

UM ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO-MATEMÁTICO DA ESTABILIZAÇÃO
ALCALINA DE SOLOS ARGILOSOS

Francisco José Casanova de Oliveira e Castro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE
PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS (M.Sc.)

Aprovada por:

Jaime de Figueiredo
Ally G. Dias
M. V.

RIO DE JANEIRO - RJ - BRASIL

MARÇO DE 1981

Castro, Francisco José C. de Oliveira

Título: Um Estudo Físico-Químico-Matemático da Estabilização
Alcalina de Solos Argilosos

(Rio de Janeiro) 1981

VII, 489 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Civil, 1981)

Tese - Um Estudo Físico-Químico-Matemático da Estabilização
Alcalina de Solos Argilosos - Programa de Engenharia
Civil - (COPPE)

1. Estabilização de Solos I. COPPE/UFRJ

II. Título (série)

UM ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO-MATEMÁTICO DA ESTABILIZAÇÃO
ALCALINA DE SOLOS ARGILOSOS

Francisco José Casanova de Oliveira e Castro

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não teria sido possível sem o auxílio de uma série de pessoas, às quais sou imensamente grato.

Muito obrigado:

- Aos meus pais pelo constante incentivo e apoio durante todo o trabalho, principalmente nas muitas horas de desânimo.
- Aos Professores Jacques de Medina e Mário Márcio Alvaranga, a quem devo minha iniciação na Química e Mineralogia dos Solos e Argilas, aplicadas à Engenharia.
- Aos Professores Willy Alvarenga Lacerda e Roberto C. Villas Boas pelo exame do trabalho e pelos excelentes cursos ministrados nos Programas de Pós-Graduação da COPPE.
- Ao Sr. Raimundo Doria pela rapidez e eficiência em que efetuou grande parte dos desenhos da tese.
- A todas as bibliotecárias do Centro de Tecnologia, devido à presteza, cordialidade e paciência com que me atenderam durante todo o tempo do curso e do trabalho.

Todo o tempo e trabalho gastos na elaboração desta tese, dedico-os, integralmente, à minha esposa e filha - Maura e Renata - sem o amor das quais ela não teria sido possível.

SINOPSE

Análise crítica do estado atual de conhecimentos sobre os mecanismos de reação dos solos com aditivos químicos alcalinos, e o estabelecimento de um modelo matemático com base na físico-química e na aplicação de equações da cinética química. As equações de nucleação e de Drosdov - Rotinyan parecem modelar satisfatoriamente a atividade pozolânica. Discutido o fato de que a água presente num solo compactado é insuficiente para a completa dissolução da cal e, em consequência, a troca catiônica não é um mecanismo razoável da estabilização alcalina. Argumenta-se em favor das reações por contato da cal com os minerais argílicos do solo. Foi realizado pelo Autor um estudo experimental de estabilização de cinco solos diferentes com dois teores de cal (6% e 30%), em que foi medida a velocidade de reação por análise química da quantidade de solo atacado, ou seja, o consumo de argilo - minerais.

ABSTRACT

A discussion of the present knowledge concerning reaction mechanisms of soils with alkaline chemical additives, and development of a mathematical model based on physical chemistry and application of chemical kinetics equations. Nucleation equations and Drosdov - Rotinyan equation seems to model satisfactorily the pozzolanic activity. It is argued that water content of compacted soils is not enough to provide for thorough dissolution of lime, therefore cationic exchange does not seem to be an adequate mechanism of alkaline stabilization. Arguments support the contact reaction of lime with clay minerals in soils. The Author performed an experimental work including the stabilization of five different soil samples at two lime contents (6 and 30 percent); it was measured the velocity of reaction through chemical analysis of the amount of soil attacked, i.e., the consumption of the clay minerals.

INDICE

<u>CAPÍTULO</u>		<u>PÁG.</u>
I	INTRODUÇÃO	01
II	CONCEITUAÇÃO BÁSICA	05
III	REVISÃO E DISCUSSÃO: O MODELO FÍSICO	14
	III.1 - <u>Histórico da Estabilização</u>	14
	III.2 - <u>O Mecanismo Reacional</u>	20
	III.3 - <u>Conceituação da Pedalogia e Edafologia</u>	35
	III.4 - <u>Contribuição da Pedalogia, Edafologia e Físico-Química</u>	38
IV	O MODELO MATEMÁTICO	141
	IV.1 - <u>Considerações Iniciais</u>	141
	IV.2 - <u>A Modelagem Matemática</u>	142
	IV.3 - <u>Seleção de um modelo</u>	143
	IV.3.1 - Considerações Gerais sobre Cinética Química	143
	IV.3.2 - Modelo de Conversão Progressiva	152
	IV.3.3 - Modelo sem Reação no Núcleo	152
	IV.3.4 - Comparação dos Modelos com a Situação Real	153
	IV.4 - <u>Modelagem Matemática do Modelo sem Reação no Núcleo</u>	153
	IV.4.1 - Controle por Difusão através da Camada Líquida Envolvente	154
	IV.4.2 - Controle por Reação Química	156
	IV.4.3 - Controle por Difusão através da Película de Produtos	158

IV.5 - <u>Reação Química com Controladores</u>	161
IV.6 - <u>Reação Controlada pela Formação de Núcleos</u>	161
IV.7 - <u>Comentários acerca dos Aspectos mais Relevantes</u>	174
IV.8 - <u>O Problema da Granulometria</u>	179
V MATERIAIS E MÉTODOS	184
V.1 - <u>Introdução</u>	184
V.2 - <u>Materiais Ensaaiados</u>	184
V.3 - <u>Características dos Materiais</u>	185
V.4 - <u>Obtenção das Frações Granulométricas</u>	186
V.5 - <u>Procedimentos Analíticos</u>	186
V.5.1 - Potencial Hidrogeniônico - pH	188
V.5.2 - Capacidade de Troca Catiônica	188
V.5.3 - Matéria Orgânica	189
V.5.4 - Ataque ácido (pirosulfato de sódio)	189
V.5.5 - Sílica	190
V.5.6 - Alumínio	191
V.5.7 - Ferro	192
V.5.8 - Ferro livre	192
V.5.9 - Ataque alcalino	193
V.5.10 - Superfície específica	193
V.6 - <u>Características do Estudo Difratométrico</u>	193
V.6.1 - Objetivo	193
V.6.2 - Aparelho e Condições	193
V.6.3 - Preparo das Amostras	194
V.7 - <u>Caracterização Mineralógica Quantitativa</u>	195
V.7.1 - Considerações Gerais	195
V.7.2 - Esquemas Analíticos	196

V.8 - <u>Caracterização Geotécnica</u>	199
V.9 - <u>Preparo das Amostras para o Estudo Químico</u>	200
V.9.1 - Considerações Gerais	200
V.9.2 - Amostras Compactadas	202
V.9.3 - Amostras em Pastas	203
V.9.4 - Suspensões	204
V.9.5 - Misturas para o Estudos da Reatividade da Cal	204
V.9.5.1 - Misturas compactadas	206
V.9.5.2 - Pastas	206
V.9.6 - Reatividade da Sílica e da Alumina	206
V.9.7 - Mistura Refluxada	206
V.9.8 - Estudo acerca da floculação de solos e argilas	207
V.10 - <u>Determinação (química) do grau de Avanço da Reação</u>	207
APÊNDICE DO CAPÍTULO V	215
VI ESTUDOS DE CASOS E NOVAS CONSIDERAÇÕES - CASOS ANÁLOGOS E CORRELATOS COM A ESTABILIZAÇÃO QUÍMICA	223
VI.1 - <u>Considerações Introdutórias</u>	223
VI.2 - <u>Cinética Química: a Panacéia mecanística</u>	223
VI.3 - <u>A Difusão em Solos</u>	227
VI.3.1 - A Alteração dos Silicatos Magnesianos	244
VI.3.2 - A Alteração dos Feldspatos	246
VI.3.3 - Cinética da Troca Catiônica em Argilo- minerais	251
VI.3.4 - Mecanismos envolvendo a hidratação do cimento	260

VI.3.5 - Mecanismos Pozolanas/cal e Agregado/Cal	267
VI.3.6 - Compostamento químico-pozolânico dos Minerais Argila	275
VI.4 - <u>O Trabalho de Cabrera e</u>	291
VI.5 - <u>Mecanismos inferidos a partir do comporta- mento mecânico</u>	300
VI.6 - <u>A alteração natural dos argilominerais em solos alcalinos e o comportamento químico dos carbonatos</u>	307
VI.6.1 - Alterações em solos alcalinos naturais	307
VI.6.2 - O Comportamento químico dos carbonatos	308
VI.6.3 - A Cinética de alteração de silicatos e sedimentos	315
VII RESULTADOS	319
VII.1 - <u>Introdução</u>	319
VII.2 - <u>O Consumo dos Materiais</u>	319
VII.3 - <u>A Análise Difratométrica</u>	321
VII.4 - <u>Os Experimentos de Dispersão e Agregação</u>	325
VII.4.1 - Esclarecimentos Preliminares	325
VII.4.2 - Os tipos de flocculação e a ação da cal	327
VII.4.3 - O efeito do íon OH^- na agregação com íons Ca^{+2}	328
VII.4.4 - A ação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em baixas concentra- ções	331
VII.4.5 - O efeito do CO_2 sobre a agragação da argila pelo $\text{Ca}(\text{OH})_2$	332

Comentários e discussão

VII.4.6 - A agregação por sais neutros de cálcio	334
VII.4.7 - A reversibilidade da agregação pelo Ca(OH) ₂ efetuado CO ₂	
VII.4.8 - O efeito do íon OH ⁻ sobre a ação do íon Ca ⁺² na agregação	336
VII.4.9 - O efeito da concentração de Ca(OH) ₂ e sua ação sobre a argila	338
VII.4.10 - Natureza das modificações imediatas	339
VII.4.11 - Sobre a formação de silicatos e alumi- natos de cálcio	352
VII.4.12 - A formação em solução de hidro-silica- tos e aluminatos de cálcio	353
VII.5 - <u>A Cinética do Processo</u>	384
VII.5.1 - A troca catiônica	364
VII.5.2 - O trabalho de Cabrera e Nwakauma	369
VII.5.3 - A cinética do sistema argilomineral NaOH-H ₂ O	373
VII.5.3.1 - Esclarecimentos iniciais	373
VII.5.3.2 - A decomposição da caulinita/haloisita	373
VII.5.3.3 - A decomposição da montmorilonita	378
VII.5.4 - A cinética do sistema mineral Ca(OH) ₂ -H ₂ O	378
VII.5.4.1 - O sistema quartzo/Ca(OH) ₂ /H ₂ O	379
VII.5.4.2 - O sistema escócia (Ca(OH) ₂ /H ₂ O	381
VII.5.4.3 - O sistema pozolana - C ₃ S-H ₂ O	382
VII.5.4.4 - O sistema cinzavolante - Ca(OH) ₂ -H ₂ O	384
VII.5.4.5 - Significado dos modelos de nucleação e retardamento	387

VII.5.4.6 - Certas observações de ordem geral sobre os processos	405
--	-----

VII.6 - <u>A Cinética dos Sistemas Solo-Argilominerais/ $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$</u>	415
---	-----

VIII CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES	418
------------------------------------	-----

VIII.1 - <u>Sumário</u>	418
-------------------------	-----

VIII.2 - <u>Aspectos particulares sobre o mecanismo proposto</u>	420
--	-----

VIII.3 - <u>O mecanismo pozolânico e a equação de Drosdov-Rotinyan</u>	423
--	-----

VIII.4 - <u>Sugestão</u>	425
--------------------------	-----

APÊNDICE I

APÊNDICE II

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Trata este trabalho dos mecanismos de estabilização química de solos, tendo como aditivos o hidróxido de cálcio (cal) e o cimento portland.

É um tema complexo que, embora estudado por vários autores, ainda é insuficientemente conhecido. Esta complexidade resulta em parte da própria natureza de um solo, que é constituído de partículas de vários tamanhos e formas, natureza mineralógica variável com a fração considerada, tendo a fração coloidal cationes adsorvidos, líquido intersticial de características eletrolíticas variáveis, grãos agrupados em estruturas diversas e condicionadas pela composição do líquido intersticial e pelo modo de depósito, intemperização e de compactação. Por outro lado, o solo-aditivo tem, geralmente, pequenas porcentagens de aditivo (por ex. 8%), e torna-se ainda mais complexo devido às reações químicas que se processam, acarretando a modificação dos minerais do solo e a formação de novos produtos, em prazo de tempo variáveis.

Pode-se atribuir a escassez de dados fundamentais sobre os mecanismos de reação entre solos e aditivos, à falta de um arcabouço traduzido em linguagem matemática. Mas para que o fenômeno observado - o mecanismo de estabilização do solo pelo aditivo - possa ser tratado matematicamente, é necessário caracterizá-lo antes por um conjunto de parâmetros suscetíveis de medição. Este conjunto de parâmetros constitui o modelo físico. Na

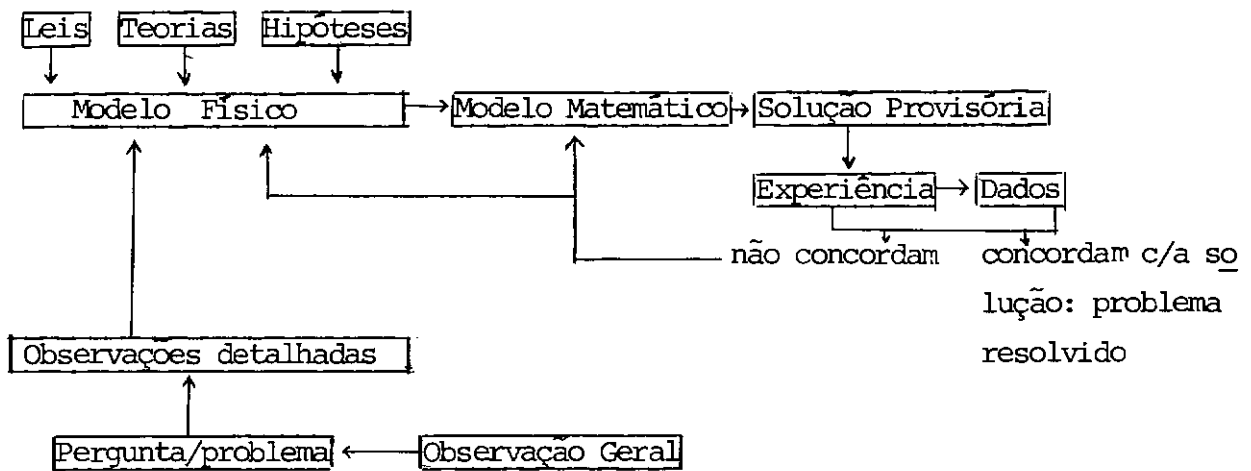
turalmente, sua construção não pode ser feita sem grande número de observações do fenômeno, e deve obedecer a leis, teorias e hipóteses impostas pelo investigador. É o conjunto dessas leis, teorias e hipóteses, impostas ao modelo físico, que permite escrever equações e inequações, as quais, juntas, constituem o modelo matemático correspondente ao modelo físico.

Pela solução dessas equações e/ou inequações obtêm-se, no papel, uma resposta provisória à pergunta inicial suscitada pela observação do fenômeno. Isto, permite, na maior parte das vezes, que se façam previsões verificáveis quanto às possíveis perguntas que possam surgir no decorrer da investigação.

Porém, como os modelos, com todas as observações, leis, e hipóteses, são obra humana, resta saber se há concordância com a resposta provisória encontrada.

Só existe então um meio de sabê-lo: através da experimentação. Esta consiste em reproduzir no laboratório, serpre que for possível, o modelo físico a ser testado. Seus resultados permitem então não só decidir da propriedade ou não dos modelos físicos e matemáticos, como também das leis, e/ou teorias, e/ou hipóteses, anteriormente impostas.

Pode-se, portanto, montar o esquema mostrado na página seguinte.



Como se disse, a situação da estabilização fica, então, simples de ser compreendida, utilizando o esquema acima. Falta-lhe a parte do meio do esquema: a estrutura matemática. O modelo físico não está, até hoje, completamente desenvolvido. É certo que as teorias e as hipóteses existem, assim como, também, observações detalhadas. Solução provisória não é conhecida, e chegou-se a um tal ponto que experiências são feitas com todo o rigor, para provar as leis e hipóteses existentes e chegar-se a uma solução. Ou seja, passa-se das observações puramente qualitativas à experiência, e desta à solução. É lógico que isso é um procedimento abstrato, só podendo tornar-se concreto por meio do modelo físico e principalmente do matemático.

Não se pretende unicamente, reavivar o interesse ultimamente diminuído sobre os mecanismos da estabilização, mas, também contribuir para um melhor entendimento do processo, não só organizando um modelo físico a partir de observações feitas nesta pesquisa, mas, também, de outras existentes e que vão desde a percepção do problema até a proposição de um modelo matemático que preencha a lacuna entre a observação e a experiência.

Para tal, a investigação dos sistemas argilo mine-rais/cal-cimento portland/água, foi feita com certa minúcia e sob diversos pontos de vista.

Será notado que muitas conclusões obtidas no decorrer dos capítulos, são introduzidas e discutidas ao longo do trabalho, por ter o autor achado que desta forma a análise crítica do trabalho seria mais proveitosa. Deve-se dizer também, que um tanto quanto propositadamente, não se tratou dos diversos tópicos de maneira seguida, com uma concatenação que poderia parecer melhor ordenada, mas procurou-se expô-los sob diferentes ângulos de argumentação, em benefício do aprofundamento da exposição.

Na revisão bibliográfica, apesar de ter sido a mais ampla possível, fez-se referência aos trabalhos julgados essenciais para a pesquisa.

Paralelamente ao estudo dos modelos, foi levado a efeito um outro de caráter puramente qualitativo, mas não menos significativo, visando a uma possível identificação das fases neo-formadas durante o processo, tendo sido utilizada a técnica da difração de raios-X.

CAPÍTULO II

CONCEITUAÇÃO BÁSICA

Para a compreensão do problema cuja solução se apresenta neste trabalho, e considerando que ele, nas suas aplicações práticas, se dirige, principalmente a especialistas de mecânica dos solos, julgou por bem o Autor expor previamente dois aspectos conceituais básicos: a visão cinética-conservadora do solo em apoio ao principal ponto de ataque do problema, e o que se entende por reação e transformação.

A estabilização de qualquer tipo de solo (incluindo areia e qualquer outro material susceptível a tal) com a cal e o cimento portland, nada mais é do que a ação da interação química entre os materiais (minerais) existentes no solo (ou previamente adicionados) e os aditivos químicos escolhidos.

Assim, o processo consta de uma ou várias etapas onde reagentes desaparecem (minerais do solo e aditivos), e produtos são formados (hidrossílicatos e aluminatos de cálcio).

Durante um processo químico ou físico-químico, um parâmetro químico qualquer do sistema (ϵ), se monitorizado, geralmente fornece com o tempo um gráfico do tipo mostrado na figura (II-1). A estabilização química, assim como inúmeros outros processos que ocorrem nos solos, é regida por uma lei simples: trata-se do conservadorismo do solo. Como o percebeu e o disse com muita propriedade Demolon (1), o solo é um meio em equilíbrio e como tal está submetido à lei do deslocamento; ou seja, o

solo resiste a qualquer ação que tenda a tirá-lo do equilíbrio, a sua reação adquirindo uma intensidade proporcional à ação perturbadora.

Note-se que o solo (superficial) é antes de tudo um albergue da vida, e a conservação do seu meio (reação, umidade, temperatura) é muito importante, pois disso depende toda a vida nele localizada. É unicamente esta a razão porque a personalidade de um solo se manifesta energicamente pela influência de agentes que tentam modificar suas características.

Esta reação se reveste de três aspectos: (a) é verdadeiro, (b) é cômoda, (c) comporta inúmeras consequências. Vejamos alguns aspectos quantitativos acerca da manifestação do solo. Esta, pode ser expressa por uma curva em relação ao tempo, a qual pode tomar o aspecto hiperbólico ou exponencial segundo o fenômeno considerado. A figura (II-2) ilustra as diversas situações que podem ocorrer.

A curva A representa o aumento da ação, após pequena reação contrária, que tende para o infinito. É uma curva exponencial expressa pela seguinte equação: $dP/dt = Kt$ ou $\ln P = Kt + c$. Na curva B a ação perturbadora aumenta, também, exponencialmente, mas num determinado momento pára abruptamente porque a resistência torna-se repentinamente efetiva. É expressa pela equação $\Delta P/\Delta t = KP$, com o limite bem definido de P. Já para a curva C, a ação começa lentamente, tornando-se logo após rápida, diminuindo gradualmente enquanto a resistência aumenta, até que o nível de equilíbrio seja atingido e aí se estabilize. Este nível, representado pela letra E, não pode ser excedido (para de-

terminadas medições) e é a assíntota superior de uma curva sig-nóide, que corresponde à equação:

$\Delta P/\Delta t = KP \left\{ \frac{E-P}{E} \right\}$, onde E é a chamada capacidade li-mite de ação, correspondendo ao máximo efeito. A curva C' é uma variante de C muito encontrada, a diferença residindo no fato de não existir em C' a fase indutiva, com a ação progredindo mais ra-pidamente.

A figura (II.I) é um exemplo típico da reação do solo. A curva representa a dessecação de um solo argiloso pelo efeito da temperatura que é mantida próxima a 100°C. Pode-se ver que o solo freia tanto mais a saída de água, quanto mais se apro-xima do ponto em que já não haverá mais água a não ser aquela que possa ser retirada à temperatura na qual o solo se encontra. O carater conservador do solo se manifesta entre os pontos A e B. A extração de um cátion trocável, por ex. Al^{+3} com KCl-lN, tam-bém apresenta uma curva do tipo C'. Pelo exame da figura (II-I) é visto como a curva é informativa, permitindo que seja diferen- ciado o Al^{+3} trocável (\overline{OD}) daquele também extraído mas não trocá- vel (\overline{DE}), sendo notável do mesmo modo, a frenação da extração com a sua consequente nivelação.

Muitos outros fenômenos dos solos, seguem uma des- sas curvas: quando o solo se empobrece em humus, alcança certo ní- vel húmico abaixo do qual o teor de humus diminui muito lentamen- te. Por isso cada tipo de solo apresenta uma relação C/N carac- terística de um equilíbrio. Analogamente, quando o solo se empo- brece em fertilizantes, os rendimentos baixam e logo após se es- tabilizam.

Este conservadorismo não é um simples imobilismo, como pode ser pensado, e não exclui de modo algum o dinamismo do solo que é expresso pela curva representativa do fenômeno considerado. O solo deve esta inercia, no sentido físico do termo, às suas propriedades físicas e físico-químicas que lhe são conferidas pelos seus componentes, principalmente aos argilo minerais, concentrados na fração argila, ao humus e a outros fatores externos. Assim, no caso da estabilização, a afinidade química dos silicatos, suas propriedades ligadas a seu estado coloidal, a solubilidade muito reduzida da cal e o elevado valor específico da água, são fatores dessa inércia.

Que esta visão cinética do solo, que no entender do Autor é a mais geral possível, pois é válida para físicos, químicos, biólogos e engenheiros, é extremamente cômoda especialmente para seu estudo, é facilmente percebido. Quanto às consequências (resultados) que acarreta, das quais se pode ter uma idéia pelo simples exame das figuras anteriores, serão vistas no decorrer do trabalho, especialmente no tocante à estabilização.

Obviamente as leis da Química e Físico-Química são aplicáveis no decorrer das transformações no solo, e são justamente essas leis que regem e controlam o processo, do qual só é percebido o efeito final.

Nos parágrafos seguintes procurar-se-á dar uma idéia clara do processo, sob o ponto de vista físico-químico da interação solo/aditivo alcalino, que nada mais é do que uma transformação química.

Ver-se-ão, agora, os conceitos de reação e transformação. Os gregos são os responsáveis pelo primeiro registro da idéia de que a matéria é composta de átomos. (Hoje, esse fato é tão amplamente aceito que pode ser considerado como o ponto sobre o qual repousa toda e qualquer discussão da Ciência). Diz-se que esses átomos se atraem e se repelem reciprocamente e aceita-se que as forças que atuam entre eles, levam à formação de ligações químicas, as quais os mantêm unidos.

Considerando uma reação química como uma transformação onde ligações entre átomos são formadas e quebradas, então, quase a totalidade das transformações observadas envolvem reações químicas.

Qualquer rearranjo de átomos, íons ou moléculas de um sistema que tenha uma configuração metaestável, para outra de menor energia livre, é considerado como sendo uma transformação. O produto de uma transformação não precisa necessariamente ser uma configuração estável, podendo ser um outro estado metaestável de menor energia livre que o anterior. É então ainda possível para esse produto sofrer outras transformações de modo a que seja atingida uma configuração mais estável, essa sequência podendo ser repetida até que uma forma realmente estável seja alcançada.

Embora cada estágio nesse sentido seja uma reação separada, na prática é usual ocorrer, principalmente para processos com múltiplos estágios, um entrelaçamento desses estágios; essa interdependência tornando não só a compreensão qualitativa mas, também, a quantitativa da transformação global, bem mais difícil

que no caso de existir um simples estágio ou então da inexistência de interdependência.

Uma transformação pode envolver um completo rearranjo de cada partícula do sistema, ou então somente uma fração das partículas é afetada durante o processo. A transformação é dita homogênea se ocorre num sistema homogêneo (uma única fase); se envolve duas ou mais fases é dita ser heterogênea.

O homem tem por milhares de anos, observado tais transformações e tem apreendido a controlá-las, em parte para seu proveito e em parte para seu prejuízo. A idéia de que átomos são mantidos juntos por ligações químicas, as quais podem variar, explica prontamente a existência de transformação. Mas não permite que se possa controlar as condições que regulam essas transformações. Por meio de observações repetidas, sabe-se que o papel queima na atmosfera e o vidro não; o ferro enferruja e o ouro não; o açúcar pode ser digerido por nós e a celulose não. Mas entendido o suficiente em relação a esses processos, pode-se descobrir inevitavelmente como diminuir a possibilidade do papel queimar e do ferro enferrujar; também como converter a celulose em alimento digestível e de gosto agradável, e portanto como controlar ao menos parcialmente o processo. Todas essas descobertas têm como resultado o aumento de nossa habilidade em compreender e controlar o mundo que nos circunda.

Uma questão delicada que não é facilmente respondida unicamente através da observação das mesmas é a da ocorrência das transformações (embora assim não pareça). Tome-se o exemplo do ferro da parte exterior e da interior de um alto-forno. O da

exterior está enferrujando enquanto que, no mesmo instante dentro do forno a transformação contrária esta ocorrendo, ou seja, a ferrugem é convertida em ferro metálico, ambas as reações ocorrendo simultaneamente e a alguns centímetros uma da outra, mas em direções opostas.

A simplificação desta questão é conseguida considerando-se dois aspectos fundamentais inerentes a qualquer transformação:

- (a) o mecanismo da transformação
- (b) a extensão da transformação.

O item (a) é o modo pelo qual se fica conhecendo intimamente o processo através da qual se efetua a transformação, ficando-se então em condições de modificá-lo de acordo com a necessidade. A extensão da transformação mede o grau com que o(s) reagente(s) se transforma(m) no(s) produto(s). É um dado fundamental para a elucidção do mecanismo. Exemplificando com o jogo de boliche, a extensão de uma transformação pode ser medida pelo número de pinos derrubados. Ela chega ao fim se nenhuma quantidade detectável de pelo menos um dos reagentes é encontrada no ato da medição. Por outro lado, ela não ocorre se nenhum produto é detectado. A queda de todos os pinos ("strike") corresponde a uma transformação completa e uma bola na canaleta a nenhuma transformação.

Um dos principais meios de se descobrir o mecanismo de uma reação ou transformação, é o estudo da cinética química, ou seja, o estudo da variação das concentrações das substâncias reagentes em função do tempo, temperatura e pressão. A comparação da cinética observada experimentalmente com aquela derivada em bases de modelos assumidos a priori; é o meio mais pode-

roso de elucidar os fenômenos atômicos envolvidos na transformação. Os fenômenos elementares podem variar desde o movimento e colisão de simples átomos ou moléculas, até complicadas interações envolvendo a ação cooperativa de muitos átomos ou moléculas simultaneamente ou não.

A maior parte das reações e transformações envolve um número consecutivo ou simultâneo de eventos básicos, e naturalmente as dificuldades e incertezas no seu tratamento são consideráveis.

Tal tipo de estudo invariavelmente fornece dados sobre a velocidade das reações e a partir de tais dados, preciosas informações concernentes ao mecanismo podem então ser inferidas. Não há necessariamente uma correlação entre a velocidade da reação ou transformação e o seu mecanismo. O mesmo pode ser dito para a sua extensão no equilíbrio. Deste modo, certas transformações de complicado mecanismo, como a combustão do hidrogênio com oxigênio, alcançam quase seu fim à temperatura ambiente, mas a uma velocidade muito baixa, enquanto outras também com mecanismo complexo, como a digestão da glicose, chegam ao fim a velocidades mais altas. Já a dissolução de um sólido em água, pode ocorrer em pequena extensão mesmo que sua velocidade seja muito alta.

A principal maneira de correlacionar a extensão de uma transformação está em termos da distribuição da energia entre os reagentes e os produtos. Isto é possível através da termodinâmica química.

Portanto, é sob estes pontos de vista que a presen

te investigação é levada a efeito, o modelo matemático construído, e um possível mecanismo proposto. Descoberto um mecanismo para a interação química solo /aditivos, novas perspectivas se apresentam e as suas limitações passam a ficar descobertas. Por outro lado novos caminhos são abertos à pesquisa como o uso de aceleradores que atuem em determinada fase do mecanismo, acelerando e melhorando o processo. O uso de aditivos suplementares também é outra boa possibilidade.

CAPÍTULO III

REVISÃO E DISCUSSÃO: O MODELO FÍSICO

III.1 - Histórico da estabilização

No ano de 1925, McCaustland reportou o uso da cal hidratada para a estabilização de solos na América do Norte. Após 23 anos, em 1948, Aaron levou a efeito o primeiro grande uso da cal na construção de pavimentos, quando 2% de Ca(OH)_2 foi utilizada para reduzir o índice de plasticidade de um solo do Texas. Em 1952, Levchanobskü sugeriu os seguintes teores ótimos de cal: para solos argilo-arenosos e mecanicamente estáveis, 4 a 5%; solos argilosos e siltosos de textura média, 6 a 7%; e para solos altamente argilosos, 7 a 8% de cal. Neste mesmo ano, Goldberg e Klein concluíram a partir de seus resultados de difração de Rx e análise térmica diferencial, que misturas de bentonita (Wyoming) e cal não reagem com a formação de hidrosilicatos e aluminatos de cálcio, mas que somente a cal é convertida em carbonato. Em junho deste ano, numa conferência no MIT acerca de estabilização de solos, Murray expressou seus conceitos sobre como os mais diversos aditivos agem sobre o solo na estabilização química; conceitos esses válidos até hoje em dia, mas nada adiantou em definitivo principalmente sobre a troca catiônica e as reações pozolânicas. Durante o ano de 1954, a National Lime Association of America publicou um folheto descrevendo como avaliar e preparar misturas solo/cal no laboratório, e como construir estradas estabilizadas com cal. Clare e Grunchlay em Zambia, 1957, estabilizaram com sucesso para uso em bases, cascalhos lateríticos com 2 a 3% de cal. No ano de 1958, Handy apresentou um dos primeiros tra

balhos de estabilização utilizando cimento portland, e o Road Research Laboratory reportou uma relação linear entre a resistência à compressão simples e o CBR para solos lateríticos estabilizados com cal a 7 dias de cura. Em 1959, Lambe, Michaels e Moh fizeram uma tentativa de melhorar a performance do solo/cimento pela adição de compostos alcalinos e Lund e Ramsey reportaram o aumento e a diminuição do limite de liquidez em solos tratados com cal, dependendo do tipo de solo; assim como também a diminuição do índice de plasticidade. Neste mesmo ano, Brand, Wand e Schoenberg mostraram como a cal virgem melhorou as propriedades mecânicas de um solo (loess) argiloso altamente sensível a água. O primeiro ano da década de 60 foi um ano marcante para a estabilização de solos. Hilt e Davidson propuseram o denominado "ponto de retenção de cal", e Eades e Grim num trabalho que pode ser considerado como o início do conhecimento sobre o processo de estabilização solo/cal, provaram a ocorrência de reações pozolânicas com a formação de hidrosilicatos e aluminatos cálcicos. Além disso, estabeleceram a partir dessa data que a troca catiônica tem papel importante no processo. Após seu trabalho, uma quantidade enorme de investigações foram feitas, sendo que só as consideradas importantes são então citadas. No ano seguinte, 1961, Hilt e Davidson isolaram e caracterizaram um produto cristalino proveniente da reação entre uma montmorilonita e a cal. Remus e Davidson mostraram que a energia de compactação tem grande influência na resistência obtida, comparando os métodos padrão e modificado da ASTM-AASHTO, para compactação. Novamente Eades e Grim, agora juntos com Nichols, mostraram a formação de neo-compostos provenientes da interação solo/cal, coletando e analisando solos estabilizados "in situ", na Virginia em 1962. Dumbleton

em 1962 concluiu que para a construção de estradas (bases) no Rei no Unido, cascalhos argilosos podiam ser utilizados desde que esta bilizados com cal e para um tráfego leve. Em 1963, Glenn e Handy apresentam ótimo trabalho de identificação de produtos da reação minerais argila-cal; Herzog e Mitchell propõem um modelo para a interação argila/cimento, baseados em medidas de pH e de terminações químicas da cal livre.

O ano de 1965 também foi extremamente importante. Diamond e Kinter dividiram em dois estágios a estabilização: uma rápida interação durante a qual as propriedades plásticas do material são alteradas (ocorre adsorção) mas que gera pequena resistência permanente, e um outro tipo de interação, lenta, na qual se desenvolve o ganho quase que total de resistência, devido à formação de neo-compostos. Moh publica o resumo da sua tese de doutorado terminada em 1961 e outros resultados obtidos em 1962, sobre os mecanismos da reação entre os minerais do solo, o cimento e a cal. No ano seguinte, 1966, Diamond e Kinter detalham o fenômeno da adsorção no processo da estabilização solo/cal. Croft em 1967 publica suas idéias acerca das estruturas de solos estabilizados com agentes cimentantes. Em 1968 aparece a excelente revisão de Ingles sobre os avanços feitos no espaço 1961-1967 na estabilização química de solos; juntamente com talvez o melhor trabalho de identificação de produtos de reação, levado a efeito por Willoughby e outros. Aparece também nesse ano, o trabalho de Ormsby e Bolz, de identificação e observação do sistema caulinita/cal. Por outro lado, Thompson conclui que todos solos finamente granulados reagem com a cal, tendo as suas trabalhabilidade, plasticidade e propriedades de expansão, bastante melhoradas. Em 1969, De Graft, Johnson e Bhatia, afirmam que a resista

tência à compressão (não confinada) igual a 1034 KN/M^2 (150 psi) é o valor recomendado pelo Central Road Research Institute of India, para bases nos trópicos. Ingles em 1970 publica um trabalho importantíssimo onde analisa os diversos modos pelos quais um solo pode se tornar estabilizado, e apresenta um sólido modelo físico baseado em análises químicas. Em 1972, Stocker resume e amplia o modelo onde a difusão tem papel preponderante no processo de estabilização; e finalmente em 1979, Cabrera e NwaKanna iniciam a modelagem matemática da estabilização.

Porém, aquele que realmente quizer se iniciar nos Mecanismos da Estabilização Química de Solos, deve no entender do Autor se referir aos seguintes trabalhos, oriundos da área de Engenharia Civil: (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), e (9). Estes estudos são os que parecem ao Autor realmente, por lançarem luz sobre o assunto; podendo-se dizer que praticamente todo o mecanismo da interação solo/aditivos alcalinos (principalmente solo/cal), no tocante ao modelo físico, encontra-se diluído e disseminado nessas obras. Como pode ser percebido, todos os trabalhos citados pertencem à Engenharia Civil diretamente envolvida com a estabilização, mas isso não significa que unicamente essa é a fonte sobre o assunto. Existe outra, também da Engenharia mas mais abrangente, que é a área da Ciência dos Materiais e que congrega e emprega os esforços de físicos, químicos, metalurgistas e engenheiros, principalmente no estudo de materiais pozolânicos e de construção. A parte de pozolanas apesar de muito desenvolvida e apresentada, não se coaduna bem com o nosso interesse pois as condições de estudo são fortemente desviadas das encontradas na estabilização. Mas isso não invalida os estudos oriundos desse campo, que são aproveitados na parte experimental

e de discussão desta tese, para fins de comparação, existindo ótimas contribuições que fazem com que os trabalhos experimentais sobre estabilização devam ser cada vez mais incentivados pois há certa defasagem (talvez devida à razão anteriormente aludida) entre as duas áreas. Assim, Mielenz e colaboradores (1951-1959) concluíram que a caulinita não apresenta atividade pozolânica e não reage com o hidróxido de cálcio, e Turriziani (10) que a caulinita só reage a 20°C com o hidróxido de cálcio, após calcinação a uma temperatura média de 600°C. Ver-se-á que mesmo à temperatura ambiente, ocorre reação entre os argilo minerais e o hidróxido de cálcio, o suficiente para que importantes modificações ocorram no comportamento desses minerais.

Apesar de volumosa, a literatura da estabilização (800 a 1000 "papers" até 1965) é um tanto quanto repetitiva, a maioria dos trabalhos referindo-se à detecção e identificação (a maior parte das vezes tentativa) de compostos neo-formados. A característica dominante nos estudos apresentados, é uma certa confusão aliada à indeterminação justamente pela falta do corte epistemológico no esquema de investigação. Conclusões conflitantes existem, fazendo com que se fique desorientado. Certas questões podem, à guiza de exemplo, ser enumeradas todas tendo respostas contraditórias, como um exame à literatura facilmente evidencia:

- (a) o ataque ocorre principalmente nas superfícies basais ou nas prismáticas dos cristais?
- (b) qual a camada mais afetada; a de sílica ou a de alumínio?
- (c) o ataque é local ou generalizado?
- (d) há a solubilização da sílica e/ou da alumina?

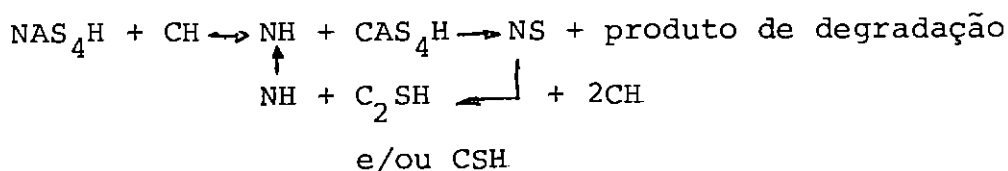
(e) essa solubilização é congruente ou incongruente?

(f) ocorre o "spot-welding", ou um processo de ex-solução?

É perceptível também uma certa perda da noção sobre o que realmente é importante e deve ser estudado e esclarecido. Desse modo, Stocker (9) discute intensamente se os produtos formados se depositam no local de sua formação ou se migram para outros pontos e se assim o fazem, como.

Existem excelentes trabalhos nos quais a identificação de produtos foi feita com todos os requintes da técnica disponível, mas ninguém até hoje conseguiu tirar proveito dessa perfeita caracterização mineralógica de certos produtos formados. Isto porque concorda-se que o conhecimento das fases neo-formadas pouco soma à compreensão sobre o mecanismo do processo, havendo um consenso de que é ilusório o fato de se poder descobrir ao menos parcialmente os caminhos químicos da interação solo/aditivo. Isto será discutido mais adiante.

Um outro ponto de crucial importância é a não existência de um conceito claro de mecanismo. Por esta razão é que o triplete de reações químicas propostas por Za-Moh, é comumente interpretado como sendo o mecanismo da interação solo/aditivo, encontrando-se na maioria das revisões acerca de mecanismos da estabilização química, que o mecanismo pode ser apresentado como:



Este emaranhado de equações demonstra muito bem o desenvolvimento acerca do processo, pois equações químicas não traduzem o mecanismo pelo qual um fenômeno químico ocorre, mas apenas expressam as espécies nele envolvidas e em que quantidade. No caso da interação solo/cal, não se sabe até hoje a estequiometria de qualquer reação química, e por isso não é certo que se escreva equações químicas e tome-se-as como certas e rigorosas. Por exemplo, quando se escreve $2C_3S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH$ não se quer dizer que a hidrólise do C_3S ocorra exatamente de acordo com a equação. Para ser mais correto deve-se escrever $C_3S + (2,5+n)H \rightarrow C_{1,5+m} + (1,5-m)CH$ e então para determinadas condições, determinar os valores de n e m . Observe-se que as equações escritas acima, mesmo não carecendo de coerência estequiométrica, não fornecem praticamente nenhuma informação mecanística.

III.2- O mecanismo reacional

Urge, neste início do trabalho, esclarecer por definitivo o significado dado no trabalho, à expressão mecanismo reacional.

O mecanismo de uma reação ou transformação pode ser visto como sendo a etapa ou série de etapas, através das quais os reagentes iniciais interagem no processo de formação dos produtos. Voltando ao jogo de boliche, seu mecanismo consiste em ir para a pista, escolher uma bola, tomar impulso, rolá-la na direção dos pinos, atingí-los e fazê-los cair. O efeito total ou resultado líquido alcançado pela efetivação da pancada, se realiza através de complicado mecanismo ou série de etapas. Cada etapa exige o êxito completo de todas as outras anteriores antes que

possa ocorrer, o efeito total sendo a soma dos efeitos de cada etapa. Isso implica em que se todas as etapas podem ser descobertas, cada uma individualmente no mecanismo, é ordinariamente mais fácil de ser compreendida do que o total da transformação. Por vezes torna-se impossível conhecer a natureza de uma ou de todas as etapas, mas o conhecimento de algumas pode simplificar consideravelmente o problema da compreensão das características do mecanismo global.

Por outro lado, o mecanismo de uma transformação química pode ser visto e estudado sob dois aspectos diferentes e geralmente confundidos: o macroscópico e o microscópico. O aspecto macroscópico leva em conta as etapas observáveis experimentalmente, e que são o resultado das transições atingidas por um grande número de repetições de um ou mais fenômenos atômicos e/ou moleculares que se repetem inúmeras vezes. Já o microscópico é a elucidação desses fenômenos atômicos ou moleculares básicos que se repetem muitas vezes, a nível atômico ou molecular.

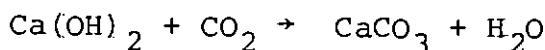
Desse modo, com as dúvidas localizadas, a conceituação de mecanismo reacional assente, e um objetivo estabelecido, podem então ser revistos os quatro fenômenos aos quais se cre dita as mudanças operadas no solo pela adição dos aditivos. Entenda-se por fenômeno a reação química ou as reações químicas responsáveis pelas mudanças observadas. É facilmente entendido que a reunião de dois ou mais fenômenos não pode ser tomada como sendo o mecanismo do processo.

São em número de quatro os fenômenos citados:

1º) Floculação, devida a:

- (a) troca catiônica;
- (b) aumento da CTC-pH dependente;
- (c) aumento da concentração de eletrólitos na água dos poros.

2º) Carbonatação, devida a:



esta reação é rápida e inicia-se imediatamente à exposição da cal ao ar atmosférico.

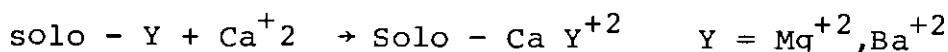
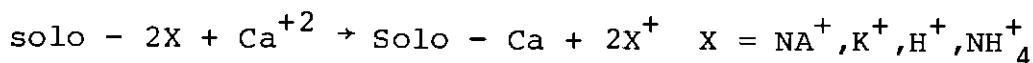
3º) Químico-adsorção de moléculas de Ca(OH)_2 .

4º) Reações pozolânicas.

Para que a ação de cada fenômeno seja mais facilmente compreendida, cinco faixas de pH são então consideradas:

- (I) $\text{pH} < 4,0$
- (II) $4,0 < \text{pH} < 5,6$
- (III) $5,6 < \text{pH} < 7,6$
- (IV) $7,6 < \text{pH} < 10,0$
- (V) $\text{pH} < 10,0$

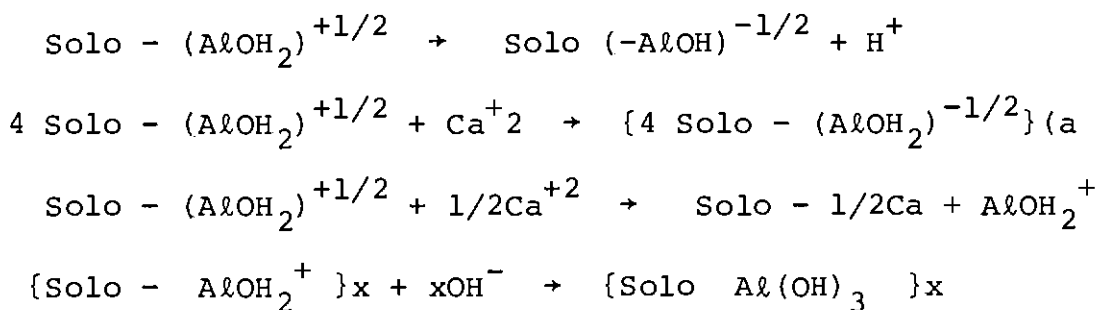
Na faixa (I) ocorre, essencialmente, a troca iônica da maior parte do íon H^+ e, também, de alguns cátions.



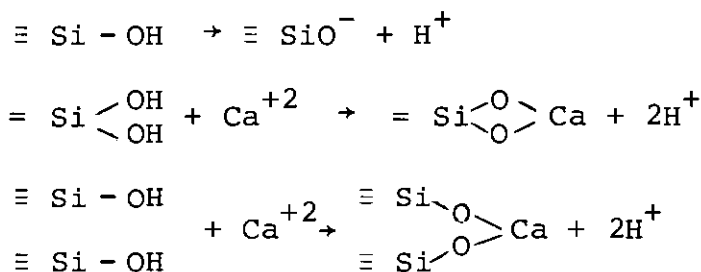
Na faixa (II), Al^{+3} trocável é neutralizado e pequena parte de H^+ - pH dependente é deslocada:



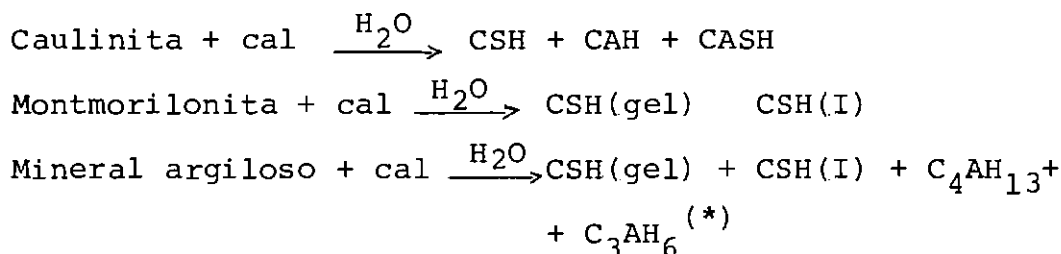
A faixa (III) é caracterizada pelo início da reação de polímeros terminais de hidroxí-alumina, $-AlOH_2$



Na faixa (IV), os grupamentos silanol começam a reagir:



Por última, a faixa (V) comporta o início das reações citas pozo_lânicas:



Estas cinco faixas de pH provêm de observações co_lhidas pelas titulações potenciométrica e condutimétrica dos argi_lo-minerais em suspensões aquosas diluídas (0,25 a 5%), com ba_ses alcalinas e alcalino-terrosas.

Na titulação de um solo ou argilo-mineral, o pH ele_va-se rapidamente até atingir o valor pH 10,0. Atingido esse valor, o rápido aumento é sustado até que no pH 11 aproximadamen_te, a variação passa a ser bastante lenta, evidenciando ser essa

uma região tampão. Foi durante muito tempo atribuída à carga pH-dependente essa lenta variação, mas, recentemente, ficou provado Jackson, M.L. (11) que essa carga é pequena e responde por não mais do que 0,5% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ neutralizado. O problema só deve preocupar quando for detectada grande quantidade de material alofânico, o qual apresenta carga dependente da ordem de 90 meq/100g. Atualmente, a carga pH-dependente é atribuída aos polímeros de hidróxido de alumínio parcialmente neutralizados, e associados aos minerais argílicos.

Quando o pH atinge o valor 10, se a suspensão for filtrada e lixiviada com uma solução de KCl -1N, a totalidade de íons positivos e de hidroxilas é recuperada, o que demonstra a reversibilidade dos complexos formados até esse ponto. Mas, se a suspensão após a filtração for seca a 110°C , parte do cálcio, melhor dizendo do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, não é recuperado pela lixiviação salina, mas o é por uma lixiviação ácida. A interpretação deste fato parece clara: com o aumento da temperatura ocorrem reações químicas (conforme a temperatura vai aumentando) irreversíveis, com a formação de produtos virtualmente insolúveis em água e na solução salina, mas não na solução ácida. Pode, também, ocorrer a fixação do hidróxido na trama cristalina, em lugares inacessíveis ao íon K^+ mas não ao íon H^+ (cavidades hexagonais formadas pela reunião dos tetraedros de sílica). No entender do autor só com análises químicas detalhadas, é que essa explicação pode ser confirmada ou não. Note que SiO_2 e Al_2O_3 são liberados pelos argilo-minerais até pelo tratamento com água do mar, como demonstrou D.Carrol(12)

* Devido ao fato anteriormente discutido sobre o não conhecimento da estequiometria das reações, estas foram escritas do modo apresentado e naturalmente são apenas ilustrativas.

A variação do pH a partir do valor $\text{pH}=10$ é bastante lenta, isto podendo ser tomado como um indício de que o hidróxido adicionado é rapidamente retirado de solução. Ou seja: quando determinado volume da solução alcalina é adicionada à suspensão cujo $\text{pH}>10$, a variação de pH acusada pelo potenciômetro é pequena mas perceptível, mantendo-se o pH no novo valor durante bastante tempo, findo o qual é quase sempre notada nova variação, para menos, no pH. Este fato é demonstrado pela adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,0432N (solução saturada) à suspensão (1% m/v) de um solo montmorilonítico até o pH ter atingido o valor $\text{pH}=11,4$, após o que seu valor foi medido em relação ao tempo, tendo sido constatada a seguinte sequência:

TEMPO (horas)	0	1	2	3	4	24	120
pH	11,4	11,3	10,6	10,3	9,8	9,0	7,8

Pelo exame do quadro acima é visto que apesar da titulação de um solo ser um processo dinâmico, a obtenção do equilíbrio (químico) tal qual na análise termo-diferencial (ATD) não é fator determinante para que conclusões possam ser inferidas. Também é visto que a cal é lentamente consumida, mas é um resultado mais qualitativo do que quantitativo, servindo porém para evidenciar a possível ocorrência de reações pozolânicas mesmo nessas condições.

A troca catiônica tem justificada a sua inclusão nos quatro itens anteriores, pela maior resistência ao cisalhamento e o menor inchamento (swelling) de solos e argilas cálcio-saturadas. Contra, existe o simples fato de que solos e argi-

las sódicas e também já previamente saturadas com íon Ca^{+2} , respondem igualmente bem à estabilização.

No caso da floculação, o efeito agregador de cátions polivalentes sobre colóides negativamente carregados e o aumento da concentração de sais, são as causas pelas quais a floculação ser citada. Porém, muitas substâncias floculantes (por ex. ácidos) não têm efeito estabilizador, e além do mais, o conceito de floculação não pode ser aplicado no sentido usual do termo, porque os solos já se encontram naturalmente floculados.

A respeito da carbonatação, a presença de carbonatos em solos tratados com reativos alcalinos, e a natural cimentação devida à carbonatos de solos em áreas áridas, são os argumentos a seu favor. Por outro lado, os carbonatos podem ser substancialmente eliminados sem prejuízo para a resistência mecânica (exceto em calcretes).

Um ótimo exemplo da ação, talvez desses três fenômenos em conjunto foi-nos fornecido por Uppal e Chadda (13), que tratando com cal um solo indiano (Black Cotton), obtiveram os seguintes resultados mostrado na Tabela (III-1).

No tocante as reações pozolânicas, Inglês (61-67) apresentou as possíveis fontes de resistência devidas a essas reações. São:

- cimentação silicosa - devida à presença de silicatos alcalinos ocorre a conhecida gelificação desses compostos, formados pela liberação de sílica pelos argilo-minerais em ambiente alcalino.

Este tipo de cimentação é conhecido na natureza, ocorrendo em solos de áreas extremamente ácidas.

- cimentação aluminosa e ferruginosa - devido à presença de fases alumino-silicatadas (hidrogarnet) e aluminosas (gibbsita, nordstrandita), e também pela gelificação de aluminatos. O exemplo natural são as lateritas.

Contra esses tipos de cimentação, opõem-se os fatos de que a cristalização de géis é lenta, e a resistência mecânica de tais géis é muito baixa para explicar o instantâneo ganho de resistência em sistemas estabilizados; pois a cimentação requer ligações e nenhuma ligação entre os minerais do solo e os neo-formados foi até o presente momento demonstrado. No tocante à cimentação ferruginosa, muitos solos contêm pouco ferro, que pode ser removido totalmente sem perda na resistência. Além disso, o Fe_2O_3 solúvel aumenta muito devagar com o aumento da cal, o ligeiro aumento sendo atribuído a um efeito de superfície, que cresce com a extração da sílica e do alumínio. Sabe-se também que o hidróxido fêrrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, gelatinoso recém preparado, apresenta fraca atividade frente à cal{Turriziani, R. (14)}

A microfricção via cristalização, apoia-se na forma alongada de certos minerais neo-formados, que agem como reforço mecânico. Mas há que se levar em conta que nas condições normais de estabilização, a cristalização é lenta e macrocristais são raramente formados (talvez nunca maior que 1μ), exceto sob condições hidrotermais.

TABELA (III-1)

AMOSTRA	% Cal	% <2 μ	% <5 μ	% <10 μ	% <20 μ	% <50 μ	% > = 200
1	0	64,6	72,6	81,2	87,9	93,9	5,0
2	0,5	45,9	55,8	66,9	75,8	94,1	6,0
3	1,0	30,8	40,9	48,6	54,0	93,0	7,0
4	2,0	22,6	29,1	35,0	39,6	94,0	6,0
5	3,0	18,4	23,7	28,8	32,4	94,1	6,0
6	4,0	14,2	17,9	20,7	32,1	73,1	27,0
7	5,0	9,0	8,9	9,3	33,8	41,0	59,0
8	7,0	6,6	6,1	6,4	16,5	34,9	65,0

A densificação provocada pelo enchimento dos vazios, devido à expansão dos produtos de hidratação (principalmente para o solo -cimento), pode ser fonte de resistência devido à forte correlação entre porosidade e resistência, e à conhecida capacidade de inchamento de géis cimentícios. Porém, nenhuma dessas razões é suficiente por si para inibir o processo de fratura, sem haver ligação com os minerais do solo e/ou o aumento da microflicção.

Finalmente, devido à existência de um nível ótimo de aditivo, acima do qual o ganho de resistência é menos marcado, em certos casos diminuindo, a cobertura de partículas por uma película de produtos, foi sugerida. Mas existem diferentes ótimos para diferentes propriedades, com um mesmo aditivo.

O fenômeno da adsorção foi proposto por Diamond e Kinter (9) e explica pelo menos parcialmente a ação tampão dos

argilo-minerais. Propuseram esses pesquisadores um mecanismo na qual a etapa inicial é a adsorção de moléculas de Ca(OH)_2 pelas superfícies dos argilo-minerais, conclusão tirada por um estudo de suspensões diluídas (argila/solução = 1/400) de caulinita e bentonita. Obtiveram isotermas de adsorção que sugerem adsorção multimolecular, e em vista disso concluíram que:

- a) O Ca(OH)_2 é adsorvido da suspensão a uma velocidade rápida. Esta adsorção é reversível dentro de certo período;
- b) desde que tanto o íon Ca^{+2} como o íon OH^- são adsorvidos em quantidades equivalentes, a carga negativa das partículas não é alterada.
- c) a continuação lenta da adsorção após uma rápida retirada de hidróxido da solução, parece indicar a ocorrência de diversos fenômenos, como a possível entrada de Ca(OH)_2 , lenta e restrita, nos espaços interlamelares e reações pozolânicas com a formação de neo-compostos:

Acreditam também que pelo menos em misturas úmidas, os compostos formados se desprendam das superfícies dos argilo-minerais (onde foram formados), como se fossem estilhaçados, liberando então nova porção superficial intacta para posterior adsorção e reação. Esta é uma conclusão para a qual não forneceram evidência experimental.

- d) no sistema cal(argila)água uma reação imediata ocorre entre as arestas que contêm íons alumínio expostos e a cal adsorvida nas suas superfícies ou

na superfície de outras partículas. Em particular essas reações ocorrem nos pontos de contacto entre as arestas de uma partícula e as faces ou a face das partículas adjacentes da estrutura "card house" dos flocos.

