 34 |
| ARPB | 43 | 23.5 | 32.5 |
| TEPI | 26 | 17.6 | 24 |
| GIPI | 17.5 | 14.5 | 20 |
| BUPI | 20 * | 14.6 | 20 |
| CAPI | 22 * | 17.2 | 24 |
| VGMA | 25 | 20.3 | 28 |
| SLMA | 21.5 | 17.0 | 23.5 |
| PDMA | 25 | 18.0 | 25 |

Latossolos do Nordeste: comparação das Superfícies específicas

* Se (m^2 / g) com Azul de Metileno.

$$\text{Se}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \text{CTCV} (\text{meq}/100\text{g}) \times 1,385$$

QUADRO VI.16

| Solo | Se(m^2 / g) BET / N_2 | (•) CTCV(meq/100g) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | $\sigma / (\text{m}\mu)^2$ | $\text{A}^{02} / \text{carga}$ | (%) F_2O_3 | $d_{\text{ST}}^0 (\text{A})$ |
|------|---|---|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| JPPB | 35 | 23.4 | 4.02 | 25 | 13.2 | 5 |
| CTPB | 29 | 20.9 | 4.34 | 23 | 7.9 | ~5 |
| TEPB | 39 | 24.4 | 3.77 | 26 | 5.2 | ~5 |
| ARPB | 43 | 23.5 | 3.30 | 30 | 6.8 | 5.5 |
| TEPI | 26 | 17.6 | 4.08 | 24 | | ~5 |
| GIPI | 17.5 | 14.5 | 4.99 | 20 | 2.7 | 4.5 |
| BUPI | 20 (*) | 14.6 | 4.33 | 23 | 2.7 | ~5 |
| CAPI | 22 | 17.2 | 4.71 | 21 | 6.2 | 4.5 |
| VGMA | 25 | 20.3 | 4.89 | 21 | 4.2 | 4.5 |
| SLMA | 21.5 | 17.0 | 4.76 | 21 | 1.3 | 4.5 |
| PDMA | 25 | 18.0 | 4.33 | 23 | 6.9 | ~5 |

Resultados das Amostras de Latossolos Nordeste

Amostras com ferro livre. (*) Se com azul de metileno

(•) este trabalho (valores determinados por condutimetria)

BET/ N_2 : Laboratório de Análise de Materiais - UFPe

$$\sigma_s = 4,32 \text{ cargas} / \text{m}\mu^2; \quad (\text{A}^{02} / \text{carga})_{\text{m}\mu^2 \text{ dia}} = 23 \text{ A}^{02} / \text{carga}$$

QUADRO VI.17

| Solo | KCl1N (°) | Ca(Ac) ₂ pH=7 | Ba/TEA pH=8,5 | Ca(OH) ₂ pH=12,4 | σv | Se(m ² / g) N ₂ (BET) | sítios/(mμ) ² | ⁰² A /sítio | dc (A) |
|------|--------------|-----------------------------|------------------|--------------------------------|------|--|--------------------------|---------------------------|-----------|
| S9 | 0.7 | 2.2 | 6.0 | 28.4 | 27.7 | 37 | 4.62 | 22 | 4.7 |
| S19 | -0- | 2.3 | 7.7 | 30.2 | 30.2 | 46 | 3.95 | 25 | 5. |
| S11 | 0.3 | 1.9 | 3.3 | 15.9 | 15.6 | 23 | 4.2 | 24 | 4.9 |
| S2 | 0.5 | 2.6 | 10.6 | 33.5 | 33.0 | 45 | 4.48 | 22 | 4.7 |
| S29 | 0.4 | 2.8 | 10.1 | 35.9 | 35.5 | 46.5 | 4.65 | 22 | 4.7 |
| S10 | 1.2 | 1.5 | 9.3 | 32.0 | 30.8 | 46 | 4.19 | 24 | 5. |
| S14 | -0- | 1.1 | 6.7 | 30.0 | 30.0 | 43 | 4.2 | 24 | 5. |
| S1 | -0- | 1.0 | 6.4 | 31.1 | 31.1 | 43 | 4.35 | 23 | 4.8 |
| S13 | 0.1 | 0.7 | 3.7 | 17.5 | 17.4 | 25 | 4.21 | 24 | 4.9 |
| S18 | -0- | 0.5 | 2.9 | 8.1 | 8.1 | 11 | 4.43 | 22 | 4.7 |
| S7 | -0- | 1.2 | 8.7 | 40.8 | 40.8 | 56 | 4.39 | 23 | 4.8 |
| S12 | -0- | 0.6 | 4.9 | 28.3 | 28.3 | 42 | 4.06 | 25 | 5.0 |
| S4 | 0.6 | 0.7 | 2.5 | 17.4 | 16.8 | 25(+) | 4.19 | 24 | 4.9 |
| S20 | -0- | -0- | 7.0 | 33.8 | 33.8 | 46 | 4.42 | 23 | 4.8 |
| S16 | -0- | 1.3 | 4.0 | 17.1 | 17.1 | 22 | 4.68 | 21 | 4.6 |
| S26 | -0- | 0.8 | 4.7 | 22.3 | 22.3 | 28.5 | 4.71 | 21 | 4.6 |
| S15 | -0- | 1.2 | 5.1 | 22.8 | 22.8 | 31 | 4.43 | 23 | 4.8 |
| S8 | -0- | 0.9 | 6.2 | 36.2 | 36.2 | 47 | 4.64 | 22 | 4.6 |
| S17 | -0- | 0.9 | 8.0 | 35.9 | 35.9 | 48 | 4.50 | 22 | 4.7 |
| S6 | 0.1 | 1.4 | 8.2 | 34.0 | 33.9 | 45 | 4.55 | 22 | 4.7 |
| S5 | 0.9 | 2.7 | 6.9 | 26.3 | 25.4 | 30 | 5.0 | 20 | 4.5 |
| S30 | 1.6 | 2.1 | 7.1 | 26.2 | 24.6 | 36.5 | 4.32 | 23 | 4.8 |
| Kamr | nd. | nd. | nd. | 18.0 | nd. | 25.0 | 4.33 | 23 | 4.8 |

Média dos sítios $l/(m\mu)^2 = 4,47$, média (área /carga) = 23 A

média da distância entre os sítios reativos = 4,6 A

Parâmetros físico-químicos superficiais e areicos de oxissolos

VI.18 - .Carga Superficial, Propriedades e Comportamento de Solos

Do ponto de vista genético o mais amplo possível, pode-se considerar que há dois grandes grupos de solos: um está concentrado na região intertropical e o outro nas regiões temperadas, diferindo entre si com relação ao comportamento eletroquímico da fração coloidal na interface sólido-líquido. Assim, do ponto de vista físico-químico existem também dois grandes grupos de solos: (i) solos cuja

paragênese apresenta predominantemente carga superficial constante (regiões temperadas) e (ii) solos dominados por paragêneses com carga superficial variável.

QUADRO VI.18

| Solo | Se(BET/N ₂) (m ² /g) | Se(Ca(OH) ₂) (m ² /g) | ΔSe | %ΔSe | ΔCe ^u (mS/cm/g) |
|-------|--|---|------|------|-------------------------------|
| S9 | 37 | 39 | -2 | 5.4 | 0.51 |
| S19 | 46 | 42 | +4 | 8.7 | 0.50 |
| S11 | 23 | 22 | +1 | 4.3 | 0.32 |
| S2 | 45 | 46 | -1 | 2.2 | 0.68 |
| S29 | 46.5 | 50 | -3.5 | 7.5 | 0.65 |
| S10 | 46 | 44 | +2 | 4.3 | 0.57 |
| S14 | 43 | 42 | +1 | 2.3 | 0.53 |
| S1 | 43 | 43 | -0- | -0- | 0.56 |
| S13 | 25 | 24 | +1 | 4 | 0.29 |
| S18 | 11 | 11 | -0- | -0- | 0.18 |
| S7 | 56 | 56.5 | -0.5 | 0.9 | 0.77 |
| S12 | 37 | 39 | -2 | 5.4 | 0.50 |
| S4 | 25 | 24 | +1 | 4.0 | 0.31 |
| S20 | 46 | 47 | -1 | 2.2 | 0.61 |
| S16 | 23 | 24 | -1 | 4.3 | 0.35 |
| S26 | 29 | 31 | -2 | 6.9 | 0.39 |
| S15 | 31 | 32 | -1 | 3.2 | 0.41 |
| S8 | 47 | 50 | -3 | 6.4 | 0.65 |
| S17 | 48 | 50 | -2 | 4.2 | 0.65 |
| S6 | 45 | 47 | -2 | 4.4 | 0.71 |
| S5 | 37 | 36 | +1 | 2.7 | 0.57 |
| S30 | 36.5 | 36 | +0.5 | 1.4 | 0.54 |
| KGa-2 | 25 | 25 | -0- | -0- | 0.26 |

Se(BET/N₂) x Se[Ca(OH)₂] para oxissolos

Se(BET/N₂): medidas efetuadas pelo Prof. S.B.Weed, Department of Soil Science, North Carolina State University, Raleigh, USA.

$$\text{Se}[\text{Ca}(\text{OH})_2] = \text{CTCV (meq/100g)} \times 1,385$$

Ressalte-se que o comportamento de um solo está em última análise fundamentalmente ligado ao tipo de carga superficial que predomina na sua paragênese. A teoria da dupla camada elétrica descreve qualitativa e quantitativamente os fenômenos físico-químicos em superfícies coloidais eletricamente carregadas. Sua aplicação ao sistema argila-água é uma abstração do solo real mas que permite que seus princípios sejam aplicados na interpretação e compreensão do comportamento de solos e argilas (Medina, [133]).

Um mineral de carga constante (potencial variável) deve sua carga superficial às substituições isomórficas existentes no interior do cristal (pode ser positiva ou negativa) e não pode portanto ser manipulada. É fixa e independente da composição e concentração eletrolítica externa. Por outro lado, um mineral com carga variável (potencial constante) tem o valor da sua carga superficial variando com a composição e atividade iônica da solução de contato, sendo assim possível influenciá-la através de uma série de maneiras. A teoria da DCE presta-se esplendidamente bem para descrever a primeira etapa da interação solo-cal, sendo capaz de explicar pontos importantes.

Os histossolos (solos orgânicos), os andossolos (solos alofânicos) e os oxissolos (solos sesquioxídicos), são solos nos quais predomina a carga variável, enquanto nos vertissolos e planossolos (solos com minerais 2/1) predomina a carga permanente. O quadro VI.19 mostra as porcentagens das cargas permanentes e variáveis para os principais minerais dos solos.

QUADRO VI.19

| Mineral | % Carga Variável | % Carga Permanente |
|----------------|------------------|--------------------|
| Caolinita | 90 a 95 | 5 a 10 |
| Haloisita | 95 | 5 |
| Montmorilonita | 5 a 10 | 90 a 95 |
| Vermiculita | 0 a 5 | 95 a 100 |
| Alofana | 80 a 90 | 10 a 20 |
| Gibbsita | 100 | 0 |
| Goetita | 100 | 0 |
| Hematita | 100 | 0 |

Tipo de carga superficial para os principais minerais dos solos

VI.18.1 - A Teoria da Dupla Cama Elétrica (Gouy-Chappman)

A equação de Gouy-Chappman para a dupla camada elétrica tem a seguinte forma :

$$\sigma_o = \left(\frac{2CDKT}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \sinh \left(\frac{ve}{2KT} \right) \cdot (\Psi_o)$$

onde:

σ_o = densidade de carga superficial (uec / cm²)

C = concentração dos contra-ions em equilíbrio na solução (ions / cm³)

D = constante dielétrica do meio (uec² / dina.cm²)

K = constante de Boltzmann (ergs / grau)

T = temperatura absoluta (grau Kelvin)

e = carga do eletron (uec)

Ψ_o = potencial elétrico na superfície (uec)

v = valência do contra-íon

A equação mostra que a carga elétrica na superfície de um colóide é dependente dos seguintes parâmetros:

- diferença de potencial através da dupla camada elétrica
- concentração eletrolítica
- valência do contra-íon
- constante dielétrica do meio
- temperatura

Temos portanto dois casos distintos: superfícies com carga constante (potencial variável) e superfícies com potencial constante (carga variável).

VI.18.2 - Superfície com Carga Constante

Como já aludido anteriormente, σ_0 para este caso é controlada por defeitos estruturais e substituições isomórficas ambos no interior do cristal, de modo que Ψ_0 , C e v não são capazes de influenciar o sinal ou magnitude de σ_0 . A equação da DCE toma a seguinte forma:

$$(2CDKT / \pi)^{1/2} \cdot \sinh(v_e/2KT) \cdot \Psi_0 = \text{constante}$$

de maneira que se C, D ou v aumentam, Ψ_0 deve se reduzir concomitantemente, o que acontece através da redução da espessura efetiva da dupla camada.

VI.18.3 - Superfície com Carga Variável

Neste caso Ψ_0 é controlado pela adsorção de íons, a qual depende da concentração da solução (atividade iônica) e a equação da DCE toma agora a seguinte forma:

$$\sigma_0 = (2CDKT / \pi)^{1/2} \cdot \sinh(v_e/2KT) \cdot \Psi_0 \cdot (\text{constante})$$

Se assumirmos que a concentração do(s) íon(s) determinante(s) do potencial têm pequeno ou nenhum efeito no valor de C, o aumento de v, D e C obriga a um aumento na carga superficial, σ_0 .

A equação de Nernst relaciona Ψ_0 com o pH da solução e já que os principais íons determinantes do potencial de solos sesquioxídicos são o (H^+) e o (OH^-), podemos escrever que:

$$\Psi_0 = (KT/e) \ln \left[\frac{[H^+]}{[OH^-]} \right] = (2,303KT / e) \cdot (pH_0 - pH)$$

onde pH é aquele no qual $\Psi_0 = 0$. Combinando essas equações anteriores resulta uma terceira de capital importância para sistemas coloidais com carga elétrica superficial variável:

$$\sigma_0 = \left(2CDKT/\pi\right)^{1/2} \cdot \sinh 1,15v (pH_0 - pH)$$

Vê-se assim que em algum ponto da escala de pH, σ_0 pode tomar o valor zero, ou seja, existe um pH no qual a superfície do colóide apresenta carga (líquida) zero. A equação mostra também que à medida que o valor do pH se afasta do valor de pH_0 , ocorre um rápido aumento da carga superficial (refletido na função sinh).

Derivando-se com relação do pH, essa equação combinada obtemos que:

$$\frac{d\sigma}{dpH} = \left[-1,15v \left(\frac{2CDKT}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \cosh 1,15v (pH_0 - pH) \right]$$

É possível então entendermos porque um mineral com carga variável é fracamente tamponado no seu pH_0 , mas passa a ter uma capacidade tampão cada vez maior à medida que nos afastamos desse ponto, seja na direção ácida seja na alcalina. Como a qualquer valor de pH a capacidade tampão aumenta com a superfície específica para valores fixos de C, D e v, podemos escrever que:

$$\begin{aligned} \text{Capacidade Tampão: } C_T &= Se \cdot (d\sigma/dpH) \\ C_T &= Se \cdot \left[-1,15v \left(\frac{2CDKT}{\pi} \right)^{1/2} \cosh 1,15v (pH_0 - pH) \right] \end{aligned}$$

Examinemos o significado e a importância do pH de um solo. Ele representa basicamente a medida da acidez ativa (Arrhenius) e parte da acidez permutável. Todas as conclusões com relação ao pH de soluções de ácidos fracos bem como de sais hidrolizáveis são aplicáveis a suspensões aquosas de solos e argilas. Assim, como o pH de uma solução de misturas de ácidos não indica a concentração total dos ácidos - também o pH do solo não indica a quantidade total de sítios ácidos presentes - sendo portanto possível existirem dois solos como o mesmo valor de pH mas com conteúdos completamente diferentes de centros ácidos.

As curvas de titulação de solos e argilas com bases fortes e fracas fornecem também uma série de indicações importantes. Tal qual com soluções puras de ácidos fortes e fracos, para uma dada quantidade de base adicionada, o pH da solução/suspensão será tanto maior quanto mais fraco for o ácido/sítios ácidos neutralizado(s). Do mesmo modo, verifica-se a existência de uma região nas curvas de titulação de solos em que a adição da base (ácido) não provoca grande variação do valor do pH: é a região de tamponamento do solo. O valor do pH em que ela se localiza depende da força do ácido/sítios ácidos, sendo tanto maior quanto mais fraca for sua força.

Verifica-se também que de um modo geral entre o pH e o solo (em suspensão aquosa) e o valor $\text{pH}=8-8,5$ a variação tende nitidamente a ser linear, o que indica a existência de sítios ácidos fracos com diferentes forças (o que pode ser atribuído à superposição das diversas curvas de titulação para cada ácido (grupo de sítios ácidos) presente no solo.

Não obstante, a interpretação de uma curva de titulação de um solo é uma tarefa difícil. Não há apenas uma curva de titulação; ela varia sua forma de acordo com a concentração salina da suspensão, com a força da base utilizada, com a valência do cátion da base, e com a concentração da suspensão (solo/água).

A capacidade tampão (β) de um solo do ponto de vista operacional, é o número de mmoles (meq) por 100g de solo capaz de causar a variação de 1 unidade de pH. É um valor sempre positivo e pode ser determinado experimentalmente através da curva de titulação (figura VI.13). É proporcional ao teor do componente da acidez potencial do solo, sendo numericamente igual ao inverso da declividade da curva de titulação. Note que solos com o mesmo poder tampão têm acidez titulável inversamente proporcional ao pH inicial, pois quanto maior for este valor, maior a quantidade de sítios ácidos já neutralizados e portanto menor aquela por neutralizar. Estes resultados são de grande importância para o processo de geopolimerização de solos sequioxídicos ácidos.

A adição de sal neutro a um solo ácido aumenta a quantidade de base necessária para que determinado pH seja atingido, o que se explica parcialmente

pelo deslocamento dos cátions H^+ e Al^{+3} pelo cátion do sal adicionado. As diferenças encontradas entre um hidróxido e outro (p.ex.: $NaOH$ x $Ca(OH)_2$) são explicados pelos diferentes graus de ionização do complexo argila - $^{+n}$ e pela maior carga iônica: quanto maior for seu valor, menos ionizado encontra-se o complexo argila-metal, o que está em acordo com a teoria da dupla camada elétrica.

Realmente uma argila - $^{+n}$ (salóide) comporta-se tal qual um sal de ácido fraco e base forte quando em suspensão aquosa. Então o seu pH reflete (como no caso do sal) a força da base em acordo com o grau de hidrólise que o salóide sofre. Se quantidades equivalentes de bases foram adicionadas a uma argila $^{+n}$ o pH da suspensão resultante será tanto maior quanto mais forte for a base. Além disso, dentre os metais alcalinos e alcalino-terrosos o comportamento do Ca^{2+} com relação a afinidade pelas superfícies dos argilominerais é nitidamente superior aos demais. Uma argila com o seu complexo sortivo saturado com Ca^{2+} é muito mais refratária a ação trocável do íon $^{+n}$ do que se saturada com algum outro cátion, fato há muito conhecido. Os salóides cálcicos são também muito menos ionizados a qualquer valor de pH como mostram os estudos de Puri [47] e Marshall [95], por exemplo.

A capacidade tampão de um solo é um índice de grande utilidade porém pouco estudado principalmente no lado alcalino ($pH > 10$) devido às reações de decomposição da rede cristalina dos minerais de argila. A curva de titulação de um solo ou argila, especialmente solo sesquioxídico, mostra sempre a mesma tendência inicial, pequenas adições de base provocam uma rápida elevação no pH que via de regra aumenta quase que linearmente até um valor próximo de 8,5 - 9,0, quando então começa a fletir concavamente até se tornar paralela à abcissa (quantidade de base adicionada). A partir desse ponto ($pH \approx 10$) a resistência ao aumento do pH aumenta drasticamente, o que é fácil de ser entendido: inicialmente os sítios mais ácidos são neutralizados (acidez trocável), após o que os grupos estruturais com menor força ácida começam a ser mobilizados com maior dificuldade.

Como por exemplo da capacidade tampão, tomemos a China Clay de Cornwall: sua capacidade tampão (número de miliequivalentes ou de miligramas de

cal para levar o pH do seu valor natural ou quando saturada com $^{+}$ até o valor 12,4) é igual a :

$$C_T = 17 \text{ meq}/100\text{g} \equiv 630 \text{ mg Ca(OH)}_2/100\text{g argila}$$

A sua capacidade tampão específica (C_T^e) é então dada por:

$$C_T^e = \left[\frac{C_T}{(12,4 - \text{pH}_i)} \right] \Rightarrow C_T^e = \left(\frac{630}{12,4 - 3,9} \right) = 74 \frac{\text{mg}}{100\text{g}} / \text{pH}$$

A titulação condutimétrica é mais sensível do que a potenciométrica: pois responde linearmente ao passo que a última o faz logaritmicamente. Por seu intermédio é possível localizar claramente o(s) pontos de equivalência correspondendo à interação de sítios com diferentes forças ácidas. Infelizmente, esse comportamento restringe-se à acidez trocável, neutralizável por simples troca catiônica. A interação da base com os grupos estruturais mais fracos, elas não de registrarem com clareza mesmo na presença de um sal forte de cálcio.

Resumindo, pode-se dizer que tanto a potenciometria quanto a condutimetria como técnicas de titulação, são úteis para a quantificação da acidez mais prontamente disponível, evidenciando claramente o comportamento dos argilominerais como ácidos fracos que originam o que se pode denominar de salóides mais ou menos ionizados. Até o valor de $\text{pH}=10$ há certeza e concordância sobre o que acontece; além desse a ponto a discussão perdura até os dias de hoje.

VI.18.4 - Aplicação da Teoria da DCE a Solos com Carga Variável

Já vimos que para este caso: $\sigma_0 = [(2CDKT/\pi)^{1/2} \cdot \sinh 1.15v(\text{pH}_0 - \text{pH})]$

[I] pH_0 - Potencial Hidrogeniônico no Ponto de Carga Zero

É o valor de pH onde quantidades iguais de $^{+}$ e OH^{-} existem adsorvidas na superfície, de forma que a sua carga líquida é zero. É talvez o mais importante

parâmetro de sistemas com carga variável porque determina o sinal da carga superficial.

Corresponde ao ponto de máxima estabilidade química, e nesse pH o potencial da superfície é zero de acordo com a equação de Nernst:

$$\Psi_0 = [2,3(KT / e) \cdot (pH_0 - pH)]$$

[II] pH - Potencial Hidrogeniônico

Sua importância reside no fato de determinar a magnitude da carga líquida superficial devido a sua relação com o pH_0 . Para uma dada valência do contra-íon e concentração eletrolítica, o valor de $(pH_0 - pH)$ fixa o sinal e a magnitude de σ_0 . Assim, o aumento do pH pela introdução da cal aumenta a carga negativa do solo, pois a sua adição torna a diferença $(pH_0 - pH)$ negativa.

[III] C - Concentração Eletrolítica

A equação geral para superfícies com carga variável prevê que σ_0 é diretamente proporcional à \sqrt{C} . Ou seja, aumentando-se C aumenta-se tanto a CTC como a CTA. Contudo Ψ_0 decresce simultaneamente, o que é indicado pela alteração do pH: quando a carga superficial é negativa o pH diminui; se positiva, aumenta. Não havendo alteração no pH pela introdução do eletrólito salino (indiferente), pode-se assumir que a carga líquida superficial é zero.

-[IV] v^+ : A valência do contra-íon

A teoria indica que σ_0 e Ψ_0 também variam com a valência do contra-íon. Quando o pH é uma unidade maior do que o pH_0 , a carga negativa aumenta mais que três vezes quando o cátion presente é divalente em comparação com um monovalente. De fato, $[(\sinh 1.15 \times 2) / (\sinh 1.15 \times 1)] = 3,5$. Assim todas as outras condições sendo iguais, uma superfície com carga variável absorve mais equivalentes de um eletrólito divalente do que outro monovalente, em soluções de igual concentração.

VII - Parte Experimental - Materiais e Métodos

Nesta parte do trabalho são detalhadas as técnicas experimentais utilizadas, salientando-se que parte dos resultados apresentados nos capítulos anteriores baseiam-se nos resultados obtidos de acordo com a metodologia descrita neste capítulo.

VII.1 - A Quantificação da Interação Solo-cal

Escolhemos e utilizamos a técnica analítica da Condutimetria porque permite uma fácil, rápida e contínua monitoração quantitativa do hidróxido de cálcio em solução sem que seja necessária a retirada de alíquotas do material sob análise. Certamente poderíamos ter lançado mão da potenciometria através de eletrodos específicos para o pH ou para o cálcio; contudo o inconveniente de tais técnicas reside nas suas respostas logarítmicas e não proporcionais. Para uma unidade de variação do pH, a condutividade elétrica varia de dez vezes. Além disso, a condutimetria fornece informação global sobre a população iônica em solução com a vantagem da resposta proporcional. Mostrou-se de excepcional utilidade já que permitiu acompanhar quantitativa e acuradamente o consumo do hidróxido de cálcio nos instantes iniciais do processo de geopolimerização. Além disso, sua medida intrínseca não demora mais do alguns segundos e permite que a interação em qualquer nível de tempo não necessite da retirada de alíquotas. Como os íons envolvidos na reação são o H^+ , o OH^- e o Ca^{+2} , não havendo a introdução de outros cátions em solução, as medidas de condutividade são devidas às variações das citadas espécies; ou seja; à principal reação química do sistema $H^+ + OH^- = H_2O$ e à adsorção do íon Ca^{+2} . Tal situação pode ser assumida porque todos os solos usados são ácidos, contendo se muito, traços de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Do contrário, o material foi saturado com H^+ por lixiviação com ácido clorídrico diluído e seu excesso lavado até a eliminação total, controlada pela reação com o íon Ag^+ .

VII.2 - Procedimento Analítico Experimental

O procedimento testado, aprovado e adotado é do tipo equilíbrio em lote ou batelada usualmente referido na literatura como CMBR: "Completely mixed batch

reactor". Por sua vez a condutimetria já foi utilizada para propósitos similares por Cummins e Miller [134], Budnikov [136] e Greenberg [76], entre outros.

Inicialmente estabelecemos e confirmamos o que já foi mostrado por Diamond e Kinter [69] - que o hidróxido de cálcio é sorvido estequiometricamente tanto pela caolinita quanto pela montmorilonita. Em seguida certificamo-nos que as condutividades (condutância elétrica específica) de soluções de Ca(OH)_2 são diretamente proporcionais às suas concentrações a 25°C, na faixa utilitária compreendida entre 0,5 e 1,7 g/l.

A literatura química concernente ao assunto fornece valores para a solubilidade do Ca(OH)_2 a 25°C, que variam de autor para autor (de cal para cal). A faixa de solubilidade varia de 1,4 a 1,6 g/kg de solução, mas verificamos ser possível preparar soluções com até 1,7 g/l, bem como que a condutância elétrica equivalente em diluição infinita (condutividade molar limite) está em bom acordo com a equação de Kohlraush, $\Delta = \Delta_\infty - K\sqrt{C}$ (C=equivalentes/l). A determinação gráfica de Δ_∞ (figura VII.1) forneceu o valor de 243 S. cm²/eq. o qual se compara bem com os encontrados por Greenberg [76] - 259, Lea e Bessey [137] - 246 - Weast [138] - 258 - como também com o derivado a partir das condutividades - limite dos íons cálcio e hidroxila: 257 S. cm²/eq.

$$\Delta_\infty \frac{1}{2}(\text{Ca(OH)}_2) = \Delta_\infty \left(\frac{1}{2} \text{Ca}^{+2} \right) + \Delta_\infty (\text{OH}^-)$$

$$\Delta_\infty \frac{1}{2}(\text{Ca(OH)}_2) = 59,50 + 197,6 = 257,1 \text{ S.cm}^2 / \text{eq.}$$

A CEE equivalente variou de 228 a 192 S. cm²/eq. quando a concentração da solução de Ca(OH)_2 aumentou de 0,16 (0,00216M) a 1,60 g/l (0,0266M); a declividade da reta ajustada aos dados experimentais sendo igual a $\text{tg}\alpha = -K = -218$. Assim, apesar de ser considerada uma base fraca o Ca(OH)_2 tem um comportamento de eletrólito forte: sua CEEEq. tem um valor elevado que diminui pouco com o aumento da concentração. Por exemplo, o KCl-0,1M tem $\Delta=129$. S. cm²/mol e $\Delta_\infty = 150$ S. cm² / mol - uma diferença de 14%; no caso do Ca(OH)_2 essa diferença chega a 21% (utilizando dados derivados de

cálculos de equilíbrio químico) e a 19% (com os dados experimentais obtidos e considerando o $\text{Ca(OH)}_2=0,0216\text{M}$). Note que com base no peso requerido para neutralizar uma dada quantidade de ácido, tanto o Ca(OH)_2 como o Mg(OH)_2 são mais fortes do que o NaOH e o KOH.

Em seguida foi verificado que a relação $[(\text{CEE})_i \times C_f] = [(\text{CEE})_f \times C_i]$ (C=concentração) é válida para a faixa de concentrações abarcadas, configurando-se assim a possibilidade de medir quantitativamente a concentração de soluções aquosas de Ca(OH)_2 através de um gráfico de calibração, como mostrado por Greenberg [76] para sílicas e Budnikov [136] para argilas calcinadas, não calcinadas, e óxi-hidróxidos de Fe, Al e Ti, bem como diversas pozolanas. Este foi obtido com o máximo cuidado, levando em conta a orientação de Ringquist [139]: utilizar Ca(OH)_2 de elevada pureza e água reagente do tipo III (ASTM D 1193-77) purificada por destilação, deionização e fervura, e cuja CEE ficou entre 1 e $5\gamma\text{S/cm}$. A água pura teórica tem uma $\text{CEE} = 0,055 \mu\text{S/cm}$ (25°C). As soluções foram preparadas rapidamente para evitar contaminação por reação com o CO_2 , deixadas repousar até o dia seguinte quando eram examinadas para turvação (descartadas) ou presença de precipitado (filtradas com o auxílio de vácuo). A concentração exata das soluções foi determinada por titulação complexométrica com EDTA-0,01 a 0,05 M e murexida como indicador.

Foi utilizado um condutivímetro Analion com uma célula de condutividade de constante aproximadamente 1cm^{-1} e compensador automático de temperatura. Sua calibração foi sempre efetuada com uma solução de KCl-0,1N ($\text{CEE}=12,88 \text{ mS/cm}$) também preparada com todos os preceitos necessários.

VII.3 - A Quantidade de Amostra Utilizada

Para a determinação da grandeza da massa de amostra a ser tomada bem como a concentração da solução de Ca(OH)_2 , utilizamos caolinitas, a montmorilonita Cheto (Arizona), os óxi-hidróxidos de ferro e alguns solos em experimentos de saturação cujo

procedimento experimental seguiu o usual referente à obtenção de isotermas de adsorção.

Solos mais e menos argilosos caoliníticos e sesquioxídicos, foram utilizados numa etapa inicial para a verificação da rapidez com que a saturação e o equilíbrio da interação com o hidróxido de cálcio são atingidos.

Para situar objetivamente a posição dos solos no tocante à reatividade superficial, resolvemos testar outros materiais sabidamente menos e mais reativos. No primeiro grupo estão quartzo, escória de alto forno, alumina eletrofundida e uma gibbsita sintética de alta cristalinidade, todos moídos a pó impalpável (100 a 200 mesh). Entre os mais reativos contam-se SiO_2gel , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{gel}$, AlOOH e FeOOH coloidais e géis de sílica-alumina coprecipitados.

Como no início dos testes foram constatadas algumas inconsistências entre os resultados devidas ao fato do peso da amostra ensaiada variar com os diferentes solos dentro de limites muito superiores aos previstos inicialmente, as quais identificamos estarem relacionadas à granulometria, resultou necessário referir os resultados à unidade do peso do material - o que obrigou ao desenvolvimento de uma preparação segundo condições normalizadas, descritas adiante.

A comparação de materiais com diferentes pesos unitários aparentes é assim possível, os resultados podendo inclusive serem referidos numa base volumétrica.

VII.4 - O Tempo do Ensaio

Variável de capital importância no estabelecimento da metodologia para os sistemas estudados, o tempo de ensaio (da interação material/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$) recebeu redobrada atenção no início dos testes.

Foi definido por experimentos cinéticos monitorados pela condutimetria, sendo que outros de maior duração (até 40 dias) foram levados a efeito com o intuito de observar a

geopolimerização mais além do que nos seus instantes iniciais. Misturas contendo 6% de Ca(OH)_2 com relação ao peso do material seco (105°C) em suspensões contendo 100ml de água reagente III, foram preparadas e o consumo de hidróxido de cálcio monitorado também por condutimetria. Essas formulações estiveram o tempo todo seladas e isoladas em frascos de polietileno para impedir o mais que possível a carbonatação da cal, a qual no período de duração do ensaio de adsorção não tem a menor influência.

VII.5 - O Volume e a Concentração da Solução de Ca(OH)_2

Após uma série de experimentos preliminares exploratórios utilizando caolinita, goetita, montmorilonita e alguns solos sequioxídicos com teores de argila e mineralogia variáveis, através dos quais também foi definida a massa de amostra a ser ensaiada, decidiu-se utilizar 100ml de solução de hidróxido de cálcio com concentração entre 1,3 e 1,5 g/l. As características dessas soluções são as seguintes $12,4 < \text{pH} < 12,5$; $7 < \text{CEE} < 9\text{mS/cm}$ e força iônica $I = 0,03$ a $0,04$ moles/l.

Esse nível de concentração foi escolhido porque alguns pre-requisitos tiveram que ser satisfeitos. Primeiro que tudo, houve a preocupação de manter o pH do meio reacional (suspensão) sempre acima do valor $\text{pH}=12$ após a interação com a cal com o objetivo de não afastar muito o ambiente inicial do final, evitando ao máximo efeitos secundários como a hidrólise e a desorção da cal adsorvida, além de não poder ser esquecida a questão da razão entre as espécies iônicas $[\text{Ca}^{+2}/\text{CaOH}^+]$, já abordada anteriormente. Depois, porque verificamos que a taxa de neutralização do Ca(OH)_2 é diretamente proporcional à quantidade de material reativo e que para as concentrações testadas (0,008 a 0,022 M) ela pode ser considerada independente da concentração da solução de hidróxido de cálcio.

Por último foi considerado quimicamente correto e em acordo com a primeira condição, que a concentração do Ca(OH)_2 (em solução) na solução final, não deveria ser menor do que $[(0,7 - 0,8) \cdot C_0]$, ou seja, 70 a 80% da concentração inicial. Além disso, é desejável que o método meça a capacidade do solo de adsorver o Ca(OH)_2 a partir de

uma solução aquosa a valores de pH e força iônica similares às aquelas encontradas na água dos poros do solo-cal, ou seja, na situação real do processo da geopolimerização.

VII.6 - A Temperatura

Como para a variação de 1°C na temperatura a CEE pode variar até 5%, é fundamental o seu estrito controle. Todas as medidas da condutância elétrica específica estão referidas à temperatura de 25°C.

VII.7 - Sobre os Solos e Outros Materiais Utilizados

Foram utilizados solos caoliníticos/sesquioxídicos aqui denominados genericamente de tropicais como anteriormente definido e pedologicamente classificados como solos com B-latossólico, e ainda outros materiais como sílicas, aluminas, TiO₂, óxi-hidróxidos de Fe e Al, escória de alto forno, cinza-volante, diatomita, etc...

As amostras dos solos foram cedidas pela EMBRAPA e são provenientes de todo o território brasileiro. Outras amostras utilizadas fazem parte do acervo do Laboratório de Mecânica dos Solos da COPPE.

Utilizamos também compostos paracristalinos e amorfos naturais e sintetizados em nosso laboratório, bem como também de duas alofanas isoladas a partir de solos vulcânicos do Japão, cedidos pelo Prof. Müller Von Moos da Escola Politécnica Federal de Zurique (ETH)

As sínteses foram feitas usando soluções de silicato e aluminato de sódio segundo procedimentos descritos juntamente com a apresentação e discussão dos resultados. Dados da literatura foram utilizados sempre que possível para tornar possível uma comparação com nossos próprios resultados. As amostras dos géis naturais também fazem parte do acervo particular do laboratório, sendo oriundas de projetos Coppetec. Os métodos químicos e físico-químicos de caracterização foram os regularmente

utilizados em nosso laboratório e encontram-se descritos na literatura especializada. Ao fim do trabalho podem ser encontrados os resultados das análises para os diversos parâmetros químicos e físico-químicos referentes aos solos utilizados.

VII.8 - Procedimento Analítico Proposto

Um recipiente cilíndrico tarado, com paredes lisas e volume conhecido variando de 10 a 20 cm³, é preenchido por chuveiramento usando um funil tronco-cônico apoiado num suporte argola fixo a uma haste vertical e situado a 1 cm da sua borda. Por meio de uma espátula é retirado por enrazamento com todo o cuidado o excesso de amostra acumulado acima da superfície do recipiente, que é lateralmente limpo com um pincel apropriado. O conjunto é então imediatamente pesado e o solo transferido para um becher de polietileno com capacidade igual a 300cm³.

Acrescenta-se 100ml da solução de Ca(OH)₂ de condutividade elétrica conhecida e de preferência medida momentos antes do ensaio. A suspensão é ultrasonificada se necessário (45 KHz) ou agitada energicamente por meio de movimentos circulares durante 3 minutos, deixada decantar e centrifugada. Logo em seguida, a condutância elétrica específica do sobrenadante é medida sendo referida a 25°C. Temos assim que:

$$\Delta CEE = [CEE \text{ solução inicial de Ca(OH)}_2 - CEE \text{ solução final de Ca(OH)}_2]$$

Essa diferença é então referida ao peso seco (110°C) do solo ou ao seu volume.

$$\Delta C_e^u = (\Delta CEE/M) \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1} / \text{g}$$

Observações Importantes

- (i) o recipiente pode ser uma proveta plástica recortada na altura do volume escolhido e de preferência provida de base;

- (ii) utilizando uma colher plástica acrescenta-se lentamente o solo ao funil em diversas porções. Uma repetibilidade com relação ao peso da amostra da ordem de 95% é facilmente conseguida;
- (iii) na operação de enraçamento tomar cuidado para não introduzir material no recipiente por compactação;
- (iv) os 100ml da solução de Ca(OH)_2 deveriam ser medidos numa pipeta volumétrica TD; contudo, o objetivo é atingido usando-se uma proveta de cem milímetros previamente aferida. Usar sempre a mesma proveta;
- (v) a condutância elétrica específica das soluções é medida com uma célula de constante 1 cm^{-1} de preferência com compensação automática para a temperatura. Do contrário, seguir as instruções do fabricante do condutivímetro;
- (vi) para a calibração do aparelho usar uma solução 0,1 Molar de KCl preparada com água purificada como indicado;

$$\text{CEE (KCl - 0,1M)} = 12,88 \text{ mS / cm (25}^\circ\text{C)}$$

- (vii) três minutos é tempo suficiente para a adsorção de cal, porém para solos constituídos de microagregados fortemente cimentados, um tempo de até 10 minutos é necessário para o estabelecimento do equilíbrio. Neste caso, a ultrasonificação da suspensão solo-cal por alguns instantes, resolve o problema;
- (viii) após a interação solo-cal, a condutância elétrica específica deve ser medida de preferência na solução e não na suspensão;
- (ix) não preparar um volume de solução de cal muito maior do que será usado numa bateria de ensaios, pois a solução tende a se alterar. O ideal é preparar uma solução nova cada vez que for efetuada uma série de análises;

No capítulo referente a apresentação e discussão dos resultados obtidos, mais esclarecimentos acerca de alguns tópicos desta seção são apresentados com detalhes.

VII.9 - A Preparação dos Argilominerais e dos Solos Utilizados

As amostras dos argilominerais utilizados nos estudos de adsorção, foram submetidas a uma série de tratamentos químicos com o objetivo de purificar e concentrar o argilomineral dominante. Desse modo, praticamente eliminou-se a totalidade das impurezas detectadas no material bruto como quartzo, feldspatos, mica e TiO_2 entre outros. O procedimento químico descrito a seguir foi adotado :

Foram colocados 100g da argila num bécher de 500ml e 400ml de água destilada adicionados, após o que a suspensão foi submetida à ultrasonificação por alguns minutos. O tratamento foi repetido mais algumas vezes depois da decantação da argila e da sifonação da água sobrenadante, e a suspensão argilosa peneirada a úmido numa peneira de 400 mesh ($\phi < 53 \mu$). Essa operação eliminou sais solúveis eventualmente presentes e grande parte dos feldspatos e quartzo das frações mais grosseiras. Em seguida a suspensão foi tratada com uma solução tampão de HAc-NaAc de pH=5,5 e 1 ml de H_2O_2 -30%, seguindo-se o seu aquecimento a $60^\circ C$ em banho-maria até a decomposição completa da água oxigenada. Nesta segunda operação, a matéria orgânica foi oxidada e os carbonatos porventura presentes, dissolvidos.

Logo após, a suspensão foi tratada com uma solução de citrato de sódio - 0,3M e tamponada com $NaHCO_3$ -1M a pH= 7,3 e ditionito de sódio em pó. O sistema foi digerido a $60^\circ C$ por 15 min. e esse tratamento repetido mais duas vezes após sifonação da solução sobrenadante. Deste modo, qualquer cobertura superficial e/ou partículas discretas de $FeOOH$ e/ou $AlOOH$ foram com certeza removidas seletivamente pelo tratamento químico.

Ao material assim purificado foi adicionado solução de NaOH e a suspensão submetida a forte ação cisalhante de modo a causar sua dispersão e delaminação, sendo então transferida para uma proveta de 500ml. Após o tempo requerido pela lei de Stokes, a porção contendo a fração com diâmetro esférico equivalente igual a 1μ foi sifonada. A operação foi repetida o número de vezes necessárias para a obtenção suficiente do mineral puro. Posteriormente a argila foi tratada com HCl-0,1N repetidas vezes com o

objetivo de eliminar o excesso das substâncias previamente utilizadas e saturá-la com o íon H^+ . O excesso deste por sua vez foi eliminado por lavagem com água destilada, testada com $AgNO_3$ após cada operação.

A argila desse modo purificada e delaminada foi lavada com acetona e seca em estufa a $40^\circ C$ para não formar domínios cristalinos de difícil dispersão.

Uma alíquota foi então seca a $110^\circ C$ para que o fator de correção para a umidade residual presente pudesse ser calculado: $f_c = [100 / (100 - \%H_2O)]$.

Ao término do processo obteve-se a fração fina ($<1\mu$) do argilomineral saturado com o íon H^+ e pronto para ser utilizado nos experimentos de adsorção de $Ca(OH)_2$.

No que diz respeito aos solos, eles foram utilizados sem nenhum tratamento prévio; apenas foram secos ao ar e peneirados na peneira nº 10 ($<2mm$). A hematita, a goetita e a gibbsita por serem de elevada pureza, apenas foram saturadas com H^+ e secas a $110^\circ C$.

VIII - Resultados e Discussão

VIII.1 - Sobre o Método Desenvolvido

A condutimetria provou que de fato a interação solo-cal em suspensão é inicialmente muito rápida, e que essa etapa inicial praticamente se completa num tempo muito curto. Observa-se na figura VIII.1 que assim que a solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entra em contato com o solo a CEE decresce rápida e abruptamente, estabilizando-se em cerca de 200 segundos quando então passa a decrescer muito lentamente e de um modo perceptível apenas numa escala de horas e dias. O rápido decréscimo inicial da concentração de cal não leva mais do que 30 segundos, amostras ricas em micronódulos requerendo mais algum tempo. Neste caso, a ultrasonificação da suspensão (45 KHz) reduz o tempo ao padrão observado para argilas no estado fôfo. No caso de materiais extremamente reativos (géis) ou porosos (xerogeis) como a SiO_2 e a Al_2O_3 cromotográficas, o tempo para o equilíbrio é muito maior variando de 30 a 50 minutos a até 180 horas. Para o teste desse tipo de material foi mantido o tempo de 3 minutos com o intuito de avaliar a reatividade superficial, porque como já discutido anteriormente ficou patente que é um período suficiente para uma adsorção de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na quantidade estequiométrica que satisfaça a reatividade superficial. Quanto maior o tempo de interação, maior a reação química (ataque químico) que origina a degradação cristalográfica. É intuitivo que o tempo esteja intimamente ligado à massa do material tomado para análise, principalmente para materiais porosos. Nos casos de materiais porosos e/ou atividade superficial elevada ela não pode ser maior do que 0,1 a 1,0 g ou o volume da solução de cal tem que ser muito grande.

O tempo que o equilíbrio adsortivo leva para ser atingido, é a grosso modo um bom indicador da porosidade. Quanto mais poroso, maior o tempo requerido para o equilíbrio ser estabelecido. Não obstante o tempo depende de inúmeros fatores, alguns dos quais já discutidos anteriormente. De acordo com inúmeros autores (Cole [177], Lerman [178]) os fenômenos de superfície em meio aquoso envolvendo o conjunto dos

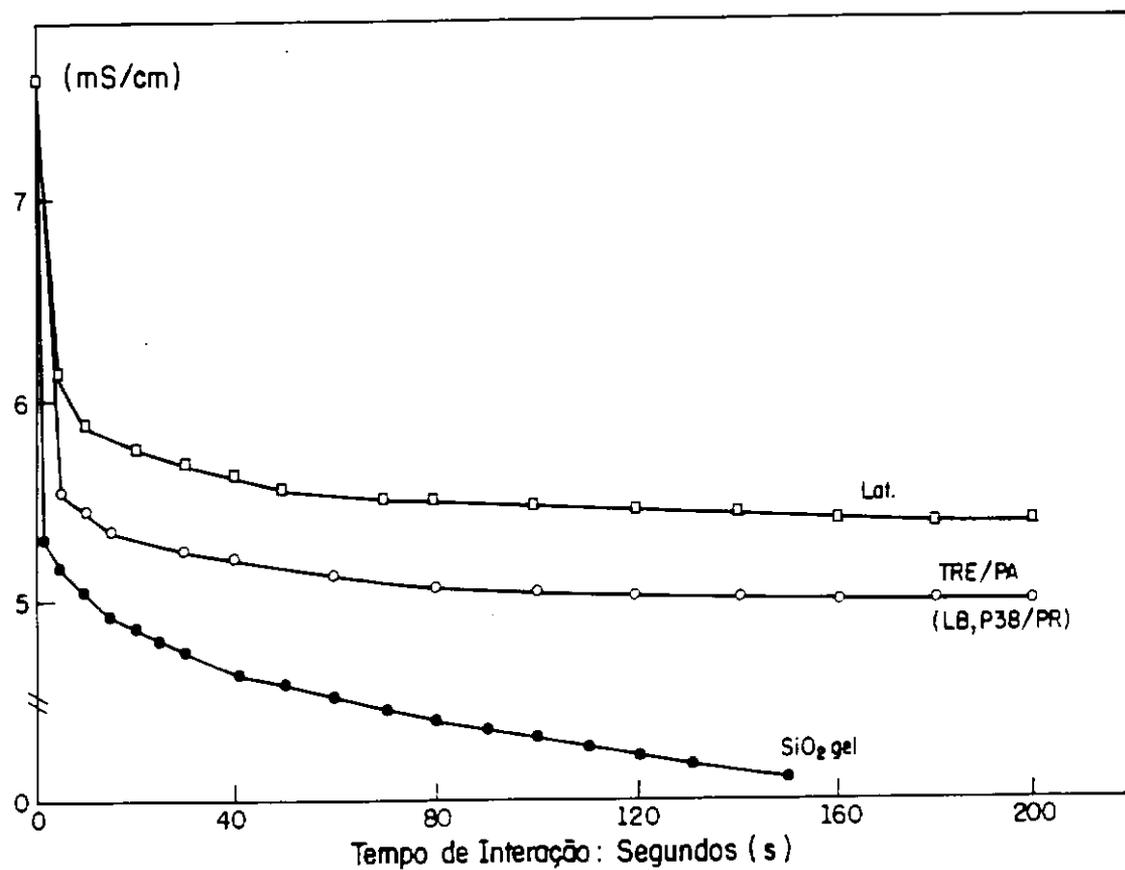
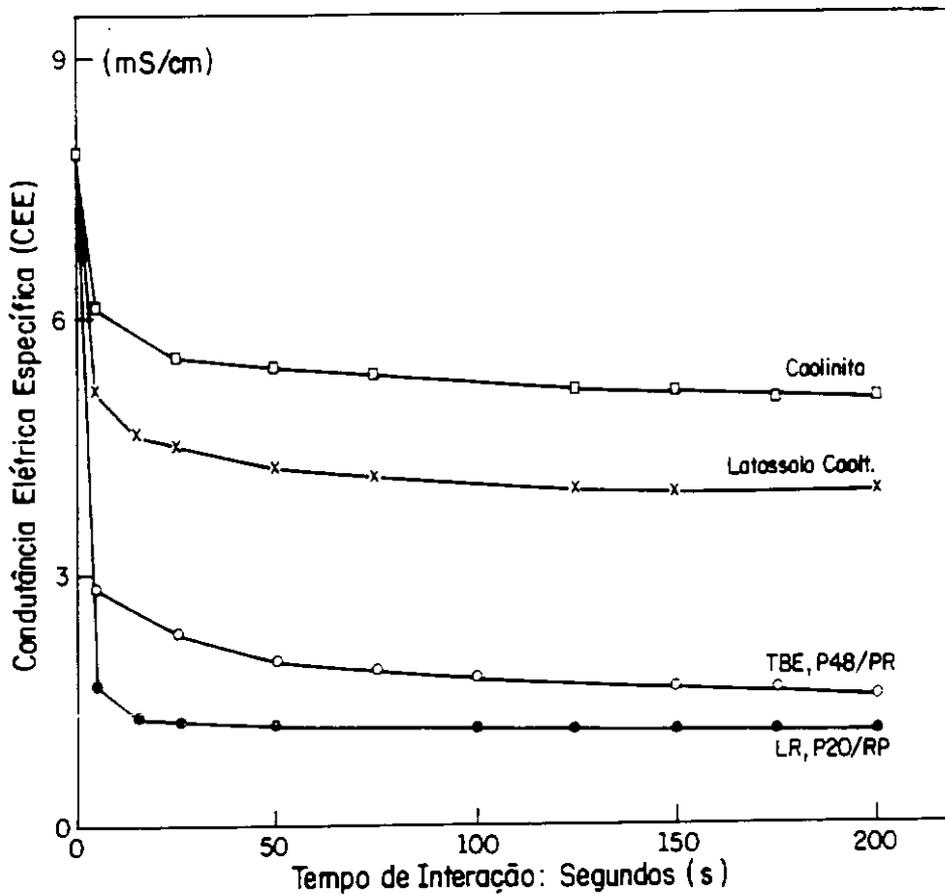


Figura VIII.1

minerais dos solos, são rápidos de um modo geral especialmente para os íons H^+ , OH^- , alcalinos e alcalino-terrosos, enquanto para os metais pesados dependendo do pH, o tempo de equilíbrio varia de horas a dias.

Podemos obter uma estimativa para o tempo requerido por um sistema controlado por difusão, atingir o equilíbrio. No caso em questão, apesar de tratar-se de um processo químico de neutralização, a interação faz parte do domínio da cinética heterogênea e mesmo admitindo-se a validade da noção de massa ativa anteriormente formulada várias etapas certamente estão envolvidas na transferência do adsorbato para a superfície adsorvente como o transporte o acoplamento à superfície a formação de uma ligação química, etc. O modelo semi infinito de difusão linear (Cranck [49]) presta-se bem para tal cálculo. Seja então n o número de moles do adsorbato que difundem do seio da solução para a unidade de área A da superfície do adsorvente, por segundo; C a concentração da solução (moles/litro); D o coeficiente de difusão (cm^2/seg) e t o tempo (seg). Então

$$\frac{dn}{dt} = \left[(AC) \cdot \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \right]$$

Assume-se que (i) a concentração C nas imediações da superfície permanece constante, (ii) o transporte por difusão controla a cinética de adsorção (o adsorbato que atinge a superfície é imediatamente adsorvido) e (iii) o raio do adsorvente é grande com relação ao adsorbato (ausência de difusão esférica). A integração da equação anterior leva então a:

$$\sigma_s = (n/A) = 2C \cdot (Dt / \pi)^{1/2}$$

Desde de que $\sigma_s(t) = (n/A)_t$ é igual à concentração superficial do adsorbato (moles / cm^2) em determinado momento, o tempo τ necessário para cobrir a superfície com uma monocamada é; $\tau = (\pi / 4D) \cdot (\sigma_s/C)^2$. Com relação ao grau de cobertura θ temos que $\tau = (\pi / 4D) \cdot (\theta \sigma_s/C)^2$, onde $\theta = \sigma/\sigma_s$. Assim, o tempo necessário para se atingir

um certo grau de cobertura ou para cobri-la totalmente é inversamente proporcional ao quadrado da concentração do adsorbato. Assumindo o controle cinético pela difusão molecular, $C = 10^{-5}$ molar, $D = 10^{-5}$ cm²/seg e $\sigma_s = 4 \times 10^{-10}$ moles/cm² (2,4 st / m μ^2), resulta que τ é da ordem de 2 minutos. Se $D = 10^{-8}$ cm²/seg, $\tau = 35$ horas. Nos casos em análise neste trabalho, sabemos que σ_s (caolinita = $7,25 \times 10^{-10}$ moles/cm²) e C (cal) = 4×10^{-2} molar. Se $D = 10^{-5}$ cm²/seg, τ é da ordem de 10^{-4} segundos. Considerando ainda que o transporte do Ca(OH)₂ durante o ensaio ocorre por difusão turbulenta (Stumm [140]) conclui-se que a interação entre as superfícies minerais e o Ca(OH)₂ deve ser de fato muito rápida

Não obstante há variáveis que são difíceis de serem levadas em conta, e a determinação do tempo τ a partir de dados experimentais fornecem resultados mais condizentes com a realidade. Seja então

$$R_T = \left[\frac{\text{densidade superficial de sitios reativos (moles / m}^2\text{)}}{\text{velocidade especifica de adsorcao (moles / m}^2\text{.s)}} \right]$$

Para a caolinita de Cornwall, $V_e = 2,1 \times 10^{-8}$ moles / m² seg de modo que $R_T = 345$ segundos. No caso dos solos mais reativos, $V_e = 4 \times 10^{-8}$ moles / m² seg e $R_T = 181$ segundos.

Para a caolinita é possível a tomada de até 10g já que essa massa acarreta uma $\Delta CEE=40\%$, que no caso da goetita atinge cerca de 56% restringindo sua quantidade numa amostra a não mais do que 5g. Utilizando os solos mais ativos (para os quais % cal adsorvida $\geq 1\%$), foi verificado que 10g com poder de adsorção igual a 1% de Ca(OH)₂ apresentam um valor de ΔCEE (%) pouco maior do que 60% (o que é facilmente detectado por um rápido ensaio prévio). Nesta situação é preferível aumentar o volume da solução de hidróxido de cálcio para alterar o mínimo possível a normalização da metodologia.

O maior tempo requerido pela montmorilonita para a completa saturação com cal, deve-se possivelmente a lenta penetração desta nos espaços interlamelares tal qual ocorre com os polialcoois. Com os demais minerais, a interação restringe-se unicamente às superfícies externas de fácil acesso.

O significado do valor ΔC_e^u , o qual expressa a capacidade do solo de adsorver hidróxido de cálcio, pode ser melhor apreendido através de dois exemplos. O latossolo roxo P20/PR fixa no tempo estipulado 43,2 meq/100g ou 1,6% Ca(OH)_2 , e como sua capacidade adsortiva a pH=7 é igual a 6,1 meq/100g, constata-se que o seu aumento foi de 608%. Já a amostra WS-18, um latossolo, fixou no mesmo tempo 10meq/100g ou 0,37% de Ca(OH)_2 para uma capacidade adsortiva igual a 5,6 meq/100g - o que equivale a cerca de 79% de aumento. Os coeficientes R_V são respectivamente iguais a 7,1 e 1,8. O efeito do procedimento normalizado adotado, pode ser avaliado por um simples exemplo envolvendo a gibbsita e o quartzo de acordo com o quadro VIII.1.

Quadro VIII.1

| Parâmetro | M | γ | ΔC_e | ΔC_e^u | Ca(OH) ₂ adsorvido | |
|-----------|--------|----------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|----------|
| | | | | | % | meq/100g |
| Mineral | gramas | (g/cm ³) | mS.cm ⁻¹ /g | mS.cm ⁻¹ /g | | |
| Gibbsita | 5,485 | 0,519 | 0,28 | 0,051 | 0,094 | 2,5 |
| Quartzo | 8,954 | 0,847 | 0,45 | 0,05 | 0,0924 | 2,5 |

Como os principais componentes mineralógicos reativos presentes nos solos utilizados são a caolinita, a gibbsita, a goetita e a hematita, efetuamos destes detalhados apenas com esses minerais. Não tendo sido possível obter uma amostra de gibbsita natural pura em quantidade suficiente, utilizamos uma sintética e um latossolo roxo rico nesse mineral.

Os ensaios mostraram que tanto os minerais puros quanto os solos são rapidamente saturados com a cal, não adsorvendo-a além de um determinado valor mesmo quando o seu excesso é grande (figura VIII.2). Quais os possíveis significados

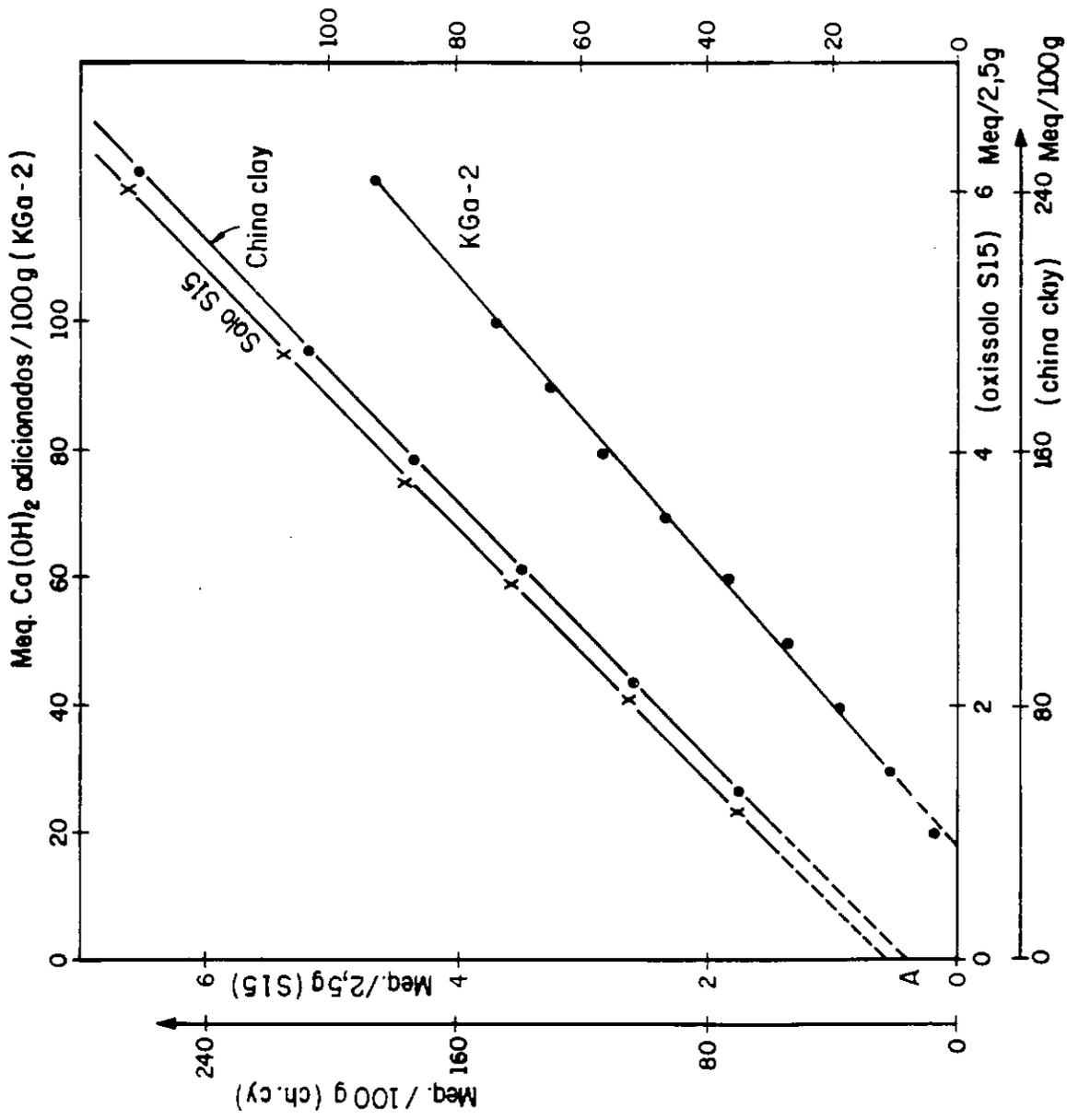


Figura VIII. 2

desse fato e desse valor? O significado do valor parece-nos definido face aos resultados relatados anteriormente, podendo ser tomado como a quantidade de Ca(OH)_2 equivalente à mono-camada. Dizemos equivalente porque como foi exaustivamente discutido no decorrer do estudo, tudo indica que parece não haver uma cobertura contínua de moléculas de hidróxido de cálcio nas superfícies dos minerais, devido a uma adsorção específica. Não obstante, pouca área deve ficar livre da influência da base.

Os valores para a adsorção mostraram que a caolinita adsorveu até cerca de 60 mmoles de $\text{Ca(OH)}_2/\text{mol} \equiv 116$ mmoles/kg, enquanto a goetita (finamente dividida) atingiu ~ 22 mmoles/mol $\equiv 125$ mmoles/kg e a hematita ~ 12 mmoles/mol $\equiv 72,5$ mmoles/kg. Os solos mais reativos chegaram a adsorver de (162 a 216) mmoles cal/kg; a firrihidrita, 540 mmoles/kg; o FeOOH gel (natural), 735 mmoles/kg; a montmorilonita, 1445 mmoles/kg, e os géis aluminosilícicos sintéticos, até 6650 mmoles/kg.

Pickering [141] forneceu resultados para a capacidade adsortiva de vários minerais com relação e ao íon H^+ . Por exemplo, para os hidróxidos amorfos de ferro e alumínio os valores foram iguais a 160 mmoles/Kg; para a goetita e a gibbsita, 15 a 50 mmoles/Kg, enquanto para os solos testados eles variaram de 20 a 80 mmoles por Kg

A resposta à primeira indagação pode ser retirada do exame dos gráficos contendo os resultados de adsorção, plotados nas coordenadas [(Concentração de Ca(OH)_2 adicionado) x (Concentração de Ca(OH)_2 residual)] ambos expressos em [meq/100g solo] para fins de normalização e mostrados nas figuras VIII.3 a VIII.5. Percebe-se imediatamente que a adsorção do hidróxido de cálcio não é do tipo que origina isotermas S ou L, estando nitidamente de acordo com os modelos H ou C. Os gráficos, tanto para os minerais puros (caolinita, goetita, hematita, alofana) como para os oxissolos, são linhas retas cujo prolongamento intercepta o eixo das concentrações de Ca(OH)_2 adicionado nos valores de adsorção máxima. Além desse valor o material não adsorve Ca(OH)_2 mesmo que seu excesso na suspensão seja grande, conforme mostrado na figura VIII.2. Ou seja, o processo de adsorção é matematicamente linear descrito pela seguinte equação: $C_o = a C_e + b$, onde: (a) e (b) são constantes; $a = \text{tg}\alpha$

(inclinação da reta) e b = quantidade máxima de Ca(OH)_2 sorvida pelo material (meq/100g).

O valor (b) expresso em (meq/100g) corresponde então à cal necessária para saturar as superfícies dos minerais através dos possíveis mecanismos reacionais anteriormente aludidos. Utilizando esse valor é possível portanto, como também já foi visto, calcular a superfície específica do solo ou argila.

Deve ser notado que os coeficientes angulares das retas mostradas nos gráficos das figuras VIII.3 a VIII.5 são iguais a 1 ou muito próximo desse valor, indicando que de fato uma vez que a amostra tenha adsorvido (b) meq Ca(OH)_2 /100g cessa toda atividade adsorptiva. Nessa nova situação energética superficial os minerais tornam-se suscetíveis ao ataque químico pela cal.

Intrigados com o que poderia acontecer na região de baixas concentrações de Ca(OH)_2 resolvemos investigar o processo de adsorção fazendo uso de uma solução mais diluída, na faixa (10-100) meq Ca(OH)_2 /100g em incrementos de 10 meq por 100g de material. Plotando os resultados numa escala expandida foi possível perceber que na realidade o que parece e aparece como uma única reta, constitui-se de dois e/ou três segmentos de reta distintos com diferentes inclinações, como pode ser observado nas figuras VIII.6 a VIII.8. Esse comportamento está bem definido no caso da sílica gel e da caolinita, apesar de para outros materiais (alofanas) ele não ser tão evidente. A característica marcante desses gráficos é o aumento da inclinação das retas à medida que a concentração de Ca(OH)_2 na suspensão aumenta. Assim, a adsorção de hidróxido de cálcio dá origem a um gráfico onde seis pontos são distinguidos: O, A, B, C, D e E, os quais originam segmentos de reta com significados muito bem claros, a saber:

- \overline{OA} : Ca(OH)_2 que neutraliza H^+ , Al^{+3} e Fe^{+3} trocáveis, sítios de Lewis, hidroxipolímeros e grupamentos MOH^+_2 .
- \overline{AD} : Ca(OH)_2 que neutraliza sítios ácidos fracos (SiOH , AlOH , FeOH) (o segmento \overline{AD} pode eventualmente se sub-dividir em outros)

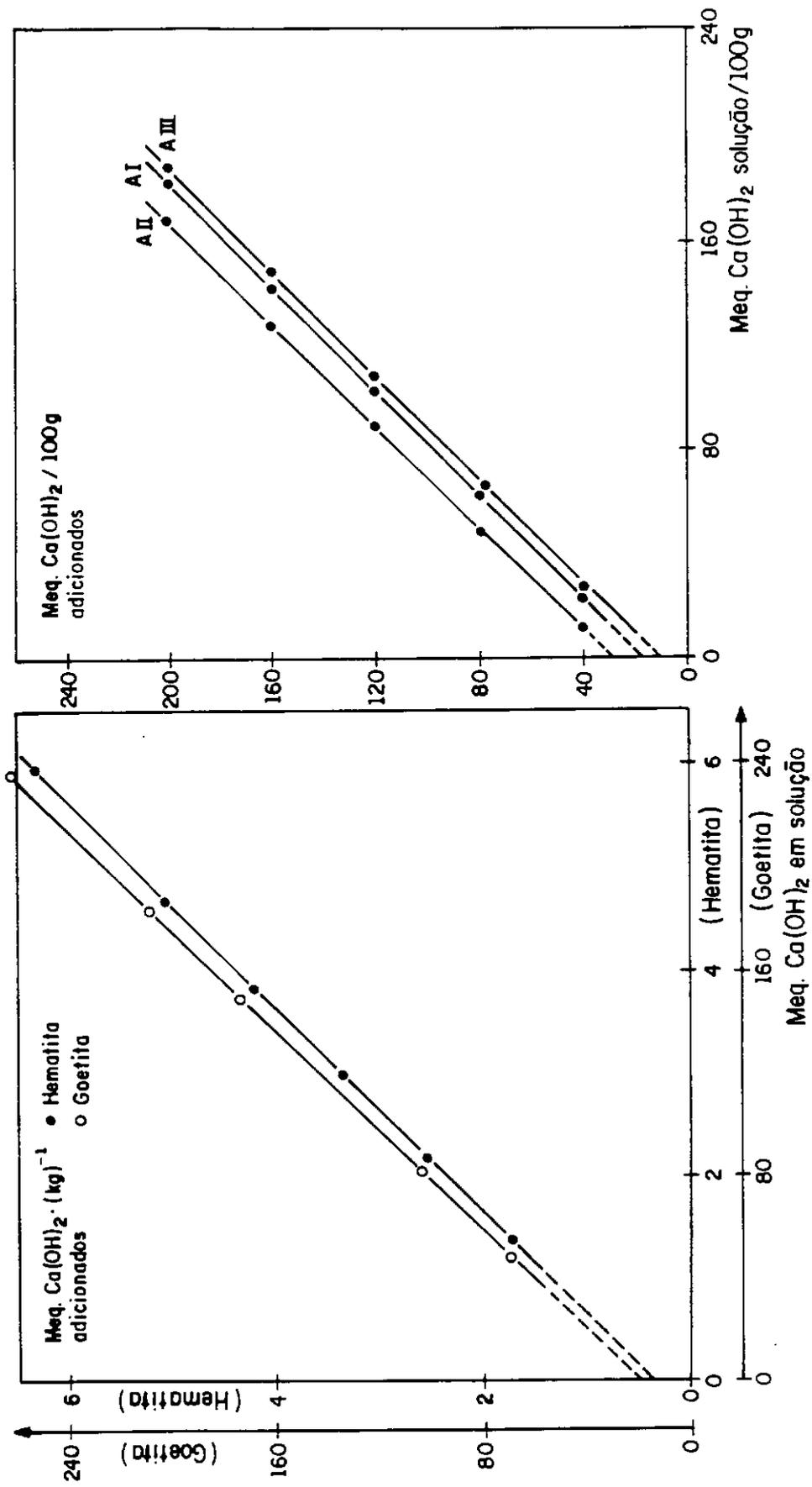


Figura VIII.3

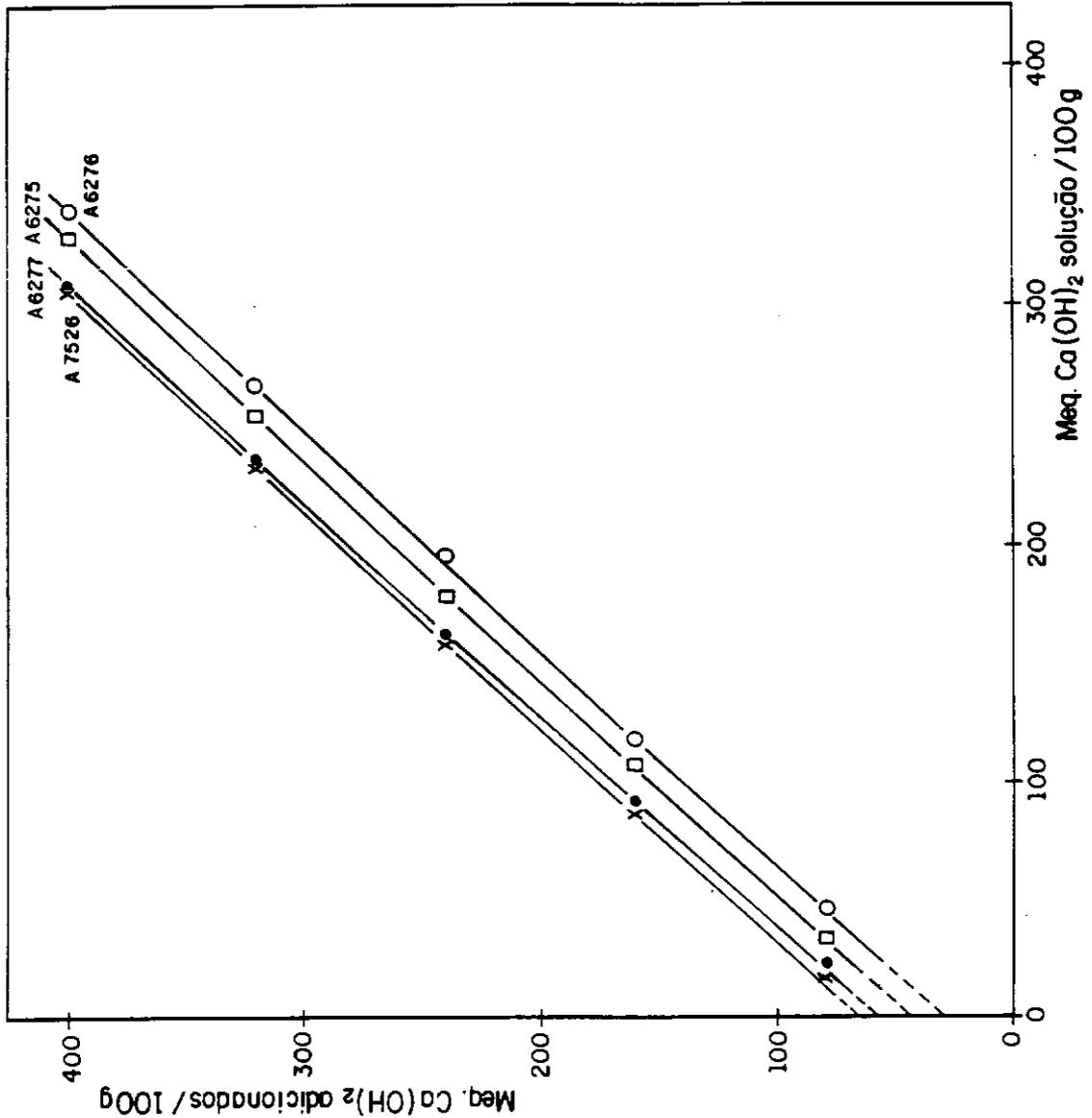


Figura VIII.4

Isotermas de Adsorção Normalizadas: $Y = b$
 Meq. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adsorvidos/100g x Meq. em solução (equilíbrio) / 100g

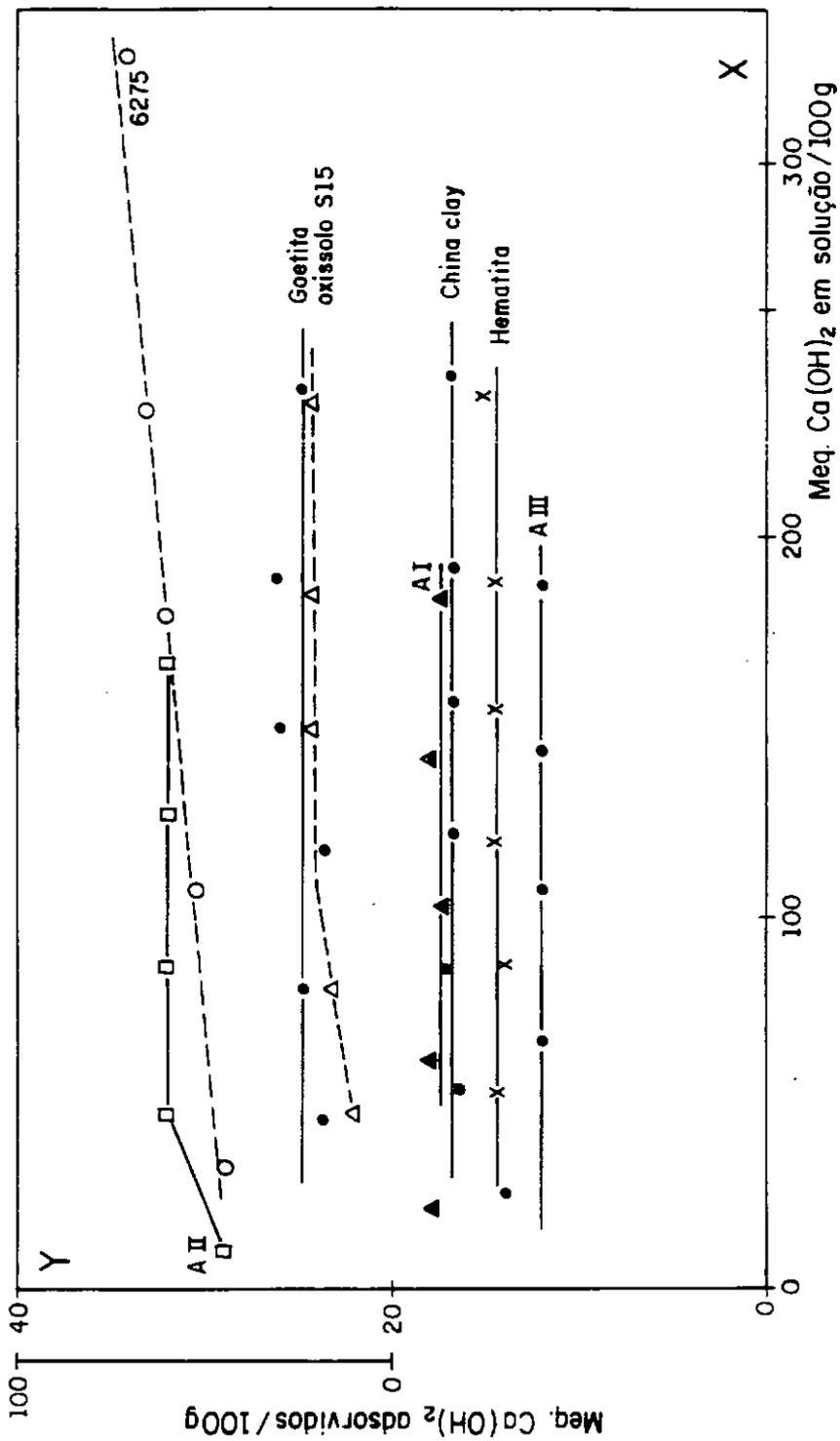


Figura VIII.5

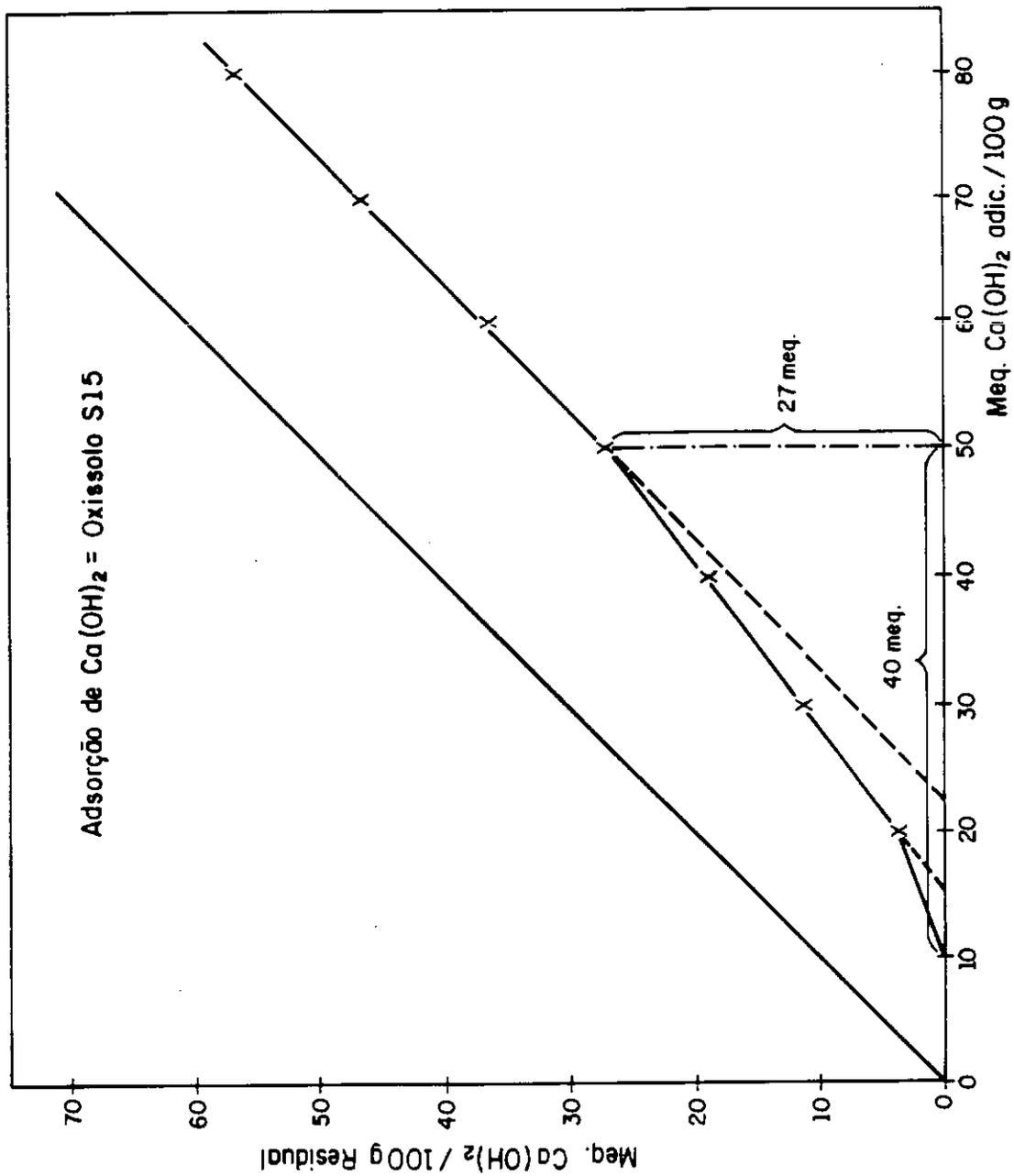


Figura VIII.6

Adsorção de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pela Caolinita de Cornwall

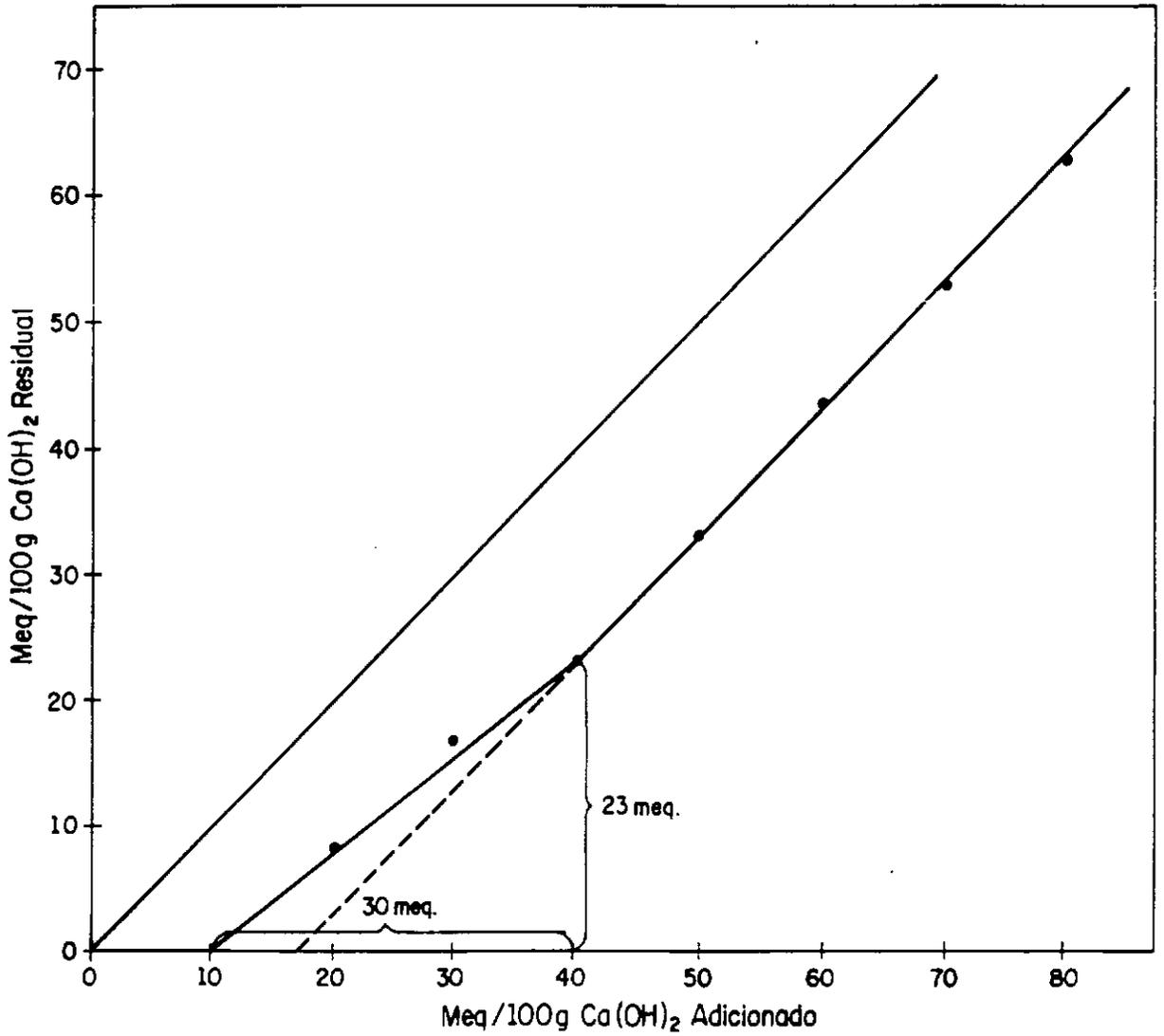
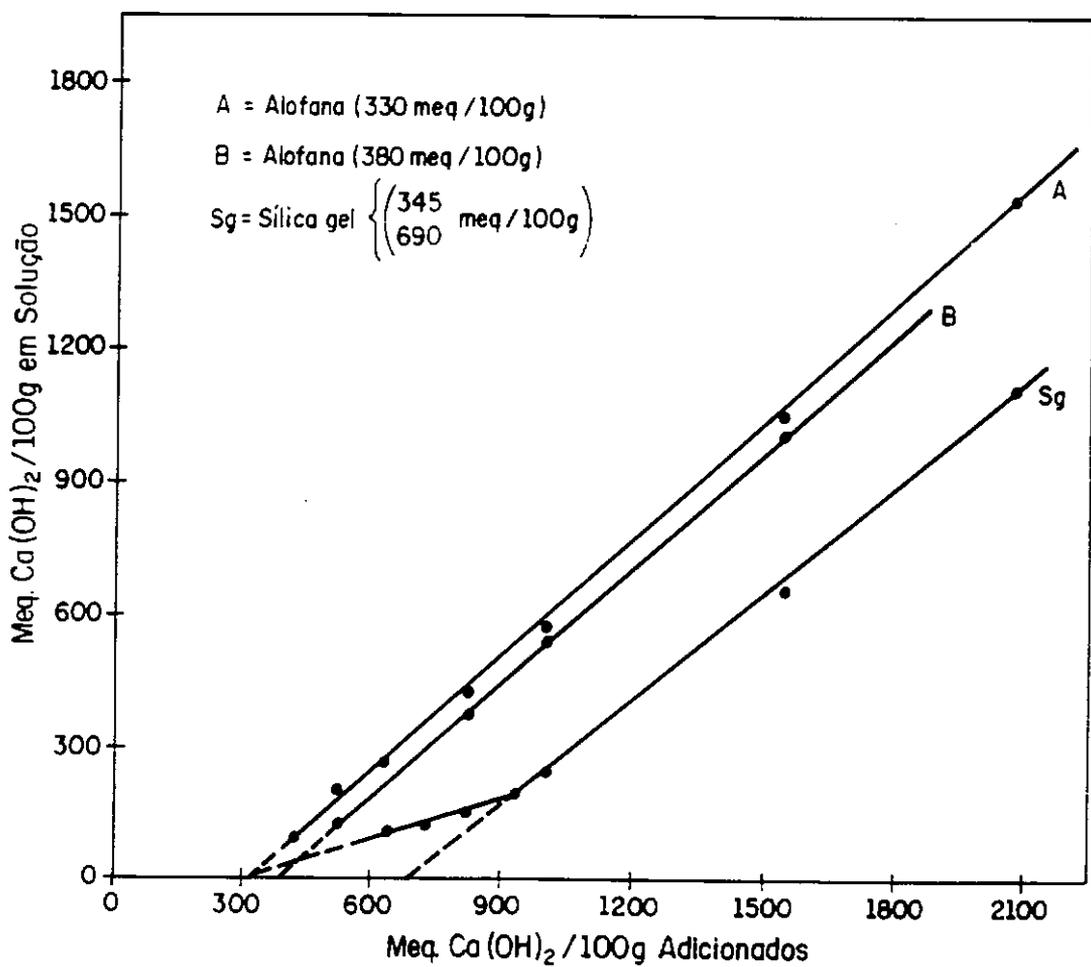


Figura VIII.7



Adsorção de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por Aloxanas (A e B) e Sílica gel (S)

Figura VIII.8

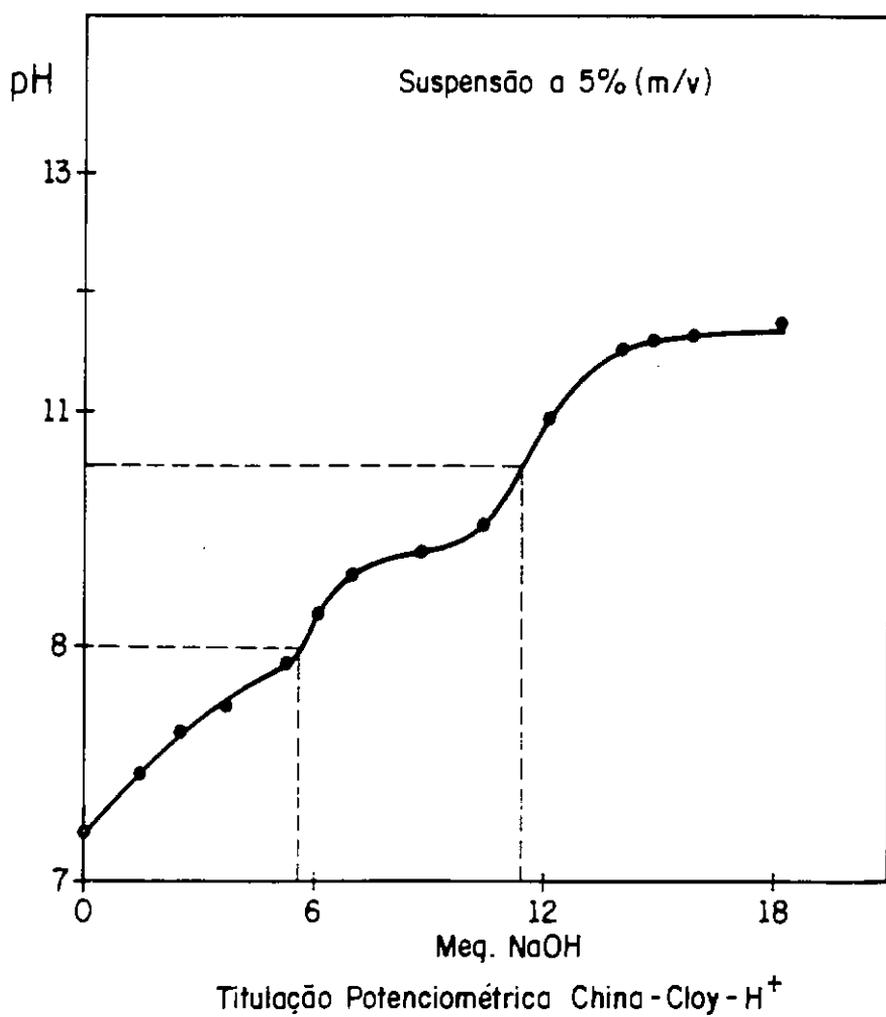
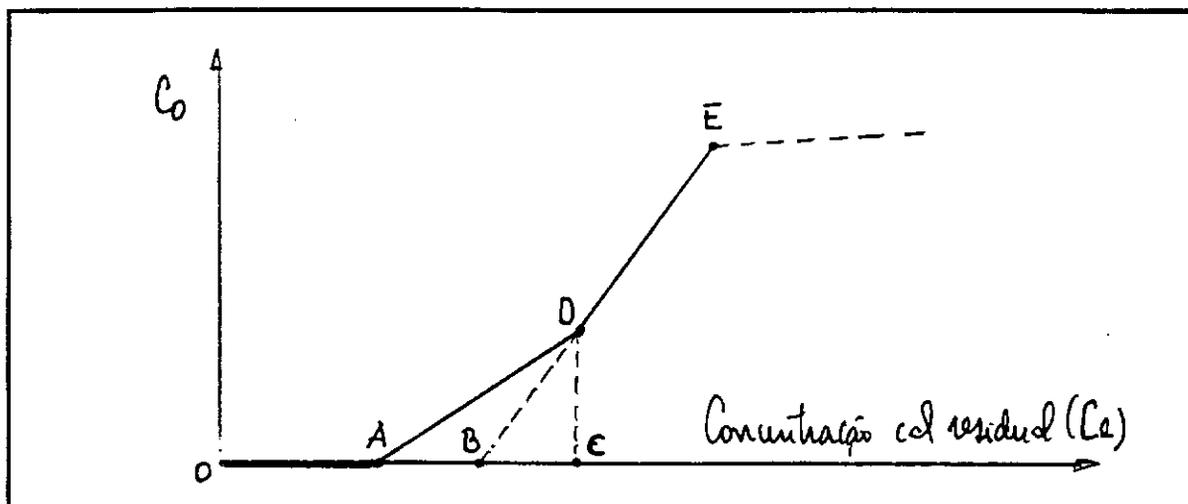


Figura VIII.9

Repare e confira nos gráficos apresentados como exemplos, que:

- $(\overline{CA} - \overline{CD}) + (\overline{OA}) = \overline{OB}$



O segmento \overline{AD} (exagerado no gráfico) pode ter duas causas: a dificuldade com que os grupos menos ácidos são neutralizados ou a hidrólise do salóide cálcico. Acreditamos que esta última seja a principal. O segmento \overline{DE} cuja inclinação é um, reflete o comportamento indiferente do sistema após a completa saturação das superfícies pelo hidróxido de cálcio do ponto de vista ácido-básico. A partir do ponto (D) a situação de indiferença se mantém durante certo período, até que num determinado momento no ponto (E) deveríamos constatar nova inflexão com a diminuição da $(\text{tg } \alpha)$ devido ao ataque químico com dissolução da rede cristalina dos (argilo) minerais. Fica comprovado assim o comportamento linear do processo de adsorção do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por solos e argilas, típico de processos onde os reagentes se consomem mutuamente.

Pode-se perguntar então se a cal fixada na quantidade indicada pelo variação da condutividade elétrica, é adsorvida totalmente por transferência de carga (adsorção físico-química) ou se outro mecanismo atua concomitantemente durante naquele curto espaço de tempo.

Examinemos então um modo possível de explicar quimicamente os resultados obtidos para a caolinita, tendo em mente a sua estrutura cristalográfica elementar.

Já sabemos que a caolinita tem fundamentalmente dois tipos de planos-OH; um completamente tomado por grupos (OH) que forma o pinacóide orto exposto (uma das faces 001), e o outro um plano composto por (O,OH) no interior da rede hexagonal de íons oxigênio que formam o pinacóide basal (001). Como o ambiente iônico desses dois grupos de hidroxilas não é o mesmo, suas energias de dissociação devem ser diferentes, o que é a meu ver a causa das inflexões nas curvas de titulação. Então, examinando a meia-célula unitária da caolinita constatamos que existem para cada 3(OH) do plano = AlOOH apenas 1(OH) no plano interior misto. Devíamos portanto esperar que a razão das capacidades de troca de base nos dois pontos de inflexão usualmente encontrados, fôsse igual a 4:1 e não a 2:1 como sempre reportado (Mitra [142], Marshall [95]). Uma possível explicação no nosso entender é a seguinte: os dois planos (001) de um cristal caolínico estão bastante separados um do outro (pelo menos por 1 dezena de células unitárias, ou melhor, unidades cristalográficas). Os grupos (OH) do plano misto (0,OH) que estão situados imediatamente abaixo do plano (Si_2O_5) de oxigênios, interagem imediatamente com a base através das cavidades hexagonais formadas pelos íons O^{2-} ; essa neutralização correspondendo à primeira inflexão da curva de titulação. Reconhecemos que quanto a este ponto há uma séria dificuldade concernente ao modo como a neutralização dos grupos (OH) ocorre no interior da cavidade ditrigonal, já que a penetração da hidroxila (oriunda da base) nesse espaço certamente é impedida pelo forte campo elétrico negativo aí presente. Além disso, segundo Israelachvili [179] o íon (OH⁻) em solução tem número de hidratação igual a três ($3\text{H}_2\text{O}$) e raio (hidratado) de 3Å (apesar de que dependendo do método de determinação, o valor do raio poder ser até $\pm 1\text{Å}$ maior ou menor). Parece-me que tal qual como uma hidroxila superficial, o próton deva ser extraído pela proximidade da (OH⁻), deixando a carga negativa e formando uma molécula de H_2O nas proximidades da superfície. Com o aumento do pH, 1 em cada 3(OH) do plano completamente hidroxilado (os três grupos OH estão ligados a um único íon Al^{+3} , que obviamente não é o mesmo ao qual a hidroxila previamente neutralizada está ligada, já que ambos os planos estão completamente separados) é então neutralizado pela base. O grupo (OM_e) resultante da neutralização apresenta um grau de dissociação e por causa disso confere carga negativa ao íon Al^{+3} ao qual o grupo (OH) neutralizado está coordenado. Por sua vez, esta carga negativa é comunicada aos átomos oxigênio dos

outros dois grupos (OH) remanescentes e também ligados ao mesmo átomo de Al, o que impede a dissociação desses outros grupos e conseqüentemente a sua neutralização pela base. Ou seja, diminui a acidez desses grupos (OH). A parte da curva de titulação entre a primeira e a segunda inflexões corresponde então a neutralização de apenas 1(OH) em cada 3(OH) localizados no plano-OH. A neutralização dos outros dois grupos (OH) certamente requer um pH muito elevado e nessa condição extremamente alcalina os efeitos da hidrólise mascaram o ponto de inflexão, como acontece por exemplo com a neutralização do H⁺ pertencente ao terceiro estágio de dissociação do ácido fosfórico. Com o NaOH, o primeiro ponto da curva de neutralização localiza-se entre $6,5 < \text{pH} < 8,5$ e o segundo entre $9 < \text{pH} < 10,5$ (figura VIII.9).