Dois outros pesquisadores, Ho e Handy (15) estudaram o comportamento de suspensões argilo-mineral montmorilonita/cal, com o intuito de esclarecer o denominado ponto de retenção de cal (PRC). Suspensões de bentonitas sódica e cálcica foram preparadas com diferentes quantidades de Ca(OH)_2 e suas viscosidades medidas. O potencial zeta também foi medido para todas as misturas. Entre as conclusões a que chegaram, estão as que indicam que a retenção da cal requer um pH alcalino, não ocorrendo abaixo de $\text{pH}=11$ e é máxima a $\text{pH}=11,75$. As similaridades destas conclusões com as obtidas pelas titulações, são óbvias. Mediram a quantidade de cálcio trocável, determinando o Ca^{+2} não extratível com uma quantidade de água suficiente para dissolver toda a cal adicionada, e aquele extraído com uma solução $\text{KCl}-1\text{N}$. Acerca desta operação é preciso dizer que os extratos assim obtidos, com lavagem com suficiente água para dissolver a cal adicionada inicialmente, não são particularmente informativos. Se a adsorção do hidróxido ou de seus íons envolver uma relação potencial/capacidade tal como é usualmente considerado em pedologia, tais lavagens não removerão o hidróxido preso com uma energia de ligação significativa. Assim, nem as quantidades inicialmente sorvidas, nem as concentrações nas águas de lavagem no equilíbrio, foram medidas, de modo que a significância desse cálcio trocável é muito difícil de ser apreciada. Não lograram detectar via RX e ATD, produtos formados, nem acima e nem abaixo do PRC. Por meio de

ATD de amostras secas, detectaram Ca(OH)_2 para porcentagens da cal acima do PRC, mas não abaixo. Na medição dos potenciais zeta, fizeram uma série de conjecturas que tornaram os resultados difíceis de serem interpretados e creio então que por isso, não podem ser tomados como prova independente.

Sivertesev (16) desenvolveu uma teoria químico-coloidal para explicar a pega e o endurecimento de cimentos pozolânicos, onde a adsorção da cal e a sua deposição em pontos ativos da pozolana têm papel preponderante. Estabeleceu isoterma de Freundlich como uma primeira aproximação para a tripolita, o trasso, hidrogéis de sílica e alumina e metacaulinita. Concluiu também que a adsorção da cal se faz com forte ligação da água pela pozolana, havendo a formação de uma micela e que quanto maior for a fixação de água, maior a atividade pozolânica.

Krasil'nikov (17), enfatizou que a porosidade e a superfície específica dos materiais pozolânicos têm extrema importância, pois controlam a adsorção química da cal.

Realmente a adsorção, natural e espontaneamente se apresenta para a explicação de todos estes fatos que começam a ocorrer a partir de $\text{pH}=10$. Esta explicação parece ser plenamente satisfatória, pois além de ser um fenômeno usual na química coloidal, não existe até o momento, outro que se adapte tão bem aos resultados. Inúmeros outros trabalhos relacionados com a reatividade de solos e dos minerais componentes dos solos, frente a diversas substâncias químicas, onde tanto a troca iônica como a adsorção são dadas como explicação, existem e merecem um pouco de atenção pois são, sem dúvida alguma, um elo na cadeia do escl-

recimento.

Porém, antes disso, cabe chamar a atenção do leitor para a quarta conclusão (d) apresentada por Diamond e Kinter(2). Ela é um tanto quanto deslocada do trabalho deles, não tendo sido apresentada evidência de modo algum que a comprovasse. Pode-se dizer que ela é intuitiva (e a intuição é muito necessária, não podendo ser esquecido que é antes de tudo o contrário da timidez, inibição), pode ser sentida, e inclusive estendida para adquirir um caracter mais amplo. A expressão "pontos de contacto" é a parte fundamental da conclusão e será analisada com detalhes mais adiante. Nesta altura, apenas o seu registro é suficiente.

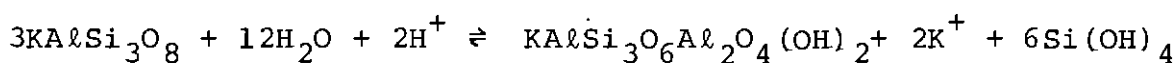
Quanto às reações pozolânicas, elas podem ser examinadas pelo prisma de termodinâmica química, aspecto nunca abordado na literatura. A maioria dos dados disponíveis são encontrados na química dos cimentos, tendo a escola Russa de Física-Química dado grande impulso à termodinâmica de hidratação de silicatos e aluminatos de cálcio. De particular interesse é o trabalho de Mchedlov e Petrosyan (18) onde tratam de termodinâmica e termoquímica de hidratação dos cimentos com rara erudição e cuidado. Um outro excelente trabalho, que ilustra o uso da termodinâmica na área de Geociências, é o de Perkins, Westrum e Essenre (19).

A base da termodinâmica é a determinação do valor de ΔG , de acordo com a equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Se seu valor for negativo, a transformação ocorre espontaneamente ou naturalmente; se positivo a transformação não é espontânea e a direção natural é

a oposta. Sendo numericamente igual a zero, o sistema está em equilíbrio com respeito à transformação considerada.

A palavra "espontânea" aplicada a variações de estado num sentido termodinâmico, não deve ser dado um amplo significado. Ela simplesmente significa que a transformação é possível, mas não prevê qualquer informação a cerca do tempo requerido para que ela ocorra. Diz-nos apenas o que pode acontecer, mas não com que velocidade.

A entalpia, numa primeira aproximação é a medida da força de ligação (química) atômica. Pela equação acima é visto que um valor negativo de ΔH (transformação exotérmica) e um positivo de ΔS , ajudam no estabelecimento da tendência da transformação. A diferença entre ΔH e ΔG é $T \cdot \Delta S$, onde ΔS basicamente é a medida da desordem do sistema, sendo no caso das reações pozolânicas determinada principalmente pela quantidade do componente água. Para que se tenha uma ideia da importância, termodinâmica da água, neste momento, façamos algumas considerações. Por exemplo, a equação $(\Delta G)_{H_2O} = 1364 \log (p/p_0)$ fornece a diferença de energia livre da água (cal/mol H_2O) no solo, de acordo com a sua pressão de vapor em uma dada condição (p) e a pressão padrão (p_0). Num solo seco ao ar com uma umidade relativa, digamos de 50%, a água tem uma diferença de energia livre igual a $\{-1364 \times 0,301 = -410 \text{ cal/mol}\}$. Esta não é uma quantidade desprezível quando introduzida por exemplo, na equação da lei da ação das massas para a alteração do feldsfato-K em muscovita:



para a qual tem-se que:

$$K_r = \frac{\{K^+\}^2 \{Si(OH)_4\}^6}{\{H^+\}^2 \{H_2O\}^{12}}$$

e então:

$$\log K_r = 2 \log \{K^+\} + 6 \log \{Si(OH)_4\} - 2 \log \{H^+\} - 12 \log \{H_2O\}$$

Nesta situação o valor de K_r é aumentado de 12 ($\log 0,5$) = 3,6 vezes. Isto equivale a aumentar $2 \log K^+ + 6 \log Si(OH)_4$, o que naturalmente a pH constante, tende a deslocar o equilíbrio da equação de intemperismo para a esquerda. Logo, a alteração felds-fato-K mica para a qual ΔG (usando $(H_2O) = 1$) é dada por 1364 $\log k = -1364 \times 4,9 \times 2 = 13370$ cal/mol mica, sofre uma redução de energia livre de $1364 \times 3,6 = 4930$ cal/mol mica, o que representa uma queda de quase 37%.

Portanto, a termodinâmica desta situação (bem real), permite que se preveja muito em geral, que as reações de intemperismo e de decomposição incongruente, são grandemente reduzidas por fatores que tendem a diminuir a pressão de vapor da água.

Uma conclusão importantíssima e que pode servir de estímulo para a utilização da termodinâmica química na estabilização, é a de que a atividade pozolânica de um material pode ser interpretada como uma medida de sua instabilidade termodinâmica. A maioria das reações pozolânicas é espontânea, e alguns resultados compilados da literatura, (20), estão relacionados a seguir:

REAÇÃO QUÍMICA	$\Delta H_{298^\circ K}$	$\Delta G_{298^\circ K}$
$AS_2 + 8CM + 13,3H_2O \rightarrow 2C_2SH_{1,17} + C_4AH_{19}$	-11,6	-8,2
$CAS_2 + 7CM + 14,3H_2O \rightarrow 2C_2SH_{1,17} + C_4AH_{19}$	-5,8	-6,1
$SiO_2(anf.) + 2CM \rightarrow C_2SH_{1,17} + 0,83H$	-3,4	-4,2
$SiO_2(qtzo) + 2CM \rightarrow C_2SH_{1,17} + 0,83H$	-2,3	-3,3
$C_2S + 4CM + 16,2H \rightarrow C_2SH_{1,17} + C_4AH_{19}$	-13,2	-3,0
$\gamma - Al_2O_3 + 3CH + 3H_2O \rightarrow C_3AH_6$	-4,4	-1,8
$2 Al(OH)_3 (gel) + 3CH \rightarrow C_3AH_6$	0,4	-0,1
$\alpha - CS + CM + 0,17H \rightarrow C_2SH_{1,17}$	$\pm 0,0$	+0,8
$\beta - CS + CM + 0,17H \rightarrow C_2SH_{1,17}$	+1,2	+1,6
$\alpha - Al_2O_3 + 3CH + 3H_2O \rightarrow C_3AH_6$	+1,8	+1,0
$AH_3 + 3CH \rightarrow C_3AH_6$	+1,4	+1,0

III-3 Conceituação de Pedologia e Edafologia

A revisão que segue, consta de uma coletânea de trabalhos disseminados nos mais variados títulos de periódicos científicos, das áreas de pedologia e edafologia. No tocante aos vocábulo pedologia e edafologia, é necessária uma explicação quanto aos seus significados. Realmente, pedologia deriva de pedon - que significa solo ou terra, e edafologia de edaphos - que também significa solo ou terra. O termo edafologia foi sugerido pelo Dr. Horace L. Jones, Professor emérito da Universidade de Cornell, e a partir de 1922 diferenciou-se do termo pedologia não só devido a uma grande parte dos agrônomos a terem adotado, mas principalmente a dois pesquisadores da Cornell, Buckman e Brady que estabeleceram em definitivo a diferença.

A pedologia considera o solo simplesmente como um corpo natural e dá pouco ênfase à sua utilização imediata e prática. O pedologista interessa-se pelo estudo dos solos com fins

de gênese e classificação, suas descobertas sendo úteis tanto para os engenheiros como para os fazendeiros.

A edafologia é o estudo do solo do ponto de vista dos vegetais superiores. Considera as diversas propriedades do solo correlacionando-os com a produção vegetal principalmente. O edafologista tem um objetivo prático, porque visa à produção de alimentos e fibras como meta final. Ao mesmo tempo necessita ser um cientista para estabelecer as razões da variação de produtividade dos solos e descobrir como mantê-la e melhorá-la.

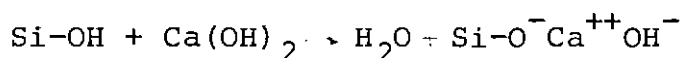
Para uma discussão bastante completa sobre o assunto, é recomendável a leitura do primeiro capítulo da obra de G. Gaucher (21).

III.4- Contribuição da Pedologia, Edafologia e Físico-Química

Greemberg apresentou um trabalho onde o comportamento químico de diferentes formas de sílica (quartzo, sílica gel, sílica amorfa) frente às soluções saturadas e diluídas de Ca(OH)_2 , foi examinado. Utilizou na maior parte das vezes suspensões sólido/solução igual a 0,125 (m/v), concluindo que ocorre uma químico-adsorção de Ca(OH)_2 que é dependente dos grupos silanol à superfície da sílica. Obteve isotermas de Langmuir ao plotar x/M contra C_e (x = massa de Ca(OH)_2 , expressa em CaO , adsorvida; M = massa de SiO_2 utilizada; C_e = concentração de Ca(OH)_2 no equilíbrio, expressa em CaO), evidenciando o fenômeno da adsorção do hidróxido pela sílica.

Contudo, Boehm e Schneider (22) chegaram à conclu-

são de que existe uma reação química equi-molecular e não equivalente entre a sílica (gel) e o hidróxido de cálcio:



Por outro lado, à Ciência do Solo são devidos inúmeros trabalhos bastante elucidativos e concordantes com o visto até o momento. Concentram-se no estudo do comportamento de fosfatos em solos agrícolas com fins de fertilidade.

Vinte e oito anos de pesquisas agrícolas (1931-1959) sobre as reações dos fosfatos nos solos, levaram à conclusão que o fósforo pode tornar-se fixo de três maneiras diferentes: adsorção, substituição isomórfica e dupla decomposição envolvendo relações de produtos de solubilidade.

Low e Black estudaram a quantidade de fosfato fixado pela caulinita e concluíram que a lei que a governa é descrita por $x/M = KC^{1/n}$, os dados correspondendo a uma típica curva de adsorção. Notaram que a fixação aumentava com a temperatura e afirmaram ser de ordem química.

Goldsztaub, Hénim e Wey (23) forneceram um excelente exemplo de fixação de ânions fosfato também pela caulinita e pela montmorilonita em diferentes condições de pH, determinando o excesso de íons fosfato após 30 minutos de contacto dos citados minerais com uma solução de concentração conhecida. A fixação ótima foi observada para valores de pH entre 3 e 6. A montmorilonita fixou 18 meq. H_2PO_4^- /100 g e a caulinita bem menos. Terminaram concluindo que as posições do alumínio nas arestas dos minerais de argila são os centros ativos da fixação.

Kolthoff já em 1931 demonstrou que uma equação do tipo da obtida por Low e Black, pode representar uma troca iônica, podendo então ser sugerido que a reação de fixação se dê não por adsorção, mas por uma troca de íons OH^- da rede cristalina dos argilo-minerais pelos íons fosfato. É óbvio que esta hipótese está afastada para o caso do aditivo ser a cal ou o Corpo de prova.

MacAuliffe (24) por meio do uso de isótopos do fósforo, verificou haver considerável difusão e troca iônica envolvendo os íons fosfato, na superfície de cristais de caulinita, haloisita e gibsitita. Na caulinita, 36% dos grupos OH^- foi substituído após 36 dias a 170°C e na haloisita, 53% após somente 4 dias. Tais dados indicam a labilidade dos grupos hidroxila envolvidas na contínua reação com os íons fosfato nas superfícies dos minerais.

Stout a partir de dados de difração de RX de caulinita e haloisita, sugeriu que tetraedros de fosfato deslocam e tomam o lugar das hidroxilas nas estruturas desses minerais, junto aos planos de clivagem modificando os parâmetros da rede cristalina o suficiente para resultar em pacotes desordenados de caulinita e haloisita, o que dá uma banda de difração em $16,1 \text{ \AA}$.

Davis, ao estudar a fixação de fosfatos em solos não calcáreos do Havai, encontrou que a fixação poderia ser expressa e predita quantitativamente por uma equação do tipo $\Delta P = K P_e^{1/3}$ (ΔP = variação da concentração fosfato; P_e = concentração do fosfato no equilíbrio). Sugeriu que durante um tempo inicial de aproximadamente 22 dias, ocorre adsorção envolvendo a difusão do fos

fato na fase sólida e só então ocorre a reação do fosfato que di fundiu com o componente sólido. Por meio de considerações envolvendo atividades iônicas dos íons fosfato e de acordo com a lei de Henry, foi capaz de mostrar que a adsorção envolve um processo de difusão podendo ser descrita em termos da equação de Langmuir (a mesma conclusão de Low e Black e de Kolthoff), e que a reversibilidade do processo é influenciada pela velocidade de difusão e de formação de novos compostos na fase sólida.

Cole e Jackson (25) reportaram em excelente trabalho, que a reação entre fosfatos e minerais de argila se dá primariamente por um deslocamento de hidroxilas pelos íons fosfato.

Suporte adicional a esse fato de troca iônica, foi dado por Kelley e Midgley (26) que determinaram existir uma relação direta entre a quantidade de fosfato fixado e o aumento do pH resultante quando suspensões isohídricas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, caulinita e de um solo rico em sesquióxidos (R_2O_3), foram equilibradas com soluções de fosfato.

Embora as teorias da difusão e troca iônica tenham a seu favor fortes argumentos, Matson (27) provou que ânions fosfato podem substituir fileiras inteiras de tetraedros de sílica.

Toth (28) também mostrou que o deslocamento de sílica era efetivo, pois encontrou uma relação direta entre a quantidade de fosfato fixado e a sílica livre em solução.

A fixação de íons fluoreto pelos minerais argílicos foi também alvo de muitas atenções. O primeiro a notar essa fi-

ção foi H.R. Sampson (29).

O papel dos íons fluoreto é explicado como uma permuta com as hidroxilas dos minerais argílicos, de acordo com Weiss, Mehler, Koch e Hofmann (30). Os íons fluoreto estão localizados principalmente nas margens das camadas octaédricas da estrutura dos minerais. Há também uma distinta influência da carga de cátions localizados perto das margens. Na montmorilonita a influência desses cátions foi estudada pela mudança dos cátions octaédricos centrais, principalmente o ferro, por redução e oxidação cíclica. O fato marcante estabelecido foi o de que nesse mineral, todo o ferro divalente está localizado nas margens do cristal.

A caulinita é o típico mineral com grupos OH^- livres num plano do cristal. Por causa dessas posições especiais, a permuta $\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{F}^-$ depende em muito da espessura das unidades do cristal, um fator que não tem importância vital para a mesma reação com os minerais montmorilonita e vermiculita. A figura(III-1) é o esquema indicativo da reação de troca iônica.

De acordo com os autores citados, as conclusões podem ser resumidas pelos seguintes pontos:

A) Fosfatos

- 1º) Ocorre inicialmente a adsorção de íons fosfato pelas superfícies dos minerais argílicos, seguida da difusão superficial e/ou intercristalina.
- 2º) há a substituição isomórfica de hidroxilas ou mesmo de tetraedros de sílica pelos íons fosfato.

3º) há a decomposição de rede cristalina transformada isomorficamente, dentro dos limites permissíveis de valência, seguida da cristalização de um novo composto mineral.

B) Fluoreto

1º) ocorre a permuta $\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{F}^-$ nas faces prismáticas.

2º) ocorre a mesma troca nos planos basais.

3º) há a remoção dos grupos hidroxila da estrutura, com subsequente destruição.

Uma análise estrutural detalhada das reações de adsorção pelas superfícies do quartzo cristalino foi feita por H. Seifert, K. Seifert e R. Buhl (31), que demonstraram o quanto importante é não negligenciar os efeitos de orientação anisotrópica que acompanham o fenômeno de adsorção. Defeitos estruturais (discutidos adiante) nos empacotamentos ideais e também nas estruturas ideais, podem aumentar consideravelmente a adsorvidade e principalmente a reatividade das substâncias, assim como o seu comportamento mecânico.

A nítida importância da troca iônica e da adsorção, acredita-se ter ficado provado por todos esses trabalhos citados. São fenômenos de superfície e são geralmente os responsáveis pelas primeiras etapas de inúmeros processos que ocorrem nos solos.

A teoria da adsorção para os casos de titulação e de medidas em suspensões, tais como os de Diamond e Kinter e Ho e Handy, à primeira vista parece tênue; porque ela foi demonstrada convincentemente para somente sistemas ricos em cal e nos quais

a disponibilidade desta em solução é máxima ou muito próximo desse ponto. Em sistemas realmente estabilizados, tanto com cal quanto com cimento, essa disponibilidade é muito menor, particularmente porque a quantidade de água também é muitíssimo menor.

Za-Moh (32) utilizando uma mistura de caulinita com 10% de cal ($W_{ot} = 25\%$) concluiu que parte da cal é imediatamente adsorvida, nessas condições, nas superfícies das partículas de caulinita logo após a mistura, porque o seu consumo entre 32 e 64 dias foi praticamente o mesmo, enquanto que neste mesmo período o consumo da caulinita aumentou sensivelmente.

Ver-se-á no decorrer do trabalho, que este fato tem outras implicações todas de ordem mecânica.

O mesmo autor sugeriu que a sua conclusão é corroborada pelo pico endotérmico da cal, que é por volta de 565°C , enquanto que a cal adsorvida é desidroxilada a uma temperatura mais baixa.

Sobre o aspecto da água na mistura solo/aditivo, este é um ponto que parece muito delicado e que necessita mais estudo, pois está intimamente ligado à troca catiônica, que é dada como sendo o primeiro fenômeno a ocorrer, muito rapidamente, quando a cal é adicionada a um solo.

Realmente, é fácil de ser observado que todas as experiências feitas, têm um ponto em comum: em todas, a água está presente em grande excesso pois foram usadas sempre suspensões argilomineral/solo-solução aquosa do aditivo. Estando a água em

quantidade limitada, a adsorção e a troca iônica ocorrem com a mesma facilidade e rapidez? A velocidade das reações é alterada? Se os reagentes forem misturados ambos no estado sólido com uma quantidade de água adicionada apenas para permitir uma íntima mistura, as conclusões serão as mesmas que as obtidas para os exemplos citados anteriormente?

O comportamento da cal e do cimento nos sistemas solo/estabilizante/água, não é até hoje perfeitamente conhecido. As próprias relações solo/água são um tanto quanto obscuras.

A literatura da estabilização não fornece quase nenhuma indicação sobre o papel da água no processo. Ingles (5) diz que a quantidade de água é ditada pelo requerido para a compactação, tanto no solo-cal quanto no solo-cimento. Lapomjade e Vogein (33) examinando a atividade pozolânica de diversos materiais, concluíram que a presença de água em certo excesso é um fator muito importante, pois em amostras quase secas e apenas úmidas, a reação é lenta e incompleta. Ingles também a este ponto se refere, dizendo que a reação solo-aditivo cessa pela secagem, e que solos muito secos não reagem com a cal e nem com o cimento.

No caso do solo-cimento, o mesmo autor afirma que a quantidade de água a ser utilizada é a necessária para a compactação da mistura e não tem relação com a hidratação do cimento, esta sendo somente cerca de 1/4 do peso do cimento utilizado. De fato, as quantidades de água adicionadas ao solo-cimento pelo requisito da compactação, geralmente ultrapassam em muito a requerida para a quase completa hidrólise do cimento. Para uma re

lação volumétrica água-cimento igual a 0,4, a hidrólise já atinge 100% com pequena sobra d'água. Quando a razão é igual a 0,7, a quantidade de Ca(OH)_2 liberada já está perto da máxima possível. Numa mistura solo-cimento contendo 5% de cimento, a água adicionada para colocá-la na umidade ótima é suficiente para produzir uma relação água-cimento que é frequentemente próxima de 5. Mesmo com parte da água fortemente imobilizada e não disponível para a hidrólise do cimento, ainda assim a relação $\text{H}_2\text{O}/\text{CP}$ se mantém bastante acima de 0,7.

Como estimativa aproximada, numa mistura solo-cimento os compostos C_3S e C_2S podem fornecer por hidrólise completa até 54% de cal, ou seja aproximadamente 15% do peso inicial destes compostos anidros. Para os cimentos tipo I os teores de C_3S e C_2S variam de 32 a 53% com uma média de 45% e de 15 a 48% com média ao redor de 30%, respectivamente. Portanto, a disponibilidade de cal a partir do cimento pode ser estimada como estando entre 25 a 35% de cal em relação ao peso do cimento. Stocker concluiu que como fonte de cal para reações pozolânicas, o cimento Portland é cerca de 1/3 efetivo com relação à cal.

Resulta então que existe água suficiente para a hidrólise do cimento, mas a água restante é suficiente para dissolver a cal hidrolítica formada? E no solo-cal, a água também é suficiente para efetuar essa dissolução? Em que extensão? Neste ponto é interessante que uma revisão sobre o estado e a distribuição da água num solo, seja feita. Pode-se começar por classificar os tipos de água existentes numa massa de solo úmido:

1º) Água dos poros - apresenta todas as características físicas

e químicas da água líquida normal. É deslocável por meios hidrodinâmicos.

- 2º) Água de solvatação - está presente formando camadas finas ao redor das partículas, e está ligada por forças polares, eletrostáticas ou de hidratação, próxima às superfícies das partículas. As camadas solvatantes têm espessura de até 200 camadas moleculares de água, essa talvez sendo consideravelmente mais densa e viscosa do que a água normal; contudo é tida como móvel.
- 3º) Água adsorvida - existe como camadas extremamente finas formadas por um máximo de 20 camadas moleculares de água; tanto nas superfícies interiores como nas exteriores. As forças que mantêm essas camadas ligadas às superfícies são extremamente possantes, de modo que essa água é essencialmente imóvel em relação aos mecanismos hidrodinâmicos.
- 4º) Água estrutural - é representada pelos grupos hidroxila-OH⁻, que são parte integrante da estrutura da rede cristalina do sólido. Só é totalmente removida por aquecimento do material a uma alta temperatura (600-1.000°C), o que resulta na quebra da estrutura cristalina.

Êstes quatro tipos são mostrados esquematicamente na figura (III-2) (34).

Todas as mudanças nas propriedades físicas dos solos devidas à introdução ou retirada de água do sistema, podem ser computadas às mudanças sofridas pela água dos poros e pela de solvatação, sem dúvida alguma. A afirmação parece estar justa

tificada pelo fato de que tanto a água estrutural como a adsorvida estão tão firmemente ligadas às partículas sólidas, de modo que muito pequena alteração na quantidade dêesses tipos de água pode ser esperada, mesmo em condições anormais de temperatura e umidade. As explicações para os limites plástico e líquido, dissipam por completo essa dúvida: o limite plástico representa o teor de umidade no qual o solo passa de friável para uma consistência plástica. Estabelece a mínima umidade (porcentual) na qual o solo pode formar uma pasta. A orientação das partículas e seu deslizamento em relação umas às outras, inicia-se nesse ponto, porque água suficiente foi adicionada para a formação de um filme à volta de cada partícula; havendo então água suficiente para satisfazer os requerimentos do desenvolvimento das camadas adsorvidas, mais um pequeno excesso para fins de lubrificação. A coesão está no máximo num ponto ligeiramente acima deste limite. O limite líquido significa a umidade na qual os filmes de água tornam-se tão espessos que a coesão decresce e a massa de solo flui sob uma força aplicada. Depende também do número de filmes que se formam; e essencialmente é a umidade na qual a maioria dos filmes coalescem para encher a maioria dos poros presentes; ou, em termos do estado físico da água presente, a razão da chamada água rígida (adsorvida) para a livre e não orientada (solvatação + intersticial), torna-se tão pequena que há somente muito pequena ligação entre as partículas.

Portanto, a água de solvatação e a intersticial claramente regulam os limites físicos e têm estreita ligação com o processo de estabilização, pois a adição de cal e de cimento modifica-os profundamente, o que significa que agem sobre esses tipos de água.

Porém, como se distribuem e variam quantitativamente os tipos de água num solo argiloso? De determinada quantidade de água adicionada a um solo, quanto é de solvatação e quanto fica localizada nos poros? A camada de água adsorvida aumenta de espessura? É sem dúvida alguma que o conhecimento dessa distribuição da água no solo, antes e após a introdução do aditivo estabilizador; o que perfaz e fixa uma determinada umidade, é um dado importante para o perfeito conhecimento do mecanismo de estabilização. Sua importância reside no fato de se poder saber quanto fica imobilizada (?) pela adsorção e quanto fica disponível para interagir com a cal, solubilizando-a e servindo de meio para as reações.

East (35) apresentou dados referentes à espessura dos filmes d'água adsorvidos pela caulinita de acordo com o tipo de catiões presente no complexo trocável. Para um teor de umidade igual a 40% (base solo seco), a caulinita-H, caulinita-Na e a caulinita-Ca apresentaram espessuras dos filmes de água adsorvidos iguais a 80, 86 e 106 Å respectivamente.

Anderson e Hoeckstra (36) fizeram análises de raios-X em pastas congeladas de montmorilonita, haloisita e caulinita a baixos teores de água. Os filmes de água adsorvida tiveram as suas espessuras estimadas em torno de 5 a 10 Å.

Hovwink (37) chegou ao valor de 25 Å para a espessura do filme de água adsorvido, o que é equivalente a cerca de 10 camadas moleculares d'água.

Grim e Cuthbert (38) deram para a montmorilonita-Na o valor equivalente a três camadas de água, e para a cálcica o equivalente a quatro camadas (10\AA).

De Wit e Areus concluíram que a espessura do filme de água adsorvida pela caulinita, não passa de apenas algumas camadas das moleculares de água.

Mattson (39) forneceu como valor médio para a espessura dos filmes de água adsorvidos pelos argilominerais, o valor de 40\AA , o que equivale a 16 camadas de água.

Norton e Hodjon (40) estimaram a espessura dos filmes de água nos diversos argilominerais, num estado de máxima plasticidade e sob uma pressão de 8 kg/cm^2 , como variando de 2.000 a 3.400\AA . É interessante notar que se duas placas paralelas estão separadas por água, a força de atração entre elas quando a separação é de 2.000\AA , é 8 kg/cm^2 .

Por isso pode-se esperar que a plasticidade de uma argila seja máxima quando a espessura do filme aquoso for dessa ordem.

Mattson (39) também fez essa estimativa, mas não para um estado de máxima plasticidade, fornecendo como média para a espessura dos filmes envolvendo as partículas argilosas, o valor de 700\AA . Jaeger (41) e Spiel (42), estabeleceram para os valores dos filmes adsorvidos pela caulinita no ponto de plasticidade ótima, algumas centenas de angstroms.

Geralmente a energia com que a água está ligada às superfícies das partículas existentes no sistema solo-água, é expressa pelo potencial capilar Ψ (Berckingham e Schofield). Este, mede a diferença de energia livre existente entre uma grama de água livre e uma grama de água incorporada ao solo. É expresso em centímetros de água, já que equivale a uma pressão, sendo o meio pelo qual se estima a pressão exercida pelas partículas do solo sobre a água. Esta noção resulta em avaliar a altura na qual o líquido se mantém em equilíbrio acima do lençol de água, ou o que é a mesma coisa, a pressão que é preciso exercer sobre o solo para dele começar a extrair água. Por exemplo, se um solo com 15% de água apresenta um potencial capilar igual a 1.000, isto quer dizer que é necessário aplicar à amostra do solo uma pressão pelo menos igual à exercida por uma coluna de água de 1.000 cm de altura (1 kg/cm^2), para dele se extrair a água. Comumente estes resultados são expressos como o logarítmo de Ψ , ou seja, $\log \Psi = pF$.

A figura (III-3a) mostra a relação entre a espessura da película de água e a energia de retenção (tensão) na borda externa da mesma, para uma partícula de argila. Vê-se que é bem pequena a tensão que retém a água nas bordas das películas, quando está acima do seu limite plástico. No limite plástico, a tensão na superfície externa da película é aproximadamente igual a 1 atmosfera ($pF = 3,0$). No ponto de murchamento (a água existente no solo é insuficiente para sustentar vida vegetal) a tensão média da água na superfície externa das películas é em torno de 15 atmosferas. À medida que o coeficiente hiposcópico se aproxima, a extensão da película diminui, a tensão aumenta e chega a atingir valores da ordem de 10.000 atmosferas. Uma argila no seu

limite líquido, apresenta a água nas partes externas das películas submetida a uma tensão equivalente a $pF = 1,0$ ($0,01 \text{ Kg/cm}^2$). Para este valor de pF (forte teor de água), a caulinita-Ca retém até 200% do seu peso (seco) de água, a ilita retém 100% e a montmorilonita-Ca chega a 500%. A figura (III-3b) ilustra a variação do teor de água com o pF (43). Vê-se claramente que um solo, dependendo dos seus constituintes, no seu estado de máxima plasticidade encontra-se entre a região (I) e (II), mais para (II). Se seco em estufa a 105°C , fica localizado na região (III). A montmorilonita-Ca na região (I) é um gel, enquanto que a caulinita e a ilita nessa mesma região são postas com certa coerência. Os solos normalmente estabilizados quimicamente, encontram-se entre as regiões (II) e (III), mais para a (III).

Para se ter uma idéia de como pode variar quantitativamente os teores de água adsorvida, absorvida e intersticial; montmorilonita; ilita e caulinita, todas no estado natural e secas a 105°C por 24 horas, após exposição a uma atmosfera com 50% de umidade relativa, tiveram seus pesos aumentados (base material seco) de 21, 4,5 e 0,5% respectivamente.

White (44) fez um estudo detalhado do limite de plasticidade dos principais minerais argilosos e fornecem como faixa de variação do teor de água no LP para esses minerais, os seguintes valores:

- (a) cangas - 8,9 a 56,3%
- (b) ilitas - 17,0 a 38,5%
- (c) esmectitas - 83,0 a 250,0%

Alway e Mc Dole (45) apresentaram uma série de análises de solos que variaram de arenosos até argilosos, com diferentes teores de matéria orgânica e para os quais as diversas capacidades foram determinadas. Seus resultados são resumidos abaixo:

H₂O no coeficiente hiposcópico - 3,3 a 16,1%

H₂O na capacidade de campo (\sim LP) - 7,6 a 30,4%

H₂O de capilaridade - 4,2 a 17,8%

H₂O na capacidade máxima de retenção (tensão \sim 0) -
- 34,2 a 87,0%

Para que se possa relacionar estes valores percentuais com aqueles fornecidos para a espessura das películas de água, a equação (III-1) é utilizada.

$$\%H_2O = \frac{\text{superfície específica da partícula}}{\text{da partícula}} \times \frac{\text{espessura da camada } H_2O}{\text{camada } H_2O} \times \frac{\text{peso específico da } H_2O}{\text{da } H_2O} \times 100$$

onde: superfície específica = m²/g, espessura película = m e peso específico da água = 10⁶ g/m³.

Então, a montmorilonita que teve seu peso aumentado em 21%, adsorveu uma única camada de água de espessura igual a 2,5Å. A caulinita a $p\bar{F} = 1$ (200% H₂O) apresenta uma camada de água com 2.000Å de espessura, e a montmorilonita com esse mesmo teor de água, tem a película medindo 25Å (10 camadas de H₂O). A caulinita com uma película adsorvida medindo 25Å, tem uma umidade de 2,5%.

A tabela (III-2) compara o conteúdo (%) de água para uma película de 5Å de espessura (2 camadas moleculares água), em diferentes minerais.

TABELA (III-2)

PARTÍCULA	SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (m ² /g)	% ÁGUA PARA CAMADA DE 5Å
Areia fina 0,1mm	0,03	$1,5 \times 10^{-4}$
Caulinita	10,0	0,5
Ilita	100,0	5,0
Montmorilonita	800,0	40,0

Admita-se que uma molécula de água é adsorvida para cada oxigênio exposto no lado tetraédrico de uma lâmina de caulinita. Como existem três átomos de oxigênio expostos para cada oito átomos de silício, a porcentagem de peso ganho pela caulinita é igual a:

$$\% \text{ peso ganho} = \left[\frac{3\text{H}_2\text{O}}{2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \right] \times 100 = 21\%$$

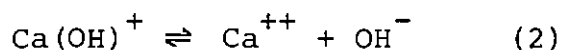
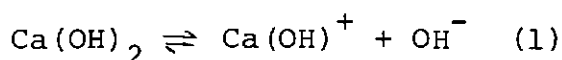
Para a montmorilonita, esse valor é igual a 28,6%. Isto é equivalente a camadas de água de 210Å e 3,6Å para a caulinita e montmorilonita, respectivamente.

Deve ser dito que esta divisão dos tipos de água existentes no solo, não tem o apoio de uma teoria, mas sim é uma divisão empírica. Porém, ela se porta muito bem para demonstrar que as interações solo-água, solo-aditivo e solo-aditivo-água, são extremamente complexas e virtualmente desconhecidas.

Da tabela 3 (pg 72) tem-se que ao fim de 360 dias, o Na^+ extraído igualou a 1,58% Na^+ (base sólidos secos). Então, 1,58% $\text{Na}^+ = 68,70 \text{ meq Na}^+ / 100 \text{ g}$. Portanto, sem levar em conta o cálcio e o potássio, ao fim de um ano 14,85 meq $\text{Na}^+ / 100 \text{ g}$ permaneceram não trocados. Tudo indica que o raciocínio é correto, pois para 99 meq/100 g ficam faltando 15,45 meq, enquanto que a quantidade de cálcio é igual a 18,57 meq/100 g.

Naturalmente, deve ser esperado que a dissolução do hidróxido de cálcio ocorra em muito pequena extensão, no caso da água presente estar muito aquém da quantidade anteriormente calculada. Pode ser afirmado que a troca catiônica não pode ocorrer em toda a sua extensão, admitindo que para isto a cal deva ser solubilizada.

Pode haver dúvida se a lei da ação das massas for invocada: inicialmente pequena parte do hidróxido é dissolvido de acordo com:



Os íons CaOH^+ e Ca^{+2} são então trocados nas superfícies dos argilominerais, e como o equilíbrio químico deve ser mantido, mais hidróxido deve então ser dissolvido (reação nos sentidos 1 e 2').

Esta explicação foi dada por Graham (46), que mostrou que a argila-H extrai cálcio da anortita por troca iônica, retirando de solução as quantidades traço desse elemento que estão em equilíbrio com a fase sólida, destruindo o equilíbrio e

como este deve ser mantido, todas as outras condições mantidas, mais íons cálcio deixam a estrutura da anortita sendo substituídos por íons H^+ .

Mittchel (47) apresenta um caso curioso e original, onde a mesma explicação é utilizada para justificar o deterioramento de tubos Shelby onde o material argiloso é coletado. O processo, diz ele, que se assemelha a um ataque galvânico do tubo, envolve a captura pelos argilominerais dos íons ferro que são dissolvidos via reações eletroquímicas. Por causa da contínua retirada dos íons ferro do meio reacional, mais e mais íons são gerados para manter o equilíbrio, aumentando o ataque. O resultado é que após algumas semanas ou meses, o material coletado está alterado e o tubo seriamente corroído.

As reações escritas, (1) e (2), sendo dependentes da água e uma vez que esta existe no sistema em quantidade insuficiente para que uma sequência de estados do equilíbrio possa ser estabelecida e mantida, o processo de dissolução é automaticamente freiado, ou então a sua velocidade cai a um nível extremamente baixo. Além disso, não pode ser esquecido o fato de que a água é consumida para a hidratação do íon Ca^{+2} : $Ca^{+2} + 6H_2O \rightarrow Ca(H_2O)_6^{+2}$ (3). Aqui também é interessante fazer um simples cálculo estequiométrico para que se possa sentir o consumo de água por esta hidratação. A um solo ao qual se adicionou 5% (m/m) de $Ca(OH)_2$, pela reação resultante das reações (1) e (2) é visto que essa massa de cal fornece 2,7 g de Ca^{+2} . Pela equação (3) é tirada diretamente a massa de água consumida por essas 2,7 g de Ca^{+2} : $M(H_2O) = 7,3 \text{ g } H_2O$. Este cálculo parece explicar bem a capacidade da cal de secar os solos e agregar as suas partículas mais fi

nas. Resumindo, pode ser dito que o íon cálcio absorve quase três vezes (2,7x) o seu peso em água. Mas não pode ser esquecido que o efeito da secagem é consequência não só dessa fixação química da água, mas também pelo aumento da massa de sólidos causado pela adição de cal.

O efeito da secagem foi estudado por Van Ganse (48), que mostrou com experimentos de laboratório e de campo que 1 grama de cal virgem em 100 g de solo (base seca) diminui sua umidade em 0,65%, ou seja, aproximadamente 1% de cal virgem provoca uma perda de umidade igual a 0,65%. Além das causas citadas nos parágrafos anteriores, deve ser levado em conta também, o fato de haver a perda de certa quantidade de água por evaporação, devido ao calor liberado pela hidratação de cal: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{calor}$ (15.100 cal/mol).

Mas, apesar disto pode-se assumir que num certo momento a solução dos poros esteja saturada ou próxima à saturação com relação à cal. É certo que há dissolução parcial desta na água contida nos poros, em maior ou menor extensão dependendo da quantidade d'água neles localizada; com o aparecimento dos íons CaOH^+ , Ca^{+2} e OH^- .

Ainda a esse respeito, a opinião do autor é de que as mudanças físicas do solo creditadas à floculação das suas partículas pelos íons Ca^{+2} , não são facilitadas, pois a distribuição homogênea da cal e principalmente da água é muito difícil de ser obtida, particularmente para baixos teores de água.

Frequentemente na literatura encontra-se a hipótese de que pela solubilização de cal, o pH da solução do solo é elevado para 12, e o ataque é então iniciado. Note-se que quando a concentração do íon OH^- é igual a 1 meq/litro ($0,017 \text{ g/l} \equiv 17 \text{ ppm}$), o pH já acusa o valor $\text{pH} = 11$.

Num dos primeiros trabalhos que apareceram sobre a interação solo/cal e que marcou profundamente, servindo para provar de vez a existência das reações pozolânicas entre os argilominerais e a cal, Eades e Grim (49) apresentaram vários dados à cerca de misturas argila/cal. Para demonstrarem que a troca iônica havia ocorrido na mistura montmorilonita-Na/cal, utilizaram o conjunto de termogramas onde são mostrados os diversos tratamentos. No difratograma c, o duplo pico entre 100° e 200°C , foi dado como sendo a prova da troca iônica ($\text{Ca}^{+2} \rightarrow \text{Na}^+$). Apesar de mal resolvido, o duplo pico é muito válido como prova.

Veja-se, então, o comportamento térmico da montmorilonita. Inicialmente, a água líquida que preenche os capilares e os poros do material, apresenta um pico endotérmico agudo e tanto mais pronunciado quanto maior o teor d'água, com o máximo a 110°C , isto sendo também válido qualquer que seja o argilomineral. Entre 100 e 250°C há um outro pico endotérmico intenso de perda de água adsorvida, a forma e a sua posição dependendo da natureza do cátion adsorvido e da espécie de montmorilonita. A água coordenada dos cátions produz um pico endotérmico com máximo em média entre 150 - 200°C , correspondendo à formação do cátion anidro. Cálcio e magnésio dão picos duplos ou triplos, picos esses devidos à água coordenada aos cátions trocáveis e à água intercalada entre as camadas do mineral (50).

De fato, tudo indica que, realmente, a troca catiônica se processou, a montmorilonita-Na tornando-se ao fim de três dias montmorilonita-Ca (60°C , 15% cal, w_{ot}). Mas antes que a prova seja aceita, outro ponto deve ser investigado e discutido. Como já foi dito, assumindo que a água existente nos poros estar saturada de ions $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$, e sabendo que a água na esfera de coordenação do íon Ca^{+2} é expulsa a $150^{\circ}\text{--}200^{\circ}\text{C}$, porque o duplo pico não pode ser atribuído a esses cátions, não adsorvidos? E outros cátions deslocados e, também, hidratados e presentes na solução dos poros? Uma coisa é um termograma de uma montmorilonita-Ca pura e especialmente preparada, outra é um termograma de montmorilonita-Na/Ca na presença de íons livres $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})^{+}$ e $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$. No entender do autor, sob este ponto de vista, é possível ser aceita uma parcial troca iônica, mas em que extensão? Note-se que para uma concentração definida de um eletrólito, há um limite para a quantidade de cátions trocados. Então, embora a troca possa ser até instantânea ou muito rápida, não será uma troca completa. Durante o processo uma solução em equilíbrio é formada ao redor da micela coloidal, a qual evita a troca total. É esta a razão de se usar para a determinação da CTC, uma solução concentrada de um eletrólito (geralmente $\text{NH}_4\text{Ac} - 1\text{N}$), juntamente com uma relação sólidos/solução eletrolítica muito baixa (para que um gradiente de concentração se estabeleça e force a reação na direção da troca desejada).

Veja-se, agora, o que admitiram Diamond e Kinter após extensa pesquisa e revisão dos mecanismos de estabilização química: os efeitos a curto prazo, ou seja, a redução da plasticidade, das variações volumétricas, da granulometria, etc..., são

devidas às reações nos contactos entre as partículas argila/cal. Estas reações iniciais ocorrem entre os grupos $-Al(OH)_x$ expostos nas arestas das partículas e também entre os grupos $\equiv Si-OH$ das arestas e superfícies basais das partículas de argila e a cal adsorvida nas faces das partículas adjacentes ou simplesmente com a cal em contacto direto; dando lugar à formação rápida de aluminatos e mais lenta de silicatos cálcicos hidratados. Van Ganse (48c) discutindo a natureza das imediatas mudanças que ocorrem após a introdução da cal, diz concordar inteiramente com a hipótese acima e que ela é plenamente consistente com as observações. Porém, em seguida faz uma ressalva dizendo que ainda não foi efetivamente demonstrada a rápida formação dos hidroaluminatos e silicatos de cálcio. O trabalho de Sloane (51) forneceu esta prova reclamada por Van Ganse, pois produtos foram detectados após 24 e 48 horas de cura em misturas caulinita/ $NaOH-Ca(OH)_2$. (52a) apresentaram dados (muito convincentes) mostrando que a resistência de um solo quadruplicou em apenas seis minutos após a introdução da cal.

Estudos posteriores demonstraram que até à temperatura ambiente, a formação principalmente de hidroaluminatos é favorecida e ocorre. Glenn (52) apresentou evidências para a formação de aluminatos hidratados em misturas curadas a $40^{\circ}C$ durante cinco dias, a $80^{\circ}C$ durante quatro dias, a $105^{\circ}C$ por 12 horas e ainda em outras condições. Portanto, a rápida formação de aluminatos hidratados de cálcio, é sem dúvida alguma uma realidade. Qual o comportamento térmico desses aluminatos? Turriziani (14) apresentou termogramas referentes aos compostos C_4AH_{12} e C_4AH_{13} , nos quais são vistos pequenos (picos endotérmicos) endo-

termas próximos a 130°C e 170°C , e outro forte em 230°C . Os estudos de Carlson (53) explicaram a desidratação do C_4AH_{13} como sendo: o hidrato com 11 moléculas de água é formado a 127°C e quatro adicionais moléculas de água são perdidas a 194°C . Estudos termogravimétricos feitos por Longuet (54) essencialmente confirmam esses resultados. Brunaner e Greenberg (55) apresentaram termogramas de CHS gel preparado à temperatura ambiente, contendo unicamente um forte pico endotérmico nas proximidades de 200°C . Diamond (56) no seu trabalho de tese notou também este pico a essa temperatura. Glenn e Handy (57) forneceram termogramas de pastas da mistura montmorilonita com elevado teor de cal, onde os picos duplos não aparecem, havendo apenas picos simples. Num dos registros gráficos é visto um pequeno pico endotérmico próximo de 250°C que os autores atribuíram como sendo devido ao íon $\text{Ca}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_6$ se desidratando, apesar da temperatura ser um pouco alta para tal.

Assim fica, crê o autor, fortalecida a hipótese de Diamond e Kinter das rápidas reações nos pontos de contacto; enquanto que a explicação de Eades e Grim de atribuir unicamente à troca catiônica as mudanças operadas entre 100 e 200°C , não pode ser tomada como final, pois existem várias explicações para o fato por eles apresentado.

Quer o autor que fique bem claro que ao apresentar estes resultados, não é seu objetivo, de modo algum, provar que a troca catiônica não ocorre. Não crê que ela possa ocorrer até imediatamente mas em pequena extensão; se a troca ocorre em toda extensão possível, não pode ser unicamente por um mecanismo iônico que requer a solubilização da cal. Todas as evidências levam a esta conclusão.

Inegavelmente, problemas de movimento de íons e de troca iônica nas proximidades dos coloides argilosos, assim como também a captação de íons pelas raízes das plantas, estão intimamente ligados com a água e suas propriedades nos filmes que recobrem essas partículas. Para se ter uma idéia da extensão do recobrimento, as figuras (III-1) e (III-2) devidas a Prost (58), mostram as relações entre a quantidade da água adicionada a uma montmorilonita, a parte da sua superfície coberta pela água, e a parte da água que não está em contato direto com a superfície do mineral. Estas relações são extremamente significantes e importantes, pois refletem exatamente as condições reais de umidade da maioria dos solos quando da estabilização. Apesar da montmorilonita ser um caso extremo, isso em nada invalida as inúmeras implicações e conclusões.

É seguro que os argilominerais retiram traços de substâncias virtualmente insolúveis, certamente por reações de troca iônica e adsorção, mesmo quando pouca água está presente. Bradfield (59) mostrou que argilas saturadas com Na^+ foram capazes de dissolver sulfato de bário o suficiente para preencher 1/5 das posições de troca catiônica.

A análise da retirada de íons dos solos pelas raízes dos vegetais, é de grande valia e pode ser examinada para fins de comparação, discussão e raciocínio. Embora vários mecanismos tenham sido propostos pelos edafologistas para explicar o movimento e a captura de cátions pelas plantas, é sem dúvida que o fenômeno da adsorção faz parte do mecanismo. A migração aleatória dos cátions pode provavelmente ser a responsável pela acumulação dos íons nas superfícies das raízes em ambientes naturais

tais como lagos ou mares, ou artificiais como soluções nutrientes. Mas o caso do sistema solo/raiz é muito diferente e por conseguinte é necessário existir uma outra explicação com maior significado do que o simples movimento de migração de cátions, no acúmulo nas superfícies das raízes.

A existência de propriedades de troca iônica nas raízes foi descoberta e reportada em 1916 pelo químico francês Devaux. A CTC das raízes dos vegetais varia de 10 a 100 meq/100 g de raízes secas, valores análogos aos dos argilominerais. Mat_\ntron, Albrecht, Marshall, Mclean e outros, concluíram que no sis_\ntema solo/raiz a troca catiônica é o fator preponderante no acú_\nmulo de cátions nutrientes. Porém, o problema de como a troc_\ncatiônica ocorre de modo a satisfazer continuamente o vegetal, não foi ainda de todo resolvido. Note-se que a situação é bastante semelhante à estabilização, mas sem dúvida alguma esta última sendo muito mais complicada.

Um exame na composição química de soluções aquosas extraídas de vários solos, esclarece muito. Assim, Reisenaner (60) determinou e compilou inúmeros dados a esse respeito, e uma inspeção ao seu trabalho revela que na maioria das soluções extraídas dos solos, a concentração de cátions dos macronutrientes é em média menor do que 100 ppm. Para o fosfato, a grande maioria das amostras apresentou concentrações menores que 0,5 ppm. Note-se que estes números, representam a quantidade dos nutrientes livres na solução dos solos. É, também, conhecido o fato de que a atividades iguais para um dado cátion, os minerais de argila são capazes de suprir os vegetais, com uma vasta quantidade desse cátion, bem superior à existente em solução. A conclusão imediata

é que a medida da concentração de cátions em solução, não fornece nenhuma indicação do poder de suprimento do solo. Outro exemplo relevante (note-se sempre a analogia com a estabilização) é o de solos com baixos teores de saturação em bases, absorverem mais cálcio que magnésio de bicarbonatos do que de sulfatos, embora os últimos sejam muito mais solúveis em água do que os bicarbonatos.

Esta-se portanto diante de duas situações bastante semelhantes, onde não se compreende certo tipo de fato que é sabido ocorrer a ponto de modificar significativamente as propriedades dos sistemas, e gerar consequências tanto desejadas como indesejadas. As explicações dadas respondem até certo ponto, mas não são suficientes para o esclarecimento total dos fenômenos observados.

Se fosse admitido um fato, difícil de ser comprovado experimentalmente, todas as dificuldades desapareceriam. Se dois materiais com capacidade de troca (a princípio pelo menos um deve ter CT) forem colocados tão próximos um do outro, de modo que os cátions presos às suas superfícies (ou mantidos a certa distância das superfícies, o que parece mais correto) se aproximem das vizinhanças uns dos outros, e suas zonas elétricas se intermisturem, parece que não só o processo de equilíbrio entre as duas fases é possível como também enormemente facilitado, podendo inclusive ocorrer com grande velocidade. É o que se pode denominar de troca por contacto. Por mais incrível que possa parecer, este conceito foi imaginado, proposto e utilizado no final dos anos vinte e início da década de trinta, para o esclarecimento das mesmas dúvidas. Assim, foi sugerido por Kelly (61)

e por Jenny e Overstreet (62a) e efetivamente mostrado por Jenny e colaboradores (62) que a troca catiônica pode ocorrer diretamente entre a planta e o mineral de argila sem que os íons entrem em solução. Um cátion move-se diretamente do colóide argiloso (difusão superficial?) para a planta, ao mesmo tempo em que outro íon (geralmente o H^+) faz o caminho inverso diretamente da planta para o colóide. Isso provavelmente requer que os íons sejam capazes de migrar nas superfícies dos argilominerais e das raízes, de ponto de troca para ponto de troca. Jenny (63) postulou que os cátions trocáveis estão num contínuo estado de agitação térmica, e quando zonas vizinhas de agitação se sobrepõem, existe a oportunidade para um dado íon pular de um certo ponto para outro, devendo haver um outro íon de mesma carga que pule simultaneamente na direção oposta. Desse modo, uma troca iônica direta pode acontecer entre minerais argilosos e materiais inorgânicos, assim como também entre argilominerais e plantas.

O professor Pêrsio S. Santos (64) afirma que "a reação química de troca iônica não requer somente um meio líquido para ter lugar, podendo efetuar-se entre faces contíguas ou ainda entre partículas argilominerais e outro mineral qualquer". Infelizmente, não faz maiores considerações a respeito.

Pode ser concluído, então, que os íons assim captados ou trocados são "solúveis", mas não aparecem na solução do solo como íons ou moléculas livres, não adsorvidos e migratórios. A figura (III-3) ilustra, tentativamente, a troca por contacto.

Com este conceito é bem fácil entender como a planta se nutre diretamente da fase sólida satisfazendo continuamente suas necessidades; como um vegetal pode retirar íons ferro de solos calcáreos bem aerados e cujo pH situado na faixa 8-9, mantém a concentração desses íons na solução do solo a nível muito baixo devido à solubilidade extremamente pequena do hidróxido férrico nessa faixa de pH.

No caso do tubo shelby citado anteriormente, as reações eletroquímicas $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$ e $\text{Fe}^{+2} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+3} + \text{e}^-$ ocorrem até em ambientes contendo unicamente vapor d'água, a espessura da DCD (50-200Å) sendo capaz de servir de meio para estas regiões. Por outro lado, rapidamente o complexo trocável do argilomineral estaria satisfeito localizadamente na região da interface argila-parede do tubo, é até, talvez, alguns poucos angstrons em profundidade, o que faria inevitavelmente com que o processo estancasse. Para que esta dificuldade seja sobrepassada, outro fato deve ser admitido, este não tão facilmente entendido: a migração volumétrica.

Sabe-se que as camadas superficiais dos minerais, são caracterizadas pela inconstância do número de coordenação dos elementos estruturais formadores da rede cristalina, das distâncias entre esses elementos e entre as unidades estruturais, e também dos ângulos de ligação entre os elementos. Como resultado, as partes superficiais das partículas sólidas, provam serem menos estáveis, podendo ser levada em conta a possibilidade não só da migração superficial, mas, também, a transferência e o deslocamento de matéria de um corpo sólido para outro, nos pontos

de contato entre eles, quando houver condições. Com vistas neste fenômeno é que Mattson (65) afirmou ser possível a troca catiônica pelo estabelecimento de contactos entre os pontos trocadores das raízes que vão crescendo, e os colóides do solo, devido não só ao íntimo contacto em que se encontram raízes e colóides, mas também devido à pressão exercida pelas raízes.

No caso que nos interessa, a troca iônica argilomineral/hidróxido de cálcio - não é tão visível o fenômeno da troca por contacto já que unicamente o argilomineral apresenta capacidade de troca. Mas é perfeitamente possível uma reação por contacto, no qual se dê a troca iônica. Existem então dois outros modos pelos quais as modificações operadas nos solos podem ser originadas. No primeiro isso é conseguido através de uma parcial ionização do Ca(OH)_2 , induzida pelas superfícies dos argilominerais, às quais o hidróxido se liga. Essa ligação é feita via transferência de elétrons de ou para a partícula do argilomineral (muito provavelmente para a partícula coloidal). No segundo, o aparecimento de um dipolo induzido por certas regiões das partículas dos argilominerais, pode ser o responsável pelas alterações.

Parece ao autor que a primeira hipótese é a mais plausível, já que uma ligação desse tipo envolve energia considerável com uma profunda modificação na repartição das cargas eletrônicas de ambas as espécies, sendo possível então ocorrer mais facilmente a reação química, o que seria bem mais difícil se ambas as substâncias estivessem em seus estados normais. Tudo se passa como se uma das espécies se torne ativada.