A carga negativa originada pela neutralização das hidroxilas do plano (O,OH) tem que ser balanceada por cargas positivas, que são os cátions da base adicionada, os quais são logicamente atraídos para tão perto do centro da carga negativa quanto possível. De acordo com Karapetiants e Drakin (1974) o raio atômico do $\text{Ca}^{+2} = 1,97 \text{ \AA}$ e segundo Scheffer e Schachtchabel [180]) bem como Fassbender [181], o raio catiônico do Ca^{+2} hidratado (6 a 8 H_2O) é igual a 2,12 \AA . Como a cavidade ditrigonal tem diâmetro igual a 2,6 \AA (Sposito [78]) e mesmo levando em conta que ela sempre possui uma certa distorção, parece razoável admitir que o íon $\text{Ca}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_n$ possa penetrar ao menos parcialmente nesse espaço. Assim o cálcio pode ser "sugado" o mais que possível para o interior da cavidade, mas como possui duas cargas positivas, o que na realidade deve acontecer (baseado no fato da molécula do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ afetar 46 \AA^2 ($\cong 2$ cavidades) é a sua atração (eletrostática) pelas duas cargas negativas sub-superficiais (2,2 \AA) para tão perto da superfície quanto possível, devendo situar-se num ponto equidistante das cargas negativas. Obviamente cada Ca^{+2} tem que balancear a carga negativa igual a um número equivalente de grupos - (OH) neutralizados, e isso ele é capaz de fazer, não penetrando através das cavidades ditrigonais, mas localizando-se sobre o plano (001) tão próximo da superfície quanto possível e necessário de modo que a sua carga positiva se distribua igualmente entre um número equivalente de centros negativos criados pela desidroxilação alcalina (ou pela transferência da carga negativa para o interior das cavidades). Essa razão da molécula do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ não ocupar totalmente toda a superfície disponível e também posicionar-se aparentemente a 1,2 \AA da superfície, essa distância sendo um

figura viii.9

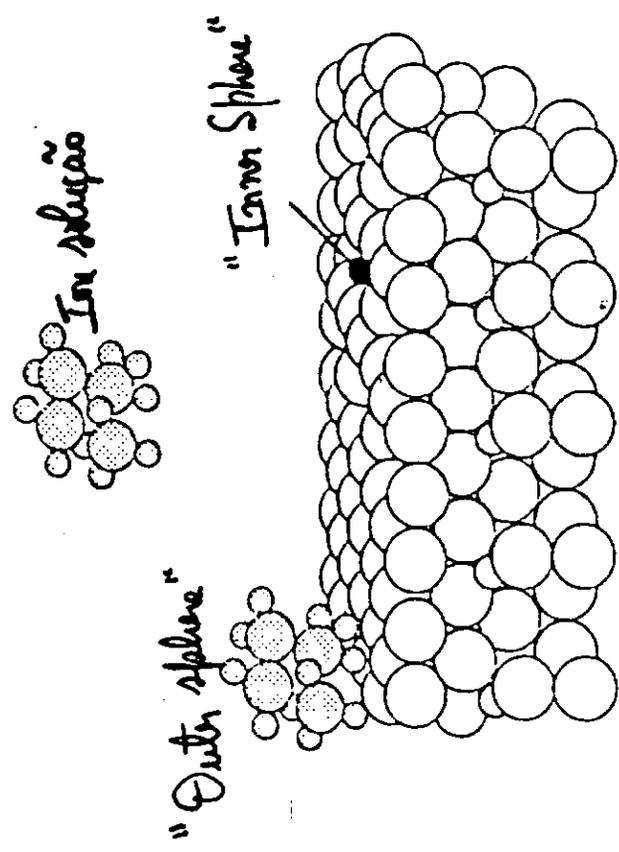
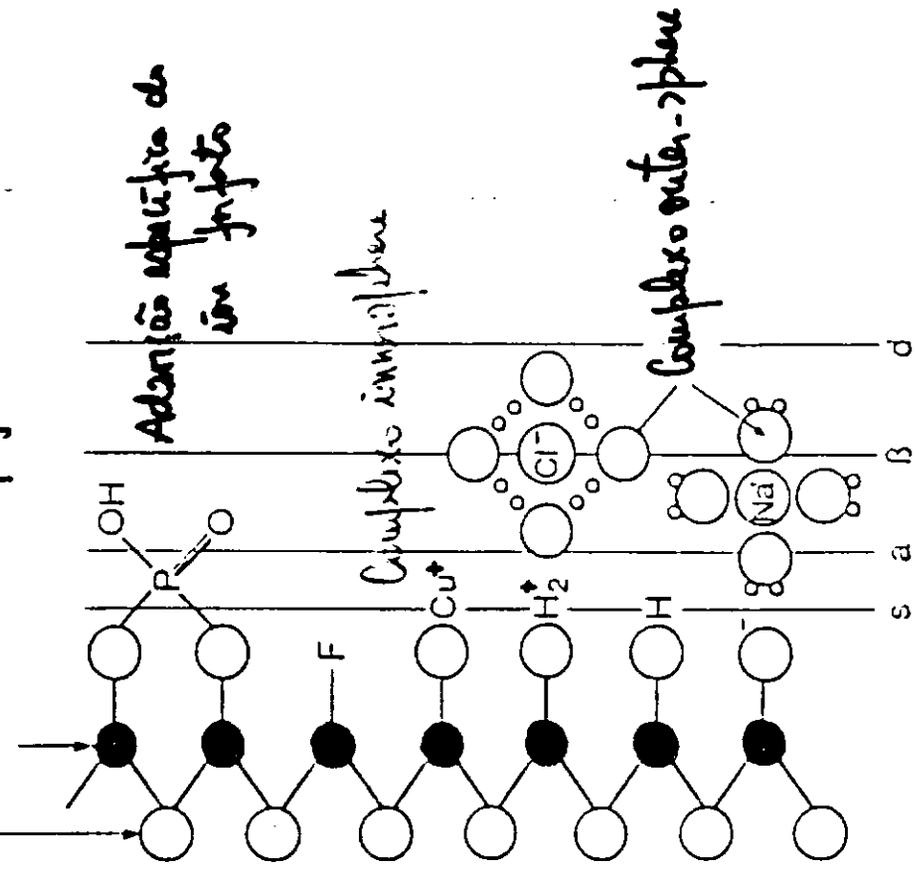
compromisso entre o centro da carga negativa no interior do cristal e a carga positiva imediatamente acima. Esse resultado tem uma consequência importante: o complexo formado entre as espécies adsorvidas na superfície deve ser do tipo esfera interior (inner sphere), ou seja, a distância entre o átomo central do adion e o átomo metálico na superfície adsorvente é pequena demais para acomodar moléculas de água ligadas seja à superfície seja ao adion. Tal proximidade da superfície requerida para a interação química (específica), tem sido confirmada em uma série de casos como por exemplo o reportado por O'Day et al. (1990) para o Co(II) e a caolinita (figura VIII.10). As teorias mais recentes da dupla camada elétrica ("three layer e o four layer models") admitem e levam em conta esse tipo de fenômeno.

Não obstante esse mecanismo ser quimicamente coerente e capaz de explicar os dois pontos de inflexão da curva de titulação da caolinita, acreditamos que seja muito difícil a neutralização da hidroxila sub-superficial. A quantidade de Ca(OH)_2 fixado passa a ser então elevada, o que nos obriga a admitir que parte da cal é adsorvida por outro mecanismo que não o de transferência de carga, mas ainda atuante na região da camada de Stern, certamente sem a geração de carga já que o seu consumo é estequiométrico. Essa parcela da cal é a que reage quimicamente com a superfície ativa da caolinita originando os produtos cimentícios responsáveis pelo ganho de resistência.

A hipótese foi testada positivamente utilizando-se o azul de metileno (AM^+) e a eosina (EO^-), dos macroions especificamente adsorvidos pelas superfícies dos argilo-minerais. Imediatamente após o tratamento com a solução de Ca(OH)_2 a caolinita foi posta em contato, separadamente, com soluções de azul de metileno e eosina tendo sido verificado que o primeiro foi adsorvido exatamente na quantidade igual à carga permanente ao passo que a eosina não o foi, o que prova a ausência total de carga positiva na superfície da caolinita. Como esse corante é adsorvido especificamente na camada de Stern, isso significa que o excesso de Ca(OH)_2 deve ser mantido adsorvido por forças de dispersão na forma de $[\text{Ca(OH)}_2]^0$, ou seja, numa forma muito pouco ionizável.

Podemos então escrever equações químicas que representem as interações superficiais que ocorrem quando o Ca(OH)_2 em solução interage com um solo ou argila.

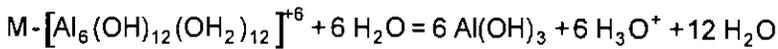
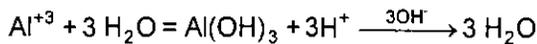
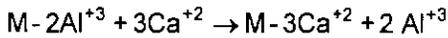
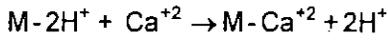
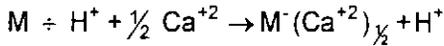
Oxide -
-vivo Ion valéico superficial



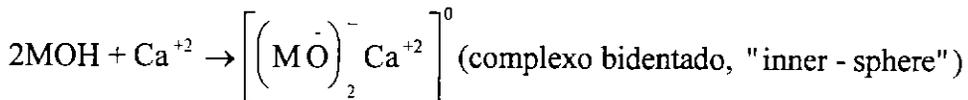
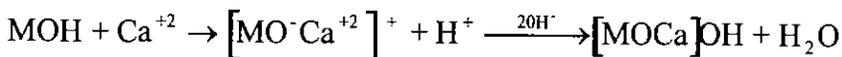
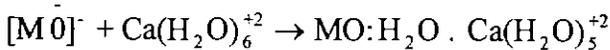
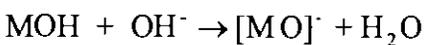
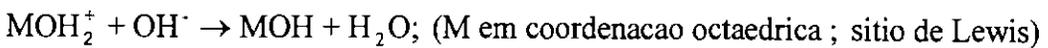
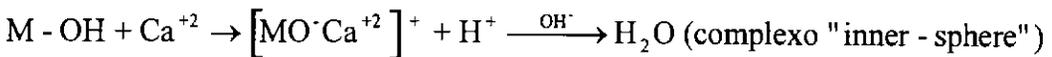
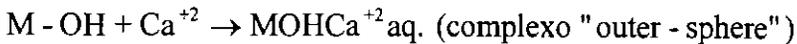
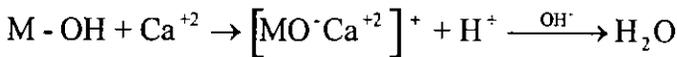
Sposito (1994)

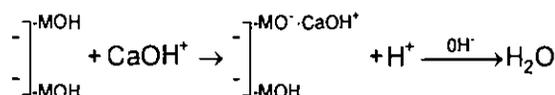
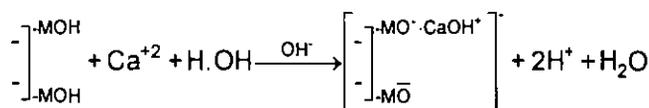
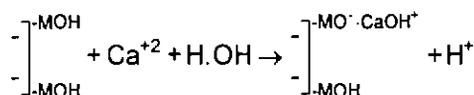
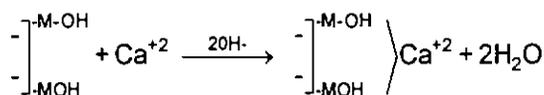
Figura VIII.10

Como já discutido, há dois grandes locais de superfície onde as interações ocorrem : nos planos basais (80 a 90% da superfície) e nos planos laterais (10 - 20% da superfície). Abaixo de pH = 8 a carga trocável (permanente) é rápida e facilmente neutralizada, de acordo com as reações químicas escritas de um modo simplificado.

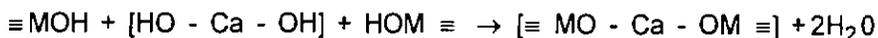


Acima desse valor de pH, os grupamentos (OH) começam a ser mobilizados tanto nas faces laterais quanto nas basais:





A antiga proposição de Mattson envolvendo sítios ácidos de Lewis e os grupos-ol existentes em cristais distintos localizados nas faces laterais, como mostra o esquema abaixo, não pode ser desconsiderada.



Qual ou quais dessas reações vai/vão prevalecer depende do estado inicial do solo ou da argila, bem como das espécies iônicas presentes na solução de hidróxido de cálcio. Certamente deve haver competição entre elas e os sítios reativos, principalmente (mas não exclusivamente) nos planos laterais.

A precipitação do hidróxido (abaixo do seu ponto de formação) é característica dos metais pesados, havendo diversos exemplos a esse respeito. No caso do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ os resultados obtidos de modo algum corroboram esse fato, seja com a caolinita ou com os óxi-hidróxidos, bem como com os solos, bastando comparar os resultados da adsorção da cal com aqueles obtidos pelo método BET.

É importante atentar para uma particularidade do ensaio: ele é realizado em condições onde a concentração do adsorbato - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - é suficientemente elevada de modo que é impossível a obtenção de uma isoterma que venha a se enquadrar nos modelos usualmente testados. Isso só é possível se aquela concentração for

consideravelmente menor do que a capacidade de saturação do adsorvente. Contudo, essa situação não é de interesse para o objetivo deste trabalho. A abordagem gráfica utilizada é sem dúvida muito mais informativa pois faz uso de resultados provenientes do equilíbrio adsorvente - adsorbato obtidos em condições muito próximas da realidade. Além disso a natureza ácido-básica do processo permite que seja possível a localização do ponto "B" através de uma única determinação. A quantificação da superfície específica é uma consequência desse fato.

No momento em que percebemos que a interação entre os argilos minerais e os solos sesquioxílicos com o Ca(OH)_2 obedece ao modelo matemático linear que pode ser visto como um caso particular derivado do modelo BET aplicado a suspensões, cujas isotermas plotadas no sistema cartesiano escolhido (cal adicionada x cal no equilíbrio) são naturalmente lineares e de interpretação fácil e direta, abandonamos o propósito de verificar qual o modelo dentre os vários existentes que pudesse vir a descrever o mais satisfatoriamente possível a adsorção do hidróxido de cálcio. Por consequência, desistimos também de obter valores numéricos para quaisquer constantes de equilíbrio devido não somente a já aludida complexidade e variabilidade químico-mineralógica dos solos, mais também porque os modelos químicos inerentes a este tipo de sistema têm que levar em conta o fato que estas constantes não são verdadeiramente constantes (McBride [182] , Stumm [140], Sposito [78]), especialmente quando altos níveis de adsorção são atingidos. Mais especificamente os valores medidos decrescem com o aumento da adsorção. Entre as razões mais comumente consideradas, estão a existência de diferentes sítios e mecanismos de adsorção com a formação de complexos mono e bi-dentados, a inadequação das hipóteses assumidas na modelagem matemática, a formação simultânea de complexos do tipo esfera interior e esfera exterior bem como, o modelo físico químico adotado (capacitância constante, tripla camada ou quádrupla camada). Por isso essas constantes são denominadas de ajustadas, condicionais ou aparentes.

Por outro lado, a consistência verificada com o ajuste dos dados experimentais ao modelo matemático observado (mais de duas dezenas de amostras testadas), permite

que consideremos esse comportamento químico como inerente a solos e argilas bem como aos sistemas solo-cal.

Solos não sesquioxídicos contendo quantidades variáveis de minerais (2/1) (ilita, montmorilonita e vermiculita) com o complexo trocável contendo quantidades apreciáveis de bases alcalinas bivalentes bem como trivalentes, foram tratados com $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e a sua adsorção medida complexometricamente. Três exemplos são apresentados no quadro VIII.2.

Quadro VIII.2

| Amostra | $\sum \text{C}^+$ ← | Ca^{+2} — | Mg^{+2} — | Na^+ —meq/ | K^+ 100g— | M^{+3} — | $\text{Ba}(\text{OH})_2$ → (0,1N) |
|---------|------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|---|
| C6275 | 8,7 | 2,6 | 2,0 | 0,3 | -0- | 3,8 | 45,5 |
| C7526 | 51,1 | 15,3 | 11,1 | 1,4 | 1,1 | 22,2 | 62,0 |
| C7576 | 58,9 | 10,9 | 25,1 | 7,0 | 1,4 | 14,5 | 73,1 |

Percebe-se que mesmo com os complexos sortivos parcialmente saturados e ricos em cátions bivalentes e trivalentes, o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ é adsorvido em quantidade muito superior à necessária para substituí-los. Isso indica que a interação da barita com os minerais do solo, acontece independentemente da presença de Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ e K^+ trocáveis, não havendo dúvida de que tanto a troca catiônica quanto a adsorção ocorrem quando da introdução do hidróxido alcalino.

O exemplo da amostra C6275 é admirável; a quantidade de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ adsorvido é pouco mais do que 5 vezes a concentração dos cátions trocáveis.

Em casos como esses a condutimetria não pode ser utilizada a não ser que o solo seja previamente saturado com H^+ através de lixiviação com HCl diluído, por exemplo.

VIII.2 - Reatividade e Hidroxilação Superficial

No decorrer do estudo foi verificado que minerais puros e materiais compostos, todos anidros, também são capazes de fixar Ca(OH)_2 . De um modo geral, o consumo é pequeno, mais possui um significado importante para compreensão do mecanismo da geopolimerização.

Os experimentos foram efetuados com os seguintes materiais nas condições indicadas, como segue :

- alumina EF (eletrofundida) : calcinada a 1000°C
- alumina ativada Mallinkrodt, < 100 mesh : 110°C e 1100°C
- alumina cromatográfica Merck, < 100 mesh : 1100°C
- gibbsita (sintética) : calcinada a 1100°C
- goetita (natural) : calcinada a 1100°C
- caolinita Cornwall (China Clay) : calcinada a 1100°C
- sílica gel (Macherey e Nagel) : 100.200 mesh : calcinada a 1100°C

Também foram utilizados os resultados apresentados por Mathieu et al. [183] todos referentes a aluminas (alfa) sintéticas, devendo ser informado que os dados são referentes a um tempo de interação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ca(OH)}_2$ igual a 20 minutos.

Com relação a este tópico, o importante a registrar é o fato da atividade superficial com relação ao Ca(OH)_2 diminuir com a calcinação, mas sem jamais ser suprimida mesmo para temperaturas de calcinação tão elevadas quanto 1200°C . Essa diminuição da atividade superficial com a calcinação está intimamente relacionada ao colapso dos poros, à diminuição da superfície específica e do número de grupos OH, bem como a alterações cristalográficas.

Por outro lado, a pequena mas persistente atividade superficial dessas espécies calcinadas é devida a rehidroxilação de parte da superfície quando esta é exposta à água. A superfície calcinada é suficientemente reativa para efetuar uma adsorção dissociativa de moléculas polares, como a água, de acordo com a seguinte reação simplificada :



O quadro VIII.3 apresenta os resultados da adsorção do hidróxido de cálcio para os retro citados materiais calcinados, mais aqueles apersentados por Mathieu et al. [183].

Quadro VIII.3

| Mineral Analisado | Temperatur a (^o C) | ΔC_e^u (ms/cm/g) | Ca(OH) ₂ Adsorvido | |
|---|--------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------|
| | | | Meq / 100 g | (%) |
| Al ₂ O ₃ EF | 110 | | 1,40 | 0,052 |
| | 1100 | 0,0191 | 1,0 | 0,038 |
| Al ₂ O ₃ MLKT | 110 | 0,967 | 51,3 | 1,90 |
| | 1100 | 0,424 | 22,5 | 0,83 |
| Al ₂ O ₃ Merck | 110 | | 254 | 9,4 |
| | 1100 | 0,180 | 9,6 | 0,36 |
| Gibsita (sintética) | 110 | | 2,5 | 0,094 |
| | 600 | 0,554 | 29,4 | 1,09 |
| | 1100 | 0,0 | | 0,0 |
| Goetita | 110 | | 18 | 0,67 |
| | 1100 | 0,03 | 1,6 | 0,059 |
| Caolinita | 110 | | 17,0 | 0,63 |
| | 1100 | 0,15 | ~8 | 0,295 |
| Aluminas (alfa) de Mathieu et al. [183] | | | | |
| | 1100 | 0,103 | 5,5 | 0,20 |
| AC34B6TQ | 1100 | 0,12 | 6,4 | 0,24 |
| AR12N | 1100 | 0,245 | 13,0 | 0,48 |
| AR45N | 1100 | 0,42 | 22,3 | 0,825 |
| P152SB | 1100 | 0,19 | 10,1 | 0,37 |
| P662SB | 1100 | 0,09 | 4,8 | 0,18 |
| P772B | 1100 | 0,33 | 17,5 | 0,65 |
| AR45 | 1100 | 0,51 | 27,0 | 1,00 |
| AR12 | 1100 | 0,45 | 22,8 | 0,84 |

Adsorção de Ca(OH)₂ por amostras calcinadas (1100^o C)

A queda do poder adsorativo com relação ao Ca(OH)₂ é máxima para os hidróxidos e óxidos hidratados gelatinosos, de estrutura amorfa. Por exemplo, as sílicas gel e cromatográfica e a alumina cromatográfica adsorveram 10,0 e 9,4% respectivamente na condição de géis úmidos (valores são referentes aos pesos secos a 110^o C), mas após a calcinação esses valores diminuíram para 0,031% (sílica gel) e 0,36% respectivamente. A

goetita teve sua capacidade de adsorção reduzida dos 18 meq/100 g (0,67%) iniciais (110^o C) para apenas 1,6meq/100g (0,059%), situação análoga a da gibbsita. A alumina eletrofundida após a calcinação recuperou 73% da sua capacidade adsorviva inicial.

Po sua vez a caolinita recuperou 47% do seu poder de adsorção com relação à cal, um resultado até certo ponto surpreendente pois a 1100^o C admite-se a formação de mulita (3:2) e da cristobalita que se forma às custas da SiO₂ amorfa liberada pela caolinita. A calcinação da caolinita é um processo bastante complexo, havendo relatos sobre a identificação na faixa 950^o C < T < 1200^o C das espinelas γ -Al₂O₃ e 2Al₂O₃.3SiO₂, juntamente com a cristalização da sílica amorfa e formação da mulita 3Al₂O₃.2SiO₂. De qualquer modo, a atividade do material resultante está ligada à presença do alumínio em coordenação tetraédrica, da sílica amorfa e de grupos OH.

A estreita correlação entre a fixação da cal medida através do parâmetro ΔC_e^u e a perda de peso por calcinação desses materiais anidros, pode ser evidenciada por um gráfico $\Delta C_e^u \times \Delta P(\%)$ o qual é mostrado na figura VIII.11. É notável que os pontos tendem nitidamente a formar uma linha reta que passa pela origem, o que pode ser tomado como evidência da não adsorção do hidróxido de cálcio por superfícies absolutamente anidras, ou seja, desprovidas de grupamentos MOH.

É interessante notarmos que o processo de desidroxilação também pode ser interpretado como um processo de neutralização no qual há transferência de um próton entre duas hidroxilas estruturais : $OH^- + OH^- = O^{2-} + H_2O$. Esse fato nos leva então a uma interpretação simplificada, mas compreensiva da interação química solo cal. Seja a caolinita China Clay, com CTCV = 8,5 mmoles / 100 g. Logo em 100 g da caolinita existem $13,95 \times 1000 \times 0,9444 / 17 = 755$ meq OH e como sua célula unitária possui 8 OH a percentagem total é $(8 \times 17 / 516) \times 100 = 26,36 \% OH$, que corresponde a $26,36 \times 1000 / 17 = 1550$ meq OH / 100 g. Temos então que :

$$\left[\frac{n^\circ \text{ total de meq} \cdot (OH) \rightarrow H_2O}{n^\circ \text{ total de meq} \cdot (OH) \text{ adsorvidos}} \right] = \frac{775}{17} \cong 46$$

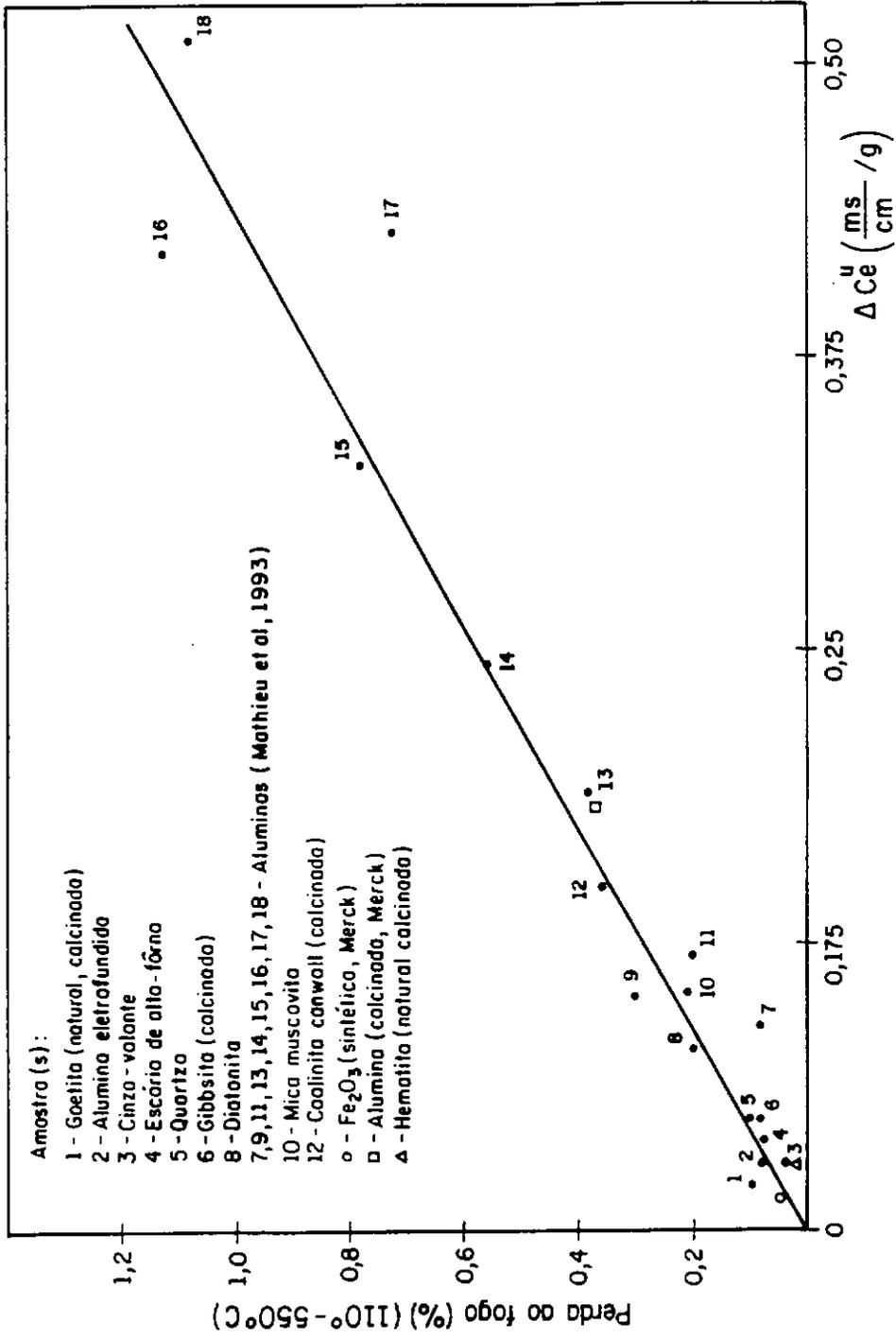


Figura VIII.11

$$\left[\frac{\text{n}^\circ \text{ total de meq. (OH) adsorvidos}}{\text{n}^\circ \text{ total de meq. (OH) } \rightarrow \text{H}_2\text{O}} \right] = \frac{17}{755} \cong 0,022$$

Isto significa que a porcentagem de grupos (OH) ativos nessa caolinita é igual a apenas 2,2%, valor equivalente a uma medida do grau de dispersão da cal sobre a sua superfície. De fato :

$$\% D = \left[\frac{\text{Se (m}^2 \text{ / g)} \times (\text{n}^\circ \text{ de sitios reativos / m}^2) \times 100 \times 74}{6,02 \times 10^{23} \times (\text{fracao ponderal da cal adsorvida})} \right]$$

$$\% D = \left[\frac{23,5 \times 4,35 \times 10^{18} \times 10^2 \times 74}{6,02 \times 10^{23} \times 0,63} \right] = 1,995 \cong 2 \%$$

Por outro lado, o número de sítios reativos por molécula de Ca(OH)_2 . pode ser calculado como segue :

$$n_s^m = \left[\frac{\text{Se (m}^2 \text{ / g)} \times (\text{n}^\circ \text{ de sitios reativos / m}^2)}{6,02 \times 10^{23} \times (\text{numero de moles de cal / gramas de caolinita})} \right]$$

$$n_s^m = \left[\frac{23,5 \times 4,35 \times 10^{18}}{6,02 \times 10^{23} \times 8,5 \times 10^{-5}} \right] = 1,998 \cong 2$$

VIII.3 - A Adsorção do Ca(OH)_2 e Sua Relação Com a Reatividade e Cristalinidade

Nesta seção incluímos os resultados concernentes aos óxi-hidróxidos de ferro, alumínio e silício, e aos alumino-silicatos sintéticos. Todos esses compostos prestam-se bem ao estudo da adsorção do hidróxido de cálcio, principalmente devido a duas razões: (i) são facilmente obtidos com variado grau de cristalinidade, desde o amorfo completo ao

cristalino, e (ii) existem em maior ou menor grau como componentes da assembléia mineralógica dos solos.

Nos solos tropicais laterizados existem com grau variável de cristalinidade e tamanho, desde o estado finamente dividido como microcristais às vezes com apenas 100 Å de tamanho, até macrocristais pseudomorfos bem cristalizados. Sposito [78] aceita como uma diretriz prática e geral para distinguir o cristalino do amorfo, a propriedade da estrutura se repetir por cerca de pelo menos 30 Å. Se a regularidade não persistir dentro dessa região molecular, a estrutura é amorfa. Os microcristais unem-se dando origem a submicroagregados e microagregados aparentemente isotrópicos a ponto de durante muito tempo terem sido considerados como amorfos. Contudo, técnicas instrumentais analíticas (EMB, DRX, EIV, CDV, MEV,...) bem como análises por dissolução seletiva, mostraram que o estado cristalino já é discernível na escala anteriormente citada. Não obstante, a questão resume-se simplesmente à potência do método de detecção e observação de modo que podemos considerar a existência de estruturas paracristalinas.

O diminuto tamanho dos cristais e a variação da cristalinidade podem ser atribuídos ao rápido e violento processo de intemperismo químico a que os minerais primários (da rocha matriz) estão submetidos continuamente num ambiente tropical, o qual favorece a formação de neo-compostos com grande número de substituições isomórficas como por exemplo a do Fe^{+3} pelo Al^{+3} e a do Fe^{+3} pelo Ti^{+4} , o que origina por exemplo as goetitas aluminosas e as hematitas titaníferas - respectivamente.

As formas cristalinas facilmente identificadas por DRX são a goetita, a hematita, o rutilo, o quartzo, e a gibbsita, enquanto na outra ponta destacam-se as espécies pertencentes aos sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. No primeiro deles, os membros finais são a opala e as ferrihidritas; e no segundo são a opala e a cliaquita. Deste último fazem parte também a alofana e a imogolita.

A sorção do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi medida para géis e xerogéis de sílica, alumina, ferro e titânio e aluminossilicatos coprecipitados, bem como em dois géis naturais do grupo das ferrihidritas mistas coletadas em drenos de barragens de terra e totalmente amorfos de

acordo com a análise de difração de raios x, cujas composições químicas são mostradas no quadro VIII.4.

Quadro VIII.4

| Material | %Fe ₂ O ₃ | %S ₂ O ₂ | %Al ₂ O ₃ | % Húmus | % Amorfos | ΔC_e^u |
|----------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------|-----------|----------------|
| Gel nº 1 | 77,6 | 2,6 | 1,42 | 7,1 | 92 | 1,44 |
| Gel nº 2 | 74,6 | 3,3 | 2,96 | 2,5 | 95 | 1,82 |

O valor de ΔC_e^u para esses géis de colmatção foi determinado após a eliminação do húmus através de tratamento com perhydrol em tampão acético a pH=6.

A sílica gel foi obtida pela mistura de uma solução aquecida de silicato de sódio (d=1,85) com HCl 10% (peso), sob agitação contínua. Após a formação do gel ter se completado, ele foi deixado em repouso por 1 hora e então lavado até a ausência completa de sais, sendo posto a secar ao ar livre após o que foi triturado. A alumina gel foi sintetizada através da lenta adição de NH₄OH, sob vigorosa agitação, a uma solução de sulfato de alumínio à temperatura ambiente. O gel foi lavado e seco à temperatura ambiente. Procedimento semelhante foi utilizado para a obtenção do Ti(OH)₄ gel.

No caso dos géis mistos, sílica e alumina foram coprecipitadas em diferentes proporções moleculares pela simultânea adição de quantidades calculadas de AlCl₃, Na₂SiO₃ e HCl todos em solução. Os precipitados foram lavados, secos ao ar, cominuídos e analisados quimicamente para o conhecimento exato da razão molecular sílica/alumina (K₁).

Utilizamos também uma amostra de Al(OH)₃ coloidal e xerogéis cromatográficos de sílica e alumina comerciais (Merck), testados como recebidos (< 100 mesh). O húmus foi extraído de uma amostra de turfa. Todos os resultados referem-se à base seca a 110°C. Os quadros VIII.5 e VIII.6 mostram os resultados relativos à adsorção do Ca(OH)₂ para os compostos amorfos/paracristalinos de acordo com a metodologia proposta.

Quadro VIII.5

| Amostra n° | Mineral analisado | Ca(OH) ₂ adsorvido | |
|------------|--------------------------------------|-------------------------------|------|
| | | meq/100g | % |
| 1 | Alofana I | 667 | 24,7 |
| 2 | Alofana II | 597 | 22,1 |
| 3 | Alofana III | 478 | 17,7 |
| 4 | Alofana IV | 380 | 14,1 |
| 5 | Alofana V | 330 | 12,2 |
| 6 | SiO ₂ gel A | 831 | 30,7 |
| 7 | SiO ₂ gel B | 263 | 9,7 |
| 8 | SiO ₂ CRTG1 | 271 | 10,0 |
| 9 | SiO ₂ CRTG2 | 347 | 12,8 |
| 10 | Al(OH) ₃ gel | 336 | 12,4 |
| 11 | Al(OH) ₃ coloidal | 470 | 17,4 |
| 12 | Al ₂ O ₃ CRTG1 | 254 | 9,4 |
| 13 | Al ₂ O ₃ CRTG2 | 360 | 13,3 |
| 14 | FeOOH gel | 108 | 4,0 |
| 15 | FeOOH gel | 147 | 5,4 |
| 16 | Fe(OH) ₃ gel | 300 | 11 |
| 17 | FeOOH gel | 599 | 22,2 |
| 18 | AlOOH gel | 1330 | 49,2 |
| 19 | Ti(OH) ₄ gel | 336 | 12,4 |
| 20 | TiO ₂ nH ₂ O | 359 | 13,3 |
| 21 | Húmus | 560 | 20,7 |
| 22 | Ferrihidrita | 340 | 14,4 |

Amostras (1 a 3) e (6) : limura [161], 1 hora reação com agitação. Amostras 12 a 13 : ferrihidritas tratadas com perhydrol. Amostras 14 e 15 : géis sintéticos preparados por Mattson. Amostras 10,13, 16 e 20 : Abe e Ito [145]. Índice (K_i): razão molecular (sílica/alumina)

Quadro VIII.6

| Razão (K_1) [S_iO_2/Al_2O_3] | $Ca(OH)_2$ | |
|---|------------|------|
| | meq / 100g | % |
| 0,58 | 157 | 5,8 |
| 1,25 | 233 | 8,6 |
| 3,37 | 297 | 11 |
| 4,53 | 348 | 12,9 |
| 6,31 | 427 | 15,8 |
| 9,48 | 302 | 11,2 |

**Alumino-silicatos sintéticos: adsorção
de $Ca(OH)_2$ a pH=12,5.**

A análise por dissolução seletiva utilizando uma solução de $NH_4HC_2O_4$ - pH=4 (quadro VIII.4), mostra que os dois géis naturais de ferro são ferri-hidritas contendo alguma sílica e alumina provavelmente pelo menos em parte como fases distintas, e que suas reatividades superficiais já são acentuadas pois adsorvem rapidamente quase 150 meq de $Ca(OH)_2/100g$ (~5%) enquanto a goetita bem cristalizada "neutraliza" 1% do hidróxido. Uma primeira conclusão é evidente: um valor elevado para a adsorção de $Ca(OH)_2$ pode não estar relacionado com a atividade pozolânica devida como já vimos aos alumino-silicatos hidratados cristalinos ou não, mas sim com uma paragênese criptocristalina de ferro. Uma conclusão errônea pode ser inferida então, pois os compostos de ferro pouco ou nada contribuem para o melhoramento mecânico do solo através da geopolimerização; pelo contrário, consomem cal impedindo que o pH alcance o valor requerido. De fato, amostras muito ricas em compostos de ferro mesmo cristalinos usualmente são fortemente tamponadas na região de pH = 10 a 11. Desse modo o usuário do método deve ter sempre em mente esse fato ou possibilidade, apesar da ocorrência de tais situações (principalmente a ocorrência de géis amorfos) ser antes a exceção do que a regra. Não obstante, entre os solos mais reativos encontram-se os ricos em sesquióxidos de ferro e alumínio. A gibbsita é comprovadamente reativa, formando juntamente com a sílica o par pozolânico por exelência. Contudo, Srinivasan [146] mostrou que a goetita e a hematita são reativas, atingindo uma resistência mecânica

de até 7 Kg/cm^2 , o que parece explicar ao menos parcialmente o comportamento muito favorável à geopolimerização com cal das terras e latossolos roxos. Apesar desse bom resultado, reconhecemos que há poucas evidências experimentais a esse respeito.

Os géis sintéticos de sílica alumina e titânio, as alofanas IV e V, as amostras de Ito e Abe e as sílicas e aluminas cromatográficas (xerogéis), absorveram de 9,4 a 14,1 % de Ca(OH)_2 , uma faixa relativamente estreita. Para o Al(OH)_3 coloidal a adsorção foi um pouco maior, ao passo que para as ferrihidritas naturais os valores mostraram-se muito menores com relação aos géis de síntese, o que já era esperado. Para as alofanas I a III e particularmente para a sílica gel A os resultados certamente estão afetados pela dissolução química, pois as medidas foram feitas com um hora de interação sob agitação contínua. Do mesmo modo aqueles para os géis sintéticos de ferro e alumínio preparados por Mattson são muito elevados, não tendo sido possível saber porque.

No caso dos géis coprecipitados de sílica-alumina, a maior adsorção de $\text{Ca(OH)}_2 \approx 16\%$ foi verificada para o valor de $K_i = 6,3$. É interessante notar como a diminuição do Al^{3+} leva ao aumento da capacidade de adsorção.

É notável a quantidade de carga variável nesses compostos desorganizados estruturalmente. As alofanas apresentam a $\text{pH} = 7$ uma CTC que varia de 20 a 50 meq/100 g de acordo com inúmeros resultados publicados na literatura e relacionados por Besoin [184]. Para as amostras IV e V de alofana esse valor que é de 30 a 35 meq / 100 g a $\text{pH} = 7$, aumentam para 120 meq/100 g a $\text{pH} = 10,5$ e atingem a média de 350 meq/100 g a $\text{pH} = 12,4$.

Não há dúvida alguma que qualquer um desses compostos na presença de Ca(OH)_2 é rapidamente degradado originando neo-produtos cálcico-hidratados, insolúveis e com alto poder cimentante, como provam os inúmeros estudos (Diamond [51]).

Com base nos resultados para esses compostos amorfos e paracristalinos, torna-se fácil situar qualquer solo tanto com relação à propensão de reagir com a cal, quanto à presença significativa de material amorfizado.

Ressaltemos que os resultados para a adsorção de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para os géis simples e compostos bem como para as alofanas analisadas neste trabalho, ficaram sempre situados nas proximidades dos valores teóricos previstos pelos diversos modelos propostos, ou seja, de 330 a 400 meq/100 g, o que sugere a possibilidade de usar por exemplo, o valor de 360 meq/100 g como referencial para a reatividade perante o hidróxido de cálcio. O índice é simplesmente a percentagem que o solo adsorve com relação a esse valor, que pode ser considerado como o máximo para essa classe de materiais. É possível então definirmos o índice de reatividade como $I_a = [\text{CTCV}/360]$. Assim para os solos sesquioxídicos analisados, a percentagem de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adsorvido, nas mesmas condições experimentais, variam de 0,3 % (S18) a 1,5 % (S7) para a fração menor do que 2mm, atingindo o valor máximo igual a 1,7 % calculado com referência a fração granulométrica menor do que 0,002 mm, enquanto o índice I_a variou de 0,11 a 0,28.

VIII.4 - A Distinção Entre as Paragêneses Amorfas e Cristalinas Através da Reação Com o Íon Fluoreto

Nos anos '50' constatou-se que os andossolos (ricos em alofana e imogolita) quando tratados com uma solução de NaF liberam grande quantidade de íons (OH^-). Esse estudo foi retomado e aprofundado em seguida Fields e Perrot [185] que o propuseram como teste qualitativo para discernir no campo, solos alofânicos de não-alofânicos. O método consiste em tratar 1 g do solo com 50ml de NaF-1M e após dois minutos medir o pH da suspensão. Se este for igual a pelo menos 10 ou se situar entre 10 e 11 o solo é então classificado como alofânico. Porém logo foi percebido que solos não contendo minerais paracrystalinos também respondiam positivamente. Mais uma vez o problema da seletividade teve que ser enfrentado, o que foi feito por Bracewell et al [186] que introduziram modificações tornando-o bastante útil. A base desse novo procedimento reside no fato do mineral mais desordenado cristalograficamente liberar num mesmo intervalo de tempo uma maior quantidade de íons (OH^-) do que um outro mais estruturado. O tempo do ensaio foi aumentado para 25 minutos e a hidroxila dosada periodicamente por titulação com HCl. O método segue então o seguinte procedimento:

"1g do solo ou 200mg de argila são introduzidos em 50ml de uma solução neutra de NaF-1M e a suspensão agitada energeticamente de um modo mecânico e automático. O íon (OH^-) liberado é monitorado por meio de um eletrodo de vidro e titulado com HCl padrão de modo que o pH da suspensão permaneça constantemente nas proximidades da neutralidade, durante 25 minutos, o que evita as dificuldades devidas à dependência da velocidade da reação com relação ao pH, bem como a ação tampão do solo acima de $\text{pH}=7$.

Os resultados obtidos são contundentes e permitem pelo menos entre amostras puras a diferenciação entre cristalino e não-cristalino. O quadro VIII.7 ilustra esse fato mostrando a quantidade de íons hidroxila (meq/100g) liberados em 25 min. por uma série de minerais encontrados nos solos (Perrot et al., [187] e Bracewell et al. [186]). Uma rápida inspeção desse quadro deixa clara a diferença de reatividade entre os minerais amorfizados e os cristalinos. A elevadíssima liberação de hidroxilas para o material amorfo/paracristalino é devido à ruptura ou colapso da superestrutura do material pelo íon fluoreto, o que leva à dissolução e à conseqüente exposição de novas superfícies prontas para adsorver o F^- e reagir. Uma prova desse mecanismo é a detecção após certo tempo da criolita $[\text{Na}_3\text{AlF}_6]$ (Birrell [188]).

Utilizando os resultados de Bracewell et al foi possível calcular o número de íons hidroxila liberados por $(\text{m } \mu)^2$ nos 25 minutos de ensaio. As alofanas e os géis mistos de $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ atingiram cerca de $150 (\text{OH}^-)/(\text{m } \mu)^2$, enquanto que para a caolinita de Cornwall (China Clay) esse valor foi igual a $4,4 (\text{OH}^-)/(\text{m } \mu)^2$ - bem próximo daquele determinado por adsorção de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Surge então a questão sobre a aplicabilidade do método a solos oxídicos-caoliniticos e sobre possíveis vantagens com relação à adsorção de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Para respondê-las efetuamos medidas de pH em solução de NaF-1M com os solos utilizados neste trabalho segundo a proposição de Fields e Perrot [185], mostrados no quadro VIII.8.

Quadro VIII.7

| Mineral | Origem | $(\text{OH}^-) \left[\frac{\text{meq / hg}}{25 \text{ min.}} \right]$ |
|------------------|--------------------|--|
| Montmorilonita | Wyoming (USA) | 22 |
| Ilita | Fithian, Illinois | 17 |
| Clorita | Japão | 16 |
| Caolinita | Cornwall, RU | 12 |
| Haloisita | Colorado (USA) | 25 |
| Haloisita | Eureka, Utah (USA) | 112 |
| Imogolita | Japão | 1208 |
| Alofana | Nova Zelândia | 1705 |
| Alofana | Japão | 1900 |
| Boehmita | Hungria | 20 |
| Gibbsita | Guiana Inglesa | 51 |
| Goetita | Tchecoslováquia | 9 |
| Hematita | Desconhecida | 14 |
| Quartzo | Brasil | < 1 |
| Alumina Gel | Sintética | 1800 a 2112 |
| Sílica Gel | Sintética | 800 a 1756 |
| FeOOH Gel | Sintético | 547 |
| Aluminosilicatos | Sintéticos (géis) | ca. 3400 |

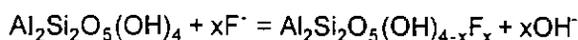
Quimicamente não vemos vantagem incontestável do fluoreto sobre o hidróxido de cálcio; pelo contrário, o uso do fluoreto é de mais difícil interpretação pois é mais propenso à reações secundárias concomitantes à adsorção e que originam a dissolução do mineral. Além disso, é oito vezes mais demorado e requer plena atenção o tempo todo: trata-se na verdade de uma titulação que demora 25 minutos.

Quadro VIII.8

| Amostra | pH (H ₂ O) (1:2,5) | pH (KCl) (1:2,5) | pH (NaF) (1M) |
|---------|----------------------------------|---------------------|------------------|
| S9 | 4.7 | 4.4 | 9.7 |
| S19 | 5.5 | 4.8 | 10.1 |
| S11 | 5.1 | 4.5 | 9.5 |
| S2 | 5.4 | 4.4 | 10.0 |
| S29 | 5.2 | 4.5 | 9.9 |
| S10 | 6.0 | 4.4 | 9.9 |
| S14 | 5.7 | 5.5 | 10.0 |
| S30 | 5.3 | 4.0 | 9.8 |
| S1 | 6.7 | 6.3 | 9.8 |
| S13 | 5.9 | 6.2 | 10.1 |
| S18 | 5.6 | 5.5 | 9.5 |
| S7 | 6.3 | 7.0 | 10.4 |
| S12 | 6.0 | 6.7 | 10.2 |
| S4 | 5.0 | 4.2 | 9.6 |
| S20 | 7.1 | 6.4 | 9.9 |
| S16 | 5.4 | 5.0 | 9.6 |
| S26 | 6.2 | 6.0 | 9.8 |
| S15 | 6.3 | 6.1 | 9.7 |
| S8 | 5.2 | 5.6 | 10.0 |
| S17 | 5.6 | 6.0 | 9.9 |
| S6 | 5.7 | 5.9 | 9.9 |
| S5 | 4.6 | 4.7 | 9.6 |

**Valores de pH para suspensões de solos
em H₂O, KCl e NaF**

O interesse sobre o mecanismo de ação do íon fluoreto advém do fato da sua interação a curto termo com espécies hidroxiladas restringir-se basicamente à troca (OH⁻) \rightleftharpoons (F⁻) aparentemente com pequeno ou sem nenhum dano à estrutura do cristal como um todo. Ou seja, o método fornece precisamente a quantidade de hidroxilas reativas localizadas na superfície. Além disso, a reação é com certeza equivalente mas não tão rápida quanto se poderia esperar. No caso da caolinita temos então que:



Esta equação indica que para cada mol do complexo caolinita-fluoreto formado 1 mol de caolinita reage, e que o ganho de peso é desprezível. Em termos da porcentagem de

peso ganho (Pg) (por 100mg de caolinita) e da concentração de fluoreto retirado de solução (incorporado pela caolinita) F (meq/100mg), o valor da razão (Pg/F) é igual a 2 qualquer que seja o valor de (x) na equação anterior.

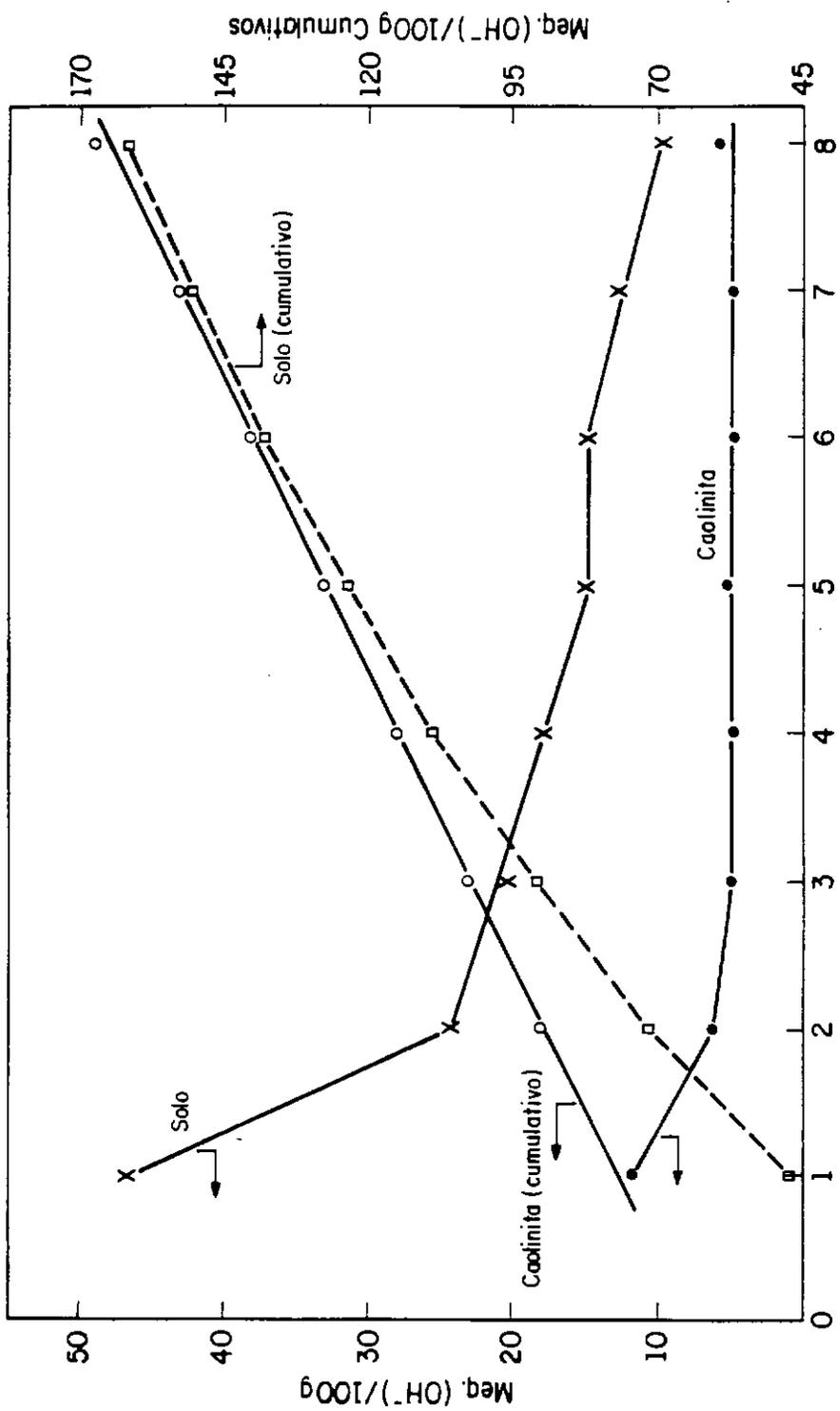
Por exemplo, a China Clay liberou 12meq (OH⁻)/100g em 25 minutos quando mantida a pH=6,8 . Admitindo que cada hidroxila ocupe 11,5 Å temos que:

$$\text{Se (caolinita)} = (0,12 \times 6,02 \times 11,5) = 8,3 \text{ m}^2 / \text{g}$$

o que corresponde a $[0,12 \times 17 \times 100 / 263,6] = 0,77\%$ da caolinita. Porém quando a concentração do fluoreto foi aumentada para 3M, após 18 horas de reação sem controle do pH, a liberação da hidroxila atingiu 210 meq/100g, o que agora corresponde a 13,5% da caolinita. Nesta situação ocorreu ataque da rede cristalina com dissolução pois detectou-se a natrolita como produto formado (reflexão principal a $2\theta = 21^\circ$, radiação K α do Fe), e portanto não há sentido em se calcular a superfície específica.