As ligações partícula/partícula não devem se dar em qualquer ponto como é o caso da interação entre um metal e um gás, onde toda a superfície metálica é coberta e eventualmente reage. Melhor dizendo, existem regiões onde as interações eletrônicas são facilitadas, que são aquelas próximas de substituições isomórficas e defeitos cristalinos. Em todos estes casos ficam sobrando elétrons, portanto disponíveis para a interação, havendo inclusive indicações de que esses elétrons podem apresentar comportamento análogo ao de elétrons π de superfícies planas. A transferência de carga nos argilominerais foi demonstrada por Dodd e Ray (66), o agente oxidante sendo montmorilonitas. A oxidação ocorre, de acordo com os autores, pela adsorção do material orgânico a pH = 5.6 (mesmo que toda a CT esteja satisfeita com íons cálcio ou sódio), havendo, então a reação química. Rosenquist(67) afirma que os argilominerais são capazes de catalizarem a redução de íons Fe(III) pelo hidrogênio gasoso, e que na despolarização catódica ocorre uma transferência de elétrons entre os íons ferro e o meio gasoso circundante, através de considerável distância, que pode chegar a alguns milímetros, o que representa mais de 1.000 partículas do argilomineral. Os "staining tests" (testes de mancha) são outra prova do poder reativo dos argilominerais. Hansen e Leggett, Hendricks e Alexander, Faust, Malherbe e Weiss, e Weil foram alguns que estudaram o fenômeno e propuseram mecanismos que podem ser divididos em dois tipos:

1º)- reações ácido-base

2º)- reações redox (oxidação-redução)

As reações ácido/base afetam substâncias como o trifenilmetano, azina e corantes azo. As redox provocam modificações na benzidina e em geral em aminas aromáticas, sendo atribuídas a certas regiões dos cristais dos argilominerais, onde se localizam cátions com poder redox. O caso da benzidina e sua oxidação pela montmorilonita foi o mais discutido, sendo do consenso geral que a reação ocorre em dois lugares distintos: nos espaços interlamelares e nas arestas dos cristais. Pensa-se que o agente oxidante é o íon Fe^{+3} localizado no interior da rede cristalina nas camadas octaédricas e nas bordas dos cristais. Boddenheimer et al. (68) demonstraram que um complexo formado entre o pirocatecol e o ferro da rede cristalina interior da montmorilonita, se forma somente após alguns dias de reação. A alta velocidade com a reação se passa (alguns segundos), leva a crer que a participação do ferro interior é muito improvável.

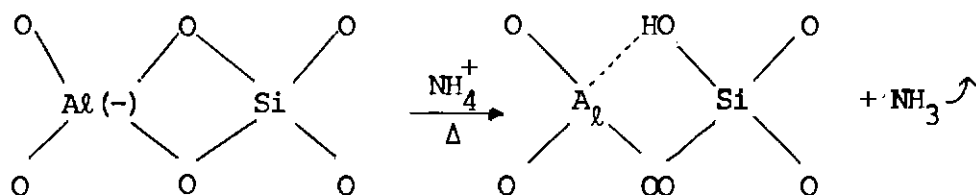
A reação dos argilominerais com a cal tem que se enquadrar num destes dois tipos de reações. Uma reação redox está automaticamente excluída pois nunca ninguém observou um sintoma característico de redução ou oxidação na interação argila/cal, mas principalmente, porque a teoria química não se ajusta a essa possibilidade. A interação é, portanto, do tipo ácido/base.

Os argilominerais têm pontos ou regiões que se comportam como ácidos de Bronsted-Lowry, e que compreendem os grupos hidroxila que possam doar um próton ao adsorbato, e pontos que se comportam como ácidos de Lewis, os quais englobam principalmente o alumínio e o silício nas arestas dos cristais nas superfícies basais e todo elemento capaz de aceitar elétrons do adsorbato. A desidratação causa a conversão dos pontos de Bronsted—

-Lowry para pontos de Lewis, enquanto que a adição de água produz prontamente a modificação contrária. Nos pontos ácidos de Bronsted-Lowry ocorre a transferência de carga com a formação de complexos adsorvidos ou π -complexos; e nos pontos de Lewis ocorre a formação de ligações covalentes. Mas é preciso que se tenha em mente que tanto podem ocorrer reações ácido/base via pontos de Bronsted-Lowry ou pontos de Lewis unicamente, como também podem ocorrer ambas as reações simultaneamente em diferentes pontos. Mais adiante volta-se a este problema.

Indubitavelmente as reações que ocorrem entre o solo e a cal, estão ligadas a fenômenos de superfície. Dos vários fenômenos de superfície, os provocados pelo campo elétrico resultante da carga dos cátions trocáveis, pode ser considerado como o responsável pelo peculiar comportamento das argilas, zeólitos e alumino-silicatos em geral. Como já se frisou repetidamente, ao menos implícitamente, o comportamento dessas substância em suspensões aquosas diluídas é atualmente bem conhecido e pode ser explicado muito satisfatoriamente pela teoria da dupla-camada difusa. Todavia, como também tenta o autor mostrar ao longo destas páginas, em um estado mais desidratado, novos efeitos inusitados são observados, só podendo serem explicados no domínio da química das superfícies. Os fortes campos elétricos superficiais têm forte influência sobre as propriedades das substâncias adsorvidas. Um único ponto positivo é capaz de gerar a uma distância de 1\AA , um campo igual a $0,5 \times 10^7$ esu, isto é, aproximadamente 1.500 milhões de volts/cm ou 15 volts/ \AA ! Evidentemente tal estimativa não é de toda correta por dois motivos: (i) a carga positiva não é um ponto e sua ação é até certo ponto contrabalançada pela do ponto negativo e (ii) os cátions são rodeados por

átomos polarizáveis e que exercem um efeito tamponante; mas não está longe da realidade. Pickert e colaboradores (69) fizeram tentativas no sentido de encontrar valores para os campos elétricos de superfícies iônicas, principalmente nos zeólitos. Uytterhoeven e colaboradores (70) mostraram experimentalmente que pelo aquecimento de um zeólito seco e saturado com íons NH_4^+ , radicais silanol são produzidos:



Fripiat (71) por meio de um estudo teórico, utilizando mecânica quântica, e prática, utilizando espectroscopia infra-vermelha, concluiu que a ordem de magnitude do campo elétrico agindo sobre os grupos OH^- presentes nas superfícies de alumino-silicatos em geral, é da ordem de $10^8 - 10^9$ V/cm. As consequências químicas de tal situação são o enfraquecimento e perda de algumas ligações químicas. Mortland e outros (72) mostraram que as moléculas de água adsorvidas na superfície da montmorilonita, têm um grau de dissociação bem maior do que o da água normal. Fripiat (73) e outros, determinaram experimentalmente a partir de dados e medidas termodinâmicas e de condutividade elétrica, que o grau de dissociação dessa água adsorvida é da ordem de 10^{-2} , ou seja, uma em cada cem moléculas de água está dissociada, enquanto na água normal em média há um íon H^+ e um OH^- para cada 554 milhões de moléculas de água (uma molécula dissociada em $5,54 \times 10^8$ milhões não dissociadas). Isto fornece para a água adsorvida uma constante de dissociação da ordem de 10^{-3} M. Compare-se este fato com o representado pelas figuras (III-3 e 4). Várias reações quí micas já foram reportadas, onde a indução da reação foi atribuí-

da a água adsorvida: (a) decomposição de $\text{CO}^{\text{O}}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ em N_2 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, NH_3 e NH_4^+ (74), (b) formação do trifenilcarbônio a partir do trifenilcarbinol (75), (c) decomposição de amins (76), e outros. Quando montmorilonita-Ca em suspensão diluída é posta em contacto com NH_3 , nada é notado mesmo com aquecimento à ebulição. Porém, à medida que a água é removida da suspensão até que resulte um estado em que muito pouca água esteja presente, a protonação ocorre. Para que se tenha idéia da força de protonação pelos argilominerais nessa situação, a acetamida que requer um meio extremamente ácido para ser protonada, $\text{pH} < 1$, o é facilmente em presença de montmorilonita seca ao ar (77).

Portanto, conforme o teor em água e de certo modo o tipo de cátion móvel, o argilomineral é mais ou menos reativo, atuando como um ácido de Bronsted-Lowry.

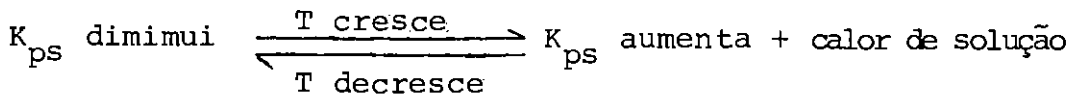
Quanto à hipótese da formação do dipolo, existe a seu favor o fato descoberto por MacAtee (78) e também por Dodd e Ray, que é a existência de regiões de alta e baixa energias principalmente na montmorilonita. É um fato também comumente observado por aqueles que lidam com solos, que partículas muito finas tendem a formar agregados frouxamente distribuídos, mesmo quando não há fase líquida presente. Este tipo de agregação de micropartículas secas é sem dúvida devida a potenciais de superfície e à carga estática. A magnitude dessas forças foi determinada como sendo diversas vezes superior às forças de Van der Waals, tendo sido estudadas e descritas por Spaarnay (79).

O objetivo desta discussão, que pode parecer supérflua, é o de reunir o maior número possível de evidências para, primeiro tentar mostrar que não pode continuar sendo aceita sem maiores estudos, a idéia de que a cal é solubilizada pela água introduzida na mistura solo cal-CP, satisfazendo imediata e totalmente a CTC do solo ou do argilomineral, e segundo para mostrar que realmente existem outros modos de a cal interagir com os minerais do solo, haja vista os vários fenômenos citados onde os argilominerais apresentam comportamento surpreendente frente a uma série de compostos.

A reação por contacto explica muitos fatos observados experimentalmente, que por sua vez estão de pleno acordo com a hipótese sugerida por Diamond e Kinter das reações nos pontos de contacto. Um outro fato que corrobora a reação por contacto, é que a solubilização da cal nas condições reais da estabilização é sem dúvida alguma um processo muito lento, agravado pelo fato de que a solubilidade da cal diminui com a temperatura. Como já está amplamente provado (até por trabalhos mecânicos), a velocidade da reação solo/cal-CP sempre aumenta com o aumento da temperatura, apesar da solubilidade da cal diminuir. (Note-se que o aumento da temperatura facilita a polarização, aumenta a amplitude das oscilações dos átomos aproximando-os um dos outros e induzindo então a interação química).

A solubilidade do Ca(OH)_2 diminui com o aumento da temperatura, porque o processo de dissolução é exotérmico (a energia requerida para romper a rede cristalina é menor do que a energia liberada pela hidratação dos íons assim que eles entram em solução) e um aumento da temperatura diminui a solubilidade

da cal, pois tem-se, então, um produto de solubilidade menor como consequência. Isto pode ser equacionado como segue:



ou então: Energia da rede + sólido + solvente \rightleftharpoons solução saturada + energia de hidratação.

Os valores para a solubilidade do Ca(OH)_2 dados a seguir foram obtidos por Basset (80), Bates e outros (81), e são os aceitos atualmente (veja Tabela (III-3)).

TABELA (III-3)

TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$)	0	10	18	25	50	75	100
Ca(OH)_2 (g/l)	1,70	1,65	1,58	1,49	1,21	0,95	0,60

O produto de solubilidade foi determinado por Greenberg e Copeland (82) a 25°C , sendo igual a $K_{ps} = 9 \times 10^{-6} \text{M}$.

Concluindo esta parte, pode-se dizer que a afirmativa de que o hidróxido de cálcio fornece íons Ca^{+2} e OH^- em quantidades grandes e ótimas, assim como, também, em pH ótimo, implica que um mecanismo iônico de reação (pelo menos nos momentos iniciais) ocorra. Se íons ou moléculas estão diretamente envolvidos nas rápidas reações com os argilominerais, não é possível saber ainda com certeza. Portanto, deve-se ter cautela ao pensar somente em termos de um ou de outro processo. É unicamente por esta razão que o tão deleitável quanto vago termo "cal em solução" é constantemente utilizado na literatura. Mais à frente ver

-se-ã como troca catiônica pode ser efetuar, dando origem quase que simultaneamente ao ataque da rede cristalina dos minerais argilosos.

Cabe examinar agora um certo detalhe o aspecto da reatividade dos argilominerais. Estes, como se sabe da geoquímica e, de certo modo, da engenharia, encontram-se entre os materiais mais frágeis existentes na crosta terrestre.

Os argilominerais são incapazes de abaixar apreciavelmente sua energia de superfície, seja por um arranjo em profundidade (devido à pequenas dimensões), seja por polarização, porque a polarizabilidade de seus cristais é baixa. Além do mais como já afirmei, coordenação irregular especialmente do alumínio em posições tetraédricas, produz tensões que não são dissipadas e favorecem a reatividade. A extensão das substituições isomórficas pode ser apreciada pela CTC, porém é interessante traduzir essa quantidade de carga negativa para densidade de carga. Tomando a montmorilonita como exemplo e usando um peso molecular para a cela unitária igual a 720 (83), uma área superficial de 460\AA^2 para cada face e uma carga negativa igual a 100 meq/100 g, há 0,72 unidades de carga por cela unitária, o que iguala a densidade de carga a uma carga negativa por 130\AA , fornecendo aproximadamente o valor $1,5 \times 10^{-6} \text{ eq/m}^2$. Greenland e Quirck (84) determinaram a área e a carga superficial de um grande número de solos e argilominerais, encontrando os valores de $80\text{--}180\text{\AA}^2$ por carga para os minerais expansivos, $50\text{--}60\text{\AA}^2$ para os micáceos e $100\text{--}300\text{\AA}^2$ para as caulinitas. Esta carga negativa é balanceada pelos cátions trocáveis que estão localizados, geralmente em torno das arestas laterais das partículas, em alguns

casos particularmente na montmorilonita e vermiculita, 80% deles estão nos planos basais e 20% nas superfícies laterais; e pode ser vista como uma característica permanente dos argilominerais, assumindo que são formados por cristalização a partir de uma solução, como é comumente aceito (85).

Além desses pontos que podem ser considerados como potencialmente capazes de iniciar uma reação pozolânica (não confundir com centros ativos de um catalizador), existem outras regiões nos cristais que também agem como possíveis iniciadores de reações. São os defeitos estruturais. Da literatura cerâmica é sabido que os defeitos estruturais dos materiais utilizados em seu campo, têm mais importância e são mais severos do que nos materiais metálicos. Pedro (86) apresenta uma revisão completa sobre a estrutura e a constituição dos edifícios filiticos clássicos, onde estuda as consequências cristaloquímicas das substituições isomórficas e o problema do empilhamento das folhas dos diversos argilominerais, gerando os três grandes tipos de empilhamento dessas folhas: ordem perfeita, com desordem translacional e com desordem turboestrática. Porém, existem outros três tipos de defeitos os quais crê o autor serem mais influentes em qualquer reação química do que os de empilhamento. Estão localizados nos cristais e como tal têm papel muito importante tanto na estabilidade química quanto na física. São: a) defeitos de linha (discordâncias) - é o defeito uni-dimensional mais comum, existente numa estrutura cristalina. Consiste em uma imperfeição linear. Por exemplo, uma discordância em cunha é mais facilmente descrita como uma aresta de um plano extra de átomos inserida na estrutura do cristal; dessa forma existe um vetor deslocamento perpendicular ao defeito. Um segundo tipo de defeito de linha,

é a discordância em hélice, na qual o deslocamento é paralelo à direção do defeito. Essas imperfeições cristalinas são geralmente complexas no caso de cristais não metálicos, em virtude de diversas restrições de Coulomb, não existentes nos metais. As restrições mecânicas impostas por tais imperfeições, são bem mais severas nos cristais não metálicos do que nos metálicos.

b) defeitos de superfície (fronteiras) - uma estrutura pode apresentar imperfeições que se estendam em duas dimensões no interior do cristal. O defeito de empilhamento dos argilominerais é um caso particular e o mais comum. É um defeito de baixa energia pois não envolve mudanças na coordenação à pequenas distâncias. Dessa forma produzem alterações a grandes distâncias. Um outro tipo de defeito bi-dimensional encontrado na maioria dos materiais sólidos, ocorre exatamente pelo fato do material possuir grãos. Estes são formados por cristais isolados com orientações diferentes, de forma que seus contornos são regiões de transição ou de desencontro cristalino.

c) defeitos pontuais - são defeitos tri-dimensionais e envolvem átomos em excesso ou sua ausência, na estrutura cristalina, em relação aos que deveriam estar presentes normalmente na rede cristalina. São comuns nos cristais cuja composição não é rigorosamente estequiométrica, sendo favorecidos pela presença de cátions que mantêm múltiplos estados de valência. A rugosidade de uma partícula é em parte devida a estes vários defeitos estruturais, além de outros como estrias e serrações.

Outros aspectos, uns provados experimentalmente e outros não, acerca da criação de tensões na estrutura dos argilo

minerais existem, principalmente na literatura de cerâmica. Um desses aspectos que interessa de perto, é o condizente com a água adsorvida (mais uma vez). Assim, a interação da água com as superfícies dos argilominerais, causa uma mudança na dimensão - b da rede cristalina. Um ajuste mútuo de ambas as estruturas, da água e do mineral é possível durante a adsorção de água. Em um recente estudo sobre a expansão da montmorilonita, Ravina e Low (87) encontraram que à medida que o teor de água da montmorilonita aumenta, a dimensão-b assim também o faz. As diferenças nas dimensões-b de diferentes montmorilonitas no estado seco, são uma consequência das diferentes substituições isomórficas, as quais causam pequenas rotações dos tetraedros de sílica em ambas as direções dos ponteiros do relógio. Quando cada montmorilonita ficou completamente expandida, a dimensão-b mediu, em todas elas, 9Å. As bases dos tetraedros de sílica não estão perfeitamente arranjadas num sistema hexagonal, na montmorilonita seca, por causa das tensões induzidas pelo interconexão com a folha octaédrica da estrutura do mineral. Definitivamente, pode ser dito que a estrutura e propriedades da água nas argilas, com baixos teores de água, diferem radicalmente daquelas com altos teores de água.

Edelman e Favejee (88) sugeriram que alguns tetraedros de sílica podem encontrar-se invertidos ao invés de terem o ápice apontando para a camada octaédrica. Tal variação no arranjo mudaria a natureza da superfície do cristal. As tensões no cristal impostas por tais inversões, juntamente com a introdução de átomos grandes nos tetraedros e octaedros, tenderia a produzir uma superfície áspera ao invés de uma lisa. A este respeito, as superfícies mais lisas que se pode obter são as provenientes

da clivagem da mica, onde mesmo nesta substância a rotação dos tetraedros provoca ondulações na superfície, estas podendo conter descontinuidades que variam de 10 a 1.000Å, o que representa diferentes números de camadas unitárias na partícula.

Pode-se então concluir que grandes áreas de contacto entre os grãos, não são prováveis em solos e nem entre os argilominerais; o contacto sólido/sólido sendo feito através das asperezas e as tensões de contacto sendo elevadas.

Outro ponto importante é o que diz respeito às arestas dos cristais, que podem não ser retas e uniformes como observações ao microscópio eletrônico indicam. As fotografias revelam as arestas como bordos chanfrados e desgastados, além de micro-desorientações, estrias, serrações e ponteameto.

Rodoslovich e Norrish (89) propuseram também que os tetraedros de sílica são livres para rodar e distorcer o arranjo hexagonal ideal, de tal modo que uma estrutura di-trigonal superficial seja formada. Tais rotações são causadas pelo desajuste da camada tetraédrica, grande, sobre a octaédrica, pequena. As tensões resultantes são parcialmente aliviadas por uma contração da camada tetraédrica através da rotação dos tetraedros basais, tais rotações podendo chegar a até 30 graus.

As substituições isomórficas também causam tensões. Os íons Mg^{+2} e Fe^{+3} são um pouco grandes para se encaixarem na camada octaédrica, e como consequência, a montmorilonita, por exemplo, que apresenta muitas dessas substituições, fica submetida a tensões direcionais, o que pode resultar em formas distorcidas ou alongadas. Do mesmo modo, a substituição do silício

pelo alumínio na camada tetraédrica, força os quatro oxigênios a se afastarem introduzindo uma tensão no cristal.

Todos estes fatos foram citados para demonstrar que os argilominerais encontram-se entre os mais vulneráveis compostos existentes que se conhece, e que a sua atividade química é devida em grande parte aos defeitos estruturais.

Mas estas observações contrastam com as oriundas da Tecnologia Industrial, onde um sólido ativo é aquele que possui um valor elevado de superfície específica (enquadram-se nesta categoria, as micas, vermiculita e montmorilonita) e ativação é o aumento da superfície específica do sólido pela sua divisão em partículas de dimensões coloidais ou ultrafinas; a criação dessa superfície específica consumindo energia que fica armazenada na forma de energia livre superficial, o que confere uma atividade ou reatividade à superfície do sólido particulado, e que determina as propriedades cinéticas das reações sólido/sólido e sólido/fluido. (90). Coble (91) mostrou que isso é verdadeiro para pós ultrafinos de alumina, sendo totalmente atribuível a atividade à sua área específica e não a uma hipotética ativação química da superfície. Existem muitos trabalhos que citam a ativação de argilominerais, utilizando para isso ácidos e bases. Assim, Mikhal'chnko (92) aconselha que se trate areia com uma solução concentrada de NaOH para acelerar a sua reação com a cal, esta ocorrendo dez vezes mais rapidamente que o normal, se assim tratada, e inclusive o produto final tendo melhoradas suas qualidades tecnológicas. Para produtos com elevado teor de sílica, Alexander (93) recomenda a utilização também de soda, que deve ser adicionada à água da mistura e a adição de Na_2CO_3 ao cimento Port

land. Já cinzas-volantes, basaltos vitrosos, escória vulcânica, são melhor ativados com ácidos diluídos, este procedimento podendo ser até mais afetivo do que a ativação alcalina. Note-se que em ambos os casos, a formação de "sílica ativa" é a razão pelo aumento das qualidades gerais dos materiais.

Que estes efeitos são de natureza química e estrutural, e não regulados pelo grau de dispersão do material, foi mostrado por Alexander (94) que utilizando o método Blaine determinou a superfície específica dos materiais acima citados, encontrando valores na faixa de 2.000 a 65.000 cm²/g e concluiu que a possibilidade de ativar pozolanas por trituração ultrafino é aparentemente remota, mesmo que a finura do material chegue a 30.000 - 40.000 cm²/g, valores não usuais. Para a maioria dos materiais disponíveis, o limite prático é cerca de 8.000 cm²/g.

Mas para que se fique com uma idéia clara de que a energia superficial não pode ser a responsável por toda a atividade de um sólido, um rápido cálculo pode ser feito. Considere-se então um sólido composto de átomos esféricos num arranjo do tipo "empacotamento fechado". Estes átomos estão ligados entre si por uma energia coesiva E unidades por mol e $\epsilon = E/N$ por átomo. Cada átomo estando ligado a doze outros, a força de ligação é $\epsilon/12$. Se a camada superficial é compacta, um átomo na superfície está então ligado a um total de nove outros átomos. Logo, a energia total de ligação dos átomos da superfície é igual a $9\epsilon/12 = 3/4\epsilon$. Deste quadro aproximadamente conclui-se que um átomo na superfície de um sólido está ligado com 75% da energia de ligação de um outro no interior do cristal. Assim, a energia dos átomos da superfície é maior do que a dos átomos do interior,

e determinada energia deve então ser gasta para movê-los em direção à superfície do sólido (isto é válido também para moléculas na superfície de líquidos).

A estimativa acima mostra que átomos da superfície têm aproximadamente 25% da energia acima daqueles no interior do cristal. Mas esse excesso de energia não é notado em sistemas de tamanho ordinário, porque o número de átomos nas superfícies é uma fração insignificante do número total de átomos presentes no cristal ou na partícula. Vejamos: seja um cubo de 1 cm de aresta. Se os átomos têm 10^{-8} cm (1Å) de diâmetro, então 10^8 átomos podem ser colocados em uma aresta do cubo; o número de átomos no cubo sendo igual a $(10^8)^3 = 10^{24}$ átomos. Em cada face há $(10^8)^2 = 10^{16}$ átomos; no total existem seis faces perfazendo 6×10^{16} átomos na superfície. A fração dos átomos na superfície é então igual a $6 \times 10^{16}/10^{24} = 6 \times 10^{-8}$. Desse modo, somente seis átomos em cem milhões estão na superfície do cubo de 1 cm de aresta. Calculemos então o tamanho de partícula para o qual a energia da superfície contribui com, digamos, 1% da energia total. Seja $E = E_V V + E_S A$ a energia total do cristal onde V é o volume, A a área, E_V a energia por unidades de volume e E_S por unidade de área. Pode também ser escrito que $E_V = \epsilon_V N_V$ e $E_S = \epsilon_S N_S$ onde ϵ_V e ϵ_S são as energias por átomo. Logo:

$$E = E_V V \left(1 + \frac{E_S A}{E_V V} \right) = E_V V \left(1 + \frac{N_S E_S A}{N_V E_V V} \right)$$

Como foi visto, para um cubo $(N_S/N_V) = 6 \times 10^{-8}$ e a razão $(E_S/E_V) \approx 1$, podendo portanto ser escrito:

$$E = E_V V \left[1 + (6 \times 10^{-8}) \cdot A/V \right]$$

Se o segundo termo deve ser 1% do valor do primeiro, vem que:

$$0,01 = 6 \times 10^{-8} (A/V) \rightarrow A/V \approx 2 \times 10^{-5}$$

Agora, se o cubo tem lado \underline{a} , a área é $6a^2$ e o volume \underline{a}^3 , de modo que:

$$(A/V) = 6/a \rightarrow 6/a = 2 \times 10^{-5} \text{ e } a = 3 \times 10^{-5} \text{ cm} = 0,3 \text{ } \mu\text{m}$$

Apesar de ser uma aproximação grosseira, é bastante representativa do tamanho de partícula para o qual o efeito da energia superficial torna-se presente e detectável.

Para os argilominerais, um outro aspecto é também muito importante não só para avaliar o papel energético das suas superfícies, mas para que se tenha uma idéia das suas reatividades nas principais regiões das partículas: superfícies e arestas. Como é do conhecimento geral, os argilominerais têm dimensões coloidais concentrando-se na faixa de 5 a $0,5\mu$. Esse tamanho diminuto tem como consequência o fato desses materiais apresentarem grandes superfícies específicas. Como a superfície específica é diretamente proporcional à metade da espessura das partículas ($S \approx 1/C/2$), pode-se pensar que as reações de uma partícula de tal tamanho, ocorram nas suas superfícies expostas. Assim, quanto menor a porcentagem superficial exposta, mais resistente e estável deve ser a partícula. Esta porcentagem é determinada pelo tamanho e pela forma da partícula e pode ser calculada do seguinte modo: sejam \underline{a} , \underline{b} e \underline{c} o comprimento, a largura e a espessura da partícula respectivamente, e expressos em termos de células unitárias. O número total de células unitárias da partícula é \underline{abc} e o número total de células não expostas nas superfícies, igual ao

número de celas da partícula com dimensões que sejam duas celas menores em cada aresta do que a inicialmente calculada, ou seja: $(a-2) (b-2) (c-2)$. Então o número total de celas unitárias que estão expostas nas superfícies da partícula é igual a: $abc - (a-2) (b-2) (c-2)$, e a porcentagem de exposição é dada por:

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

A forma da partícula pode ser definida pela razão a/c , ou seja, o grau de anisometria. Assim se $a/c > 1$ a partícula pode ser considerada como sendo um elipsóide de revolução oblato (disco - revolução de uma elipse em torno do eixo menor) com a forma de discos ou placas; se $a/c < 1$ como um elipsóide de revolução prolato (revolução em torno do eixo maior), com a forma de um charuto, agulha ou bastão. Se $a/c = 1$, a partícula é esférica ou tem a forma cúbica. A tabela (III- 4) apresenta os valores admitidos para as dimensões dos principais argilominerais. Para uma discussão completa acerca do assunto, é recomendável a leitura do capítulo 14 do livro Tecnologia de Argilas.

TABELA (III-4)

MINERAL	RAZÃO ENTRE AS DIMENSÕES (a x b x c)	DIMENSÕES (Å)		a/c
		COMPRIMENTO	ESPESSURA	
Caulinita	10 x 10 x 1	1000-2000	100-1000	10/1
Ilita	20 x 20 x 1	1000-5000	50-500	20/1
Montmorilonita	100 x 100 x 1	1000-5000	10-50	100/1

Pela utilização conjugada da tabela (III-4) e da fórmula do percentual de exposição, a tabela (III-5) foi construída.

TABELA (III-5)

TAMANHO DA PARTÍCULA (nº de celas unitárias)	FORMA DA PARTÍCULA (a/c)					
	1:20	1:10	1:1	10:1	20:1	100:1
1.000	80	69	49	100	100	100
10.000	45	37	25	48	70	100
100.000	22	18	12	23	34	
1.000.000	11	10	5	11	21	
Classificação Geral	Prolatos		Esfera e Cubo		Oblatos	

Note-se que para um determinado tamanho, as partículas oblatas são as que apresentam a maior porcentagem de exposição enquanto que as esféricas e cúbicas têm a menor porcentagem exposta. Mas o fato relevante é que à medida que o número de celas unitárias cresce (aumenta o tamanho da partícula), decresce a porcentagem exposta. Uma típica partícula de caulinita tem comprimento de $1\mu\text{m}$ e espessura $0,1\mu\text{m}$, contendo aproximadamente 10^8 a 10^9 celas unitárias. A figura (III-6a) representa tal partícula (simplificadamente) em escala, mas aumentada 10^5 vezes. O pequeno cubo visto em primeiro plano, representa 1.000 celas unitárias.

Para esta partícula de caulinita, a porcentagem de exposição em celas unitárias pouco passa de 10%, o mesmo sendo válido para outra partícula com $a/c = 20/1$. Como foi dito ante-

riormente, a superfície específica de uma partícula é diretamente proporcional à metade de sua espessura, isto significando implicitamente que a área das arestas é desprezível comparada à das faces planas. Quirck (95) encontrou experimentalmente que a área das arestas da caulinita é aproximadamente 14% da superfície de toda a partícula (método BET). Como se vê, porcentagem nada pequena.

Porque então se deve esperar que o ataque ácido ou básico das partículas dos argilominerais, comece pelas arestas? Num modelo sólido/fluido, como por exemplo caulinita/ácido clorídrico, o ataque total das partículas (superfícies basais e prismáticas) pode ser previsto e esperado, pois o líquido que está no meio reacional em grande excesso, banha toda a superfície da partícula atacada. Porém, Miller (96) atacando caulinita com HCl-3,6N, mostrou por meio de microfotografias eletrônicas, que ela é atacada a partir das arestas, a reação progredindo lentamente para o interior do cristal até sobrar um esqueleto de sílica, a partícula não perdendo a sua forma inicial. Por outro lado, Gastuch, Delmon e Vielvoye (97) atacando duas caulinitas de origens diferentes com HCl cuja concentração fizeram variar de 0,10N a 2,05N, concluíram por meios cinéticos e com microscopia eletrônica, que o ataque se produziu de maneira sensivelmente uniforme sobre cada face, e de tal modo que os grãos se reduzem tornando-se grosseiramente homotéticos em relação à eles próprios. As microfotografias das caulinitas atacadas, principalmente da retirada de um sedimento eólico, mostram muito bem as partículas atacadas nas superfícies superiores, parecendo terem sido furadas ("pitting").

O ataque pelas arestas é favorecido energeticamente, onde o acúmulo de carga devido às ligações quebradas e em menor parte aos defeitos estruturais, é grande. Herzog (98) disse que a reação entre a cal e os argilominerais dá-se nas arestas quebradas inicialmente, porque estas apresentam à sua volta uma maior energia de ativação. Fordham (99) aplicando uma técnica de autoradiografia pelo microscópio eletrônico, que é somente utilizada em biologia celular, à caulinita e a diquita, constatou que se o mineral em estudo é bem cristalizado, a quase totalidade de locais positivos e negativos, os mais reativos, está localizada nos bordos das partículas. A presença de cátions nas faces basais foi atribuída por Fordham, à existência de defeitos que tendem a criar localmente condições físico-químicas similares às que são encontradas nos bordos. Por outro lado, a energia de ativação das reações nas superfícies das partículas coloidais, segue a seguinte ordem: $E(\text{superfície}) < E(\text{contorno}) < E(\text{rede cristalina})$, tendo como consequência o fato de que os coeficientes de difusão variam do modo seguinte: $D(\text{superfície}) > D(\text{contorno}) > D(\text{rede cristalina})$ (na ordem inversa das energias de ativação). Há o fato de que na superfície, a acomodação das dilatações e tensões é mais facilmente atingida.

No caso do ataque pela cal, o que é visto facilmente no microscópio eletrônico para o ataque ácido, é muito difícil de ser observado no ataque alcalino. Pode ser dito que no caso da cal, as evidências disponíveis não permitem chegar a uma conclusão geral (como também não foi possível no caso do ataque ácido) com vistas a esse ponto. Há evidências do ataque preferencial nas arestas e, também, do ataque indiscriminado. O primeiro é suportado por estudos de microscopia eletrônica, um de

les sendo particularmente interessantes: o de Diamond, White e Dolch (100). Eades e Grim (49) também concluíram pelo ataque através das arestas das partículas, principalmente de caulinita, utilizando difração de raios X. O ataque indiscriminado assenta essencialmente em estudos de difração de raio-X. O trabalho de Ormsby e Bolz (7) mostrou que uma caulinita bem cristalizada teve atacada pela cal, suas arestas e suas superfícies basais. Ingles (8) confirmou que a CTC da caulinita aumenta substancialmente logo após o começo das reações, presumivelmente devido ao ataque da folha tetraédrica. A microscopia eletrônica revelou realmente a presença desse ataque, especialmente no caso do tratamento com Ca(OH)_2 onde as resistências obtidas foram máximas (6). Stocker concluiu que mesmo após um ano e utilizando 15% de cal, uma lixiviação ácida restaurou a morfologia original do material disperso e que fora atacado. Isto é no seu entender forte suporte para a hipótese de que a reação ocorreu predominantemente nas arestas das partículas. Croft (4) após exaustivos estudos optou também pelo ataque não discriminado.

Evidências de ordem química existem para a localização do ataque. Ruff e Ho (101) estudando misturas de montmorilonita com cal, determinaram a razão molecular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dosando a sílica e a alumina extraídas com uma solução ácida, o valor da relação tendo flutuado ao redor de 4,75, isto no entender do autor sugerindo o ataque tanto pelas arestas como nas superfícies. Plaster e Noble (102) apresentaram dados para doze solos (< 230 mesh) estabilizados com 40% de Cimento Portland, e determinaram também a relação molecular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nos estratos. Stocker analisando esses dados concluiu que o ataque se deu pelas arestas das partículas. Aqui é necessária uma ressalva: a extração com

HCl retira tanto a sílica e a alumina dos produtos formados pela interação da cal liberta pela hidrólise do cimento, como, também, a dos silicatos e aluminatos provenientes do cimento, estejam hidratados ou não. Por esta razão e por ser bastante difícil distinguir analiticamente as duas fontes de SiO_2 e Al_2O_3 , esses resultados não têm validade para se tirar uma conclusão para o problema discutido. Na realidade, os resultados das análises químicas são difíceis de serem interpretadas, e as conclusões são dificilmente inferidas, no que diz respeito à localização do ataque. Na figura (III-7a) acha-se representada uma partícula de caulinita.

É visto que a superfície superior é composta por radicais silanol e a inferior por radicais hidroxialumina. Nas arestas são encontradas ambos os radicais. Por isto fica difícil dizer pelas análises químicas, qual a localização do ataque. Nos minerais 2:1 esse problema é atenuado, já que as superfícies basais são idênticas.

Carroll e Starkey (12) trataram montmorilonita, illita, caulinita e haloisita com HCl-6,45N, HAc-4,5N, NaOH-2,8N, NaCl-5,5% é água do mar, por dez dias a 25°C . Seus resultados indicaram que invariavelmente os ácidos retiraram mais alumínio que silício, e os álcalis mais silício que alumínio. Nutting (102a) concluiu que ácidos removem preferencialmente os metais alcalinos, ferro e alumínio, enquanto os álcalis retiram a sílica, ou seja: soluções alcalinas atacam preferencialmente a camada tetraédrica dos argilominerais. Grim (103) faz uma revisão geral e apresenta extensa bibliografia acerca dos ataques ácidos e alcalinos dos argilominerais. Por esses estudos e pela prática de

laboratório na dosagem do material pobremente cristalino (seja com NaOH-0,5N ou com Na_2CO_3 -5%), pode-se concluir com Nutting: a folha de sílica é geralmente mais atingida do que a de gibsita, pelo menos inicialmente, sendo que, com o passar do tempo de ataque, os valores tendem a se igualar.

Uma prova evidente de que os grupos $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ reagem prontamente com álcalis, é o fato de que após o seu bloqueio por reação com um alcoolato alcalino, a destruição do filosilicato é evitada. Este fato foi demonstrado por Weiss (104) utilizando caulinita e montmorilonita. É uma forte evidência de que o alumínio é extraído, ou começa a ser extraído, somente após um certo grau de destruição da camada tetraédrica. A figura (III-7a) localiza com maior detalhe as regiões de ataque.

Uma experiência que prova a alta reatividade da sílica frente ao hidróxido de cálcio e revela, também, a preferência do último em reagir com a sílica, mesmo em presença de alumínio, é facilmente reproduzida no laboratório. Quando em gel de alumina é suspenso em uma solução aquosa contendo cal, forma-se, imediatamente, o aluminato de cálcio hidratado como precipitado floculento, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, o qual adere tenazmente às paredes do recipiente que o contém. A camada adesiva do aluminato é prontamente removida pela adição de uma solução aquosa contendo íon sulfato, pela formação de outro composto, o sulfo-aluminato de cálcio hidratado $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$. A reação para a formação do aluminato cálcico é muito mais rápida que a subsequente entre o aluminato formado e o sulfato, porque os núcleos de aluminato cálcico hidratado tornam-se cobertos por uma camada do composto sulfatado quando a suspensão é deixada em repouso. Porém, se sí

lica gel fôr introduzida no meio reacional juntamente com o gel de alumina, a formação do aluminato e do sulfo-aluminato não ocorre até que toda a sílica tenha reagido com o Ca(OH)_2 . Ou seja, a reação entre a sílica e a cal, inibe as reações entre a alumina e o hidróxido e entre a alumina, o sulfato e a cal. Isso é extremamente importante se pensar que ocorre a dissolução da sílica e da alumina na interação entre a cal e os argilominerais.

Baron (105) utilizando espectrometria infra-vermelha, concluiu que a cal afeta particularmente a camada octaédrica. Glenn e Handy (57) interpretaram o desaparecimento dos picos endotérmicos em 650 e 850°C da montmorilonita tratada com cal, como a evidência do ataque e da destruição da camada octaédrica do mineral argiloso. Ingles (8) por meio de análises químicas concluiu que a formação dos hidrosilicatos de cálcio "é evidentemente muito rápida, certamente quase instantânea", e que a dos hidroaluminatos cálcicos é uma consequência da formação dos silicatos. Croft (106) forneceu alguns resultados, dos quais se tira que na maior parte dos experimentos, mais alumínio foi transformado do que silício.

Na verdade acha o autor que a esta altura, a questão da localização do ataque parece não ter tanta importância, porque no final quer-se saber como e não onde o ataque ocorre. Porém, quando forem discutidas as propriedades dos silicatos e aluminatos de cálcio hidratados que se formam, ver-se-á que este ponto tem a sua real importância. Por enquanto, a questão continua em aberto. Na realidade ela depende unicamente de dois fatores: da reatividade da sílica e do alumínio, ou seja, da afini-

dade química desses elementos com a cal e a água, e o contacto. Estes são os dois requisitos necessários e suficientes para que uma reação química ocorra. A afinidade química pode ser estudada pelo comportamento químico do silício e do alumínio na rede cristalina dos argilominerais, e o contacto depende principalmente da compactação e da umidade.

Um material pulverulento normalmente consiste de um grande número de grãos individuais que se tocam em pequenas seções de suas superfícies. O contacto perfeito ou imperfeito, é a propriedade dos materiais em pó que mais tem importância na química de corpos sólidos. De grande importância também são: a granulometria, densidade, porosidade, superfície específica, etc.. Todos estes parâmetros devem ser levados em conta quando do estudo de materiais ou misturas de materiais granulares pulverizados ou não, pois é pelo seu estudo que se pode esclarecer, pelo menos parcialmente, a influência da difusão, adsorção, reação química e outros fenômenos que possam ocorrer em tais misturas.

As características físico-químicas e certas propriedades dos materiais granulares são dependentes da forma dos grãos, da composição química, da granulometria, e para materiais consistindo de vários componentes, as propriedades de cada um podem variar de diferentes modos durante o processo. É natural que se mudanças ocorrem, por exemplo na composição química, na granulometria ou na quantidade de um aditivo, também ocorram alterações substanciais nas propriedades gerais do material ou da mistura.

Cada grão do material granular ou pulverizado, pode consistir de um grande número de partículalares elementares da mesma ou de diferente composição, estrutura e propriedades. A forma dos grãos dos componentes de um material ou de uma mistura, e que são determinados pela sua origem e modo de preparo, podem variar enormemente. Essa variação pode ocorrer até durante a transformação do material, o que complica mais ainda o seu estudo. As partículas que formam os grãos podem ser divididas em dois principais grupos, dependendo da sua forma:

- 1º) aproximadamente isométricas ou equiaxiais - partículas esféricas e cúbicas.
- 2º) não isométricas e não equiaxiais - partículas fibrosas, angulares e planas.

No segundo grupo estão os argilominerais e a cal, que como foi visto podem também ser considerados como elipsóides de revolução oblatos.

A natureza não isotrópica das partículas afeta o aranjo espacial e tem como consequência a anisotropia. Um grão, ou uma partícula, possui estocado um mínimo de energia potencial (determinado pelo produto do seu peso e da altura do seu centro de gravidade, com respeito ao plano horizontal), quando sua menor dimensão está orientada paralelamente à ação da força de gravidade. A probabilidade, W_i , de um grão ou de uma partícula sujeita à queda livre cair sobre uma dada face, pode ser considerada (em primeira aproximação) proporcional à área dessa face S_i , e inversamente proporcional à energia potencial do grão ou partícula, V_i . W_i pode ser calculada pela seguinte fórmula:

$$W_i (\%) = \left[\frac{S_i/V_i}{\sum S/V} \right] \times 100$$

Partindo desta fórmula pode ser mostrado que a probabilidade de um grão de dimensões axaxna em queda livre cair sobre uma das faces laterais, aumenta rapidamente com o aumento de n . Para $n = 2$ a probabilidade já é quase 90%, enquanto que para $n > 10$ é 100%. É claro que restrições ao movimento do grão na mistura ou no pó puro, reduzem enormemente as diferenças nos valores numéricos de W_i , mas não as tornam iguais. Apesar de W_i ser realmente grande para os argilominerais, muitos autores entre eles Rosenquist (107) e Ingles (08), concluíram que o arranjo das partículas no solo é totalmente aleatória.

Um dos mais importantes aspectos, de acordo com a evidência experimental acumulada, é o número de contactos solo/aditivo. Numa argila seca (1% umidade) o número de contactos pode chegar próximo de 10^{13} contactos por cm^2 , enquanto que para um teor de água igual a mais ou menos 50% esse número cai para 2×10^{10} contactos/ cm^2 . Para uma areia com índice de vazios igual a 0,80, o número de contactos chega a $20 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ para uma energia de compressão igual a 8 kg/cm^2 . No caso da argila (ilítica) anterior para uma energia de 200 kg/cm^2 o número de contactos igual a aproximadamente $10^{13}/\text{cm}^2$.

Mittchel estimou que a área de contacto para que uma ligação apareça é muito pequena. Para 3 kg/cm^2 há 8×10^{10} contactos/ cm^2 e o autor calculou que nesta pressão a área total de contacto é igual a $7,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ por cm^2 de secção do solo. Rosenquist (107) concluiu que existem planos de contacto com 10^{-4} a 10^{-5} cm^2 de área em uma lâmina com 1 cm^2 de área e 10^{-5} cm de espessura.

Mittchel (108) chegou a uma série de conclusões, entre as quais podem ser destacadas as seguintes:

- (i) o nº de contactos é diretamente proporcional à pressão efetiva de consolidação.
- (ii) a resistência depende somente do número de ligações.
- (iii) há cerca de 100 vezes mais contactos em uma argila seca do que numa úmida.

Uma auto-cimentação pode resultar forçando-se as partículas a entrarem em contacto íntimo. Isto é atingido pela direta aplicação de pressão, porém as enormes pressões requeridas para se atingir a auto-cimentação química, estão fora de cogitação para a estabilização. Sabe-se que os contactos apenas nos pontos formadores da aspereza dos grãos, e apreciável resistência pode se desenvolver somente após considerável deformação do sólido ter provido sensíveis áreas de contacto. Sem dúvida que estas áreas de contacto dependem da área total do material. É interessante então ver-se a possível conexão entre as áreas de contacto e a área total de um material granular. Deve-se considerar inicialmente que as superfícies estão em contacto quando a distância entre os grãos não excede o raio efetivo das forças moleculares que atuam sobre as partículas em contacto. A magnitude desse raio é medida em Å (10^{-8} cm). O tamanho dos grãos pode ser considerado como variando entre 1 e 10^{-4} cm. O cálculo leva em conta que as partículas (ou grãos) são esféricas, estão secas, tem superfícies lisas e igual diâmetro. Considere-se então duas destas partículas de raio r em contacto em um ponto A (figura III-8a). Seja S o raio efetivo das forças moleculares atuando

entre elas, e α o ângulo central limitando a superfície das partículas, penetrando no campo de ação das forças moleculares do outro grão. O cosseno da metade desse ângulo pode ser determinado pela equação: $S = r (1 - \cos \frac{\alpha}{2})$. Quando $S = 10^{-8}$ cm e r varia de 10^{-1} a 10^{-4} cm, obtêm-se, por meio desta equação, que α pode variar sua magnitude de alguns segundos a alguns minutos, para o que é possível teoricamente uma área superficial de contacto entre as partículas, que é 10^{-7} a 10^{-4} vezes da área superficial total das partículas, ou seja, a área de contacto entre as partículas pode variar de milionésimos a décimo-milionésimos da área total das partículas.

Assumindo que os grãos são esféricos e considerando que o volume entre eles iguale a 50% do volume total da massa, e que a superfície de contacto é medida em valores da ordem de 10^{-4} vezes a da superfície total, é fácil obter valores aproximados para as áreas de contacto entre os grãos de materiais de diferentes tamanhos. Na tabela (III-6) alguns destes valores são mostrados.

É obvio que a superfície áspera das partículas é muito maior que a superfície aparente e muito maior do que a de esferas do mesmo tamanho. Todavia, esta rugosidade evita muito do contacto entre as partículas, mantendo-as afastadas. Por isso os resultados da tabela (III-6) podem ser considerados perfeitamente aceitáveis.

É possível então falar em contacto efetivo. As reações entre dois sólidos diferem dos outros tipos de reações heterogêneas, principalmente no tocante à natureza dos contatos en-

tre os reagentes. Obviamente, o progresso da reação entre dois sólidos pulverizados depende significativamente do contato inicial entre as partículas constituintes dos sólidos. Esse contato é assegurado através de um modo, próprio de como os sólidos são misturados, mas outros fatores tais como o relativo tamanho das partículas, a sua distribuição, a sua forma, etc., afetam o contato entre os reagentes.

Komatsu (109) foi provavelmente o primeiro a apresentar um rigoroso modelo baseado no número de pontos de contacto. Muito simplifcadamente, seu modelo considera o empacotamento de partículas esféricas, A e B, estando representado na figura (III- 8). Por meio de simples considerações geométricas, o número de pontos de contacto entre a partícula B central e as partículas A ao seu redor, considerando o sistema ideal, é dado por:

$$N^O(A/B) = N_B^O \left[\frac{\delta (M_A/M_B)}{1 + \delta (M_A/M_B)} \right] \quad (\text{III-1})$$

onde $\delta = r_B^3 \delta_B / r_A^3 \delta_A$ (r = raio partícula e δ = densidade)

Em sistemas reais, formas irregulares são encontradas e o empacotamento não é perfeito. Assim, o número real de contactos, $N(A/B)$, é menor que o ideal, $N^O(A/B)$, podendo ser expresso por:

$$N(A/B) = N_B \left[\frac{\delta (M_A/M_B)}{1 + \delta (M_A/M_B)} \right]^g, \quad g > 1$$

onde o parâmetro g foi introduzido para levar em conta a diferença no estado de empacotamento. Porém na prática, é mais lógico considerar a superfície total de contacto, em lugar do número de pontos de contacto.

Para um melhor entendimento sobre a importância e influência da granulometria e do grau de mistura em reações heterogêneas, os trabalhos de Shind et al. (110) e de Fan et al. (111). devem ser estudados.

As considerações que conduzem ao cálculo da solubilidade de um dado composto, são baseadas na existência do equilíbrio entre substâncias puras caracterizadas por um valor definido de suas entalpias de formação.

Para um sólido, a entalpia livre de formação é determinada pelas interações dos átomos ou íons que o compõem, sendo então dependente do detalhado arranjo desses átomos ou íons no sólido. Um sólido "puro" no sentido termodinâmico implica num arranjo singular dos átomos (íons) na rede cristalina, como é o encontrado somente no interior de um grande e perfeito cristal. Estritamente falando, um tal sólido não existe desde que a camada superficial de um cristal difere estruturalmente da situação encontrada no seu interior, como no caso da coordenação incompleta de átomos na superfície.

A entalpia livre específica de um conjunto de átomos arranjados num modo menos perfeito que o possível teoricamente, é logicamente maior que aquela do cristal perfeito (arranjo perfeito). Como na prática não se sabe a exata extensão (profundidade) da camada superficial, a sua presença pode ser levada em conta pela atribuição a um cristal de tamanho finito, uma quantidade extra de entalpia livre por unidade de área superficial. Isto implica em que a entalpia livre total de um sólido, aumenta com a área superficial. Se especificada por quantidade do sólido, sua entalpia livre de formação cresce com a superfície espe-

cífica. Logo, a solubilidade de uma fase sólida (e também a sua reatividade), aumenta com a diminuição do tamanho das partículas dessa fase.

O raciocínio acima acerca da influência estrutura do cristal na sua solubilidade, pode ser estendida ao longo da sequência: macro-cristal \rightarrow sólido micro-cristalino \rightarrow sólido amorfo. Neste contexto, as formas das substâncias amorfas que se sabe existirem também no estado cristalino (por ex. gibsita e cliaquita), devem ser entendidas como substâncias que contêm uma fração muito grande de átomos ordenados imperfeitamente (de tal modo que a difração de raios-X não dê indicação da disposição ou do arranjo característico de um cristal perfeito). Obviamente existem graus de imperfeição para toda substância capaz de sofrer cristalização, havendo portanto para uma mesma substância uma gama grande de valores de G^0_f e $\log K$, dependendo das condições existentes durante a sua formação sólida. Isto é válido particularmente para os solos, que já se sabe serem constituídos por uma grande parte de material mal cristalizado.

A dependência da solubilidade de um composto cristalino em relação ao tamanho dos seus cristais, pode ser estimada, assumindo inicialmente um tipo médio de superfície, e podendo ser então escrito (a T e P constantes) que:

$$dG = \mu^0 dn + \tau dA \quad \text{e} \quad \mu = \mu^0 + \tau dA/dn \quad (b)$$

onde τ indica a entalpia livre média por unidade de área superficial (tensão superficial), A é a área do cristal e n o número de moles no cristal. Expressando o volume do cristal como $V = n M/\rho$ e com M sendo o peso molecular e ρ a densidade do cristal, a equação anterior torna-se:

Fazendo $A \approx \bar{d}^2$ e $V \approx \bar{d}^3$, vem que:

$$dA/dV = 2/3 A/V = 2/3 g/\bar{d} \quad (d)$$

onde \bar{d} é o diâmetro médio do cristal e g é um fator geométrico que depende da forma do cristal. Substituindo (d) em (c) ficamos com:

$$\mu = \mu^0 + 2gM\tau/3\rho\bar{d} \quad (e)$$

O produto de solubilidade das partículas com um diâmetro (e uma superfície molar $Mg/\rho\bar{d}$), K_{ps}^0 , pode então ser relacionado com aquele de (infinitamente) grandes cristais, K_{ps} , via a expressão abaixo:

$$RT \ln \left(\frac{K_{ps}^0}{K_{ps}} \right) = \mu - \mu^0 = 2gM\tau/\rho\bar{d} \quad (f)$$

De acordo com essa equação, o valor de τ pode ser determinado a partir de experimentos de solubilidade e conversamente pode-se estimar que para um valor de τ da ordem de 1 joule/m^2 , $(\mu - \mu^0)$ para partículas com $1\mu\text{m}$, é da ordem de $8 \times 10^5 \text{ joules/K mol} = 0,2 \text{ K cal/mol}$. Isto indica que o efeito do tamanho da partícula na sua solubilidade, torna-se significativa uma vez que o seu diâmetro é menor que $1\mu\text{m}$.

TABELA (III-6)

Vol. (livre) = 50%

Diâmetro do grão (cm)	Volume do grão (cm ³)	Área do grão (cm ²)	Área dos grãos em (cm ³ /cm ²)	Área de contacto entre os grãos por cm ³ (cm ²)
1	$5,23 \times 10^{-1}$	3,14	3	3×10^{-6}
5×10^{-1}	$6,54 \times 10^{-2}$	$7,84 \times 10^{-1}$	6	6×10^{-6}
1×10^{-1}	$5,23 \times 10^{-4}$	$3,14 \times 10^{-2}$	3×10	3×10^{-5}
5×10^{-2}	$6,54 \times 10^{-5}$	$7,84 \times 10^{-3}$	6×10	6×10^{-5}
1×10^{-2}	$5,23 \times 10^{-7}$	$3,14 \times 10^{-4}$	3×10^2	3×10^{-4}
5×10^{-3}	$6,54 \times 10^{-8}$	$7,84 \times 10^{-5}$	6×10^2	6×10^{-4}
1×10^{-3}	$5,23 \times 10^{-8}$	$3,14 \times 10^{-6}$	3×10^3	3×10^{-3}
1×10^{-4}	$5,23 \times 10^{-11}$	$3,14 \times 10^{-8}$	3×10^4	3×10^{-2}

Pode ser mostrado, também, que a seguinte fórmula, $l = dm \left(\frac{\gamma_B - \gamma_H}{\gamma_H} \right)^{1/3}$ pode ser usada para calcular a magnitude da distancia média entre as superfícies de grãos adjacentes, de um material granular. Nela, dm é diâmetro médio dos grãos da mistura ou do material puro, γ_B é a densidade específica aparente e γ_H é o peso do material. Esta equação desenvolvida para grãos ou partículas esféricas, é válida, também, com boa exatidão, para a maioria das formas.

Naturalmente, e como já foi enfatizado, a distância entre as superfícies e o número de contactos dependem do teor de água do material. A figura (III-8b) (112) mostra duas situações para suspensões de caulinita cujas concentrações em volume são 5 e 28%, e onde estão assinaladas as referidas distâncias. Para 5% a razão dm/l é igual a 0,14, enquanto que para 28% ela cai pa

ra 0,8. Portanto, o conteúdo de água do sistema governa as distâncias entre os grãos e alterando as forças atrativas e repulsivas do sistema, altera outras propriedades, das quais o modo de reação e a sua velocidade são bastante importantes.

Um problema que diz respeito à resistência dos contactos entre as partículas, é o estado da superfície do substrato. O efeito da limpeza das superfícies na resistência é raramente considerado, ainda que muitos solos contenham resíduos orgânicos fortemente presos às superfícies das partículas inorgânicas, chegando mesmo a recobri-las. O recobrimento é muito comum em solos fortemente intemperizados como latossolos e lateritas, os óxidos de ferro, o material amorfo, e os óxidos de alumínio sendo os principais responsáveis por esse recobrimento. Um ótimo artigo sobre a função ligante e cimentante desses óxidos, foi apresentado por Desphande e colaboradores (113).

A redução da adesão é devida à diminuição da área de contacto substrato / aditivo e também à diminuição da resistência ao cisalhamento do substrato. Rehbinder e Lochtmann (114) resumindo vários anos de pesquisa, afirmaram que substâncias surfactantes diminuem a energia superficial de um sólido tensionado e que isto reduz a sua resistência à tração e ruptura.

No caso dos solos, a matéria orgânica é realmente para a estabilização, a pior impureza. Ladd e colaboradores (115) atribuíram à elevada CTC da M.O. (que pode chegar a 300 mg (100g) o seu efeito deletério, pois ela compete com os argilominerais pelos íons cálcio. Já Dumbleton (116) sugeriu que a M.O. precipita ao redor das partículas de cal, isolando e impedindo-as de

reagir com os argilominerais. A figura(III-6b) ilustra o possível modo pelo qual a matéria orgânica prejudica a interação solo/cal.

Vê-se fãcilmente que o material orgânico impede o contacto da superfície da partícula com outra qualquer, protegendo-a. Mesmo os íons cálcio e hidróxido dificilmente conseguem romper a barreira orgânica sem reagir.

Indubitavelmente, estes problemas ainda não foram abordados em um trabalho significativo, mas são de fundamental importância para que a nossa compreensão sobre a interação solo/adtivos aumente.

O problema do ganho de resistência num processo de cimentação, pode ser regulado de três modos:

(a) assegurando contactos os mais íntimos e uniformes entre os reagentes para permitir a adsorção ou a formação de

de ligações iônicas ou covalentes (são preferíveis as covalentes).

(b) assegurando a formação de uma matriz forte.

(c) minimizando os defeitos de estrutura no sistema cimentado.

De grande interesse para este trabalho, são as idéias que Murray (117) apresentou em 1952 e que curiosamente só foram retomadas e desenvolvidas por Stocker. Postulou Murray a formação de uma matriz contínua ou descontínua entre o aditivo estabilizador e o solo. Todo o trabalho de Stocker é baseado nesta formação de matrizes contínuas ou descontínuas. Para a cal e o cimento, ambas são descontínuas segundo a discussão original (excelente) de Murray, e três tipos de ação podem então ser visualizados: a) alteração das características das superfícies das partículas; b) preenchimento de vazios inertes; c) interconexão das partículas do solo com as do aditivo.

O item c é particularmente interessante porque o efeito da interação solo/aditivo é atingido através do fenômeno que Murray denominou de "spot welding" - soldadura por pontos - e que traz implícito a noção de reação química nos pontos de contacto solo/aditivo, já que as propriedades adquiridas pela mistura, são consideradas como devidas essencialmente à interação do aditivo com o solo; as propriedades físicas do aditivo podendo ter grande (CP), pequena ou até nenhuma influência sobre as da mistura.

No caso do cimento, quando seu teor é pequeno, o de

envolvimento de uma matriz ou esqueleto contínuo parece realmente pouco provável, a cimentação difusa devendo ser o modo dominante de cimentação. Se esse teor é grande, os grãos de cimento podem contactar outros grãos de cimento, e com a hidrólise eles certamente formarão um esqueleto contínuo através de toda a matriz cimentante. Naturalmente, isto deve contribuir para o fortalecimento do sistema como um todo. Além disso, a cal liberada pela hidrólise do cimento reage com partículas de argila contíguas, promovendo o aparecimento de produtos secundários cimentantes que se distribuem por toda a mistura, auxiliando a formação do esqueleto contínuo, pois coalescem com os produtos primários resultantes da hidratação do cimento, podendo então, ao fim de certo tempo, haver a formação de uma ligação mais ou menos contínua entre eles.

Pode então ser admitido que os produtos de hidratação do cimento não devem se acumular em outros pontos que aqueles onde os grãos foram hidrolisados.

Em misturas estabilizadas com cal, é provável que a cimentação difusa seja sempre o modo de cimentação, de acordo com Stocker. Para altos teores de cal, o mesmo autor afirma que a matriz inicial em relação à cal pode ser vista como um macro-esqueleto, mas que deve ser sempre considerada como difusa. Tal afirmação parece ao autor totalmente intuitiva e nenhuma evidência experimental foi oferecida para suportá-la. Deve-se também ter em mente que a cimentação difusa ou a formação de uma matriz descontínua, não implica em uma cimentação uniforme.

Stocker admitiu que a rápida supressão da expansão

da montmorilonita, é devida a uma rápida cimentação que ocorre virtualmente em todas as partículas do mineral - via difusão da cal - mesmo que a cimentação no início seja fraca. Devido ao pequeno teor de cal utilizado ($< 10\%$), a cimentação no início do processo deve ser altamente localizada.

Portanto, a formação e o desenvolvimento de um esqueleto contínuo ou descontínuo é determinada pela distribuição inicial e a quantidade dos grãos do aditivo presente na mistura. No caso do cimento, estes requerimentos são abrandados pelo mais que duplicamento do volume dos seus grãos.

Naturalmente, Stocker não quiz sugerir que por difusão, a cimentação difusa de um sistema solo/cal/água heterogêneo, não se transforme jamais em uma massa homogênea e uniformemente cimentada. Há uma tendência nesta direção e isso deve ser reconhecido como um aspecto importante e dominante no processo da estabilização.

Uma consequência imediata da formação de um esqueleto descontínuo e das reações nos contactos minerais/aditivos, é a formação e o desenvolvimento de diversos tipos de ligações estruturais. As características de resistência e durabilidade dos materiais e componentes, baseados em cimentos ou na formação de produtos cimentícios, são determinados pelo tipo e natureza das ligações estruturais entre eles. Essas ligações aparecem entre as partículas, os grãos ou os agregados dos constituintes do sistema cimentício, as quais oferecem resistência tanto à ação química quanto à mecânica. Para a simplificação do estudo dessas ligações, considere-se o cimento tendo sido adicionado a um subs

trato que pode ser um mineral ou grupo de minerais tais como: sílica ativa, cinzas volantes, quartzo, feldspatos, alofana, argilominerais, óxidos de Fe e Al, etc... Em sistemas dispersos, as ligações estruturais são do tipo coagulação-tixotrópicas e coagulação-cristalização. O último tipo é característico do cimento Portland, cujo endurecimento é devido à formação de ligações do tipo coagulação nos estágios iniciais da reação, e do tipo cristalização nos subsequentes.

Quando o cimento é misturado ao mineral ativo, as ligações que tornam a estrutura endurecida sofrem alterações qualitativas e quantitativas. O grau dessas mudanças aumenta com a heterogeneidade dos materiais, os quais podem conter vários componentes inertes. Devido às diferenças entre os potenciais químicos desses compostos, ligações diferindo em resistência às influências externas e internas são formadas. Assim, a reação de cada um dos materiais citados com a cal produz ligações estruturais de diferentes estabilidades. A interação de compostos monominerálicos ativos silicosos e alumino-silicosos com a cal, produz ligações estruturais do tipo coagulação-cristalização quase idênticas em natureza às ligações devidas à hidratação do cimento. No caso em que a reação entre a cal (hidrolítica) e o substrato é lenta, as ligações formadas por estes materiais tem menor resistência às forças físicas e mecânicas durante os estágios iniciais, do que as formadas pelos hidratos cristalinos obtidos pelo hidrólise do cimento. Contudo, ao fim de pouco tempo, a diferença entre as resistências não só desaparece, mas as ligações devidas à interação substrato/cal tornam-se mais fortes. A possível explicação é que 15-25% de portlandita, dependendo de teor de alita do cimento, tomam parte na formação do cimento endureci

do, e tem menos resistência, menos poder cimentante e menos adesão à massa hidro-silicatada, que os produtos provenientes da interação com o substrato. O aumento na resistência das ligações estruturais depende da intensidade da interação da cal com o aditivo, o que está pré-determinado pelo tipo de substrato. Por exemplo, o número de contactos de reação por unidade de volume é muito maior entre a cal e a opala do que entre a cal e o quartzo. As ligações estruturais formadas com a sílica dura e porosa, são mais fortes do que as formadas com a sílica menos dura e menos densa. Ligações tipo coagulação-cristalização são também formadas pela adição de cimento (e cal) à material amorfo ou pobremente cristalino. Este tipo de material tem densidade adequada, grande superfície específica, apreciável CTC e principalmente rede estrutural desorientada.

A sílica e a alumina interagem com a cal, resultando hidrosilicatos e aluminatos de cálcio, que coalescem com os produtos da hidratação do cimento para formar ligações do tipo coagulação-cristalização. Dependendo do teor de sílica, da superfície específica e dependendo da morfologia do material, mais ou menos fortes serão as ligações. Um grande teor de alumina conduz à formação de grandes cristais de hidro-aluminatos de cálcio, os quais formam ligações estruturais de menor resistência às ações química e mecânica. Sabe-se que os compostos formados pela interação de um material sílico-aluminoso com a cal, são basicamente os mesmos formados pela hidrólise do cimento Portland. Para documentar a afirmação de que a resistência obtida nesses sistemas é devida, na maior parte, ao hidrosilicatos cálcicos e não aos aluminatos, o gráfico mostrado na figura (III-9) devido à Bogue e Lerch (118), é particularmente instrutivo.

Os compostos provenientes da hidrólise do C_3A e também os formados pela interação da alumina com a cal, comumente apresentam estruturas cristalinas bem regulares. Outras propriedades que contrastam entre estes compostos e os géis da família da tobermorita estão mostradas na tabela(III-7). O período necessário para esses compostos atingirem 30% das suas resistências mecânicas, é menor para os aluminatos cálcicos. Os silicatos hidratam-se menos rapidamente, porém fornecem mais resistência através de uma estrutura que possui grande faixa de ligações interatômicas.

TABELA (III-7)

CARACTERÍSTICAS	ALUMINATO TRICÁLCICO HIDRATADO	SILICATO DICÁLCICO HIDRATADO
Estrutura	Cristalina	Coloidal e aproximadamente amorfa
Resistência Mecânica da pasta (1 ano)	1.000 psi	10.000 psi
Tempo necessário para adquirir 30% RM	12 horas	60 dias

Os cimentos comerciais denominados "de alta resistência inicial" apresentam quantidades relativamente grandes de C_3A , que são adicionadas para capitalizar a cinética inicialmente rápida de hidratação desse material. Mas neste caso, a resistência máxima e a longo prazo é sacrificada. Por estas razões é possível explicar porque as lateritas e latossolos que têm abundância de compostos de ferro e gibsita, frequentemente não dão bons resultados.

Os minerais quartzo, feldspatos e óxidos de ferro cristalinos são praticamente inertes nas CNTP. Eles possuem pe-

quenas reservas de energia livre interna e por isso a interação entre eles e a cal, é retardada apesar de existir. As ligações produzidas na estrutura endurecida são devidas à cimentação mecânica e ao preenchimento físico de cavidades com os produtos de hidratação do cimento. São ligações do tipo físico-mecânicas. A resistência deste tipo de ligação às forças mecânicas é relativamente fraca.

Quando o substrato é um argilomineral, existem também a ligação coagulação-tixotrópica entre as partículas do argilomineral (por coesão) e a sua adesão aos produtos da hidrólise do cimento, causada principalmente pela ação da energia de atração intermolecular.

Hansen (119) concluiu que as ligações estruturais coagulação-cristalização entre o gel formado e o substrato, são inteiramente transmitidas através de camadas de água adsorvida. Dis-se parece ser razoável acreditar que o contacto real do material endurecido com o substrato não é realmente um contacto sólido/sólido, mas sim um contacto do tipo sólido/água adsorvida/sólido. Stocker por sua vez afirmou que a cimentação de partículas de argila diretamente uma à outra por interdeposição de um gel de hidrosilicato cálcico (e talvez, também, hidroaluminato cálcico), não foi ainda experimentalmente demonstrado. Por considerações de natureza química, a ligação entre as folhas dos géis hidratados e as partículas de argila, deve ser feita por forças de Van der Waals, com as partículas desses produtos sendo adsorvidas nas superfícies das de argila. A atração pode ser provavelmente estabilizada por íons cálcio mutuamente adsorvidos entre as partículas de argila e as superfícies dos produtos; ainda segundo Stocker.

Como é de se esperar, todas estas afirmações não passam de suposições que de certo modo ajudam a compreender um pouco mais os processos de interação entre o solo, a cal e o cimento.

A resistência desses tipos de ligações, dos quais só interessa a estrutural coagulação-cristalização por ser esta a responsável pelo ganho de resistência dos sistemas cimentícios que interessam, é, como já foi visto, devida quase que exclusivamente aos hidrosilicatos de cálcio.

Sua resistência, módulo elástico, fragilidade e plasticidade, são em considerável extensão funções do caráter e da energia de ligação química. Pela equação de Orowan e Kelly (120) a resistência de uma ligação desse tipo, $\tau_{\text{máx.}}$, é dada por: $\tau_{\text{máx.}} = \sqrt{Ej/a}$ onde E é o módulo elástico, j a energia da superfície (determinada pela energia de ligação no cristal), e a é a distância interatômica. O módulo elástico de Young, E , é uma medida da rigidez e está diretamente relacionado com a energia de ligação interatômica. Depende também da resistência das ligações químicas, da estrutura e aparentemente da direção das ligações.

Sabe-se que a resistência prática dos sólidos é substancialmente menor que a teórica. Baseado na teoria de Griffith, para o mecanismo de destruição de materiais frágeis (fases cristalinas num sistema cimentício) a média da tensão destrutiva τ responde ao início do crescimento de uma rachadura de comprimento ℓ , é dada por $\tau = \sqrt{48E/\pi\ell}$ (com o coeficiente de Inglis levado em conta, a resistência teórica passa a ser $\tau = \sqrt{8jE/\pi a}$, ou

seja, a resistência prática é dependente também dos valores de j , que são determinados pelo caráter das ligações e pela estrutura dos cristais que constituem o sólido).

Logo, as propriedades das fases cimentantes podem ser reguladas influenciando-se o caráter das ligações destas fases, isto é, utilizando modificações a nível molecular ou atômico para a regulação das macropropriedades do material, como, por exemplo, efetuando substituições isomórficas (hetero- e isovalentes) do Si^{+4} e do Ca^{+2} nos hidrosilicatos; enquanto que as propriedades dos materiais baseados em ligantes podem ser reguladas a nível molecular ou atômico e também a supermolecular, pelo controle das propriedades adesivas e coesivas nos contactos entre os grãos.

As propriedades de resistência de substâncias amorfas estão parcialmente ligadas a um mecanismo destrutivo termo-flutuante. Neste mecanismo, o crescimento de rachaduras procede em dois estágios: lento (desenvolvimento do mecanismo) e rápido, como se fosse um processo não ativado; as relações de desenvolvimento das fendas no estágio lento determinando as propriedades de resistência do material.

A resistência é determinada tanto pela energia das ligações como pela densidade das ligações, ou seja, pelas características de manifestação das ligações. Embora ligações covalentes e iônicas possam ter altas energias, a resistência aumenta com o aumento do caráter covalente. A energia de uma ligação com máximo caráter covalente tem aproximadamente o dobro da resistência de uma ligação com máximo caráter iônico. O caráter da

ligação química também afeta a densidade da ligação, desde que o número de coordenação ambiental com predominância do componente iônico (embora possa-se estritamente falar sobre a influência do número de coordenação na densidade de ligação no caso dela ser covalente, deve ser assumido que no caso de ligações iônicas o efeito resultante da interação eletrostática com as imediações, está também relacionada com o nº de coordenação). Então, a formação de hidrosilicatos com baixas razões C/S deve aumentar a resistência dos sistemas cimentícios, e este é realmente o caso. De acordo com Feldman e Beaudoin (121) os hidrosilicatos de cálcio ricos em CaO apresentam baixa resistência mecânica enquanto que esta é devida totalmente à formação de compostos com teor de CaO baixo, ou seja, da Tobermorita - 11\AA e dos pobremente cristalinos CSH(I) e CSH(II).

As fases cristalinas são destruídas principalmente como resultado de deficiências estruturais e sofrem um colapso devido principalmente a serem quebradiças, enquanto que as fases amorfas contam com elementos de colapso plástico. Neste, o fluxo de material na extremidade da rachadura é acompanhado por um aumento do raio de curvatura, o qual leva a um abaixamento da concentração de tensões, desde que $\tau_{\text{anc.}} = \tau_{\text{tens.}} \times 2\sqrt{r/R}$, onde r é o raio de curvatura na extremidade da rachadura (Inglis). Como resultado a tensão pode tornar-se insuficiente para que a fenda continue a crescer. Por este ponto de vista, a presença de fases cimentantes no estado parcialmente amorfo é desejável. Isto é suportado pelo fato que CSH(gel) amorfo forma ligações mais fortes e mais versáteis com as superfícies de outros compostos, do que fases cristalinas desde que nestas últimas restrições devidas ao possível caráter epitaxial de adesão das fases cimentan

tes são impostas, ou seja, deve existir correspondência de parâmetros estruturais. Outras razões para tal existem, entre elas a de que um cimento amorfo ou finamente coloidal é mais fácil de se combinar com a estrutura do substrato e desenvolver melhor adesão, e variações na estequiometria são permitidas para os materiais amorfos. Uma estrutura amorfa é flexível de tal forma que não são desenvolvidas severas concentrações de tensões quando são aplicadas cargas ou forem encontradas mudanças dimensionais.

Na realidade o quadro é mais complicado, e a alta resistência de um cimento ou de um sistema cimentado é assegurada pela razão ótima existente entre produtos cristalinos e amorfos. De acordo com Feldman e Beaudoin, a existência de uma razão ótima entre compostos neo-formados, cristalinos e não cristalinos, é devida ao fato já bastante discutido, de que embora a resistência aumente durante o crescimento de cristais densos e bem formados, a possibilidade de bons contactos entre os cristais é grandemente diminuída.

Desde que as propriedades dos materiais de ligação estão associadas com a manifestação coletiva de interações de superfície, a fim de se obter alta resistência deve-se almejar conseguir uma alta concentração volumétrica de ligações superficiais, o que é possível somente se as fases cimentantes estão altamente dispersadas. É também desejável a partir desta condição, substituir a ativação térmica pela ativação química mantendo parcialmente as fases amorfas. Isto deve ser tentado agindo a nível molecular, introduzindo átomos estranhos (ou moléculas) ou até mesmo partículas coloidais dispersas na estrutura das fases gel. Se estas partículas não formarem solução sólida com o material a

ser modificado, geralmente há o favorecimento do estado amorfo no instante da formação da nova fase. As regras de Zachariansen (122) para a formação de vidros podem ser perfeitamente utilizadas para prever as composições, a partir dos compostos iniciais, que resultam em melhores compostos cimentantes.

A razão ótima entre compostos amorfos e cristalinos é aparentemente também manifestada no efeito do "creep". A viscosidade no estado sólido é uma propriedade dos corpos amorfos. Considerando-se por um lado que o "creep" de um sistema cimentício é uma manifestação das propriedades das fases cimentantes amorfas, e dos efeitos devidos à recristalização desses componentes amorfos do sistema, então o "creep" deve decrescer com a diminuição da concentração dos compostos amorfos. Por outro lado, viscosidade e "creep" são determinados pela concentração das ligações entre os grãos, e quanto maior o número de elos no sólido, maior a viscosidade e menor o "creep". Este está sendo interpretado como uma deformação plástica que se desenvolve com o tempo. Neste caso, pela teoria cinética, a energia de ativação do processo é proporcional à energia das ligações químicas, e o "creep" será tanto menor quanto fôr o grau de ligações covalentes, como por exemplo no caso da formação de fases cimentantes que têm baixas razões C/S. Mitchell forneceu valores para a energia de ativação do "creep" em solos cimentados, que variam na faixa de 20 a 45 Kcal/mol.

O importante papel do meio provém da existência do conceito de um mecanismo de ativação para a destruição dos sólidos. Assim, encontrou-se que a energia de ativação para a destruição do vidro sob a influência da umidade é igual a 19 Kcal/

mol, enquanto que na ausência desta, a E_a é da ordem de 80-90 Kcal/mol, o que coincide com a energia de ativação da corrosão do vidro e está também muito próxima da E_a para a difusão dos íons sódio no vidro. Rosenquist (123) apresentou um conceito no qual admite que os movimentos do "creep" resultam da lenta difusão de íons oxigênio dentro e em volta dos contactos entre as partículas no solo.

A destruição devida à fragilidade de um sólido ou de uma mistura cimentada, ocorre por clivagem e também ao longo das fronteiras dos grãos. Um material ou uma mistura de materiais finamente divididos com uma grande área de fronteira de grãos por unidade de volume, tem maior resistência que um material ou mistura de materiais grosseiros. Consequentemente o tratamento térmico é detrimental durante a produção de materiais compostos por causa da intensificação da cristalização e aumento do tamanho dos cristais das fases cimentantes. Por isto o tratamento térmico deve ser substituído pela ativação química. Obviamente que a ativação térmica na estabilização química, está limitada à temperatura ambiente, que pode atingir o máximo de 50 a 55°C. Já a ativação química não sofre de limitações graves, sendo um campo ainda não explorado, mas que a meu ver é altamente promissor.

O outro quesito fundamental para toda e qualquer interação química, é a afinidade (química) entre os reagentes. Nos parágrafos seguintes começa-se, realmente, o caminho no sentido de identificar o mecanismo da interação química entre os minerais dos solos e a cal. Para isto, várias hipóteses são analisadas de acordo com as evidências existentes e dois graus de vi-

são estão apresentados e discutidos. No primeiro, a interação é estudada a nível atômico, sendo utilizados para tal os comportamentos químicos do silício e do alumínio no ambiente do processo. O outro grau é a um nível acima do anterior e está baseado em todas as provas provenientes de estudos de difração de raios-X e principalmente de microscopia eletrônica.

O alumínio é um elemento anfótero, ou seja, comporta-se tanto como uma base quanto como um ácido. No processo da estabilização, seu comportamento é o de um ácido, pois interage com uma base relativamente forte, a cal.

Já foi visto que o cátion Al^{+3} é um poderoso ácido de Lewis. Com a adição de água ao solo ou à mistura, ele é convertido em um ácido de Bronsted-howvy. Isto é verdadeiro para o alumínio que está exposto nas arestas dos cristais, mas aquele que substitui o silício na camada tetraédrica e o que faz parte da octaédrica, pode comportar-se mesmo em presença de água, como um ácido de Lewis. A sua coordenação nos argilominerais, na gishita e muito provavelmente na alofana, é octaédrica, sendo esta também nos hidroaluminatos de cálcio. Não há mudança no número de coordenação de alumínio, nas reações pozolânicas.

O silício também é um ácido de Bronsted-howvy na presença de água. Mas devido à sua estrutura eletrônica ($Z=28$), o átomo do silício pode apresentar um comportamento peculiar. Vejamos: a sua última (mais externa) camada eletrônica é composta pelas orbitais atômicas 3s e 3p, cada um contendo 2 elétrons. Pode então ser escrito:

átomo Si no estado normal:	$3s^3 3p^2$
átomo Si excitado:	$3s^1 3p^3$
átomo Si com a participação de 4ℓ:	$3s^2 3p^6$
átomo Si onde dois ânions partilham um par de elétrons, formando duas ligações covalentes coordenadas:	$3s^2 3p^6 3d^2$

Este comportamento do átomo de silício (hibridação), responsável pela sua grande reatividade e grande número de reações, é devido aos seus orbitais d vazios poderem receber as duas cargas negativas. Portanto, ao efetuar a expansão do seu octeto, o átomo de Si funciona como um ácido de Lewis.

Hansen (124) discutiu intensamente o comportamento do quartzo e de materiais silicosos em meio alcalino, e numa extensiva revisão das reações de agregados com o cimento Portland, concluiu que a reação ocorre desta maneira com o silício expandindo seu octeto e passando a coordenação octaédrica. Isto envolve consecutivamente, a penetração da nuvem eletrônica de um íon O^{-2} por dois prótons para formar íons OH^{-} ; a penetração de duas hidroxilas (OH^{-}) no campo elétrico do silício (Si^{+4}), produzindo a molécula $Si(OH)_4$, que é instável e no campo da qual mais duas hidroxilas penetram dando origem então ao íon $Si(OH)_6^{-2}$, no qual o silício já está em coordenação octaédrica e portanto não pode mais manter ligações com outros átomos na rede cristalina da sílica, onde os outros átomos continuam em coordenação tetraédrica. O íon é neutralizado por dois íons H^{+} ou um íon Ca^{+2} , formando os compostos $H_2Si(OH)_6$ e $CaSi(OH)_6$, respectivamente.

Este mecanismo comporta o deslocamento da sílica por unidades tetraédricas isoladamente. A favor deste (micro) me

canismo está o fato de que durante a hidratação do cimento, a solução tem seu pH pouco alterado, indicando que o consumo de prótons é acompanhado pelo de hidroxilas durante a formação e o crescimento dos hidratos cristalinos. Tal fato não ocorre quando o aditivo é a cal, pois o pH da pasta solo/cal sempre cai de valor.

Contra este mecanismo existe o fato de que nos silicatos de cálcio hidratados, a coordenação do silício é tetraédrica, isto implicando numa inversão obrigatória do seu número de coordenação, devendo então ocorrer a seguinte sequência: coordenação tetraédrica \rightarrow coordenação octaédrica \rightarrow coordenação tetraédrica. É possível que isto ocorra, já que os compostos neoformados são fracamente cristalinos, e então com o tempo haja a inversão do número de coordenação com um consequente arranjo estrutural a um aumento considerável na cristalinidade.

Dron (125) propõe um outro (micro) mecanismo baseado numa hipótese levantada por Le Chatelier. Seu mecanismo diz respeito ao ataque à camada tetraédrica dos argilominerais, dos feldspatos e do quartzo. Assim, um tetraedro pode ser destacado por uma solução básica do seguinte modo:

Um íon OH^- é capturado pelo íon central (Si^{+4} ou Al^{+3}) de um dos tetraedros suportes. Ele expulsa o oxigênio da ligação, provocando a oscilação do tetraedro superficial, que não está mais ligado a não ser por uma aresta, ao redor da qual pode se mover, e que apresenta agora um excesso de carga igual a (-1), o que lhe confere uma forte afinidade pela água. O mesmo processo pode provocar a ruptura das ligações residuais, mas a presença de uma carga negativa excedente tende a repelir os íons OH^- .

A espécie tetraédrica reage logo com um Ca^{+2} ou CaOH^+ , formando o hidrosilicato. A figura(III- 10) mostra as sequências da reação. Este mecanismo comporta também o destacamento da sílica em unidades tetraédricas isoladas, mas é bem mais versátil que o anterior, onde o consumo de cal é muito grande por unidade tetraédrica gerada. Note que a água participa diretamente no processo, que é duplo, dissolvendo a cal e gerando os íons OH^- e Ca^{+2} e quebrando a ligação tetraédrica.

Então, estes possíveis mecanismos requerem ambos, a existência dos íons Ca^{+2} , CaOH^+ e OH^- e também H^+ . Foi visto que a simples solubilização da cal na água dos poros, é capaz de gerar somente uma pequena parcela destes íons. Ver-se-ã, então como a reação por contacto pode resolver este problema, facilitando inclusive a formação de novos produtos, e o rápido ganho de resistência.

Fripiat (73) por meio de medidas termodinâmicas e de condutividade, obteve para o grau de dissociação da água adsorvida numa montmorilonita, o valor de $\alpha = 10^{-2}$, o que corresponde a um produto iônico da ordem de 10^{-3}M .

Então a interação inicial da cal com o argilomine-
ral pode ser visualizada de uma maneira onde existem quatro eta
pas. Logicamente, é uma tentativa baseada em fatores experimen-
tais, de mostrar como a troca por contacto pode ocorrer, qual a
função da água adsorvida, e como as reações pozolânicas podem co
meçar imediatamente.

Na etapa "0" são mostrados uma partícula de argila carregada negativamente, um cátion trocável X^+ , uma molécula de $Ca(OH)_2$ e uma molécula de água pertencente à camada adsorvida. Na etapa I a cal está parcialmente ligada à partícula de argila pela área de contacto, e a molécula de água é mostrada parcialmente dissociada. A etapa II mostra a cal já [(químico) adsorvida] ligada e o íon trocável parcialmente desligado. A etapa III é a reação de uma das hidroxilas da cal, talvez num estado excitado, com o íon H^+ proveniente da água adsorvida. Esta é a etapa limitante de todo o mecanismo. Na etapa IV tem-se então o desligamento completo do cátion trocável que permanece na camada de solvatação, uma hidroxila livre contrabalançando a carga de cátion X^+ e a regeneração da H_2O adsorvida, que então age como se fôsse um catalizador. Esta sequência pode se passar como propôs Hansen, de um modo onde a água adsorvida forme duas interfaces: cal/ H_2O ads./argilomineral. A hidroxila assim gerada, difunde para o interior da dupla camada, atinge a superfície da partícula argilosa e reage com ela. A ligação do íon $CaOH^+$ é feita através de um par de elétrons pertencentes a uma das hidroxilas do hidróxido de cálcio, o elemento receptor tendo que ter orbitais d^1 , d^2 ou d^3 . O ferro, o alumínio, o cromo, o níquel e o cobalto, podendo todos serem este receptor de elétrons. Pode ser também que a espécie $CaOH^+$ ligue-se à partícula argilosa do mesmo modo que o cátion trocável X^+ se ligava.

A possibilidade da ocorrência simultânea de ambos os mecanismos não pode ser ignorada, porque as condições de ponto para ponto na mistura podem variar, dando origem aos dois mecanismos.

Munger (126) acredita que o gel cimentante gerado pela hidrólise do cimento, desenvolve-se espontaneamente na superfície do mineral, ligando-se aos oxigênios superficiais expostos. Ele então cresce por polimerização dos grupos SiO_4 e incorpora íons cálcio livres à sua já superestrutura. A ligação depende então do número de oxigênios na superfície no estado covalente ou iônico. Relaciona o citado autor, o rápido aparecimento de resistência ao grau de ligação covalente dos oxigênios.

Para o sistema solo/cal, de acordo com o que já foi discutido, a hipótese de Munger também é perfeitamente aplicável. Simplesmente propôs ele que os silicatos de cálcio hidratados (e aluminatos de cálcio hidratados) se formam por intercrescimento devido à interconexão dos cristais cimentantes e não cimentantes. Esta hipótese se coaduna muito bem com a da adsorção da cal nas superfícies dos colóides argilosos e a consequente reação por contacto. Para um melhor exame desta hipótese, um melhor conhecimento da estrutura dos silicatos e aluminatos formados faz-se necessário.

Spangenberg (127) discutiu intensamente essas estruturas, notando e apontando as similaridades existentes entre as estruturas dos hidroaluminados de cálcio com a hidroargilita, inclusive nas propriedades óticas. Os minerais da família da etringita, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, têm típicas estruturas em camadas, e muitos aluminatos são formados por camadas de $[\text{Al}(\text{O}_1\text{OH})_6]_\infty$ interestratificadas com camadas de $[\text{Ca}(\text{OH})_6]_\infty$, comportando-se como uma solução cristalina anômala.

Megaw e Kelsey (128) apresentaram para os hidrosilicatos cálcicos, uma estrutura em camadas muito particular. A si

milaridade impressionante destes compostos com os minerais do grupo das esmectitas é evidente pelo aspecto de flocos planos de extrema finura e flexibilidade, revelados pelo microscópio eletrônico e propriedades expansivas. Atribuíram os referidos autores para a estrutura da tobermorita, uma cela unitária pseudo-ortorrômbica contendo duas camadas paralelas idênticas (001) distanciadas relativamente uma da outra por ilhas tetraédricas (SiO_4) formando cadeias defeituosamente enrugadas com átomos de hidrogênio ligados a ânions O^{2-} dos tetraedros paralelos à direção b. Os octaedros Ca-O têm quatro íons O^{2-} vizinhos formando folhas complexas $[\text{4Si}_3\text{Ca}_2\text{O}_9]$ e dois O^{2-} nas folhas adjacentes. Estas folhas adjacentes têm a aparência de "double-sided corrugated paper having a strong sheet reinforced on each surface by longitudinal toothed ridges and grooves between these ridges". A estrutura assim proposta explica bem, tanto a forma plana como a fibrosa da tobermorita observadas e descritas por Kalousek (129).

As relações entre a tobermorita e os argilomineais foram detalhadamente estudadas por Taylor e Howinson (130), que enfatizaram a existência de semelhanças estruturais com a vermiculita. À mesma conclusão chegou McConnell (131), Mamedov e Belov (132) que re-examinaram com detalhes a estrutura da tobermorita e concluíram que tem profundas analogias com as micas, com a montmorilonita e vermiculita. A sua variabilidade dos espaços basais com o teor de água, é outra analogia com a montmorilonita.

Taylor e Howinson consideram que há a possibilidade de substituição de íons Si^{+4} nas folhas de H_2SiO_2 por íons Ca^{+2} , com relativamente pouco efeito nas dimensões da cela unitária, na sua massa e na razão $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Finalmente, Kurczky e Schwiete (133) concluíram que o hidróxido de cálcio pode ser acomodado no espaço interlamelar da tobermorita e forneceram para a sua fórmula química, a seguinte: $\text{Ca}^x[\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot [\text{Ca}^x(\text{OH})_2]_n$, onde Ca^x são os átomos com as constantes da rede desconhecidas e $n = 5$ a 7 .

Lea (134) apresenta estruturas para diversos hidro-silicatos e aluminatos cálcicos, onde é perfeitamente visível o fato de que a coordenação do silício é tetraédrica e a do alumínio octaédrica, além das referidas analogias com os argilominerais.

A morfologia dos compostos neo-formados é, também, um importante indício para a compreensão do mecanismo de sua formação. Assim, a tobermorita cristalina ($14\text{-}9\text{\AA}$) tem a forma de placas finas ou ripas, usualmente enêdricas e raramente fibrosas. A semi-cristalina apresenta duas composições: a primeira tem a razão $\text{Ca}/\text{Si} < 1,5$ e é denominada de CSH(I), enquanto que a outra a referida razão é maior ou igual a $1,5$, sendo conhecida por CSH(II). Ambas têm a forma de lâminas ou folhas enrugadas. Por fim, a tobermorita amorfa ou quase-amorfa ($3,05$, $2,8$ e $1,8\text{\AA}$) é um gel provavelmente com a razão $\text{Ca}/\text{Si} \geq 1,5$, tendo geralmente a forma de placas irregulares ou lâminas, podendo também em certos casos apresentar a morfologia fibrosa.

Os hidroaluminatos cálcicos têm a forma de placas hexagonais, formas cúbicas e de agulhas. Croft (135) e Bogue (136) apresentam excelentes fotografias de produtos formados pela reação de argilominerais com cal pela hidrólise dos compostos do cimento Portland, respectivamente.

Todos estes dados evidentemente não só reforçam como obrigam a que se conclua como muito provável a hipótese de Munger. Isto porque em certas reações químicas entre sólidos cristalinos, as estruturas são parcialmente preservadas, e deste modo a estrutura e a orientação cristalográfica de um reagente, pode controlar a orientação e até mesmo a natureza dos produtos formados. Dois graus diferentes de controle estrutural podem ser distinguidos: epitaxia, que é um efeito bi-dimensional, e topotaxia que é tri-dimensional (algumas vezes na literatura encontra-se a epitaxia como sendo um caso particular da topotaxia, ou seja, a epitaxia é a topotaxia em duas dimensões. Isto é seguido principalmente pela escola Russa - veja por ex. - Some Recent Concepts on Portland Hydration and Hardning, P.P. Budnikov e M.I. Stulkov em Symp. on Structure of Portland Cement Past and Concrete, Special Rep. nº 90, HRB, pg. 447, 1966).

Na epitaxia, os cristais de uma substância crescem na superfície de outra em certas orientações bem definidas. A substância hospedeira pode participar ou não da reação. Este é o ponto importante é óbvio! Quando o hospedeiro participa da reação, o produto forma-se parcial ou totalmente às suas expensas e cresce na superfície de um modo mais ou menos orientado. Mackay (137) conceituou a epitaxia como a transformação na qual cristais se formam e crescem em certos planos cristalinos de uma das fases de modo que haja um acordo bi-dimensional entre as duas fases, do contrário as estruturas são dissimilares, uma aparecendo como uma interformação da outra.

Na topotaxia, um cristal reagente é convertido em outro cristal pseudomórfico contendo um ou mais produtos em uma

definida orientação cristalográfica. Um cristal pseudomórfico é aquele que se converteu em outra substância ou mistura de substâncias, sem alteração da sua forma externa. Em geral, na formação de cristais pseudomórficos, há uma contínua gradação de cristais muito bem ordenados a cristais cuja estrutura é completamente rompida e cristalitos com orientação desordenada são formados. A conversão se dá através de todo o volume do cristal hospedeiro. Mas para ocorrer a verdadeira topotaxia, deve haver uma correspondência tri-dimensional entre as estruturas do produto e do hospedeiro. Na epitaxia essa correspondência é bi-dimensional.

Neuhans (138) num profundo estudo acerca da epitaxia, investigou especialmente as condições cinéticas de interconexão entre as redes cristalinas das substâncias participantes de uma reação. Por meio de um controle estatístico, mostrou que a epitaxia ocorre na maior parte das vezes nos cristais com índice de Mohs entre 1 e 3, e poucas vezes em cristais com este índice acima de 5. A tabela (III-8) sumariza os índices de dureza para os principais minerais encontrados nos solos (dados compilados de: Guia para determinação de Minerais, V.Leinz e J.E.S. Campos, Ed. Nacional e Ed. USP, 1971).

TABELA (III-8)

Mineral	Caulinita	Montmorilonita	Vermiculita	Clorita	Quartzo	Gibbsita	Micas	Feldspatos
Dureza	1,5-2,5		1,5	1,5-2,5	7,0	1,0-1,5	2,0-3,0	6,0-6,5

Em outro trabalho (139), Neuhans fornece uma extensiva tubulação e discute o fenômeno em geral com um detalhada caracterização das premissas estruturais, e a sistemática do fenômeno como função dos tipos de valência e ligação dos compostos reagentes.

Os estudos de Seifert (140) também sobre epitaxia em geral, estão baseados em considerações de estrutura e diretamente relacionados com nucleação e adsorção.

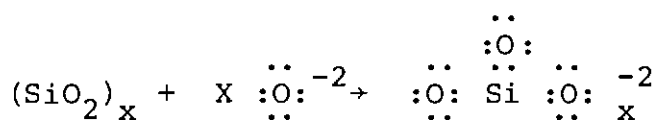
Tanto a epitaxia como a topotaxia dão origem a reações que são conhecidas na literatura como reações topoquímicas, ou seja, reações nas quais a interação dos componentes, envolvendo a formação de novos compostos está localizada na interface. Desse modo, processos topoquímicos e heterogêneos não são a mesma coisa; em particular um processo heterogêneo não é necessariamente topoquímico.

As evidências experimentais acerca deste ponto, quase não existem na literatura da estabilização de solos. Ingles numa discussão com Croft, indagou deste qual a sua opinião sobre o modo de ataque dos argilominerais pela cal, isto porque Croft decidiu-se pelo início das reações em pontos de contacto entre as partículas reagentes, ao que Ingles, retrucou que antes disto poder ser afirmado deveria ser provado que a interação se dá por "overgrowth" (epitaxia) ou por precipitação ex-solução. Croft respondeu-lhe que a formação inicial dos géis pouco cristalinos e sua subsequente organização parece serem suportados pelo mecanismo de ex-solução (tal mecanismo descreve o processo no qual uma simples e homogênea fase dá origem a duas outras fases, tornando o sistema heterogêneo).

Existe evidência geológica para várias reações onde um argilomineral é convertido em outro, tais conversões sendo possivelmente topotáticas. Esmeclitas foram alteradas topotaticamente para cloritas em laboratório, por reação com hidróxido

de magnésio e outras bases (141). Tentativas para inverter o processo utilizando lixiviação ácida, foram bem sucedidas em certos, acreditando-se que também seja por um mecanismo topoquímico (142).

Stocker (9) é de opinião que o mecanismo da expansão do octeto do silício é um processo topoquímico, hipótese também defendida por Hansen. Uma das mais importantes reações químicas em processos metalúrgicos de altas temperaturas é a da SiO_2 , sílica ou ganga, com óxidos básicos (ou fundentes) para silicatos (escória). Esta é uma reação ácido-base da sílica (polímero do SiO_2) com a base íon óxido:



A primeira fase do mecanismo desta reação é indubitavelmente a coordenação do íon óxido com o silício, no polímero SiO_2 ; isto requerendo a expansão do octeto do silício.

Tanto Stocker quanto Hansen aceitam a hipótese de que a reação ocorre sem dissolução da sílica. O papel da água é o de dissolver a cal fornecendo os íons Ca^{+2} e OH^- e uma vez esteja formado o íon $\text{Si}(\text{OH})_6^{-2}$, este liga-se imediatamente ao Ca^{+2} formando o hidrosilicato cálcico, que muito provavelmente se deposita no mesmo lugar onde foi formado. Este mecanismo explica bem o rápido ganho de resistência da mistura, mas tem como consequência a supressão da reação localmente num pequeno tempo. Esta rápida supressão pode ser devida a várias causas: oclusão das regiões reativas pela deposição "in situ" dos produtos formados, esgotamento local da cal, ou então porque as reações iniciais envolvem a sílica e a alumina mais facilmente atacáveis. Esta sí-

lica e alumina encontram-se nos solos no estado amorfo ou pobremente cristalino: $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (opala), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (cliaquita) e $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ (alofana).

No tocante ao material amorfo dos solos, vale a pena recordar uma antiga teoria do início do século, que considerava uma partícula de argila como um sistema no qual existia uma gradual transição do núcleo sólido e cristalino, através de estágios de gel até a parte exterior totalmente amorfa. Foi a solução encontrada para explicar a grande reatividade dos solos ou de alguns materiais coloidais neles existentes. Com o advento da difração de RX, esta teoria calcada na química coloidal, foi abandonada apesar de ter sido confirmada a existência de material amorfo no solo. Todavia, detalhados estudos recentes, confirmaram de certo modo a antiga teoria. Ritchie e Clelland (142) concluíram por meio de estudos de solubilidade, que grãos de sílica possuem uma camada amorfa com mais de 200\AA de espessura. Overbeck e outros (143) a partir de considerações cinéticas da reação entre quartzo e solução NaOH, concluíram que partículas de quartzo de 1 a 50μ têm uma camada alterada de aproximadamente 300\AA de espessura, mas fizeram distinção entre camada alterada e amorfa. Supõem estes autores que essa camada alterada tenha as propriedades do quartzo, e não seja uma outra substância diferente desta última.

Gout e Soubier (144) estudando a cinética de dissolução da hematita em HCl, concluíram ou pela existência na periferia das partículas do mineral de uma camada na qual a rede cristalina é mal formada, ou pela existência na superfície dos grãos ou partículas de um grande número de pequenas asperidades que

fornece uma grande superfície de ataque.

Alexander (93) também inferiu a existência de uma camada reativa natural produzida pelo tratamento ácido ou alcalino e até mecânico, de material quartzoso. Porém, Holt e King (145) consideram que somente uma camada monomolecular pode ser descrita como amorfa, e que a presença de qualquer camada amorfa de grande espessura foi negada por estudos de microscopia eletrônica e difração de RX.

O comportamento cinético é extremamente compatível com uma película de partículas amorfas ou ultrafinas aderente às superfícies das macropartículas, podendo este fato até influenciar na cinética reacional do material. Além disso, estas observações acerca da existência de camadas desordenadas ou amorfas, são também compatíveis com o fato de que partículas ultrafinas aderem e cobrem as superfícies de macropartículas, como acontece com a montmorilonita e a caulinita.

Retomando Stocky e Hansen, a dissolução da sílica e da alumina realmente ao que tudo indica, deve ocorrer. A solução dos poros pode ficar saturada em ambos os compostos para então, atingida uma certa concentração precipitarem como $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, ou então como hidrosilicatos e aluminatos de cálcio. Forte evidência a este respeito foi fornecida por Ingles e Za-Moh, que dosaram a sílica e a alumina em extratos aquosos de misturas estabilizadas. Tanto uma como a outra foram extraídas em quantidades muito pequenas, correspondendo razoavelmente bem com as solubilidades em água dos silicatos e aluminatos de cálcio hidratados.

A evidência de que a água pode agir de diversos modos, sustentando que mais de um (micro) mecanismo pode ocorrer, foi apresentada por Diamond, White e Dolck (146), que determinaram a umidade das misturas antes e após o período de cura, por secagem em estufa a 110°C . As umidades assim determinadas para as misturas argilominerais /cal, foram da ordem de 50-60% em peso dos sólidos totais, muito próximas das umidades iniciais. Concluíram dizendo que aparentemente uma pequena porção de água inicialmente presente reagiu de modo a ser incorporada às estruturas dos compostos neo-formados, não podendo então ser computada a 110°C ; a despeito das substanciais mudanças nas propriedades físicas dos materiais. Isto pode ser interpretado como um indício de que dependendo das condições locais, o mecanismo de Dron ocorre consumindo água, ao passo que em outros pontos da mistura a água participe de uma outra maneira.

A interação da cal liberada pela hidrólise do cimento também tem que se dar por um dos (micro) mecanismos discutidos. Herzog e Mitchell (147) adiantaram fortes provas disso. Há indícios de que essa cal é extremamente reativa, pois a sua estrutura apresenta-se num estado tensionado e finamente dividido, (148), o que lhe confere uma maior reatividade. A análise térmica diferencial mostra que a cal presente nas pastas de cimentos é decomposta a uma temperatura mais baixa que a cal normalmente cristalizada, (149) isto atestando a maior fragilidade da sua estrutura.

Afortunadamente não é necessário chegar a uma decisão definitiva sobre o mecanismo a nível microscópico. Os fatos existentes e as possibilidades são essas apresentadas e discuti-

das, de modo que parece serem necessárias novas evidências experimentais para que a conclusão definitiva possa ser inferida.

Para o segundo nível do mecanismo (e este é o realmente importante), todas as evidências estão contidas nos trabalhos citados no início deste capítulo. Três deles são particularmente importantes: o de Willoughby e colaboradores, o de Ormsby e Bolz e os de Ingles.

O resumo das conclusões a que estes trabalhos, juntamente com os restantes, chegaram, é dividido em três partes: na primeira são analisados os fatos experimentais para os sistemas caulinita/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{Ba}(\text{OH})_2$ / NaOH , na segunda para a montmorilonita com os mesmos aditivos, e a terceira diz respeito ao sistema solo/cimento Portland.

(19) CAULINITA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{Ba}(\text{OH})_2$ / NaOH

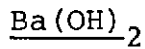
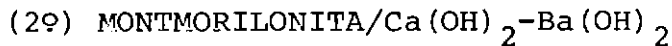
Este argilomineral reage muito rapidamente, quase que instantaneamente (Ingles), com a formação de uma camada de produtos insolúveis em água, sobre si. Os grãos do hidróxido tornam-se aprisionados dentro de um esqueleto de partículas de caulinita cobertas total ou parcialmente e também selados pela cobertura do silicato hidratado que forma uma estrutura mais ou menos contínua. Os cristais dos silicatos de Ca e Ba são por vezes vistos claramente delineados, sugerindo a formação de zonas de nucleação e crescimento desses compostos. A nucleação e o crescimento dos cristais, devem se dar em zonas de contacto do líquido intersticial com a superfície dos hidróxidos e também nas de contacto caulinita/aditivos. No trabalho de Ormsby e

Bolz, fotografias eletrônicas são apresentadas onde se vê claramente a nucleação de produtos diretamente nas superfícies da caulinita. Ingles (8) também se refere às fotografias com o microscópio eletrônico, onde o ataque indiscriminado e a nucleação nas superfícies basais e prismáticas são claramente vistas. Croft (4) publicou microfotografias eletrônicas de seções finas de solos estabilizados com cal e com cimento. Pelo estudo de tais em conjunção com outros estudos detalhados, concluiu ele que a resistência desenvolvida pelas misturas depende da coalescência e endurecimento dos produtos formados nos pontos de contactos entre as partículas, e também do desenvolvimento do intercrescimento de minerais mais cristalinos. Estes minerais devem cristalizar-se entre as partículas formando agregados de partículas, e entre os agregados fortalecendo fendas e preenchendo vazios. Croft simplesmente concluiu que a estabilização é predominantemente atingida pela formação de um esqueleto descontínuo cimentício.

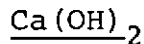
Eades, Nichols e Grim (150) apresentaram fotografias mostrando a corrosão de grãos de quartzo e mica, e o preenchimento de poros e fissuras, mas não elaboraram uma visão macroestrutural.

Com respeito ao hidróxido de sódio, os resultados são bastante esclarecedores. Ingles relata que o tratamento com este aditivo resulta em uma diminuição inicial substancial da resistência, que atinge um valor abaixo daquela do material não tratado. Essa situação perdura até os 14 dias, findos os quais a mistura começa a ganhar resistência. A razão deste comportamento foi mostrada por Willoughby e colaboradores, ser devida à dissolução inicial do mineral com subsequente cristalização de neo-

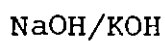
-compostos. Note que este comportamento nunca foi observado no sistema solo/cal/água, sendo uma prova real de que a dissolução dos argilominerais não ocorre neste sistema, mas sim no sistema solo/NaOH/água onde a cobertura dos grãos de caulinita é visível ao olho desarmado, sendo atribuída a essa cobertura das unidades estruturais, o ganho de resistência.



Ingles afirma que também é formada a cobertura de compostos neo-formados sobre as partículas do mineral, e que devido à inabilidade deste ser degradado com maior rapidez, prova a grande impermeabilidade desse recobrimento. As fotos obtidas por Willoughby e outros, mostrando a superfície lisa e uniforme dessa cobertura, sugere que o processo seja controlado por difusão dos íons Ba^{+2} e OH^- , através da película protetora para a superfície do argilomineral, o que explica a tendência expansiva das misturas.



Do mesmo modo, as análises químicas e as fotografias eletrônicas indicam o recobrimento das partículas, se estendendo por toda a amostra. A reação parece ser controlada pela difusão iônica através da camada do gel protetor.



Ambos os compostos provocaram substancial perda de resistência, que neste caso foi permanente. Isto foi atribuído

por Ingles, ao colapso dos planos de cisalhamento através dos quais as fracas ligações iniciais foram destruídas pelo vigoroso ataque superficial do mineral, com a formação de um gel sem consistência e miscível com a água.

(39) ARGILOMINERAIS/CIMENTO PORTLAND

Bofinguer (151) propôs o desenvolvimento de um esqueleto cimentício formado pelos produtos difundidos (espalhados) por toda a mistura. Atribuiu a resistência à tração das misturas saturadas, completamente a esse esqueleto e concluiu dizendo que ele deve ser contínuo mesmo com 1% de cimento, porque ganhos significantes de resistência foram obtidos para esse valor de cimento nas misturas. Mas estas conclusões foram tiradas pelo ensaio de uma mistura artificial contendo 9% de bentonita, 1% de cimento e 90% de areia. Note que 1% de cimento corresponde a 11% do teor de bentonita.

Mitchell e El Jack (152) apresentaram fotografias de superfícies fraturadas, de misturas de argilominerais/cimento. Caulinita, illita e montmorilonita foram estudadas, as fotos sendo muito difíceis de serem interpretadas mas os autores interpretaram-nas como mostrando a mudança na textura de todas as amostras. Ao fim de somente 1 semana, virtualmente todas as partículas de argila foram degradadas como resultado da interação com o cimento. No final de 32 semanas, as misturas tiveram seus componentes destruídos, intimamente agregados de tal modo que a distinção entre cimento hidratado, não hidratado e argilominerais, neste ponto é indistinguível. Os teores de cimento (em relação ao peso do argilomineral) variaram de 13 a 24% e todas as mistu

ras foram compactadas nas umidades ótimas (17 a 34%).

Ingles (8) diz que o cimento forma núcleos fortes e resistentes distribuídos por toda a massa, e que um esqueleto de cimento hidratado também é formado, abarcando os vazios de tal maneira que afeta toda a mistura.

Herzog (153) mostrou que para uma mistura de montmorilonita com cimento, o seu comportamento mecânico suporta uma estrutura nucleada para pequenos teores de cimento, a qual passa a formar um esqueleto contínuo à medida que a quantidade de cimento é aumentada e os núcleos crescem juntando-se uns aos outros, como resultado do processo de cimentação secundária (interação entre a cal e os argilominerais). O esqueleto contínuo foi formado segundo Harzog para um teor de cimento igual a somente 2,5%.

Naturalmente é esperado que na interação solo-argilominerais/cal, a estrutura nucleada e talvez dependendo tanto do teor de água como do de cal, o esqueleto contínuo, também sejam formados como já foi aludido.

A sílica e a alumina reagem com a cal por um dos (micro) mecanismos descritos anteriormente (ou então por meio de ambos simultaneamente), resultando inicialmente a formação de núcleos cimentantes dispersos por toda a mistura. Isto sem dúvida alguma, é a razão pela qual os resultados de qualquer tratamento para estabilização são substancialmente afetados pela eficiência com a qual o aditivo é misturado. Isto foi demonstrado por Ingles, Metcalf e Frydman (154) depender de dois fatores; o grau de distribuição e o estado de subdivisão. Realmente um grande grau de intimidade pode ser obtido nas misturas solo/cal e um

pouco menos nas solo/cimento, contudo os materiais após a mistura e compactação não podem ser vistos como sendo homogêneos ou contínuos. Porém, como propôs Stocker, será admitido neste trabalho (pois é isto que se tentará provar) que para solos que respondem à cal, ocorra a cimentação difusa, o que equivale a ter-se uma distribuição uniforme de cal por toda a massa da mistura. Por isso, é razoável assumir que com disponibilidade de cal igual, as partículas passíveis de ataque o são igualmente atacadas. Esta hipótese não implica num único (micro) mecanismos de ataque, obviamente.

As figuras (III-11), (III-12) e (III-13) são uma tentativa de mostrar a formação do esqueleto contínuo e descontínuo e também a acima admitida distribuição regular da cal e do cimento. Cada figura é um tamanho de grão, desenhada sem preocupação de escala e cada quadro representa uma porcentagem do aditivo, que está em branco e representa exatamente a porcentagem acima do quadro, enquanto que as partículas pretas representam o material argiloso. É claro que as figuras não representam a situação real, pois os poros não foram levados em conta, e todos os grãos tem aproximadamente o mesmo tamanho, o que é correto para a cal mas para o cimento não, pois a média de tamanho de seus grãos é de 5-20 μ o que é um tamanho enorme se comparado com a dos argilominerais. É nitidamente visível que à medida que o teor do aditivo aumenta, o esqueleto contínuo cada vez mais ganha condições de se formar.

Estas figuras ajudam também a perceber porque um grande excesso de cal, pode produzir um efeito de enfraquecimento. É percebido que os contactos cal/cal passam a ser muito nu-

merosos, havendo uma certa quantidade de cal que pode ser vista como imobilizada, enquanto que os contactos argila/cal mesmo aumentando de número, perdem eficácia pois a cal passa a agir como um enchimento de baixa resistência separando os grãos. Foi esta justamente a conclusão a que chegaram Laguros e colaboradores, ao estudarem este aspecto (155).

Com o passar do tempo, esses núcleos de reação crecem, eventualmente tocam-se e acabam por formar uma estrutura mais ou menos contínua, que cimenta as partículas e/ou os grãos, recobrindo-os total ou parcialmente. Mesmo que o (micro) mecanismo de ataque seja um processo onde haja a dissolução da sílica e da alumina, com a subsequente precipitação de hidroxilicatos e aluminatos de cálcio, a situação é basicamente a mesma, havendo a formação da película protetora. Ingles concluiu que esse recobrimento é bastante rápido, ocorrendo através de toda a mistura, conforme também mostraram Willoughby e outros.

Uma vez que a camada de neo-compostos formados se estabelece, o processo reativo naturalmente é freiado (assumindo que a fonte de cal não se esgotou) e a velocidade da transformação diminui apreciavelmente, passando então a controlar o processo.

Como sugeriram Ingles e Stocker, a difusão é o fenômeno predominante nesta etapa. É lógico que isto não quer dizer que a difusão de qualquer espécie química não ocorra em qualquer tempo logo após a mistura. A formação dos núcleos cimentantes, como já foi frisado, pode se dar por um processo onde predomine a dissolução da sílica e da alumina (apesar de pouco prová-

vel), ou então a difusão. Esta pode inclusive controlar todo o processo do início ao fim.

O que Stocker realmente pleiteia é a difusão da cal através de uma matriz argilosa relativamente aberta (156). Baseia-se no fato de que o índice de vazios da matriz argilosa é alto e que a difusão da cal através de outros vazios não é provável, pois a $pF = 4,2$ os vazios da matriz não argilosa não contêm água (outro formidável argumento contra a solubilização da cal). O conceito de Ingles acerca da difusão, é muito diferente deste de Stocker. O primeiro afirma que por causa da baixa permeabilidade da maioria dos solos (estabilizados) quando úmidos, ou seja, quando na condição para a difusão da cal, o movimento desta no solo subsequentemente à mistura é extremamente pequeno (logo uma boa mistura é essencial). Está claro que o conceito de Stocker é um conceito macroscópico, ao passo que o de Ingles é microscópico. Certo. A difusão ocorre mas é localizadamente, numa transferência de matéria partícula/partícula. Por maior que seja a porosidade da mistura compactada, a cal não pode se mover mais do que alguns milímetros ou fração de milímetros.

Para esclarecer este ponto, várias tentativas foram feitas. Herzog e Brock (157) estudaram a difusão da cal em uma argila sob condições hidrotermais. Compactaram a argila contra uma mistura 1/2 de cal e cinzas-volantes, já previamente compactada, estando ambas na umidade ótima de compactação. Os corpos de prova foram curados durante sete dias a 60°C , após os quais testes foram efetuados utilizando um penetrômetro cônico nas superfícies expostas por seccionamento longitudinal. Os resultados obtidos não permitiram esclarecer conclusivamente pela

difusão cal por grandes distâncias, apesar de muitas conjecturas terem sido feitas. Ingles (158) apresentou resultados para um solo ilítico-caulinítico contendo 72% de argila e misturado com cal. As análises químicas mostraram que a média de cálcio a profundidades até 3in. e ao fim de 12 meses, correspondeu a um teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ igual a 0,7%. Medições de pH indicaram que na camada estabilizada, ele variou até 1in., do valor $\text{pH} = 11$ até $\text{pH} = 7$, sendo que o pH do solo natural era $\text{pH} = 4,3$. Davidson, Demerile e Handy (159) mediram a velocidade de difusão da cal, utilizando pastas de cal ($\text{cal}/\text{H}_2\text{O} = 7/5$) colocadas em cilindros contendo a porção do solo que passou na peneira nº 4, compactada. A experiência durou 63 dias e foi feita a 30°C . Ao fim de períodos de tempo previamente estipulados, camadas consecutivas dos corpos de prova foram cortadas e o cálcio combinado dosado (extração com $\text{HCl}-0,1\text{N}$). Por meio destas medidas os autores foram capazes de estabelecer um parâmetro ao qual denominaram "distância de penetração da cal" (DPC), o qual variou linearmente com $t^{1/2}$: $\text{DPC} = 0,081t^{1/2}$ (t em dias). Este resultado é importante, pois esta proporcionalidade corresponde (como veremos) a um processo controlado por difusão. Herzog e Brock conjecturaram que a cal dissolvida na água dos poros, pode penetrar por difusão no interior dos torrões e estabilizar suas camadas exteriores - sobre esta hipótese veja também Stocker. Admitindo que a cal penetre no interior de torrões e que essa penetração seja controlada por difusão, será que a reação dessa cal no interior do torrão com as partículas do argilomineral (em outro mineral) é também controlada por difusão? Os resultados de Davidson e colaboradores, não indicam de modo algum que a interação química solo/cal é controlada por difusão, mas unicamente que a penetração da pasta nas fissuras, nos poros, nas fendas, é que se pode creditar ao fenô-

meno da difusão. A este respeito é altamente recomendável a leitura do excelente artigo de Boast (160), onde vários modelos matemáticos para a apresentação de situações desse tipo, são apresentados e discutidos.