A cinética da interação da caolinita com fluoreto indica que o ataque à superfície se dá homoteticamente. Após o primeiro tratamento (sem o controle do pH) que é o que libera a maior quantidade de íons (OH⁻), esta se mantém constante e cai a menos da metade mesmo após sofrer mais sete tratamentos. Com amostras de solos caoliníticos-sesquioxídicos essa sequência de tratamentos leva a um paulatino decréscimo da quantidade de hidroxilas liberadas, o que se deve à mistura de vários minerais com diferentes tendências de reagir com o fluoreto, como pode ser constatado na figura VIII.12.

Com respeito ao pH as amostras de solos quando tratadas por 3 minutos com a solução de fluoreto têm esse valor situado entre 9,5 e 10,4 em bom acordo com o preconizado por Fields e Perrot [185]. Não obstante não creio que isso seja prova da predominância dos ferrialuminossilicatos amorfos nesses solos pois as amostras ensaiadas por titulação, nos 25 minutos de contato não liberaram mais do que 50 meq



Reação no sistema fluoreto (NaF) - 1M: Caolinita e Solo Sesquioxídico
 (Período de reação de 18 horas, 25°C, sem controle de pH)
 Nº de extrações sucessivas

Figura VIII. 12

(OH⁻)/100g. Está claro que o teste do pH com a solução de fluoreto não é capaz de discernir com relação à reatividade desse tipo de solo, embora vários deles tenham paragéneses diferentes qualitativa e quantitativamente.

Concluimos portanto, que o problema do material amorfo/paracristalino em solos tropicais laterizados é uma questão praticamente resolvida. Apesar da espectroscopia infravermelha e a difração de RX indicarem inequivocamente que a caolinita, a gibbsita e os hidróxidos de ferro se apresentam na maior parte das vezes com elevado grau de desordem estrutural, estão muito longe de poderem ser considerados paracristalinos. A adsorção de Ca(OH)₂ atesta que realmente os solos aqui utilizados são compostos por minerais nos quais predomina a ordem cristalográfica.

VIII.5 - Reatividade e Cominuição Granulométrica

Como já foi amplamente discutida a relação da reatividade com o tamanho e a cristalinidade das partículas, apresentamos nesta seção apenas alguns resultados obtidos numa época em que se discutia acaloradamente a(s) causa(s) da reatividade e da natureza cristalina dos solos. Kelly e Jeny [189] e Jackson e Truog [190] efetuaram um série de experimentos dentre os quais a moagem por diversos períodos de tempo de uma série de minerais puros bem como de solos, cujo resultado foi avaliado pela medida de CTC antes e após a cominuição. O quadro VIII.9 mostra que todos os minerais e as duas argilas sofreram expressivos aumentos das CTC's, pelos motivos anteriormente aventados : diminuição do tamanho das partículas, quebra de ligações estruturais e amorfização. É difícil dizer qual desses fatores foi o mais importante, mas devido ao tempo de moagem e aos valores da CTC gerados parece-nos que a amorfização foi o fator preponderante. Tal atividade superficial não pode ser devida apenas a ligações partidas. A muscovita moída num moinho de discos de tungstênio até pó impalpável (~1 hora), adsorveu apenas 6 meq/100 g (0,22% Ca(OH)₂) medida nas condições favoráveis proporcionadas pelo Ca (OH)₂. Neste caso, podemos atribuir essa atividade superficial à formação de ligações partidas. Pode parecer pouco, mas a moagem originou cerca de 10¹⁸ sítios /m².

Quadro VIII.9

| Mineral analisado | (CTC) ₁ meq/100g | Tempo de moagem (horas) | (CTC) ₂ meq/100g | Referência bibliográfica |
|-------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|--------------------------|
| Albita | 1 | 72 | 70 | (i) |
| Microclina | 2 | 72 | 138 | (i) |
| Ortoclásio | 5 | 120 | 92 | (i) |
| Muscovita 1 | 4 | 72 | 114 | (ii) |
| Muscovita 2 | 0 | 1 | 6 | este trabalho |
| Biotita | 3 | 72 | 73 | (i) |
| Caolinita 1 | 3 | 24 | 128 | (ii) |
| Caolinita 2 | 8 | 168 | 101 | (i) |
| Talco | 0 | 72 | 146 | (ii) |
| Pirofilita | 4 | 168 | 159 | (i) |
| Beidelita | 50 | 48 | 201 | (i) |
| Bentonita | 126 | 72 | 238 | (i) |
| Argila Cecil | 17 | 48 | 151 | (i) |
| Argila Jow | 67 | 48 | 166 | (i) |

Efeito da cominuição prolongada na atividade superficial

(CTC)₁ = capacidade de troca catiônica medida a pH = 7 usando NH₄Ac, antes da dosagem ; (CTC)₂ = idem, após a moagem ; Muscovita 2 = CTCV medida pela adsorção de Ca(OH)₂; ; (i) = Kelley e Jenny [189] , (i) = Jackson e Truog [190]

VIII.6 - Considerações sobre a Cinética do Processo de Geopolimerização

Não é intenção discutir neste trabalho o mecanismo que regula o processo de geopolimerização através de uma detalhada análise cinética, pois segundo nossa experiência um estudo desse tipo pode ser particularmente difícil de utilizar em vista da possibilidade de ocorrer o ajuste dos dados a diferentes modelos sustentando diferentes interpretações mecanísticas (Castro [191]). Contudo apresentamos um exame baseado na teoria dos centros ativos (Levenspiel [192]), porque ela se coaduna muito bem com os resultados obtidos anteriormente.

A interação solo-cal é um processo singular: complexo, mas fácil de ser entendido e descrito tanto qualitativamente como matematicamente. Em toda sua extensão é uma interação ácido-base localizado na interface sólido-líquido onde grupos ácidos superficiais reagem quimicamente com a cal neutralizando-se mutuamente. O equilíbrio é rápida e facilmente atingido, mas a interação química prossegue cada vez mais lentamente até que dependendo do solo, uma maior ou menor fração da cal tenha sido consumida. A taxa de consumo diminui sensivelmente com o tempo certamente devido a algum impedimento, o mais provável sendo a deposição superficial dos compostos neo-formados nas proximidade da reação reativa.

Após a rápida interação inicial, com o passar do tempo entra em ação um mecanismo do tipo proposto por Iler [68] através do qual a rede cristalográfica é degradada, o que resulta na formação de compostos calcico hidratados com poder cimentante e análogos àqueles originados pela hidrólise do cimento.

Verificamos que após a rápida adsorção inicial do Ca(OH)_2 , a velocidade do seu consumo sofre uma primeira desaceleração mas ainda assim continua a ser perceptivelmente fixado certamente por reação química.

O relativamente rápido consumo da cal no período de cerca de 10 dias (figura VIII.13) quando então a taxa de consumo do álcali cai abruptamente, é a nosso ver um indício explícito de duas possibilidades:

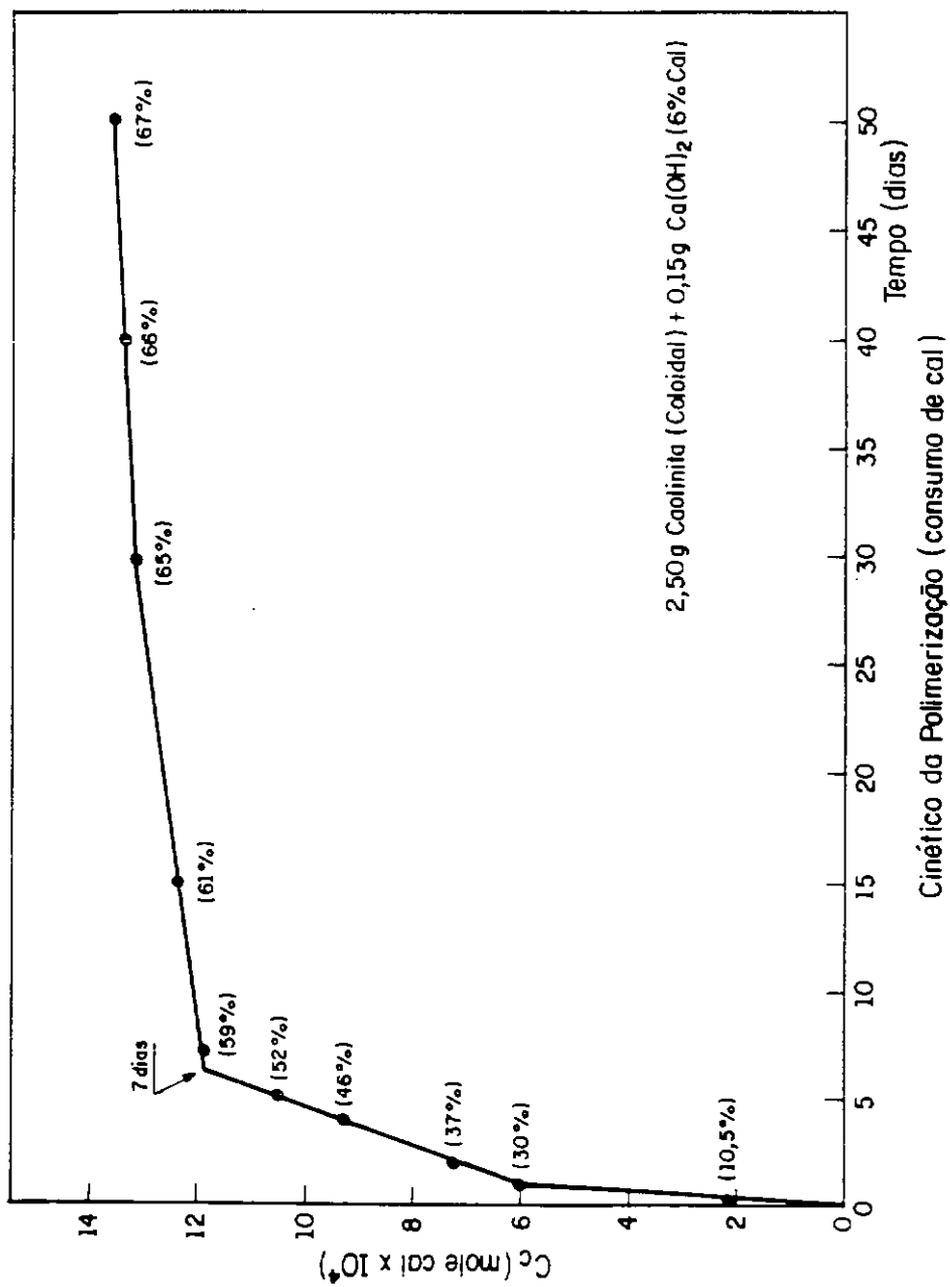


Figura VIII.13

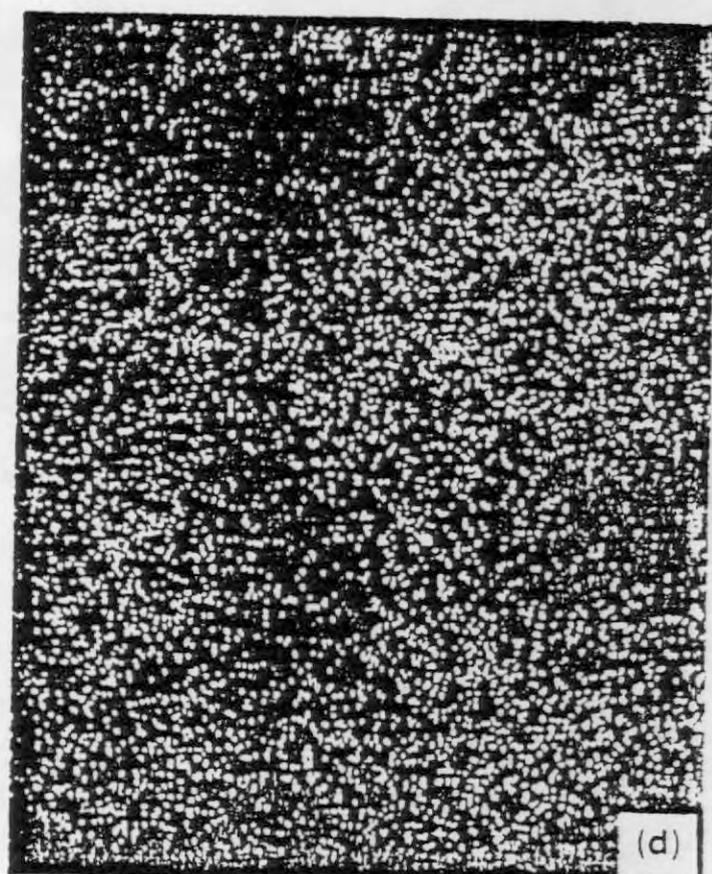
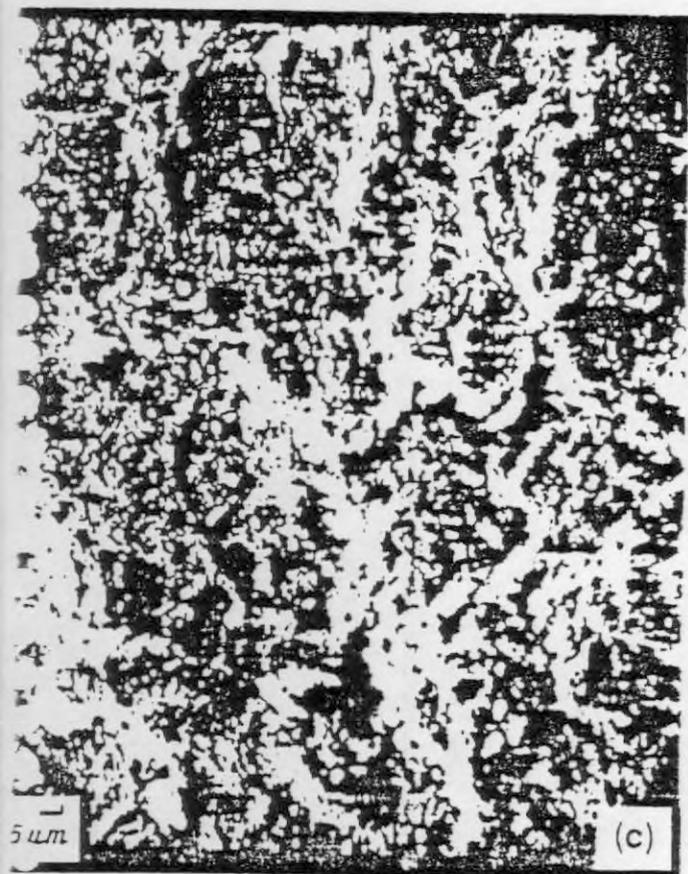
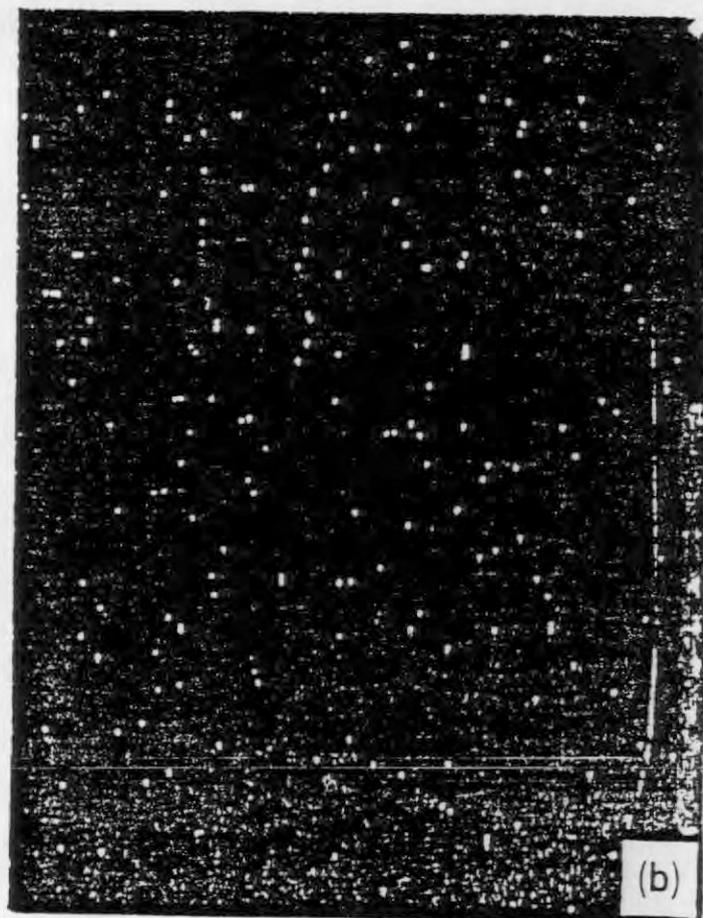
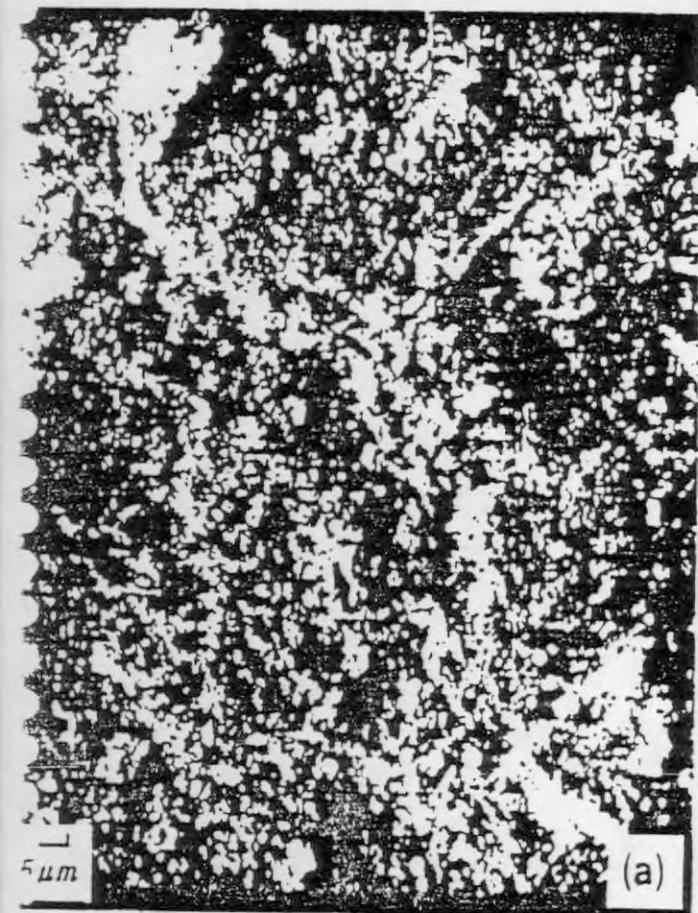


Figura VIII.14

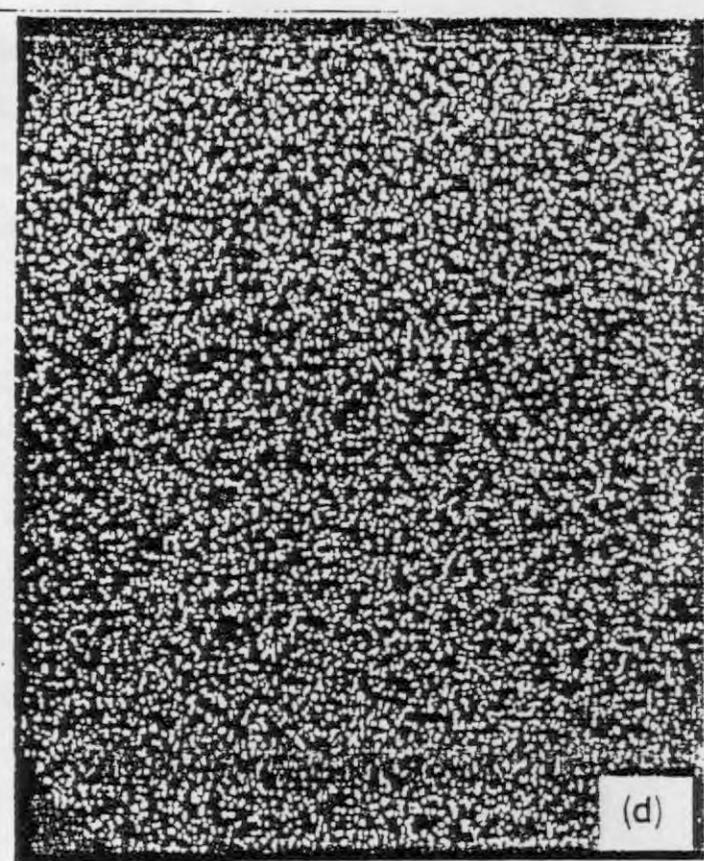
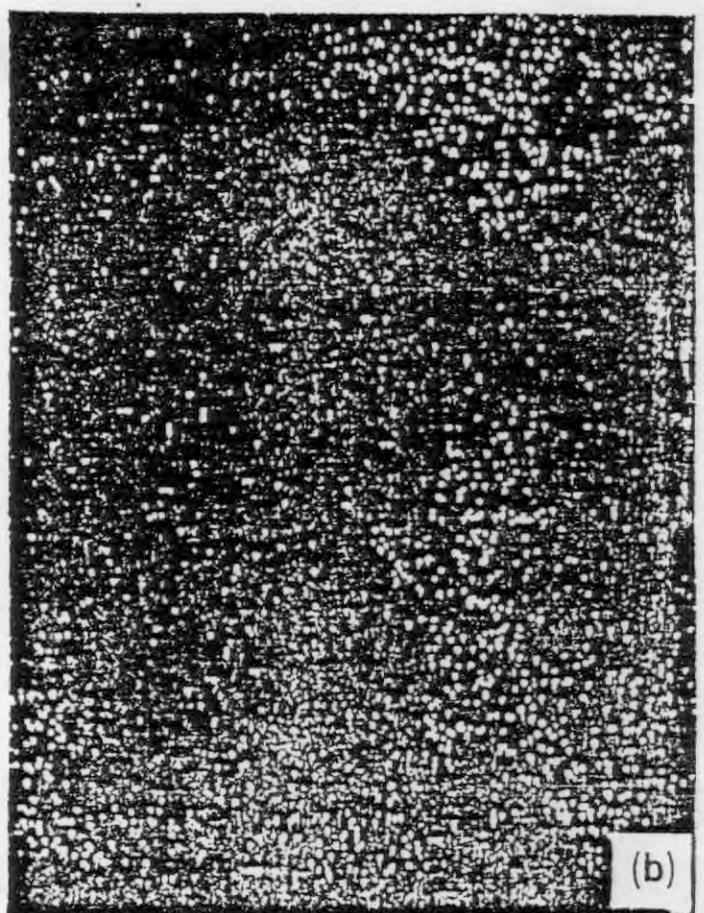


Figura VIII.15

sua porcentagem inicial, em $t = 0$. Os resultados obtidos experimentalmente para China Clay são listados no quadro VIII.10 e mostrados na figuras VIII.16 e VIII.17 como exemplo.

Sistema: Caolinita Cornwall ($< 2 \mu$) \rightarrow [2,50g argila + 0,15 g Ca(OH)_2 + 100ml H_2O]

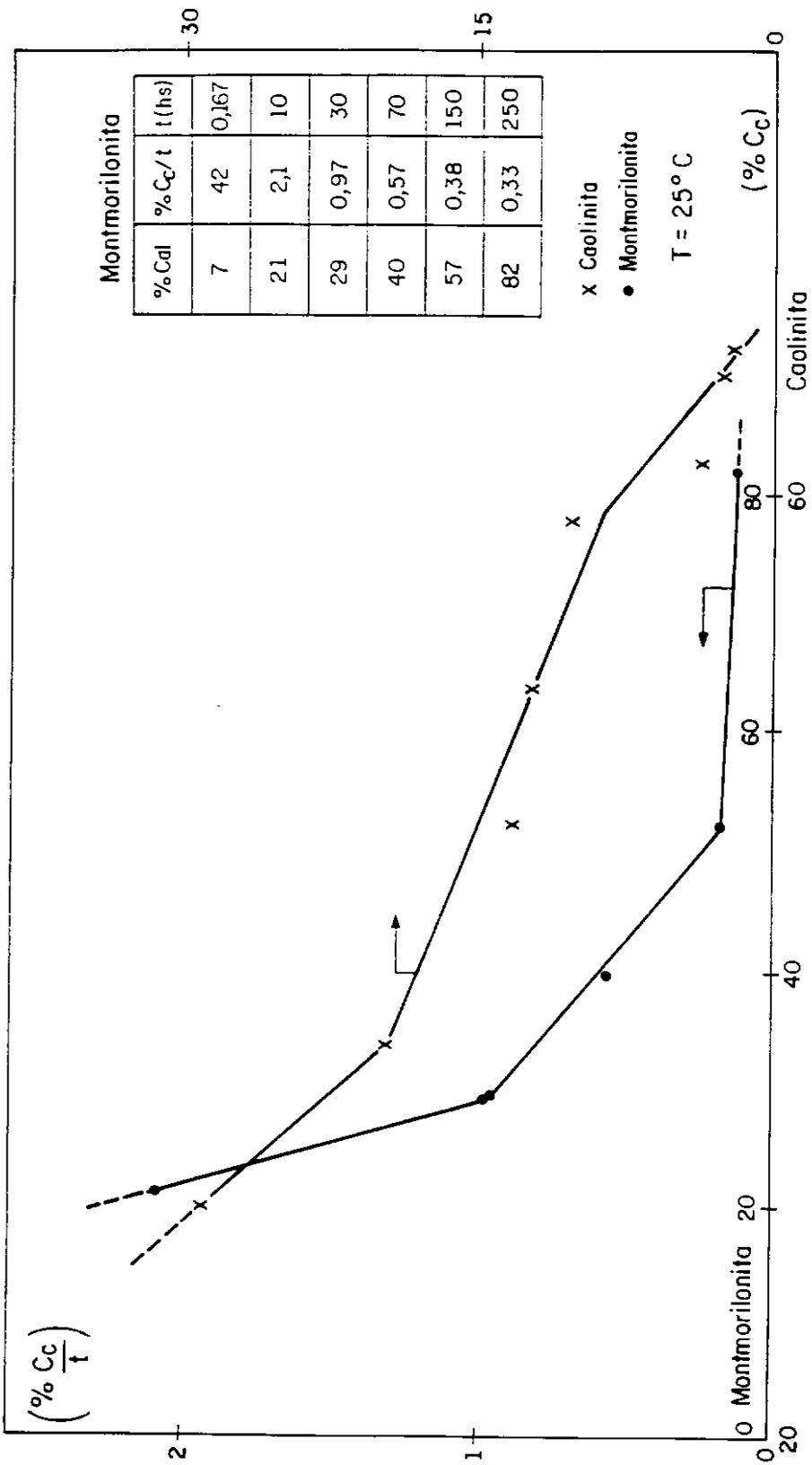
%Cal = 6%; [$48,45 \times 10^{-4}$ moles caolinita + $20,27 \times 10^{-4}$ moles de Ca(OH)_2]

Quadro VIII.10

| Tempo de Reação (dias) | Cal Consumida (*) | |
|--------------------------------|-------------------|-----------------------|
| | % | Nº moles |
| $2,1 \times 10^{-3}$ d (3 min) | 10,5 | $2,13 \times 10^{-4}$ |
| 1 dia | 29,8 | $6,04 \times 10^{-4}$ |
| 2 dias | 36,7 | $7,44 \times 10^{-4}$ |
| 4 dias | 46,1 | $9,34 \times 10^{-4}$ |
| 5 dias | 51,7 | $10,5 \times 10^{-4}$ |
| 7 dias | 58,9 | $11,9 \times 10^{-4}$ |
| 20 dias | 61,2 | $12,4 \times 10^{-4}$ |
| 30 dias | 65,0 | $13,2 \times 10^{-4}$ |
| 40 dias | 66,0 | $13,4 \times 10^{-4}$ |

(*) com relação a porcentagem inicial de cal na mistura

Várias conclusões relevantes são tiradas desse ensaio. A cal consumida em apenas 1 dia é cerca de quase três vezes aquela consumida nos 3 minutos de ensaio proposto para avaliar a reatividade. A partir daí nota-se que a sua velocidade de consumo decresce, até que após 7 a 10 dias ela diminui drasticamente. Como o mesmo padrão foi constatado para solos oxídicos/caoliníticos, pode-se então futuramente e com muita vantagem estender o prazo do ensaio para 7 a 10 dias como mostram os dados do quadro VIII.11 obtidos, para um oxissolo caolinítico (fração $< 2\mu$, $T=25^\circ\text{C}$) com 4,5% de Ca(OH)_2 .



Cinética do Consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pela Montmorillonita e Caolinita.

Figura VIII.16

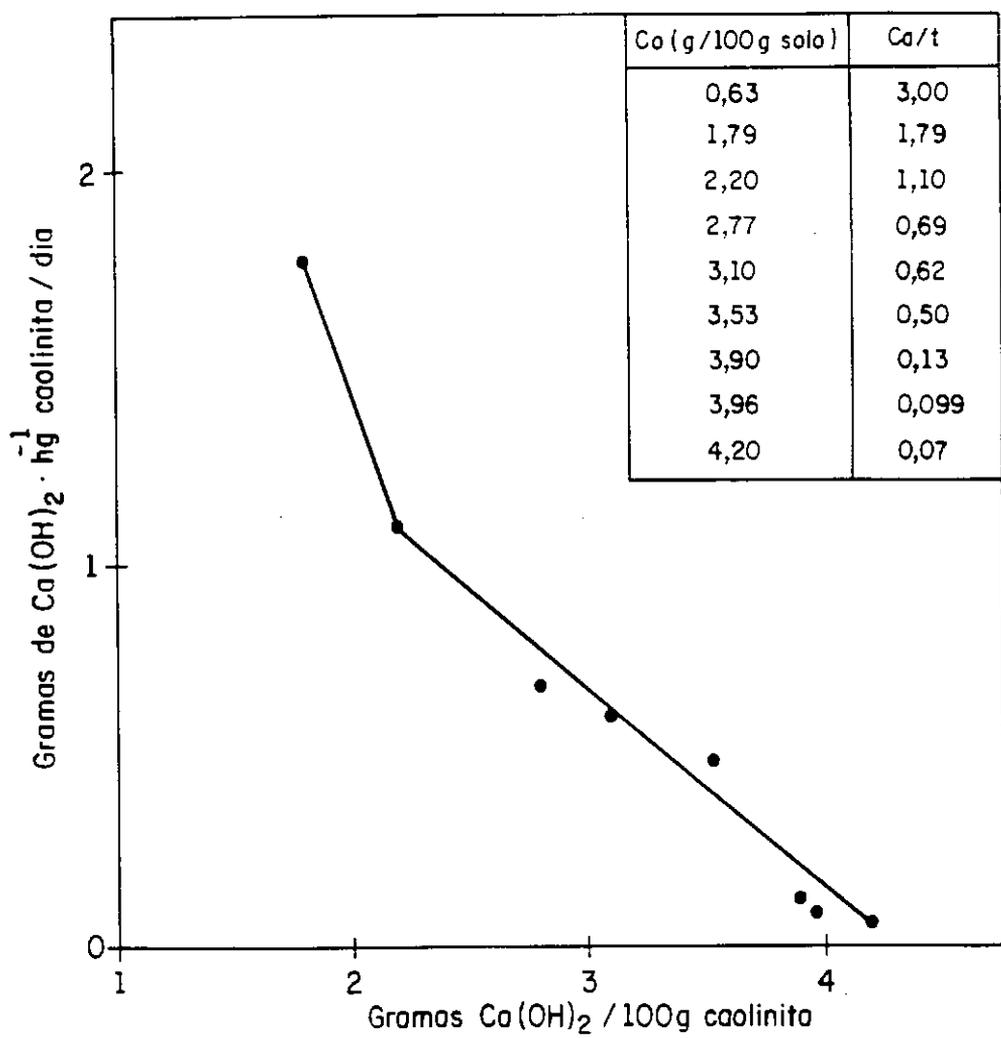


Figura VIII.17

Quadro VIII.11

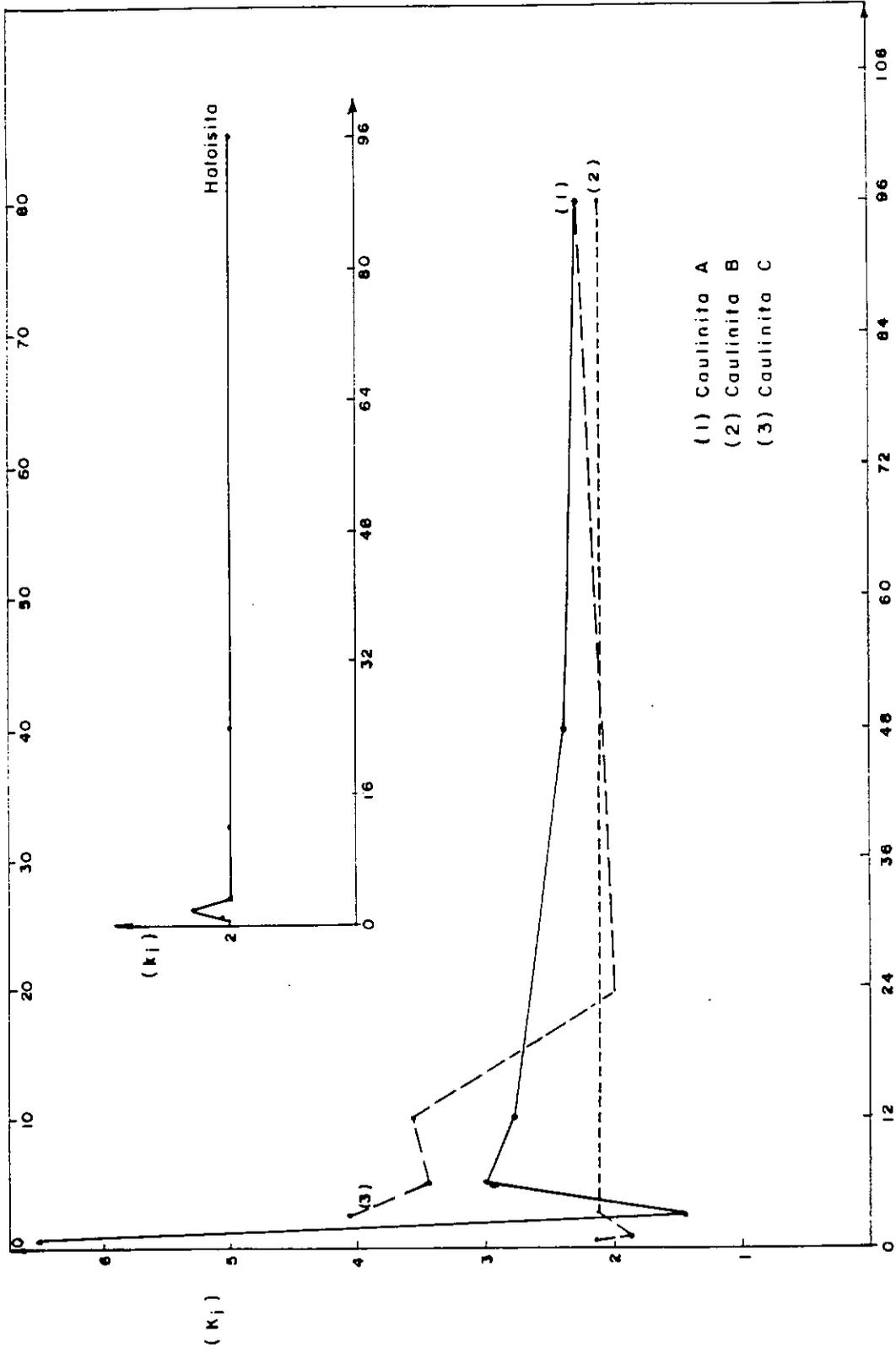
| Tempo (dias) | 1 | 2 | 4 | 5 | 7 | 10 |
|-----------------|-----|------|------|------|------|------|
| % Cal consumida | 9.2 | 14.7 | 28.9 | 31.4 | 34.2 | 35.6 |

Um resultado desse tipo é aproximado porque além de ser efetuado em condições ótimas de reação, a cal usualmente sofre uma maior ou menor carbonatação a não ser que sejam tomadas medidas para evitá-la. Não obstante, é uma outra maneira de comparar reatividades. A montmorilonita nas mesmas condições consumiu cerca de 9% de Ca(OH)_2 ($\cong 243$ meq/100g) após 15 horas, enquanto o quartzo como pó impalpável apenas 2,5 meq/100g (0,1 %).

Alguns autores sustentam que o período inicial da degradação química mineral deve-se à reação da fração mais reativa (com maior Se e/ou menor cristalinidade), a qual reage com uma velocidade maior. O tratamento de caolinitas com NaOH - 0,5N a quente por vários períodos de tempo (caolinita/solução = 1mg/ml) (figura VIII.18) mostra que para até 100 minutos ($3\text{m} < t < 100\text{m}$) há uma fase rica em sílica que é dissolvida preferencialmente nos instantes iniciais do tratamento. É difícil afirmar se se trata de um mineral discreto (opala, SiO_2 amorfa, alofana) ou em íntimo contato com a caolinita (como a película paracristalina de Beilby). O gráfico $(\alpha / t) \times t$ (α = grau de avanço da reação) mais uma vez parece evidencia, tal qual para o hidróxido de cálcio, a existência de fases (mineralógicas) cineticamente distintas (figura VIII.19).

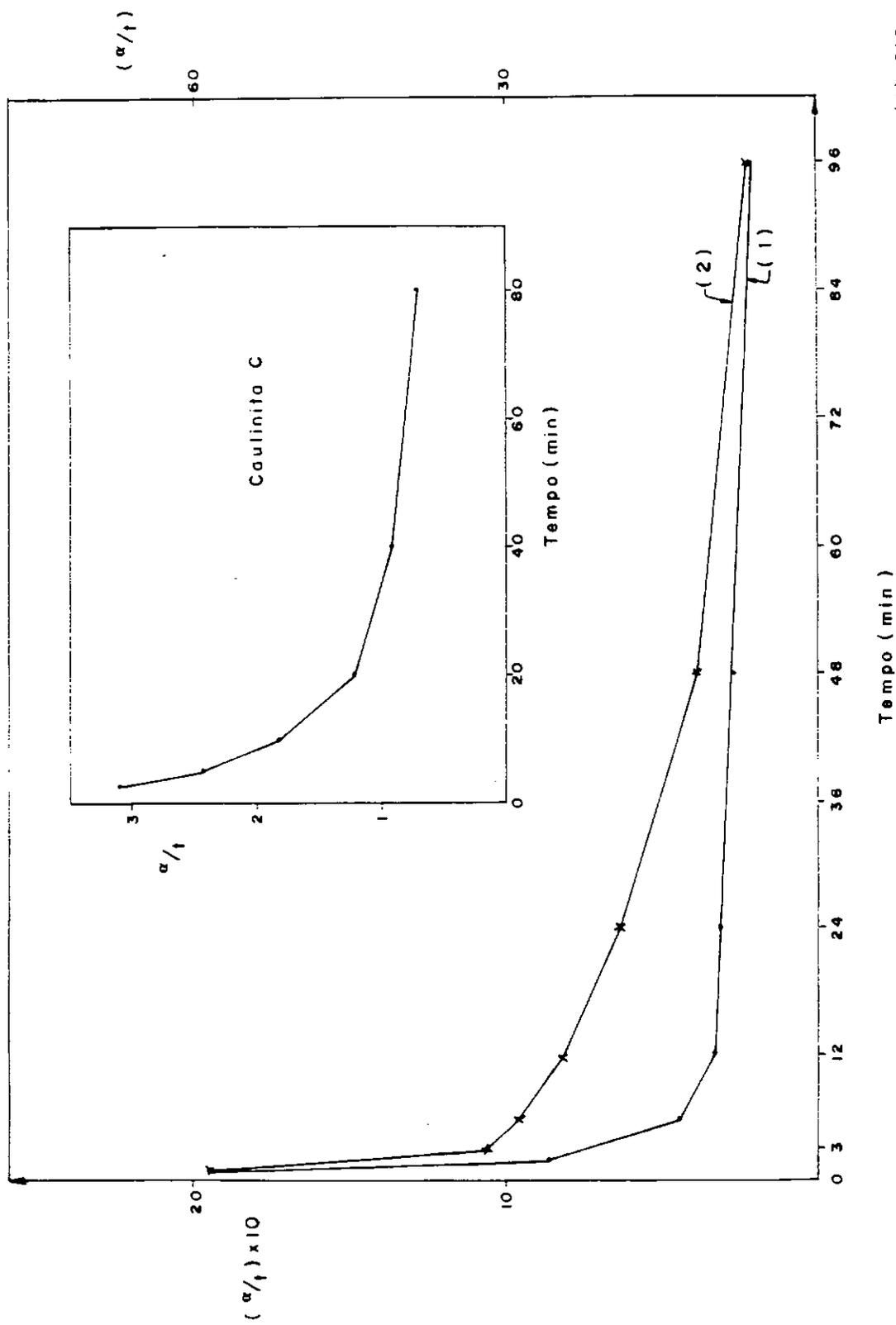
Situação análoga é revelada quando o reagente é o ácido fluorídrico: a caolinita examinada (KGa-1) mostra nitidamente uma fase que se dissolve mais rapidamente até 15 minutos, após o que a reação praticamente cessa (figura VIII.20).

Por fim é interessante notar que contrariamente ao esperado, um grande excesso de Ca(OH)_2 parece não acelerar a interação pozolânica seja com a caolinita seja com a montmorilonita. O quadro VIII.12 mostra o tempo aproximado para o estabelecimento do equilíbrio da cal em misturas cal-caolinita contendo três níveis do hidróxido: 20, 30 e 50% em peso.



Tempo (min)

Figura VIII.18



(1) SiO₂ Caulit. A
 (2) SiO₂ Caulit. B

Figura VIII.19

Cinética de dissolução da Caolinita em NaF - 1.0M (T = 22°C)

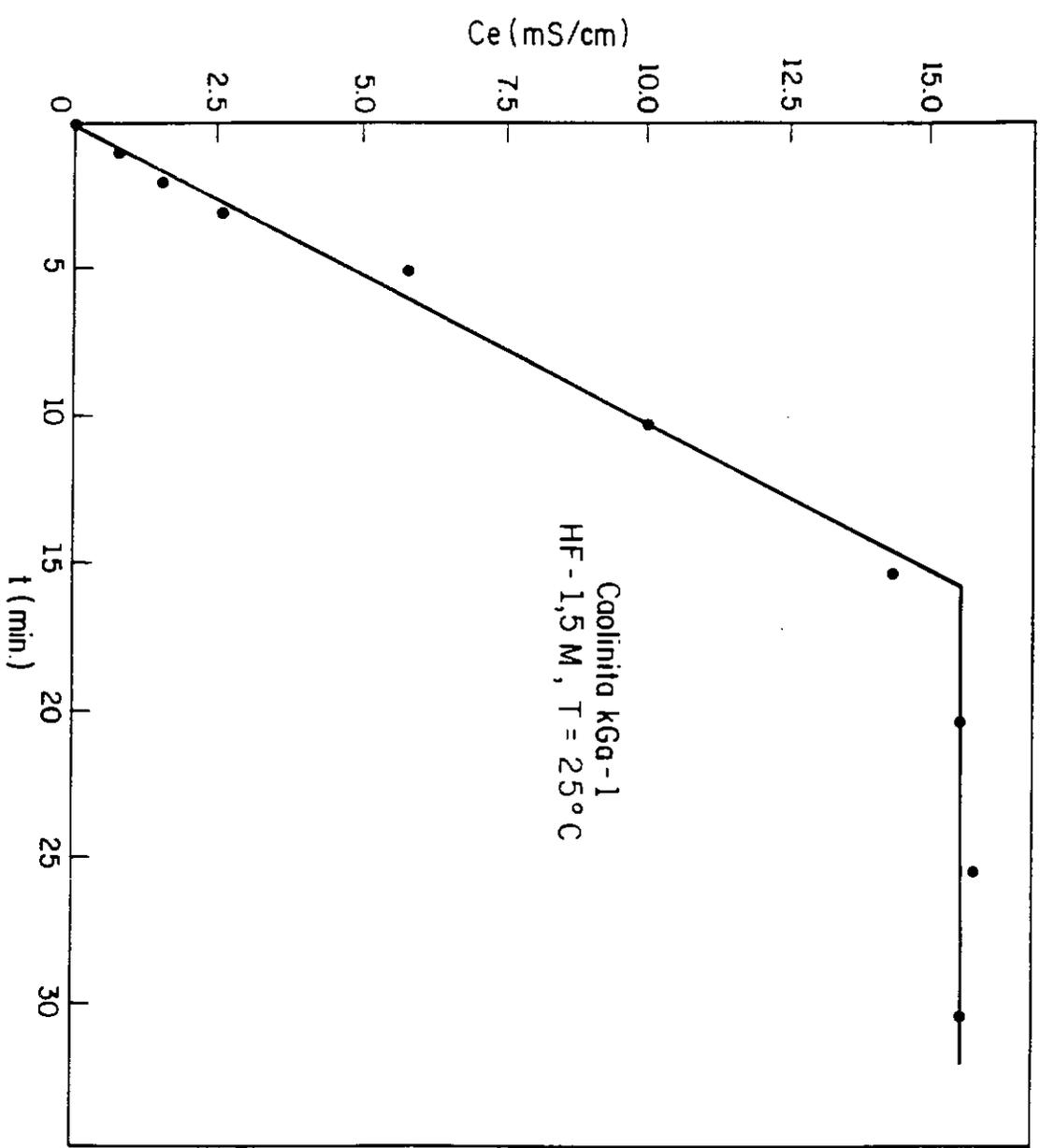


Figura VIII.20

Quadro VIII.12

| Temperatura | 25°C | 55°C | 90° | %(caolinita/cal) | presença de cal |
|--|-------|------|-----|------------------|-----------------|
| Tempo (dias) para a instalação do equilíbrio | > 255 | 65 | 2 | 80 / 20 | não |
| | > 360 | 255 | 32 | 70 / 30 | sim |
| | > 360 | 510 | 64 | 50 / 50 | sim |

A cal residual foi dosada por extração com uma solução da 10% de sacarose, titulada com HCl-0,1N e fenolftaleína como indicador. Vê-se também como o efeito da temperatura acelera a interação química, apesar da solubilidade do Ca(OH)_2 diminuir com o aumento da temperatura. Acrescentar que, como a reação sólido-sólido não é factível nas condições normais de temperatura e pressão, esse efeito da temperatura indica que mesmo uma pequena a muito pequena provisão de Ca(OH)_2 é capaz de sustentar o processo.

Esse aumento da resistência mecânica com o aumento da temperatura e a diminuição da solubilidade da cal, traz consigo uma contradição a princípio difícil de entender. Se a cal, introduzida na forma sólida, deve ser solubilizada para reagir com a sílica e alumina na paragênese mineral dando origem aos compostos cimentíceos e se a sua solubilidade diminui com o aumento da temperatura, porque a resistência mecânica das misturas aumenta? A explicação para tal fato está nas diferenças de solubilidade da cal, da sílica e da alumina. Nos valores de pH encontrados no ambiente da estabilização (pH=12-12,5) as solubilidades da sílica e da alumina são grandemente aumentadas, o que também acontece com a velocidade de formação, precipitação e cristalização dos silicatos, aluminatos e sílico-aluminatos de cálcio hidratados. Ou seja, existe uma competição entre a solubilização da cal e a formação dos produtos neo-formados, cujo resultado final é favorável ao processo como um todo mesmo com a drástica queda de solubilidade experimentada pela cal. No caso do cimento, o aumento da temperatura acelera as reações de hidrólise do clínquer, o que também resulta numa maior resistência mecânica. Fica também patente que pequenas quantidades de compostos neo-formados uniformemente distribuídos por todo o volume do material, levam a um melhoramento mecânico sob todos os aspectos.

Esse comportamento, $T \uparrow$, $K_{so} \text{ (cal)} \downarrow \Rightarrow \text{RCS} \uparrow$, que é observado em sistemas Ca(OH)_2 -geopolimerizados sem exceção, tem um significado bem definido e fundamental para o entendimento do mecanismo da geopolimerização como explicado na seção VIII.7.

O gráfico (α/t) contra (α) , onde α é o grau de avanço do processo, é um dos mais úteis da cinética química porque põe inequivocamente em evidência os estágios porque passa um processo químico heterogêneo complexo. Não obstante, o gráfico C_c (%) (consumo percentual de cal) versus tempo também é uma valiosa fonte de informações para a elucidação do mecanismo reacional que regula a geopolimerização. Tanto no caso da caulinita como nos dos solos analisados, verificou-se que a partir do sétimo dia o consumo de cal sofre uma forte desaceleração passando a variar então muito lentamente, fato também verificado para solos sesquioxídicos (quadro VIII.10), o que nos parece particularmente importante porque implica em consequências relevantes de interesse prático a saber : (i) em condições favoráveis (excesso de água e máxima exposição possível das partículas à cal) as reações pozolânicas tendem a ocorrer rapidamente (7 a 10 dias), após o que a velocidade de reação diminui ou porque a fração reativa é totalmente mobilizada nesse período, e/ou porque o processo passa a ser controlado por difusão; (ii) o ganho de resistência verificado desse ponto em diante certamente é devido à cristalização dos produtos da reação formados nesse interregno, o que chega a durar dezenas de semanas. Ou seja, a interação química e o ganho de resistência mecânica não seguem par-e-passo, a não ser que o material seja submetido a um tratamento hidrotermal como é feito industrialmente na manufatura de artefatos de areia-cal. Neste caso, poucas horas de autoclavagem são suficientes para produzir um novo material de qualidade estrutural, porém caro.