Sobre a difusão a nível microscópico, poucos trabalhos foram efetuados para esclarecer tal ponto. Leonard e Davidson (161) foram os primeiros que encontraram uma equação relacionando a quantidade de Ca(OH)_2 que reagiu, com o tempo tendo apresentado a equação $R = KSt^{1/2}$, que dizem eles foi testada positivamente (nenhuma prova gráfica foi apresentada). Abrosenkov e colaboradores (162) numa série de experimentos cinéticos, mostraram que a reação entre areia (quartzo) e cal consta de duas etapas: na primeira o íon Ca^{+2} é adsorvido na superfície dos grãos de quartzo e na outra, a difusão desses íons adsorvidos limita a velocidade do processo e o ganho de resistência.

Bem recentemente, Diamond et al. (163) e Ravina e Lovell (164) documentaram a ocorrência de um filme recobrindo as superfícies de grãos de areia, agregados e de cinzas-volantes, em misturas com cimento.

Segundo tais pesquisadores, a película consiste de uma camada fina, contínua e uniforme de Ca(OH)_2 que é depositado rapidamente nas superfícies expostas do material agregado ao cimento, mais uma simples camada fina de CSH gel. A espessura das duas camadas combinadas raramente ultrapassou a medida de 1μ e parece não aumentar subsequentemente à inicial deposição, o que é extremamente intrigante. A conclusão (especulativa) dos autores foi que a difusão de espécies químicas para o interior é/ou

exterior das partículas através dessas finas películas, regula o processo.

Uma discussão completa a esse respeito pode ser encontrada no trabalho de Hadley (165), ficando aqui apenas registrados os fatos descobertos.

Finalmente, num trabalho bem recente, Cabrera e Nwakauma apresentaram dados pelos quais concluíram também, que a difusão dos íons Ca^{+2} e OH^- regula o processo.

No capítulo IV todos estes resultados são analisados pormenorizadamente com as suas consequências.

CAPÍTULO IV

O MODELO MATEMÁTICO

IV.1 - Considerações Iniciais

Neste capítulo é construído o modelo matemático para testar as hipóteses anteriormente expostas. Para tal, o método da cinética química é utilizado. Os seus princípios elementares são discutidos, pois existem ótimas obras mesmo em Português, que a tratam convenientemente. Neste capítulo limita-se o Autor a apenas apresentar a teoria necessária para testar e confirmar ou não, as hipóteses feitas.

Note-se que um estudo deste tipo pode assumir várias formas. Assim, Abrosenkova e colaboradores (162a) numa série de experimentos cinéticos mostraram que a velocidade da reação entre areia (quartzo) e a cal, é função direta da raiz quadrada do cubo da superfície específica dos grãos de areia, ou seja, $v = KS^{3/2}$. Do mesmo modo, Glastonburg (163) determinou que a solubilidade da gipsita em soluções de NaOH, responde à seguinte equação: $v = KSC^{17,3} e^{-K/RT}$, onde S é a superfície específica do material (cm^2/g) e C a concentração da solução de soda (moles/l).

Certamente que um trabalho cinético voltado para uma abordagem desse tipo, resultaria na obtenção de uma equação similar. Mas é fácil de ser percebido que a interação solo/aditivos alcalinos nas condições reais, demanda uma outra aproximação não só porque existem uma serie de limitações, mas porque uma equação dos tipos acima não explicita o mecanismo. Como este, para o caso do solo/cal-CP, já foi praticamente todo delineado (modelo físico) por outros autores, crê o Autor só restar, então, o caminho de confirmá-los ou não.

IV.2- A Modelagem Matemática

O processo de estabilização química de solos, pode ser visto como foi dito na introdução como a interação química entre dois compostos. Isto pode ser traduzido do seguinte modo:

A (fluido) + bB (sólido) → produtos fluídos (IV-A)

A (fluido) + bB (sólido) → produtos sólidos (IV-B)

A (sólido) + bB (sólido) → produtos sólidos (IV-C)

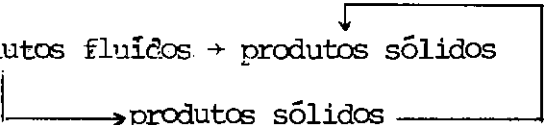
A (fluido) + bB (sólido) → produtos fluido e sólido (IV-D)

A equação (IV-A) naturalmente não se aplica ao processo, pois implica na existência de produtos unicamente no estado líquido. Porém, isso não implica na ausência, pelo menos num tempo qualquer, de produtos em solução aquosa (dissolvidos). Talvez um meio melhor seria escrever:

A (fluido) + bB (sólido) → produtos fluídos + produtos sólidos (IV-E')

As equações restantes todas se adaptam ao processo. A (IV-B) exprime a interação da cal em solução com o argilomineral sólido fornecendo diretamente os produtos sólidos; a (IV-C) é a equação mais difícil de ser interpretada, no capítulo III tendo sido discutidos certos aspectos a seu respeito; e a equação (IV-D) sendo a variante mais importante de todas. Pode ser interpretada como a interação da cal em solução com o mineral sólido, dando origem a produtos também em solução e sólidos, podendo posteriormente ocorrer a precipitação dos produtos em solução, incorporando-se à fase sólida neo-formada. Ou seja:

A (fluido) + bB (sólido) → produtos fluídos + produtos sólidos (IV-E')



```

graph LR
    A["A (fluido) + bB (sólido)"] --> B["produtos fluídos + produtos sólidos"]
    B --> C["produtos sólidos"]
    style B fill:none,stroke:#000
    style C fill:none,stroke:#000
  
```

Na realidade as equações (IV-D) e (IV-E') traduzem um mecanismo de interação incongruente, pelo menos na fase inicial.

IV.3- Seleção de um Modelo

É preciso que fique bem claro que qualquer modelo de progresso de reação vem acompanhado com a sua representação matemática, ou seja, a equação de velocidade. Se o modelo corresponder aquilo que realmente ocorre, então a sua equação de velocidade também predirá e descreverá sua cinética; porém se o modelo diferir amplamente da realidade, então a expressão matemática será inútil.

O requisito para um bom modelo é aquele que está dentro da representação da realidade, e que pode ser tratado sem muita complexidade matemática. Note-se que não é vantagem selecionar-se um modelo que corresponda exatamente à realidade, mas que seja tão complicado que nada ou pouco possa ser feito com ele.

Os modelos analisados, referem-se a reações de partículas não catalizadas que estejam envolvidas por um fluido ou em íntimo contacto com outro sólido.

IV.3.1- Considerações Gerais sobre Cinética Química

O processo de reação entre sólidos /gases e sólidos/líquidos, é claramente distinto daquele entre gases e líquidos, nos quais as fases reagentes existem continuamente através da reação e do meio reacional, com uma contínua variação nas atividades dos componentes.

Consequentemente diz-se que a noção de ordem de reação, como é aplicada e entendida para fases fluídas, tem somente limitada aplicabilidade a reações heterogêneas. Isto porque a ordem de uma reação é definida em termos das concentrações dos reagentes, e para essa definição ter algum sentido, essas concentrações devem ter valores constantes através de todo o meio reacional; podendo variar com o tempo, mas não com a posição.

É dito que nas reações heterogêneas, uma ou mais dessas condições são sempre violadas. Realmente, a zona de reação consiste geralmente de pontos reacionais e está localizada na interface formada pelas superfícies dos reagentes. Mesmo onde não existe uma interface reacional definida, existem usualmente gradientes de concentração em fase sólida ou líquida; ou seja, não há uma coisa tal como um sólido bem agitado.

As expressões cinéticas são então mormente mais complicadas, mesmo se os produtos são formados em solução (sólida ou líquida).

Naturalmente por isso, deve ser esperado que a teoria geral da cinética homogênea não se aplique a um sistema reacional heterogêneo. Crê o autor que esta conclusão é um tanto quanto radical, no que é apoiado pelo fato de em certas situações, reações heterogêneas bastante complexas, apresentam um comportamento cinético simples, podendo serem descritas por equações da cinética homogênea.

Mas até que ponto isso é válido, e como pode ser interpretada uma situação dessas? A princípio, toda e qualquer reação tem uma ordem; mas a situação é bem mais complicada do

que possa parecer, bastando afirmar que na realidade, reações puramente homogêneas quase não existem. Na interpretação da ordem da reação é que reside a grande dificuldade, mesmo para reações homogêneas. Talvez o único modo de se diferenciar entre reação homogênea e heterogênea, seja pelo acompanhamento da energia de ativação em uma ampla faixa de temperatura.

Contudo, ver-se-ã que é extremamente viável poder dar interpretações de origem mecanística a uma reação química de qualquer categoria, baseando-se na sua ordem; e por essas razões, certos aspectos gerais da cinética química são brevemente descritos e examinados.

Comecemos pois, com a velocidade de uma reação. Esta é definida como a diminuição da concentração de um dos reagentes na unidade de tempo. A notação do cálculo diferencial permite expressar essa definição de um modo mais conciso. Se $[A]$ é a concentração do reagente A medida no tempo t , então:

$$\text{velocidade} = -d[A]/Dt \quad (\text{IV-1})$$

O sinal negativo é devido ao fato de a concentração de A diminuir com o tempo.

Sabe-se que um grande número de fatores podem influir na velocidade de uma reação. Alguns desses fatores são:

- (a) a concentração dos reagentes
- (b) a concentração dos produtos
- (c) a temperatura
- (d) a intensidade da troca de calor com a vizinhança

- (e) a pressão total do sistema
- (f) a viscosidade da mistura reacional
- (g) a superfície específica e a energia superficial dos reagentes
- (h) a constante dielétrica da mistura
- (i) a força iônica total do sistema
- (j) a concentração de um catalisador adicionado

Nos casos simples, a velocidade de desaparecimento do reagente A pode ser expressa como o produto de duas funções, uma dependente das concentrações dos reagentes somente e a outra dos parâmetros da reação, tais como os citados acima. Então:

$$v = - \frac{d\{A\}}{dt} = K(T, P, \eta, \{\text{catalizador}\}, \text{etc...}) \times f(\{\text{reagentes}\}) \quad (\text{IV-2})$$

No caso de uma reação envolvendo dois reagentes A e B, a forma explícita da segunda função é:

$$f(\{A\}, \{B\}) = \{A\}^a \{B\}^b \quad (\text{IV-3})$$

de modo que a equação (IV-2) se reduz a:

$$- \frac{d\{A\}}{dt} = K \{A\}^a \{B\}^b \quad (\text{IV-4})$$

As quantidades a e b são denominadas ordem da reação com respeito a A e B respectivamente, enquanto a função $K(T, P, \eta, \dots)$ usualmente escrita como K, é denominado o coeficiente de velocidade ou velocidade específica de reação. Pode ser definido como a variação da concentração de um reagente ou produto na unidade de tempo, em uma reação na qual todos os reagentes encontram-se em concentração unitária. Para uma dada reação, a uma dada temperatura e pressão, o valor de K é constante, e representa uma medida da reatividade química.

O termo "ordem" é utilizado em matemática na classificação das equações diferenciais. Na cinética dita homogênea, as equações diferenciais representando as velocidades das reações, são classificadas de acordo com a ordem da reação. Esta é habitualmente um número inteiro pequeno, podendo em certos casos ser zero ou um número fracionário. Deve ser salientado que a ordem da reação é uma grandeza experimental, que pode ser medida experimentalmente sem conhecimento prévio do mecanismo da reação.

Existem contudo, muitas reações nas quais a expressão para a velocidade de desaparecimento de A é mais complicada, e.g.:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \sum_i K_i f_i \{ \text{reagentes} \}, \{ \text{produtos} \} \quad (\text{IV-5})$$

$$\text{ou } -\frac{d[A]}{dt} = \sum_i K_i f_i \{ \text{reagentes} \}, \{ \text{produtos} \} - \sum_i K'_i f'_i \{ \text{reagentes} \}, \{ \text{produtos} \} \quad (\text{IV-6})$$

$$\text{ou } -\frac{d[A]}{dt} = \frac{Kf \{ \text{reagentes} \}, \{ \text{produtos} \}}{1 \pm K'f' \{ \text{reagentes} \}, \{ \text{produtos} \}} \quad (\text{IV-7})$$

Como o objetivo primordial de um estudo cinético é concernente com a descoberta de uma relação entre velocidade e concentração, muito tempo e esforço pode ser ganho por um exame preliminar da reação. Se esse exame (que pode inclusive constar do exame dos dados experimentais obtidos) mostrou que a reação apresenta: (a) uma estequiometria variável, (b) uma velocidade (inicial) que é afetada pela presença do(s) produto(s) da reação, e (c) uma velocidade inicial que é menor que a observada a um tempo t qualquer de reação, então as equações do tipo (IV-5) a (IV-7) são as apropriadas para a reação. Alternativamente se observamos que (a') a reação tem uma estequiometria invariante, (b') sua velocidade não é afetada pela presença de produtos, e (c') sua velocidade máxima é no início da reação, então pode ser esperado que

os dados obtidos ou a obter, encaixam-se na equação (IV-2).

As características da interação química entre a cal, o cimento, e os minerais do solo, indicam que a reação não deve poder ser descrita por uma equação do tipo da (IV-2). Mesmo para determinadas condições fixas (temperatura, pressão, $\%H_2O$, ...) a estequiometria da reação é altamente variável (vide equações início capítulo III); variando enormemente não só com o avanço da reação, mas também com a temperatura e a pressão (os resultados obtidos com uma dada mistura inicial curada nas CNTP, são muito diferentes se essa mesma mistura é curada em condições hidrotermais). Por outro lado, a reação entre a cal e as partículas pozolânicas é essencialmente uma reação de superfície, controlada pela formação ou pelo avanço da interface reacional, as partes mais externas das partículas sendo as atacadas e portanto, a formação dos produtos sendo prejudicial ao processo.

Desconhecendo a estequiometria da reação, pode parecer não haver muito sentido em querer-se determinar a ordem total da reação (nesta discussão, $a+b$), mas na realidade possivelmente $a+b+c$, onde c é o expoente que afeta a concentração da água, $[H_2O]^c$.

Porém, note-se que mesmo não conhecendo a estequiometria da reação, é possível, e com vantagem, se avaliar a ordem da reação com relação a um dos reagentes. Esta alternativa para uma reação heterogênea é extremamente interessante. Mas qual deve ser o reagente escolhido? Naturalmente aquele que se encontrar em menor quantidade na mistura, de modo que o reagente em excesso possa ser considerado como existindo a uma concentração constante durante todo o tempo de reação. Assim:

$$-\frac{d\{A\}}{dt} = K\{A\}^a \{B\}^b \Rightarrow -\frac{d\{A\}}{dt} = K\{A\}^a K_1 \Rightarrow -\frac{d\{A\}}{dt} = K'\{A\}^a \quad (\text{IV-8})$$

Com isso é possível então seguir-se a cinética da reação separadamente em relação a cada participante, fazendo com que os outros fiquem em grande excesso sobre aquele que se quer investigar. É lógico que este é um caminho trabalhoso, demorado, e que pode até certo ponto fornecer resultados difíceis de interpretar.

Mas interessa-nos saber qual a ordem da reação química em relação a cada um dos reagentes separadamente? Sim, o autor crê que sim, pois fica-se conhecendo o comportamento cinético individual do ou dos reagentes escolhidos; o que é uma grande vantagem em relação ao conhecimento da ordem global da reação.

Uma vez de posse desse resultado, como interpretá-lo? Este é que é o grande problema. Vejamos então algumas possíveis interpretações para as ordens de reação.

Reações de 1.^a Ordem

São frequentemente observadas em sistemas onde o solvente é um dos reagentes e também nas reações que ocorrem em várias etapas e cuja etapa determinante da velocidade (a mais lenta), é uni-molecular.

A molecularidade duma reação pode ser definida como o número de moléculas ou íons que participam da etapa determinante da velocidade, melhor dizendo, é o número de moléculas ou íons que formam o estado de transição. Ao contrário da ordem, a molecularidade é sempre um número inteiro, pequeno, e diferente de zero.

Reações de 2.^a Ordem

É a reação mais comum sem dúvida alguma. De um modo geral quando uma reação ocorre em uma só etapa e as concentrações dos reagentes são muito diferentes, pode-se esperar uma reação de segunda ordem.

Reações de 3.^a Ordem

São muitíssimo raras, na literatura da cinética homogênea sendo invariavelmente citado o exemplo das reações do óxido nítrico.

Considere-se então os seguintes termos (adimensionais),

$$\omega = \{A\}/\{A_0\} \quad (\text{IV-9}), \quad I = \{B_0\}/\{A_0\} \quad (\text{IV-10}), \quad r = \partial_A/\partial_B \quad (\text{IV-11})$$

onde ω é a fração do reagente A que resta ao fim do tempo t de reação, I é a razão inicial de concentração dos reagentes, e r a razão estequiométrica da reação em relação aos reagentes.

A equação (IV-4), $-\frac{d\{A\}}{dt} = K\{A\}^a \{B\}^b$, pode ser re-escrita em termos dos parâmetros ω , I e r :

$$\int_1^{\omega} \frac{d\omega}{\omega^a (I - r + r\omega)^b} = K\{A_0\}^{a+b-1} \int_0^t dt \quad (\text{IV-12})$$

a qual se torna:

$$\int_1^{\omega} \frac{d\omega}{\omega^a (\omega+c)^b} = K\{A_0\}^{a+b-1} \cdot r^b (t-t_0) \quad (\text{IV-13})$$

$$\text{onde: } c = I/r - 1 \quad (\text{IV-14})$$

A tabela (IV-1) lista as formas das expressões integradas para valores comuns de a e b ; em certos casos, a inte

TABELA IV-I

- d A /dt	FORMA INTEGRADA DA EQUAÇÃO DA VELOCIDADE
K	$\alpha = K A_0^{-1} (t-t_0)$
$K\{A\}^{1/2}$	$1 - (1-\alpha)^{1/2} = \frac{K}{2} \{A_0\}^{-1} (t-t_0)$
$K\{A\}$	$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = K(t-t_0)$
$K\{A\}^{3/2}$	$\frac{1}{(1-\alpha)^{1/2}} - 1 = \frac{K}{2} \{A_0\}^{1/2} (t-t_0)$
$K\{A\}^2$	$\frac{\alpha}{1-\alpha} = K\{A_0\} (t-t_0)$
$K\{B\}^{1/2}$	$(1+c)^{1/2} - (1-\alpha+c)^{1/2} = \frac{K}{2} \{A_0\}^{1/2} r^{1/2} (t-t_0)$
$K\{A\}^{1/2} \{B\}^{1/2}$	$\ln \frac{(1+c)^{1/2} + 1}{(1-\alpha+c)^{1/2} + (1-\alpha)^{1/2}} = \frac{K}{2} r^{1/2} (t-t_0)$
$K\{A\} \{B\}^{1/2}$	$\left\{ \begin{array}{l} c > 0 \quad \ln \frac{(1-\alpha+c)^{1/2} + c^{1/2}}{(1-\alpha)^{1/2} \{ (1+c)^{1/2} + c^{1/2} \}} = \\ \\ = K/2 \ c^{1/2} \{A_0\}^{1/2} r^{1/2} (t-t_0) \\ \\ c = 0 \quad \frac{1}{(1-\alpha)^{1/2}} - 1 = \frac{K}{2} \{A_0\}^{1/2} r^{1/2} (t-t_0) \\ \\ c < 0 \quad \operatorname{tg}^{-1} \left\{ \frac{1+c}{-c} \right\}^{1/2} - \operatorname{tg}^{-1} \left\{ \frac{1-\alpha+c}{-c} \right\}^{1/2} = \\ \\ = \frac{K}{2} (-c)^{1/2} \{A_0\}^{1/2} r^{1/2} (t-t_0) \end{array} \right.$
$K\{A\}^{3/2} \{B\}^{1/2}$	$\left\{ \begin{array}{l} c > 0 \quad \left(\frac{1-\alpha+c}{1-\alpha} \right)^{1/2} - (1+c)^{1/2} = \frac{K}{2} \{A_0\} r^{1/2} (t-t_0) \\ c < 0 \\ c = 0 \quad \frac{\alpha}{1-\alpha} = K\{A_0\} r^{1/2} (t-t_0) \end{array} \right.$

$-d\{A\}/dt$	FORMA INTEGRADA DA EQUAÇÃO DA VELOCIDADE
$K\{B\}$	$\ln\left(\frac{1+c}{1-\alpha+c}\right) = Kr(t-t_0)$
$K\{A\}^{1/2}\{B\}$	$\left\{ \begin{array}{l} c > 0 \quad \operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{1}{c}\right)^{1/2} - \operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{1-\alpha}{c}\right)^{1/2} = \\ \quad = \frac{K}{2} c^{1/2} \{A_0\}^{1/2} r(t-t_0) \\ c = 0 \quad \frac{1}{(1-\alpha)^{1/2}} - 1 = \frac{K}{2} \{A_0\}^{1/2} r(t-t_0) \\ c < 0 \quad \ln \frac{(1+c)^{1/2} \{ (1-\alpha)^{1/2} + (-c)^{1/2} \}}{(1-\alpha+c)^{1/2} (1+(-c)^{1/2})} = \\ \quad = \frac{K}{2} (-c)^{1/2} \{A_0\}^{1/2} r(t-t_0) \end{array} \right.$
$K\{A\}\{B\}$	$\left\{ \begin{array}{l} c > 0 \\ c < 0 \quad \ln \frac{1-\alpha+c}{(1-\alpha)(1+c)} = Kc\{A_0\} r(t-t_0) \\ c = 0 \quad \frac{\alpha}{1-\alpha} = K\{A_0\} r(t-t_0) \end{array} \right.$
$K\{B\}^{3/2}$	$(1-\alpha+c)^{-1/2} - (1+c)^{-1/2} = \frac{K}{2} \{A_0\}^{1/2} r^{3/2}(t-t_0)$
$K\{A\}^{1/2}\{B\}^{3/2}$	$\left\{ \begin{array}{l} c > 0 \quad (1+c)^{-1/2} - (1-c)^{1/2} / (1-\alpha+c)^{1/2} = \frac{K}{2} \{A_0\} r^{3/2}(t-t_0) \\ c < 0 \\ c = 0 \quad \alpha/1-\alpha = K\{A_0\} r^{3/2}(t-t_0) \end{array} \right.$
$K\{B\}^2$	$(1-\alpha+c)^{-1} - (1+c)^{-1} = K\{A_0\} r^2(t-t_0)$

gral varia de acordo com \underline{c} positivo ou negativo; em outros a expressão geral torna-se indeterminada quando $c = 0$ e uma outra forma especial da integral foi utilizada.

Deve ser notado que quando \underline{c} é menor que zero, isto é, quando A está em excesso, a reação pára quando o valor de \underline{w} atinge $-\underline{c}$; neste ponto, a concentração do reagente B é zero. Também, pelo exame da tabela, fica claro porque a estequiometria da reação deve ser conhecida para a determinação da ordem global da reação; e porque é possível se determinar a ordem da reação em relação a um reagente (mesmo desconhecendo a estequiometria da reação).

Pelo exame da tabela (IV-1), fica fácil compreender como é difícil um diagnóstico para o mecanismo reacional de uma reação, mesmo sendo homogêneo, pela ordem da reação. Esta análise é muito limitada, e por isso um outro tratamento mais adequado ao nosso objetivo, e também bem mais fundamentado fornecendo amplas informações a respeito de mecanismo reacional, é a seguir apresentado o discutido.

Obs.: As equações da tabela (IV-1) utilizam o valor α em vez de ω . Ambos se relacionam de acordo com $\omega + \alpha = 1$.

IV.3.2- Modelo de Conversão Progressiva

Imagine-se que o líquido (ou o sólido) reagente penetre e reaja no interior da partícula o tempo todo, mais provavelmente a diferentes velocidades em diferentes pontos no interior da partícula atacada. O resultado é que o reagente sólido atacado é convertido contínua e progressivamente dentro da partícula, como está esquematizado na figura (IV-1a).

IV.3.3- Modelo sem Reação no Núcleo

Neste caso imagine-se que a reação ocorra primeiro na superfície externa da partícula. A zona de reação então move-se em direção ao centro da partícula e pode deixar atrás de si matéria completamente convertida. Então em qualquer instante, existe uma porção de material que não reagiu e que diminui durante a reação com o passar do tempo, conforme mostrado na figura (IV-1b).

IV.3.4- Comparação dos Modelos com a Situação Real

No capítulo III, viu-se que as observações experimentais indicam que o modelo sem reação no núcleo é o que melhor se adapta à situação principalmente quando o aditivo é o cimento Portland. Com a cal, a hipótese da reação proposta por Diamond e Kinter e confirmada por Ingles e outros, falta ao modelo, pois este prevê que a película superficial é formada rapidamente.

Seccionando e examinando a seção transversal de partículas macroscópicas de feldspatos colhidos preferencialmente entre os horizontes B e C, pode-se ver que o modelo sem reação no núcleo encaixa-se perfeitamente. O feldspato alterado geralmente apresenta uma camada exterior de caulinita envolvendo e protegendo o núcleo são. Também é visto frequentemente uma outra camada juntamente com a de caulinita, composta de sílica amorfa.

Evidentemente o contorno do núcleo que não foi afetado quimicamente nem sempre pode ter forma definida e ser homotética da partícula inicial. Felizmente, as partículas de argila apresentam formas definidas e pode-se dizer, invariáveis.

Portanto, o modelo sem reação no núcleo é modelado matematicamente, assumindo-se partículas de tamanho constante e esféricas. Posteriormente o modelo é aperfeiçoado para conter a hipótese da nucleação e outras formas geométricas de partículas.

IV.4- Modelagem Matemática do Modelo sem Reação no Núcleo

Quatro estágios podem ser visualizados, a saber (veja figura IV-1c)

Estágio 1 - Difusão do reagente em solução A, (ou do sólido), através da camada líquida circundante da partícula, para a superfície do sólido.

Estágio 2 - Penetração e difusão de A através da película de produtos formada, para a superfície de B que não reagiu ainda.

Estágio 3 - Reação de A em solução (ou sólido) com o sólido atacado, essa superfície de reação.

Estágio 4 - Difusão do produto líquido ou sólido através da camada de produtos, para a superfície externa do sólido.

Algumas vezes alguns destes estágios não existem ou não podem ser detectados. Também, as resistências dos diferentes estágios porventura existentes, variam enormemente de um para outro; em tais casos, pode-se considerar que o estágio com maior resistência controla a velocidade do processo.

O tratamento matemático admite implicitamente que as reações são irreversíveis e podem ser representadas pelas equações (IV-A) e (IV-D).

IV.4.1- Controle por difusão através da camada líquida envolvente

Neste caso, a concentração na fronteira do reagente A em solução é como mostra a figura (IV-2a), a partir da qual vê-se que não existem reagentes presentes na superfície, e portanto a concentração como força motora dada por $C_{A\ell} - C_A$ (sup.), é constante todo o tempo durante a reação. Desde que os cálculos

dependem e são baseados nas possíveis superfícies, a superfície externa de tamanho constante da partícula atacada, S_{ex} , é utilizada nos cálculos. Das equações (IV-A) e IV-D), tem-se que $dN_B = b dN_A$, donde:

$$-\left(\frac{1}{S_{ex}}\right) \left(\frac{dN_B}{dt}\right) = -\left(\frac{1}{4\pi R^2}\right) \frac{dN_B}{dt} = -\left(\frac{b}{4\pi R^2}\right) \frac{dN_A}{dt} = bK_1(C_{Al} - C_{Asup}) = bK_1 C_{Al} \quad (IV-14)$$

Se a densidade molar do reagente B for l_B e V o volume da partícula, a quantidade de B presente em uma partícula é dada por:

$$N_B = \rho_B V = \left(\frac{\text{nº de moles B}}{\text{cm}^3 \text{ de B}}\right) (\text{cm}^3 \text{ de B}) \quad (IV-15)$$

A diminuição do volume ou do raio do núcleo que não reagiu acompanhando o consumo de dN_B moles do sólido reagente ou $b dN_A$ moles do reagente A em solução, é então dada por:

$$-dN_B = -b dN_A = -\rho_B dv = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi \rho_B r_c^2 dr_c \quad (IV-16)$$

Pela substituição de (IV-16) na equação (IV-14), a velocidade da reação em termos da diminuição do raio do núcleo que não reagiu, é dada por:

$$-\left(\frac{1}{S_{ex}}\right) \left(\frac{dN_B}{dt}\right) = -\left(\frac{\rho_B r_c^2}{R^2}\right) \left(\frac{dr_c}{dt}\right) = bK_1 C_{Al} \quad (IV-17)$$

onde K_1 é o coeficiente de transferência de massa entre o fluido contendo A e a partícula sólida B. Rearranjando e integrando, vem que:

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \int_{R}^{r_c} r_c^2 dr_c = bK_1 C_{Al} \int_0^t dt \quad (IV-18)$$

ou então:

$$t = \frac{\rho_B R}{3bK_1 C_{Al}} \left\{1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3\right\} \quad (IV-19)$$

Se τ é o tempo necessário para a reação completa de uma partícula, fazendo-se $r_c=0$ na equação (IV-19), tem-se que:

$$= \frac{\rho_B R}{3bL_1^C A_1} \quad (\text{IV-20})$$

O raio do núcleo que não reagiu, expresso em termos de fração de tempo para a completa conversão é obtido pela simples combinação das equações (IV-19) e (IV-20), vindo que:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (\text{IV-21})$$

Escrevendo-se a equação (IV-21) em termos de conversão fracional, tem-se:

$$1 - \alpha_B = \frac{\text{volume do núcleo intacto}}{\text{volume total da partícula}} = \frac{4/3\pi r_c^3}{4/3\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (\text{IV-21a})$$

$$\text{Portanto, } 1 - \alpha_B = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \text{ e } \frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = \alpha_B$$

$$\text{Logo: } \alpha_B = Kt \quad (\text{IV-22})$$

É fácil ver que por um cálculo análogo, onde muda apenas a geometria da partícula, os resultados são idênticos para placas muito finas, discos, cilindros e cubos.

IV.4.2 - Controle por Reação Química

O gradiente de concentração dentro da partícula atacada é mostrado na figura (IV-2b), quando a reação química é o estágio controlador. O progresso da reação não é afetado pela película de produtos, ou porque ela inexistente ou porque não apresenta resistência; a quantidade de material reagindo sendo proporcional à superfície do núcleo sem reação. Então, baseado na unidade de superfície do núcleo sem reação, a velocidade da reação

para a estequiometria das equações é dada por:

$$- \left(\frac{1}{4\pi r_c^2} \right) \frac{dN_B}{dt} = \left(\frac{1}{4\pi r_c^2} \right) \frac{dN_A}{dt} = bK_S C_{Al} \quad (\text{IV-23})$$

onde K_S é a constante de velocidade de primeira ordem para a superfície de reação. Exprimindo-se N_B em termos de diminuição do raio, de acordo com a equação (IV-16), obtem-se:

$$- \left(\frac{1}{4\pi r_c^2} \right) \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bK_S C_{Al} \quad (\text{IV-24})$$

$$\text{que integrada, torna-se: } -\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bK_S C_{Al} \int_0^t dt \quad (\text{IV-25})$$

$$\text{ou: } t = \left(\frac{B}{bK_S C_{Al}} \right) (R - r_c) \quad (\text{IV-26})$$

O tempo τ necessário para a conversão completa é dado quando $r_c=0$ ou seja:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bK_S C_{Al}} \quad (\text{IV-27})$$

A diminuição no raio, ou o aumento na conversão fracional (grau de avanço da reação) da partícula de B, em função de τ , é achada pela simples combinação das equações (IV-26) com (IV-27).

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - \alpha_B)^{1/3}$$

$$\text{Logo: } 1 - (1 - \alpha_B)^{1/3} = Kt \quad (\text{IV-28})$$

Como do modo anterior, neste também é fácil ver que para partículas planas, e com forma de disco, e cilíndricas, os resultados são:

$$\text{placas planas finas: } \alpha = Kt \quad (\text{IV-29})$$

$$\text{discos, cilindros: } 1 - (1 - \alpha_B)^{1/2} = Kt \quad (\text{IV-30})$$

IV.4.3- Controle por difusão através da película de produtos

Para este caso, a figura (IV-6) ilustra a situação na qual a resistência oferecida pela película controla a velocidade do processo.

Considere-se uma partícula que reagiu parcialmente como mostra a figura (IV-3a). Tanto o reagente A como a fronteira do núcleo de B que não foi afetado, movem-se para o interior até as proximidades do centro da partícula atacada. Como a contração do núcleo que não reagiu é mais lenta que a velocidade de fluxo de A em direção ao núcleo de B por um fator que é aproximadamente igual a razão entre as densidades do sólido atacado para o líquido contendo A, é razoável admitir-se que na consideração do gradiente de concentração de A, na película de produtos a qualquer tempo, que o núcleo que não reagiu é estacionário. O fato de se considerar este estado estacionário, permite enormes simplificações matemáticas. Assim, com esta imposição a velocidade de reação de A a qualquer instante é dada pela sua velocidade de difusão para a superfície reacional:

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{A_S} = 4\pi r_c^2 Q_{A_C} = \text{constante} \quad (\text{IV-31})$$

Considere-se agora que o fluxo de A no interior da camada de produtos, possa ser expresso pela lei de Fick para a contradifusão equimolecular, embora outras formas dessa equação de difusão forneçam o mesmo resultado. Notando que Q_A e dC_A/dt são positivos, vem que:

$$Q_A = D_e \frac{dC_A}{dt} \quad (\text{IV-32})$$

onde D_e é o coeficiente de difusão efetivo do reagente na fase

líquida através da camada protetora. Pela combinação das equações (IV-31) e (IV-32) obtém-se para qualquer r :

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D_e \frac{dC_A}{dr} = \text{constante} \quad (\text{IV-33})$$

Integrando através da película desde R até r_c , obtém-se:

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_e \int_{C_{A_\ell}=C_{A_s}}^{C_{A_c}=0} dC_A \quad (\text{IV-34})$$

ou então:

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D_e C_{A_\ell} \quad (\text{IV-35})$$

A expressão (IV-35) representa as condições de uma partícula em reação a qualquer instante.

Permita-se agora que o tamanho do núcleo sem reação varie com o tempo. Para um dado tamanho do núcleo sem reação, dN_A/dt é constante, contudo, à medida que o núcleo diminui, a camada de produtos torna-se cada vez mais espessa, comprometendo a velocidade de difusão de A . Consequentemente, a integração da equação (IV-35) em relação ao tempo e outras variáveis poderá fornecer as relações procuradas. Note-se que essa equação contém três variáveis, T , N_A e r_c , uma das quais precisa ser eliminada antes que a integração seja feita. Assim, como na difusão através da camada, N_A será eliminada, escrevendo-a em função de r_c . Essa relação é encontrada substituindo-se na equação (IV-35) a equação (IV-36), separando-se as variáveis e integrando

$$-\rho_B \int_{r_c=R}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = b D_e C_{A_\ell} \int_0^t dt$$

$$\text{ou: } t = \frac{\rho_B R^2}{6b D_e C_{A_\ell}} \left\{ 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right\} \quad (\text{IV-36})$$

Para a completa conversão da partícula, $r_c=0$, o tempo necessário é dado por:

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6b D_e C_{A_\ell}} \quad (\text{IV-37})$$

A progressão da reação em função do tempo necessário para a completa conversão, é encontrada pela divisão da equação (IV-36) pela equação (IV-37), ou:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (\text{IV-38})$$

a qual expressa em termos de conversão fracional, torna-se:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - \alpha_B)^{2/3} + 2(1 - \alpha_B)$$

$$\text{Logo: } 1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha) = Kt \quad (\text{IV-39})$$

Por meio de um raciocínio análogo, chega-se às expressões para partículas cilíndricas, em forma de discos, agulhas, lascas, etc... Então tem-se:

$$\text{placa plana fina} - \alpha_B^2 = Kt \quad (\text{IV-40})$$

$$\text{disco, cilindro} - \alpha_B + (1 - \alpha_B) \ln(1 - \alpha_B) = Kt \quad (\text{IV-41})$$

Frequentemente, as equações (IV-28), (IV-29) e (IV-30) são interpretadas (citações à frente) como representando uma dissolução, o que creio não ser totalmente correto pois a película protetora pode estar presente, que as referidas equações são válidas. Vejamos então o caso pertinente à uma dissolução de um sólido. Neste caso, a película está ausente e a partícula simplesmente diminui de tamanho com o passar do tempo, até desaparecer. Esse processo é ilustrado na figura (IV-37). Para reações deste tipo podem existir três estágios:

(1º) Difusão do reagente A no seio do fluxo de líquido através da camada líquida para a superfície do sólido.

(2º) Reação na superfície entre o reagente A em solução e o sólido.

(39) Difusão dos produtos da reação da superfície do sólido através da camada líquida, de volta para o seio do líquido.

IV.5- Reação Química como Controladora

Quando a reação química é o estágio controlador (na maioria dos casos é), o comportamento é idêntico ao apresentado pelas partículas de tamanho constante, a razão já tendo sido adiantada. Logo, as equações (IV-28) , (IV-29) e (IV-30) assim como a figura (IV-2b) representam o comportamento tempo conversão de uma partícula simples, tanto com diminuição ou com tamanho constante.

A difusão através da camada líquida não será considerada por não se aplicar este caso ao modelo físico.

IV.6- Reação controlada pela formação de núcleos

Imagine-se como propuseram Diamond e Kinter que logo após a mistura solo/aditivo, a interação comece imediatamente e que núcleos cimentantes sejam formados nas superfícies dos minerais do solo. Uma partícula pode ser atacada em diversos pontos, em poucos, ou em nenhum ponto. Cada local de ataque dá origem a um pequeno ponto cimentante, que com o passar do tempo e havendo disponibilidade de cal, aumenta de tamanho tornando-se uma macro região cimentante.

Seja então V o volume de um simples núcleo formado, dado pela equação:

$$V = K_f K_l t^n \quad (\text{IV-42})$$

onde K_f é uma constante depende da forma geométrica do núcleo (esfera = $4/3$, cubo = $8 \dots$), K_ℓ é a velocidade de crescimento das dimensões do núcleo em qualquer direção, e n é o número de dimensões lineares nas quais o núcleo cresce. Se o crescimento é anisotrópico, K_ℓ é a média geométrica dos valores de K_ℓ para as principais direções de crescimento. Então, se um núcleo começa a crescer com velocidade linear constante K_ℓ no tempo y , no tempo t o tamanho do parâmetro λ (raio da esfera, do disco, $1/2$ lado do quadrado, etc...) é dado por: $\ell = K_\ell(t-y)$ (IV-43)

Levando (IV-43) em (IV-41), vem:

$$V = K_f K_\ell (t-y)^n \quad (IV-44)$$

Se existem N núcleos no tempo t , e destes, dN foram formados no intervalo de tempo y e $y+dy$, a parte do volume total dos núcleos representados por dN é dada por:

$$dV = v(t,y) dN = v(t,y) (dN/dt)_{t=y} dy \quad (IV-45)$$

e o volume total do material (atacado) que reagiu no tempo t , é:

$$V(t) = \int_0^t K_f K_\ell (t-y)^n (dN/dt)_{t=y} dy \quad (IV-46)$$

O crescimento desses centros de reação, pode ser mais ou menos rápido. Admitindo que seja rápido, no estágio final da interação numa zona da partícula, alguns núcleos eventualmente se tocam, cessando o crescimento. Pela mesma causa pontos potenciais não atingidos pela cal podem ser eliminados, diminuindo então a velocidade da reação. Seja então α' o valor de α no qual o número de núcleos inclui, todos aqueles possíveis de serem formados, sem levar em conta a possível interação de núcleos. Considere-se por outro lado, a formação nuclear como sendo total

mente aleatória. Se α núcleos já se formaram, restam então $(1 - \alpha)$ possíveis de se formar, podendo portanto ser escrito:

$$d\alpha = d\alpha' (1-\alpha) \quad (\text{IV-47})$$

$$\text{logo: } \alpha' = \int_0^{\alpha'} d\alpha' = \int_0^{\alpha} (1-\alpha)^{-1} d\alpha = -\ln(1-\alpha) \quad (\text{IV-48})$$

Assumindo uma lei de primeira ordem para a formação dos núcleos, incluindo os "fantasmas", N' , no tempo t , tem-se:

$$N' = N_0 \{1 - \exp.(-K_1 t)\} \quad (\text{IV-49})$$

Para o crescimento em n dimensões, V' e α' (V'/V_0) podem ser calculados por intermédio da equação (IV-46), usando dN'/dt no lugar de dN/dt :

$$V(t) = \int_0^t K_f K_\ell (t-y)^n \frac{dN'}{dt} \Big|_{t=y} dy \quad (\text{IV-50})$$

$$\text{de modo que: } \alpha' = (K_f K_\ell K_1^{-1} V_0^{-1}) \int_0^t (t-y)^n e^{-K_1 y} dy \quad (\text{IV-51})$$

Igualando as equações (IV-46) e (IV-51), vem imediatamente que: (para fins de simplificações admita-se que o crescimento se dê em três dimensões):

$$-\ln(1-\alpha) = (6K_f K_\ell N_0 / V_0 K_1^n) \cdot \{e^{-K_1 t} - 1 + K_1 t - (K_1^2 t^2 / 2!) + (K_1^3 t^3 / 3!)\} \quad (\text{IV-52})$$

A equação (IV-52) simplifica-se para t grande ou para uma velocidade de crescimento rápida:

$$\alpha = 1 - \exp.(-K_f K_\ell N_0 t^3 / V_0) \quad (\text{IV-53})$$

$$\text{ou então: } \alpha = 1 - \exp. (-K t^3) \quad (\text{IV-53'})$$

De um modo geral, a equação (IV-52) pode ser escrita simplificada-
damente como:

$$\alpha = 1 - \exp. (-Kt^n) \quad (\text{IV-54})$$

Para testar a equação (IV-54) ela deve tomar outra
forma:

$$\alpha = 1 - e^{-Kt^n} \rightarrow 1 - \alpha = e^{-Kt^n} \rightarrow \ln(1 - \alpha) = -Kt^n$$

$$\text{vindo então: } \ln\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right) = Kt^n \quad (\text{IV-55})$$

Deve-se obter uma reta cuja inclinação é o valor de n, ao se tra-
çar o gráfico $\ln\{\ln(\frac{1}{1 - \alpha})\}$ contra $\ln t$.

O valor de n é função do mecanismo (micro) da rea-
ção, do número de núcleos presentes, da geometria do núcleo, da
velocidade de nucleação e da composição das fases inicial e dos
produtos. Para os sistemas que interessam (minerais/cal-CP) é
razoável assumir que todos os embriões formadores de núcleos já
estão presentes no início da reação, e não terão que ser forma-
dos, pois os defeitos estruturais, os pontos de alta energia e
outras discontinuidades são parte integrante do sistema desde o
início da interação.

O crescimento dos núcleos de reação pode se dar de
dois modos limites: (a) se a energia livre de ativação do desen-
volvimento da interface é menor que a da formação dos núcleos, o
crescimento destes já existentes será mais rápido que o possível
aparecimento de outros núcleos novos, e a transformação se dá
por intermédio de grandes núcleos completamente misturados na

substância atacada e se desenvolvendo às suas custas. Neste caso, a curva cinética é determinada pela velocidade de deslocamento da zona de reação interfacial, (b) se a energia de ativação do deslocamento interfacial é maior que a da formação dos núcleos ($W'_{\text{cresc.}} > W_{\text{form.}}$), um grande número deles se forma quase que simultaneamente e crescem lentamente. Como os seus pontos de formação são pouco distanciados e seu número elevado, suas superfícies exteriores chocam-se em curto tempo e a interface reacional passa então a servir como envelope das superfícies das partículas atacadas. Aqui, a curva cinética reflete todos os passos do processo, havendo geralmente um período indutivo onde a reação progride muito lentamente.

No primeiro caso (a), se a matéria sobre a qual se formam os núcleos está sob a forma de partículas ou grãos de pequenas dimensões, pode se considerar que assim que um núcleo reacional se forme, a grande parte da partícula é afetada rapidamente. No outro caso (b), o ataque é bem mais lento principalmente no início, e os núcleos são muito pequenos.

Porém, nada impede teoricamente que o processo seja regulado por uma mescla de ambos os casos, bastando para isso que as energias livre de ativação do crescimento da interface e dos núcleos ($W_{\text{cresc.}} \approx W_{\text{form.}}$) sejam aproximadamente iguais. Contudo, é provável que o primeiro caso regule o ataque de material coloidal argiloso. A prova final será dada pela análise dos resultados.

Se a razão entre o volume dos produtos formados e o volume do reagente atacado é menor do que um, $r = \left(\frac{m}{d}\right) \div \left(\frac{M}{D}\right) < 1$, o

produto cobre mal o reagente atacado e não entrava o contacto direto do reagente atacante com a superfície atacada. Isto se dá porque a película formada é descontínua e porosa, não havendo portanto resistência à penetração do reagente atacante. Quando $r > 1$, a substância atacante não tem acesso direto à interface reacional pois não existem falhas na película, que não é porosa e resiste à penetração da substância atacante. Estes fatos são essencialmente verdadeiros, quando o reagente atacante é um líquido ou sólido em solução.

É recomendável que se apresente os resultados matemáticos expostos anteriormente com certo rigor, de um modo mais descontraído para um perfeito entendimento do modelo físico e sua ligação com o matemático.

Seja então um sólido cujas partículas tenham a forma de elipsóides, cujas dimensões dos semi-eixos são a_o , b_o e c_o . O volume de tais partículas é dado por : $V = \frac{4}{3}\pi a_o b_o c_o$ (IV-56)
No caso da partícula ser um paralelepípedo retângulo, o volume é:

$$V = 8a_o b_o c_o \quad (\text{IV-57})$$

Portanto de um modo geral pode ser admitido que uma partícula ou um grão qualquer pode ser caracterizado numa primeira aproximação, por três dimensões, a_o , b_o e c_o , escolhidas de tal maneira que o seu volume seja dado por: $V_o = \mu a_o b_o c_o$ (IV-58)

onde μ é um fator característico da forma geométrica das partículas do sólido considerado. Este fator para um elipsóide é $4/3\pi$, 8 para o paralelepípedo, $1/6$ para o cubo, etc. Admite-se que o volume V da partícula atacada, mas intacto no instante t é dado por uma equação da mesma forma da equação (IV-58), que fornece o

volume inicial da partícula ou do grão em função de suas dimensões. Se a , b e c são as dimensões características da parte intacta do reagente atacado, tem-se que:

$$V = \mu abc \quad (\text{IV-59})$$

Assumindo que o sólido atacado é isótropo, as dimensões características a , b e c são expressas em função do tempo, como:

$$\begin{aligned} a &= a_0 - K_i t \\ b &= b_0 - K_i t \\ c &= c_0 - K_i t \end{aligned} \quad (\text{IV-60})$$

Nas equações (IV-60), K_i é a velocidade de avanço da interface, ou seja, a velocidade com que diminuem as dimensões da partícula ou do grão. Suponha-se então que a_0 designe a menor das três (semi) dimensões a_0 , b_0 , c_0 da partícula. Pode ser escrito que:

$$b_0 = a_0 + \lambda a_0 \quad (\text{IV-61})$$

$$c_0 = a_0 + \mu a_0 \quad (\text{IV-62})$$

onde os parâmetros λ e μ caracterizam as razões existentes entre as dimensões da partícula. De acordo com as equações (IV-60), as dimensões a , b e c da parte do reagente intacto ao fim do tempo t , são dadas por:

$$b = a + \lambda a_0 \quad (\text{IV-63})$$

$$c = a + \mu a_0 \quad (\text{IV-64})$$

Se \underline{m} é a massa do reagente atacado não transformado no instante t , e ρ sua densidade, tem-se que: $m = \rho V$ (IV-65)

As relações (IV-59), (IV-62), (IV-64) e (IV-65) combinadas, fornecem:

$$m = \rho \beta \{ a^3 + a^2 a_0 (\lambda + \mu) + a a_0^2 (\lambda \mu) \} \quad (\text{IV-66})$$

Calcule-se, então a fração intacta da partícula considerada, de massa inicial m_0 , que é o complemento do grau de avanço da reação, ou seja:

$$1 - \alpha = \frac{m}{m_o} = \frac{m_o - m_{atc.}}{m_o} \quad (IV-67)$$

De acordo com a equação (IV-65) que é similar à relação entre m_o e V_o , as equações (IV-58), (IV-61), (IV-62), (IV-66) e (IV-67), permitem escrever que:

$$1 - \alpha = \frac{\left(\frac{a}{a_o}\right)^3 + \left(\frac{a}{a_o}\right)^2 \cdot (\lambda + \mu) + \left(\frac{a}{a_o}\right) (\lambda \mu)}{1 + (\lambda + \mu) + \lambda \mu} \quad (IV-68)$$

A reação da partícula termina quando $a = 0$, ou seja, de acordo com (IV-60), $a = a_o - K_1 t$, para o tempo $t = a_o/K_1$. Introduzindo na equação (IV-68) a quantidade adimensional $\tau = (K_1/a_o) \cdot t$, vem que:

$$1 - \alpha = \frac{(1-\tau)^3 + (1-\tau)^2 (\lambda + \mu) + (1-\tau) (\lambda \mu)}{1 + (\lambda + \mu) + \lambda \mu} \quad (IV-69)$$

Pela derivação de (IV-69) em relação ao tempo, calcula-se a expressão que fornece a velocidade da reação, que reportada em relação à velocidade inicial, fornece (IV-70):

$$W = \frac{3(1-\tau)^2 + 2(1-\tau) (\lambda + \mu) + \lambda \mu}{3 + 2(\lambda + \mu) + \lambda \mu} \quad (IV-70)$$

As expressões (IV-69) e (IV-70) podem ser simplificadas. Se as partículas são isotrópicas e tem a forma de esferas ou cubos, os parâmetros λ e μ são nulos, obtendo-se então:

$$1 - \alpha = (1-\tau)^3 \quad (IV-71)$$

$$W = (1-\tau)^2 \quad (IV-72)$$

$$\text{donde vem que: } W = (1-\tau)^{2/3} \quad (IV-73)$$

A equação (IV-73) corresponde à ordem 2/3 em cinética homogênea em relação ao sólido atacado, mas é uma relação puramente formal entre a velocidade de ataque e a fração não atacada. No caso da partícula apresentar a forma geométrica onde $\lambda \gg \mu$, de modo que μ possa ser abandonado ($\mu \sim 0$) nas expressões (IV-69), (IV-70), obtém-se:

$$1 - \alpha = (1 - \tau)^2 \quad (\text{IV-74})$$

$$W = (1 - \tau) \quad (\text{IV-75})$$

$$\text{donde vem que: } W = (1 - \tau)^{1/2} \quad (\text{IV-76})$$

As fórmulas acima valem para discos circulares, cilindros, ripas, etc. Finalmente, no caso onde as dimensões laterais são bem maiores que a espessura da partícula, e podem ser considerados infinitos, vindo então:

$$\alpha = \tau \quad (\text{IV-77})$$

$$W = 1 \quad (\text{IV-78})$$

Estas relações acima são características de ordem zero. Note-se que a equação (IV-71) requer que a partícula se reduza homoteticamente. Do mesmo modo a equação (IV-74) também requer que o disco ou o cilindro, diminua homoteticamente. As equações (IV-68), (IV-29) e (IV-30) são idênticas às equações (IV-71), (IV-77) e (IV-74) respectivamente.

É agora facilmente percebido que se a nucleação se produz em muitos pontos distribuídos por toda a partícula, ou se o crescimento de poucos núcleos é rápido, há a formação de uma interface reacional que é homotética à superfície exterior de partícula. Portanto, se essa interface apresenta $r < 1$, o processo é controlado pelo seu avanço. É o caso do modelo sem reação no núcleo, com controle por reação química.

Se $r > 1$ a película formada é compacta e resiste ao progresso do reagente atacante (se existe um), o qual deve difundir através dela para atingir a interface reacional e aí reagir. É o modelo sem reação no núcleo controlado por difusão.

Considere-se então que as partículas do reagente B

ao reagirem com o A formando o produto AB, tenham no início da reação o volume V_1 , a massa $V_1\rho$ e a superfície externa F_1 . e que após certo tempo t de reação esses valores sejam V , $V\rho$ e F . Se durante um tempo dt a reação ocorre através de uma película de espessura dn nas partículas de B, correspondendo a uma massa $dV\rho$, vem que: $dV = Fdx$ (IV-79)

$$\text{ou: } \rho(V_1 - V) = \rho \int_0^x F \cdot dx \quad (\text{IV-80})$$

$$\text{Logo: } dV = F \cdot Dx \text{ e } V_1 - V = \int_0^x F \cdot dx \quad (\text{IV-81})$$

O grau de conversão do reagente B em partes unitárias, é dado por:

$$\alpha = \left(\frac{V_1 - V}{V_1} \right) = \int_0^x \frac{F \cdot dn}{V_1} \quad (\text{IV-82})$$

Diferenciando (IV-82). Obtem-se a expressão (IV-83):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d \left(\frac{V_1 - V}{V_1} \right)}{dt} = \left(\frac{F}{V_1} \right) \times \frac{dx}{dt} \quad (\text{IV-83})$$

Multiplicando ambos os membros da equação (IV-83) por F/F_1 , fica:

$$\left(\frac{F}{F_1} \right) \frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{F}{V_1} \times \frac{F}{F_1} \right) \frac{dx}{dt} \quad (\text{IV-84})$$

$$\text{Rearranjando (IV-84): } \frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{F_1}{V_1} \right) \cdot \left(\frac{F}{F_1} \right) \frac{dx}{dt} \quad (\text{IV-85})$$

onde F/V_1 é a superfície específica inicial das partículas de B e F/F_1 é a sua superfície relativa (que depende da natureza e da espessura relativa de película dos produtos e que varia durante a reação), sendo função da forma geométrica das partículas. A velocidade com que a película de produtos aumenta, e dada por dx/dt (x = espessura da película). A razão (F/F_1) é função do grau de conversão de B:

A forma explícita de $f(\alpha)$ depende da geometria da partícula. Viu-se anteriormente que:

$$f(\alpha) \text{ esf.} = (1-\alpha)^{2/3} \quad (\text{IV-87})$$

$$f(\alpha) \text{ dis.} = (1-\alpha)^{1/2} \quad (\text{IV-88})$$

$$f(\alpha) \text{ placa} = 1 \quad (\text{IV-89})$$

A razão (F_1/V_1) é uma constante, podendo ser expressa por:

$$F_1/V_1 = \frac{1}{\theta \ell} \quad (\text{IV-90})$$

onde θ é um coeficiente de forma (esfera $\theta=1/3$, cubo $\theta=1/6$, etc) e ℓ é a espessura (mínima) da partícula. Portanto, (IV-85) pode ser re-escrita:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{1}{\theta \ell}\right) \cdot f(\alpha) \frac{dx}{dt} \quad (\text{IV-91})$$

ou então:
$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot f(\alpha) \cdot \frac{dx}{dt} \quad (\text{IV-92})$$

O problema agora é saber que forma toma o termo dx/dt em (IV-92). Considere-se então inicialmente um filme na superfície do mineral B, estendendo-se desde $X=0$ até $X=n$. Suponha-se que a velocidade de avanço da interface reacional em x é determinada pela difusão de uma espécie química através da camada formada para a interface de reação, cuja concentração na superfície a qualquer momento é C_0 , e que o gradiente de concentração da espécie difusiva é uniforme. Logo:

$$\frac{\partial C}{\partial n} = \frac{C_0}{x} \quad (\text{IV-93})$$

A velocidade de transporte da espécie que difunde é dada por:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{DC_0}{x} \quad (\text{IV-94})$$

Se \underline{C} é definido em termos do número de moles da espécie difundindo por unidade de volume, e V_M é o volume do produto formado que contém um mol dessa espécie, então:

$$\frac{dM}{dt} = \left(\frac{1}{V_M}\right) \left(\frac{dx}{dt}\right) \quad (\text{IV-95})$$

Eliminando $\left(\frac{dM}{dt}\right)$ de (IV-94) e (IV-95), fica-se com:

$$x = (2D_O C_O V_M t)^{1/2} \quad (\text{IV-96})$$

que pode ser re-escrita como: $x = Kt^{1/2}$

ou seja: $dx/dt = K/x$ (IV-97)

A equação (IV-96) é válida para $C_O \ll 1/V_M$.

Uma outra relação entre x e t é $dx/dt = K$ (IV-98), ou seja, $x = Kt$. Isto significa que a espessura da película é constante durante toda a reação. Esta situação é possível de ser interpretada de dois modos: num a constância da espessura é mantida pelo seu crescimento na sua margem interna e a sua simultânea desintegração na sua margem externa, onde ela contacta o reagente atacante sólido ou líquido. O outro modo é o resultante da dissolução congruente na superfície do reagente atacado sem formação da camada de produtos. Ou seja, há a dissolução pura e simples. Introduzindo então as equações (IV-97) e (IV-98), desenvolve-se o seguinte: $\frac{d\alpha}{dt} = K_O (1-\alpha)^{1/2} \cdot \frac{K'}{x}$ (IV-97) em (IV-92)

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_O K' (1-\alpha)^{1/2} \cdot t^{-1/2} \rightarrow \int \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^{1/2}} = \int K t^{-1/2} dt \quad (\text{IV-99})$$

Vindo então pela integração de (IV-99): $\{1 - (1-\alpha)^{1/2}\}^2 = Kt$ (IV-100)

$$(\text{IV-98}) \text{ em (IV-92): } \frac{d\alpha}{dt} = K_O (1-\alpha)^{1/2} \cdot K' \rightarrow \frac{d\alpha}{dt} = K (1-\alpha)^{1/2} \rightarrow \int \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^{1/2}} = \int K dt \quad (\text{IV-101})$$

Integrando (IV-101): $1-(1-\alpha)^{1/2} = Kt$ (IV-102)

Para partículas esféricas, o uso das equações (IV-92) e (IV-87) fornece:

difusão através da camada: $\{1-(1-\alpha)^{1/3}\}^2 = Kt$ (IV-103)

Constância da camada: $1-(1-\alpha)^{1/3} = Kt$ (IV-104)

Para placas finas as equações obtidas são:

$$\alpha^2 = Kt \quad (IV-105) \quad \alpha = Kt \quad (IV-106)$$

A equação (IV-103) é conhecida como equação de Jander (164).

Note que as equações (IV-102) e (IV-106) são idênticas as equações (IV-30) e (IV-22) respectivamente.

A tabela (IV-1') resume explicativamente essas equações deduzidas.

- (1) leva em conta a variação da superfície da partícula com o avanço da reação.
- (2) análoga à de Jander, não leva em conta a variação da superfície.
- (3) leva em conta a variação superficial.
- (4) idem (3), obtida por um cálculo diferente ao da (3), conhecida como eq. de Ginstling e Brounshtein.
- (5) equação de Jander, sofrendo da mesma deficiência que (2).

TABELA IV-1'

CONTROLE FORMA PARTÍCULA	DIFUSÃO ATRAVÉS DA CAMADA LÍQUIDA	REAÇÃO QUÍMICA	DIFUSÃO ATRAVÉS DA PELÍCULA DO PRODUTOS
Placa plana ($\alpha = 1-l/L$)	$\alpha = Kt$	$\alpha = Kt$	$\alpha^2 = Kt$
Disco circular, $\alpha = 1-(r/R)^2$ cilindro	$\alpha = Kt$	$1-(1-\alpha)^{1/2} = Kt$	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha) = Kt \quad (1)$ $\{1-(1-\alpha)^{1/2}\}^2 = Kt \quad (2)$ $1-3(1-\alpha)^{2/3} + 2(1-\alpha) = Kt \quad (3)$
Esfera, cubo, $\alpha = 1-(r/R)^3$	$\alpha = Kt$	$1-(1-\alpha)^{1/3} = Kt$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3} = Kt \quad (4)$ $\{1-(1-\alpha)^{1/3}\}^2 = Kt \quad (5)$

IV.7 - Comentários acerca dos Aspectos mais Relevantes

Muitas outras fórmulas podem ser deduzidas para a interação entre dois sólidos e um líquido e um sólido. Assim, a chamada equação de Jander, $1-(1-\alpha)^{1/3}=Kt$, deu origem ao desenvolvimento teórico de outras equações, porque o cálculo para a obtenção dessa equação está baseado nas seguintes assertivas:

1. A nucleação, seguida por difusão superficial, ocorre a uma temperatura abaixo da necessária para a difusão propriamente dita, de modo que quando esta começa a ocorrer já existe a camada coerente de produtos.

2. A reação química na fronteira das fases é consideravelmente mais rápida do que o processo de transporte, de modo que a reação é controlada pela difusão.

3. A difusão é uni-direcional.

4. O(s) produto(s) não é(são) miscível(eis) com quaisquer dos reagentes.

5. As partículas reagentes têm todas a mesma forma geométrica e o mesmo tamanho.

6. A razão entre o volume dos produtos (na camada) e o volume do material reagente é a unidade.

7. O aumento da espessura da camada de produtos segue a lei $n=Kt^{1/2}$.

8. O coeficiente de difusão da espécie ou espécies sendo transportadas não é função do tempo.

9. A atividade dos reagentes permanece constante em ambos os lados da interface de reação.

Por causa de todas estas restrições, outras equações foram propostas. Assim Ginstling e Brounshtein (165) propuseram uma equação utilizando o modelo de Jander com excessão da lei $n=Kt^{1/2}$. Afirmaram que esta lei assume a constância da superfície externa de reação, o que não ocorre quando as partículas atacadas são esféricas ou cilíndricas. Na verdade a superfície diminui à medida que a reação progride. Portanto, descartaram a lei assumida por Jander em favor de uma outra relacionando o crescimento da camada de produtos, com a equação de Barrer (166), desenvolvida para solucionar o problema da transferência de calor no estado estacionário (conforme foi suposto anteriormente), através de um esferóide. A equação então é: $1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}=Kt$. Carter (167) posteriormente melhorou a equação acima levando em conta as diferenças de volume entre os produtos e os reagentes. Também usou a equação de Baner, mas inclui um termo Z justamente para corrigir essa diferença entre os volumes. Z representa na equação (IV-107) o volume do produto formado por unidade de volume do reagente consumido.

$$\{Z-[1+(Z-1)\alpha]^{2/3}-(Z-1)(1-\alpha)^{2/3}\}(Z-1)^{-1}=Kt \quad (IV-107)$$

Valensi (168) bem antes, em 1936, apresentou a mesma equação de Carter, obtida porém por um outro raciocínio matemático. Portanto, a equação (IV-107) é referida como a equação de Valensi-Carter.

Dunwald e Wagner (169) derivaram outra equação baseada na solução da segunda lei de Fick para difusão numa esfera.

Sua equação expressa em termos de conversão fracional fica como apresentado na equação (IV-108).

$$\ln b/\eta^2(1-\alpha) = \frac{\eta^2 D t}{r^2} \quad \ln(1-\alpha) = Kt \quad (\text{IV-109})$$

Por exemplo, pode-se supor que a velocidade de transformação do sólido B é proporcional à sua quantidade restante, à permeabilidade da película do produto AB e inversamente proporcional à espessura da película de AB. Então:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1 \cdot (1-\alpha) \cdot \frac{dn}{dt} \quad \frac{d\alpha}{dt} = K_1 (1-\alpha) \cdot \frac{K_2}{\sqrt{t}} \quad \frac{d\alpha}{1-\alpha} = K t^{-1/2} dt$$

ou:

$$\ln(1-\alpha) = Kt^{1/2} \quad (\text{IV-110})$$

Zhuravlev et colaboradores (170) também modificaram a equação de Jander, assumindo que a atividade dos reagentes é proporcional à fração do material não atacado, $(1-\alpha)$, e chegaram à equação (III-111).

$$\left\{ \left(\frac{1}{1-\alpha} \right)^{1/3} - 1 \right\}^2 = Kt \quad (\text{IV-111})$$

Da cinética homogênea, como já se viu, a lei de primeira ordem é talvez a mais importante. É natural então que ela seja modificada, pelo menos no que diz respeito à variação da superfície externa do reagente atacado. Pode-se então escrevê-la de acordo com a equação (IV-112) já levando em conta esse fato como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = KF(1-\alpha) \quad \text{onde } F=A(1-\alpha)^{1/2}, \quad (1-\alpha)^{1/2} = f(\alpha) \text{ disco}$$

Separando as variáveis e integrando, obtemos:

$$\int \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^{3/2}} = \int K dt + \frac{1}{(1-\alpha)^{1/2}} - 1 = Kt \quad (\text{IV-112})$$

Dependendo do mecanismo e principalmente das condições da reação entre duas substâncias, a concentração de cada uma na superfície de contacto e também a área dessa superfície, podem permanecer praticamente inalteradas ou então variar radicalmente durante a reação. De acordo com isto, a relação entre a velocidade do processo e o grau de conversão das substâncias originais, pode assumir diferentes formas. Se a concentração dos reagentes na interface reacional não se altera durante a reação, é óbvio que com a área de contacto constante (interação entre tabletes), a velocidade do processo pode ser expressa por $d\alpha/dt=K$ (IV-113) e com a variação na área de contacto por:

$$d\alpha/dt = K\{f(\alpha)\} \quad (\text{IV-114})$$

Suponha-se que a concentração na interface reacional, do reagente atacante e do atacado permaneça constante durante toda a reação. Pode então ser escrito $C_1=\text{constante}$ e $C_2=K(1-p)$, onde α é o grau de avanço da reação (em relação à substância atacada) e $p=n/m$ é o coeficiente de composição da mistura; n sendo o coeficiente estequiométrico da reação, que expressa o número de moles do reagente A que reage com um mol do reagente B, e m é a razão molar entre as quantidades de A e B na mistura original. Nessas condições vem que:

$$d\alpha/dt = KC_2F = K''(1-\alpha)^{2/3}(1-p\alpha) \quad (\text{IV-115})$$

onde $\alpha C < 1$. A formidável solução para esta equação é:

$$\log \frac{1+\Delta^{1/3} \cdot (1-\alpha)^{1/3}}{\Delta^{2/3} (1-\alpha)^{2/3} - \Delta^{1/3} (1-\alpha)^{1/3} + 1} + 1,75 \arctg \{1,17 \Delta^{1/3} (1-\alpha)^{1/3} - 1\} - \log \frac{1+\Delta^{1/3}}{\Delta^{2/3} - \Delta^{1/3} - 1} - 1,75 \arctg \{1,17 (\Delta^{1/3} - 1)\} = Kt \quad (\text{IV-116})$$

na qual $\Delta = p/1-p = n/m-n$. Quando $n=m$ e $p=1$, (IV-115) toma a forma:

$$d\alpha/dt = K(1-\alpha)^{5/3} \quad (\text{IV-116})$$

Para partículas cilíndricas e discos circulares, a equação análoga à (IV-115) é:

$$d\alpha/dt = K''(1-\alpha)^{1/2}(1-p\alpha) \quad (\text{IV-117})$$

que nas condições acima especificadas, torna-se:

$$d\alpha/dt = K(1-\alpha)^{3/2} \quad (\text{IV-118})$$

A integração de (IV-116) e (IV-118) fornece respectivamente as equações (IV-119) e (IV-120):

$$(1-\alpha)^{-2/3} - 1 = Kt \quad (\text{IV-119})$$

$$(1-\alpha)^{-1/2} - 1 = Kt \quad (\text{IV-120})$$

Tanto o modelo da conversão progressiva como o da reação no núcleo, são válidos com a admissão de que o reagente atacante (o que difunde, por ex.) tem acesso total a todos os pontos da substância atacada, ou seja, a sua superfície é equi-acessível, mesmo após a formação da película de produtos na superfície do composto atacado.

Também é percebido pelos mesmos modelos, que os valores do grau de avanço da reação devem ser determinados em relação ao reagente atacado e eventualmente recoberto pelos produtos; e não em relação ao reagente atacante (o que difunde, por ex.). É certo que ambos os reagentes envolvidos na reação (numa base seca) são consumidos, ou melhor, consomem-se mutuamente. Mas existe a imposição matemática (já vimos isso na cinética homogênea) que deve ser obedecida, sob pena de tornar a interpretação dos resultados ambígua, quando não impossível. Ambígua por-

que o grau de conversão pode não ser o mesmo para ambos os reagentes (o que geralmente pode ser esperado), e impossível por carecer de sentido físico.

IV.8 - O PROBLEMA DA GRANULOMETRIA

A distribuição granulométrica pode ter efeitos importantes na cinética. As partículas menores do conjunto são consumidas num curto período tempo, quando comparado com aquele para as partículas maiores. Então, a velocidade de reação por unidade de volume, que é baseada no raio individual das partículas, é afetada; numa área que compreenda partículas menores, a reação uma vez terminada, a região pode ser considerada inerte com respeito ao progresso da reação.

A distribuição do tamanho das partículas afeta também a área efetiva de contacto, desde que partículas pequenas podem se alojar nos espaços intersticiais formados pelas partículas maiores. O efeito da pressão de compactação pode por outro lado ser afetado devido a essa distribuição de partículas.

Sasaki (171) foi o primeiro a tratar do assunto, chegando a uma equação idêntica a de Carter:

$$\{Z - \{1 + (Z-1)\alpha_i\}^{2/3} - (Z-1)(1-\alpha_i)^{2/3}\} \cdot \{2(Z-1)\}^{-1} = Kt$$

(IV-121)

Kapur (172) considerando a função integrada da fração que reagiu completamente $x(t)$ com r_n e r_u , respectivamente, os raios das menores e maiores partículas do conjunto, obteve:

$$x(t) = \int_{r_n}^{r_u} M(r) x(r) Kt dr + \int_{r_n}^{r'} M(r) dr \quad \text{para } t = t_c(r') > t_c(r_n)$$

(IV-122)

$$e, x(t) = \int_{r_n}^{r_n} M(r) x(r, Kt) dr \quad \text{para } t < t_c(r_n)$$

As equações podem ser escritas porque as partículas de raio menor que r' reagem completamente no tempo $t_c(r')$. $M(r)dr$ é a fração da massa das partículas reagindo, que estão compreendidas entre r e $(r+dr)$. Desse modo, o efeito do término da reação nas partículas menores num pequeno intervalo de tempo, é levado em conta.

Taplin (173) na sua discussão sobre uma equação geral para a cinética de reações sólido-sólido, utilizou a distribuição log normal para o tamanho das partículas, na descrição da cinética linear.

Em geral, muito pouca consideração foi dada ao efeito da granulometria nos estudos cinéticos entre sólidos e sólidos/líquidos.

Tomemos agora, para exemplificar uma outra visão do problema, a equação 4 da tabela (IV-I): $1 - 2/3\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = Kt$. Para pequenos valores de α , a equação pode ser escrita como:

$$\alpha^2 \cong Kt \quad (\text{IV-123})$$

$$\text{onde: } K = k'/r^2 \quad (\text{IV-123a})$$

Quando α é menor que 0,1 (10%), a diferença entre os resultados da equação completa e a (IV-123a), não excede a 5%. Então, o valor da função para o grau de conversão $I(\alpha)$ do reagente atacado, é inversamente proporcional à razi quadrada do raio dos grãos desse reagente. A relação entre o seu grau de conversão, α , e o tamanho da partícula, é bem mais complexa.

Lembrando que a equação (4)-(IV-1) representa matematicamente a difusão de um reagente através de uma película protetora, pode ser considerado que no início do processo difusivo, quando $\alpha < 0,2$, o grau de conversão das partículas pode ser grosseiramente considerado como inversamente proporcional ao raio das partículas. Utilizando a relação existente entre α e $\log I(\alpha)$ (com sinal negativo), calcula-se de imediato que quando o grau de conversão das partículas com um raio $r=1$ é 20%, as partículas com raios 2, 3 e 4 estão convertidas em produtos respectivamente nas quantidades 10, 6,8 e 5,2%; ou seja, 2, 3 e 4 vezes menos aproximadamente. Com o desenvolvimento do processo, esses valores são alterados, e, por exemplo, quando o grau de conversão das partículas com $r=1$ atinge 100%, as partículas de raios 2, 3 e 4 reagiram 70, 50 e 40%. Deve ser dito que com esses valores para α , a espessura da película de produtos representa uma pequena proporção do raio das partículas afetadas. A fim de calcular e comparar os valores de α e de r , a equação abaixo é utilizada, juntamente com a equação (4) da tabela (IV-1).

$$x = \text{espessura película} = r\{1-(1-\alpha)^{1/3}\} \quad (\text{IV-124})$$

Os resultados estão na tabela (IV-2), que segue:

Está claro que quando o reagente atacado é convertido na extensão de 20 a 30%, a espessura da película de produto sobre as partículas é igual a somente 7 a 10% do raio dessas par

TABELA (IV-2)

$\alpha (\%)$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,875	0,9	0,95	0,98	1
x (% de r)	4,0	7,5	11,5	16,0	20,8	26,5	33,2	42,0	50,0	53,6	63,2	73,0	100

tículas, Quando $\alpha \approx 88\%$, essa espessura atinge apenas $0,5R$. Então, no momento que a espessura da película sobre as partículas com $r=1$ atingir $100\%r$, numa partícula com o dobro do tamanho ($2r$), α é apenas $20\%r$.

A análise de uma mistura polidispersa pode então ser feita do seguinte modo: se o reagente atacado consiste de partículas de raio inicial $r_1, r_2, \dots r_n$, e a velocidade do processo, limitada pela difusão do outro reagente (atacante) através de uma película protetora do produtor, é não dependente da velocidade de difusão externa (direção da superfície da película), então cada fração do reagente afetado pela película está sujeita a um grau de conversão, não importando para cada uma o valor desse grau de conversão das outras frações. Podem então serem escritas as seguintes equações:

$$\begin{aligned} I_1 &= 1 - 2/3\alpha_1 - (1 - \alpha_1)^{2/3} = KR_1^{-2}t \\ I_2 &= 1 - 2/3\alpha_2 - (1 - \alpha_2)^{2/3} = KR_2^{-2}t \quad (\text{IV-125}) \\ I_n &= 1 - 2/3\alpha_n - (1 - \alpha_n)^{2/3} = KR_n^{-2}t \end{aligned}$$

onde r_1, r_2, r_n são os raios das esferas equivalentes em volume à partícula média das frações.

Vê-se então que tendo-se determinado o valor de I_1 , é possível para as mesmas condições, calcular I_n pela equação:

$$I_n = I_1 \left(\frac{R_1}{R_n} \right)^2 \quad (\text{IV-126})$$

A proporção total do reagente atacado não reagido durante o tempo t , é dada por:

$$\alpha = y_1\alpha_1 + y_2\alpha_2 + \dots + y_n\alpha_n \quad (\text{IV-127})$$

onde y_1, y_2, y_n representam os teores das partículas que formam cada fração do conjunto todo.

Portanto, a solução do problema consiste no seguinte: com base num experimento com partículas de um só tamanho (uma fração estreita), calcula-se o valor da constante K para certas condições de reação. Com o conhecimento de K e r e os valores selecionados para o tempo de interação, acha-se os valores da função I pela expressão:

$$I = KR^{-2}t \quad (\text{IV-128})$$

Por meio de um gráfico semi-logarítmico ($\alpha \times \log I$) que deve ser feito numa escala expandida), obtêm-se os valores de r_1, r_2, \dots, r_n utilizando I_1, I_2, \dots, I_n . Finalmente, a partir de (IV-127) o grau de conversão total do reagente atacado é calculado para o tempo escolhido.

CAPÍTULO V

MATERIAIS E MÉTODOS

V.1 - Introdução

Neste quinto capítulo, os materiais e métodos analíticos utilizados experimentalmente para a verificação dos modelos, são descritos.

A parte experimental foi dividida em duas: uma qualitativa onde as misturas são examinadas por difratometria de raios-x (DRx), e outra quantitativa na qual os valores de α foram determinados para a posterior análise matemática.

V.2 - Materiais Ensaiados

Os materiais escolhidos para os experimentos, foram dois argilominerais, caulinita e montmorilonita, provenientes dos Estados Unidos e rotulados como padrões para análises mineralógicas; já tendo sido utilizados em uma outra tese de mestrado (174), um caulim sedimentar extremamente puro proveniente da Bahia da região de Camaçari, um argilito de cor cinza clara também desse Estado e regionalmente denominado como "Folhelho" ou "Taguã", um solo residual bastante jovem de uma região de empréstimo da represa de Palmar no Uruguai, e um solo laterítico (oxi-solo) proveniente de Campina Grande - Pernambuco, e que também já foi alvo de investigações mineralógicas e geotécnicas (175).

Os argilominerais foram escolhidos por serem os tipos mais encontrados em solos brasileiros, e para se testar o seu comportamento como materiais monominerálicos, frente à cal. As

análises mostraram que a caulinita é mal cristalizada e que a montmorilonita não é tão pura quanto se pensava, mas é representativa do grupo das beidelitas (montmorilonita dioctaédrica com predominância de Si e Al). A inclusão do caulim sedimentar de Camaçari, deve-se à sua grande pureza e alto grau de cristalinidade. O folhelho foi incluído por ser um solo altamente problemático e de grande difusão por todo o Brasil. Além disso, é formado por extensa reunião de minerais primários e secundários. A seleção do solo de Palmar deve-se ao fato de ser um solo jovem, pouco intemperizado, e de mineralogia favorável a um estudo de estabilização. Por fim, não poderíamos deixar de fora um solo altamente intemperizado, e representativo de grande parte do território brasileiro; perfaz 70% da Amazônia Brasileira (176). A virtual ausência de matéria orgânica, também pesou na seleção dos materiais.

Foram também aproveitados dois corpos de prova contendo areia de duna, cal, cimento, e cinzas-volantes, referentes a um trabalho de tese (177); como também dados provenientes de outras fontes, apresentados e citados nos capítulos seguintes.

A cal utilizada em todos os experimentos foi de grau analítico, extremamente pura, e fornecida pela Carlo Erba. O cimento, tipo Portland, adquirido no comércio, foi classificado pela análise química como pertencente ao grupo I - próprio para uso geral em construções.

V.3 - Características dos Materiais

A tabela (V-1) apresenta os dados utilizados na caracterização química dos materiais. Apenas a fração $<5\mu$ foi de-

talhadamente analisada, pois foi utilizada nos experimentos cinéticos. Tal fração concentra quase que totalmente os argilomineerais existentes nos diversos materiais ensaiados. A fração $<50\mu$, também usada em outros experimentos, não foi analisada com detalhes.

V.4 - Obtenção das Frações Granulométricas

A figura (V-1) mostra o esquema utilizado na obtenção das duas frações granulométricas. O dispersante utilizado foi o hidróxido de amônio por ser possível eliminá-lo totalmente das suspensões, com um ligeiro aquecimento, evitando-se então a introdução de material estranho às amostras, como por exemplo NaOH , Na_2CO_3 , $(\text{NaPO}_3)_n$, etc... A agressividade do NH_4OH apesar de existir, é bastante limitada não devendo serem esperadas profundas modificações nos materiais, já que o tempo de tratamento foi o mais limitado possível. A massa inicial de material, o volume de amônia e o tempo de sedimentação, foram tomados de acordo com a distribuição granulométrica e segundo orientação do Prof. Jackson (11).

V.5 - Procedimentos Analíticos

Os métodos de análise química e físico-química descritos, foram utilizados com o intuito de fornecer as informações com as quais os perfis químicos das amostras utilizadas puderam ser montados.

O autor crê que as informações mineralógicas, químicas e físico-químicas, pelo menos qualitativas, do material a ser usado em estabilização de solos, são de máxima necessidade. Es

se conhecimento, ao menos parcial, pode evitar muitas vezes, o surgimento de problemas difíceis de serem detectados e remediados. O melhor exemplo de uma tal triagem, é dado pelos ensaios químicos preliminares feitos nos materiais a serem utilizados como agregados, por causa da reação alkali-agregado de efeitos verdadeiramente nefastos (178).

Assim, o pH do material é um bom guia para a quantidade de aditivo a ser adicionado; o seu teor de material orgânico é uma indicação segura de uma possível resposta negativa, principalmente com o cimento (179); a capacidade de troca catiônica é ótima indicação do tipo de argilomineral dominante, servindo inclusive para uma rápida avaliação semi-quantitativa do mineral expansivo existente na amostra; o ferro livre é uma indicação característica de oxi-solos, sendo uma medida preliminar da reatividade desses tipos de solos frente à cal e ao cimento: positiva segundo Sherwood (179), negativa de acordo com Tuniziani (obra citada); a dissolução alcalina em NaOH - 0,5N fornece, apesar da interpretação ser delicada, teores de SiO_2 e Al_2O_3 que são considerados como extremamente ativos frente aos reagentes alcalinos; a superfície específica do material é também fonte de numerosas informações mineralógicas e de atividade química do material, já que a sua reação com os aditivos alcalinos é essencialmente uma reação de superfície; e finalmente os teores de sílica, alumina e ferro combinados nas estruturas dos minerais, indicam as quantidades disponíveis e capazes de sustentar, na presença do aditivo, as reações pozolânicas a médio e longo prazos.

O método de análise mineralógica quantitativa, foi desenvolvido exatamente para evidenciar todos esses pontos capazes de influir positiva ou negativamente no processo.

Todos os métodos analíticos descritos, encontram-se disseminados na literatura química de solos, muitos deles tendo sido adaptados à realidade do laboratório de química da Mecânica de Solos da COPPE. Para maiores detalhes, é suficiente a consulta às obras do Professor Jackson (11).

V.5.1 - Potencial Hidrogeniônico - pH

Foi medido em suspensões com a razão sólidos/líquido igual a $1/10/2$, estando os eletrodos mergulhados na suspensão que foi agitada durante a medida. Os líquidos utilizados foram água destilada e KCl-1N.

Método

A suspensão foi agitada durante 10 minutos, findos os quais o pH foi lido utilizando-se um potenciômetro munido de eletrodos de vidro e calomelano.

V.5.2 - Capacidade de Troca Catiônica

Foi determinada por titulação do material em suspensão até pH=8,0.

Método

De 0,5 a 5,0g de material foram pesadas em balança analítica e postas em bêcher de 300ml, ao qual foram adicionados 100ml de HCl-0,5N para saturar o material de íons H^+ . Após 10

minutos de violenta agitação, a suspensão foi centrifugada e lavada inicialmente com água destilada e posteriormente com álcool e acetona, até a eliminação completa do íon cloreto. O material $-H^+$ foi transferido para outro bicher, 200ml de água destilada e 100ml de KCl-3N foram então adicionados, e a suspensão titulada com $Ca(OH)_2$ -0,43N. A variação do pH foi seguida com um potenciômetro, até ser atingido o valor pH-8,0, registrando-se então o volume gasto do hidróxido.

V.5.3 - Matéria Orgânica

Amostras de aproximadamente 1,0g foram usadas. O material foi colocado em erleunmeyer de 300ml, contendo 10,00ml de $K_2Cr_2O_7$ -0,4N e uma pitada de sulfato de prata. Ao recipiente foi adaptado um tubo de vidro contendo água fria para servir como condensador, sendo a suspensão fervida durante 5 minutos, fin dos os quais foi resfriada, 80ml de H_2O , 5ml de H_3PO_4 -85% e 5 go tas de difenilamina adicionadas, a titulação tendo sido feita com o sulfato ferroso amoniacal 0,2N.

V.5.4 - Ataque Ácido (pirosulfato de sódio)

Foi feito com $Na_2S_2O_7$, o que equivale a um tratamento com H_2SO_4 concentrado a alta temperatura. O seu objetivo é o mesmo do ataque sulfúrico utilizado em Pedologia, ou seja, separar seletivamente a sílica, o alumínio e o ferro presentes nos minerais argilosos.

Método

Uma massa variando de 0,2 a 0,5g do material foi pesada em balança analítica e transferida para um cadinho de sí-

lica amorfa contendo 5g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Os materiais foram intimamente misturados e então uma nova porção de pirosulfato foi adicionada até totalizar em torno de 10-12g do sal. A fusão foi imediatamente iniciada com um bico de Bunsen com chama baixa até que o vigoroso borbulhar cessasse; após o que a chama oxidante foi aplicada até o aparecimento de cristais de Na_2SO_4 na superfície da pasta. O gás foi cortado e o cadinho agitado com movimentos circulares a fim de espalhar a pasta semi-líquida pelas suas paredes. Logo depois do resfriamento, o fundido foi tratado com HCl -3N e transferido para um becher com a ajuda de um bastão policial. A suspensão foi aquecida até a fervura branda para a dissolução total dos sais formados, sendo logo em seguida filtrada. O extrato ácido foi posto em balão aferido e o resíduo foi tratado, após lavagem com água destilada, com 100ml de NaOH -0,5N em um becher de aço inoxidável, à fervura branda durante 5 minutos. O becher foi então resfriado em água corrente e o extrato alcalino transferido por meio de filtração para outro balão aferido. No primeiro balão ficaram os cátions Fe^{+3} , Al^{+3} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} , Ti^{+4} , etc..., e no segundo, a sílica.

V.5.5 - Sílica

A dosagem da sílica proveniente do ataque pirosulfúrico, foi feita por um método volumétrico muito rápido e é uma variante adaptada do método proposto por Voinovitch, Guedon e Louvirer (180).

Método

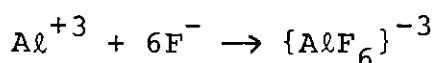
Uma alíquota foi retirada do balão e colocada em becher de 300ml de colo alto. Algumas gotas de azul de bromoti-

mol foram adicionadas e a alíquota titulada com HCl-0,5N até exatamente pH=7, utilizando-se para isso, padrões especialmente preparados. Dez ml de HCl-3N foram então adicionados por meio de uma pipeta TD, seguidos de 10 ml de KF a 20g/100ml. Após homogeneização, a solução foi saturada com KCl (sólido) e posta em um banho de gelo por aproximadamente 1 hora, finda a qual foi titulada com NaOH-1,0N até a virada do indicador para a cor verde-azulada.

Enquanto o becher esteve no banho de gelo, um branco foi preparado e titulado.

V.5.6 - Alumínio

A determinação é baseada na seguinte reação:



Método

Uma alíquota do extrato ácido foi pipetada para bicher de 300ml, e 20ml de tampão acetato pH≈3,5 foram adicionados (se necessário, o pH é conferido no potenciômetro). Em seguida, uma pitada de ácido ascórbico (0,02g) e cerca de 0,10g de zinco amalgamado foram adicionados à solução que foi então fervida durante 2 minutos. Ainda quente, ela foi titulada com NaF-0,5N padronizado, utilizando como indicador o xilenol-orange. Durante a titulação, NaCl foi introduzido no estado sólido, para permitir uma melhor viragem do indicador. Esta é bem visível, a cor mudando de vermelho-cereja para amarelo ouro.

V.5.7 - Ferro

O ferro foi dosado pelo método clássico que utiliza o dicromato de potássio como oxidante, após a redução do ferro (III) pelo cloreto estanoso. O indicador foi o difenilsulfonato de bário.

V.5.8 - Ferro Livre

O método utilizado foi essencialmente o apresentado por Mehra e Jackson (181) tendo-se utilizado o oxalato de sódio em lugar do citrato sódico.

Método

A uma massa do material foram adicionados 40ml de uma solução 0,5N de oxalato de sódio e 5ml de NaHCO_3 -1M. O becher foi agitado e a suspensão aquecida a 80°C durante alguns minutos, ao fim do que foi retirado da fonte de aquecimento, e 1g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ foi adicionada à suspensão. Esta foi agitada por meio de um agitador magnético por cinco minutos, sendo então o becher recolocado na chapa e mantido a 80°C durante 15 minutos, findos os quais mais 0,5g do ditionito foi adicionada. Após mais 10 minutos de digestão, a suspensão foi resfriada e floculada com solução saturada de NaCl e acetona, sendo então centrifugada, e o resíduo lavado com ácido clorídrico diluído. O ferro foi dosado na solução pelo método anteriormente indicado, após a completa eliminação do oxalato por digestão com uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$.

V.5.9 - Ataque Alcalino

Este tipo de ataque é utilizado constantemente nos laboratórios de mineralogia de solos e argilas, para a determinação do denominado material amorfo. Em certos trabalhos de estabilização foi utilizado para a inferência do material facilmente reativo, frente ao aditivo(substância) alcalino.

Método

Duzentas a quatrocentas miligramas de material rigorosamente pesado, foram postas em becher de 500ml de aço inoxidável contendo 100ml de NaOH-0,5N. A suspensão resultante foi então fervida por exatamente 3 minutos, ao fim dos quais foi imediatamente resfriada e filtrada. No filtrado dosou-se a sílica e o alumínio, pelos métodos anteriormente descritos.

V.5.10 - Superfície Específica

Foi determinada exatamente segundo o método de Jackson, utilizando-se o etileno-glicol.

V.6 - Características do Estudo Difratométrico

V.6.1 - Objetivo

Foi o de identificar tentativamente produtos resultantes das reações pozolânicas, sendo um estudo puramente qualitativo porém bastante informativo, porque a interação química é perfeitamente observada por seu intermédio.

V.6.2 - Aparelho e Condições

O aparelho usado foi o modelo 1130/60 da Philips com

detector do tipo Geiger-Müller; e as condições de operação foram as seguintes:

Tubo (anticatodo) = Cobre
 Radiação: $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)
 Filtro: Niquel
 Voltagem: 40 KV
 Corrente: 20mA
 Velocidade do goniômetro = $2^\circ/\text{min}$
 Velocidade do papel = 600 mm/hora
 Calibração = 4×10^2
 Constante de tempo = 4 segundos
 Supressão do zero = 0
 Fenda de divergência = 1°
 Fenda de recepção = 0,2 mm
 Fenda de espalhamento = 1°

V.6.3 - Preparo das Amostras

Basicamente foi o mesmo das amostras para o estudo cinético, as composições tendo sido as seguintes abaixo (detalhes adiante).

(a) Misturas Compactadas

$\%Ca(OH)_2 = 19,6$, Argilomineral/solo = 44,6% , $H_2O = 35,7\%$

Na base sólida a $110^\circ C$, a composição torna-se:

$Ca(OH)_2 = 30,6\%$ e Argilomineral/solo = 69,4%

A razão sólidos/água é igual a 1,8.

(b) Pastas

$Ca(OH)_2 = 16,0\%$, Argilomineral/solo = 4% e $H_2O = 80,0\%$

Na base sólida a 110°C , a composição é:

$\text{Ca}(\text{OH})_2 = 80\%$ e Argilomineral/solo = 20%

A razão sólidos/água é igual a 0,25.

(c) Suspensões

$\text{Ca}(\text{OH})_2 = 4,5\%$ Argilomineral/solo = 4,5% e $\text{H}_2\text{O} = 91,0\%$

Na base sólido a 110°C , esta composição é:

$\text{Ca}(\text{OH})_2 = 50,0\%$ e Argilomineral/solo = 50,0%

A razão sólidos/água é igual a 0,10.

A temperatura de cura foi somente uma durante todo o experimento: 40°C . Os registros gráficos foram obtidos após 270 dias de cura, pela retirada do material que foi seco a 110°C , desagregado e submetido à radiação, segundo as condições especificadas.

Após esse tempo de cura (9 meses), o grau de avanço da reação dessas amostras foi determinado como descrito adiante.

V.7 - Caracterização Mineralógica Quantitativa

V.7.1 - Considerações Gerais

As análises mineralógicas quantitativas tiveram como objetivo primordial, fornecer uma melhor orientação sobre as composições de materiais. A quantificação da assembléia mineralógica em solos finamente divididos ou granulados, apresenta considerável interesse devido a uma série de razões, que não serão aqui discutidas, mas podem ser encontradas nos artigos de Lambe (182), Low (183) e de Winterkorn (184).

Do convívio do autor com pedólogos, geólogos e engenheiros, durante já algum tempo, ficou evidente o grande interesse desses profissionais por tal tipo de informação. A difusão do uso dessas informações foi sempre barrada pelos métodos existentes para a sua obtenção; os quais se baseiam em grande número de delicadas análises químicas e manipulações trabalhosas, que tornam uma análise desse tipo inacessível e onerosa; pois é necessário dispôr-se de um bom laboratório analítico, e de pessoal habilidoso e bem treinado. O tempo de uma análise completa é na maior parte das vezes proibitivo, e a aplicação rotineira dos esquemas existentes, impraticável.

A metodologia utilizada para as análises, desenvolvida, testada e melhorada no Laboratório de Solos da COPPE, não é descrita pormenorizadamente nesta oportunidade, indicando-se apenas como utilizá-la. Os esquemas são de fácil e rápida aplicação, fornecendo resultados precisos e concordantes com os obtidos pelos outros métodos.

V.7.2 - Esquemas Analíticos

Inicialmente a amostra (seja qual for a fração tomada) deve ser desprovida o mais completamente possível de matéria orgânica e óxidos livres. Isto é conseguido tratando-se-a seguidamente com água de bromo a pH=7 (neutralizada com Na_2CO_3) e com o tampão ditionito-citrato-bicarbonato a pH=7,2, respectivamente. Após tais operações, o material é lavado com água, álcool e acetona, e seco a 110°C . São determinados então em diferentes alíquotas, a CTC (pH=8,2), a $\% \text{H}_2\text{O}^+$ ($300-1000^\circ\text{C}$) e a $\% \text{K}_2\text{O}$ no extrato proveniente do ataque sulfúrico após prévio aquecimen

to do material a 700°C por duas horas. O resíduo do ataque também é determinado.

Com esses dados em mãos, monta-se a mineralogia como segue.

$$\% \text{ Mica} = 10\%K_2O \text{ (Jackson, 1956)}$$

$$\% (\text{Quartzo} + \text{feldspatos}) = \% \text{ Resíduo}$$

O cálculo da montmorilonita deve ser feito utilizando a fórmula:

$$\% \text{ Mont.} = \{CTC - 0,2028 (100-R)\} \times \text{fator}$$

onde o fator pode assumir três valores: 1,1145, 1,2538 e 1,3931.

Tais valores alocam a possível variação nas CTC dos minerais envolvidos. O valor correto do fator, e portanto da % Montmorilonita, deve coincidir com a (%) encontrada pela seguinte equação:

$$14X + \{(\text{Mont.} + \text{mica}) - X\} \cdot 5 = 100 \text{ Pf}$$

É evidente que o valor da % de mica também deve conferir com o fornecido pela fórmula de Jackson.

A % de clorita é então calculada de acordo com:

$$\% \text{ Clorita} = 8,24Q - 58,82 (H_2O^+ - W)$$

onde $Q = \{100 - (Mi + \text{Mont.} + R)\}$ e $W = 0,05 (Mi + \text{Mont.})$

Essa equação é extremamente sensível a pequenos erros, podendo chegar-se inclusive a resultados negativos para a clorita. Nesse caso, deve-se determinar a %H₂O entre 300°C e 540°C, entrando-se com esse valor na seguinte equação:

$$\% \text{ Cault.} = \{H_2O^+ (< 540^\circ C) - 0,043 \cdot (\% \text{ 2/1})\} \times 7,1429$$

e a % clorita sai por diferença. Confere-se o resultado aplicando-se a seguinte equação (que também é outra opção para o cálculo):

$$14X + \{(100 - R) - X\} \cdot 5 = 100 \text{ Pf}$$

onde $X = \% (\text{cault.} + \text{clorita})$.

O esquema acima só pode ser utilizado com segurança total, na ausência de vermiculita. Caso ela exista no material analisado, o esquema deve ser modificado. Na ausência de clorita, ele é simplificado:

$$\% \text{ Cault.} = \{11,11 \cdot \text{H}_2\text{O}^+ - 0,556 (100 - R)\}$$

$$\% \text{ Mica} = 10 \cdot \% \text{K}_2\text{O}$$

$$\% (\text{Mont.} + \text{mica}) = (100 - R) - \text{Cault.} = P - \text{Cault.}$$

$$\text{Mont.} = P - (\text{Cault.} + \text{mica})$$

$$\% (\text{Qtzo} + \text{feldsp.}) = R$$

Também neste caso, a presença de vermiculita e/ou gibsita invalida os resultados. Em se desejando a resolução entre quartzo e feldspatos, o resíduo do ataque sulfúrico deve ser atacado por H_3PO_4 -85%, o que destrói e solubiliza os feldspatos e outros silicatos enquanto o quartzo se mantém praticamente inalterado.

No caso de oxi-solos (latossolos, solos lateríticos, lateritas, etc), a caracterização é feita segundo outro esquema; sendo necessarias as seguintes determinações: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O - no extrato sulfúrico - H_2O^+ e resíduo ataque.

Distinguimos então os casos que se seguem:

1º Caso - Associação Caulinita/gibsita

$$\% \text{ Caulinita} = 2,1505 \cdot \% \text{SiO}_2$$

$$\% \text{ Gibsita} = \{ \% \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,2959 \cdot \% \text{SiO}_2 \} \times 1,53$$

2º Caso - Associação Caulinita/mica

$$\text{Solução (i)} \quad \% (\text{cault.} + \text{mica}) = 2,597 \cdot \% \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$\% \text{ Mica} = 10 \cdot \% \text{K}_2\text{O}$$

$$\% \text{ Caulinita} = \% (\text{cault.} + \text{mica}) - \% \text{ mica}$$

$$\text{Solução (ii)} \quad \% \text{ Mica} = 10 \cdot \% \text{K}_2\text{O}$$

$$\% \text{ Caulinita} = 2,1505 \{ \% \text{SiO}_2 - 5 \cdot \% \text{K}_2\text{O} \}$$

3º Caso - Associação Caulinita/gibbsita/mica

$$\% \text{ Mica} = 10 \cdot \% \text{K}_2\text{O}$$

$$\% \text{ Caulinita} = (\% \text{SiO}_2 - 5 \cdot \% \text{K}_2\text{O}) \times 2,1505$$

$$\% \text{ Gibbsita} = 1,53 \{ \% \text{Al}_2\text{O}_3 - (0,395 \% \text{ cault.} + 0,30 \cdot \% \text{ mica}) \}$$

Em todas as associações, o teor de Fe_2O_3 é dividido por 0,91 salvo quando tiverem detectadas hematita e/ou magnetita. Outros compostos podem ser calculados, por exemplo, ilmenita, rutilo, pirita, alunita, etc... O esquema não é tocado por tais minerais, mas a ocorrência de clorita e/ou vermiculita requer algumas modificações no esquema. A $\% P_{\text{fogo}}$ é utilizada para uma possível conferência, se todos os minerais são determinados.

V.8 - Caracterização Geotécnica

Foram realizados os seguintes ensaios de caracterização física:

- (a) densidade real dos grãos
- (b) granulometria com sedimentação
- (c) limites de Atterberg

A densidade real dos grãos foi realizada com a amostra seca ao ar e contendo a umidade hiposcópica, que foi determinada para o cálculo do ensaio. Procedeu-se à eliminação dos gases dissolvidos na água e no material, utilizando-se chapa de aquecimento.

A granulometria com sedimentação foi efetuada com secagem prévia do material ao ar o suficiente para que o mesmo pudesse ser destorroado. Foi realizado inicialmente o peneiramento grosso (material >2mm excluído), seguindo-se o ensaio com sedimentação segundo as indicações de Martins (185). Lavou-se o material de sedimentação em peneira de abertura 74 μ e com a parte retida foi feito o ensaio de peneiramento.

A determinação dos limites de Atterberg foi feita com o material seco ao ar para permitir a sua passagem pela peneira 40, com adição posterior de água ao material para a formação de uma massa pastosa.

A umidade higroscópica foi determinada submetendo-se o solo à temperatura de 110°C durante 24 horas.

Os ensaios de compactação foram realizados nas amostras folhelho, cetrel, laterita, e palmar. O material utilizado nos ensaios foi seco ao ar e os mesmos se procederam sem reuso de material, utilizando-se para corpo de prova uma porção virgem da amostra.

Nas figuras (V-2) a (V-10) são apresentadas as curvas granulométricas, as de compactação Proctor - Normal, e outras enquanto que na tabela (V-2) acham-se os demais dados relativos aos materiais.

V.9 - Preparo das amostras para o estudo químico

V.9.1 - Considerações Gerais

Porque existem indicações de que as reações pozolâ

nicas entre os argilominerais e os aditivos alcalinos são lentas, três modos diferentes de preparo das misturas foram utilizados. No primeiro foram utilizadas as frações $<5\mu$ e $<50\mu$ para a composição de compactados; no segundo, da fração $<5\mu$ foram feitas pastas, e terceiro modo foram preparadas suspensões também usando o material argiloso.

Tal qual no trabalho de Diamond, Dolch e White(100), não houve preocupação com a quantidade exata de água adicionada às misturas, mas sim a de colocá-las em determinadas faixas de saturação; onde a umidade ótima foi a referência para os compactados, e a formação de uma pasta fluída com um teor de água bem acima do limite de liquidez, para as pastas. Desse modo, os compactados tiveram seu teor de umidade abaixo do valor para o LP e pouco acima da w ótima; as pastas bem acima do LL, e as suspensões um grande excesso de água.

Como experimentamos dificuldades no preparo das misturas iniciais, o seguinte método foi tentado e como mostrou-se excelente para tal preparo, foi utilizado para todas as composições. O material foi inicialmente misturado a seco com a quantidade desejada do aditivo por um tempo estimado pelo exame visual da mistura, cujo limite foi a não detecção ou a detecção mínima de torrões livres do aditivo. Adicionou-se então etanol para conseguir-se a completa homogeneidade da mistura. O álcool foi evaporado a baixa temperatura após o objetivo ter sido atingido satisfatoriamente, e então água foi adicionada na quantidade requerida à mistura seca, que foi revolvida com uma espátula de aço inox durante alguns minutos.

Duas temperaturas principais foram utilizadas (nem sempre para todos os experimentos): a temperatura ambiente do laboratório é 55-60°C fornecida por uma estufa automática.

Para a avaliação da reatividade da sílica e da alumina presentes nos materiais, misturas contendo porcentagens variáveis desses compostos foram preparadas e curadas por determinado período, ao fim do qual foram analisadas.

O consumo de cal foi também estimado durante o período de cura por um método químico que apenas fornece resultados semi-quantitativos, porém bastante e suficientemente indicativos.

A cinética das reações (caulinita e montmorilonita)/NaOH foram examinadas para a possível descoberta e comparação de seus mecanismos reacionais com aqueles envolvendo $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Certos dados publicados são também analisados de acordo com os mecanismos vistos, principalmente os sistemas cimento/ H_2O e outros provenientes das mais diversas áreas, mas que sem dúvida apresentam similaridades com o processo da estabilização química com aditivos alcalinos.

V.9.2 - Amostras Compactadas

As misturas preparadas como anteriormente descrito, foram introduzidas em recipientes plásticos limpos e totalmente secos, sendo então compactadas com a ajuda de uma "mão de gral" com ponta de borracha. Os tubos foram fechados, vedados com uma fita de teflon, e envoltos em papel de alumínio.

Não foi utilizada uma só mistura para a obtenção de todos os dados, pois como era esperado, as misturas rapidamente endureceram a ponto de se ter que quebrá-las com um martelo para analisá-las. Por este motivo, vários tubos foram preparados, sendo que cada um só foi aberto e utilizado uma única vez.

Para a análise do material curado, todo ele foi retirado do tubo e desagregado levemente, sendo então quarteado e várias porções tomadas para análise. Os resultados foram aceitos com concordância de $\pm 3\%$.

Os teores de aditivos foram 6 e 30%, enquanto que a umidade foi aproximadamente 10% acima do valor ótimo.

V.9.3 - Amostras em Pasta

O material <5 μ misturado como antes explicado, foi posto em recipiente plástico e lacrado tal qual como anteriormente.

Para a análise química e obtenção dos dados, só foi utilizada uma mistura. Periodicamente alíquotas foram retiradas e analisadas; o tubo com a pasta tendo sido agitado uma vez por dia durante todo o período de cura.

Os teores dos aditivos foram 6 e 30%, enquanto que a quantidade de água foi aproximadamente 15 vezes maior que a de sólidos, menos (em peso - $H_2O/sólidos \equiv 3/2$) para o folhelho, que foi igual a 10 vezes.

V.9.4 - Suspensões

O preparo de suspensões visou dois objetivos: o estudo da troca catiônica e da pozolanicidade dos materiais, nesta situação.

A troca catiônica foi estudada com o preparo de suspensões feitas utilizando diversos volumes de uma solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -0,05N; que após o tempo de contacto estipulado, tiveram o íon Ca^{+2} dosado complexometricamente (EDTA) no líquido sobrevadante. Todas as suspensões foram agitadas durante 5 minutos logo após o preparo.

A extensão da retirada do Ca^{+2} de solução foi calculada pela diferença entre as quantidades inicial e final no sobrenadante, após o tempo de contacto estipulado. Todos os resultados foram expressos pelo parâmetro α .

Somente o material <5 μ foi utilizado, e a razão água/sólidos foi sempre igual a 10. Os teores de Ca^{+2} adicionados foram 0,20-0,40-0,80-2,80% Ca^{+2} , o que equivale a 10,20,40 e 140 meq/100g material.

V.9.5 - Misturas para o estudo da reatividade da cal

Resolveu-se determinar o consumo de cal por duas razões: para se ter uma idéia aproximada do tempo que dura a interação, e porque tal estudo é uma prova real de que uma reação química ocorreu no sistema.

Misturadas compactadas e pastas foram preparadas contendo variados teores de cal, e foram curadas à temperatura ambiente.

A dosagem da cal não consumida (livre) foi feita utilizando-se uma solução aquosa de sacarose a 30%. Tal concentração (peso) foi escolhida por permitir a maior dissolução possível da cal, sem saturar a solução com sacarato. A temperatura foi a ambiente, porque quanto mais alta fôr, mais lenta é a reação com a cal. Atribui-se essa queda de velocidade à precipitação do sacarato sobre as partículas de cal, impedindo-as de reagirem.

A tabela (V-3), ilustra tais fatos.

TABELA (V-3)

25°C		80°C	
AÇÚCAR (g/100 lg sol.)	Ca(OH) ₂ diss (g/100g ² sol.)	AÇÚCAR (g/100 g sol. l)	Ca(OH) ₂ diss.
0,0	0,16	0,0	0,094
2,1	0,32	4,9	0,15
4,2	0,61	9,9	0,25
6,6	0,99	14,75	0,30
8,6	1,47	19,75	0,47
11,8	2,46	24,60	0,72
15,4	3,65	29,70	1,34
21,1	5,99	-	-
27,2	8,88	-	-
31,4	11,09	-	-
35,2	12,95	-	-
35,0	13,3	-	-
36,2	12,95	-	-
43,7	11,68	-	-
53,2	10,40	-	-
68,3	5,39	-	-

Dados de: Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds for A. Seidell, 3rd. Ed., Vol. I, pg. 316-318.

Tal solução reage com a cal livre dissolvendo-a pela formação de sacarato de cálcio, o que torna então a suspensão alcalina, que é titulada com ácido clorídrico em presença de fenolftaleína. Este método é conhecido na França sob a denominação de método Leduc (186) e nos EUA como o método ASTM C 25.44, e apesar das limitações que apresenta, pode ser perfeitamente utilizado para se inferir a reatividade da cal.

V.9.5.1 - Misturas Compactadas

O modo de preparo foi o mesmo usado para as misturas no estudo cinético. Foram utilizados os seguintes materiais: caulinitas padrão, e Cetrel, montmorilonita, e as amostras de Palmar e a laterita. A umidade foi fixada num valor 10% acima do da ω ótima.

V.9.5.2 - Pastas

O mesmo modo de preparo citado anteriormente, com a razão água/sólidos igual a 3/2.

V.9.6 - Reatividade da Sílica e da Alumina

Para tal estudo foram preparadas amostras de acordo com o mesmo procedimento para o estudo cinético, sendo que os valores das porcentagens de SiO_2 , Al_2O_3 , e Ca(OH)_2 foram controladas e postos dentro de faixas indicadas posteriormente.

V.9.7 - Mistura Refluxada

Dez gramas de caulinita ($<50\mu$) foram misturadas com 10g de Ca(OH)_2 e postas em balão inox juntamente com 200ml de água destilada. Um condensador foi adaptado na posição de refluxo,

e a suspensão foi fervida durante algumas horas; tendo sido analisada periodicamente. A mesma operação foi repetida utilizando-se NaOH-4,5N c/a razão (líq/sól)=6,0.

V.9.8 - Estudo acerca da floculação de solos e argilas

Uma série de experimentos foram feitos tendo em vista a elucidação do comportamento do hidróxido de cálcio, e de como se processam as modificações ocorridas nos primeiros momentos do processo.

Os vários experimentos estão descritos no próximo capítulo.

V.10 - Determinação (química) do grau de avanço da reação

O método escolhido para a determinação do grau de avanço da reação, foi de ordem química por diversas razões. A principal delas, é que o método não pode sofrer das limitações impostas aos métodos instrumentais, difração raios-x e análise térmica diferencial, tais como a necessidade de uso de padrões e de calibração dos aparelhos.

O método químico escolhido foi o da dissolução seletiva, ou seja, o de dissolver seletivamente os reagentes ou os produtos. É claro que nossa atenção foi focalizada sobre os produtos formados, pois são facilmente atacados por reativos "doços", podendo então serem extraídos do meio reacional sem prejuízo para os argilominerais. Foi selecionado então um ataque ácido capaz de dissolver os hidrosilicatos e aluminatos de cálcio, e não atacar os argilominerais. Muito utilizados nas análises de cimento portland, os ácidos salicílico e bórico foram rejeitados

porque o primeiro dissolve os silicatos (no cimento, alita e belita) e não dissolve os aluminatos (no cimento, belita), além de introduzir dificuldades analíticas; e o segundo devido ao seu fraco caráter ácido ($K_a = 6 \times 10^{-10}$), mais fraco que o ácido carbônico ($K_a = 4,5 \times 10^{-7}$), necessita da adição de etileno-glicol ou glicerol, a extração sendo feita sob refluxo o que complica a operação além de introduzir incertezas.

Fratini e Turriziani (187) propuseram o uso de uma solução alcalina ($\text{pH}=12,6$) de dimetilamina contendo citrato para a dissolução seletiva dos componentes do cimento portland e dos produtos de sua hidrólise. As limitações desse método são duas (i) são necessárias em média 8 horas para a dissolução total do cimento e derivados hidrolíticos, e (ii) várias pozolanas testadas foram dissolvidas em até 5%, enquanto que uma caulinita calcinada (metacaulinita) o foi em 15%. Evidentemente o método é inadmissível para um estudo cinético.

Uma outra alternativa foi proposta por Takashima (188) onde é utilizada uma solução metanólica de ácido pícrico. A firma o proponente que em 30 minutos e com agitação contínua a uma temperatura de 40°C , o cimento é dissolvido totalmente enquanto que a pozolana permanece insolúvel, não sendo atacada. Este método não foi adotado por causa da demorada eliminação do ácido pícrico.

Dos ácidos inorgânicos dos quais se serve a química dos cimentos, o clorídrico e o nítrico são os mais utilizados. O método Florentin faz uso do HCl -($d=1,12$) na diluição 1/1 (189), e o método LCPC preconizado por Voinovitch (190) também inclui o

HCl (d=1,12) na diluição 1/50 à temperatura de 20°C. A escolha de tal diluição resultou de um estudo sobre a quantidade de ácido necessário para neutralizar e dissolver 1 grama de cimento portland.

A grande desvantagem do método Florentin, reside no fato de que a concentração do ácido é forte o suficiente para insolubilizar pequena mais significativa porção da sílica, e também atacar os argilominerais havendo em decorrência desse ataque, liberação de alumínio. Já o método LCPC minimiza enormemente tanto um quanto outro problema, e 100ml do ácido a(1/50) são suficientes para dissolver com breve aquecimento e em questão de poucos minutos, 1 grama de cimento.

O comportamento da sílica em solução é muito complexo. O ácido silícico obtido pela adição de um ácido inorgânico a uma solução de um silicato alcalino, forma em certas condições, soluções moleculares verdadeiras. Iler (191) demonstrou que a máxima estabilidade do Si(OH)_4 na faixa ácida, ocorre entre os valores de pH 2 e 3, e que para concentrações ácidas da ordem de 0,01 a 0,001N, a velocidade de polimerização em sílica coloidal é mínima.

Foram efetuados então alguns testes com cimento portland e hidrosilicatos e aluminatos obtidos no laboratório, utilizando HCl e HNO_3 ambos 0,01N. Posteriormente testou-se os mesmos ácidos com concreto endurecido, a decisão tendo recaído sobre o HCl-0,01N a 40°C. Novos testes foram feitos com os argilominerais e os solos, com vistas à verificação da extensão do ataque. Todas as amostras (material <5 μ) foram lixiviadas (lg e

100 ml do ácido) com HCl-0,01N a 40°C durante 15 minutos, tendo sido feitas três lixiviações sucessivas. Ao fim da terceira, as amostras foram lavadas até a eliminação total do ácido, secas a 110°C e pesadas. A tabela (V- 4) mostra a perda total (%) para cada material.

TABELA (V-4)

MATERIAL	CAULIM	CAULINITA	MONTMORT.	FOLHELHO	PAIMAR	LATERITA
% Perda	0,12	0,18	0,18	0,06 (*)	0,06	0,22

(*) corrigido para a dissolução da pirita.

Os resultados são bastante baixos, não preocupando de modo algum, e dispensando até correções. O valor da perda peso para a laterita é o único que causa certa preocupação, pois é um pouco elevado. Tal valor deve-se certamente à solubilização de óxidos de ferro mal cristalizados, pois os principais minerais ferríticos existentes no material que são a goetita e o hematita, ambos resistem à decomposição por ácido mineral diluído, como mostra o quadro abaixo.

TABELA (V-5)

TRATAMENTO	CONDIÇÕES	% Fe ₂ O ₃ DISSOLVIDO		OBSERVAÇÃO
		GOETITA	HEMATITA	
HCl - N/10	Ebulição-10 min.	0,05	0,03	Bem cristalizada
HCl - N/10	Ebulição-30 min.	0,95	0,07	" "
HCL - N	Ebulição-10 min.	13,8	3,1	" "

Devido a essa perda de peso, as amostras da lateriita tiveram o tempo de cada extração reduzido para 10 minutos, ca da amostra tendo sofrido apenas dois tratamentos.

Após a dissolução dos produtos e seu isolamento, pen sou-se de início dosar a sílica e o alumínio nos extratos, e com eles calcular o consumo do argilomineral. Este procedimento se revelou logo no início totalmente inadequado, pois as quantida des de SiO_2 e Al_2O_3 extraídas são geralmente diferentes dando origem a diferentes resultados para α .