Como o sistema (caulinita-solo/cal-água) foi mantido isolado, é admissível considerarmos que o parâmetro (C_c) tende para (14×10^{-4}) moles ou 69% de Ca(OH)_2 (com relação à quantidade de cal inicial), valor máximo prático para $C_c(\%)$. Vem imediatamente então que a porcentagem máxima de Ca(OH)_2 que reage com a

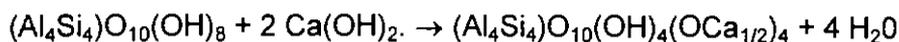
caolinita é igual a aproximadamente $(14/48,45) \times 100 \cong 29\%$. Por outro lado, temos que

$$\left[\frac{(\text{Peso molecular da cal}) \cdot (m)}{\text{Peso molecular da caolinita}} \right] = 0,29 \Rightarrow \left(\frac{74 \cdot m}{516} \right) = 0,29$$

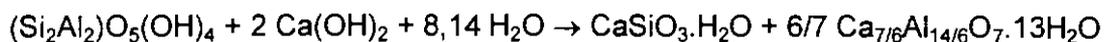
Donde vem que $m \cong 2,0$. Esse resultado significa que 1 mol de caolinita reage com 2 moles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ou, uma célula unitária da caolinita reage com 2 moléculas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A confirmação dessa conclusão pôde ser obtida a partir do estudo de Bérubé et al. [193], os quais através do programa PHREEQE oriundo do USGS de modelagem química (especiação) e testes experimentais concluíram que 0,00516 moles de caolinita (2,66 g \cong 0,02064 meq) reagem com uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pH = 12,4, $I = 0,047$ e $T = 23^{\circ}\text{C}$) quando o equilíbrio é atingido. Ora, esse número de moles corresponde a 2,663 g de caolinita e admitindo um dissolução homotética e a reação como sendo equivalente, temos que 0,3509 g (OH) interagem quimicamente com o hidróxido de cálcio, o que é igual a 20,64 meq (OH) ou 10,32 mmoles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Desse modo, a relação entre o número de moles de cal e aquele de caolinita que reagem é igual a 2, e lembrando que a basicidade do mineral argiloso é igual a 4, temos também que o seu número miliequivalentes que reagem é igual a $(5,16 \times 4) = 20,64$ meq como não poderia deixar de ser.

Portanto a caolinita de Cornwall teve $(26,8 \times 10^{-4})$ moles degradados quimicamente, o que equivale a $(0,00268 / 0,00516) \times 100 = 52\%$ da quantidade possível até o equilíbrio ser estabelecido. Essa porcentagem corresponde a $(2,66 \times 0,52 \times 0,465) = 0,64$ g de SiO_2 e $2,66 \times 0,52 \times 0,395 = 0,55$ g de Al_2O_3 , valores que permitem entendermos porque a etapa pozolânica do processo de geopolimerização pode durar anos e como a estabilização é conseguida com diminutas quantidades de sílica e alumina mobilizadas. Tornou-se então possível escrevermos equações químicas que descrevam baseadas nesses resultados, os dois grandes estágios do processo de geopolimerização, a saber:

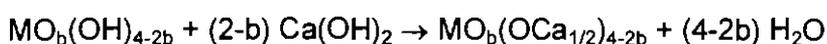
(1^o) Adsorção de moléculas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



(2^o) Interação química pozolânica



Para os óxi-hidróxidos a equação geral pode ser a seguinte :



na qual, M = Al³⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺, etc. e b = 0, 1, 1/2 e 3/2.

Naturalmente é preciso dizer que qualquer que seja a equação escrita, ela é apenas uma representação das inúmeras possibilidades devido à complexidade estequiométrica inerente ao sistema.

VIII.7 - A Energia de Ativação da Interação Solo-cal

A aceleração da geopolimerização pelo aumento da temperatura, tem levado à procura de regras de maturidade que permitam a previsão da resistência do material resultante a diversas idades - especialmente a 28 dias, num curto espaço de tempo (1 a 3 dias). Assim, inúmeras relações empíricas resistência x tempo têm sido propostas. Contudo, diferentemente do que se conseguiu para o concreto, até hoje não se chegou a uma expressão de amplo espectro para o solo-cal e nem para o solo-cimento. Na literatura da estabilização de solos são encontrados uns poucos trabalhos onde um parâmetro de resistência foi determinado a várias temperaturas para dados teores de cal e idades de cura, permitindo a aplicação da conhecida equação de Arrhenius: $K = A \exp.(-E/RT)$, onde: K = constante aparente de velocidade, E = energia de ativação, R = constante dos gases reais e A = constante. O gráfico (lnK) como ordenada contra (1/K) como abcissa, resulta numa reta cujo coeficiente angular é igual a (-E/R) e que permite o cálculo de E. Admitindo então que essa equação represente a segunda etapa do

processo de geopolimerização, é possível construir o gráfico $[\log RCS = A' - A''/T]$ onde A' e A'' são constantes. Foi constatado então (Ingles [18]) que os solos estabilizados com cimento originam retas com a mesma inclinação na faixa de temperaturas de 0 a 45° C, o que indica que o processo é essencialmente similar e independente do tipo de solo. Já para o solo-cal as inclinações das retas variaram com o solo, o que pode ser imputado a diferenças intrínsecas a cada solo como mineralogia, tipos dos produtos formados, microestrutura, etc... Dois outros autores (Perret [194]; Barrow e Cox. [195]) determinaram o valor de V_a a varias temperaturas (20°, 40°, 60° e 80° C) para diversos tipos de solos, através dos quais foi possível a determinação da energia de ativação para os estágios da fase lenta do processo de geopolimerização (figura VIII.20a). Os resultados encontrados para o primeiro estágio variaram de solo para solo situando-se na faixa de 16 a 22 Kcal/mol, valores típicos de reação química, mas para um mesmo solo permaneceram constantes independentemente do teor de cal, o que marca a individualidade do processo. Tomando então a média aritmética (19Kcal/mol) e a velocidade a 10°C como unidade, as velocidades relativas para as outras temperaturas são: 15°C →1.8; 25°C → 5,7; e 60°C →177. Como a velocidade a 60°C é cerca de 35 vezes aquela a 25°C, 1 dia de cura a 60°C é equivalente a aproximadamente 1 mês a 25°C, de acordo com :

$$\log_{10} (k_{60} / k_{25}) = (E / 4,576) (T_2 - T_1 / T_1 T_2)$$

$$\log_{10} (k_{60} / k_{25}) = (20000 / 4,576) (333-298 / 99234) = 1,543$$

$$\text{donde : } k_{60} = 35 k_{25}$$

É nossa opinião, baseada nesses resultados e na cinética do processo, que a interação solo-cal a 60°C durante um dia em condições ótimas de compactação, é promissora como opção expedita para avaliar a reatividade de um solo porque o sistema atinge nesse curto período de cura, o mesmo grau de avanço equivalente a 28 dias a 25°C, quando o processo já se encontra no estágio de retardamento.

A Energia de ativação do processo de geopalimerização (solo-cal)

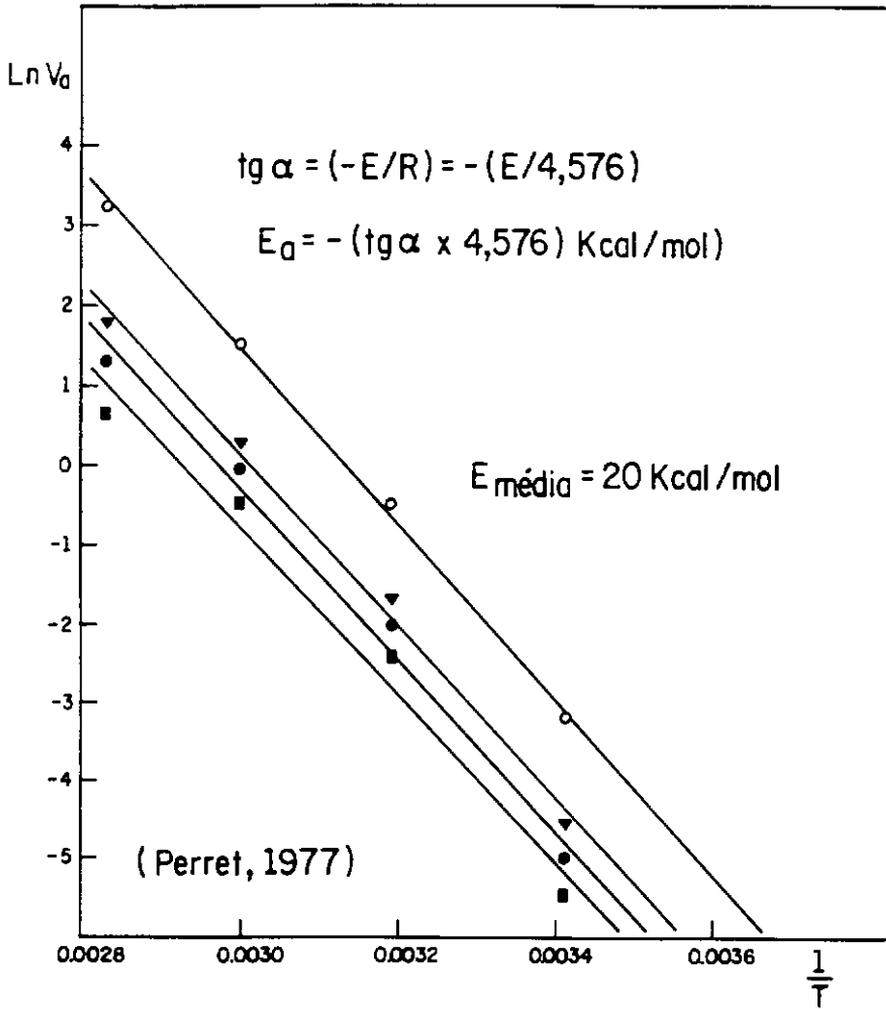


Figura VIII.20a

O valor médio da energia de ativação da segunda fase do processo de geopolimerização, ca. 20 Kcal/mol \equiv 88 KJ/mol, é referente a períodos de interação que variaram com o tipo do solo, após os quais segundo os dados de Perret [194] seu valor cai para cerca da metade (10 Kcal/mol), o que pode ser interpretado como evidência da instalação de um regime cinético misto ou então um regime no qual limitações difusionais internas passaram a predominar. Com a finalidade de ter-se um valor bem definido para fins de comparação, fazemos saber que a energia de ativação da hidratação (hidrólise) do cimento Portland varia na estreita faixa de 10 a 15 Kcal/mol.

Esses resultados são altamente relevantes porque mostram que todo o processo, desde os instantes iniciais até o décimo dia, é controlado quimicamente, o que está de acordo com a hipótese de Diamond e Kinter [69] que preconizaram a imediata formação de neo-compostos cimentantes disseminados por todo o volume da mistura, bem como com o conceito da massa ativa como já discutido.

A relação exponencial entre a velocidade da reação e a energia de ativação, explica porque uma variação pequena desta provoca um considerável aumento no valor daquela ; para reações à temperatura ambiente, um decréscimo de apenas 1.4 Kcal/mol no valor de E, manifesta-se como um aumento de dez vezes no valor da constante da velocidade.

Essa rápida interação química ocasiona mesmo na presença de excesso de água, o isolamento dos sítios reativos e suas imediações, o que leva à progressiva diminuição da velocidade de reação e explica a longevidade do processo como experimentalmente observado. Conseqüentemente, se o peso específico seco de uma mistura for adequado, resulta em curto tempo uma estrutura geopolimerizada do tipo transicional que tende a se transformar numa de cristalização. O comportamento mecânico melhora gradualmente com o tempo, mesmo que a atividade química tenha praticamente cessado, porque os produtos formados naquele período inicial no estado paracristalino aumentam a cristalinidade ganhando poder cimentante.

VIII.7.1 - O Significado do Comportamento Cinético-Mecânico de Sistemas Geopolimerizados com a Temperatura.

Sabemos que o aumento da resistência mecânica de sistemas inorgânicos polimerizados aumenta rapidamente com o aumento da temperatura e que esse aumento é de natureza exponencial, verificando-se para as misturas cal-areia-CV, cal-areia-EGAF, solo-cal e solo-cimento. É notável que essa dependência exponencial da resistência com o tempo para certos períodos de cura, a baixas temperaturas tenda a ser linear quando a temperatura aumenta, em vista do que e com base nos resultados anteriormente obtidos relativos à absorção de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, podemos considerar que a formação dos compostos geopoliméricos ocorra através da reação química da cal adsorvida com a superfície mineral resultando na formação de núcleos que com o tempo crescem e eventualmente se interpenetram. O crescimento pode ser tratado como um processo bi-dimensional ocorrendo em superfícies planas consideradas infinitas, devido ao diminuto tamanho desses núcleos com relação à superfície.

Jalili [196] estudando a evolução da resistência mecânica de cinzas volantes, geopolimerizadas com cal, propôs a seguinte equação matemática baseada na Teoria do Complexo Ativado, que leva em conta a formação de germes reativos os quais se transformam nos núcleos supra citados :

$$R = R_f \{ 1 - \exp[-\pi K^2 N_o (t - 1/A + 1/A \cdot \exp(-At))] \} \quad (1)$$

onde : $(R)_f$ = resistência final (limite) após o tempo t (horas, dias)

K = constante de velocidade de crescimento dos núcleos ($m\mu^2/\text{hora}$)

N_o = número total de sítos reativos (capazes de serem ativados e se transformarem em núcleos) por unidade de área ($m\mu$)⁻²

A = frequência de formação dos núcleos cimentíceos (s^{-1})

Vemos que quando o valor de (A) é elevado, $A \rightarrow \infty$, a equação geral anterior simplifica-se para :

$$R = R_f [1 - \exp(-\pi K^2 N_o t)] \quad (2)$$

a qual para um tempo de cura curto, pode ser reescrita como :

$$R = (R)_f [\pi K^2 N_o t] \quad (3)$$

Por outro lado, se o valor de (A) é muito pequeno, a equação (1) torna-se :

$$R = R_f [1 - \exp(-\pi K^2 N_o A t^2 / 2)] \quad (4)$$

a qual por sua vez para um curto período de tempo, toma a forma :

$$R = R_f (\pi K^2 N_o A t^2 / 2) \quad (5)$$

A equação (2) foi proposta pelo autor deste trabalho (Castro [191]) com a seguinte aparência, desenvolvida através de um raciocínio químico :

$$R = R_f [1 - \exp(-\pi K t)] \quad (6), \text{ onde } k = (\pi K^2 N_o)$$

Foi mostrado (Castro [191]) que essa equação (2, 6) tem um amplo espectro de aplicação, descrevendo a hidratação do cimento Portland, o consumo de Ca(OH)_2 por diversos tipos de pozolanas (cinza volante, quartzo, caulinita, argilas calcinadas, escórias), a liberação do calor de molhamento de solos, bem como a fluência do concreto e o processo de expansão de solos e argilas devido à absorção d'água.

Repare que a seguinte forma diferencial :

$$dR/dt = K (R_f - R)$$

cuja integração para as condições $t=0 \rightarrow R=0$ e $t \rightarrow \infty, R=R_f$ fornece a equação (6), que pode ser testada através de um gráfico $[\ln(R/R_f - R)]$ contra o (tempo), originando uma reta no caso de sua aplicabilidade. Contudo, o interessante é que essa é uma

equação de 1º ordem - o que pode ser interpretado (usualmente o é na área da cinética química) como evidência de um processo que auto evolui, que se auto desenvolve.

Biswas [197] estudando a cura acelerada do solo-cal pelo aumento da temperatura, mostrou empiricamente que seus resultados se ajustam perfeitamente bem (coeficiente de correlação=0,98) à seguinte equação :

$$R = R + b.[1-\exp(-ct)] \quad (7)$$

onde : (b) e (c) são constantes

Se compararmos essa equação com a equação (2) vemos que (b) e (c) são equivalentes a (R_f) e a $(\pi K^2 N_0)$, respectivamente.

Por outro lado, a cinética química diz que as constantes (K) das equações (1, 2 e 6) são constantes de velocidade que se aplicam a situações bem determinadas e que obedecem à relação de Arrhenius :

$$\ln K_v = -(E/RT) + \ln C_t \quad \text{ou} \quad K_v = C_t \cdot \exp(-E/RT)$$

onde : E = energia de ativação da reação ou processo

K_v = constante aparente da velocidade de reação ou do processo

C_t = concentração de alguma substância reagente

T = temperatura absoluta

A energia de ativação representa a energia mínima que o sistema deve possuir de modo que possa reagir ou evoluir de algum modo. Fazendo uso da reação de Maxwell-Boltzmann juntamente com a de Arrhenius pode-se concluir que para $E=12\text{Kcal/mol}$ um aumento de temperatura de 300^0K para 310^0K ($22^0\text{C} \rightarrow 32^0\text{C}$) praticamente dobra a velocidade de evolução química, embora a energia cinética dos reagentes aumente somente 3%. Um gráfico de $\ln(K_v)$ contra $(1/T)$ dá origem então a uma reta cuja inclinação é numericamente igual a $(-E/R)$, donde vem que :

$$E = [-(\text{tg}\alpha).4,576] \text{ Kcal/mol}$$

Desse modo, utilizando os resultados de Biswas (RCS x tempo) para diversas temperaturas (de 10⁰ a 60⁰ C), calculamos os valores das energias de ativação para os diversos solos aditivados com Ca(OH)₂ e compactados nos valores de densidade e umidade ótimos, os quais variaram de (18 a 30) Kcal/mol, o que confirma o valor calculado anteriormente através dos dados de Perret [194]. Esses valores explicam o tremendo efeito do aumento da temperatura na cinética do ganho de resistência mecânica, pois um número maior de sítios potencialmente reativos é ativado e passa a participar do processo de geopolimerização, contribuindo para a cimentação da mesma. O valor de (N₀), determinado pela adsorção de Ca(OH)₂, é da ordem de 10¹⁴ sítios/cm² ou 10¹⁹ sítios/g para solos caoliniticos-sesquioxídicos. Além disso, não podemos deixar de chamar a atenção para o fato da equação de Biswas (eq. 7) conter implicitamente que (A) → ∞, ou seja, a formação dos germens reativos é muito rápida, apesar de seu crescimento ser retardado pelo alto valor da energia de ativação. De fato, as curvas cinéticas do aumento da resistência mecânica com o consumo de hidróxido de cálcio, não apresentam a forma sigmóide característica de processos exponenciais que passam por um período de latência, o que seria a nosso ver um complicador da geopolimerização. Como a resistência do solo-cal cresce lentamente e seu valor é relativamente baixo, de um modo geral, a mistura deve estar sempre otimizada para que o máximo proveito seja obtido. O exame de dezenas de curvas (RCS, % cal) x (tempo) encontradas na literatura mostra que, embora habitualmente não haja um período de latência, há um período que é mais ou menos demorado no qual a melhoria das propriedades mecânicas é pouco sentida apesar da intensa atividade química. Apenas quando esta fase está adiantada, havendo um número suficiente de núcleos em fase de cristalização e interpenetração local, é que os efeitos da cimentação começam a ser fazer sentir. A figura VIII.21 mostra os dois tipos de curvas cinéticas que descrevem o processo de geopolimerização com a cal.

É também digno de registro o resultado da energia de ativação do solo-cal ser bem superior àquele das pozolanas-cal. A explicação parece residir no fato de uma vez

Comportamento mecânico-cinético de materiais geopolimerizados
(Castro, 1981; Locat, 1982)

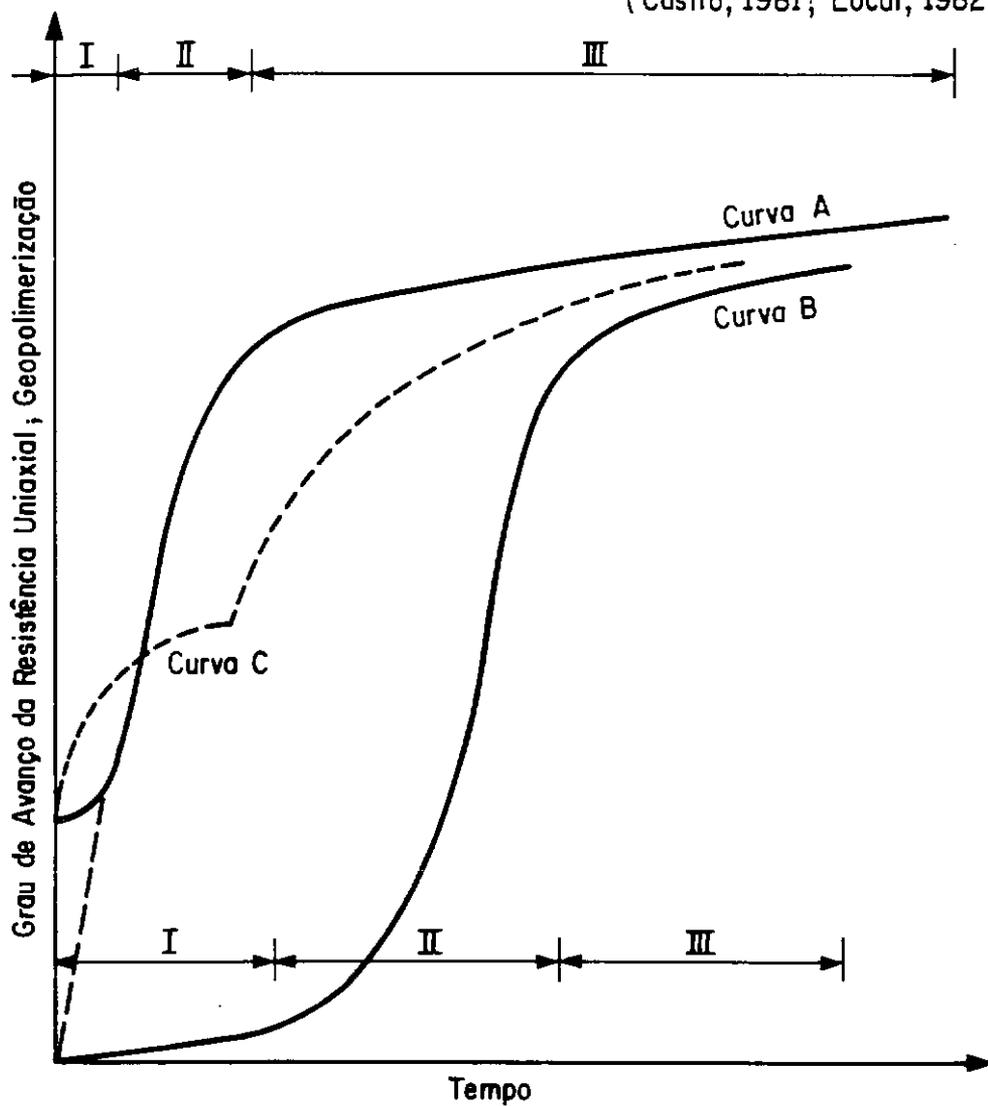


Figura VIII.21

a superfície ativada pelo $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a desestabilização seguida da desintegração (solubilização) das estruturas tridimensionais das pozolanas (mais desorganizadas internamente) ser mais fácil do que da estrutura bidimensional dos argilominerais (mais organizados internamente)

A teoria do estado ativado permite uma estimativa da energia de ativação de um processo químico. Seja então (N) a taxa de fixação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por um solo, expressa por unidade de área na unidade de tempo (moles/ cm^2 .seg). Somente uma fração das moléculas de cal que atingem as superfícies reagentes, têm energia igual ou superior à crítica necessária para iniciar a reação, a qual é dada por $F_{\text{at}} = Z \cdot \exp(-E/RT)$, onde (Z) é a frequência com que as moléculas de cal entram em efetivo contato com a (s) superfície (s) reagente (s). Como a relação (solução de cal / sólidos) utilizada nos experimentos foi elevada, podemos admitir que $Z=1$ (como já mostrado através da teoria da DCE). O fator F_{at} pode também ser visto como a probabilidade de uma molécula de hidróxido de cálcio encontrar um sítio reativo que possua a energia necessária capaz de desencadear a reação química. Além disso, apenas uma pequena parte da superfície é de fato reativa, valor que pode ser tomado como igual à massa ativa do reagente sólido. Temos então :

$$M \left(\frac{\text{numero de moles de cal}}{\text{gramas de caolinita} \times \text{segundo}} \right) = V_e \left(\frac{\text{numero de moles de cal}}{\text{cm}^2 \times \text{segundo}} \right) \times M_a \times F_{\text{at}} \times S_e (\text{cm}^2/\text{g})$$

Ou seja :

$$M = V_e \cdot M_a \cdot F_{\text{at}} \cdot S_e$$

Uma vez que conhecemos por determinação experimental os valores de (M) e (V_e), aquele de (E) torna-se imediatamente acessível. No caso da caolinita de Cornwall, ao fim de 30 dias de interação resulta que :

$$M = 2,04 \times 10^{-10} \text{ moles cal/ g caolinita.seg.}$$

$$V_e = 4,57 \times 10^{-12} \text{ moles cal / cm}^2 \cdot \text{seg}$$

Aspecto típico de oxissolo com elevado teor de material sesquioxídico paracristalino.



Figura VIII.25

Aspecto típico de latossolos e terras rãs (MEV)

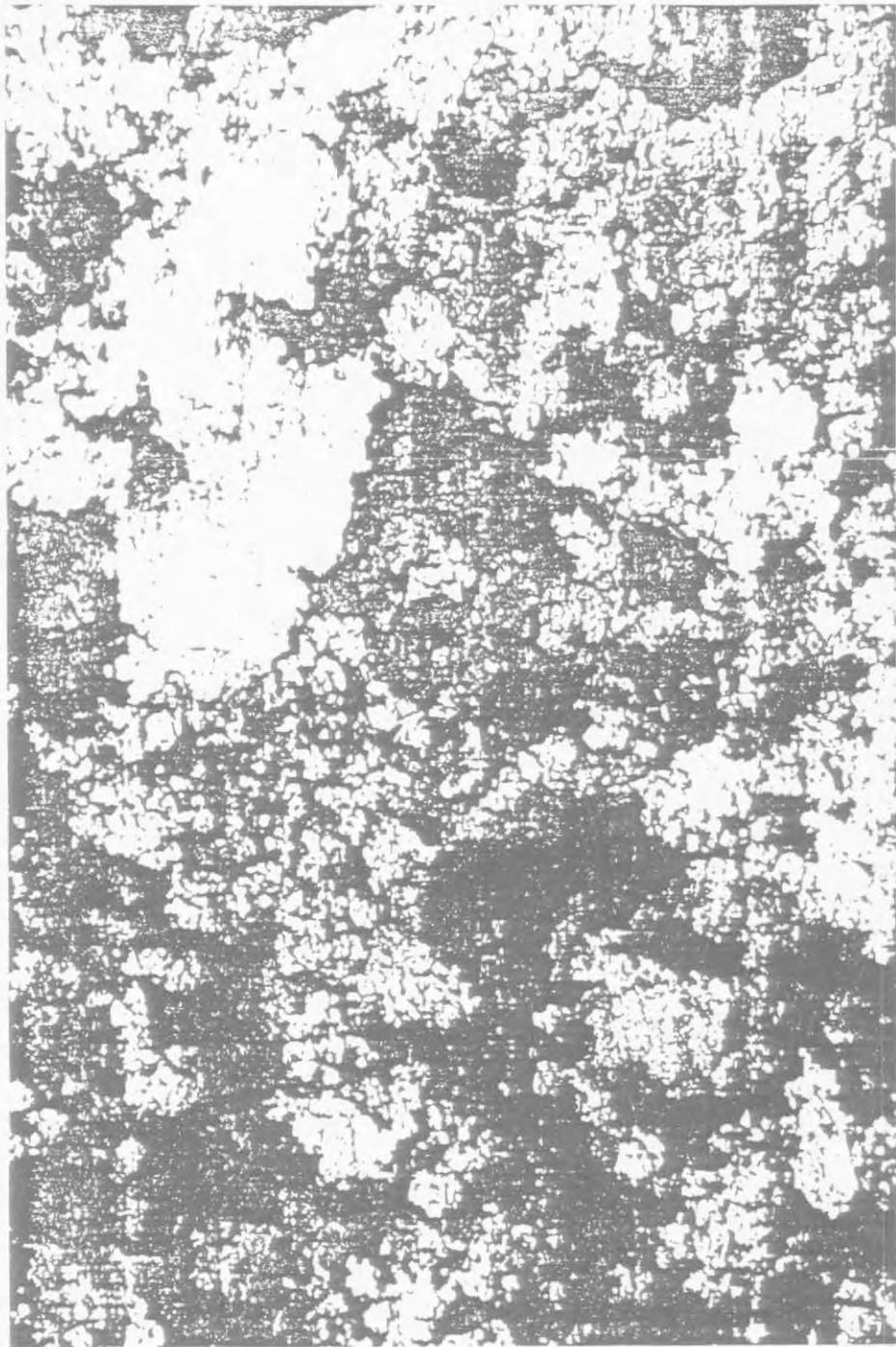


Figura VIII.26

Cristais de Caolinita Pedogênica (alta cristalinidade)

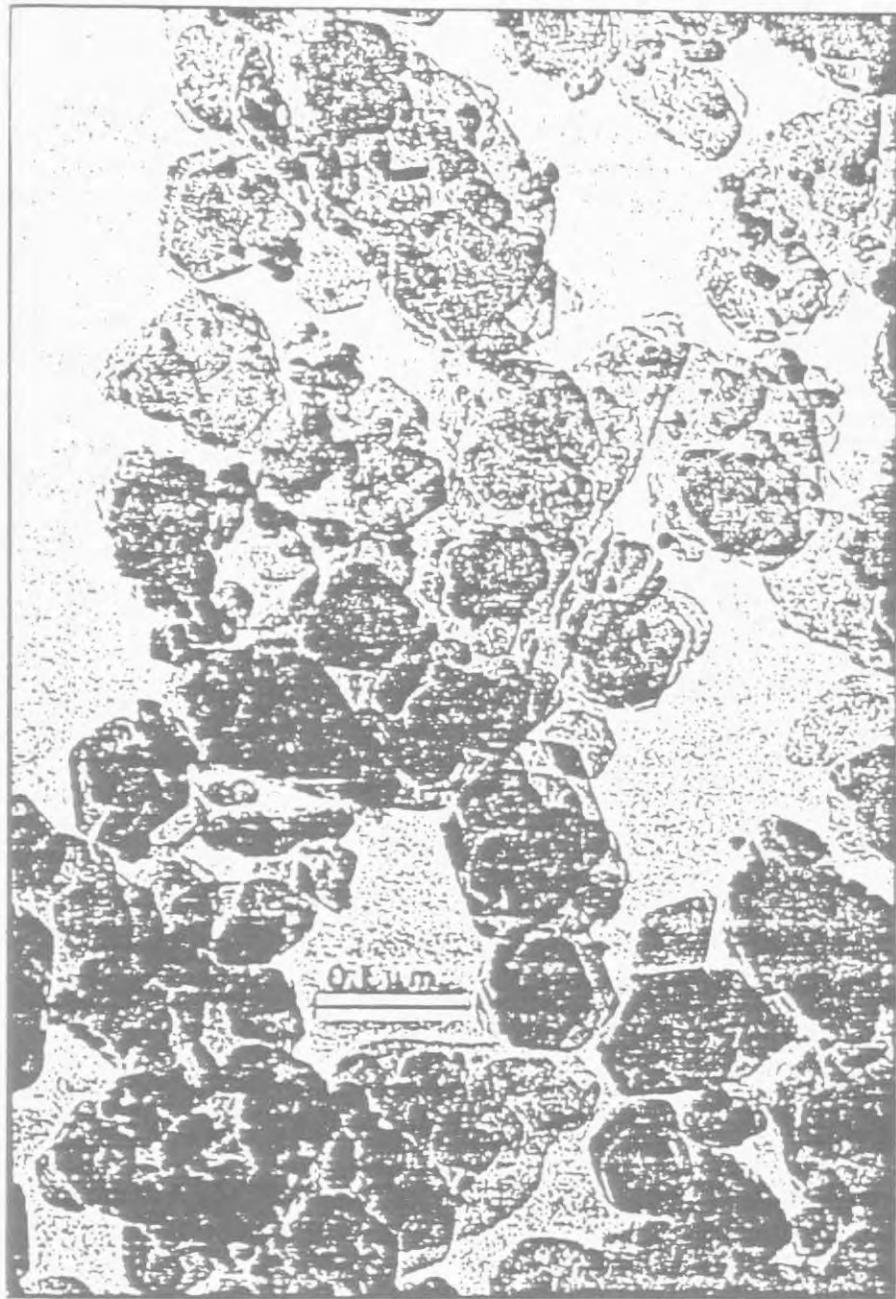


Figura VIII.27

Imogelite Foto: Sudo, Shimoda, Yotsumoto e Aita (1981)

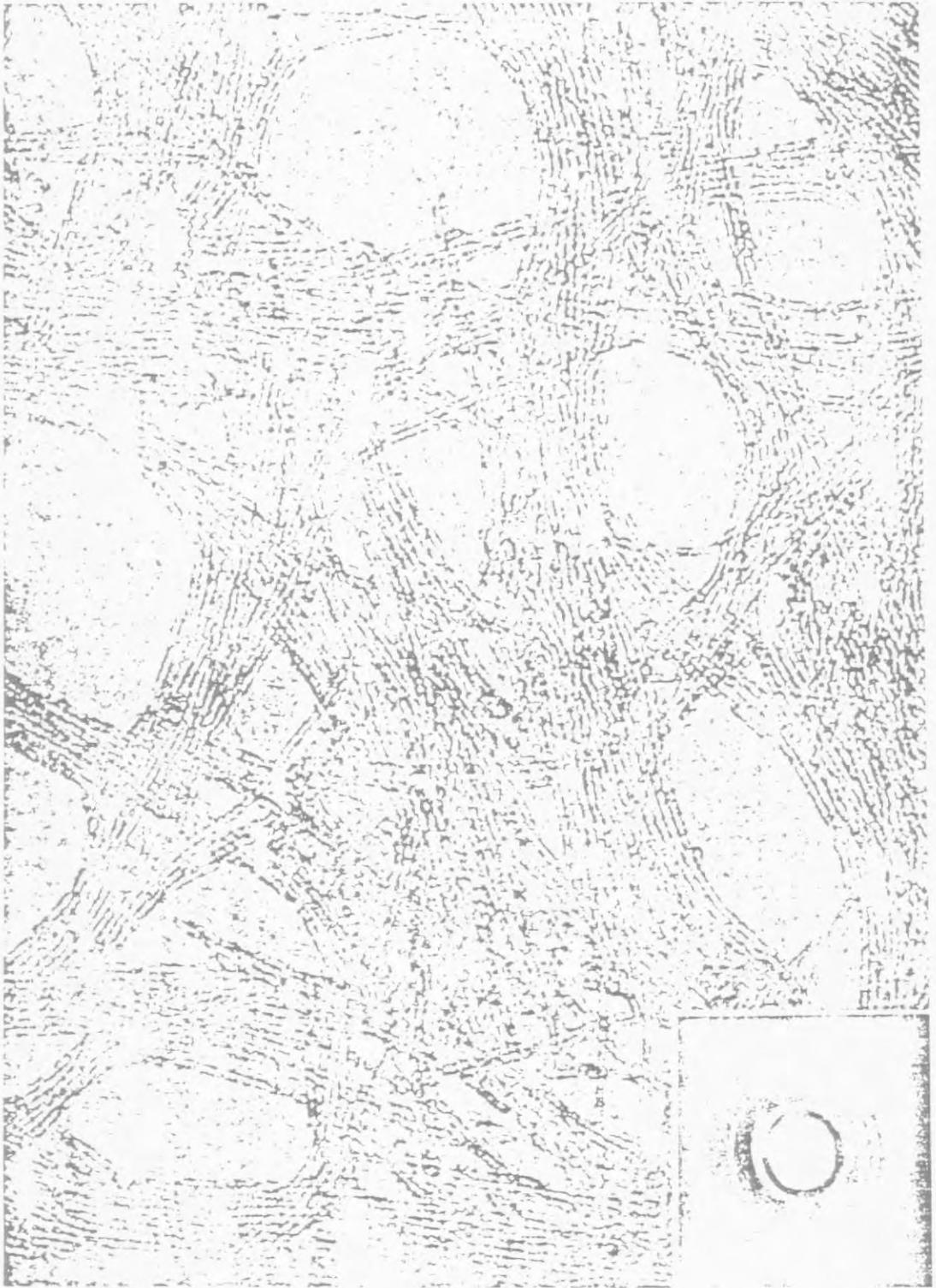


Figura VIII.28

($\times 600,000$) 127

Allophane



126 ($\times 380,000$)

($\times 250,000$) 125

Figura VIII.29

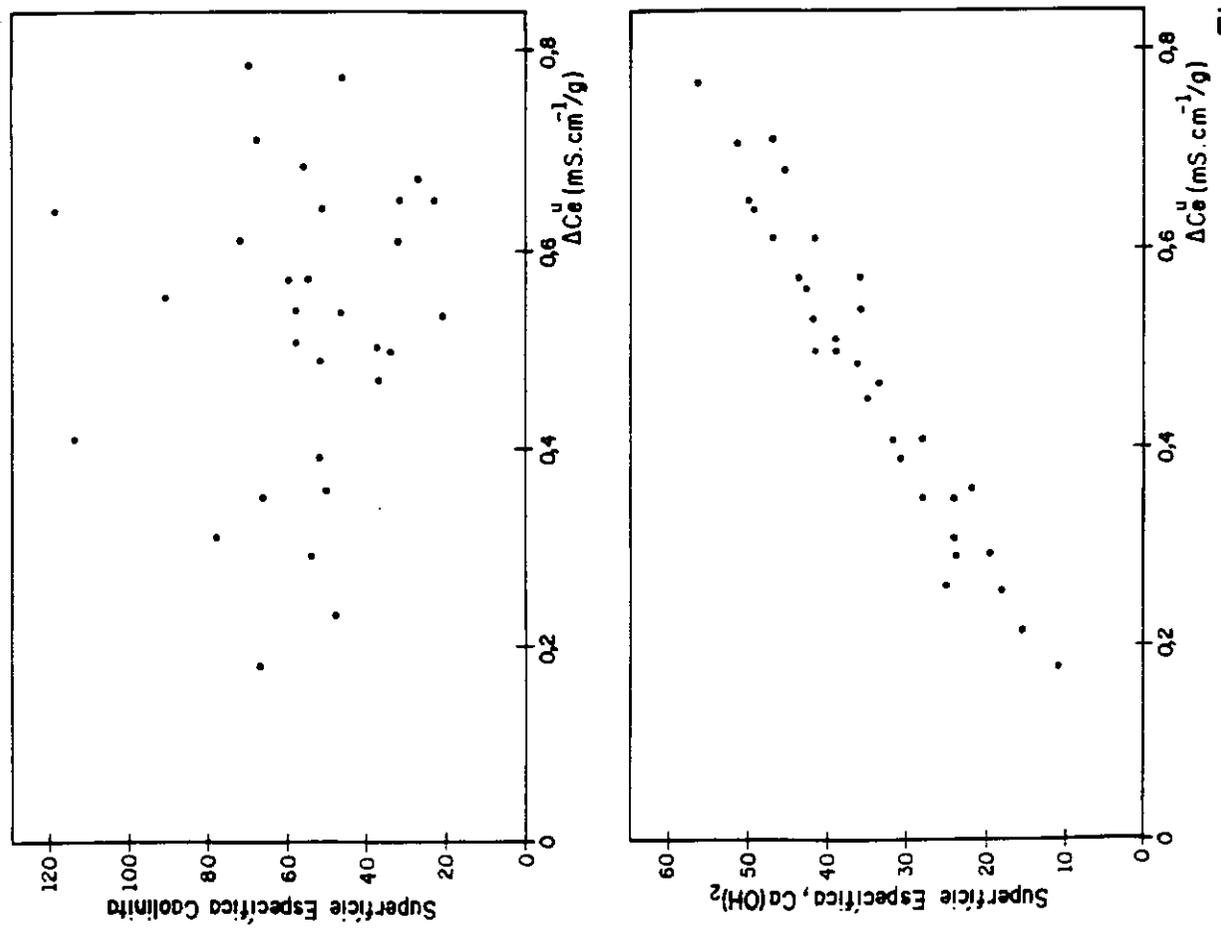
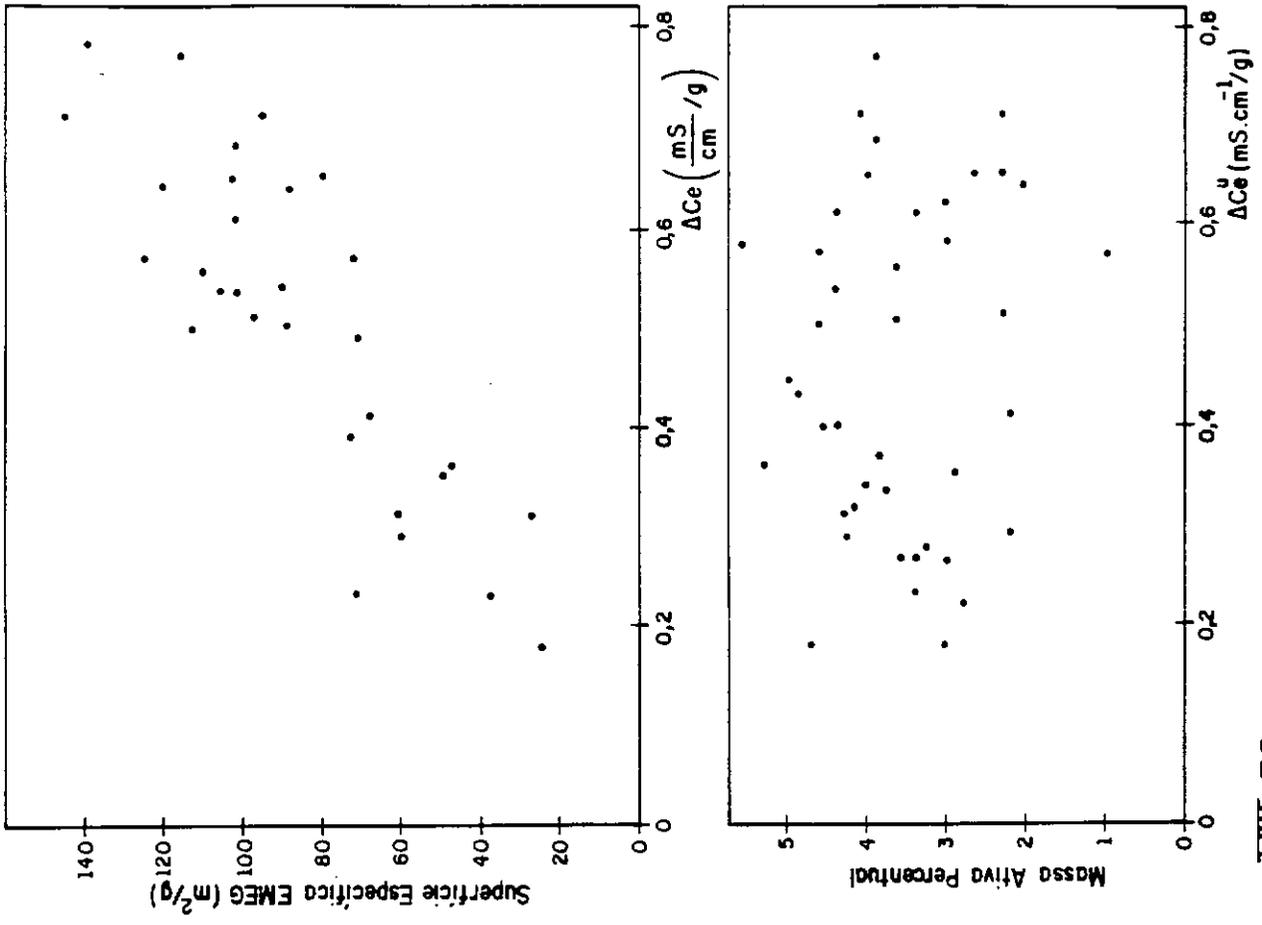


Figura VIII.30

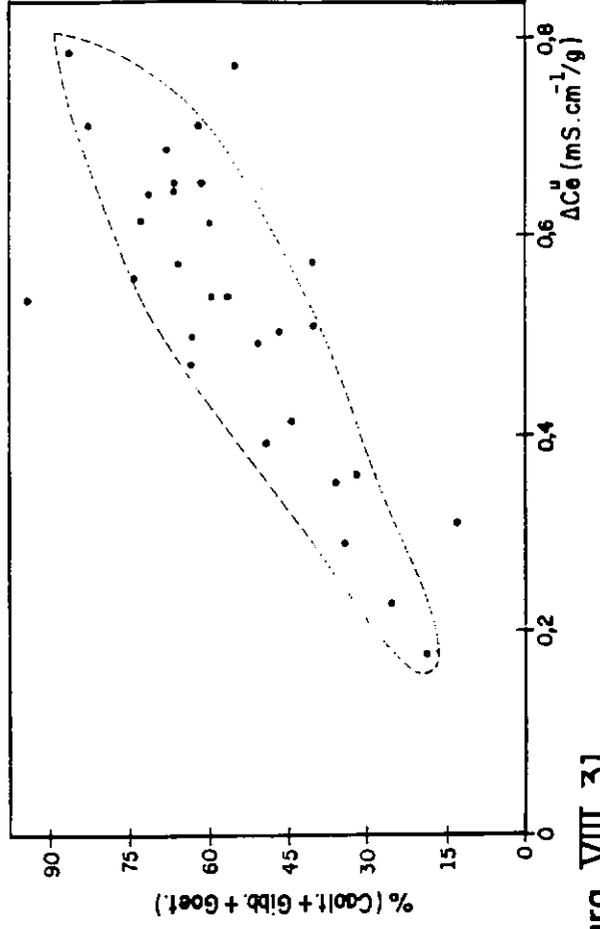
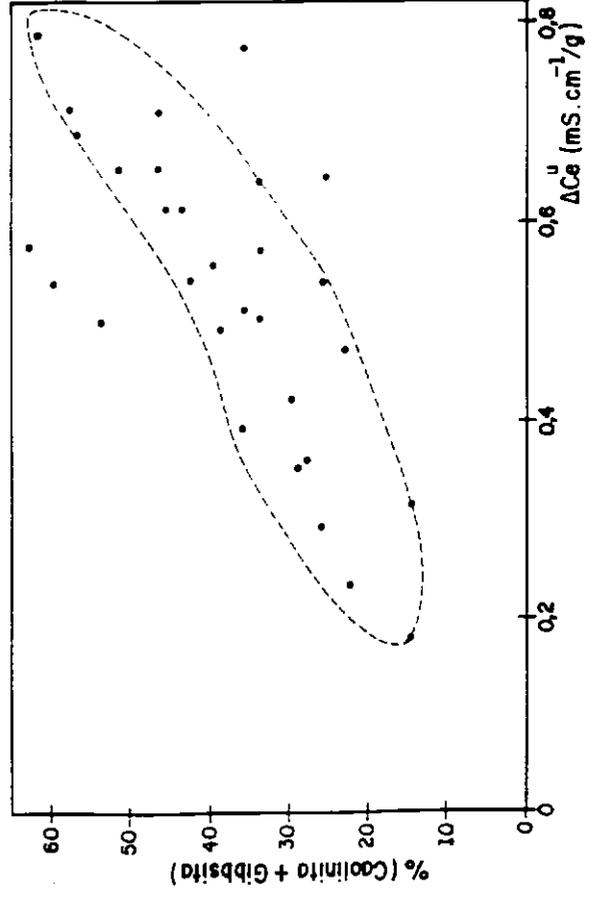
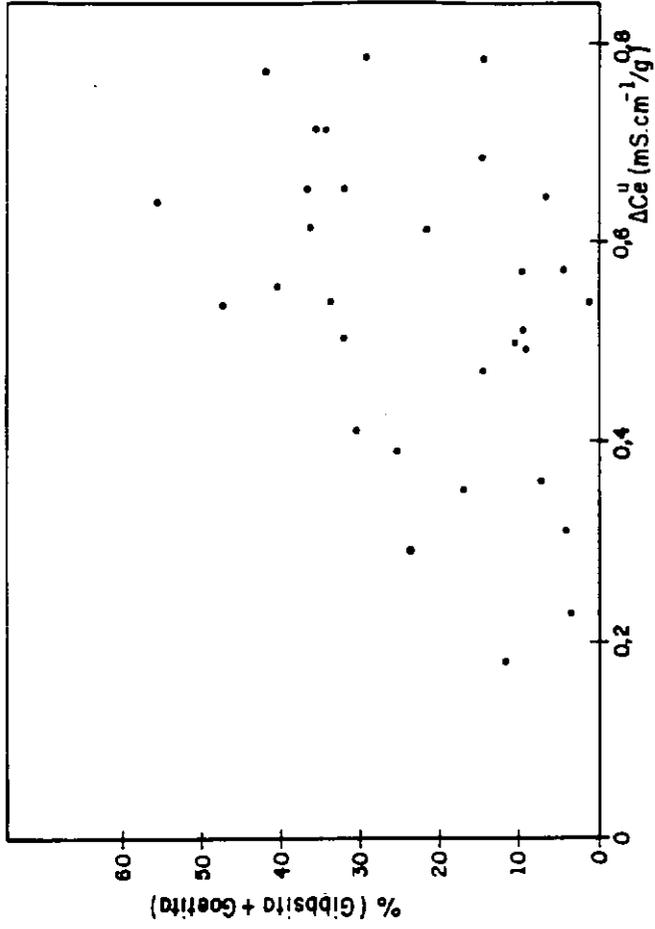
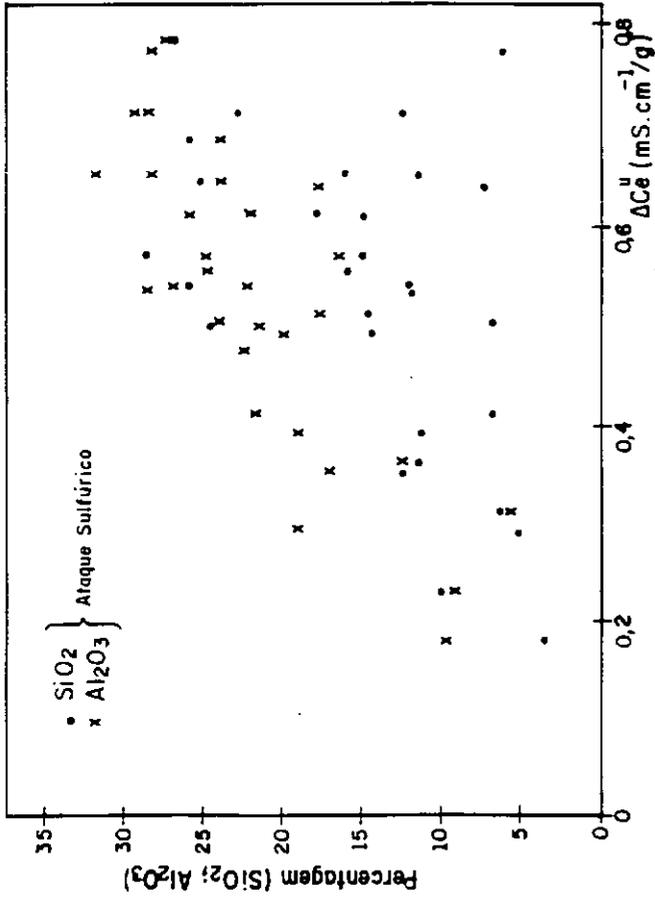