Tomemos o exemplo da caulinita, que de acordo com a $\% \text{SiO}_2$ extraída tem o seu consumo determinado por $\{(\% \text{SiO}_2) \text{ ext./} 46,3\} \times 100$, e de acordo com a $\% \text{Al}_2\text{O}_3$ esse consumo iguala-se a $\{(\% \text{Al}_2\text{O}_3) \text{ ext./} 38,4\} \times 100$; obtendo-se então pelo menos inicialmente dois resultados discordantes. Para o filito 1/1, ainda é possível o uso da fórmula $\{((\% \text{SiO}_2) \text{ ext./} 46,3 + (\% \text{Al}_2\text{O}_3) \text{ ext./} 38,4) / 2\} \times 100$, mas para a montmorilonita essa fórmula já não é mais válida. Além disso, com o uso dessas fórmulas, está-se sugerindo que nenhuma outra fonte de sílica e de alumina exista, a não ser o argilomineral; o que a rigor não é verdade. Para os solos onde existe uma mistura de argilominerais, é extremamente difícil alo car individualmente a sílica e a alumina extraídas.

A solução encontrada foi a de determinar o grau de avanço da reação, gravimetricamente, ou seja, utilizando pesadas em vez de análises químicas para a sílica e para o alumínio.

O valor de α foi então determinado do seguinte mo do: no tempo desejado, uma massa da mistura nunca inferior a

0,2g, era retirada do recipiente plástico e posta num becher contendo alguns mililitros de água destilada. Com agitação contínua cinco alíquotas de igual volume da suspensão, eram pipetadas. Uma delas para um cadinho de porcelana que era imediatamente posto numa estufa a 110°C , e as outras para becheres contendo 100 ml do $\text{HCl} - 0,01\text{N}$, já a 40°C . Após 15 minutos de digestão a essa temperatura e com agitação contínua, as suspensões eram centrifugadas e lavadas até eliminação total do ácido, sendo então postas na estufa a 110°C durante 24 horas após o que eram separadas. Com base nessas duas pesadas, o valor de α foi calculado, a base tendo sido sempre a base seca a 110°C .

A massa tomada foi sempre superior a 0,2g porque a operação de pesagem está aberta a uma incerteza de 0,0001 g para cada pesada. Necessitou-se sempre de duas pesadas para o estabelecimento de uma massa. O quadro abaixo deve ser examinado:

QUADRO (V-6)

PESO AMOSTRA (g)	INCERTEZA (g)	PRECISÃO
1,0000	$\pm 0,0002$	1/5000
0,5000	$\pm 0,0002$	1/2500
0,2000	$\pm 0,0002$	1/1000
0,1000	$\pm 0,0002$	1/500

Como o erro relativo (precisão) introduzido pela operação de pesagem deve idealmente ser menor que a precisão e a exatidão requerida para o processo, isso requer uma amostra pe

sando mais que 0,2000 g (para garantir-se uma precisão na operação de pesagem melhor que 1/1000).

A precisão que é requerida varia de acordo com o uso a ser feito dos dados obtidos. Se há interesse em determinar um mecanismo reacional, deve-se atentar para uma confiança razoavelmente elevada. Isto naturalmente requer bastante cuidado com as operações a serem feitas, mas no nosso caso, a calibração de vidraria volumétrica, de instrumentos, e outras precauções similares foram desnecessárias, o que simplificou muito o levantamento de dados.

Os resultados obtidos foram aceitos, se dentro da precisão de um trabalho bem feito nesses termos, que é usualmente da ordem de 3%.

Na realidade, determinamos o grau de avanço aparente ou a fração (em peso) ativa aparente do material. A este parâmetro é que chamamos de α . O grau de avanço real (ou absoluto) ou a fração (em peso) ativa real é dada pela expressão $\alpha_o = \tau \left(\frac{M_o - M}{M_o} \right)$ onde M_o e M são as massas inicial e instantânea do material argiloso, respectivamente, e τ é uma constante que depende da estequiometria da reação química, e é calculada pela expressão:

$$\tau = \left(\frac{\partial a \frac{P_A}{P_B}}{\partial b} \right)$$

Assim, para a reação $aA \rightarrow bB$ temos que a moles de A fornecem b moles de B, cujos pesos moleculares são P_A e P_B .

Obviamente que $(1-\alpha_o)$ é a fração (em peso) residual

real e $(1-\alpha)$ a fração (em pso) residual aparente.

Deve ser enfatizado que o objetivo da análise cinética neste trabalho não é precisar a nem determinar exatamente, parâmetros cinéticos, pelo simples motivo de que os minerais utilizados não são substâncias puras para os quais, experimentos de laboratório possam ser estendidos para o processo natural; mas sim o de ganhar algum conhecimento a respeito do(s) controle(s) que regulam o processo. Realmente, embora seja possível deduzir o mecanismo que regula a velocidade de um determinado processo, é extremamente difícil prever exatamente velocidades absolutas na natureza, a partir de experimentos de laboratório mesmo quando as condições simuladas são próximas das naturais.

APÊNDICE DO CAPÍTULO V"Modus operandi" para a caracterização mineralógica quantitativa

Amostra Caulim sedimentar (cetrel), fração $<5\mu$

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	H_2O^+	TOTAL
45,7	37,2	1,22	1,80	0,11	1,10	fr.	fr.	12,80	99,9

A amostra foi previamente tratada com hipobromito de sódio, e a difração Rx detectou caulinita e mica.

A partir desses dados, temos que:

1º MODO

$$\text{Mica-K} = 10 \cdot \% \text{K}_2\text{O} = 11,0\%$$

$$\text{Mica-Na} = 0,10 \times 12,32 = 1,23\%$$

$$\text{onde } 12,32 = \% \text{Na}_2\text{O anál.} / \% \text{Na}_2\text{O paragonita} = \{0,10/8,12\} \times 100$$

$$\text{Caulinita} = \{45,8 - (5,5 + 0,58)\} \times 2,1505 = 85,42\%$$

$$\text{Anat./Rut.} = 1,8\%$$

$$\text{Goetita} = 1,22/0,91 = 1,34\%$$

$$\text{Total} = 100,8\%$$

$$1a. \text{ Conferência: } \text{Al}_2\text{O}_3 = (33,74 + 3,30 + 0,49) = 37,5\%$$

$$2a. \text{ Conferência: } \text{H}_2\text{O}^+ = (0,55 + 0,055 + 11,96 + 0,13) = 12,7\%$$

2º MODO

$$\% (\text{Cault.} + \text{mic.}) = 37,2 \times 2,597 = 96,6\%$$

$$\text{Mica-K} = 11,0\%$$

$$\text{Mica-Na} = 1,23\%$$

$$\text{Cault.} = 96,6 - 12,23 = 84,4\%$$

$$\text{An/Rt.} = 1,8\%$$

$$\text{Goet.} = 1,3\%$$

$$\text{Total} = 99,7\%$$

Conferência: (a) $\Sigma \text{SiO}_2 = 45,3\%$ e

$$(b) \Sigma \text{H}_2\text{O}^+ = 12,5\%$$

3º MODO

$$(\text{Cault.} + \text{mica}) = 45,8 \times 2,1505 = 98,49\%$$

$$\text{Mica} = 12,23\%$$

$$\text{Cault.} = 86,3\%$$

$$\text{Rt/Ant.} = 1,8\%$$

$$\text{Goet.} = 1,3\%$$

$$\text{Total} = 101,6\%$$

Conferência: $\Sigma \text{Al}_2\text{O}_3 = 37,9\%$, $\Sigma \text{H}_2\text{O}^+ = 12,8\%$

AMOSTRA CAULINITA PADRÃO, FRAÇÃO <5 μ

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O^+	R	TOTAL
44,4	36,8	tr.	1,91	nd	nd	0,53	tr	12,94	3,3	99,98

As análises acima foram obtidas pelo ataque sulfúrico e a amostra foi previamente ao ataque, tratada com hipobromito de sódio.

$$\text{Qtzo} = 3,3\%$$

$$\text{Mica} = 5,3\%$$

$$\text{Cault.} = (44,4 - 2,65) \times 2,1505 = 89,8\%$$

$$\text{Goet.} = 2,1\%$$

$$\text{Total} = 100,5$$

$$\text{Conferência: } \Sigma \text{H}_2\text{O}^+ = (0,24 + 0,21 + 12,57) = 13,02\%$$

AMOSTRA CAULIM SEDIMENTAR, FRAÇÃO <53 μ

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	TOTAL
62,3	25,5	1,14	nd	1,25	tr.	0,34	0,07	0,85	8,53	99,8

A amostra foi previamente tratada com hipobromita de sódio.

$$(\text{Caul.} + \text{Mic.}) = 25,5 \times 2,597 = 66,22\%$$

$$\text{Mica-K} = 8,5\%$$

$$\text{Mica-Mg} = 3,62\%$$

$$\text{Goetita} = 1,25\%$$

$$\text{Caulinita} = \{66,22 - (8,5 + 3,62)\} = 54,10\%$$

$$1a. \text{ Conferência: } \Sigma \text{SiO}_2 = (25,16 + 4,25 + 1,57) = 30,98\%$$

o que denota a existência de quartzo (conformada por DRx)

$$\text{Quartzo} = 62,30 - 30,98 = 31,32\%$$

$$\text{Ant./Rt.} = 1,3\%$$

$$\text{Total} = 100,0\%$$

$$2a. \text{ Conferência: } \Sigma \text{H}_2\text{O}^+ = 8,24\%$$

$$3a. \text{ Conferência: } (\text{SiO}_2) \text{ atq. sulf.} = 32,2\%$$

$$\%(\text{Qtz})\text{sulf.} = 62,3.32,1 = 30,1\%$$

AMOSTRA LATERITA, FRAÇÃO <53 μ

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	TOTAL
32,0	12,75	44,3	0,0	0,92	0,39	0,21	0,0	1,67	7,55	99,8

A amostra foi previamente tratada com hipobromita de sódio.

$$(\text{Cault.} + \text{Mica}) = 12,75 \times 2,577 = 33,11\%$$

$$\text{Mica-K} = 10\% \text{K}_2\text{O} = 2,1\%$$

$$\text{Cault.} = 31,0\%$$

$$\text{Quartzo} = 32,0 - (31 \times 0,465 + 2,1 \times 0,5) = 16,53\%$$

$$\text{H}_2\text{O}^+ (\text{Goet.}) = 7,54 - (0,105 + 4,34) = 3,10\%$$

$$\text{Goetita} = 3,10 \times 10,0 = 31,0\%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{Goet.}) = 31,0 \times \left(\frac{160}{178}\right) = 27,87\%$$

$$\text{Hematita} = 44,3 - 27,87 = 16,43\%$$

$$\text{Rt./anat.} = 0,9\%$$

$$\text{H}_2\text{O}^- = 1,67\%$$

$$\text{Total} = 99,6\%$$

Conferência: $\Sigma \text{H}_2\text{O}^+ = 7,55\%$

OBS.: nd = não detectado

tr = traços.

A análise para os óxidos de ferro livres foram:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 28,10\%$$

AMOSTRA PALMAR, FRAÇÃO <5 μ

A amostra foi previamente tratada com hipobromita de sódio para eliminar os sulfetos e a matéria orgânica.

Assembléia mineralógica: montmorilonita, ilita, caulinita, calcita, quartzo, feldspatos(?)

A calcita foi determinada gravimetricamente após o tratamento da amostra com tampão ácido acético/acetato de sódio de pH = 4,5, a frio.

Calcita = 1,0%

A mica foi determinada pela %K₂O no extrato sulfúrico.

%K₂O = 5,3 \therefore Mica = 53%

O quartzo e feldspatos porventura existentes, foram dosados considerando-se que o resíduo sulfúrico constou somente desses minerais. O seu ataque foi minimizado aquecendo-se previamente a amostra a 700°C.

Resíduo sulfúrico = 6,3%

Desse modo: (Mont. + Cault.) = 100,0 - 60,3 = 39,7%

Então: $5X + (39,7 - X) \cdot 14 = (5,42 - 2,65) \times 100 = 277,0$

$9X = 278,8 \therefore X$ (% Mont.) = 31,0%

donde: %Cault. = 39,7 - 31,0 = 8,7%

A CTC determinada foi igual a 43,8 meq/100 g e

Σ CTC = 43,6 meq/100 g.

AMOSTRA FOLHELHO, FRAÇÃO <5 μ

A amostra sofreu preliminarmente a coleta dos dados abaixo indicados, os tratamentos químicos indicados no parágrafo V.7.2.

Dados coletados e utilizados:

$$\text{CTC} = 75,2 \text{ meq/100g}, \text{H}_2\text{O}^+ = 5,74\%, \text{K}_2\text{O} (\text{sulf.}) = 1,81\%, \text{R} = 6,5\%$$

$$\text{Mica} = 18\%$$

$$\text{Qtzo} + \text{feldsp.} = 6,5\%$$

$$\text{Mont.} = \{75,2 - 0,2028(100 - 6,5)\} \times 1,1145 = 62,7\%$$

$$\text{Cault.} + \text{Clorita} = 100,0 - 87,2 = 12,8\%$$

$$12,3X + (12,8 - X) \cdot 14 = 574 - 404 = 170,0$$

$$X(\% \text{Clorita}) = 5,4\% \text{ e Cault.} = 12,8 - 5,4 = 7,4\%$$

A %Mont. pode ser conferida pelo cálculo .

$$14X + (93,5 - X) \cdot 5 = 574 \quad \Rightarrow \quad M_t + M_i = 81 \quad \text{e} \quad M_t = 63,6\%$$

Conferência: $\Sigma \text{ CTC} = 75,4 \text{ meq/100 g.}$

MONTMORILONITA PADRÃO, FRAÇÃO FINA

Neste caso a análise feita foi parcial, pois uma completa forneceria pouca informação suplementar.

Montagem da Mineralogia:

Ataque Sulfúrico: R = 5,8%

Ataque Fosfórico: R = 4,2%

Feldspatos = 1,6%

K₂O sulf. = 0,89, % Mica = 8,9

Superfície específica total = 645 m²/g

Fe₂O₃ livre (DCB) = 1,2% (com 10% H₂O)

$$\text{Mont. (+ verm.)} = \{(645 - (5,8 \times 0,25 + 8,9 \times 1,75))\} / 800 \times 100$$

$$\text{Mont. (+ verm.)} = \{(645 - 17)/800\} \times 100 = 78,5\%$$

Tal resultado indica a presença de outros minerais a lém dos até aqui considerados, muito provavelmente clorita e caulinita.

Portanto, temos o seguinte quadro aproximado:

Quartzo = 4%

Feldspatos = 2%

Mica = 9%

Mont. (+ verm.) = 70 a 75%

Clorita (+ cault.) = 10 a 15%

Oxidos ferro = 1%

AMOSTRA LATERITA, FRAÇÃO FINA

A amostra foi analisada por dissolução seletiva, recebendo previamente o tratamento com H_2O_2 .

Ataque sulfúrico:

Resíduo = 15,3% (Quartzo)

SiO_2 = 31,84%

H_2O = 0,48% e TiO_2 = 0,8%

Extração com o tampão oxalato (pH = 3,5) + ditronito/citrato

SiO_2 = 1,57%, Al_2O_3 = 1,59%, Fe_2O_3 = 13,40%

$110^\circ < \text{H}_2\text{O} < 300^\circ \text{C}$ = 3,56%

então: complexo amorfo = (1,57 + 1,59 + 13,40 + 3,56) = 20,1%

$$\text{Mica} = 4,8\% \quad (2,40 \text{ SiO}_2)$$

$$\text{SiO}_2 \text{ cault.} = 31,84 - (1,57 + 2,40) = 27,87\%$$

$$\text{Caulinita} = 27,87 \times 2,1505 = 59,9 = 60\%$$

$$\text{Total} = 100,9\% = 101\%$$

O Fe_2O_3 extraído inclui a totalidade da goetita e hematita porventura existentes no material, assim como também os óxidos amorfos. Tal montagem só foi possível devido à não existência da gibsita.

CAPÍTULO VI

ESTUDO DE CASOS E NOVAS CONSIDERAÇÕES - CASOS ANÁLOGOS E CORRELATOS COM A ESTABILIZAÇÃO QUÍMICA

VI.1 - Considerações Introdutórias

O objetivo primário da inserção deste capítulo é o de situar melhor o interessado no assunto, apresentando para tal uma série de casos que praticamente podem ser considerados análogos e correlatos com a estabilização química. São, então, investigados, uns mais outros menos, à luz da cinética química, uma série de processos reais fornecendo de um modo ou de outro, subsídios para uma melhor análise e compreensão dos mecanismos envolvidos na estabilização química de solos.

VI.2 - Cinética Química: a panacéia mecanística?

Um ponto extremamente importante e que já deve ser ressaltado no início deste capítulo, diz respeito à inferência do modelo mecanístico através das equações matemáticas representativas da cinética do processo. Tais equações introduzidas anteriormente, abrangem grande parte dos mecanismos dos processos de interação entre sólidos, líquidos e gases. O estudo cinético de processos heterogêneos é de fato uma tarefa difícil não só pela dificuldade de se manter condições isotérmicas durante todo o tempo de experimentação, mas, também, porque existem vários fatores capazes de exercerem influência sobre a velocidade das reações, fazendo com que seja difícil a obtenção de resultados produtíveis se não se tomam as devidas precauções.

Porém, o maior problema apresentado pela cinética química está na interpretação dos resultados obtidos, pois frequentemente ocorre que a curva experimental é satisfatoriamente descrita por várias equações cinéticas. Desde que geralmente - mas nem sempre - cada uma delas está associada a modelos diferentes, torna-se às vezes muito difícil decidir qual o modelo que deve ser adotado para não se tirar conclusões errôneas acerca do mecanismo do processo. Como exemplo desse fato, podem ser citados dois casos. Segundo Prodan e Pavlyuchenko (192) a decomposição térmica sob vácuo do carbonato de cádmio, pode ser descrita satisfatoriamente por oito equações cinéticas. O outro exemplo é fornecido por Chien et al. (193) que mostraram que o comportamento químico de diferentes minerais de fosfato em solos, pode também ser descrito por oito equações cinéticas diferentes. Devido a isso, mesmo com o modelo físico bem definido, o problema de desvendar um mecanismo reacional deve ser encarado com cautela.

Os modelos discutidos no capítulo (IV), excluindo a nucleação, dificilmente representam a realidade dum processo tão complexo como o é o solo/cal por exemplo. Isso não quer dizer que não sejam aplicáveis à situação. Porém, como foram deduzidos devem ser aplicados e interpretados com cautela.

Além das restrições já evidenciadas anteriormente, vejamos alguns outros pontos importantes. A equação de Jander só é válida para valores de α até 10-15%, enquanto que a de Ginstling - Brounshtein cobre uma faixa bem maior, mas só é estritamente válida para valores de α elevados. Por outro lado, a validade de ambas as equações - e de qualquer outra equação difusio

nal - depende da constância do valor de D (coeficiente de difusão), e do grau com que o sistema preenche outros requisitos (geometria das partículas, tamanho, etc.).

Pode ser mostrado que as equações citadas são casos particulares (extremos) de uma equação geral que é:

$$\left(\frac{1-(1-\alpha)^{1/3}}{K}\right) + \left\{\frac{1-(1-\alpha)^{2/3}}{2} - \frac{\alpha}{3}\right\} \frac{R_o}{D} + \frac{\alpha}{3\beta} = \left(\frac{C_{oh}}{\rho R_o}\right) t \quad (VI-1)$$

Quando $K \rightarrow \infty$ e $\beta \rightarrow \infty$, (VI-1) assume a forma da equação por controle difusional - $1-(1-\alpha)^{2/3} - 2/3\alpha = Kt$ - e quando D e $\beta \rightarrow \infty$ a forma assumida é a controle por reação química - $1-(1-\alpha)^{1/3} = Kt$. Unicamente se (KR_o/D) for maior que 50, é que a equação de GB é aplicável, e se $(KR_o/D) < 0,50$, aí então o controle químico passa a ser aplicável. Nos casos onde $0,50 < (KR_o/D) < 50$, a equação (VI-1) deve ser obrigatoriamente utilizada para a descrição do processo.

Para que a difusão seja o estágio controlador de um processo, ela deve ser essencialmente independente do progresso da reação química na superfície da partícula reagente. Os modelos são então aplicáveis somente nos casos onde cada ponto da superfície das partículas reagentes, é considerado como sendo igualmente acessível pela espécie que difunde. Em outras palavras, a superfície reacional deve ser equi-acessível durante todo o tempo. Esta condição é uma severa limitação aos modelos descritos anteriormente para a estabilização química tal qual, ou seja, em misturas compactadas solo/aditivo com reduzida umidade. É, também, facilmente visto que se uma reação se passa num sistema poroso ou constituído de material pulverulento, os resultados obtidos assumindo-se superfícies equi-acessíveis são completamente inaplicáveis.

Tanto a equação de Jander como a de Ginstling - Brounshtein e outras expostas anteriormente, representam fisicamente a difusão de uma espécie através de uma barreira, que teoricamente se forma na superfície das partículas atacadas. Contudo, esse resultado é válido somente após um lapso de tempo, contado a partir do momento em que a reação tem início, e após o qual a barreira esteja formada e a distribuição da substância (concentração) que difunde, tenha atingido um estado estacionário em toda a extensão da barreira. Portanto, a película tem que se formar imediatamente ao início do processo, e a fonte de cal deve ser tal que sustente um fluxo determinado e portanto a condição anteriormente aludida.

O autor crê ser isso pouco provável, pelo menos não tão rapidamente como deve ser para que a difusão (interna) controle o processo. Além disso, como já foi sugerido, o estado estacionário ou quase-estacionário deve estar estabelecido, o que implica na existência de uma fonte contínua e constante da espécie que difunde.

Realmente, sob determinadas condições a formação de uma película de produtos, é muito rápida, podendo em algumas horas atingir espessura considerável. Tal situação só existe em curas hidrotermais que utilizam temperaturas até 380°C e pressões variando até 50 atmosferas.

A superfície equi-acessível talvez possa existir, mesmo na situação real, pois a participação da fase líquida tem sem dúvida alguma profunda influência no processo, pois lava as partículas ou grãos de modo que a área reacional fica sendo i-

gual ou muito próxima daquela das partículas afetadas. Se a difusão superficial não tiver papel preponderante no processo, e se este ocorrer por interação direta entre as partículas, a superfície de reação é 10^4 a 10^7 vezes menor que a área total das partículas que interagem. De modo que a fase aquosa, mesmo na situação real, sem dúvida alguma contribui no sentido de tornar as partículas constituintes do sistema, equi-acessíveis.

Desse modo, diante de todos esses fatos, é necessário ter-se prudência na interpretação da cinética de um processo heterogêneo como o é o da estabilização química, a fim de que se possa discernir o real daquilo que possa parecer real.

Antes de entrarmos em outras considerações, examinemos o fenômeno da difusão em solos.

VI.3 - A Difusão em Solos

Inegavelmente a velocidade de muitos processos importantes que ocorrem em solos, tais como a liberação de íons pelo intemperismo de minerais, a troca catiônica nas superfícies das partículas, a tomada de nutrientes pelas plantas, o espalhamento de pesticidas aplicados ao solo, a penetração da umidade, e outros ainda, dependem totalmente ou em parte das velocidades com que esses solutos difundem.

A difusão resulta do movimento térmico-aleatório de íons ou moléculas. Sem maiores explicações, tomemos a primeira lei de Fick $\rightarrow F = -D(dc/dx)$, onde F é um fluxo e dc/dx é o gradiente de concentração existente através de uma particular seção. O sinal negativo indica que o movimento líquido dá-se no sentido

de uma alta para baixa concentração. A equação define D , o coeficiente de difusão, que é um coeficiente de proporcionalidade entre os dois termos, F e dc/dx , e que pode ser medido experimentalmente.

A primeira lei de Fick pode ser derivada a partir de princípios termodinâmicos em sistemas ideais, porém em um sistema complexo como o solo, a lei deve ser vista como uma definição operacional do coeficiente de difusão.

Valores de D em sistemas de interesses variados, são da ordem de $10^{-8} \text{ m}^2/\text{seg}$ para um íon monovalente em água, até $10^{-27} \text{ m}^2/\text{seg}$ para o potássio numa argila ilítica. Em média, e como resultado do movimento térmico, uma espécie que difunde num sistema linear, move-se após o tempo t uma distância igual a $(2Dt)^{1/2}$, contada a partir do ponto inicial onde o movimento se iniciou. Assim, o cátion monovalente move-se 1mm em 50 segundos, e o potássio na ilita somente 1nm (10^{-9} m) em $5 \times 10^8 \text{ seg}$ ou 16 anos.

A liberação de íons e moléculas devido ao intemperismo dos minerais, durante milhares de anos, apresenta coeficientes aparentes de difusão menores que $10^{-24} \text{ m}^2/\text{seg}$. O potássio que é liberado pelas hidromicas com uma velocidade suficiente para suprir as necessidades de fertilidade de muitos solos, é afetado por coeficientes de difusão da ordem de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{seg}$. A troca catiônica que sob determinadas condições é muito rápida, é governada por coeficientes de difusão da ordem de $10^{-13} \text{ m}^2/\text{seg}$. Em solos úmidos, íons como Cl^- e NO_3^- , que usualmente existem somente na solução do solo onde podem se mover, têm coeficientes de difusão da ordem de $10^{-10} \text{ m}^2/\text{seg}$. Por outro lado, cátions, e aniões como H_2PO_4^- , que podem adsorvidos pelas partículas sólidas e

desse modo gastam seu tempo quase que num estado imóvel se comparado com o em solução, apresentam coeficientes de difusão entre 10^{-11} e $10^{-12} \text{ m}^2/\text{seg}$. Em solos secos, próximos do ponto , a mobilidade pode ser menos de 10 a 100 vezes. Em solução, todos os cátions e ânions de interesse e também moléculas de peso molecular menor que 200, apresentam coeficientes de difusão na faixa $0,5$ a $2,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{seg}$, exceto o íon hidrônio - $9,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{seg}$ - e a hidroxila - $5,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{seg}$.

Para que se possa entender os valores de D obtidos experimentalmente, e de certo modo prevê-los, devemos considerar a velocidade total de transferência do soluto através de uma seção unitária do solo, como sendo devida ao fluxo da solução dos poros unicamente - juntamente com um excesso de fluxo criado por uma possível mobilidade do soluto sobre o sólido. Então:

$$F = -D_e \theta f_e (dC_e/dx) + F_E \quad (\text{VI-2})$$

onde D_e é o coeficiente de difusão do soluto livre em solução

θ é a fração do volume do solo ocupada pela solução, e fornece a seção (reta) para a difusão.

f_e é o fator de impedância

C_e é a concentração do soluto na solução do solo

F_e é o excesso de fluxo criado pelos íons trocáveis ou moléculas adsorvidas

Desde que por definição $F = -D (dc/dx)$, obtém-se por substituição na equação anterior, a seguinte equação:

$$D = D_e \theta f_e (dC_e/dC) + D_E \quad (\text{VI-3})$$

onde D_E é o termo que leva em conta qualquer excesso, e que é ze ro quando os íons ou moléculas no sólido não tem mobilidade na superfície das partículas. Representa portanto uma contribuição extra ao coeficiente de difusão.

A concentração da solução do solo é aquela de equilíbrío do dialisato, θ refere-se à água associada com os íons ou moléculas na solução do solo, mas não inclui a associada aos íons trocáveis. Logo, o produto θC_1 é a quantidade de soluto em solução por unidade de volume de solo. O fator de impedância, f_e , deve ser determinado experimentalmente. Para ânions como Cl^- e NO_3^- que existem livres na solução do solo, essa determinação é fácil, podendo ser escrito: $\theta dC_e/dC=1$ e então $D=F_e D_e$. Tal fator leva em conta primariamente a tortuosidade, e permite que se leve em conta o efeito da exclusão de ânions devido à adsorção negativa que ocorre em poros de dimensões reduzidas. Inclui também o efeito da mobilidade iônica levando em conta a viscosidade da água próxima às superfícies carregadas, embora tal influência deva ser pequena. Para um solo seco, o valor de f_e é muito pequeno. Rowell et al. (194) encontraram para f_e os valores de 2×10^{-4} e 10^{-2} , a -100 e -15 bar para o potencial da água nos solos, respectivamente. Em solos saturados, os valores de f_e variam entre 0,4 e 0,7 (195). O grande valor de f_e em solos praticamente saturados, mostra que os microporos e os macroporos são prontamente disponíveis para a difusão de pequenos íons.

Embora não tenha sido criticamente testado, parece que o valor de f_e é muito pouco influenciado pelo tipo de íon - em qualquer quantidade, para íons simples em solos úmidos. Em solos secos uma grande proporção dos íons estão colocados próxi-

mos às superfícies carregadas das partículas, e a sua distribuição pode ser importante - por exemplo, a espessura da dupla camada difusa para ocorrer a exclusão de um ânion monovalente em uma solução 0,003M CaCl_2 é aproximadamente 3nm, valor comparável à espessura dos filmes de água que ligam os agregados a -15 bar para o potencial de água. Portanto, o ânion pode ser incapaz de penetrar alguns poros através dos quais um cátion passa livremente.

Aliás, esse aspecto da difusão através de poros e fissuras tem bastante importância, pois pode controlar um processo ocorrendo num meio poroso. Examinemos portanto alguns pontos a esse respeito envolvendo poros e interstícios dos solos. As dimensões lineares dos íons e moléculas em solução, são medidas em angstroms (\AA) (10^{-8} - 10^{-7} cm), ao passo que as dimensões lineares dos poros argilosos finamente divididos) compactados podem ser admitidas como sendo da ordem de 10^{-4} a 10^{-3} cm. A medida que o tamanho de um poro diminui e se torna apenas algumas dezenas ou centenas de vezes maior que as espécies em solução, a difusão começa a ser retardada por uma combinação de efeitos geométricos e hidrodinâmicos. Renkin (196) baseado num trabalho apresentado por Faxen (197), desenvolveu uma equação para a descrição de tal situação, e que é:

$$D = D_0 (1 - r/r_p)^2 \{ 1 - 2,10 (r/r_p) + 2,09 (r/r_p)^3 - 0,95 (r/r_p)^5 \} \quad (\text{VI-4})$$

onde D e D_0 são respectivamente os coeficientes de difusão observado e à diluição infinita da substância que difunde através do poro tendo como meio a solução que o preenche, r o raio da espécie difundindo, r_p o raio do poro onde se dá a difusão. Para valores relativamente grandes dos poros, $r_p \gg r$, D tem aproximada-

mente o valor de D_0 . Beck e Schultz (198) encontraram que a difusão de moléculas como uréia, glicose, e ribonuclease, de dimensões entre 2,6 e 22Å, através de poros cilíndricos de raios variando entre 46 e 306Å, obedecem satisfatoriamente à equação $D = D_0(1-r/r_p)^4$.

De acordo com as equações apresentadas e resultados experimentais, a razão D/D_0 é igual a 1 para $(r/r_p)=0$ e $D/D_0=0,1$ para $(r/r_p)=0,4$. Portanto, uma redução de 90% no fluxo difusional ocorre quando a espécie que difunde ocupa apenas 16% ($0,4^2$) da área disponível do poro (seção reta). Tal seção reta disponível é igual a $(r_p^2 - r^2)$. Se $(r/r_p)=1/10$, tal redução atinge a 40%.

Comparemos então a velocidade da troca catiônica com a da difusão, de um cátion qualquer, em um poro formado por partículas de argila. O tempo médio de duração de ambos os fenômenos, admitindo que são controlados pela difusão, pode ser estimado como $t_m = l^2/D\{T\}$, onde l é a distância percorrida pelo cátion e D o coeficiente de difusão (cm^2/seg). Admitindo-se então que o tamanho das partículas argilosas seja igual a 1μ e que $D = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{seg}$ tem-se que: $t_m = \{(10^{-4})^2/10^{-8}\} \text{ seg} = 1 \text{ seg}$ para o íon em solução devido à troca iônica. Se o poro tem 10^{-3} cm de comprimento, e o cátion necessita atravessá-lo, $t_m = \{(10^{-3})^2/10^{-8}\} = 0,1 \text{ seg}$; porém se o solo não é finamente dividido (argiloso), pode apresentar poros com 1 mm de comprimento de modo que neste caso, .

Portanto, a difusão de íons através dos poros tanto pode, como não pode controlar um processo qualquer que ocorra num solo. É evidente que a estabilização química não é controlada por uma ocorrência desse tipo.

Existem indicações de que a compactação pode aumentar ou diminuir o valor de f_e para um dado θ . Graham e Brye (199) encontraram que o coeficiente de difusão do Rb num solo Ca-saturado, aumentou de 0,35 para $1,2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{seg}$ quando a densidade variou de 1,35 para $1,95 \text{ g/cm}^3$ e θ igual a 0,25. Desde que o valor de C_e foi mantido constante, e o efeito da compactação é de baixar a razão C_e/C , pode ser concluído que a compactação deve aumentar o valor de f_e . Todavia, Warncke e Barber (200) encontraram que os valores de f_e para a difusão do íon Cl^- em cinco solos siltosos (silt loam) diminuíram de duas a três vezes com o aumento da densidade de 1,3 para $1,6 \text{ g/cm}^3$.

Muito foi aprendido sobre a difusão de cátions em solos nas mais diversas situações, pelos estudos onde um determinado cátion marcado (isótopo radioativo) difunde contra o seu isótopo. As condições iniciais são tais que $dC'_e/dc' = C'_e/C'$ (onde C' refere-se ao elemento marcado), de modo que $D = D_e f_e \theta C_e / C + D_e$ (201). Os coeficientes de difusão assim medidos variam de 10^{-9} a $10^{-16} \text{ m}^2/\text{seg}$.

As tabelas (VI-1) e (VI-2) mostram alguns resultados.

TABELA (VI-1)

COEFICIENTES DE DIFUSÃO EXPRESSOS EM (m ² /seg) x 10 ⁹ a 25°C						
MÉTODO	CONCENTRAÇÃO DE ARGILA	ION			REFERENCIAS DOS TRABALHOS	
		Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²		
Condução	0,10-10,0 g arg./100 ml	0,37	-	0,13	Van Olphen (1957)	MONTMORILONITAS
Difusão	15 a 28%	0,27	-	0,22	Lai e Mortland (1962)	
Difusão	4 - 6 g arg./100 g gel	0,37	-	-	Bloksma (1957)	
Difusão	4,9-10,6 g arg./100g gel	-	-	0,08	Fletcher e Slabough (1960)	
Difusão	3g arg./100 g gel	0,25	0,23	0,08	Gast (1962)	
Condução	60 g arg./100 g gel	0,13	0,06	0,08	Cremers (1968)	
Difusão	56 g arg./100 g gel	0,28	-	-	Bloksma (1957)	CAULI-NITAS
Condução	70 g arg./100 g gel	0,18	0,08	-	Cremers (1968)	
Condução	31.35 g arg./100g gel	0,14	-	-	Gast (1966)	
Coeficientes de difusão em água à diluição infinita		1,35	1,98	0,78	Diversos autores	

TABELA (VI-2)

% H ₂ O (PESO)	COEFICIENTES DE DIFUSÃO EM (m ² /seg) a 20°C			
	Na ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ca ⁺²
5	9,2 x 10 ⁻¹³	2,3 x 10 ⁻¹³	-	-
10	5,2 x 10 ⁻¹²	3,3 x 10 ⁻¹²	6 x 10 ⁻¹⁶	-
15	2,6 x 10 ⁻¹¹	1,4 x 10 ⁻¹¹	7,5 x 10 ⁻¹⁵	1,9 x 10 ⁻¹³
20	-	-	-	4,9 x 10 ⁻¹²

Esses resultados são bastante representativos para os valores de D , segundo diversas condições experimentais.

Na equação $D = D_e \theta f_e (dC_e/dC) + D_e, dC_e/dC$ e portando D , é independente do tempo somente se houver equilíbrio instantâneo entre os íons nas regiões acessíveis e os íons em solução, de modo que para uma pequena alteração na concentração da solução, ΔC_e , exista uma alteração definida, ΔC , na concentração total. Porém, se para um dado ΔC_e , ΔC varia com o tempo, então D será dependente do tempo, o que complica a situação. Tal situação foi observada para compostos de fósforo (202), como exemplo. Se a reação não fôr efetivamente instantânea, o sistema deve ser tratado como sendo controlado pela difusão acompanhada de lenta interação química, ou vice-versa.

Um modelo desse tipo, que leve em conta as duas possibilidades, deve sem dúvida se aplicar melhor aos sistemas solo-aditivo alcalino-água.

Vejamos um modelo que leve em conta entre outros fatores, a interação química existente na solução dos poros do

sistema solo/cal, por exemplo. A figura (VI-1A) ilustra os possíveis passos onde a difusão é responsável pelo controle do processo, pelo menos nos seus momentos iniciais.

- (1) Solução por difusão, da cal.
- (2) Difusão da partícula de cal p/a de argila.
- (3) Difusão simples.
- (4) Reabastecimento.
- (5) Fluxo de massa.
- (6) Troca catiônica.
- (7) Liberação de cátions pela argila.

A numeração pode ser tomada, em se desejando, como uma indicação da ordem de ocorrência dos passos. Assim, a cal fornece à água do poro os íons Ca^{+2} , CaOH^{+} e OH^{-} , e tais íons podem difundir diretamente para a superfície de uma partícula de argila, ou então para o interior do poro e daí então para a superfície de uma partícula qualquer de acordo com o gradiente termodinâmico de atividade do íon. Nas imediações da partícula, tais íons podem tomar o lugar de outros por simples troca, ou então reagir dando origem a produtos secundários. Devido à difusão dos íons positivos, aparece uma contra-difusão de íons negativos na direção contrária, ou os íons negativos difundem paralelamente

lamente aos positivos. Finalmente, íons sob controle das partículas de argila podem ser liberados para a solução do poro e aí interagir quimicamente ou difundir para o interior do poro.

Evidentemente qualquer um desses passos pode controlar a velocidade com que as mudanças verificadas na prática ocorrem tanto nos instantes iniciais, como também ao longo do processo. O passo 1 se controlado por difusão, deve obedecer à 1a. lei de Fick, $F = -D(\partial c/\partial x)$. Esta equação pode ser facilmente reescrita seguindo-se apropriadas operações, na seguinte equação:

$$dc/dt = (DA/l) (D_s - C) \quad (\text{VI-5})$$

onde C_s é a concentração do íon A^+ na superfície da partícula e C' na solução do poro. A simples aplicação de tal equação requer um sistema isolado e isotérmico, onde o sólido esteja presente em considerável excesso da quantidade requerida para saturar a solução. A integração conduz a $\ln(1-C'/C_s)$.

Os outros passos devem ser considerados como dependentes do tempo e do espaço. Em tal situação, a 2a. lei de Fick pode ser aplicada $\partial c/\partial t = D(\partial^2 c/\partial x^2)$. A solução dessa equação com as corretas condições iniciais, é igual a $C_1 = C_2 \{1 - \text{erf}(n/2(Dt))^{1/2}\}$. Com a apropriada diferenciação e integração, obtém-se a partir dessa última equação, a nossa já conhecida lei parabólica:

Mas, para a consideração do processo de um modo mais geral possível, e num estado mais adiantado, outros parâmetros devem ser introduzidos para levar em conta por exemplo a difusão de espécies químicas em poros e fissuras existentes nos materiais e na própria amostra.

Como exemplo, tomemos a troca catiônica ou qualquer um dos outros passos, que podem ser tratados de um modo mais rigoroso. Seja então \emptyset a porosidade do material e θ a sua tortuosidade. Esta é sempre maior que 1 ao passo que a porosidade varia entre 0 e 1. Logicamente θ depende de \emptyset e a razão (θ/\emptyset) é o fator de formação, que pode assumir diversas formas como por exemplo a fornecida por Manheim e Waterman (203). $f = 1/\emptyset^n (2,5 < n < 5,4)$. A 1ª lei de Fick pode então ser escrita como: $F = (D\emptyset/\theta^2) \cdot (\partial c/\partial x)$, vindo que:

$$\partial c/\partial t = -(1/\emptyset) \cdot \partial F/\partial x = (D/\theta^2) \{ (\partial^2 c/\partial x^2) + (1/\emptyset) \cdot \frac{\partial \emptyset}{\partial x} - \frac{2}{\theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} \} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{VI-6})$$

Esta equação descreve a troca catiônica em poros, canais e fissuras. Note que ela se simplifica se o termo $(\partial \emptyset/\partial x)$ puder ser considerado pequeno. Geralmente esse é o caso, além de não se conhecer a variação de θ com x . Então para a reação $A^{m+} + \text{arg.} - B^{m+} + \text{arg.} - A$, pode ser escrito: $K = C_B \bar{C}_A / C_A \bar{C}_B$, onde C = concentração de cada tipo de íon dissolvido ou trocado por unidade de volume de água intersticial, e \bar{C} a concentração de cada íon nas partículas de argila por unidade de volume de água do poro. Se o íon A^{m+} que difunde, desloca uma pequena proporção dos íons originalmente na argila, então a razão (C_B/\bar{C}_B) permanece essencialmente constante durante a difusão. Para tal situação, $(\bar{C}_A/C_A) = K(\bar{C}_B/C_B) = \text{constan}te. Agora, se o equilíbrio local da troca é rapidamente mantido durante a difusão, (A^{m+}) em solução é afetada tanto pela difusão, como pelo ganho e perda dos pontos de troca, de modo que:$

$$\partial c/\partial t = (D/\theta^2) \partial^2 C_A / \partial x^2 - \partial \bar{C}_A / \partial t.$$

Substituindo a equação que fornece a razão \bar{C}_A/C_A na equação anterior e rearranjando vem:

$$\partial C_A / \partial t = \left(\frac{D/\theta^2}{1 + K \bar{C}_B/C_B} \right) \partial^2 C_A / \partial x^2 \quad (\text{VI-7})$$

Neste caso a expressão entre parentesis pode ser identificada como o coeficiente empírico (o que é medido) de difusão, e portanto a equação deduzida se resume à simples 2.^a lei de Fick, que na realidade pode ser facilmente testada como a lei parabólica.

Note porém que, a TC mesmo dependendo da difusão de um cátion através de poros, canais ou fissuras, a lei parabólica é adequada para a descrição e verificação de tal comportamento, pois sabe-se que a equação $x=Kt^{1/2}$ é válida para descrever uma simples filtração de um líquido ou gás através dos poros de uma camada sólida que aja como filtro (204). Crank (205) mostrou que a retenção de um fluído que se move horizontalmente num sistema semi-infinito, é função de $t^{1/2}$. Mostrou também que a velocidade de avanço da concentração de um fluído, é igualmente proporcional à $t^{1/2}$. Tais conclusões revelaram-se realidade em sistemas solo/água. Assim, Garder e Mayhugh (206) demonstraram que o fluxo uni-dimensional de água através de colunas horizontais de solo, depende diretamente de $t^{1/2}$. Outros pesquisadores confirmaram a utilidade de tal dependência na prática (207).

Um outro caso onde tal proporcionalidade foi aplicada com grande sucesso, diz respeito à lixiviação de solos salinos com água. Jurinak et al. (208) confirmaram a aplicação da lei parabólica, no controle da retirada de sais como NaCl , NaHCO_3 , CaSO_4 , CaCO_3 , de solos por lixiviação aquosa (208).

O modelo geral baseia-se na figura (VI-1B), que mostra um microvolume existente numa mistura solo-aditivo compactada. As partículas de argila e do aditivo reagem tendo como meio

a água existente no poro, havendo com isso a alteração das concentrações das várias espécies dissolvidas ou não. A difusão molecular ocorre na água do poro com coeficiente de difusão $D(\text{cm}^2/\text{seg})$, enquanto que na região adjacente às partículas sólidas, tal valor para o coeficiente de difusão é D_s . Tal difusão transporta material dissolvido e adsorvido, em resposta aos gradientes termodinâmicos de atividade gerados pelas alterações dos materiais que reagem.

Pode-se fazer a hipótese de que tanto a água dos poros como as partículas sólidas movem-se relativamente a um referencial (indicado na figura), com velocidades v e v_0 respectivamente. As interações químicas (indicadas por setas) podem ser reações de dissolução e precipitação e de adsorção e desorção.

O tratamento uni-dimensional vertical não é só uma conveniência, mas, também, uma necessidade para a construção do modelo. Para um sistema constituído de partículas sólidas e uma fase aquosa, a velocidade de variação na concentração C de uma dada espécie química em qualquer ponto z , pode ser escrita como um balanço de massa baseado na 2.^a lei de Fick:

$$\partial (\phi C) / \partial t = -\partial F / \partial z \pm \phi R \quad (\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}) \quad (\text{VI-8})$$

onde C tem as dimensões de massa por unidade de volume da água do poro, ϕ é a porosidade da mistura (fração, adimensional), F é o fluxo resultante na direção vertical, e $\pm R$ representa os fenômenos químicos de remoção (-) e adição (+), que afetam as espécies dissolvidas. R também tem as dimensões de C . Uma equação similar a anterior pode ser escrita para as mesmas espécies químicas ocorrendo na fase sólida com concentrações C_s , ou seja,

$$\partial (\theta C_s) / \partial t = -\partial F_s / \partial z \pm \theta R_s \quad (\text{VI-9})$$

O fluxo devido à difusão e à advecção na água do poro é dado por:

$$F = -\theta D \left(\frac{dC}{dz} \right) + \theta V C \quad (\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}) \quad (\text{VI-10})$$

Do mesmo modo é possível escrever:

$$F_s = -\theta D_s \left(\frac{dC_s}{dz} \right) + \theta V_s C_s \quad (\text{VI-11})$$

Substituindo as relações do fluxo nas equações anteriores, vem que:

$$\partial (\theta C) / \partial t = \partial / \partial z \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial (\theta V C)}{\partial z} \pm \theta R \quad (\text{VI-12})$$

e

$$\partial (\theta C_s) / \partial t = \partial / \partial z \left(\theta D_s \frac{\partial C_s}{\partial z} \right) - \frac{\partial (\theta V_s C_s)}{\partial z} \pm \theta R_s$$

As equações representam as velocidades de variação na concentração em qualquer ponto da água do poro e também na concentração dos sólidos, devido ao transporte difusional e advectivo, e às reações químicas de qualquer tipo.

Se C_s é função conhecida de C , como por exemplo - $C_s = KC$ - pela combinação das equações anteriores, obtém-se uma equação geral:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \left(\frac{1}{\theta(K+1)} \right) \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \theta (D + KD_s) \frac{\partial C}{\partial z} \right\} - \left(\frac{1}{\theta(K+1)} \right) \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \theta (V + KV_s) C \right\} \pm \left(\frac{R + R_s}{K+1} \right) - \left(\frac{C}{\theta} \right) \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (\text{VI-13})$$

O fator de distribuição K é tratado como uma constante independente da concentração e da posição z . Uma dependência não linear - $C_s = KC^n$ - pode também ser admitida.

É notável que se admitir-se que a porosidade não varia com o tempo, e não existem adsorção, advecção e interação química (K , V e R iguais a zero), e equação geral se reduz à sim

ples segunda lei de Fick:

$$\partial C / \partial t = (\partial / \partial z) (D \partial C / \partial z) \quad (\text{VI-14})$$

Praticamente pode-se considerar que a advecção não existe e que a porosidade não se altere sensivelmente com o tempo. Pode então ser mostrado que a equação geral deduzida anteriormente, reduz-se a: $\partial C / \partial t = D \cdot \partial^2 C / \partial z^2 - K(C - C')$, cuja forma mais abrangente é $\partial C / \partial t = D \cdot \partial^2 C / \partial z^2 - K/(C - C')^n$. Tal equação leva em conta apenas a difusão e a interação química.

Não existe solução analítica para essa equação, exceto nos casos onde $n=0$ e $n=1$. Adotaremos o caso onde $n=1$, não por ter solução analítica, mas porque como ficará evidenciado no decorrer deste capítulo, existem fortes indicações que sustentam tal opção.

Crank (205) apresenta para solução ($n=1$), a expressão $C = \int_0^t C' e^{-Kt'} dt' + C' e^{-Kt}$ onde C' é solução da equação $\partial C / \partial t = D(\partial C' / \partial z^2)$. Danckwerth (209) resolveu-a com as seguintes condições de contorno; $C = C' \rightarrow z=0 \rightarrow t > 0$ encontrando para solução:

$$C = C_0 \rightarrow z > 0 \rightarrow t = 0$$

$$C = C_0 \rightarrow z = \infty \rightarrow t > 0$$

$$C/C' = \frac{1}{2} \{ \exp. \{ -z(KD)^{1/2} \} \operatorname{erfc} \{ z/2(Dt)^{1/2} - (Kt)^{1/2} \} + \exp. \{ x/(KD)^{1/2} \} \operatorname{erfc} \{ x/2(Dt)^{1/2} + (Kt)^{1/2} \} \} \quad (\text{VI-15})$$

Para outras condições de contorno, ou seja, $t=0 \rightarrow C=C_0$; $z=0 \rightarrow C=C'_0$, $z = \infty \rightarrow C \neq \pm \infty$, e utilizando somente transformadas de Laplace, a resolução da equação forneceu a seguinte solução:

$$\left(\frac{C - C'}{C'_0 - C} \right) = \frac{1}{2} \exp. \{ z(K/D)^{1/2} \} \operatorname{erfc} \{ z/2(Dt)^{1/2} + (Kt)^{1/2} \} + \exp. \{ -z \left(\frac{K}{D} \right)^{1/2} \}$$

$$\operatorname{erfc}.z/2(Dt)^{1/2} - (Kt)^{1/2} \} + \left(\frac{C_o - C'}{C' - C} \right) \exp. (-Kt)^{1/2} \operatorname{erfc}\{3/2(Dt)^{1/2}\} \}. \quad (\text{VI-16})$$

Consideremos uma outra situação, talvez mais real ainda que a anterior. Imaginemos que o componente 1 difunde no meio contendo 2, o qual é imóvel e com o qual reage irreversivelmente de acordo com cinética de segunda ordem, tendo como constante global de velocidade, o parâmetro K. Então:

$$\partial C_1 / \partial t = D \partial^2 C_1 / \partial z^2 - K C_1 C_2 \quad (\text{VI-17})$$

$$\text{e} \quad \partial C_2 / \partial t = -K C_1 C_2 \quad (\text{VI-18})$$

onde D é o coeficiente de difusão da espécie que difunde. A equação (VI-18) representa o esgotamento do segundo componente. As condições iniciais e de fronteira são então:

$$\begin{aligned} C_2 &= C_{20} & z > 0 \\ C_1 &= 0 & z > 0 \quad t < 0 \\ C_1 &= C_{10} & z = 0 \rightarrow t \geq 0 \end{aligned} \quad (\text{VI-19})$$

C_{20} representa a concentração da substância imóvel e C_{10} a concentração na superfície da que difunde, e que é suposta constante. Combinando as equações (VI-18) e (VI-19, 1ª parte), obtém-se:

$$C_2 = C_{20} \exp. (-K \int_0^t C_1 dt) \quad (\text{VI-20})$$

Idealmente a substituição de (VI-20) em (VI-17) eliminaria C_1 fornecendo uma equação integro-diferenciável, a partir da qual determinar-se-ia C_1 . Contudo, isso é intratável. Como uma aproximação pode-se supor que C_1 varia lentamente com o tempo, de modo que a equação (VI-20) torna-se:

$$C_2 \approx C_{20} \exp. (-K C_1 t) \quad (\text{VI-21})$$

A substituição de (VI-21) em (VI-17), fornece então:

$$\partial C_1 / \partial t = D \partial^2 C_1 / \partial z^2 - K C_1 C_{20} \exp. (-K C_1 t) \quad (\text{VI-22})$$

que é a equação que descreve o processo.

Soluções aproximadas para a equação (VI-22) podem ser encontradas pelo método dos momentos (210), assumindo-se uma solução da forma:

$$C_1 = C_{10} \exp. (-z/l) \quad (\text{VI-23})$$

O parâmetro l é função do tempo, e quando $l \rightarrow 0$, $t \rightarrow 0$ pois deve existir consistência com a condição inicial $C_1 = 0$ para $z > 0$ e $t \leq 0$. A substituição de (VI-23) em (VI-22) e a integração em z entre os limites 0 e ∞ , resultam na equação diferencial que define l :

$$dl/dt = (D/l) - (1/t) \cdot \{1 - \exp. (-K t C_{10})\} \quad (\text{VI-24})$$

Tal equação tem como solução a seguinte expressão:

$$l^2 = \frac{2D \int_0^t \exp. \left\{ \frac{2C_{20}}{C_{10}t} \{1 - \exp. (-K t C_{10})\} dt \right\} dt}{\exp. \left\{ \int_0^t \left(\frac{2C_{20}}{C_{10}t} \right) \{1 - \exp. (-K t C_{10})\} dt \right\}} \quad (\text{VI-25})$$

Quando $C_{20} = 0$, a equação (VI-25) pode ser escrita como $l^2 = 2Dt$ o que significa que ocorre apenas a difusão, ou seja, o processo se desenvolve na ausência de reação química. Note que a expressão resultante da condição acima imposta, é a lei parabólica!

A equação (VI-25) pode ser avaliada na forma de séries, porém façamo-la lançando mão de duas simplificações. Quando $(K t C_{10}) \ll 1$, a equação pode ser re-escrita como:

$$l^2 = (D/C_{20}K) \cdot \{1 - \exp. (-2C_{20}Kt)\} \quad (\text{VI-26})$$

Se $(2C_{20}Kt) \ll 1$, a equação (VI-26) é mais simplificada tomando a forma: $l^2 = 2Dt$

Fisicamente isso significa que o fluxo do componente C_1 é tão grande que a sua reação com C_2 pouco retarda o seu avanço. Tal resultado é o mesmo obtido na ausência de reação. A posição do fronte reacional é dado pela expressão:

$$r = (2Dt)^{1/2} - \ln\{KtC_{10}/\ln(C_{20}/C_2)\} \quad (\text{VI-27})$$

Agora, se $(KtC_{10}) \gg 1$ (o que corresponde a um tempo longo ou a uma rápida velocidade de reação), os termos exponenciais podem ser desprezados, obtendo-se então:

$$l^2 = \{(2DC_{10}t)/(2C_{20}+C_{10})\} \quad (\text{VI-28})$$

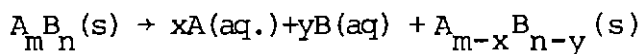
Neste caso, e sem maiores explicações, a equação (VI-28) representa a distância de penetração do fronte de difusão com reação química, ao passo que a (VI-29) abaixo, localiza o fronte reacional:

$$r = \{(2DC_{10}t)/(2C_{20}+C_{10})\}^{1/2} \cdot \{1 - (1/KtC_{10}) \cdot \ln(C_{20}/C_2)\} \quad (\text{VI-29})$$

Essas incríveis equações e suas soluções mostram todas, que o processo é sempre dependente diretamente de $t^{1/2}$. Isso complica a análise pois pode significar um controle por difusão, por difusão e reação simultaneamente, ou puramente por reação química. Este último caso é analisado detalhadamente no parágrafo (VI.3).

VI.3.1 - A Alteração dos Silicatos Magnesianos

Sabe-se que a dissolução de um silicato (primário) magnesiano, é um processo incongruente que pode ser representado por:



Desse modo, Luce et al. (211) estudando a alteração de três compostos desse tipo - serpentina, forsterita e enstatita, encontraram que o processo se compõe de três fases distintas. Na primeira delas, os íons H^+ em solução são trocados por íons Mg^{+2} pertencentes à estrutura superficial do silicato. Notaram também que sílica é liberada juntamente com o magnésio, porém em quantidade muito menor. Esta primeira etapa é rápida durando apenas alguns minutos. Na segunda etapa, que pode chegar a durar alguns dias, Mg^{+2} e SiO_2 continuam a ser liberados para a solução, mas em proporções diferentes de estequiometria do mineral. É importante notar que tal discrepância foi interpretada como sendo devida à migração das espécies Mg^{+2} e SiO_4^{4-} através de uma camada alterada, existente na superfície do mineral. Na última fase do processo, a dissolução propriamente dita, da superfície da partícula ocorre. Como a camada superficial, neste estágio do processo, contém mais silício do que magnésio relativamente às proporções estequiométricas, a concentração da sílica aumenta mais rapidamente que a do magnésio, ocorrendo por isso a dissolução incongruente.

Em geral, quando partículas de minerais existentes em solos são expostas à ação da água, inicialmente ocorre a liberação em proporções não estequiométricas de íons, mas com o passar do tempo, tal liberação tende à razão estequiométrica (212), (213) e (214).

VI.3.2 - A Alteração dos Feldspatos

Os estudos de Correns e Von Engelhardt (1939) e de Correns (1971) sobre a dissolução de feldspatos em soluções aquosas a diferentes valores de pH, mostraram que os íons alcalinos são liberados inicialmente mais rapidamente que a sílica e a alumina. Tal fato tem sido interpretado ao correr dos anos, como uma evidência para a formação de uma camada (muito fina) superficial e de composição diferente da fase sólida interior do cristal mineral.