Figura VIII.31

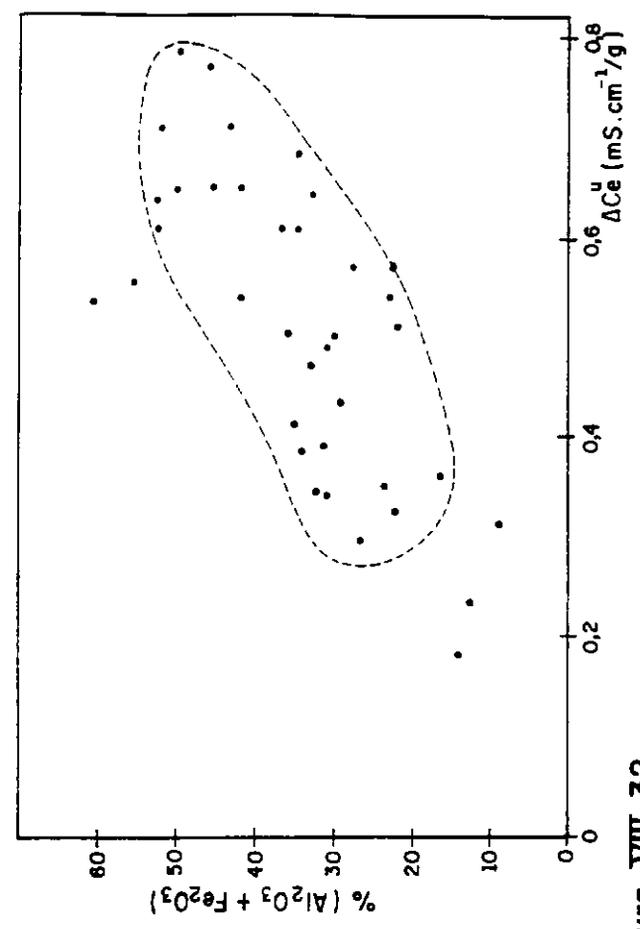
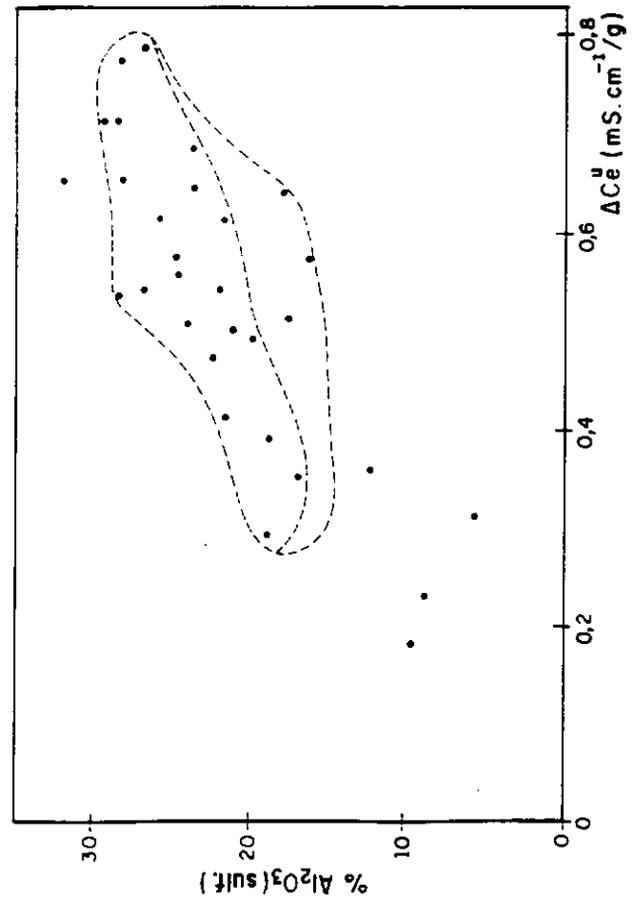
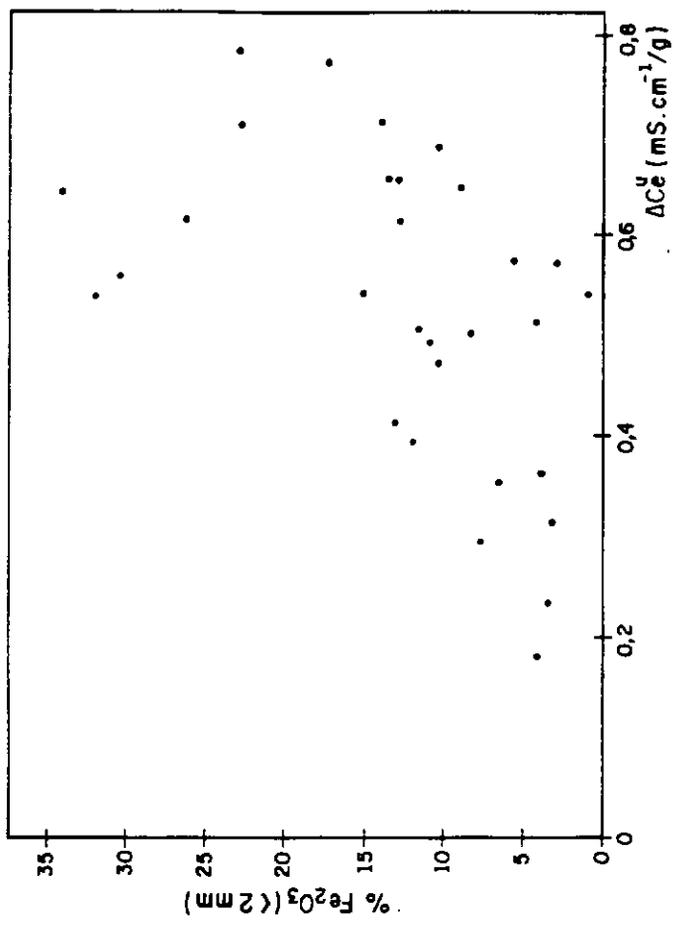
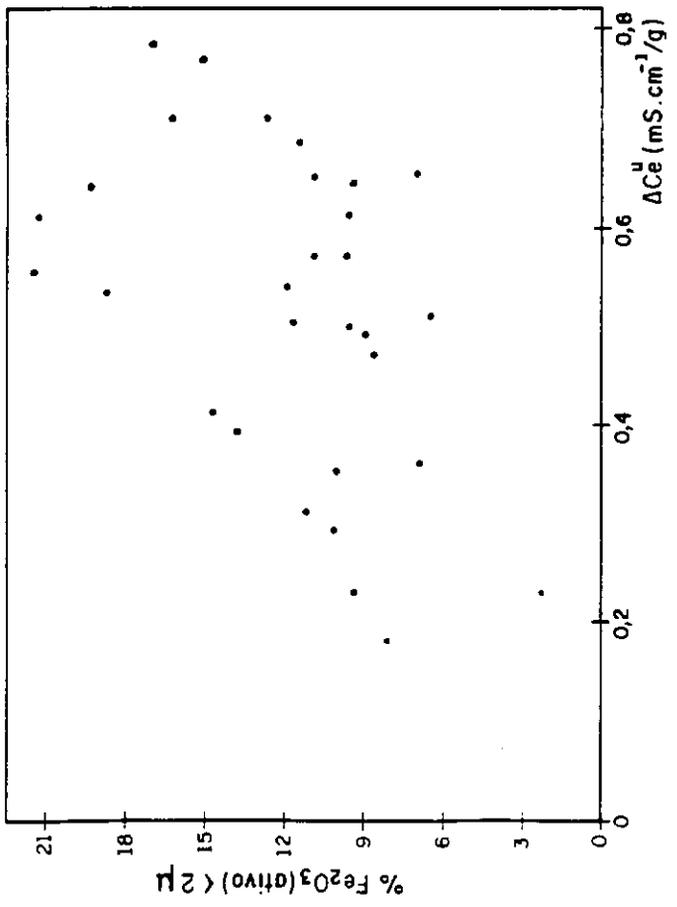


Figura VIII.32

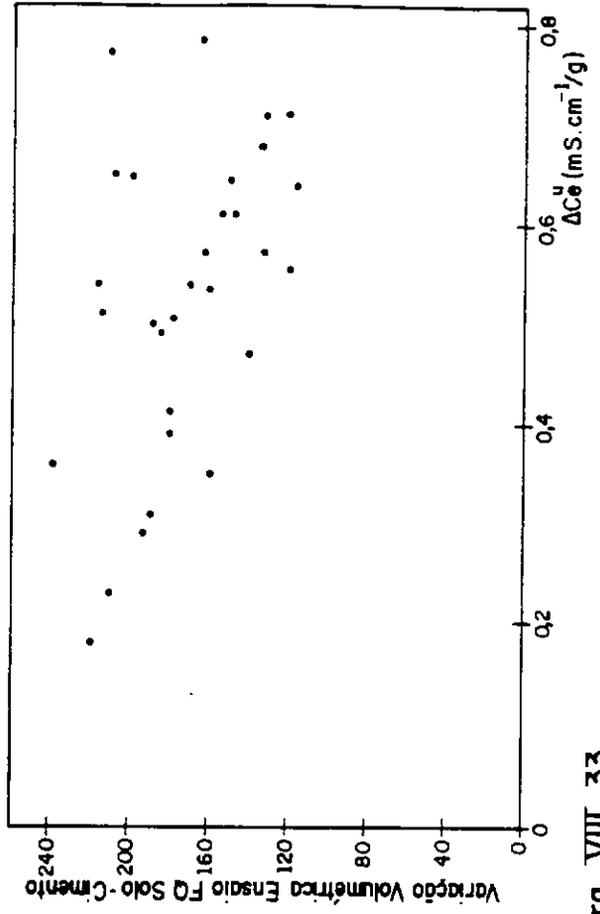
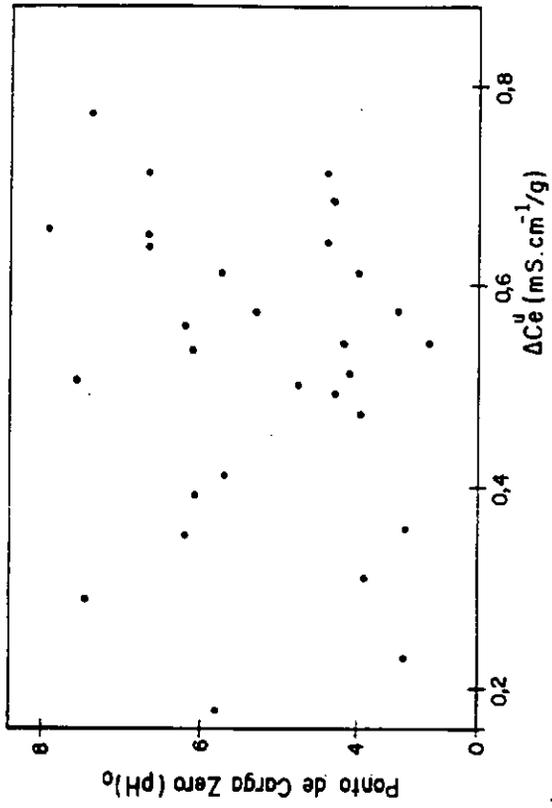
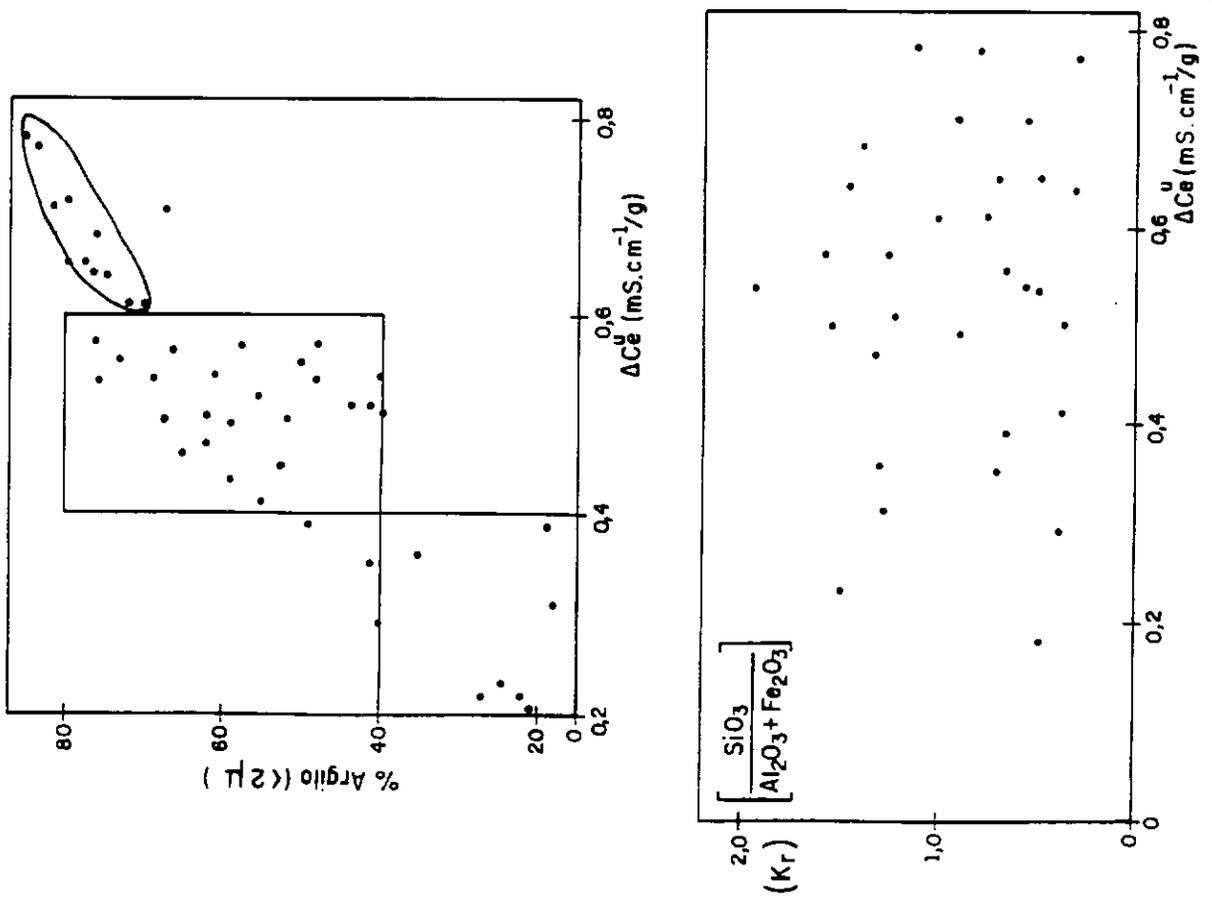


Figura VIII. 33

$$\text{Logo : } F_{\text{at}} = (M/Ve.Ma.Se) = \left[\frac{2,04 \times 10^{-10}}{4,57 \times 10^{-12} \times 0,02 \times 23,5 \times 10^4} \right] = 0,0097$$

$$\text{Donde : } \exp.(-E/RT) = 0.0097 \rightarrow (-E/4.576) = \ln(0.0097) = -4.635$$

$$\text{Portanto : } E = (4.576 \times 4.635) = 21 \text{ Kcal/mol}$$

Este valor concorda com o determinado pelos dados de Perret e significa que para esta situação, a cinética química comandou o processo até o 30^o dia ; ou seja, pelo menos neste caso há forte indicação de que a interação perde ímpeto pelo esgotamento da porção mais reativa à superfície da caolinita, com os produtos resultantes sendo formados fora do alcance das superfícies. O que confirma e realça a importância da compactação para o processo de geopolimerização.

VIII.8 - Susceptibilidade à geopolimerização de solos : Uma Abordagem Orientada

Neste ponto do estudo resta uma questão a ser analisada: a relação prática entre a adsorção de Ca(OH)₂ e a resposta à geopolimerização avaliada com base no desempenho mecânico do solo. A adição da cal a um solo tem por objetivo a obtenção de um material com propriedades adequadas a determinados fins, os quais podem ser divididos em dois grandes grupos : 1^o) o que inclui a melhoria geral das propriedades de um solo como por exemplo no tocante ao teor de umidade (secagem), à plasticidade e à granulometria, e 2^o) aquele que tem como propósito a melhoria substancial das suas propriedades de resistência (à compressão, à tração, ao cisalhamento), de compressibilidade e de durabilidade, tornando-o menos sensível a mudanças ambientais bem como compatível com as tensões que deverá suportar e absorver (Medina [133]). Como saber se o objetivo foi alcançado? Não existe um procedimento padronizado que possa ser considerado de aceitação geral como nos casos do cimento e do concreto, embora existam aqueles preconizados pela AASHTO, pelo TRRL, pelo LCPC, pelo Estado do Texas, pelas Universidades de Iowa, de Harward e da Califórnia, bem como pelo DNER. Fora do âmbito da engenharia rodoviária existem também as recomendações do UBC (Uniform Building Code EUA), da ONU (Fitzmaurice), do

AHPC (American Housing Planing Center), da REEP (ligada ao CETB da França), do IRIGM (Universidade de Grenoble), do CRATerre e do IAHPC (Inter American Housing and Planing Center, Bogotá). No Brasil merece destaque a atuação do CEPED (Bahia).

Não obstante a autoridade e a aceitação geral das recomendações desses órgãos normativos e centros de pesquisa, os procedimentos existentes envolvem diferentes técnicas de mistura, compactação, moldagem de corpos de prova, de cura e de avaliação mecânica, além de divergirem nos critérios de julgamento dos resultados, o que cria confusão e dificulta a comparação e a avaliação dos resultados obtidos pelos diferentes métodos de estudo. Evidentemente que a vasta experiência acumulada em décadas de estudo e utilização da técnica, principalmente na engenharia rodoviária, não pode e não deve ser desprezada. Consulte Medina [133] para um abrangente e compreensivo resumo acerca dessa parte do assunto.

Como o objetivo deste capítulo final é apresentar sem qualquer maior pretensão que seja, um *modus operandi* concebido com base nos resultados anteriores (tanto quanto possível) e responder àquela pergunta inicial indo diretamente ao âmago do problema, consideramos que o leitor está familiarizado com os conceitos científicos que regem o comportamento geral dos solos, em particular aqueles que se aplicam à densificação com relação aos efeitos resultantes da variação do tipo e da grandeza da energia de compactação com a umidade, bem como de suas inter-relações, na microestrutura, no peso unitário seco, na porosidade, na adsorção d'água, na expansão e contração axial.

É nosso entendimento que o processo de geopolimerização química visto no contexto geral dos materiais, deve ser tornado o mais independente possível de quaisquer procedimentos adotados a priori. Isso pode ser conseguido procurando-se de acordo com a aplicação final do material e as características do solo, as condições nas quais seja possível explorar com a máxima vantagem aquelas que favoreçam a geopolimerização. O simples ajuste de uma ou mais variáveis, externas ou internas, no mais das vezes é capaz de tornar apto um solo que de outro modo poderia ser considerado inapropriado. O exemplo mais contundente a esse respeito é o do aumento

da temperatura. A modificação da granulometria, o aumento da energia de compactação, o pré-condicionamento do solo (cura prévia, adição de surfactantes para reduzir a tensão superficial e a coesão aparente permitindo uma melhor e mais fácil compactação, bem como de dispersantes, floculantes, polieletrólitos catiônicos e aniônicos, polímeros orgânicos, e de agentes hidrófobos), a utilização de uma cal mais fina (maior superfície específica) e a sua mistura com o solo a mais íntima possível, são outros modos que usualmente podem ser aplicados com sucesso. Nesse contexto, dentre as variáveis que governam o processo três têm influência fundamental : a porcentagem de Ca(OH)_2 , o grau de sua dispersão na mistura, e a energia de compactação.

A influência do grau de dispersão da cal no solo foi confirmada em várias ocasiões, verificando-se consistentemente que quanto melhor for a sua distribuição por todo o volume da amostra, maior o valor da resistência obtida para idênticos valores do seu teor percentual e do tempo de cura. O exemplo mais contundente de que temos conhecimento foi relatado por Choquette [198] que constatou que essa variável de colocação foi capaz de compensar para argilas sensíveis do Canadá, o efeito da queda da temperatura ambiental de 20°C para 7°C .

O teor de Ca(OH)_2 tem a sua importância revelada pela constatação da existência de um nível ótimo de Ca(OH)_2 acima do qual a curto e médio prazos a resistência do solo-cal não sofre aumento e chega mesmo a diminuir. Sabemos que os materiais pozolânicos diferem significativamente na capacidade de fixar o hidróxido de cálcio. A princípio portanto, cada material deve requerer uma quantidade diferenciada de Ca(OH)_2 para manifestar o máximo de resistência mecânica. Esse máximo constitui uma situação particular na qual, após determinado tempo se estabelece um equilíbrio entre o potencial reativo do material e a quantidade de hidróxido de cálcio disponível. Por outro lado, a resistência máxima não se relaciona unicamente com a quantidade de Ca(OH)_2 combinado, pois a microestrutura resultante, o tipo, e a distribuição dos produtos formados exercem influência marcante sobre o resultado final. Muito amiúde também, acontece do teor de cal que produz a máxima resistência sob determinadas condições, variar imponderavelmente com o tempo. Geralmente esse dado é obtido para um certo período de cura pré-estabelecido e se um outro for aplicado, um teor ótimo diferente pode ser indicado. Portanto a fixação da cal não assegura por si só um

desempenho satisfatório, pois nada impede que um material que consuma uma quantidade menor de cal proporcione a formação de produtos com maior capacidade cimentícia.

Além disso, nesse nível ótimo, a quantidade de Ca(OH)_2 que propicia o máximo desenvolvimento da geopolimerização de um solo, não é única, mas varia com as condições impostas ao sistema e deve ser determinada experimentalmente.

Talvez o primeiro estudo relacionando a adsorção imediata da cal com a reatividade de solos tenha sido o de Van Ganse [199], que mostrou que pequenas doses de cal (0,5 a 1,5% \equiv 13,5 a 40,5 meq/100g) são capazes de modificar profundamente o perfil do comportamento geotécnico de um solo em questão de poucas horas. Os quadros VIII.13 a VIII.15 mostram alguns dos seus resultados, sendo marcante como poucos miliequivalentes de cal/100g são capazes de aumentar a resistência mecânica de um solo, bem como o efeito do aumento da temperatura.

Outros resultados obtidos com pozolanas naturais (Luxan e Rojas [200] e Rojas [201]), mostram que a assunção da ligação entre a imediata adsorção de Ca(OH)_2 e a resistência mecânica pode ser utilizada como uma boa e útil indicação preliminar tal qual o método físico-químico para o solo-cimento, sobre a susceptibilidade de um solo à geopolimerização com cal (figura VIII.22).

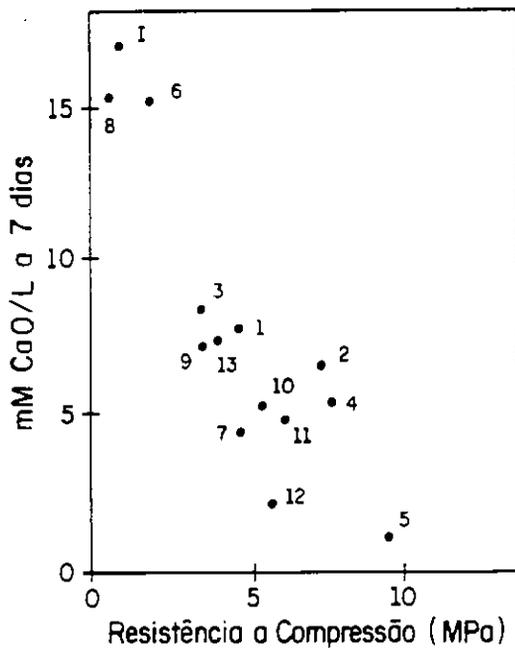
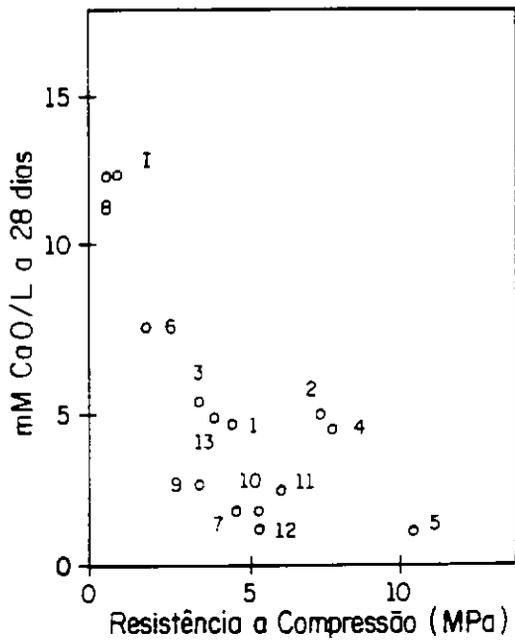
Quadro VIII.13

| SOLO N° | QUANTIDADE CAL FIXADA (meq/100g) | | | |
|------------|----------------------------------|------------|------------|------------|
| | 2h (20°C) | 24h (20°C) | 28d (20°C) | 28d (40°C) |
| 361 | 8 | 9 | 13 | 27 |
| 362 | 10 | 15 | 20 | 26 |
| 363 | 15 | - | 19 | 24 |
| 364 | 9 | 13 | 17 | 28 |
| 365 | 9 | - | 25 | 25 |

Cal fixada por diversos solos loess tratados com 1,33% Ca(OH)_2

Pozolanas
(Se Blaine =
3.500 a 5000cm²/g)

{ 1,2,3 }
 { 4,5,6 } — Espanha
 7,8 — Ilhas Canárias
 9,10,11 — Rochas opalinas (Salamanca)
 12,14 — Argentina
 13 — México
 15,16 — Panamá
 I — Quartzo



Relação entre o consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e a resistência mecânica (RCS) de corpos de prova prismáticos (4x4x16 cm), com razão (Pz/cal) = 3/1 curados a 50°C a 95% HR (Sanchez e Rojas, 1986).

Figura VIII.22

Quadro VIII.14

| SOLO N° | RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO SIMPLES (Kgf/cm ²) | | | | TESTEMUNHA (sem aditivo) |
|------------|---|------------|------------|------------|-----------------------------|
| | 2h (20°C) | 24h (20°C) | 28d (20°C) | 28d (40°C) | |
| 361 | 2.1 | 2.8 | 7.1 | 17.2 | 1.3 |
| 362 | 3.7 | 5.7 | 6.5 | 12.5 | 2.0 |
| 363 | 3.6 | - | 5.1 | 10.8 | 2.3 |
| 364 | 2.2 | 2.5 | 2.9 | 5.8 | 1.2 |
| 365 | 5.9 | 5.9 | 5.9 | 9.9 | 1.9 |

**Resistência à compressão simples de solos loess tratados com 1,33% Ca(OH)₂
(36meq/100g) - (Van Ganse [199])**

Quadro VIII.15

| SOLO N° | RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO SIMPLES (Kgf/cm ²) | | | | TESTEMUNHA (sem aditivo) |
|------------|---|------------|------------|------------|-----------------------------|
| | 2h (20°C) | 24h (20°C) | 28d (20°C) | 28d (40°C) | |
| 361 | 2.4 | 3.8 | 11.0 | 41.5 | 1.3 |
| 362 | 5.5 | 7.9 | 11.3 | 57.1 | 2.0 |
| 363 | 4.2 | 7.8 | 9.8 | 52.3 | 2.3 |
| 364 | 4.3 | 5.3 | 6.4 | 32.9 | 1.2 |
| 365 | 12.0 | 14.8 | 17.7 | 28.1 | 1.9 |

**Resistência à compressão simples de solos loess tratados com 6,5% Ca(OH)₂
(176meq/100g) - (Van Ganse [199])**

No caso de substâncias pozolânicas não hidroxiladas o método expedito naturalmente continua a poder ser aplicado, mas os resultados são muito próximos uns dos outros para que possa haver uma clara diferenciação. Essa é a dificuldade do método de Queiróz de Carvalho [64], cuja proposta baseia-se na diferença entre os valores das CTC's a pH = 7 e a pH = 10: a diferença entre a reatividade e a não-reatividade do solo é de apenas 1,5 meq/100g para solos sesquioxídicos, muito pequena e dentro do erro experimental para permitir uma separação aceitável. Além disso, a metodologia experimental é extremamente trabalhosa.

O quadro VIII.16 mostra a adsorção de Ca(OH)_2 por pozolanas não hidroxiladas, analisadas sob a forma de pó impalpável, percebendo-se como é difícil qualquer distinção ou conclusão acerca da reatividade com base na quantidade do hidróxido de cálcio fixado.

O outro extremo da reatividade são os géis hidratados e mesmo os xerogéis (como a sílica gel dessecante) com elevado grau de hidroxilação e elevada superfície específica que como já vimos, absorvem grande quantidade de Ca(OH)_2 e reagem muito rapidamente gerando grandes quantidades de compostos cimentícios.

Quadro VIII.16

| Pozolana (100 a 200 mesh) | $\Delta C_e^u \left(\frac{\text{mS cm}^{-1}}{\text{g}} \right)$ | % Ca(OH)_2 fixado |
|--------------------------------|--|----------------------------------|
| Quartzo | 0,05 | 0,11 |
| EGAF (escória alto forno) | 0,04 | 0,08 |
| Gibbsita (sintética) | 0,05 | 0,09 |
| Cinza-volante | 0,03 | 0,06 |
| Hematita (sintética) | 0,02 | 0,04 |
| Diatomita (USA) | 0,08 | 0,2 |
| Alumina (eletrofundida) | 0,03 | 0,06 |
| Muscovita | 0,10 | 0,22 |

Por outro lado, a perenidade de qualquer empreendimento baseado na geopolimerização, desde de um simples tijolo ou piso até um pavimento rodoviário, depende em última instância da qualidade do material, que por sua vez guarda estreita relação com a sua densidade. Assim, a utilização de alguma forma de densificação mecânica que o torne mais compacto, menos poroso, é indispensável. É o processo mais simples para a melhoria geral de solos, atingindo todas as suas propriedades (Medina [133]) e quando aplicado juntamente com um agente geopolimerizante,

constata-se que provoca uma acentuada melhora nas suas propriedades principais. A compacidade do material geopolimerizado está direta e intimamente relacionada com a resistência mecânica, a variação volumétrica, a absorção d'água e a durabilidade, bem como chega a proporcionar a redução ponderal do agente polimerizante (o que é particularmente verdadeiro para o solo quimicamente ativado, constatando-se que mais do que para qualquer outra propriedade, a qualidade de sistemas geopolimerizados varia substancialmente com a densidade (Herrin e Mitchell [202]; McDowell [203]). Mesmo para pozolanas naturais tais como pumicitos, opala, cinza e tufos vulcânicos, a obtenção de resistências mecânicas da ordem de 10 a 15 MPa requer tratamento hidrotermal à temperaturas entre 50⁰ C e 70⁰ C durante alguns dias. Para valores equivalentes aos do concreto, 30 a 60 MPa, além do tratamento hidrotermal por 15 a 24 horas, elevadas pressões de compactação usualmente na faixa de 10 a 30 MPa, devem ser aplicadas para que esses valores de RCS sejam atingidos (Cook [204], Swamy [205]). Naturalmente, elevada densidade 'per se' pode não ser necessária e/ou obrigatoriamente desejável.

A base teórica que relaciona a resistência mecânica com a porosidade de materiais cimentados, foi desenvolvida por Knudsen que deu suporte matemático à expressão empírica de Duckworth, utilizada com sucesso no campo dos materiais cimentícios (posteriormente introduzida na Mecânica dos Solos para descrever a resistência ao cisalhamento com relação ao índice de vazios na ruptura, de argilas saturadas e normalmente adensadas) e que é a seguinte:

$$R = R_0 \exp (-qn)$$

onde:

R = resistência mecânica real (experimental) do material poroso

R₀ = resistência mecânica virtual (para uma porosidade igual a zero)

n = porosidade expressa fracionalmente

q = constante que depende do material

A validade e os limites de aplicação da equação de Duckworth para solos geopolimerizados, foi investigada por Ingles e Frydman [206] em extenso e detalhado estudo experimental utilizando minerais puros (caolinita e montmorilonita) e vários solos (inclusive lateríticos). Mostraram que não apenas a teoria de Knudsen com pequenas modificações é válida para solos estabilizados com cal e cimento mas também a teoria da fratura de Griffith, determinando os valores de R_0 e q para uma série de sistemas solo-cal/cimento evidenciando que ambos variam linearmente e se correlacionam significativamente ($\alpha = 0,01\%$) com a densidade de carga elétrica superficial (σ_s), bem como também que a variação sofrida pela resistência mecânica com a alteração da porosidade também a função linear de σ_s . R_0 é o valor da resistência das ligações que se formam entre os componentes reativos do solo e o agente geopolimerizante, enquanto (q) indica o número máximo de contatos intergranulares presentes no material geopolimerizado. O quadro VIII.17 fornece alguns desses dados para os vários sistemas estudados, segundo aqueles autores (todos contendo 10% do aditivo e compactados na umidade ótima). Chama a atenção a diferença do valor de R_0 para a areia-cimento e aqueles para os argilominerais-cimento/cal, principalmente o caso da montmorilonita-cimento, bem como a ordem de grandeza desses valores.

Quadro VIII.17

| Sistema | R_0 (MPa) | q |
|------------------------|-------------|-----|
| Caolinita-cimento | 771 | 12 |
| Caolinita-cal | 467 | 11 |
| Areia-cimento | 78 | 10 |
| Montmorilonita-cimento | 7782 | 18 |
| Montmorilonita-cal | 1345 | 13 |

Ingles e Frydman [206]

Recomendamos a consulta desse trabalho pois é interessante ver como esses valores mudam com o cátion que satura a superfície, o que é mais uma indicação da importância do tipo de superfície que interage com o Ca(OH)_2 .

Não obstante a confirmação experimental desse modelo matemático principalmente no que concerne à relação entre a resistência mecânica e a densidade de carga superficial, o fato relevante a nosso ver é a dependência do desempenho mecânico de solos geopolimerizados com a porosidade. Particularmente para o solo-cal, mas também para outros sistemas cimentados por polimerização alcalina como o solo-cimento e a areia-cal-cinza volante, a validade desse princípio tem importância decisiva como fartamente documentado na literatura especializada (Jan e Walker [207]; Mateos e Davidson [208]; Mitchell e Hooper [209]; Remus e Davidson [210]).

Por outro lado podemos questionar se a adoção de um mesmo protocolo processual para qualquer solo, independentemente de suas características e do seu uso, não pode ser a causa de problemas técnicos e econômicos em trabalhos de terra, e se portanto ele deva ser aplicado sem a devida análise sobre sua adequação ao problema. Visto que o solo é um material extremamente variável prestando-se a múltiplos usos sob as mais diversas condições, respondendo de acordo como é tratado, é inegável que tal atitude é contraproducente. Por exemplo, especificar uma mesma energia de compactação sem levar em conta fatores ambientais e construtivos, bem como requerimentos adequados ao desempenho, pode ser causa de insucessos e prejuízos. Do mesmo modo, aplicar uma metodologia 'fechada' para determinado fim, com outro objetivo, pode tornar um projeto inviável técnica e/ou economicamente. No domínio dos solos tropicais laterizados, por demais heterogêneos, os problemas assumem proporções desconhecidas, havendo a necessidade de parâmetros e critérios serem fixados mais adequadamente à realidade pedológica tropical. Frequentemente somos indagados por profissionais que utilizam a técnica, porque dois solos com a mesma classificação geotécnica, possuindo basicamente as mesmas características, e aparentemente 'iguais', responderam de modos tão diferentes ao tratamento com a cal. O que parece incompreensível num primeiro momento, torna-se inteligível se levarmos em conta que tal qual para o solo considerado na sua totalidade, não-amolgado e observado macroscopicamente, as suas unidades constitutivas formadas por cristais isolados, domínios anisotrópicos e microagregados e micronódulos, sobre as quais a cal age quimicamente restringindo-lhes a liberdade e a autonomia de interação mútua (principal condicionamento do desempenho do solo geopolimerizado), também

possuem propriedades de estado (a nível microscópico) válidas para a situação de completo amolgamento, ou seja, respondem a estímulos externos (neste caso, a ação da cal) dependendo do modo como elas co-existem e como são solicitadas a trabalhar. Exatamente por isso, dois solos mesmo totalmente amolgados e com idênticas propriedades independentes do estado (plasticidade, granulometria, mineralogia, atividade, etc) podem e de fato muito amiúde comportam-se de modos bem diferentes. A manipulação externa dessas características de estado é parcialmente possível de ser efetuada por meios mecânicos. Contudo, meios químicos são muito mais eficazes, mas demandam conhecimentos acerca do tipo da unidade afetada bem como a modificação se processa. Julgamos ser necessário reconhecer que muitos dos critérios estabelecidos são por demais conservativos, o que é compreensível em vista do grande número de propriedades capazes de por si próprias ou em ação conjunta ditar o comportamento do solo, o que de fato dificulta o prognóstico da evolução do seu desempenho como material. Tal situação, bem conhecida daquele que lida com o material, aliada a enorme responsabilidade inerente à engenharia civil, leva a se trabalhar com um elevado fator de segurança ou a majorar indiscriminadamente os critérios de avaliação. Mesmo assim seria de se esperar que houvesse uma individualização dependendo do objetivo a que o material é dirigido (pavimento rodoviário, paredes monolíticas, tijolos, áreas e artefatos de recreação, encostas, etc...), com os critérios diferindo de acordo com a aplicação: mais severos num caso, menos no outro. Por exemplo, chega a ser intuitivo que os valores de 2 MPa (tráfego médio a leve) e 5,6 MPa (tráfego pesado) estipulados para a RCS no caso de bases de pavimentos rodoviários (Rodrigues et al. [211]) são muito superiores ao requerido por paredes monolíticas, pois os esforços de solicitação são muito diferentes. As cargas de compressão na base de uma parede de casa térrea referem-se basicamente à carga do telhado e ao peso próprio da parede. Essas cargas raramente excedem o valor de 1Kgf/cm^2 em telhados convencionais com telhas cerâmicas, e quando o telhado não se apoia sobre as paredes as cargas são apenas de peso-próprio e não são superiores a $0,5\text{ Kgf/cm}^2$. Sabendo-se que as paredes monolíticas têm em média uma resistência igual a 0,70 daquela do solo ensaiado em laboratório e admitindo-se um fator de segurança igual a 5 (Neves [212]), concluímos que os valores de resistência à compressão simples requeridos são iguais a 0,7 MPa para o telhado sobre as paredes

e a 0,4 MPa se apoiado em pilares. Para uma RCS = 2MPa os fatores de segurança são respectivamente 14 e 28, o que parece desnecessário. Contudo levando-se em conta que o módulo da parede, $M_p = (\text{altura/espessura})$, não deve ser maior do que $M_p = 18$ (Middleton [213]) e devendo-se adotar os coeficientes de segurança recomendados pelo American Housing and Planning Center e pela ONU ($20 < C_s < 40$), os valores da RCS da parede devem realmente ser da ordem de 2 MPa. Um raciocínio similar pode ser aplicado para tijolos (maciços ou vazados), para os quais especial atenção deve ser dispensada à energia de compactação, à taxa de compressão da prensa que deve se situar em torno de 2 e ao fator de forma que deve ser superior a 2,2. Também muito importante neste caso é a resistência às forças de expansão e contração, de elevado poder desagregante, mobilizadas pela molhagem e secagem às quais a parede certamente estará submetida inúmeras vezes. A sua coerência mecânica avaliada mais adequadamente pela perda de massa ao fim de determinado número de ciclos de molhagem-secagem pode ter maior significância do que qualquer outro ensaio e tem mostrado que a escolha do critério chega a implicar numa diferença de até 60% no teor do estabilizante (Lucena et al [214], Castro e Rodrigues [215]), possibilitando a utilização de solos que de outro modo não poderiam ser utilizados e demonstrando o quão sensível ao método de ensaio é o processo de geopolimerização. Nossas experiências a esse respeito têm mostrado que a sua correta formulação origina estruturas do tipo condensação e/ou cristalização capazes de suportar perfeitamente bem os doze ciclos de molhagem-secagem do ensaio de durabilidade. Ou seja, dependendo do modo como é preparado, ensaiado e avaliado, um solo pode ser mecanicamente apropriado ou não, prestando-se bem para uma dada aplicação mas não para outra.

Essa nossa posição é consequência do fato de existir na maioria das vezes um conjunto de condições diretamente dependente das características do solo, nas quais a geopolimerização é maximizada. Excluímos apenas os solos ricos em matéria orgânica (>2%), os micáceos, e aqueles contendo sulfatos (> 0.5%), pois mesmo uma areia (bem graduada) é capaz de responder rápida e positivamente à ação da cal como mostrou Metcalf [216]. Miller et al. [217] comprovaram inequivocamente essa realidade (bem como a complexidade inerente ao processo) através de um estudo

estatisticamente planejado usando experimentos fatoriais em blocos, o qual evidenciou a real influência de oito variáveis ao mostrar que as interações existentes entre elas são estatisticamente mais significantes do que elas próprias individualmente, o que muito raramente é considerado em trabalhos de investigação científica. Onze interações duplas, seis triplas e três quádruplas, mostraram-se capazes de influenciar e direcionar o processo, contando a maioria delas com a contribuição de duas variáveis simples : a energia de compactação e o (assim chamado) tipo de tratamento, (formada pelo teor de argila mais a umidade de compactação). Do ponto de vista prático é fácil compreender porque esse estudo, único no gênero que temos conhecimento, corrobora completamente a proposição do tratamento diferenciado com ênfase na compactação.

Portanto, o protocolo operacional aplicado aos estudos de geopolimerização que já adotamos há algum tempo, baseia-se portanto em cinco pontos fundamentais :

- 1- no conhecimento da aplicação final do material geopolimerizado
- 2- na definição da metodologia mecânica de ensaios, com ênfase no processo de compactação tanto qualitativa quanto quantitativamente
- 3- na garantia da máxima eficiência da mistura do solo com o aditivo
- 4- no ensaio, quando possível, do artefato geopolimerizado tal como será utilizado
- 5- na necessidade e na possibilidade da modificação (adequação) do solo por ação química ou físico-química.

Cada um desses itens possui particularidades que são consideradas conforme a necessidade. Tomemos novamente a parede monolítica que é moldada por compactação dinâmica usando-se soquetes manuais ou pneumáticos cujas energias unitárias de compactação dificilmente passam de $0,15 \text{ J/cm}^3$. Assim para a energia Proctor normal o operador deve dar 40 golpes usando um soquete de 7,5 Kg levantando-o a uma altura de 20 cm afim de compactar uma seção de 10 cm^3 da parede ($V_t=0,5-0,6\text{m}^3$). Portanto no laboratório o solo não deve ser compactado com uma energia superior a do PN, ao passo que com um soquete pneumático (pressão do ar igual a 5 Kg/cm^2) que é capaz de desferir cerca de 500 golpes por minuto, o papel do laboratório é o de definir o número de golpes que cada uma daquelas parcelas de área

da parede deve receber. Já para prensas manuais a pressão de compactação raramente é maior que 1 Mpa.

Por outro lado, não só devido ao tipo de compactação aplicada mas também ao ensaio utilizado na determinação da resistência, e principalmente por uma questão de forma e dimensões dos moldes, os resultados podem diferir consideravelmente mesmo se os corpos de prova forem preparados em idênticas condições de densidade e umidade. Certamente a curva de compactação obtida no laboratório não é a mesma para uma prensa, como já foi observado por Oliveira [218], e isso tem que ser levado em conta quando da sua utilização. A RCS determinada em corpos de prova com relações (altura/diâmetro) iguais a 1 e 2, não podem ser consideradas como a resistência à compressão simples do material geopolimerizado, o mesmo sendo válido para aqueles moldados no cilindro Proctor em que a relação é 1,27. Argumenta-se a favor do uso de moldes de dimensões reduzidas e com razões $(h/\phi) = 1$ a 2, com base no grande número de corpos de prova necessários para a comparação do efeito de vários teores de diferentes aditivos atuando durante diversos períodos de cura, além de não se pretender a obtenção da RCS do material, mas sim uma indicação relativa do maior ou menor endurecimento da mistura (Souza Pinto, [219]). Esse enfoque pode resolver a questão da reatividade, mas não responde inequivocamente à indagação inicial se o material geopolimerizado atenderá adequadamente a determinado objetivo. Essa forte dependência da resistência com o método de ensaio, o tipo de compactação e o do molde empregados, raramente considerada, é um dos pontos da técnica que necessita especial atenção. Veja exemplos em Aderibidge et al. [220] e Neves [212]. Cumpre lembrar também que o valor da resistência obtido é dependente das condições de ensaio dos corpos de prova.

Porém, o problema mais comumente encontrado é o de garantir os valores de resistência e de durabilidade para determinadas condições de processamento de acordo com alguma norma. Quando o material não satisfaz minimamente alguma dessas exigências, cremos que o solo não deva ser considerado inapropriado sem que novas condições mecânico-estruturais ou mecânico-químicas sejam exploradas. Isso pode ser conseguido pelo aumento da densidade do material, sem ou com adição de

algum composto químico coadjuvante, respectivamente, de modo que o estabelecimento de um nível mecânico mais energético proporcione um ambiente quimicamente mais ativo cujo resultado é a mobilização muito mais eficaz do potencial reativo latente do solo, refletido numa cimentação mais eficiente. Exatamente por isso a mistura do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com o solo deve ser a melhor possível, de modo que os íons Ca^{2+} e OH^- possam atingir todas as regiões reativas principalmente o interior dos domínios anisotrópicos formados por cristais caoliníticos associados face-a-face e ligados entre si por compostos de ^{26}Fe , além de manter constante pelo maior tempo possível a sua disponibilidade. Como também sabemos que o hidróxido de cálcio satura rapidamente as superfícies minerais assim que se dissolve na água dos poros, para que haja a possibilidade do maior número possível de partículas argilosas serem atingidas por aqueles íons, a cal deve estar o mais homoganeamente possível distribuída por todo o volume da mistura após sua compactação, o que além de propiciar resultados melhores para um dado período, pode levar à redução do seu teor como já constatado (Ingles [18]). Já vimos que a Teoria do Estado Ativado (Rate Process Theory) fundamenta essa conceituação e procedimento, o qual pode ser visto como a ativação mecânica do solo.

De certo esse é um procedimento um tanto quanto trabalhoso, pois deve ser feito para pelo menos quatro teores de cal e duas energias de compactação, mas que se torna bastante simplificado através de um planejamento experimental do tipo fatorial (3 a 4 variáveis a 2 ou 3 níveis), facilmente otimizável. Os ábacos desenvolvidos por Mendes [221] para a análise da compactação de solos constituem uma outra boa opção para efetuar esse estudo, e por outro lado temos ainda que o peso específico seco máximo e a umidade correspondente, variam logaritmicamente com a energia unitária de compactação aproximadamente de acordo com as seguintes expressões deduzidas do estudo de Aguirre [222] : $\gamma_s = k_1 + k_2 \cdot \log(E_c)$; $w(\%) = k_3 - \log(E_c)$. De um modo geral, temos constatado três níveis úteis para a energia de compactação de acordo com as características do solo e as propriedades requeridas pela sua utilização após a geopolimerização: $1\text{J}/\text{cm}^3$, $3\text{J}/\text{cm}^3$ e $>3\text{J}/\text{cm}^3$. O limite prático da pressão de compactação para os solos caoliníticos-sesquioxídicos testados por Bawa [223] e Lunt [224] foi igual a 8 MPa, embora Toubeau [154] tenha proposto o valor de 10 MPa, cuja aplicabilidade a solos sesquioxídicos de textura arenosa até argilosa mostrou-se

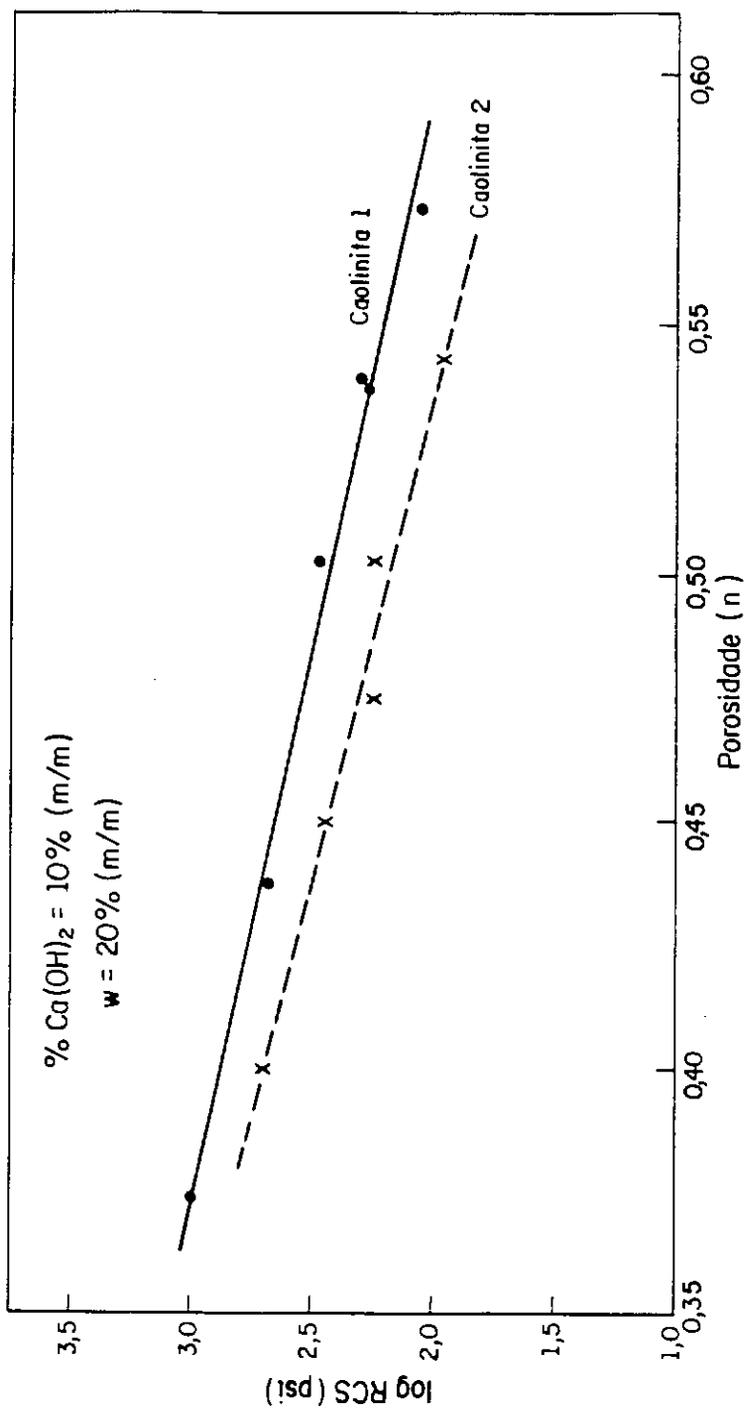
perfeitamente viável (Campos [225]). Para solos francamente argilosos (CH), Aguirre [222] mostrou que o método Porter (1935) de densificação cuja pressão de compactação é igual a 14 Mpa é altamente eficiente, resultando em aumentos do γ_s (máx.) de mais de 30% com relação ao Proctor normal. Valores de $1\text{J}/\text{cm}^3$ podem ser suficientes para alguns solos mas são mínimos, devendo-se utilizar de um modo geral $3\text{J}/\text{cm}^3$, recorrendo-se a valores maiores quando for necessário e possível. Até $1\text{J}/\text{cm}^3$ os vazios estruturais do solo úmido e fofo são eliminados muito rapidamente com o aumento da umidade. Para maiores valores de energia, a porosidade textural (ligada ao arranjo dos constituintes granulométricos elementares) começa a ser mobilizada e a diminuir, porém com maior dificuldade. Quanto mais argiloso for o solo maior a dificuldade em eliminar os poros estruturais para uma dada umidade (Guerif [226]). Como a ação da cal aumenta muito esse último tipo de vazio e tende a dificultar ainda mais a diminuição do outro, vê-se que quanto menor o intervalo de tempo entre o preparo da mistura e a sua compactação melhor deve ser o resultado obtido. Além disso, é preciso levar em conta que um excesso na energia de compactação pode vir a ser prejudicial devido ao fenômeno da laminação especialmente se a compactação é muito rápida e efetuada acima da umidade ótima (Guerif [226]), e como esta diminui com o aumento do grau de compactação o solo fica com uma maior capacidade de absorver água, o que pode ser inconveniente para a estabilidade do material.

Somente quando a variação da energia de compactação não se mostra suficientemente eficaz e uma melhora substancial do comportamento do material é de fato requerida, é que se deve recorrer às outras formas de ativação anteriormente citadas, porque via de regra necessita-se conhecer o mecanismo químico de atuação do ativante e seus efeitos a longo prazo. Um exemplo didático a esse respeito foi apresentado por Lambe [227] para o solo-cimento.

Evidentemente nem sempre o aumento da densidade ($5\% < \Delta\gamma_s < 30\% \Leftrightarrow 0,6\text{J}/\text{cm}^3 < EC < 5\text{J}/\text{cm}^3$) resulta numa substancial melhora do material, mas há casos em que ela é bastante acentuada. Encontramos um deles num solo A-4, caolinítico-gibbsítico contendo 32% de argila, LL=28%, IP=9%, umidade ótima (PN) igual a 22% e $\gamma_s=1,93\text{ g}/\text{cm}^3$, o qual adicionado de 6% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (PA) quando teve a energia de

compactação variada de $0,4 \text{ J/cm}^3$ para $1,5 \text{ J/cm}^3$ apresentou para a RCS aumentos de $0,45 \text{ MPa}$ e 1 MPa aos 7 e 28 dias, respectivamente. Um ganho elevado a 28 dias que demonstra a grande reatividade do solo bem como a sua aptidão à geopolimerização. Um outro caso interessante é o de um solo residual de granito adicionado de 5% de cal. Quando a energia de compactação variou do PN para a do PM, o valor da sua RCS dobrou ($1,8 \text{ MPa}$ para $3,5 \text{ MPa}$) com 28 dias de cura. Porém essa variação da resistência permaneceu rigorosamente a mesma quando a porcentagem de cal foi aumentada para 7% e 9% para as duas energias de compactação. Estes são exemplos que demonstram como essa abordagem é bem adaptada ao processo da geopolimerização.

Especificamente com respeito ao efeito da compactação, a caolinita presta-se muito bem para exemplificar o típico comportamento de um material pouco reativo, com relação à discussão anterior. Com $0,20 < \Delta C_e^u < 0,30 \text{ mS. cm}^{-1}/\text{g}$, compactada com 10% de Ca(OH)_2 (PA), a energias de compactação variáveis e curada à temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) durante 28 dias, sua RCS variou de $0,4 \text{ MPa}$ a 4 MPa dependendo da porosidade (figura VIII.23) (Ingles e Frydman [206]). De um modo geral, a literatura mostra a caolinita como mineral de baixa reatividade perante o Ca(OH)_2 . Compactada com a energia do Proctor normal na umidade ótima e contendo 10% de cal, ela apresenta a 28 dias uma RCS via de regra menor do que 1 MPa , mas com 60 semanas esse valor situa-se entre $2,1 \text{ MPa}$ e $2,4 \text{ MPa}$ (Croft [155]). O estudo de Remus e Davidson [210] com solos caoliníticos entre outros, é exemplar sob dois aspectos :mostra como a forma pedogênica desse mineral pode ser reativa e ressalta a influência da energia de compactação no processo de geopolimerização. Para amostras com 8% desse aditivo, curadas durante 7 e 28 dias à temperatura ambiente e compactadas com $0,6 \text{ J/cm}^3$, obtiveram resistências à compressão simples iguais a $1,2 \text{ MPa}$ a $2,45 \text{ MPa}$ respectivamente. Usando $2,7 \text{ J/cm}^3$ nas mesmas condições, esses valores variaram de 2 MPa a $4,2 \text{ MPa}$ para 7 dias e de $2,1 \text{ MPa}$ a $5,95 \text{ MPa}$ para 28 dias. Neste caso o ganho de resistência foi de $1,75 \text{ MPa}$, sendo que dos três solos ensaiados o que apresentou o pior comportamento tinha 2,6% de matéria orgânica na sua composição.



Dependência da RCS com a porosidade (dados de Ingles & Frydman, 1966)
 "Proc. 3rd Conference ARRB, vol. 3, parte II, pg. 1504"

Figura VIII. 23

Broderick e Daniel[228] mostraram que o aumento da pressão de compactação de 0,6 MPa para 2,7 MPa, tornou a caolinita KGa muito mais resistente e impermeável a líquidos orgânicos agressivos como o tricloroetileno e o heptano. Enquanto o aumento da densidade ($\gamma_s : 1,38 \text{ g/cm}^3 \rightarrow 1,5 \text{ g/cm}^3$) resultou em quase nenhuma melhora da estabilidade estrutural e num muito pequeno decréscimo da permeabilidade no caso da água, com os compostos orgânicos esses efeitos foram marcantes, sugerindo que a microestrutura da caolinita quando num estado mais denso resiste melhor à conhecida ação físico-química desestabilizadora exercida por substâncias orgânicas com baixa constante dielétrica mesmo quando exposta a significativos volumes desses compostos. Quando a caolinita foi tratada com 7% de Ca(OH)_2 e compactada nas condições ótimas do Proctor normal e após 6 dias de cura a 49°C (ca 3 meses à temperatura ambiente), a permeabilidade diminuiu, fato que pode ser atribuído à colmatação dos poros da mistura pelos produtos neoformados, embora fotografias obtidas com o MEV não tenham sido conclusivas a esse respeito. O tratamento também tornou a caolinita muito menos susceptível ao ataque por diversos compostos orgânicos. De certo a cimentação evita a reorganização dos cristais caoliníticos, o aumento do grau de floculação, a variação volumétrica e o aparecimento de fissuras. Esses resultados mostram que um solo ou argila tende a ser mais resistente a alterações microestruturais quando numa configuração mais densa, bem como o enorme potencial da pressão de compactação contra a ação de forças físicos-químicas de curto alcance.

Aparte a densidade, na geopolimerização de um solo duas variáveis se sobressaem (todas as outras constantes e nos seus valores ótimos): o teor de hidróxido de cálcio e o tempo de cura. Dependendo do objetivo o valor de 3% de Ca(OH)_2 é o mínimo admissível, enquanto 10% pode ser considerado o máximo em vista do fator econômico. Já para o tempo de cura à temperatura ambiente ($20\text{-}30^\circ\text{C}$) os limites práticos são 7 e 28 dias. Consideremos então a seguinte situação: dois solos com o mesmo teor de cal compactados com a mesma energia e nas respectivas umidades e densidades ótimas; um deles atinge os requisitos mecânicos após 7 dias e outro somente ao fim dos 28 dias. Do ponto de vista mecânico o primeiro é o mais reativo, embora o segundo também esteja estabilizado e possa até apresentar maior resistência

mecânica ao fim daquele período. Qual o resultado do ponto de vista químico? Muito difícil de dizer pois há uma série de fatores que dependem um dos outros, interagem entre si e condicionam um melhor ou pior resultado para dadas condições experimentais. Assim, a distribuição granulométrica do solo influi no grau de compactação que se reflete na sua densidade máxima seca, que por sua vez é afetada pelo teor de água, o qual depende da assembléia mineralógica do solo tanto qualitativa quanto quantitativamente. Por sua vez, a microestrutura do solo é capaz de condicionar um acesso mais ou menos fácil às superfícies reativas (Nóbrega [56]), e os produtos neoformados podem diferir significativamente no poder de cimentação.

Existem ainda outras possibilidades entre muitas (com relação a resistência mecânica de acordo com a norma adotada) que demonstram a dificuldade de tal prognóstico, como por exemplo :

- o solo que estabiliza a 28 dias com um determinado teor de cal, pode vir a estabilizar mais rapidamente com um maior teor do aditivo,
- o solo pode não estar estabilizado com determinado teor de cal após 90 dias de cura por exemplo, ou pode estabilizar num tempo menor com o mesmo teor de cal ou até menor quando compactado com uma energia unitária maior.

Dada a complexidade do processo de geopolimerização, a questão fundamental a nosso ver resume-se em encontrar um modo simples de ficarmos conhecendo, ainda que imprecisamente, o quanto um solo tende a responder positivamente à ação da cal. Propomos neste estudo o uso do parâmetro ΔC_e^u , que mede a fixação imediata da cal. O problema então é como utilizar, ou seja, interpretar o ensaio de adsorção de Ca(OH)_2 através do valor de ΔC_e^u . Primordialmente é preciso não esquecermos que o método fornece uma posição absoluta sobre a capacidade do solo de assimilar a cal (o que por sua vez guarda estreita e direta relação com a quantidade de superfície reativa para tal), mas certamente não mais do que uma indicação de qual deve ser sua resposta, uma expectativa do seu comportamento a curto prazo, com relação à geopolimerização. Nunca é demais enfatizar que o ensaio mecânico jamais pode deixar

de ser feito e que diferentemente do MFQ para o solo-cimento, o ensaio de adsorção de Ca(OH)_2 não fornece ou indica um teor de Ca(OH)_2 supostamente requerido pela amostra do solo. Além disso, havendo a disponibilidade da informação, é de bom alvitre lembrar que os solos (AASHO) A-5, A-6, A-7, (A-2-6) e (A-2-7) são os que melhor respondem à cal, e aqueles do Sistema Unificado CH, CL, ML, MH, SM, SC, GC, GM e (CL-ML) tendem a responder positivamente, embora as restrições de Nogami e Villibor [229] devam ser consideradas.

Levando-se em conta que o solo-cal deva ser ensaiado após um dado período de imersão em água, geralmente 24 horas, é possível classificá-lo quanto à reatividade química em três grupos com base na resistência à compressão simples (RCS) após 28 dias de cura à temperatura ambiente (ca 25^0 C) como segue, observando-se que as respectivas resistências devem ser interpretadas como aquelas a que o material pode ser submetido e utilizado com total segurança :

- (i) $\text{RCS} \leq 1000 \text{ KPa} \rightarrow$ BAIXA REATIVIDADE
- (ii) $1100 \text{ KPa} < \text{RCS} \leq 2500 \text{ KPa} \rightarrow$ MÉDIA A ALTA REATIVIDADE
- (iii) $2600 \text{ KPa} < \text{RCS} \leq 5000 \text{ KPa} \rightarrow$ ALTA A MUITO ALTA REATIVIDADE

Esses grupos foram numericamente delineados através de uma retrospectiva crítica do conhecimento e dos resultados acumulados, especialmente sobre os solos em questão, bem como das aplicações a que o material usualmente se destina. O solo-cal tem sido empregado com sucesso em variadas situações como por exemplo na construção de pavimentos rodoviários, seções de canais, na proteção de aterros e taludes, na confecção de barreiras argilosas, no melhoramento de solos excessivamente plásticos, e em obras contra a erosão (Oliveira [218]). Não obstante, a experiência ganha em dezenas de anos de estudos e da sua aplicação (principalmente na engenharia rodoviária) mostra de um modo bem definido que valores de resistência iguais a 2,5 MPa dificilmente são atingidos a 28 dias e mais ainda a 14 dias, nas condições usuais do emprego da técnica. É certo que a longo prazo, numa escala de meses e anos, em condições favoráveis, o resultado usualmente obtido é bastante

satisfatório. Isso porém não facilita a sua utilização, bastando para constatação uma rápida consulta aos livros especializados no assunto.

Desse modo, o campo (i) foi definido com base na resistência mecânica admitida como segura para paredes monolíticas de unidades habitacionais térreas como anteriormente discutido. Na pavimentação rodoviária valores entre $0,35 < \text{RCS} < 1,0$ MPa a 7 dias são requeridos com como material de enchimento a ser utilizado em sub-bases (Rodrigues et al. [211]), o que alguns poucos solos são capazes de oferecer. Com relação aos elementos de alvenaria, o valor de 1 MPa está muito aquém do mínimo requerido pelas normas vigentes, qualquer que seja a situação.

O campo (ii) é o que engloba o maior contingente de valores para a RCS encontrados para o solo-cal, obtidos com 28 dias de cura. Foi delimitado através das normas técnicas oriundas da indústria da construção civil que produz elementos de alvenaria (não-portante), como blocos de vedação (de estruturas reticuladas de concreto armado) e tijolos cerâmicos. Na área da pavimentação, bases e sub-bases capazes de suportar tráfego muito leve a leve, cujas normas requerem valores $0,7 < \text{RCS} < 1,4$ MPa a 7 dias, também são passíveis de servir como parâmetro para a definição deste grupo.

Por fim, com relação ao campo (iii) admitimos como base os valores estipulados para alguns elementos construtivos, utilizados com fins estruturais portantes cuja resposta mecânica deve variar entre $2,5 \text{ MPa} < \text{RCS} < 6,0 \text{ MPa}$. Essa faixa também é a especificada para bases de pavimentos submetidas a tráfego pesado (Rodrigues et al. [211]), bem como para a proteção de taludes contra a erosão provocada pela água.

Os grupos (i) e (ii) englobam a maioria dos solos encontrados, enquanto aqueles do grupo (iii) embora constituindo minoria mostram elevada tendência à geopolimerização. O comportamento mecânico frágil aumenta e a deformação específica diminui, no sentido (i) → (iii) no ensaio de compressão não confinada.

As interrelações entre a (RCS) e a (ΔC_e^u) vêm sendo estabelecidas com a coleção de solos fornecidos pelo professor Francisco Lucena (UFPe), com amostras de solos e argilas pertencentes ao acervo da COPPE, bem como através do exame criterioso da vasta evidência experimental publicada na literatura relativa ao assunto durante quatro décadas. Foi então possível delimitar, ainda que tentativamente, três outros grupos de comportamento com base no valor de ΔC_e^u , o qual está relacionado com a atividade química do solo e deve ser visto como uma indicação, uma tendência, do comportamento presumido para o solo-cal, prestando-se essencialmente para no começo de um trabalho orientar a escolha do solo mais apropriado de acordo com sua utilização antes que a etapa laboratorial seja iniciada. Os grupos, baseados na diferença da condutividade elétrica, são então os seguintes :

- a) solos com $\Delta C_e^u < 0,30 \text{ mS. cm}^{-1}/\text{g}$ → BAIXO POTENCIAL DE REATIVIDADE
- b) solos com $0,30 < \Delta C_e^u < 0,60 \text{ mS. cm}^{-1}/\text{g}$ → MÉDIO A ALTO POTENCIAL
- c) solos com $\Delta C_e^u > 0,60 \text{ mS. cm}^{-1}/\text{g}$ → ELEVADO POTENCIAL DE REATIVIDADE

Os solos do grupo a podem ser considerados como muito difíceis de estabilizar com a cal mesmo a longo prazo, pois são arenosos com a fração fina constituindo pequena parte da amostra, ou são argilo-arenosos com a fração fina sendo de baixa atividade química, apresentando elevada perda de massa por molhagem/secagem, como saprolitos caoliniticos com baixo teor de Fe_2O_3 e formados essencialmente por caolinita e areia. Foi o caso de uma amostra de Belo Horizonte com 56% de caolinita e 44% de areia, apresentando $\Delta C_e^u = 0,15 \text{ mS. cm}^{-1}/\text{g}$ (o que corresponde a um $\Delta C_e^u = 0,27$ para a caolinita). Mesmo para amostras com valor do peso unitário seco igual a cerca de $2\text{g}/\text{cm}^3$, a estabilização mostra-se difícil a não ser que a fração fina seja sobremaneira reativa, com no caso dos latossolos vermelho-escuros e latossolos roxos de textura arenosa. Registre-se que as amostras com $\Delta C_e^u < 0,30 \text{ mS. cm}^{-1}/\text{g}$ são excelentes para a estabilização com o cimento, nas quais 3% a 5% desse aditivo já são capazes de produzir os efeitos desejados a curto prazo (menor do que 7 dias) mesmo quando compactados com baixas energias ($< 0,6 \text{ J}/\text{cm}^3$). É exatamente o caso dos latossolos arenosos da Formação Caiuá (PR) ($\Delta C_e^u = 0,12 \text{ mS. cm}^{-1}/\text{g}$, fração $< 2\mu = 14\%$,

areia=85%, IP=5%, $\gamma_s=2,024 \text{ g/cm}^3$), que com 4% de cimento (Proctor normal, umidade=8,6%, $\gamma_s=2,098 \text{ g/cm}^3$) atinge 2MPa com 7 dias de cura e 5,7 MPa aos 28 dias, ao passo que sua estabilização com cal mostrou-se inviável. Neste grupo (a) estão os latossolos arenosos caoliníticos do norte-nordeste analisados, como também os arenosos finos de SP, PR e MT. Nenhum deles foi capaz de com 9% de cal compactados com a energia de $0,6 \text{ J/cm}^3$ atingir 1MPa com 60 dias de cura. Das seis amostras ensaiadas com aquele teor de cal mas compactadas com a energia do Proctor modificado, nenhuma ganhou resistência suficiente para ultrapassar 1 MPa apesar do aumento da densidade seca aparente ($0,13 < \Delta\gamma_s < 0,23 \text{ g/cm}^3$). Pertencem também a este grupo os caolins não pedogênicos com elevado teor de caolinita de boa cristalinidade, e mesmo alguns caolins residuais ricos em pseudomorfozes. Por exemplo a caolinita de Cornwall (IP=30%) compactada na umidade de 23%, valor correspondente ao ótimo para a energia de compactação unitária de $0,6 \text{ J/cm}^3$, apresentou um peso unitário seco igual a $1,56 \text{ g/cm}^3$. Com a adição de 6% de cal, esses valores passaram a ser 28% e $1,44 \text{ g/cm}^3$. Compactada com a energia de 3 J/cm^3 a umidade ótima diminuiu para 21% e o peso unitário seco aumentou para $1,67 \text{ g/cm}^3$. Adicionada de 20% de cal em peso esse valor caiu para $1,53 \text{ g/cm}^3$ e a umidade ótima aumentou para 26%. Após 28 dias de cura úmida a 40° C , sua RCS foi igual a 1,5 MPa. A caolinita da Georgia (KGa) compactada com a energia normal AASHO normal, contendo 5% de Ca(OH)_2 e curada por 72 horas a 60° C , apresentou uma RCS igual a 1,95 MPa (Eades e Grim [230]).

Os solos do item **b** são os mais comumente encontrados como horizonte-B de solos residuais maduros, e o valor de ΔC_e^u reflete a maior argilosidade (40% a 70%), bem como uma maior atividade química relativa. O resultado da estabilização a curto e médio prazos (7 e 28 dias) é um compromisso entre essas duas características, o que torna o teor de cal e a compactação de fundamental importância para aqueles de textura argilo-arenosa e argilosa, de modo que uma energia de compactação do tipo modificada ou superior, deve ser utilizada para que o peso unitário seco seja condizente com o resultado pretendido. Entretanto nem sempre isso é suficiente pois apesar da formação da estrutura do tipo coagulação-condensação ser rapidamente formada, sua evolução para uma do tipo condensação ocorre muito mais lentamente. Fazem parte

deste grupo (b) latossolos caoliníticos e caolinítico-sesquioxídicos de textura siltosa a argilosa. Pouco mais da metade dos solos testados por Harty e Thompson [231] (energia AASHO normal, cura à temperatura ambiente, imersão(?)) pertencem a este grupo, a maior parte deles sendo fortemente argilosos (A-7-5 e A-7-6)

Os solos do item c tendem a ser francamente argilosos (% de argila > 80%), o que comprovadamente implica numa série de dificuldades bem conhecidas que recomendam a não utilização de solos desse grupo. Alguns porém são suficientemente reativos de modo a estabilizarem a curto prazo (7 dias) mesmo se compactados a valores de peso unitário seco tão baixos quanto 1,35 a 1,5 g/cm³. É o caso de alguns solos ricos em Fe₂O₃ e Al₂O₃ livres (2,7 g/cm³ < densidade real dos grãos < 3,0 g/cm³) contendo caolinita de baixa cristalinidade e grande quantidade de haloisita, como as terras e os latossolos roxos de textura argilosa. Nesses casos a elevada reatividade química permite a utilização de valores mais baixos para a energia de compactação, a ponto de resistências iguais a (5 a 6) MPa serem obtidas com 28 dias de cura à temperatura ambiente quando compactadas com a energia do Proctor normal (Barelli e Melior [232]). Não há dúvida que neste caso, a estrutura do tipo coagulação-condensação é rapidamente formada e evolui em pouco tempo para uma de condensação-cristalização. Para aqueles pouco reativos, há sempre a possibilidade da utilização de uma maior energia de compactação, ou de um outro tipo de ativação (química ou térmica).. Pouco menos de um terço dos solos de Harty e Thompson classificaram-se neste grupo, tendo apresentado valores de RCS que variaram de 2,9 MPa a 5,0 MPa sendo também texturalmente classificados como (A-7-5) e (A-7-6).

Portanto se um valor de RCS > 1000 KPa é requerido, solos com $\Delta C_e^u < 0,30$ mS. cm⁻¹/g devem ser descartados em favor de outro cujo valor seja superior a esse, ou o peso unitário seco ajustado do modo mais conveniente possível no caso da densidade real dos grãos do solo ser maior maior do que 2,85 g/cm³. Se o objetivo é a obtenção de uma RCS mais elevada, um solo com $0,4 < \Delta C_e^u < 0,60$ mS. cm⁻¹/g deve ser selecionado preferencialmente e ensaiado mecanicamente a diferentes valores de densidade. Na prospecção de uma jazida de solo para a manufatura de tijolos geopolimerizados, com cimento, solos com $\Delta C_e^u < 0,30$ mS. cm⁻¹/g podem e devem ser

testados. Ressalta-se que a qualidade do material geopolimerizado, qualquer que seja o caso, mas principalmente para os grupos (ii) e (iii), é significativamente melhorada através da cura úmida em estufa ou autoclave mesmo para curtos períodos (ca 24 horas) a temperaturas entre 50° e 70° C, como já aludido.

Sabemos que o aumento da energia de compactação de solos adicionados com Ca(OH)_2 , usualmente é acompanhado do aumento da resistência mecânica e atribuímos esse fato ao estabelecimento de um ambiente mais propício à interação química entre o solo e a cal devido a maior compacidade da mistura. A resistência à ação desagregadora da água também é prova inconteste de que o solo passa por profundas modificações adquirindo características próprias que anteriormente não lhe eram inerentes. Essa constatação experimental despertou nossa atenção para um ponto que nos parece importante dentro desse contexto, que é o pequeno aumento sofrido pelo peso específico seco máximo da mistura mesmo quando a energia unitária de compactação varia do Proctor normal até 1 a 1,5 vezes a do Proctor modificado. A nosso ver isso indica que não devemos nos fixar absolutamente no valor do peso unitário seco da mistura, mas sim no seu processo de densificação, dispensando especial atenção ao tipo e à energia de compactação que devem ser os mais adequados possíveis ao objetivo pretendido a fim de de deflagrar a ativação mecânico-química da geopolimerização, que em outras condições seria menos favorecida. Recordamos o exemplo há pouco comentado, do solo para o qual a variação de $1,1 \text{ J/cm}^3$ resultou no acréscimo de cerca de 1 MPa de resistência, sem que o peso unitário praticamente tenha variado. Durante muito tempo procurou-se pelo segredo do cimento romano, e por diversas vezes anunciou-se a sua descoberta. Hoje em dia contudo, é consenso que o 'segredo' residia no adequado preparo do Ca(OH)_2 , na sua íntima mistura com a pozolana, e principalmente na excelência da compactação com que o material era preparado localmente (Bogue [233]).

Então de que modo afinal, uma maior compacidade é capaz de influenciar o processo de geopolimerização? Assim que a cal é posta com o solo e argila, o seu consumo é iniciado estabelecendo-se gradientes de concentração de química na solução intersticial (solo compactado) localizada entre as partículas de cal e as

unidades constituintes do solo, o que sustenta um fluxo (químico) dos íons Ca^{+2} e OH^- nessa direção. Portanto, quanto mais adequados forem o teor de cal, a sua distribuição no solo, e a distância entre as partículas reagentes, mais facilitada deve ser a difusão (molecular) dos referentes íons através da porção saturada e interconectada do sistema poral da mistura, o que torna mais rápida e eficaz a interação química pozolânica e mantém o ambiente (químico) mais propício à geopolimerização por um maior tempo.

No caso de um elevado teor de umidade (ou um baixo valor da densidade), a obtenção de uma menor resistência mecânica é explicada pela menor concentração de cal por unidade de volume, pelo menor valor do gradiente químico, e pelas maiores distâncias que a cal em solução deve percorrer para chegar às interfaces reativas, apesar do maior teor de água facilitar a mistura e a dispersão da cal. Porém, a pior qualidade do material resultante (mesmo contra um alto consumo de cal) é devida a uma menor concentração dos produtos neoformados, ou seja, uma maior quantidade desses compostos deve ser produzida para preencher os vazios existentes promovendo a cimentação requerida. Por outro lado, compreende-se que uma mistura compactada acima da umidade ótima possa apresentar um melhor resultado a longo termo, já que a cal tem o seu movimento facilitado a qualquer momento, havendo também menor possibilidade do esgotamento da água contida nos poros menores (o que leva a paralisação local do processo).

A evolução cinética da resistência mecânica pode ser dividida em duas ou três fases, tal qual foi constatado para a cinética química. A primeira fase corresponde a um período inicial no qual a cimentação não é mecanicamente sentida com grande intensidade, mesmo havendo grande formação de produtos. É o que se observa para sistemas com elevada porosidade (alta umidade, baixo peso específico). Na segunda fase ocorre o aparecimento de uma estrutura do tipo transicional originando uma cimentação mais efetiva, mecanicamente detectável e resistente à ação da água. A terceira fase caracteriza-se por uma redução na taxa do ganho de resistência (bem como no do consumo de cal) e pela tendência à nivelção em um determinado valor. Nesse momento o processo é praticamente paralisado, tendo-se passado mais ou menos 30 dias.

A figura VIII.24 é uma tentativa de ilustrar graficamente essa interrelação entre a reatividade, a compacidade, e a homogeneidade da distribuição da cal com o comportamento mecânico em sistemas geopolimerizados (Ingles [18]; Locat [21]).

O quadro VIII.18 lista em ordem decrescente os valores de ΔC_e^u para os solos e minerais analisados. Digno de registro é o fato que os mais reativos superficialmente são aqueles formados a partir de rochas basálticas oriundas do magmatismo de caráter essencialmente básico: terras e latossolos róxos e brunos. São solos pedogeneticamente bem evoluídos, de mineralogia caolinítica/gibbsita (LR), caolinita/ferrítica (TR) e caolinítica (TB). A inspeção de fotografias tomadas com o MEV, mostra via de regra a fração fina desses solos como uma massa disforme composta por uma mistura íntima de sesquióxidos de Fe e Al com caolinita e comumente haloisita, indicando desorganização estrutural e ou severa intemperização dessa paragênese, no mais das vezes não sendo possível discernir qualquer mineral através do hábito cristalino (figuras VIII.25 a VIII.27). A título de comparação incluímos duas típicas fotos da alofana e da imogolita (figuras VIII.28 e VIII.29) (Sudo et al. [234]) encontrados em andossolos, mas completamente ausentes nos solos sesquioxídicos. Os menos reativos são os latossolos desenvolvidos de rochas ácidas. Deste último tipo de latossolo, aqueles do norte-nordeste (nenhum contém gibbsita e os teores de ferro livre são baixos) são classificados como de baixo PRC. É notável também o fato da amostra CHMAC (Latossolo Amarelo gibbsítico-ferrítico, 58% de gibbsita, 22% de goetita, 10% de caolinita), argiloso (A-7-5), IP=19%, de Cachoeira de Macacú, RJ) retirada da base da rodovia RJ-116 estabilizada com 4% de uma cal magnesiana ser aquela que apresentou o menor valor de (ΔC_e^u), o que prova que mesmo após 22 anos o solo continua saturado com cal, apesar desta inexistir como tal no material.

Como já verificado anteriormente, é interessante notar como o método discrimina as amostras com relação a atividade superficial: enquanto as caolinitas hipogênicas situam-se na estreita faixa de $0,20 < \Delta C_e^u < 0,30$ mS. cm⁻¹/g, a amostra WS-30 que contém grande quantidade de uma legítima caolinita pedogênica tem esse valor

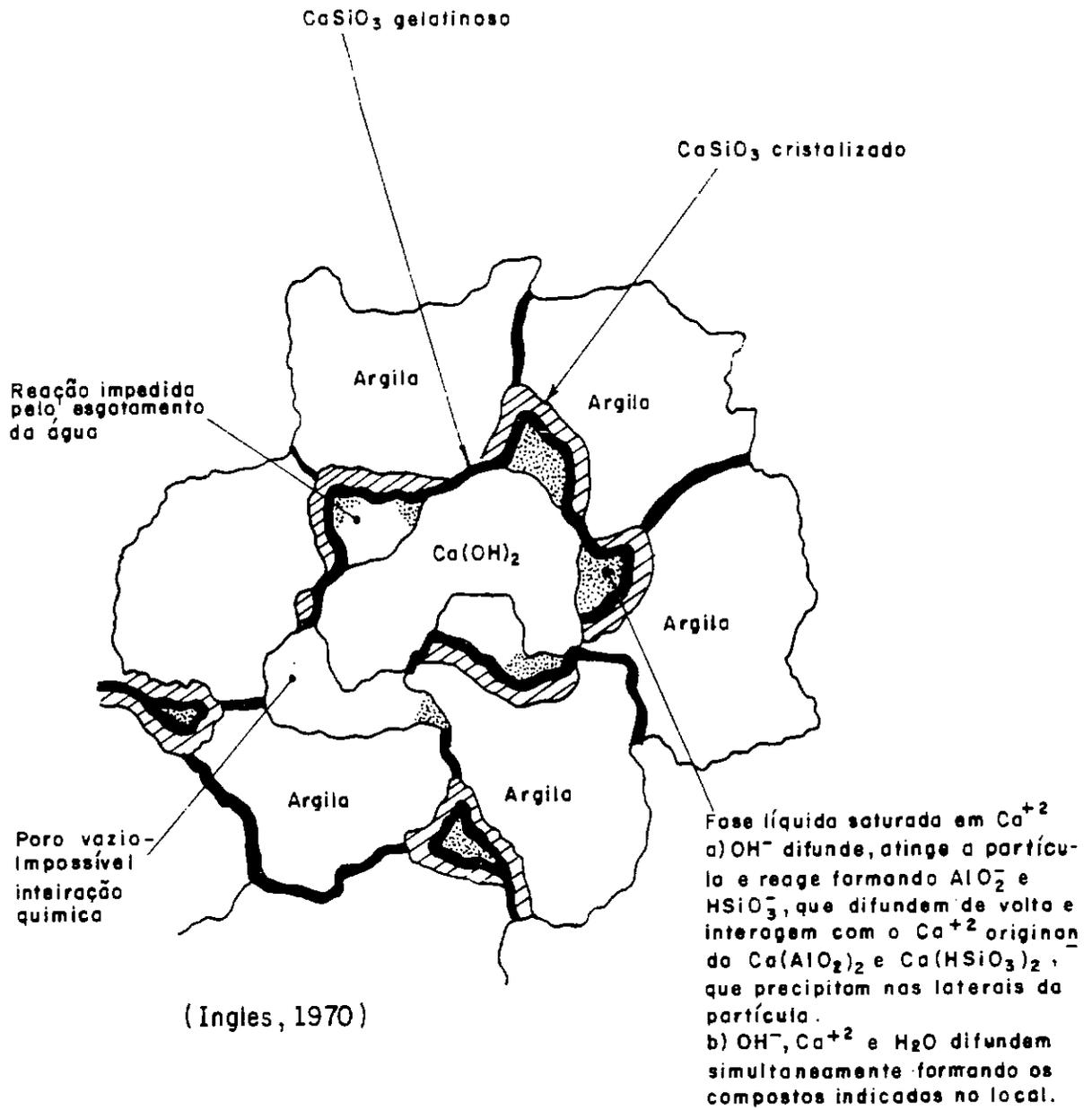
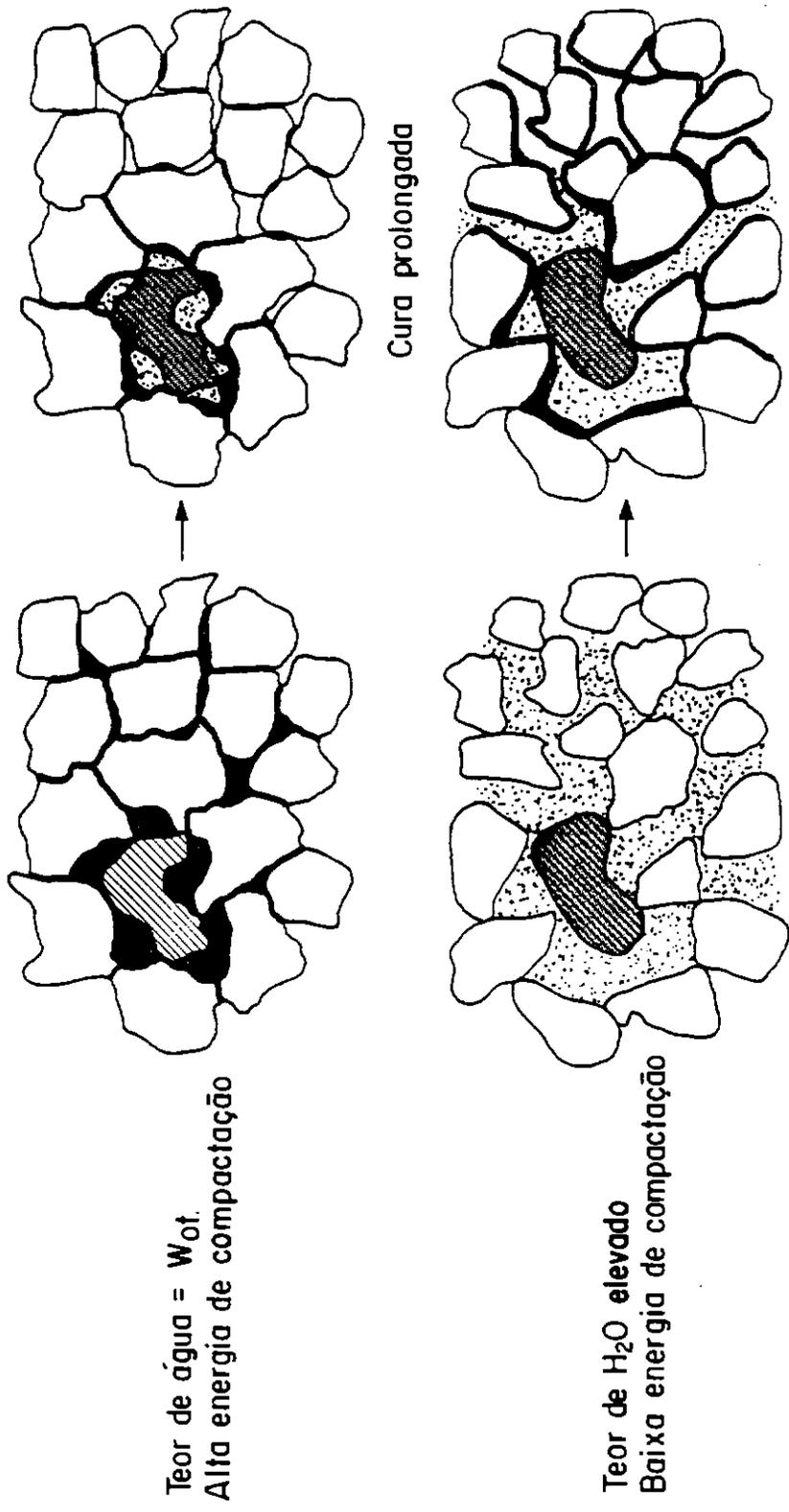


Figura VIII.24



Modelo físico conceitual para a geopolimerização com $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

(adaptado de Ingles & Metcalf, 1973, Locat et al., 1994)

Figura VIII.24.1

igual a $0,54 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}/\text{g}$, fixando $1,1\%$ de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o que corresponde a cerca de $41 \text{ m}^2/\text{g}$.

Para se ter uma idéia da dificuldade em estabelecer correlações entre as variáveis químicas, físico-químicas e mineralógicas envolvidas no processo de geopolimerização (tanto com a cal quanto com o cimento) com o desempenho mecânico (RCS), apresentamos os gráficos (ΔC_e^u) x (parâmetros químicos e físico-químicos) para os solos analisados neste trabalho (figuras VIII.30 a VIII.33).

Como é possível constatar, não há correlação linear individual significativa entre a capacidade dos solos de adsorverem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e os seus diversos parâmetros químicos, com exceção das tendências demonstradas pelas porcentagens de Al_2O_3 e $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ as quais são refletidas com maior fidelidade através da associação mineralógica $\%(\text{caolinita} + \text{gibbsita} + \text{goetita})$, como era de se esperar. Chama a atenção como a inserção das porcentagens de caolinita e da goetita aos conjuntos $\%(\text{gibbsita} + \text{goetita})$ e $\%(\text{caolinita} + \text{gibbsita})$ respectivamente, resultam na nítida melhora da correlação, sendo também digno de nota o fato da adição de quaisquer outros parâmetros à combinação trifásica (caolinita + gibbsita + goetita) não ocasionar nenhum melhoramento do grau de correlação. É válida e viável a procura de uma correlação múltipla mais complexa envolvendo além da paragênese as porcentagens de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 ativos, a de argila ($<2\mu$), $(\text{H}^+ + \text{Al}^{3+})$ trocáveis, etc, ou de um modelo não linear, capazes de indicar com maior precisão a resposta de um solo à geopolimerização. Não obstante não há vantagem prática na adoção desse procedimento, o interesse sendo de cunho científico pois presta-se bem para a avaliação do interrelacionamento entre as variáveis em jogo, bem como do grau de significância de cada uma delas.

A análise das correlações simples entre os valores de ΔC_e^u e os os resultados das análises químicas, físico-químicas e mineralógicas para os diversos solos analisados, mostra a dificuldade de se querer fazer generalizações desse tipo, fato que já no início do trabalho foi comentado e motivo durante muito tempo de estudos visando o mesmo objetivo aqui discutido.

Quadro VIII.18

| AMOSTRA | ΔC_e^u | AMOSTRA | ΔC_e^u | AMOSTRA | ΔC_e^u |
|------------|----------------|--------------|----------------|---------------------|----------------|
| LR,P20/PR | 0,85 | WS-30/WS-14 | 0,54 | WS-16 | 0,35 |
| TBE,P48/PR | 0,81 | RP (LR/SP) | 0,52 | VSMA/HEMATITA | 0,32 |
| WS-27 | 0,785 | WS-9 | 0,51 | PDMA | 0,32 |
| WS-7 | 0,77 | WS-19 | 0,50 | WS-4 | 0,31 |
| LR,P17/PR | 0,75 | WS-12 | 0,50 | TEPI | 0,31 |
| LR,P38/SP1 | 0,74 | WS-24 | 0,49 | CAPI | 0,30 |
| WS-6 | 0,71 | WS-28 | 0,47 | SLMA | 0,30 |
| WS-23 | 0,71 | CRV (LR/SP) | 0,46 | WS-13 | 0,29 |
| WS-2 | 0,68 | TEPB | 0,435 | KGa-2 | 0,29 |
| LB,P38/PR | 0,65 | LTVz | 0,43 | PIPI | 0,28 |
| LB,P43/GO | 0,65 | LSC-118 | 0,425 | HALOISITA/KBH | 0,27 |
| TRE/PA | 0,65 | MAPA | 0,42 | GIPI/ARF(SP) | 0,26 |
| WS-8/WS-17 | 0,65 | JPPB | 0,42 | KGa-1 | 0,26 |
| WS-29 | 0,64 | ARPB | 0,41 | BUPI | 0,26 |
| WS-3 | 0,64 | LNR | 0,41 | WS-22/ARFBR60 | 0,22 |
| WS-36 | 0,64 | WS-15 | 0,41 | COLT/ARF(SP)NT | 0,22 |
| WS-20 | 0,61 | WS-26 | 0,39 | Vista Chinesa(RJ) | 0,22 |
| WS-21 | 0,61 | SPPB | 0,39 | Caolinita (C. Erba) | 0,22 |
| WS-5/WS-10 | 0,57 | VGMA | 0,38 | WS-18/ARF BLc | 0,18 |
| WS-1 | 0,55 | CTPB/Goetita | 0,37 | MGA/ARF(PR) | 0,12 |
| WS-25 | 0,54 | WS-11 | 0,36 | CHMAC | 0,09 |

**Valores de ΔC_e^u para as amostras dos solos e
minerais analisados por condutimetria**

Veja por exemplo a este respeito, Thompson [235] e Harty e Thompson [231]. O trabalho desses autores com solos sesquioxídicos teve o grande mérito de mostrar que esses solos, francamente argilosos e contendo teores de $Fe_2O_3 < 20\%$ (com exceção de duas amostras) podem apresentar elevada susceptibilidade à geopolimerização, e que aparentemente não existe um sistema único de parâmetros para essa caracterização, cada ordem de solos necessitando um índice com parâmetros particulares.

O conjunto das análises para os solos utilizados neste trabalho, mostradas nos quadros do anexo B, é bastante revelador. As amostras apresentam os mais variados teores de caolinita, gibbsita, compostos de ferro, valores de superfície específica, pH,

bem como de argila (% 2μ). Contudo, quando os valores de ΔC_e^u são expressos com relação à fração argila, verifica-se que (com excessão de duas amostras) a relação (ΔC_e^u /argila) (quadro B4, sétima coluna) oscila muito próximo de $0,85 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}/\text{g}$ (1,67% $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 45 meq/100 g), o que significa que a paragênese reativa de todos esses solos apesar das diferenças qualitativas e quantitativas, apresenta como um todo praticamente a mesma atividade superficial com relação ao hidróxido de cálcio. Tal fato, não era esperado e me deixou profundamente desconsolado, já que aparentemente indica não haver diferença de reatividade entre o conjunto dos minerais presentes em cada amostra e responsáveis pela atividade pozolânica. Contudo nada impede que existam diferenças entre as atividades superficiais (densidade de sítios reativos) dos diversos minerais presentes em cada amostra, de modo que os efeitos positivos e negativos cancelam-se mutuamente resultando valores situados em torno de uma média que é o resultado observado. Isso significa que a adsorção imediata da cal, medida pelo valor de ΔC_e^u , não é capaz de distinguir inequivocamente a reatividade de um modo absoluto. Além disso, esse fato mostra que os minerais que formam a paragênese desses solos têm basicamente as mesmas atividade superficial e cristalinidade. De fato, ficou provado que essa paragênese apresenta alguma desorganização estrutural mas está longe de poder ser considerada amorfa, sua atividade sendo apenas pouco mais do que um décimo daquela medida para seus análogos comprovadamente amorfos. A reatividade refletida pela RCS certamente depende de alguma diferença na cristalinidade ou superfície específica da caolinita, da presença da haloisita e da gibbsita (responsáveis pelos altos valores da resistência nos instantes iniciais do processo), do grau de interação entre os sesquióxidos livres de ferro e a caolinita, bem como da microestrutura predominante.

A quasi-constância do valor ΔC_e^u para a fração argila dos solos, confirma e reforça a importância de se ajustar as condições do processo às características do solo e à sua aplicação depois de geopolimerizado

Concordamos que as observações e prognósticos oferecidos possam vir a necessitar de correções e certamente de um maior volume de verificações, o que só

será conseguido com o passar do tempo e a contribuição de todos aqueles que utilizam de algum modo a tecnologia do solo-cal. A chave para isso é a utilização e a compreensão do processo de geopolimerização aqui analisado, juntamente com os resultados de ensaios mecânicos planejados de acordo com as características dos solos.

IX - Considerações Finais

O estudo da interação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com solos caoliníticos-sesquioxídicos e os minerais que os constituem, resultou na observação de uma série de fatos relacionados à reatividade e pertinentes com relação ao processo de geopolimerização. Este é uma interação ácido-base (ácido fraco com base forte) que ocorre em vários níveis à medida que o pH aumenta até atingir o valor $\text{pH}=12,4$. Do pH natural do solo até $\text{pH}=8,2$ tanto a acidez permanente como a variável presentes como sítios de Bronsted-Lowry e de Lewis é rapidamente neutralizada, quando então o aumento do pH começa a mobilizar sítios ácidos de menor força ácida como os grupamentos silanol e aluminol existentes nas faces laterais e possivelmente nas basais. O contato com o hidróxido de cálcio em solução rapidamente satura as superfícies minerais por químio-sorção e, na presença de excesso do reagente, por fisio-sorção via forças de dispersão (Van der Waals), com a molécula do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ocupando uma área aparente igual a 46 \AA^2 , verificando-se forte floculação e agregação. Nesta 1ª etapa do processo, o mecanismo atuante é do tipo proposto por Mattson e envolve transferência de carga negativa para a superfície mineral com sua imediata neutralização pelos íons Ca^{+2} e CaOH^+ , o que não significa que num segundo momento ou até simultaneamente, aquele proposto por Diamond e Kinter e que se coaduna muito bem com o conceito de massa ativa, não seja operativo.

Atingido o equilíbrio químico nessa etapa inicial, a taxa de fixação da cal diminui abruptamente e começa a etapa pozolânica propriamente dita que evolui mais ou menos depressa dependendo da energia do sistema porque as reações que levam à geopolimerização do solo são energeticamente intensivas e necessitam ser ativadas de algum modo. O mais conhecido e utilizado é o aumento da temperatura que é realmente eficaz, mas dispendioso. Dos outros praticamente possíveis, propusemos o que denominamos de ativação mecânico-química, exemplificando com alguns casos. Trata-se da compactação da mistura com uma energia unitária em acordo com as características do solo, bem como da aplicação dada ao material, forçando uma maior proximidade entre os reagentes de modo que para um mesmo grau de avanço da reação resulte numa maior resistência mecânica para um dado intervalo de tempo. É o que se verifica na prática. Nesta 2ª etapa a geopolimerização progride através da formação de germens reativos que se

transformam em núcleos de produtos cimentícios neoformados, os quais crescem às custas do consumo da massa ativa mineral até que eventualmente se interpenetram formando uma película mais ou menos uniforme que impede parcialmente a continuação (desempedida) da reação química. Esse mecanismo é apoiado pelos resultados obtidos neste estudo os quais são corroborados pela Teoria do Estado Ativado, bem como por técnicas instrumentais de análise como a MEV e a EDS. O estudo cinético discerniu nitidamente dois estágios nesta segunda etapa : o primeiro tem uma energia de ativação igual a cerca de 20 Kcal/mol e é referente à reação química entre a cal e as superfícies minerais enquanto para o segundo esse valor cai para a metade, o que significa que o controle cinético do processo deixa de ser químico e passa para um regime cuja cinética é controlada pela difusão. É possível então resumirmos o que acontece do seguinte modo :

Químio(fisio)-sorção de Ca(OH)_2 → Novo estado energético superficial (pH=12,5) → Reação topoquímica de dissolução → Formação no local de ânions complexos solúveis (silicatos e aluminatos) → Policondensação amônica → Aparecimento de fases neoformadas através da formação de núcleos gelatinosos insolúveis → Crescimento desses núcleos até o nível micro e macro → Preenchimento dos poros → Cristalização → Geopolimerização (estabilização) do solo → Aumento da coerência mecânica do solo.

As relações matemáticas relacionando a reatividade superficial dos principais minerais envolvidos no processo com a superfície específica e a massa ativa (%), mostram que não mais do que 5% da massa argilosa capaz de reagir participa do processo, o que para as amostras estudadas equivale a $\pm 2\%$ (SiO_2 e/ou Al_2O_3), ou seja, pequenas quantidades dessas substâncias são suficientes para a cimentação do solo. O nível de adsorção de Ca(OH)_2 prova por sua vez inequivocamente que a paragênese desses solos apresenta certo grau desorganização estrutural, mas está muito longe de ser amorfa.

A quasi-constância do parâmetro (ΔCe^u) para a fração argila significa que apesar dos diversos tipos de sítios ácidos reativos variarem qualitativa e também quantitativamente entre os solos, basicamente existe o mesmo número deles

presentes nas frações argila das amostras analisadas. Como o valor da resistência mecânica resultante da geopolimerização é determinada pelo número desse sítios que reagem por unidade de volume da mistura, a qual guarda estreita relação com a concentração da fração argila, e sabendo que esse número (por unidade de área da amostra) é da ordem de 10^{14} sítios/cm² ($\cong 10^{19}$ sítios /grama), mas levando em conta que ele certamente se reduz de (2 a 4) ordens de grandeza pelas razões discutidas no decorrer do estudo e que a energia de ativação é relativamente elevada, vemos que é preciso (descartando o aumento da temperatura) distribuir o melhor possível a cal por toda a amostra e torná-la compacta o suficiente, de acordo com o tecnicamente possível, para que o maior número de sítios capazes de reagir possam ser atingidos pelos íons Ca^{+2} e OH^- . Nessa situação, mesmo que só parte do número efetivo de sítios seja ativado, o que de fato deve acontecer, o processo de geopolimerização é mais bem sucedido do que se a mistura contiver excesso de umidade e/ou for menos densa. É o que realmente se verifica na prática.

Por fim, devido às pequenas diferenças constantes para os valores $\Delta\text{Ce}^{\text{U}}$ referidos à fração ($<2\mu$), somos forçados a concluir que esse parâmetro tem valor relativo prestando-se apenas para enquadrar um solo em um dos três grupos delineados ainda tentativamente, segundo características que indicam um possível comportamento com relação à geopolimerização nas condições definidas neste trabalho.

ANEXO A

Classificação dos Latossolos através das relações moleculares K_i e K_r

- [I] Latossolos Caolíníficos: $K_i > 0,75$
- [II] Latossolos Sesquioxídicos: $K_i < 0,75$
- (i) Latossolos Caolíníficos não sesquioxídicos: $K_i > 0,75$ e $K_r > 0,75$
- (ii) Latossolos Caolíníficos-sesquioxídicos: $K_i > 0,75$ e $K_r \leq 0,75$
- (iii) Latossolos Gibbsíticos-sesquioxídicos: $K_i \leq 0,75$ e $K_r \leq 0,75$

$$K_i = \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right) = \left[\frac{\% SiO_2}{\% Al_2O_3} \times 1,7 \right]$$

$$K_r = \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \right) = \left[\frac{(SiO_2/60)}{(\% Al_2O_3/102) + (\% Fe_2O_3/160)} \right]$$

ANEXO B

Análises químicas, físico-químicas, físicas e mineralógicas dos solos utilizados

QUADRO B.I

| AMOSTRA | Caolinita + Gibbsita (%) | % S_2O_2 Sulfúrica | % Al_2O_3 Sulfúrica | % Fe_2O_3 livre < 2 μ m | % $H_2O \frac{1}{3}$ atm. | % $H_2O 15$ atm. |
|---------|--------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------------|------------------|
| S1 | 40 | 16.0 | 24.8 | 21.6 | 26.8 | 22.5 |
| S2 | 57 | 25.1 | 24.0 | 11.6 | 28.4 | 24.1 |
| S3 | 34 | 7.3 | 18.1 | 19.4 | 30.4 | 24.5 |
| S4 | 14.5 | 6.2 | 5.8 | 11.2 | 8.5 | 6.3 |
| S5 | 34 | 15.0 | 16.6 | 11.0 | 26.1 | 15.1 |
| S6 | 47 | 12.4 | 29.5 | 12.7 | 29.6 | 24.8 |
| S7 | 36 | 6.2 | 28.5 | 15.1 | 30.1 | 26.0 |
| S8 | 52 | 16.3 | 28.4 | 11.0 | 28.3 | 21.5 |
| S9 | 36 | 14.6 | 17.7 | 6.3 | 18.9 | 14.5 |
| S10 | 63 | 29.0 | 25.1 | 9.7 | 35.1 | 26.4 |
| S11 | 28 | 11.5 | 12.6 | 6.9 | 16.4 | 11.2 |
| S12 | 34 | 6.8 | 24.3 | 11.7 | 25.3 | 21.0 |
| S13 | 26 | 5.3 | 19.0 | 10.2 | 18.6 | 13.5 |
| S14 | 60 | 11.9 | 28.4 | 18.7 | 27.2 | 24.1 |
| S15 | 30 | 6.7 | 21.7 | 14.7 | 21.4 | 17.1 |
| S16 | 29 | 12.5 | 17.1 | 10.0 | 22.1 | 14.2 |
| S17 | 47 | 11.6 | 21.1 | 7.1 | 29.7 | 23.0 |
| S18 | 14.5 | 3.5 | 9.8 | 8.1 | 9.8 | 6.8 |
| S19 | 54 | 24.5 | 21.6 | 9.6 | 28.7 | 22.9 |
| S20 | 44 | 15.0 | 25.9 | 21.3 | 31.6 | 24.6 |
| S21 | 46 | 18.0 | 22.0 | 9.5 | 28.9 | nd |
| S22 | 22 | 9.9 | 9.1 | 2.3 | 15.4 | 11.0 |
| S23 | 58 | 22.9 | 28.7 | 16.2 | 46.1 | 38.9 |
| S24 | 39 | 14.5 | 20.1 | 9.0 | 32.8 | 23.5 |
| S25 | 43 | 11.9 | 26.9 | 12.0 | 38.0 | 28.4 |
| S26 | 36 | 11.3 | 18.9 | 13.8 | 24.5 | 16.7 |
| S27 | 62 | 27.1 | 26.9 | 17.0 | 34.0 | 29.7 |
| S28 | 52 | 22.8 | 22.6 | 8.7 | 35.7 | nd |
| S29 | 57 | 25.3 | 24.0 | 9.4 | 35.9 | 25.7 |
| S30 | 56 | 25.9 | 22.3 | 0.3 | 33.2 | 21.0 |

Quadro B.2

| AMOSTRA | EMEG (m ² /g) (i) | Se _(AM) (m ² /g) (ii) | (pH) ₀ (iii) | % Fe ₂ O ₃ < 2μm | % Caolinita | % Gibbsita |
|---------|------------------------------------|---|----------------------------|---|----------------|---------------|
| S1 | 110 | 91 | 6.2 | 24.2 | 33 | 7 |
| S2 | 102 | 56 | 4.3 | 10.3 | 54 | 3 |
| S3 | 88 | 119 | 6.7 | 27.4 | 16 | 18 |
| S4 | 27 | 78 | 3.9 | 2.6 | 14 | 0.5 |
| S5 | 72 | 55 | 3.5 | 6.9 | 31 | 3 |
| S6 | 95 | 27 | 6.7 | 12.0 | 27 | 20 |
| S7 | 116 | 46 | 7.4 | 17.2 | 13 | 23 |
| S8 | 80 | 23 | 7.0 | 12.8 | 35 | 17 |
| S9 | 97 | 58 | 4.1 | 3.8 | 31 | 5 |
| S10 | 125 | 60 | 5.3 | 8.7 | 62 | 1 |
| S11 | 47 | 50 | 3.4 | 3.6 | 25 | 3 |
| S12 | 89 | 37 | 7.6 | 10.4 | 15 | 19 |
| S13 | 60 | 54 | 7.5 | 6.4 | 11 | 15 |
| S14 | 102 | 21 | 6.1 | 24.5 | 48 | 12 |
| S15 | 68 | 114 | 5.7 | 11.7 | 14 | 16 |
| S16 | 49 | 66 | 6.2 | 5.4 | 19 | 10 |
| S17 | 103 | 32 | 6.7 | 10.3 | 25 | 22 |
| S18 | 25 | 67 | 5.8 | 3.0 | 7.5 | 7 |
| S19 | 113 | 34 | 4.8 | 7.1 | 53 | 1 |
| S20 | 102 | 72 | 5.8 | 20.9 | 37 | 7 |
| S21 | nd | 32 | 4.0 | 9.5 | 39 | 7 |
| S22 | 37 | 48 | 3.4 | 2.9 | 21 | 1 |
| S23 | 145 | 68 | 4.4 | 19.1 | 49 | 9 |
| S24 | 71 | 52 | 4.3 | 8.9 | 31 | 8 |
| S25 | 90 | 58 | 4.2 | 12.5 | 26 | 17 |
| S26 | 73 | 52 | 6.1 | 11.1 | 24 | 12 |
| S27 | 139 | 70 | 3.8 | 17.9 | 58 | 4 |
| S28 | nd | 37 | 4.0 | 8.6 | 49 | 3 |
| S29 | 120 | 52 | 4.4 | 8.5 | 54 | 3 |
| S30 | 106 | 47 | 3.1 | 0.3 | 56 | 0 |

(i) superfície específica determinada pela absorção do éter mono etilenoglicol

(ii) superfície específica da caolinita, determinada pela absorção de azul de metileno

(iii) ponto de carga zero: $\Sigma (+) = \Sigma (-)$

QUADRO B.3

| AMOSTRA | k_i | k_r | % Argila. | CTC (pH=7) (meq/hg) | % Fe ₂ O ₃ Sulfúrica | CTCV (meq/hg) |
|---------|-------|-------|-----------|------------------------|---|------------------|
| S1 | 1.29 | 0.66 | 73 | 4.3 | 30.5 | 31.1 |
| S2 | 1.78 | 1.39 | 76 | 2.8 | 10.4 | 33.5 |
| S3 | 0.69 | 0.31 | 75 | 2.8 | 34.2 | 34.8 |
| S4 | 1.82 | 1.28 | 18 | 1.3 | 3.2 | 17.4 |
| S5 | 1.61 | 1.29 | 48 | 4.9 | 5.8 | 26.3 |
| S6 | 0.71 | 0.55 | 80 | 1.5 | 14.0 | 34.0 |
| S7 | 0.31 | 0.27 | 87 | 1.3 | 17.4 | 40.8 |
| S8 | 0.89 | 0.70 | 78 | 1.0 | 13.6 | 36.2 |
| S9 | 1.40 | 1.22 | 41 | 2.9 | 4.2 | 28.4 |
| S10 | 1.93 | 1.57 | 76 | 5.6 | 2.9 | 32.0 |
| S11 | 1.55 | 1.30 | 35 | 2.9 | 3.8 | 15.9 |
| S12 | 0.48 | 0.36 | 65 | 0.7 | 11.6 | 28.3 |
| S13 | 0.47 | 0.38 | 40 | 0.8 | 7.7 | 17.5 |
| S14 | 0.96 | 0.50 | 76 | 1.3 | 32.1 | 30.0 |
| S15 | 0.53 | 0.38 | 55 | 2.6 | 13.2 | 22.8 |
| S16 | 0.88 | 0.70 | 41 | 2.4 | 6.5 | 17.1 |
| S17 | 0.61 | 0.48 | 80 | 1.0 | 13.2 | 35.9 |
| S18 | 0.61 | 0.48 | 22 | 0.6 | 4.0 | 8.1 |
| S19 | 1.93 | 1.54 | 62 | 2.4 | 8.5 | 30.2 |
| S20 | 1.37 | 0.76 | 72 | 3.4 | 26.5 | 33.8 |
| S21 | 1.39 | 1.01 | 70 | 4.3 | 13.0 | 34.0 |
| S22 | 1.85 | 1.49 | 24 | 1.3 | 3.4 | 12.7 |
| S23 | 1.36 | 0.90 | 83 | 4.3 | 23.0 | 39.0 |
| S24 | 1.23 | 0.91 | 59 | 2.4 | 11.1 | 27.0 |
| S25 | 0.75 | 0.55 | 69 | 5.3 | 15.2 | 31.2 |
| S26 | 0.89 | 0.66 | 49 | 2.2 | 12.1 | 22.3 |
| S27 | 1.71 | 1.11 | 88 | 5.4 | 22.9 | 43.2 |
| S28 | 1.71 | 1.32 | 62 | 2.8 | 10.5 | 28.0 |
| S29 | 1.79 | 1.45 | 77 | 3.6 | 9.0 | 35.9 |
| S30 | 1.97 | 1.93 | 61 | 3.8 | 0.9 | 26.2 |

QUADRO B.4

| AMOSTRA | $H^+ + Al^{3+}$ (meq/hg) (i) | ΔV % (ii) | CTCV % ARGILA | ΔC_e^u mS/cm/ g | Materia orgânica % | ΔC_e^u % ARGILA |
|---------|------------------------------------|----------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| S1 | 6.4 | 120 | 42.6 | 0.555 | 0.43 | 0.76 |
| S2 | 7.2 | 133 | 44.1 | 0.685 | 0.29 | 0.90 |
| S3 | 6.9 | 116 | 46.4 | 0.64 | 1.2 | 0.85 |
| S4 | 3.1 | 190 | 96.7 | 0.31 | 0.28 | 1.72 |
| S5 | 7.1 | 131 | 54.8 | 0.57 | 1.2 | 1.19 |
| S6 | 8.3 | 120 | 42.5 | 0.71 | 0.8 | 0.89 |
| S7 | 8.7 | 211 | 46.9 | 0.769 | 0.9 | 0.88 |
| S8 | 6.2 | 208 | 46.4 | 0.65 | 0.61 | 0.83 |
| S9 | 6.7 | 213 | 69.3 | 0.51 | 0.28 | 1.24 |
| S10 | 10.5 | 162 | 42.1 | 0.57 | 0.41 | 0.75 |
| S11 | 3.6 | 240 | 45.4 | 0.36 | 0.21 | 1.03 |
| S12 | 4.9 | 178 | 43.5 | 0.504 | 0.16 | 0.77 |
| S13 | 3.8 | 192 | 43.7 | 0.29 | 0.36 | 0.73 |
| S14 | 6.7 | 160 | 39.5 | 0.535 | 0.46 | 0.70 |
| S15 | 5.1 | 180 | 41.4 | 0.41 | 0.69 | 0.75 |
| S16 | 4.0 | 161 | 41.7 | 0.35 | 0.43 | 0.85 |
| S17 | 8.0 | 200 | 44.9 | 0.65 | 0.54 | 0.81 |
| S18 | 2.9 | 221 | 36.8 | 0.18 | 0.26 | 0.82 |
| S19 | 7.7 | 188 | 48.7 | 0.50 | 0.10 | 0.81 |
| S20 | 7.0 | 154 | 46.9 | 0.61 | 0.67 | 0.85 |
| S21 | 6.3 | 147 | 48.6 | 0.61 | 1.7 | 0.87 |
| S22 | 3.1 | 210 | 52.9 | 0.23 | 0.17 | 0.96 |
| S23 | 7.9 | 132 | 47.0 | 0.71 | 0.62 | 0.86 |
| S24 | 6.3 | 183 | 45.8 | 0.49 | 0.67 | 0.83 |
| S25 | 5.6 | 215 | 45.2 | 0.54 | 1.2 | 0.78 |
| S26 | 4.7 | 181 | 45.5 | 0.39 | 0.33 | 0.80 |
| S27 | 9.0 | 164 | 49.1 | 0.785 | 0.67 | 0.89 |
| S28 | 5.2 | 140 | 45.2 | 0.47 | 0.38 | 0.76 |
| S29 | 10.5 | 150 | 46.6 | 0.645 | 0.66 | 0.84 |
| S30 | 6.1 | 170 | 43.0 | 0.54 | 0.52 | 0.88 |

(i) acidez trocável a pH = 8,2

(ii) variação volumétrica medida para % ótima de cimento no ensaio físico-químico de dosagem do solo-cimento

Referências Bibliográficas

- [1] Star, D., (1983), The pyramides : a bold new theory, Omni, feb., pg. 50
- [2] Lucas, A., (1926), Ancient egyptian materials and industries, histories and mysteries of man, Ed. LTD, England, 468 pp.
- [3] Choisy, A., (1969), L'art de batir chez les romains, Editora Forni, Bologna, Italy
- [4] Martinet, G., Le Roux, A. e Martineau, F., (1991), Mortiers pour la restauration des monuments de Haute-Egypte, Bull. Ass. Inst. Geol. d'Ingénieur, 44, pg. 63-75
- [5] Draffin, J. O., (1943), A brief history of lime, cement concrete and reinforced concrete, Bull. Univ. Illinois, vol, 40 (45), pg. 14
- [6] Davidowitz, J. O., (1987), Ancient and modern concretes : what is the real difference ?, Concrete International, pg. 23, dezembro
- [7] Kerisel, J. (1985), The history of geotechnical engineering up until 1700, Proc. 11th. CSMFE, San Francisco, Aug., vol I, pg. 69-70
- [8] Kurkalani, R. P., (1985), Indian soil mechanics :ancient to medieval period; A comemorative volume, 11 th CSMFE, Ang., pg. 5-10
- [9] Malinowski, R., (1979), Concretes and mortars in ancient aqueducts, Concrete International, vol 1 (1), jan., pg. 66-76
- [10] Salmar, E., (1986), El Suelo-cimento, Instituto del Cement Portland Argentino, 128 pp.
- [11] Doat, P., (1979), Construire en terre, Ed Alternatives, Paris, 287 pp.
- [12] Norton, J., (1986), Building with earth handbook, Ed. Intermediate Technology, London, 68 pp.
- [13] CRATerre, (1979), Construire en terre, Ed. Alternatives et Paralle'les (Collection An Architecture, Paris, 265 pp.
- [14] Cerqueira, C., (1975), A casa colonial paulista, FAU/SP
- [16] Murgel, A. A., (1949), A casa rural brasileira, Revista Brasileira de Municípios, pg. 837, Rio de Janeiro
- [17] Murray, G. E., (1952), Soil stabilization by chemical means, Prof. Conf. Soil Stabilization, MIT, pg. 107
- [18] Ingles, O. G., (1968), Advances in soil stabilization, 1961-1967, Rev. Pure and App. Chemistry, vol. 18, pg. 291; (1972) Soil stabilization : theory and practice, Butterworths, London

- [19] Michaels, A. S., (1998), Remarks on the mechanical properties of soil-water, Discussions at Am. Civil Eng. Meeting, NY; (1952), Altering soil-water relationships by chemical means, Proc. Conf. Soil Stabilization, MIT, pg. 59
- [20] Osipov, V. I., (1975), Structural bonds and the properties of clays, Bull. Eng. Geology, n^o 12 (13), pg. 13-20
- [21] Locat, J., (1982), Contribution à l'étude de la structuration des argiles sensibles du Canada, Thèse de Doctorat (PhD), Univ. de Sherbrooke, Québec, 512 pp.
- [22] Kalitina, L. N., (1974), The activity of calcium hydroxide, J. Applied Chemistry (URSS), vol. 47, pg. 2225-2228
- [23] Souza Santos, P., (1975), Tecnologia das argilas, volume 1, Fundamentos, Ed. Edgard Bucher Ltda, EPUSP
- [24] White, W. A., (1949), Atterberg plastic limits of clay minerals, American Mineralogist, 34, 508-512
- [25] Castro, F. J. C., (1989), O ensaio do azul de metileno na caracterização de solos lateríticos, XXI Reunião Anual ABPv, vol 1, 277-286, Salvador
- [26] Borggaard, O. K., (1982) The influence of iron oxides on the surface area of soils, J. of Soil Science, 33, pp. 443-449
- [28] Fratini, N., (1949), Analytical Chemistry Applc., 39, pg 41 e pg. 616; idem, 40,461
- [29] Moran, W. T. e Gilliland, J. C., (1949), Summary of methods for determining pozzolanic activity, ASTM Special Publication, 99, pg. 110
- [30] Mielenz, P. P., Grenne, K. T. e Benton, E. J., (1952), Chemical test for alkali reactivity of pozzolans, Proc. ASTM 52, 1128
- [31] Jackson, M. L., (1966), Soil chemical analysis, publicado pelo autor, Universidade de Wisconsin, USA
- [32] Schott, J., (1990), Modeling of the dissolution of multiple oxides :the surface speciation approach, In : Aquatic Chemical Kinetics (W. Stumm), pg. 337, Wiley (NY)
- [33] Hayes, K. F., (1987), Equilibrium and kinetic studies of ion adsorption at the oxide/aqueous interface, Ph. D. Dissertation, Stanford University, 260 pp.
- [34] Benjamin, N. M. e Leckie, J. O., (1981), Competitive adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide, J. Colloid Interface Sci., 83, pg. 410-419
- [35] Parfitt, R. L., (1978), Anion adsorption by soils and soil minerals, Advances in Agronomy, vol. 30, pg. 1-50
- [36] Loganathan, P. e Buran, R., (1973), Sorption of heavy metals by a hydrous manganese oxide, Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 1277-1293

- [37] Guy, R., Chakrabarti, C. e Schramm, L, (1975), The application of a simple chemical model of natural waters to metal fixation in particulate matter, *Can. J. Chem.*, 53, 661-669
- [38] Parks, G. A., (1990), Surface energy and adsorption at mineral/water interfaces, In *Reviews in Mineralogy*, vol. 23, cap. 4, 133-169, Mineralogical Society of America
- [39] Hedvall, J. A., (1936), *Proc. Symposium on chemistry of cements*, Estocolmo pg. 42-50
- [40] Flock, W. M., (1978), Characterization and process interaction, *Ceramic Processing Before Firing*, Ed. Onoda Jr. e Larry Hench, caps 4 e 9, pg. 31 e 85
- [41] Cutler, I. B., (1978), Active powders, *Ceramic Proc. Before Firing*, cap 3, pg. 21 ; Effect of particle shape on the kinetics of sintering of glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 51 (10), 604-605, (1968)
- [42] Berzuk, V. M., (1965), Soil stabilization, Ed. US Dept. of Interior, Washington D.C., 388 pp.
- [43] Coble, R. L., (1958), Effects of particle-size distribution in initial-stage sintering, *J. Am. Ceram. Society*, 56, 461-466
- [44] MacEwan, D.M.C., (1958), Complexes of clays with organic compounds, *Trans. Faraday Society*, vol 44, pg. 349-367
- [45] Ramsey, J. D. F. e Avery, R. G., (1974), Ultrafine oxide powders prepared by electron beam evaporation, *J. Mat. Science*, 9, 1681-1695
- [46] Guyot, J., (1969), *Mesure des surfaces spécifiques des argiles por adsorption*, *Annales agronomiques*, 20, 333-359
- [47] Puri, A. N., (1949), *Soils, their physics and chemistry*, Reinhold Publishing Corp., NY, 550 pp.
- [48] Gregg, S. J. e Sing, K. S. W., (1982), *Adsorption, surface area and porosity*, Academic, NY
- [49] Crank, P. R., (1972), *The Mathematics of Diffusion*, Oxford Univ. Press
- [50] Schindler, P. W. e Stumm, W., (1987), The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals, W. Stumm, Ed. *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley Inter Science, NY, pg 83-110
- [51] Diamond, S., (1964), Rapid reaction of lime with hidrous alumina, *Nature*, n° 4954, oct. 10, pg. 183-185
- [52] Russell, J. D., (1974), *The infrared spectra of minerals*, Ed. V. C. Farmer, Mineralogical Society of London, pg. 11-25
- [53] Castro, F. J. C. de O., (1991), Solo-cal : determinação expedita da capacidade de reação de um solo, XXV R. Anual ABPv, Outubro

- [54] Stocker, P. T., (1972), Diffusion and diffuse cementation in lime and cement stabilized clayey soils, Aust. Road Res. Board, Res. Rept. n^o 8, 146 pp.
- [55] Segalen, P., (1964), Le fer dans les sols, Bull. ORSTOM, 150 pp., Paris
- [56] Nobrega, M. T., (1991), A estabilização de solos tropicais com adição de cal para fins rodoviários, tese M.Sc, Pub. Ass. Bras. Prod. Cal, 115 pp.
- [57] Grim, R. E., (1968), Clay mineralogy, 2nd Ed. NY, Mac Graw-Hill, 596 pp.
- [58] Muir, A., Anderson B., e Stephen, I., (1957), Characteristics of some Tanganika soils, J. of Soil Science, 8, 1-18
- [59] Jones, E. C., (1964), Petrology of dry branch of Georgia kaolin deposits, Clays and Clay Minerals, 12, 199-207
- [60] Kappi, A. J. e Skjemstad, (1981), Soil kaolins and their genetic relationships in australian soils, J. Soil Science, 32, 661-672
- [61] Kitagawa, Y. e Moller, M. R. F., (1980), Kaolin minerals in the amazon soils, Soil Sci. Plant Nutr., 26 (2), 255-269
- [62] Ohtsubo, M., (1989), Interaction of iron oxides with clays, Clay Science, 7, 227
- [63] Hughes, J. C. e Brown, G., (1979), A crystallinity index for soil kaolinite and its relation to parent rock, climate and soil maturity, J. Soil Science, 30, 557-563
- [64] Carvalho, Q., (1979), A simple method for the assessment of pozzolanic activity in red tropical soils, VI Panamerican Conf. Soil Mech. and Found. Eng., Lima, Peru
- [65] Milestone, N. B., (1978), A rapid method for estimating the reactivity of pozzolanic materials, Report Research CD 2273, New Zeland Dept. Sci and Ind. Research, Chemistry Division
- [66] Volk, V. V e Jackson, M. L., (1964), Inorganic pH-dependent cation exchange charge of soils, Proc. 12th Nat. Conf. Clays and Clay Mins., pg 281
- [67] Matson, S., (1922), Kolloidchem. Beihefte, 14, 227
- [68] Iler, R. K. (1979), The chemistry of silica, Ed. John Wiley
- [69] Diamond, S. e Kinter, E. B., (1965), Mechanisms of soil-lime stabilization : an interpretative review, Highway Res. Rec., vol 92, pg. 83
- [70] Rich, C. I. e Petry, D. E., (1971), Modification of certain soils by Ca(OH)₂ stabilization, SSSAP, 35, 834-838
- [71] Castro. F. J. C. de O., (1991), Atividade superficial e tamanho das partículas de caulinita em latossolos, XX Reunião Anual da ABPv, vol I, 537-559
- [72] Lasaga, A. C., (1981), Transition state theory in kinetics of geochemical process, Rev. Mineral., 8, Ed. Lasaga e Kirkpatrick, pg 135-169

- [73] Dove, P. M. e Crerar, D. A., (1990), Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor, *Geoch. Cosmoch. Acta*, 54, 955-969
- [74] Uppal, H. L. e Chadda, L. R., (1967), Physico-chemical changes in the lime stabilization of black cotton soils, *Eng. Geology*, 2(3), pg. 179-189
- [75] Willoughby, R. D., Gross, K. A., Ingles, O. G. Silva, S. R., Spiers, V. M., (1968), The identification of reaction products in alkali-stabilized clays by EM, X-ray and ED, *Proc. 4th Conf. ARRB*, vol 4, part 2, 1386-1408
- [76] Grennberg, S., (1956), The chemisorption of Ca(OH)_2 by Silica, *J. of Physical Chemistry*, vol 60, pg. 325, March
- [77] Diamond, S. e Kinter, E. B., Adsorption of Ca(OH)_2 by montmorillonite and kaolinite, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 22, 240
- [78] Sposito, G., (1984), *The surface chemistry of soils*, Oxford University Press
- [79] Newman, A. C. D. (1987), The interaction of water with clay mineral surfaces, in *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, cap 4, pg 225, Mineralogical Society Monograph nº 6, Ed. Longman
- [80] Guyot, J., ver referência [46].
- [81] Hang, P. T. e Brindley, G. W., (1970), *Clays and Clay Minerals*, 18(4), 203
- [82] Emmett, P. H., Brunauer, S. e Teller, E., (1938), *J. American Chem. Society*, 60, 309
- [83] Makower, B., Shaw, J. M., e Alexander, L. T., (1938), The specific surface and density of soils and their colloids, *SSSAP*, vol. 2, 101-108
- [84] Guedes, L. M. M. e Ferreira, H.C., (1992), O uso de moléculas polares para a determinação da área específica da fração fina de solos lateríticos. *Anais 36^o Congresso Bras. Cerâmica*, Junho, P. Caldas, pg. 60
- [86] Dutta, R. e Jakhar, R. P. S., (1981), Effect of exchange cation on the surface area of some indian clay minerals, *Indian J. Technology*, vol. 19, Dec., pg 515
- [87] McNeal, B. L., (1970), Prediction of interlayer swelling clays in mixed-salt solutions, *SSSAP*, 34, 201-206
- [88] Kutilek, M., (1962), Citado e descrito em Ponizovskiy, A. A. et al., (1993), *Eurasian Soil Science*, 25(6), 12-29
- [89] Dednick, I. e Staviski, J., (1970), Determination of the total surface area of soils on the base of one measurement, *Pol. Y. Soil Sci.*, 30(2), 15-20
- [90] Tchapek, M., (1969), *Química Coloidal del Suelo*, I. Fenomenos de superficie Ed. Imprenta Casa Editora Coni
- [91] Philen

[92] Fripiat, J. J. e Gastuche, M. C., (1952), Étude phisico-chemique des surfaces des argiles, INÉAC, Série Scientifique n^o 54, 58 pp.

[93] Gomes, C. S. F., (1986), Argilas : o que são e para que servem, Fund. Calouste Goulbenkian, cap XI

[94] Coughanamour, W. L. e Uter, J. L., (1944), Cataphoresis of purified fractionated kaolinite particles, Trans. Am. Ceram. Soc., 27, 116

[95] Marshall, C. D., (1949), The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals, Academic Press, NY

[96] Frumkin, A. e Proskurniri, A., (1935), Trans. Faraday Soc., 31, 110

[97] Krüger, S. e Krummreich, T., (1935), Zeichr. F. Elektrochemie, 19, 617 citado por Tchapek (1949), referência n^o 90

[98] Perkins, A., (1936), Soil Science, 42, 323

[99] Ferris, A. P. e Jepson, W. B., (1975). The exchange capacity of kaolinite, Journal Colloid Interface Science, 51, 245-259

[100] Zhou, Z. e Gunter, W. D., (1992), The nature of surface charge of kaolinite, Clays and Clay Minerals, vol. 40 (3), 365-368

[101] Greenland, D. J. e Mott, C. J. B., (19), Surface of soil particles, cap. 4, pg. 321, in The chemistry of Soil Constituents, Ed. Greenland e Hayes, John Wiley

[102] Bradley, W. F., (1954), X-ray diffraction criteria for the characterization of clay material in sediments, Clays Clays Min., 2, 324-335

[103] Jurinak, J. J., (1966), Surface chemistry of hematite, SSSAP, 30, 559-562

[104] Hering, J. e Stumm, W., (1990), Oxidative and reductive dissolution of minerals, Reviews in Mineralogy n^o 23, Mineralogical Soc. America, 427-465

[105] Breeuwscma, A., (1973), Adsorption of íons on hematite, Med. Landbowrwhoge-school, Wageningen, 73 (1), 124 pp.

[106] Schwertmann, U. e Taylor, R. M., (1977), Iron oxides, cap. 5, pg. 145, in Minerals in Soil Environments, Ed. J. B. Dixon, Soil Soc. America

[107] Fripiat, J. J., (1965), Surface Chemistry and Soil Science, Butterwordths, London

[108] Mortland, M. M. e Raman, K. V.,(1968), Surface acidity of smectites in relation to hydration, exchangeable cation and structure, Clays Clay Minerals, 16, 393

[109] Gast, R. G. E. R., (1974), The interaction of water with goetite and amorphous hydrated ferric oxide surfaces, Clays and Clay Min., 22, 31-39

- [110] Mashali, A. M., (1977), The charge characteristics of clays, oxides and hydrous oxide minerals, Ph.D. Thesis, University of Reading
- [111] Zhuravlev, L. T., (1993), Surface characterization of amorphous silica : a review, *Colloids and surfaces : Physicochemical and Engineering Aspects*, 74, 71
- [112] Belyakova, L. D., (1957), citado em Iler (1979)
- [113] Goodman, J. F., (1966), *Disc. Faraday Society*, 42, 64
- [114] Allen, L. H. e Matijevic, E., *J. Colloid Interface Science*, 35, 66
- [115] Kataoka, N. e Glasser, L. S. D., (1981), The chemistry of alkali-aggregate reaction, *Cement and Concrete Research*, vol 11, 1-19
- [116] Schnitzer, M. e Kahn, S. U., (1972), *Humic substances in the environment*, Marcel Dekker, NY
- [117] Beilby, G., (1921), *Aggregation and flow in solids*, Ed. McMillan, London
- [118] Van der Marel, H. W., (1966), Quantitative analysis of clay minerals and their admixtures, *Contr. Mineral. Petr.*, 12, 96-138
- [119] Rieck, G. D. e Koopmans, K., (1964), Investigations of the disturbed layer of ground quartz, *Brit. J. Appl. Phys.*, 15, 419
- [120] Somasudaran, P., (1963), Preferential energy consumption in mills, *Trans. AIME*, 229, 132
- [121] Denisov, N. J. e Reh binder, P. A., (1946), On colloid-chemical nature of cohesion in argillaceous rocks, *Compt. Rend. l'Acad. Sci. USSR*, 54, 519
- [122] Grebenshikov, I. V., (1937), *Bull. Acad. Sci. USSR*, n^o 1, 38
- [123] Breeuwscma, A. e Lyklema, J., (1973), Physical and chemical absorption of ions in the electrical double layer on hematite, *J. Colloid Interface Sci.*, 43, 437
- [124] Atkinson, R. J., Posner, A. M. e Quirk, J. P., (1967), Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide aqueous electrolyte interface, *J. Phy. Chem.*, 71, 550
- [125] Gallez, A., Herbillon, A. J. e Juo, S. R., (1977), Surface and charge properties of selected soils in the tropics, *SSSAP*, 40, 601
- [126] Greenland, D. J., Oades, J. M. e Sherwin, T. W., (1968), Electron microscope observations of iron oxides in some red soils, *J. Soil Science*, 19, 116
- [127] Angel, e Vicent, (1978),
- [128] Ormsby, W. C., Shartsis, J. M. e Woodside, K. H., (1962), Exchange behavior of kaolins of varying degrees of crystallinity, *J Am. Ceram. Soc.*, 45, 361

- [129] Hughes, J. C., (1981), Characterizations of soils from some areas of the humid tropics, in : Principles of Tropical Soils management, Ed. D. J. Greenland
- [130] Gallez, A., Juo, S. R. e Herbillon, A. J., (1976), Properties of tropical soils : I. The index of silica reactivity, SSSAP, 41, 1146
- [131] Mitra, N. K. e Rajagopalan, K. S., (1948), Electrical charges in layer- lattice silicates, Indian J. of Phys., 22, 129-140
- [132] Brunauer, S., (1972), J. Colloid Interface, 41, 613
- [133] Medina, J., (1979), Apostila de Físico-química das Argilas e Estabilização de Solos; Notas de aula mimeografadas, COPPE/UFRJ
- [134] Cummins, A. B. e Miller, I. B., (1934), Industrial and Eng. Chem., 26, 688
- [136] Budnikov, P. P., (1954), Doklady Akad. Nauk. SSSR, 96, 141-143 (resumo em ingles)
- [137] Lea, F. e Bessey, G. E., (1937), J. Chemical Society, 163, 1283, & The Chemistry of Cement and Concrete, Lea, F. (1976), Ed. Edward Arnold
- [138] Weast,
- [139] Ringquist, G., (1952), Proc. Swed. Cem. Concr. Res. Inst., nº 9
- [140] Stumm, W., (1992), Chemistry of the Solid-water Interface, Ed. J. Wiley (NY)
- [141] Pickering, W. F., (1983), The role of chemical equilibrium in the leaching of metal ions from soils, pg. 463, in :Leaching and Diffusion in Rocks, Ed. S. Augustithis, Atenas
- [142] Mitra, R. P., (1942), Base binding capacity of hydrogen clays, Indian J. Agr. Sci., 10, 344
- [143] McBride, M. B.,(1994), Environmental Chemistry of Soils, Ed. Oxford University Press
- [144] Mathieu, A., Capmas, A., Bayoux, J. P. e Richon, D., (1993), Calcium aluminates cements and reactive alumina, UNITECR Congres, pg. 672, São Paulo
- [145] Abe, M. e Ito, T., (1967), Ion adsorptive properties of insoluble metal hydrous oxides, Nippon Kagaku Zasshi, 86, 1259 (em ingles)
- [146] Srinivasan, N. R., (1956), The probable factors governing pozzolanic activity, J. Sci. & Ind. Res., vol 15A (11), pg. 1
- [147] Tuorila, P., (1928), Kolloidchem. Beihefte, 27, 44; citado em Marshall, E., (1949), The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals, Ed. Acad. Press (NY)
- [148] Perez, D. e Castro, F. J. C. O., (1994), Avaliação de três métodos de determinação da superfície específica, Rev. Bras. Ciência Solo, 18, 151-153

- [149] Ferreira, H. C. e Brito, L. P., (1984), Determinação de áreas específicas da fração fina de solos lateríticos do Nordeste, *Cerâmica*, 30 (171), 69 ; *Cerâmica* (1996), 32, 93
- [150] Emmet, P. H., Brunauer, S. e Love, W. K., (1941), New methods for particle size determination, *Symp. ASTM*, pg 95, Philadelphia
- [151] Keenan, B. A., (1931), *The Physical Properties of Soils*, Longmans, London
- [152] Jönsson, B., Wennerström, H. e Halle, B., (1980), *J. Phys. Chem.*, 84, 2179
- [153] Lyklema, J., (1965), *J. Am. Chemical Society*, 87, 2539
- [154] Toubreau, P., (1988), (sem título), Thèse de Doctorat, Université Paris 6, Sciences de la Terre, Ed. Academie de Paris
- [155] Croft, J. B., (1964), The processes involved in the lime-stabilization of clay soils, *Proc 2nd Conf. ARRB*, vol 2 (2), 1169
- [156] Ciola, R. e Filho, J. G. S., (1972), Estudo da variação da área específica, da acidez superficial e do volume dos poros de bauxitas em função da temperatura de ativação, *Anais Ass. Bra. Química*, XXVIII, 199
- [157] Hammett, L. P. e Deyrup, A. J., (1923), A series of simple basic indicators, I. The acidity function of mixtures of acids with water, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2721
- [158] Walling, C., (1950), The acid strength of surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1164
- [159] Benesi, H. A., (1956), Acidity of catalyst surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5490
- [160] Zubkova, T. A., (1989), Catalytic function of clay minerals in soils, *Soviet Soil Science*, 3 (21), pg 59
- [161] Imura, K., (1965), *Nat. Inst. Agric. Science, Japan Bull.*, 17 B, 101
- [162] Heyes, K. F. e Leckie, J. D., (1986), Mechanism of lead ion adsorption at the goethite-water interface, *J. Am. Chem. Soc.*, 323, 114
- [163] Fower, F. M. e Burgess, T. E., (1970), Clean surfaces, *Symp. North Carolina State University*, Ed. Goldfinger (NY)
- [164] White, G. N. e Zelansky, L. W., (1986), Charge properties of soil colloids, in : *Soil Physical Chemistry*, Ed. D. Sparks, CRC Press, cap. 2, 39
- [165] Schofield, R. K. e Samson, H. R., (1954), Flocculation of kaolinite due to the attraction of oppositely charged crystal faces, *Disc. Faraday Soc.*, 18, 175
- [166] Muljadi, D., Posner, A. M. e Quirk, J. P., (1966), Phosphate adsorption by kaolinite and goethite, *J. Soil Sci.*, 17, 212

- [167] Samson, H. r., (1953), The defloculation of kaolinite suspensions, Ph. D. Thesis, University of London
- [168] Wieland, S. e Stumm, W., (1991), Dissolution kinetics of kaolinite in acid aqueous solutions at 25⁰ C, *Geoch. Cosmochim. Acta*, 52 1969
- [169] Russel ,J. D., Patterson, E., Fraser, A. R. e Farmer, V. C., (1975). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 71 1623
- [170] Parks, G. A. e De Bruyn, P. L., (1962), *J. Phys. Chemistry*, 66, 967
- [171] Tadros, E. e Lyklema, J., (1969), *J. Eletroanalyt. Interface*, 22,1
- [172] Boehn, H. P. e Schider, N., (1966), *Advances in Catalysis*, 16, 226
- [176] Schmitzer, M e Khan, S. V., (1972), *Humic substances in the enviroment*, Ed. marcel Decker (NY)
- [177] Cole, C. V., Olsen, S. R., Scott, C. O., (1953), *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 17, 352
- [178] Lerman, A., (1979), *Geochemical processes at water and sediment enviroments*, Ed. Wiley Interscience (NY)
- [179] Israelachvili, J., (1985), *Intermolecular and Surfaces Forces*, Academic Press
- [180] Scheffer, F. e Kickuth, R., (1961), *Z. Pfan. Dung. Boden.*, 94, 180
- [181] Fassbender, H.W., (1975), *Química de Suelos*, Inst. Interamericano de Ciencias Agricolas de la OEA, Turrialba, Costa Rica
- [182] McBride, M. B., ver referência [143]
- [183] Mathieu et al., ver referência [144]
- [184] Besoin, E., (1985), *Mineralogia de Arcillas de Suelos*, Inst. Interamericano de Cooperation para la Agricultura, San José, Costa Rica
- [185] Fields, M. S. e Perrot, K. W., (1966), *New Zealand J. Science*, 9, 623
- [186] Bracewell, J. M., Campbell, A. S e Mitchell, B. D., (1970), *Clay Minerals*, 8, 325
- [187] Perrot, K. W., (1976), The reaction of fluoride soil and soil minerals, *J. Soil Science*, 27, 58
- [188] Birrel, K. S., (1962), Surface acidity of subsoils derived from vulcanic ash deposits, *New Zeal. J. Sci.*, 5, 453
- [189] Kelly, M. L. e Jenny, E., (1939), The relation of crystal structure to base exchange and its bearing on base exchange in soils, *Soil Science*, 41, 367
- [190] Jackson, M. L. e Truog, E., (1939), Influence of grinding soil minerals to near molecular size on their solubility and base exchange properties, *Proc. Am. Soil Sci.*, 4, 136

- [191] Castro, F. J. C. O., (1981), Um estudo físico-químico matemático da estabilização alcalina de solos argilosos, Tese M. Sc., COPPE/UFRJ
- [192] Levenspiel, O., (1972), Chemical Reaction Engineering, J. Wiley
- [193] Berubé, M. A., Choquette, M, e Locat, J., (1990), Effects of lime on soil and rock forming minerals, Applied Clay Science, 5 145
- [194] Perret, P., (1977), Contribution à l'étude de la stabilization des sols fins par la chaux, Thèse INSA, Rennes, 166 p.
- [195] Barrow, N. J. e Cox, V. C., (1990), Aust. J. Soil Research, 28, 685
- [196] Jalili, S., (1991), A study of factors affecting the mechanical behavior of lime-fly ash mixtures, Ph. D. Thesis, Coventry University
- [197] Biswas, B., (1972), Study of accelerated curing and other factors influencing soil stabilization, Ph. D. Thesis, Texas A&M University, College Station
- [198] Choquette, M., (1988), La stabilization à la chaux des sols argileux du Québec, Ph. D. Thesis, University Laval, Québec
- [199] Van Ganse, R., (1971), Quelques aspects théoriques et pratiques de la stabilisations des sols à la chaux, La Technique Routière, 16 (3), 1
- [200] Luxan, M P. e Rojas, M. I. S., (1985), Materiales et Construcción, (IETCC), nº 220
- [201] Rojas, M. I. S., (1986), Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural in products by conductivity measurements, Ph. D. Thesis, Universidade Madrid
- [202] Herrin, M. e Mitchell, M., (1961), Lime-soil mixtures, HRB, Bull. nº 304
- [203] McDowell, C., (1948), The use of hydrated lime for stabilization of roadway materials, Proc. National Lime Association (USA)
- [204] Cook, D. J., (1986), Natural Pozzolanas, in : Cement Replacement Materials, vol 3, cap 1, pg 1- 36, Ed. R. N. Swamy, Surrey University Press
- [205] Swamy, R. N., (1986), Cement Replacement Materials, vol. 3, Introduction Surrey University Press
- [206] Ingles, O. G. e Frydman, S., (1966), The effect of cement and lime on the strength of some soil minerals and its relevance to the stabilization of soils, Proc. 3rd Conf. ARRB, vol 3 (2), paper 202, 1504
- [207] Jan, M. A. e Walker, R. D., (1963), Effect of lime, moisture and compaction on a clay soil, HRR nº 29, 1-12
- [208] Mateos, M. e Davidson, D. T., (1961), Evaluation of promising chemical additives for accelerating hardening of soil-lime-fly ash mixtures, HRB Bull 304

- [209] Mitchell, J. K. e Hopper, D. R., (1961), Influence of time between mixing and compaction on properties of a lime-stabilized expansive clay, HRB Bull 304, pg 14
- [210] Remus, M. D. e Davidson, D. T., (1961), Relation of strength to composition and density of lime treated clayey soils, HRB 304, pg. 65
- [211] Rodrigues, A. R., Castilho, H. e Sowers, G. F., (1988), Soil Mechanics in Highway Engineering, caps. 4 e 16, Ed. Transtech Publ.
- [212] Neves, C., (1989), Avaliação de edificações com paredes monolíticas, tijolos e blocos de solo-cimento, RJ, CEF/DIPEP, 88 p.
- [213] Middleton, G. F., (1964), Earthwall construction II : rammed earth, Sydney, Australia, Commonwealth Exp. Build. Station, 4 p.
- [214] Lucena, F. B., Queiroz de Carvalho, J. B., Diniz, A. A., Costa, C. R. V. e Lima, R. C., (1986), Estudo de solos lateríticos estabilizados com cimento, XXI RAPv, vol 1, Salvador
- [215] Castro, F, J. C. O. e Rodrigues, M. G., (1993), Um estudo comparativo entre três métodos de dosagem do solo-cimento, XXVII RAPv, vol 1, Teresina
- [216] Metcalf, J. B., (1959), A laboratory investigation of the strength age relation of five soils stabilized with hydrated lime and portland cement, RRL, Research note n^o RN/3435 J. B. M., BS. 399
- [217] Miller, S. P., Kennedy, T. W. e Hudson, W. R., (1970), Evaluation of factors affecting the tensile properties of lime-treated materials, Center for Highway Research, Report of Research n^o 3-8-66-98, Univ. of Texas, Austin
- [218] Oliveira, L. C. D., (1994), A estabilização de solos aplicada a habitação : um estudo de misturas solo-cimento, Tese M. Sc., COPPE, 236 p.
- [219] Souza Pinto, C. S., (1965), Equipamento reduzido para moldagem de corpos de prova de solo-aditivos, IPR 87-GTM-65-01
- [220] Aderibidge, D. A., Akeju, T. A. I., Orangun, C. D., (1985), Matériaux et Constructions, vol 18 (104), 103-108
- [221] Mendes, J. B. C., (1973), Estudo da influência da energia de compactação nos solos, Publ. Téc. n^o 18, pg. 9, DER/MG
- [222] Aguirre, M. L. M., (1964), Correlation entre las pruebas estaticas y dinámicas de compactacion de suelos en el laboratorio, M. Sc. Thesis, National University of Mexico
- [223] Bawa, N. S., (1967), Manual on building materials in Ghana, Build. Road Res. Institute, Kumasi
- [224] Lunt, M. G., (1980), Stabilized soil blocks for building, Overseas Building Notes 184, Build. Res. Establishment, Garston, Watford, UK

- [225] Campos, J. O., (1995), Melhoria das características de solos de origem tropical por aditivação química, 29^a RAPv, pg. 71, Cuiabá
- [226] Guérif, J., (1987), L'analyse de la porosité : application à l'étude du compactage des sols, in : Soil Compaction and Regeneration, Balkema, pg. 1-13
- [227] Lambe, T.N., (1954), The improvement of soil properties with dispersants, J. Boston Soc. Civil Eng., April, 184-207
- [228] Broderick, G. e Daniel, D. E., (1990), Stabilizing compacted clay against chemical attack, J. Geot. Eng. (ASCE), vol 116 (10), 1549
- [229] Nogami, J. S. e Villibor, D. F., (1995), Pavimentos de Baixo Custo com Solos Lateríticos, Ed. Vlibor, São Paulo
- [230] Eades, J. L. e Grim, R. E., (1960), Reactions of hydrated lime with pure clay minerals in soil stabilization, HRB 262, pg. 51-63
- [231] Harty, J. R. e Thompson, M. R., (1972), Lime reactivity of tropical and subtropical soils, HRR n^o 442, 102-112
- [232] Barelli, N. e Melior, C. B., (1985), Soil-lime reaction : a comparison study between two brazilian red soils, Tropical's 85, pg. 271
- [233] Bogue, R. H., (1955), The Chemistry of Portland Cement, Reinhold Publ. Corp., 2nd edition
- [234] Sudo, T., Shimodo, S. e Aita, S., (1981), Electron micrographs of clay minerals, Development in Sedimentology n^o 31, Elsevier Co. (NY)
- [235] Thomppson, M. R., (1966), Lime reactivity of Illinois soils, JSMFD (SM5), vol 92, pg. 67, September