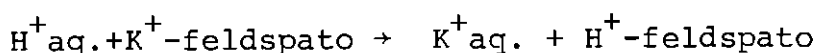
Garrels e Howard (1955) afirmaram que a troca catiônica $H^+ + K^+$ na superfície da partícula, é a primeira fase da reação. Mais recentemente, Busenberg e Clemency (1976) apresentaram um mecanismo, composto de quatro etapas, para a dissolução dos feldspatos em soluções aquosas. As etapas são:

- (1.^a) ataque da superfície do feldspato, com a troca catiônica $H^+ + K^+$
- (2.^a) a concentração das espécies em solução aumenta de acordo com a equação $C=Kt^n$. A fase dura mais que 50 horas.
- (3.^a) a concentração passa a variar segundo a equação $C=C_0+Kt^{1/2}$, a fase durando mais que 20 dias.
- (4.^a) a concentração passa a variar linearmente com o tempo segundo a equação $C=C_0+Kt$, o estágio durando 30 dias.

Note-se que o segundo estágio corresponde à equação (V-55), o terceiro à (V-30), e o quarto à (V-21). Os experimentos de dissolução de silicatos e aluminosilicatos em sistemas fechados, frequentemente são analisados com as equações represen-

tando os segundo, terceiro e quarto estágios acima. Quase sempre as equações $dc/dt = Kt^{1/2}$ e $dc/dt = K$ são as utilizadas. Mas nem sempre elas se aplicam ao processo.

Wollast (217) apresentou um outro modelo para a dissolução de feldspatos. Ele suspendeu partículas do feldspato em soluções tamponadas com o pH variando de 4 a 10, e mediu a velocidade de liberação da sílica e do alumínio para a solução. A reação inicial que durou em torno de 30 minutos, foi identificada como sendo a troca iônica dos íons K^+ na superfície com os íons H^+ em solução:



Foi assumido então que a velocidade de difusão era controlada por difusão e retardada pela difusão através da película protetora. A equação escrita por Wollast para esta fase foi:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D\bar{A}}{l} (C_s - C) \quad (\text{VI-30})$$

onde C = concentração SiO_2

\bar{A} = área da superfície do feldspato por unidade de volume da solução

l = espessura da película produtos

D = coeficiente de difusão na película

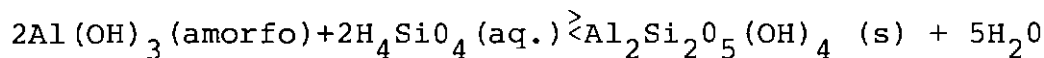
C_s = solubilidade da sílica ($2 \times 10^{-3} M$)

t = tempo

Sabendo que $C = C_F \bar{A} l$, onde C_F = nº moles de SiO_2 por cm^3 na estrutura do feldspato, a equação (VI-30) pode ser re-escrita como:

$$\frac{dc}{dt} = DC_F \bar{A}^2 \left(\frac{C_s - C}{C} \right) \quad (\text{VI-31})$$

Wollast escreveu então uma outra equação, para levar em conta a reação da SiO_2 com a Al_2O_3 resultando na formação de um aluminossilicato similar à caulinita:



A equação é: $\frac{dc}{dt} = -K(C-C_E)$ (VI-32)

onde C_E é a concentração de equilíbrio para a reação escrita acima.

Reunindo as duas equações, ele chegou à expressão final para o ataque do feldspato, pelas soluções aquosas.

$$\frac{dc}{dt} = -K(C-C_E) + DC_F \bar{A}^2 \cdot \left(\frac{C-C}{C} \right)$$

Ou então: $\frac{dc}{dt} = K_1 \left(\frac{C-C}{C} \right) - K_2 (C-C_E)$ (VI-33)

Pela combinação de uma simplificação matemática com integração gráfica, curvas de C contra t foram obtidas, as quais concordaram bem com os pontos experimentais obtidos.

A figura (VI-2) pode representar o modelo de Wollast para o ataque do feldspato potássico.

Em 1979, Holdren e Berner (218) apresentaram um excelente trabalho no qual afirmam que o ataque aos feldspatos alcalinos é regulado por uma reação química na superfície da partícula, não tendo eles encontrado nenhuma evidência direta da existência ou presença de uma camada protetora contínua e quimicamente alterada que pudesse controlar a velocidade de dissolução do feldspato. Afirmaram também que a dissolução é estequiométrica do início ao fim, e que realmente o alumínio liberado precipita como $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo, mas não inibe a dissolução do feldspato.

Encontraram que a dissolução obedece sempre à lei linear (ordem zero) e não à nenhuma equação não linear; tendo eles atribuído este fato à dissolução seletiva pelo menos inicialmente de partículas ultrafinas produzidas durante a moagem do material, ou então já existentes na superfície do mineral. Alegam que estas partículas tem razões área/volume muito grandes e que a energia livre superficial ajuda na sua estabilização em relação ao resto da partícula.

A dissolução seletiva dessas partículas submicrométricas é que gera, ainda segundo os autores, a observação da cinética parabólica, observada por quase todos que estudaram o mecanismo de dissolução de silicatos. Uma vez eliminadas essas partículas, a cinética observada é linear durante todo o tempo. Portanto, na realidade foram detectados dois estágios, mas que se não fosse pela particularidade aludida, só um deles (linear) existiria.

Grandstaff (219) também não encontrou provas da formação da película de produtos sobre as partículas do mineral, fazendo com que o processo fosse controlado por difusão. Concluiu

que deve haver uma rápida dissolução, ou melhor, um rápido ataque que é controlado pela reação química na superfície das partículas.

Tal qual Holdren e Berner, Grandstaff alertou para o fato de que o ataque deva se dar ou iniciar preferencialmente nos pontos onde exista excesso de energia, como por exemplo nos defeitos de linha (discordâncias) e também em outros pontos defeituosos.

Em favor destes últimos resultados, deve ser dito que Luce, Wollast, Correns, Helgeson (220), McClelland, Busenberg, Clemency e outros, na derivação dos seus modelos de dissolução no estado estacionário ou quase-estacionário e verificação das equações de difusão, assumiram que a superfície da partícula permanece constante durante todo o curso do processo e que a dissolução envolve uma reação superficial generalizada (superfície equi-reativa). Nossa opinião já foi dada a esse respeito.

Siever e Woodford (221) apresentaram seus resultados e conclusões, sendo que a mais importante diz respeito à impossibilidade de se caracterizar a lei cinética da difusão (parabólica) para o ataque ácido dos silicatos por eles utilizados, devido a uma série de fatores, não tendo sido possível caracterizar o processo como o fizeram Luce et al. e Grandstaff (222). Isto fica claro quando a figura nº 3 (pág. 719) do seu trabalho, é examinada.

VI.3.3 - Cinética da Troca Catiônica em Argilominerais

Algumas investigações existem não só a esse respeito, mas também no tocante à interação entre os argilominerais e soluções alcalinas.

Barshad e Foscolos (223) estudaram a cinética da troca catiônica $H^+ - Na^+$ em argilominerais com rede estrutural 2/1. Utilizaram as frações finas ($<1\mu$) de montmorilonitas e vermiculitas e as frações $<0,25\mu$ de duas illitas. Os minerais foram saturados com o íon Na^+ , e este foi então deslocado pelo H^+ .

Seus resultados indicaram que igualmente a outros trabalhos (224), que a troca catiônica obedece à lei de 1.^a ordem da cinética homogênea. Uma conclusão bastante importante sobre um fato que também foi verificado por outros investigadores, diz respeito à localização de dois pontos com reatividades diferentes. Como já era de se esperar, esses pontos são as superfícies prismáticas (arestas) e as basais (planares).

Banein e Ravikovitch (225) num estudo semelhante, concluíram que a troca catiônica aludida se dá em duas fases: na primeira ocorre a permuta propriamente dita, com o aumento gradual tanto de íons H^+ como de íons Al^{+3} trocáveis. Na segunda etapa dá-se a decomposição espontânea da estrutura do mineral, havendo um grande aumento do alumínio trocável. O material que foi tratado com HCl apresentou relações lineares Al^{+3} trocável $\times \sqrt{t}$ durante todo o tempo do experimento (≈ 167 horas); mas aquele que teve o íon H^+ introduzido por meio de uma resina trocadora de íons, só apresentou a relação linear até 10 horas, a reação contrariamente à preparação anterior, apresentando dois estágios.

Não foi dada por parte dos autores do trabalho, uma interpretação direta acerca da linearidade obtida nos gráficos Al^{+3} trocável $\times \sqrt{t}$. Pelo que já se sabe, esses resultados podem ser creditados à difusão, ou seja, a reação é controlada por difusão.

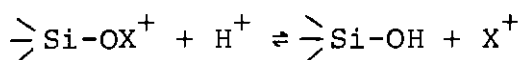
Cabrera e Talibudeen (226) concluíram que a liberação de alumínio das posições permutáveis por troca catiônica com um grande excesso de ions NH_4^+ pode ser expressa por uma equação de 1ª. ordem. A análise de seus resultados apontou também que a difusão tem papel preponderante no processo de troca iônica; a análise feita sendo igual à de Barein e Ravikovitch.

Eeckman e Landelot (227) estudaram o mecanismo e a cinética da transformação argila - H \rightarrow argila - Al, concluindo que a instabilidade química da argila -H está relacionada com a dissolução da camada octaédrica do argilomineral, pelos protons. Determinaram que o processo obedece à lei parabólica, indicando que a difusão dos íons H^+ adsorvidos nas faces dos cristais, e que também o fluxo de Al^{+3} originado a partir das arestas dos cristais, controlam a transformação. O coeficiente de difusão encontrado foi da ordem de $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{seg.}$

Coleman e Craig (228) estudando a mesma transformação, mostraram ser ela de primeira ordem. Osthaus (229) e Miller (230) também concluíram que a liberação de cátions alcalinos pelos argilominerais em suspensões ácidas, obedece à cinética de 1ª. ordem. A energia de ativação para tais reações, variou de 17 a 28 Kcal/mol.

White e Claassen (231), estudaram a interação de um tufo riolítico com água a diferentes valores de pH (4,5 a 7,5).

Seus resultados indicaram que no intervalo de tempo entre 24 e 900 horas, a interação, que ocorre com liberação de cátions alcalinos, é função da raiz quadrada do tempo. O processo estudado pode ser representado na sua grande parte, pela equação:



Mortland (232) estudando a cinética da liberação do potássio presente na biotita, concluiu que o processo pode ser inicialmente descrito por uma equação de ordem zero, e numa outra etapa por uma equação de 1.^a ordem. No ano seguinte e juntamente com Ellis (233) reformulou sua conclusão anterior, afirmando que o processo é controlado na sua totalidade pela difusão, obedecendo a uma equação matemática que depende da quantidade de potássio não extraído durante todo o tempo do experimento. Encontrou para a energia de difusão, o valor de 3,55 Kcal/mol.

Sawhney (234) mostrou que a troca dos íons Ca^{+2} e K^+ pelo Cs^+ , utilizando ilita, montmorilonita e verniculita, é rápida para o caso onde os minerais são a ilita e a montmorilonita, enquanto que no caso da verniculita o equilíbrio não é atingido mesmo após 500 horas de interação. O processo segue a cinética de 1.^a ordem como o demonstrou.

Um outro trabalho extremamente interessante, foi o apresentado por Smith et al. (235) que examinando o mesmo processo de liberação do potássio pela mica, concluíram que os dados cinéticos meramente representam os efeitos combinados sobre partículas de diversos tamanhos encontradas nos sistemas sob exame, e não um modo distinto de liberação.

Muitos e muitos outros trabalhos poderiam ser citados, todos com as mesmas conclusões expostas anteriormente. Inclusive na área de alteração genética de solos, as mesmas conclusões continuam válidas. Veja-se por exemplo a pesquisa de Tsuzuki e Mizutani (236). Os autores estudaram a transformação hidrotermal da sericita (hidromica finamente dividida) em pirofilita e caulinita, e concluíram que o processo de transformação consta de reações consecutivas de primeira ordem - sericita \rightarrow caulinita \rightarrow pirofilita - para condições de temperatura $>255^{\circ}\text{C}$. Abaixo desse valor, a alteração envolve somente um estágio - sericita \rightarrow caulinita - também de 1.ª ordem.

Tais processos, que envolvem reações de troca ou deslocamento catiônico, e que podem ser qualitativamente representados pela seguinte equação:



podem ser controlados por um dos seguintes estágios:

- (a) difusão dos íons Y^{+} através da solução dos poros ou dum filme de solução ao redor das partículas, para a superfície das mesmas.
- (b) difusão dos íons Y^{+} através do espaço inter lamelar (hidratado) do cristal do argilomineral.
- (c) troca catiônica entre X^{+} e Y^{+} .
- (d) difusão de X^{+} através do espaço interlamelar (hidratado) dos cristais do argilomineral.
- (e) difusão dos íons X^{+} deslocados, através do filme aquoso exis

tente na superfície das partículas, ou através da solução dos poros, afastando-se da partícula.

Para o item (c) foi proposta a equação $dx/dt = Ae^{-kt}$, para os itens (a) e (e) a equação $dx/dt = B \exp(-qDt/Vl)$, e para os itens (b) e (d) a equação de Jost $X/X_{\infty} = (8/\pi^2) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\{-\frac{(2n+1)^2}{4} \tau.D.T.\}$.

Resta dizer que todas se encaixaram mais ou menos bem, sendo que as equações representantes dos itens (a), (c) e (e) foram as que melhor descreveram matematicamente os processos. Obviamente a equação de primeira ordem representou sempre os processos.

Sivasubramanian e Talibudeen (237) estudando a cinética de troca do alumínio e do potássio, concluíram que a desorção (extração) desses elementos obedece à cinética de 1.ª ordem, ao passo que a sua adsorção segue a lei parabólica.

Por sua vez Bunzl (238) apresentou um tratamento as saz complicado para explicar a troca catiônica entre íons Pb^{+2} e humus. O seu tratamento matemático é bastante complexo, mas a conclusão final foi de que a reação de troca segue a lei parabólica (pelo menos na fase inicial). É notável que esse Autor obteve-se curvas cinéticas levemente sigmoides, fato nunca antes acontecido nos trabalhos examinados.

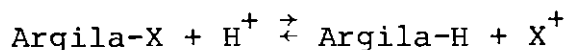
Existe portanto o consenso geral de que a troca catiônica, a liberação de cátions alcalinos pelos diversos materiais citados e até os processos de intemperismo, são controla-

dos pela difusão pois durante todo o tempo de investigação, os processos foram sempre diretamente proporcionais à raiz quadrada do tempo, e/ou seguiram a cinética de primeira ordem (que também representa ou descreve uma transformação controlada por difusão).

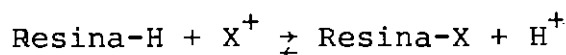
Mostraremos então agora, aproveitando o trabalho de Banein e Ravikovitch (225), que um processo diretamente proporcional a $t^{1/2}$ representa também um processo onde o controle se dá pela dissolução do material.

De acordo com o consenso geral, as transformações anteriormente citadas consistem de duas reações elementares consecutivas. A primeira é rápida (nem sempre observável) e representa a troca iônica entre os cátions adsorvidos e o íon adicionado em solução; a segunda é uma transformação lenta, que no caso de soluções ácidas resume-se em argila-H \rightarrow argila-Al. Tem-se então:

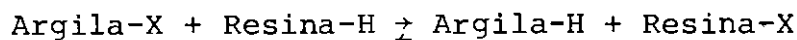
(1) a rápida troca catiônica pode ser representada por:



Os cátions liberados para a solução, são readsorvidas pela resina:



Combinando as duas reações tem-se que:



A constante de equilíbrio para esta última reação é:

$$K_{eq.} = \frac{(\text{Argila-H})(\text{Resina-X})}{(\text{Resina-H})(\text{Argila-X})} \quad (\text{VI- 34})$$

(2) A segunda parte do processo, uma lenta reação na qual cations da rede cristalina são liberados para posições de troca, pode ser representada por: Argila-H — Argila-X(Al, ou Mg.Fe) . Esta reação lenta é que determina a velocidade de todo o processo. Deve ser observado que a argila-X formada na segunda parte da transformação, passa a ser disponível para a rápida troca descrita no estágio um do processo.

Desde que o segundo estágio obedece à cinética de 1.^a ordem, a velocidade da formação da argila-X, que é igual à velocidade de formação da resina-X devido à reação de troca inicial ser rápida, é dada por:

$$\frac{d(\text{resina-X})}{dt} = K_1 (\text{argila-H}) \quad (\text{VI- 35})$$

onde K_1 é a constante de velocidade de 1.^a ordem. A partir da equação de equilíbrio anteriormente escrita, tem-se que:

$$(\text{Argila-H}) = K_{eq} \cdot \frac{(\text{resina-H})(\text{Argila-X})}{(\text{resina-X})} \quad (\text{VI-36})$$

Substituindo a eq. (VI-11') na eq. (VI-10'), obtêm-se:

$$\frac{d(\text{resina-X})}{dt} = K_1 K_{eq} \cdot \frac{(\text{resina-H})(\text{argila-X})}{(\text{resina-X})} \quad (\text{VI-37})$$

Nas condições experimentais, resina-X, está em excesso e a sua concentração não muda portanto significativamente durante o processo. Similarmente, argila-X é uma espécie intermediária que é formada à medida que a argila-H se transforma, podendo ser também considerada constante. Combinando todas as constantes da equação (VI-37) numa nova constante, obtemos:

$$K_1 K_{eq} \cdot (\text{resina-H})(\text{argila-X}) = \text{constante} = K_n \quad (\text{VI- 38})$$

A equação (VI-37) pode então ser simplificada para:

$$\frac{d(\text{resina-X})}{dt} = K_n \frac{1}{(\text{resina-X})} \quad (\text{VI-39})$$

$$\text{ou então: } (\text{resina-X}) \cdot d(\text{resina-X}) = K_n dt \quad (\text{VI-39a})$$

Por integração e sabendo que a $t=0 \rightarrow (\text{resina-X}) = 0$ e para $t=t \rightarrow (\text{resina-X})$, vem que: $(\text{resina-X})^2/2 = K_n t$ (VI-39b)

$$\text{ou então: } (\text{resina-X}) = (2K_n t)^{1/2} \quad (\text{VI-39c})$$

onde resina-x é igual aos cátions K, Mg, Al, Fe, liberados pelos argilominerais durante o experimento. Quando seus valores são plotados contra $t^{1/2}$, retas são obtidas. Portanto, está evidente que um mecanismo envolvendo decomposição ou dissolução, conduz também à obediência da lei parabólica para a cinética do processo.

De modo que o acordo quanto à troca catiônica é total, e um fato já é perceptível, mesmo em se tratando de reações envolvendo o íon H^+ , pela análise destes três trabalhos: a não instantaneidade da troca catiônica, em sistemas onde a relação água/sólidos foi sempre muito grande.

A troca catiônica pode ser tratada de um modo diferente do cinético. Ela pode ser descrita sob o ponto de vista da absorção. Farrah, Hatton e Pickering (239) estudaram a adsorção a 25°C e a $\text{pH}=5$ dos íons Mg^{+2} , Ca^{+2} e outros, pela caulinita, illita e montmorilonita, concluindo que o processo pode ser descrito por uma isoterma de Langmuir. Indicaram também que o comportamento observado na adsorção e na liberação de íons H^+ , indica que pontos de diferentes natureza e acessibilidade existem nos argilominerais, e que a posição de equilíbrio é sensível ao ambiente

químico. Confirmaram o fato já exposto anteriormente, da existência na superfície desses minerais de lugares com diferentes afinidades para íons. Outras reportagens apresentaram suporte para tal conclusão, como por exemplo a de Maes e Cremers (240), que notaram que o zinco adsorvido por uma montmorilonita sódica pode ser totalmente deslocado por CaCl_2 -1M a $\text{pH}=4$ contanto que o grau de cobertura da superfície seja baixo ou tenha um valor intermediário. Com alto grau de ocupação, isto é, próximo ao grau de saturação, uma proporção significativa não é deslocada a não ser que o pH seja abaixado. Ora, isto implica em que pelo menos dois tipos de sítios estão presentes, como por exemplo aqueles criados pelas substituições isomórficas no interior da rede cristalina, e formados através das ligações partidas nas arestas da partícula. Tiller (241) mostrou que a criação de novos pontos de troca pela adsorção de íons silicato, é responsável por adsorção específica ou seletiva para certos íons.

Estudos de acidez feitos com os argilominerais secos e em solventes não aquosos (242) mostraram que os argilominerais possuem pontos com diferentes valores de acidez. A caulinita possui um número bem menor desses pontos que a montmorilonita e a illita, mas a maioria de seus pontos ácidos tem acidez com valores de H_0 entre -3 e -5,6 (isto é, indicadores adsorvidos apresentam mudanças de coloração similares às que ocorrer em H_2SO_4 - 50 a 70%). Conversamente, a montmorilonita possui grande concentração de pontos moderadamente ácidos, com valores de H_0 variando entre +1,5 e -3 (equivalente à acidez do H_2SO_4 - 10^{-2} a 40%).

Farrah et al. enquadraram seus dados em equações do tipo: $(x/m)_A = C_A K_A \{A\} / (1 + K_A \{A\} + K_H \{H^+\})$

$$(x/m)_{H^+} = b \cdot K_H \{H^+\} / (1 + K_H \{H^+\} + K_M \{M^{+2}\})$$

VI.3.4 - Mecanismos envolvendo a hidratação do cimento

O mecanismo da hidrólise do cimento portland já foi estudado por inúmeros pesquisadores, que chegaram as mais variadas conclusões. Examinemos algumas delas à luz dos modelos discutidos, com o intuito não só de ficarmos sabendo alguma coisa sobre o mecanismo da reação do cimento com a água, mas também para que possamos talvez melhor entender a sua hidrólise na presença de um argilomineral, e como este deve se comportar.

Zur Strassen (243) testou duas hipóteses: na primeira, a espessura da camada de produtos, x , foi dada como variando de acordo com $x = Kt$, e na segunda como $x = Kt^{1/2}$ (lei parabólica). A lei linear, que de acordo com a geometria admitida para os grãos de cimento assume a forma das equações (V-29) e (V-30), foi seguida durante 120 dias para a hidratação do C_2S , e a do C_3S seguiu a lei parabólica até cerca de 30 dias. Taplin (244) conseguiu ajustar seus dados referentes à hidratação do C_2S , segundo a lei parabólica, enquanto Tsumura (245) utilizando difração de raios-X, encontrou que a hidratação individual dos compostos do cimento pode ser dividida em duas fases que seguem a lei linear e a parabólica respectivamente. O tempo no qual a primeira fase deu lugar à segunda foi de aproximadamente 1 hora para o C_3A e C_4AF , 15 horas para o C_3S e 18 dias para o C_2S . Estes tempos são muito menores do que os obtidos por Zur Strassen.

Berkovitch (246) tratou da hidratação do cimento como sendo um processo controlado por difusão, e ajustou seus da-

dos segundo a equação $dc/dt = KC$ onde C representa a quantidade de cimento não hidratado presente no tempo t . Sua equação é uma equação de primeira ordem. Budníkov (247) propôs uma equação empírica para representar a hidratação do cimento:

$$L = K \log t + B \quad (\text{VI-40})$$

onde L é a extensão da hidratação e B uma constante definida como o período inicial de indução igual a algumas horas. Esta sua equação ajustou-se perfeitamente a seus dados (relação linear) para a hidratação do silicato di e tri-cálcicos, até 180 dias.

Muitas outras equações foram propostas para modelar matematicamente a hidratação do cimento, veja Butt, Kolbasov e Timashev (248), mas talvez devido à grande dispersão de conclusões, não se possa concluir em favor de uma ou de outra equação, ou seja, de um ou de outro modelo.

Duriez e Arrambide (249) informam que a hidratação do cimento segue a seguinte equação:

$$\frac{dy}{dt} = K(L-y) \quad (\text{VI-41})$$

onde L é a quantidade inicial de cimento e Y a quantidade que se hidratou após o tempo t de reação. A integração da equação proposta, fornece outra equação: $y = L(1 - e^{-Kt})$ que pode ser posta na forma $\ln(1-y) = -Kt$, que nada mais é do que a equação de 1.^a ordem da cinética homogênea.

Por sua vez, Sierra (250) estudando a cinética de hidratação do C_3S encontrou que a equação de 1.^a ordem não se aplica ao processo, assim como também as equações da forma $\{1 - (1-\alpha)^{1/n}\}^2 = Kt$, mas a equação da nucleação $\alpha = 1 - e^{-Kt^n}$, para

$n=3$ se ajustou perfeitamente aos seus dados (equação de Avrami-Erofeev), assim como também a equação do tipo geral $1-(1-\alpha)^{1/n} = Kt$, com $n=3$. O mecanismo de hidratação pode então ser interpretado como segue. A água ataca a superfície do silicato tricálcico, rompendo as ligações Si-O-Ca-O-Si produzindo grupamentos silanol que permanecem fixos na rede cristalina, e íons Ca^{+2} que entram em solução. Este ataque hidrolítico se dá nos pontos onde a energia livre de ativação necessária à reação é favorável. A concentração de íons cálcio em solução sendo cada vez maior, força a formação de grupamentos silanol e do hidrosilicato cálcico, surgindo embriões que se transformam em núcleos estáveis que então começam a crescer dando origem à interface reacional.

Pelos resultados de Sierra, a hidratação do cimento não é impedida ou melhor, freiada pela formação da interface reacional; resultado contrário aos encontrados anteriormente.

A fim de esclarecer melhor o mecanismo pelo qual o cimento se hidrata (já que de certo modo isso influencia o processo solo/cimento, além de nos fornecer informações para a sua compreensão), uma investigação qualitativa evidenciou segundo a literatura especializada, as seguintes etapas:

- (a) Nesta primeira etapa bastante exotérmica (40cal/g/h) e que dura aproximadamente 5 a 10 minutos, os componentes do cimento começam a reagir liberando o hidróxido de cálcio que se dissolve parcialmente na fase aquosa, elevando o pH para 13. A solução torna-se super-saturada, precipitando $Ca(OH)_2$ como cristais hexagonais mais ou menos cristalinos. Somente cerca de 1% do cimento se hidrata durante esta etapa inicial.

(b) A energia liberada pela reação cai para 1 cal/g/h, permanecendo neste valor aproximadamente por 1 hora. É denominado período de indução, durante o qual as superfícies dos grãos ficam cobertas com géis neo-formados. Medidas de superfície específica indicaram que o tamanho dos grãos pouco varia até o final deste período (251).

(c) Neste estágio que pode ser chamado de período de pega, o calor da reação aumenta para 5 cal/g/h e dura em média 6 horas. É a etapa mais importante de todo o processo.

Como já se viu, durante a segunda etapa uma camada gelatinosa de silicatos e aluminatos hidratados se forma ao redor dos grãos de cimento. A água difunde através dessa camada e ao mesmo tempo os produtos formados difundem no sentido contrário. Desde que a membrana é mais permeável ao íon cálcio do que os íons silicato, H_3SiO_4^- e $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ precipitam primariamente do lado exterior da membrana, enquanto o gel forma-se preferencialmente no seu interior, produzindo uma zona de transição super-saturada entre o grão e a membrana que o rodeia.

O passo limitante da reação de hidratação é provavelmente a difusão dos íons silícicos através da camada gelatinosa, que gradualmente aumenta no sentido interior do grão à medida que ele se transforma pela ação da água. Prova para o que foi dito até aqui, foi e é a observação de cristais pseudomórficos ao microscópio (252).

Com o passar do tempo, a transferência de água para o interior da membrana excede a dos produtos no sentido contrá

rio, havendo então a produção de uma pressão osmótica, que eventualmente faz romper a membrana forçando a solução super-saturada em produtos a ser expulsa e preencher os vazios ao redor do grão. Gradualmente, o gel assim espalhado (ao microscópio esse fato é perfeitamente visível, o material gelatinoso após o espalhamento adquirindo a aparência de sacos com a forma de dedos) endureze promovendo a ligação entre os grãos parcialmente hidratados. Essa exudação dos produtos gelatinosos pode ser vista extremamente bem devido a uma fotografia tomada por Ward (253) ou então no livro do Bogue à página 617.

Uma vez que a película se rompeu pela ação da presão osmótica, o acesso à superfície dos grãos pela solução aquosa não saturada fica novamente livre, permitindo que essa nova superfície seja atacada até que outra membrana seja formada e novamente rompida. Evidentemente que essas rupturas ocorrem randomicamente no tempo e local, o início da pega, ou seja, da etapa identificando o primeiro momento em que numerosas rupturas ocorrem.

Como já foi discutido no capítulo II, parte da hidratação pode ocorrer sem que os componentes do cimento entrem em solução, mas sim por uma reação topoquímica direta. Esta deve predominar nos últimos estágios da hidratação quando a difusão se torna bem mais difícil. A figura (VI-3) representa esta 3.^a fase do processo.

(d) A última etapa é a de endurecimento, quando o calor de reação volta a ser 1 cal/g/h, e tem a duração que varia de semanas a anos.

Evidência experimental para a existência da membrana protetora, foi dada recentemente por Jennings e Pratt (254). Um esquema pictórico muito bom acerca do mecanismo de hidratação do cimento, foi proposto por Glasser et al. (255) enquanto que Pommerheim e Clifton (256) baseados num antigo estudo de Kondo e Ueda (257) apresentaram um avançado modelo matemático para a hidratação do cimento portland baseados na do silicato tricálcico. Apesar de todo o rigor utilizado, o modelo permitiu as mesmas conclusões que todos os anteriores citados.

A hidratação do cimento portland e de seus constituintes minerais, pode ser abordada de um modo bem simples, mas que leva sem dúvida a uma situação difícil de ser interpretada. Assumindo o estado estacionário e também que a concentração de água na superfície dos grãos de cimento é zero, uma equação de difusão (para a água) pode ser escrita como: $dC/dt = (DS/dV) \cdot C$, onde C é a concentração média de água no volume do sistema no tempo t , D é o coeficiente de difusão, S a área superficial dos grãos de cimento, V o volume do sistema, e d a espessura de camada de difusão.

A equação acima facilmente pode ser re-escrita como:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{DS}{dV} (a-x) \quad (\text{VI-42})$$

onde a e x são as quantidades de água quimicamente combinada nos tempos $t=\infty$ e $t=t'$ respectivamente.

Contudo, deve ser levado em conta que as superfícies dos grãos atacados, estão parcialmente cobertas pelos produtos de hidratação. Assumindo-se então que a área recoberta é di-

retamente proporcional à quantidade dos hidratos formados, então a área dos grãos após um tempo t deve ser: $S = KS_0(a-x)$, onde S_0 é a área original do material cimentício, K é uma constante que caracteriza a eficácia da cobertura dos grãos de cimento pelos hidratos neo-formados. Combinando as duas últimas equações, tem-se que:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot \frac{DS_0}{V \cdot d} (a-x)^2 \quad (\text{VI-43})$$

fazendo $K \cdot D \cdot S_0 / V \cdot d = K'$, encontramos que a velocidade de hidratação do cimento é representada por uma equação de 2.^a ordem da cinética homogênea:

$$\frac{dx}{dt} = K' (a-x)^2 \quad (\text{VI-44})$$

A integração dessa equação fornece a expressão $x = a - a / (1 + aK't)$, cuja verificação experimental pode ser feita graficamente utilizando como coordenadas $(1/x)$ e $(1/t)$. Nesse sistema, a equação integrada torna-se:

$$1/x = 1/(a^2 K' t) + 1/a \quad (\text{VI-45})$$

Esta expressão final foi testada graficamente para dados cinéticos encontrados na literatura da Química dos Cimentos. Desse modo os dados de Bogue e Lerch (258), Volkov et al. (259), Copeland e Kantro (260), e de Anderegg e Hubbell (261) estão mostrados nas figuras (VI-4) e (VI-5).

Schwiete, Knoblanck e Ziegler (262), Knoblanck (263), e Schwiete, Muller e Hesse (264), determinaram a ordem do processo de hidratação do C_3S , e do $B-C_2S$ encontrando para o primeiro a 3.^a ordem e para o segundo, a 2.^a e a ordem 3/2, tendo utilizado para tal um método calorimétrico diferencial (dinâmico). No úl-

timo trabalho citado, as energias de ativação para os processos de hidratação do C_3S e do $B-C_2S$ foram fornecidas como sendo iguais a 2,08 e 1,77 cal/mol respectivamente.

Como pode ser visto, os resultados obtidos por diferentes métodos experimentais são descritos satisfatoriamente pela equação de 2.^a ordem, o que é evidência da sua validade. Este resultado pode ser interpretado de dois modos: há a formação da camada de produtos, mas a difusão através dela é rápida o suficiente a ponto de não ser possível reação na interface; ou então há a formação da interface nacional por meio de nucleação a partir de uma solução super-saturada.

Portanto, a hidratação do cimento pode ser descrita por equações de 1.^a ordem, de 2.^a ordem e de difusão. Mais adiante será tentada uma interpretação deste fato.

Analiseemos agora os mecanismos propostos para misturas pozolânicas (pozolana/cal), e vejamos as semelhanças com a hidratação do cimento.

VI.3.5- Mecanismos Pozolanas/Cal e Agregado/Cal

Já em 1944, Kalousek (265) ao investigar as causas da deterioração de misturas alcali-agregados, acusou a identificação de uma película de produtos formada devido à reação do alcali com o agregado. Postulou que a substância alcalina inicialmente reage com o agregado (opala, feldspatos, basalto, granito, etc.) dando origem a um silicato alcalino, o qual numa segunda etapa interage com o hidróxido de cálcio (adicionado ou proveniente do cimento) precipitando um silicato hidratado misto (calco

-sódico) insolúvel, havendo então a formação da película de espessura mais ou menos definida. Se esta permanece fina, o hidróxido de cálcio é capaz de difundir através dela e nenhum fenômeno prejudicial ocorre. Contudo, se a camada é ou se forma com o passar do tempo espessa o suficiente para impedir a difusão do hidróxido cálcico mas não a da água, a pressão osmótica devida à migração diferencial provoca considerável expansão, com as consequências que se conhecem bem.

Verbeck e Gramlich (266) também concluíram que a pasta de produtos neo-formados, realmente funciona como uma membrana semi-permeável.

Uma revisão muito boa e acompanhada de extensa bibliografia sobre o assunto, foi apresentada por Gillot (267) onde o autor discute os possíveis mecanismos reacionais alcali-sílica, alcali-carbonatos e alcali-silicatos. Num outro trabalho (268) ele apresentou fotos obtidas por uma técnica especial que lhe permitiu o exame de mosaicos, antes e após o tratamento alcalino, de areia, chert e filitos. As fotos mostram claramente que as partículas ou os cristais dos filitos desenvolveram uma aparência granular, sendo atribuída à precipitação de produtos de reação que então cobriram a superfície dos cristais. É sua opinião que o material depositado deva ter sido dissolvido das superfícies dos cristais, antes de ser precipitado como uma nova substância. Após somente 36 horas de reação, uma película semi-transparente (skin) apareceu e é completamente visível na segunda foto superior e também inferior da figura quatro de seu trabalho.

Uma outra observação de extrema importância foi a

de que os minerais-filitosos (mica, montmorilonita e clorita) não esfoliaram, mas tiveram seus planos e pontos de clivagem obscurecidos pelo precipitado.

Os grãos de sílica (areia) gradualmente tornaram-se enrugados e corroídos; angularidades e asperidades tornaram-se arredondadas e material neo-formado foi visivelmente depositado nos planos que originalmente eram lisos e uniformes, dotando-os de uma aparência granular e parecida com a apresentada por grãos de cimento portland num estágio inicial de hidratação.

Tavasci e Cereseto (269) forneceram uma excelente descrição dos produtos formados pela interação de uma pozolana (de Segui) com cimento. Os grãos da pozolana (mistura envelhecida no mínimo por 17 anos) apresentaram-se fortemente corroídos e somente traços de cal foram detectados na mistura.

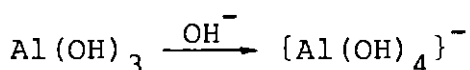
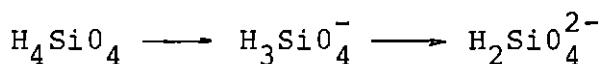
Van Aardt e Visser (270) apresentaram um modelo qualitativo para a interação de feldspatos e da caulinita com a cal liberada pela hidrólise do cimento, assim como também difratogramas de tais misturas curadas a 22 e 39°C durante 250 dias. O modelo, de acordo com os desenhos apresentados, indica que o material pozolânico é atacado nos bordos de suas partículas, com a reação progredindo para o interior da partícula; apesar de no texto ser dito que a partícula atacada fique num dado momento, envolta por uma membrana de produtos provenientes da hidratação do cimento e da sua reação com a cal hidrolítica.

Porém, a investigação que realmente confirmou a hipótese de Kalouseck e praticamente elucidou o mecanismo da reação entre silicatos e a cal (6), foi o apresentado por Moorehead

(271), e que pode ser resumido em quatro etapas que são:

(a) químico - adsorção do Ca(OH)_2 na superfície do material pozolânico.

(b) dissolução da sílica e do alumínio.



(c) reação da sílica e alumina livres com os íons Ca^{+2} em solução.

(d) formação de núcleos de hidrosilicatos e aluminatos de cálcio e precipitação de cristais desses compostos.

O mecanismo foi estudado por meio de microscopia ótica e eletrônica, medidas de difusão utilizando isótopos radioativos, e difração de raios-X de amostras progressivamente seccionadas a partir da interface reacional. Os resultados indicaram que:

- 1) inicialmente, o estágio (b) acima, é o que limita a velocidade do processo; mas muito depressa a difusão da SiO_2 hidratada através de uma camada de produtos, torna-se o fenômeno limitante. Isso é válido para temperaturas abaixo de 374°C .
- 2) à temperaturas abaixo aproximadamente 374°C , a formação dos hidrosilicatos cálcicos ocorre fora da camada de produtos - a SiO_2 difundindo através dessa camada para a parte exterior, enquanto que o íon Ca^{+2} não difunde para a parte interior.
- 3) a água difunde para a parte interior da camada de produtos com uma velocidade que depende do gradiente da sua concentração, fazendo com que a membrana se expanda devido à pressão

osmótica, até que seja rompida. A sílica existente em grande concentração no interior da membrana formada, exude para o exterior e encontra as espécies CaOH^+ e Ca^{+2} , reagindo e formando então as configurações com forma de dedos já citadas anteriormente no caso do cimento. Novos produtos de reação preenchem os pontos vazios liberados pelo rompimento da membrana, e o processo se repete. As camadas de produtos segundo Moorehead atingem até 5mm de espessura.

- 4) À temperatura consideravelmente acima de 374°C a camada neo-formada é adjacente às partículas de cal ao invés de o ser às de sílica. A razão deve ser primariamente devida às solubilidades relativas; a da cal decresce com o aumento de temperatura, enquanto que a da sílica aumenta exponencialmente.

Infelizmente não foram apresentados dados que permitissem o teste dos modelos matemáticos.

Van der Burg (272) também defendeu o ponto de vista de que os íons Ca^{+2} não difundem apreciavelmente para o interior da película de produtos, principalmente se esta contém metais alcalinos. Afirmou que a reação entre a cal e as partículas pozolânicas é essencialmente uma reação de superfície, por conseguinte é provável que as partes mais externas das partículas formem produtos mais básicos que as internas.

Um outro dado importante é que nos chamou a atenção, diz respeito à quantidade de cal que um material pozolânico fixa durante certo período. Como é de se esperar, os resultados diferem muito entre si devido naturalmente às diferentes pozolanas testadas e às diferentes condições de cura. Não obstante,

ficou evidente que nas condições ambientais a quantidade de cal consumida tende a um limite durante os primeiros seis meses de cura, fato concluído pela observação de pastas pozolana/cal conservadas durante até 6 anos.

Bem recentemente, Ogawa et al. (273) estudaram o mecanismo da interação entre C_3S e várias pozolanas naturais e artificiais, utilizando uma série de técnicas instrumentais - calorimetria, microscopia eletrônica (SEM, TEM) - juntamente com análises químicas. As % de cal e pozolana (base seca) foram fixadas em 60 e 40% respectivamente, a razão água/sólidos foi igual a 0,4, enquanto que a cura foi feita à temperatura de $20 \pm 1^\circ C$.

O mecanismo reacional foi então explicado e descrito como segue. Os íons Ca^{+2} dissolvidos pela hidrólise do C_3S , difundem através da solução intersticial, colidem com as partículas pozolânicas - negativamente carregadas - sendo então capturados. O composto CSH formado a partir do C_3S , precipita na superfície dos grãos de silicato tricálcico e das partículas pozolânicas, como um produto poroso. As superfícies das partículas pozolânicas, ao entrarem em contacto com a água, são atacadas protonicamente pelo íon H_3O^+ formado a partir da dissociação da água. Isto produz uma gradual dissolução dos íons Na^+ , K^+ , etc., tendo como resultado a formação de uma película superficial amorfa e rica em Si, e Al. Os metais alcalinos lixiviados das superfícies das partículas pozolânicas, intensificam a dissociação da água (?) aumentando e acelerando o ataque protônico, o que acaba por causar a liberação de íons SiO_4^{4-} e AlO_2^- para a solução intersticial, que então se combinam com os íons Ca^{+2} resultando um aumento da espessura da película protetora, que a esta altura já é menos porosa.

Devido à pressão osmótica gerada pela diferença de concentração dos íons SiO_4^- , AlO_2^- , Na^+ , K^+ , etc., entre o interior e o exterior da película, esta se expande criando então um espaço entre ela e a partícula pozolânica. Tal espaço é rapidamente tornado rico em Si, Al, Na^+ , K^+ , e quando a pressão osmótica - que aumenta continuamente - atinge determinado valor, a película se rompe e as várias espécies dissolvidas difundem para o exterior através das passagens formadas, encontrando então íons Ca^{+2} . Uma vez que as condições de precipitação são satisfeitas, ocorre a formação de CSH e CAH, os quais se depositam sobre a superfície externa dos hidratos do C_3S e das partículas pozolânicas não afetadas. A solução próxima das superfícies externas da película semi-destruída pela explosão osmótica, torna-se temporariamente pobre em Na^+ , K^+ , em comparação com a solução existente no interior da película, havendo então nova precipitação sobre a película, de CSH e CAH. Porém, um espaço vago permanece no interior da película, porque não é possível a formação de hidratos cálcicos, devido à grande concentração de metais alcalinos. O processo repete-se então ciclicamente, sendo recomendável a consulta à figura apresentada no trabalho original dos referidos autores, aqui não reproduzida.

No capítulo seguinte, comentamos esta proposição de mecanismo.

Uma outra proposição de mecanismo reacional, foi apresentada por Van Aardt e Visser (270) que utilizaram feldspatos, mica e caulinita. Todas as misturas foram preparadas com 50% de Ca(OH)_2 (base seca) às quais adicionaram 25 ml de água. O período de cura foi igual a 250 dias, e a temperatura de 39°C .

Observaram que a essa temperatura, os feldspatos reagem com a cal, mas a mica sericita - segundo evidência por difração de RX - não apresentou significativa reação. Para que se tenha uma idéia da extensão do ataque aos materiais, calculamos utilizando os dados mostrados nas tabelas 1 e 2 do referido trabalho, os graus de avanço (α) em relação aos óxidos K_2O e Na_2O , para cada mineral. Resultados na tabela (VI- 3).

TABELA (VI- 3)

R_2O ($\alpha\%$)	ORTOCLÁ SIO I	ORTOCLÁ SIO II	MICRO- CLINA	ALBI- TA	LABRADO RITA	AMOR- TITA	SERICI- TA
K_2O	20,8	20,8	18,0	15,5	41,4	75,0	-
Na_2O	20,4	19,0	17,3	19,6	21,6	48,2	-

Como pode ser visto, o ataque é deveras violento arrancando os metais alcalinos da estrutura dos minerais - tais metais alcalinos não são trocáveis! - devendo ser acrescentado de todos os minerais foram seleccionados por encontrarem-se totalmente são, sem sinal algum de intemperização.

As explicações dadas para o mecanismo são as que seguem.

Considere-se uma partícula de feldspato numa pasta contendo cimento ou cal. Durante os instantes iniciais de cura, uma ligação se desenvolve ao redor da partícula. Com o passar do tempo e sob condições úmidas, o $Ca(OH)_2$ em contacto com a partícula do feldspato, ataca-a reagindo quimicamente. No caso de um agregado formado de várias partículas, a cal penetra o seu interior e aí reage. Devido a tal ataque, os metais alcalinos são

liberados e formam KOH e NaOH e/ou hidrosilicatos e aluminatos sódicos e potássicos. Estes últimos compostos são géis e parcialmente solúveis em água. Quando atingem determinada concentração, os silicatos cálcicos tendem a se dissolver nos silicatos de sódio e de potássio formando um gel mais consistente que contém então Ca, K, Na e SiO_2 e localizado ao redor e no interior das partículas e dos agregados, respectivamente. Os géis de sódio e potássio parcialmente solúveis em água, têm fraco poder de cimentação e baixa resistência mecânica, além de poderem se expandir e contrair em captando ou perdendo água respectivamente.

Pelo exame de pedaços das misturas secas, os autores concluíram que onde o gel contendo predominantemente Na e K está absorvido nas partículas feldspáticas, ou quando as recobre, as partículas têm a aparência escura - como se tivessem sido invernizadas - isto é, são vistos anéis escuros onde existe o gel claro. Onde o cálcio predomina, a cor do gel é branca. Frequentemente observaram que tal gel branco, recobre total ou parcialmente as partículas e agregados; sendo que observaram também que ele penetra nas fissuras e rachaduras dos agregados. Ao se expandir, tais fissuras e rachaduras aumentam de tamanho, podendo ocorrer então a ruptura do concreto.

É aconselhável a consulta às figuras 2 e 3 do trabalho original.

VI.3.6 - Comportamento Químico-pozolânico dos Minerais Argila

O comportamento dos minerais de argila frente à cal e ao cimento em condições normais de estabilização, já foi apresentado e discutido na capítulo III. É facilmente notável a

grande semelhança existente entre o que foi observado por Ingles, Willoughby, Croft, e outros, com as conclusões de Moorehead. Do mesmo modo, os mecanismos propostos para o intemperismo de feldspatos e anfibólios seguem a mesma linha que os anteriormente expostos.

Porém, uma investigação feita por Ferrell e Grim (274) é particularmente interessante e elucidativa, merecendo ser reproduzida parcialmente para que um completo entendimento seja atingido.

Gaudette, Grim e Metzger (275) numa primeira investigação, "assumed that illite has a structurally coherent core and an incoherent rind similar to the frayed edge of Jackson. The core is assumed to be well crystallized and because of the high degree of order present in this area, it is also responsible for the characteristic X-ray diffraction patterns of the illitic minerals. The chemical composition of the core would be that of an ideal illite.

Grading laterally from the core, the rind is less ordered and contains less K^+ and the amount of Si^{+4} and Al^{+3} may also be reduced. The less coherent rind has an irregular "C" dimension, possesses a skeletal framework similar to that of the core, and as described by the above authors, contributes less to the X-ray diffraction pattern".

Portanto, de acordo com esta hipótese, a partícula de um argilomineral (a hipótese pode ser extendida para os outros minerais) consta de um núcleo ou parte central que é bem cristalina e responsável pela difração dos raios-X, e de uma parte ex

terna, uma casca, mal formada e pobremente cristalina pouco contribuindo para a difração. A hipótese não é nova, há muito que vem sendo investigada sem que ainda (até 1967) uma conclusão definitiva tenha sido dada.

Em 1967, Ferrell e Grim (trabalho anteriormente citado) ofereceram a prova de que tal hipótese é realmente verdadeira, ao tratarem diversos argilominerais com hidróxido de amônio, e analisarem as suas estruturas por meio de uma análise estrutural uni-dimensional: "one-dimensional structural analysis of treated samples of illite, illite-mixed-layered material, kaolinite, and two montmorillonites, reveal a behavior consistent with a core/rind structural concept. The frayed edge develops by disrupting tetrahedral and octahedral bonds at the edge of the clay mineral platellets and removing silicon and aluminium from their structural positions.

The extent to which the leached rind develops is controlled by particle size, variability of chemical composition, pH, and the amount of agitation present. When the rind reaches a certain thickness, the reaction ceases unless the rind can be removed from its role as a reaction barrier. Then, if the pH is high enough, a seconde phase of rind formation may begin.

Illite is the best illustration of this process. As it responds to the alkaline enviroment, a frayed edge develops. There is also an indication that under alkaline conditions, Al^{+3} is removed at an initially faster rate from the octahedral layer than Si^{+4} is removed from the tetrahedral layer. Increased pH speeds up the rind formation and produces more than one cycle in the reaction.

Illite-mixed layered material shows an even stronger tendency toward an oscillatory developement of a frayed edge than the illite does. The montmorillonite samples show an even more pronounced variation. Thus, extensive frayed edge development is favored by a reduction in particle size and greater range in the chemical composition of a clay mineral.

Kaolinite does not behave in the same manner as the above minerals. The frayed edge developed the smallest amount in kaolinite. This is probably due in part to its regular chemical composition and layer particle size. The order of the increased frayed edge development is: Kaolinite, illite, illite-mixed-layered material, Ca/Na-montmorillonite.

It can also be established that clay mineral dissolution within the limits examined is not a congruous solubility reaction, but instead it is accomplished by an oscillatory development of an incoherent rind".

É evidente que este trabalho de Grim e Ferrell confirma os pontos sobre os quais se tinha quase que certeza, como por exemplo, o do ataque inicial pelas arestas das partículas argilosas, a formação da casca protetora que como foi dito, chega a fazer com que o ataque cesse, e a não validade de se considerar mesmo numa situação extremamente favorável, pelo menos numa etapa inicial, a superfície das partículas como sendo equi-reativas apesar de neste caso elas poderem ser consideradas equi-acessíveis. Deve ser notado que a película a que os autores se referem, é formada pela precipitação ou mesmo formação "in situ" de nova(s) substância(s) gerada(s) pela extração de elementos da es

trutura do cristal, tal qual como ficou estabelecido para os feldspatos.

As observações acerca da maior reatividade da cama da octaédrica em relação à tetraédrica, a dependência do avanço do ataque com a agitação, o tamanho das partículas e a variabilidade da composição química, apesar de não serem originais, têm bastante significação.

Tomás e Fabry (276) optaram pela difusão como o fenômeno controlador das reações entre o óxido de cálcio e o quartzo, a caulinita e a ilita, na faixa de temperatura entre 100 e 1.300°C, pois o avanço da reação em todos os casos mostrou-se proporcional à raiz quadrada do tempo.

Budnikov e Khvostenkov (277) mostraram que caulinita, haloisita e montmorilonita reagem facilmente com a cal quando umidecidas, compactadas e curadas em autoclave a 3-8 atmosferas. Os produtos de reação identificados foram $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e C_3SHn . Numa segunda etapa da investigação os autores submeteram os mesmos materiais argilosos a uma temperatura de 1000°C, e os trataram como anteriormente; tendo obtido resistências mecânicas (para as misturas) bem inferiores às obtidas com os argilominerais não calcinados. Concluíram então que para a manufatura industrial de tijolos argila/cal, a pré-calцинаção da argila pode ser indesejável.

Realmente, a calcinação a 1000°C produz novas substâncias bem cristalizadas tais como a mulita 1/1 $\{2(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)\}$, o espinélio $(2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2)$ e a cristobalita (SiO_2) , bem mais resistentes ao ataque alcalino.

Tal fato ficou evidenciado pelo trabalho de White e Machin (278) que testando diversos argilominerais com vistas à sua utilização como pozolanas, e fazendo uso do método de Mielenz (1952) apresentaram os seguintes resultados.

MATERIAL	ORIGINAL**	500°C	1.000°C
Ilita (Fithian)	53	59	0
Caulinita (Anna)	30	234	361
Caulinita (Georgia)	nd.	238	351
Montmorilonita (Illinois)	279	279	0
Bentonita Na (Dakota Sul)	140	152	62
Bentonita Ca (Mississipe)	200	205	218
Caulinita* (Califórnia)	46	nd.	nd.

(*) Referência (278)

(**) Número de miliequivalentes da NaOH por litro de solução retirados pela argila.

De acordo com o método de Mielenz e colaboradores, 4,00g do material a ser examinado, são misturadas com 1,50g de Ca(OH)_2 e 25ml de NaOH -0,5N. A mistura é então aquecida a 80°C durante 24 horas, ao fim das quais a redução da alcalinidade é medida.

Vê-se portanto, que no estado natural os argilominerais ensaiados apresentam atividade pozolânica considerável, segundo tal metodologia.

Num outro importante trabalho, Budnikov agora junto com Khigerovich (279) obtiveram a partir de dados analíticos para a reação entre a caulinita e a cal em suspensões, medindo a

condutância eletrolítica, as constantes específicas de velocidade para a reação como sendo $K(25^{\circ}\text{C}) = 0,00821$ e $K(100^{\circ}\text{C}) = 0,2236$. Afirmaram também que a primeira fase da reação é a aglomeração das partículas de caulinita, havendo conseqüentemente uma redução na sua plasticidade; a causa sendo a químio-adsorção da cal, fenômeno com uma energia de ativação igual a $9,7 \text{ K cal/mol}$. A fase seguinte foi dada como sendo regulada pela reação química entre a cal (químio-adsorvida) e o argilomineral, com a conseqüente formação de hidrosilicatos cálcicos. Note-se a semelhança de suas conclusões com as de Diamond e Kinter (capítulo II).

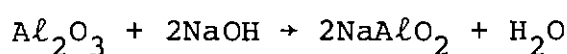
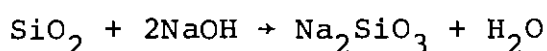
Concluíram que o processo à temperatura ambiente, é muito lento para ter interesse prático industrial (fabricação de tijolos), sendo que o tratamento em autoclave a 175°C e 7-8 atmosferas de pressão de vapor é a situação ideal para tal fim.

Um dos raros trabalhos envolvendo um argilomineral e uma solução alcalina, foi apresentado por Fedyaev et al. (280) onde foi estudado o comportamento da caulinita frente a soluções alcalinas contendo aluminatos. Os teores de NaOH e Al_2O_3 variaram de 90 a 204 e 60 a 133 gramas/litro, respectivamente, e a razão líquido/sólidos foi igual a 5,5 para todos os experimentos, que foram processados a 90°C e 235°C .

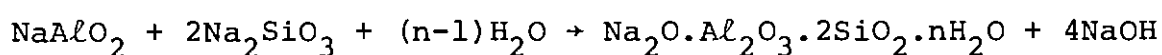
Foi verificado que a interação do argilomineral com a solução lixiviante é deveras rápida. A 120°C e durante apenas 5 minutos de reação, os picos (001) e (002) da caulinita diminuíram consideravelmente, desaparecendo por completo após 2 horas. Por outro lado, já após os primeiros 5 minutos os picos correspondentes a $3,67$ e $6,36\text{\AA}$, característicos de um alumino silicato

hidratado de sódio, claramente aparecem nos difratogramas. A intensidade dessas linhas atingiu o máximo após 2 horas, permanecendo então praticamente inalteradas. A análise dos termogramas revelou o desaparecimento da caulinita após 2 horas de reação, fato confirmado pela ausência dos picos endotérmico a 550°C e exotérmico a 980°C , característicos do argilomineral.

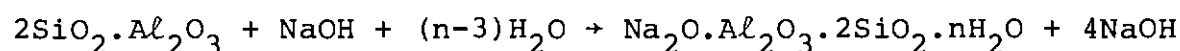
Os autores limitaram-se a confirmar que a interação é rápida e completa nas condições escolhidas para teste, não apresentando explicação alguma sobre o processo. Uma possível interpretação é a seguinte: a caulinita reage com o NaOH solubilizando sílica e alumina, de acordo com:



O aluminato pode então reagir com o silicato solúvel dando origem a um zéolito sódico que precipita, havendo também a recuperação da soda.



A caulinita pode reagir com a soda, formando diretamente o zéolito:



A formação do zéolito sódico ocorre somente em um sistema fortemente alcalino e com a razão líquido/sólidos menor que aproximadamente 1000/1.

Para valores maiores que esse, ocorre apenas a solubilização da sílica e da alumina (281).

Pouco tempo após, em 1973, Mal'ts et al. (282) apresentaram um estudo que pode ser considerado como a complementa-

ção do anterior. Acompanharam cineticamente a interação da sílica com cal e soluções alcalinas diluídas contendo aluminatos. Identificaram além de NASH, as fases carboaluminato e hidrogarnet - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 (6-2x)\text{H}_2\text{O}$. Pelas curvas cinéticas do processo, concluíram que o processo passa a ser controlado pela difusão através da camada de produtos formados, que se deposita ao longo do tempo sobre as partículas de sílica.

Russell (283) utilizando espectroscopia infravermelha concluiu que a reação de montmorilonita (0,7% ferro) e nontronita (22% ferro) com os hidróxidos de lítio, sódio, potássio e césio dá-se pela desprotonização dos grupos hidroxila coordenados ao ferro férrico, causando a distorção das camadas octaédrica e tetraédrica. Esta, é suportada por uma profunda alteração no espectro Mössbauer e pelo aumento acentuado da dimensão b dos cristais.

O trabalho de Russell é deveras importante, pois fornece indubitavelmente as provas daquilo que postulamos anteriormente, ou seja, a existência de locais específicos nos quais o ataque se inicia. Situam-se esses locais na camada octaédrica, a especificidade dos íons OH^- pelos grupos (octaédricos) - FeOH^{2+} sendo presumivelmente o resultado da maior afinidade eletrônica do Fe(II) ($\text{Fe}^{+3} > \text{Al} > \text{Mg}$), o que acentua o caráter ácido dos grupos OH^- coordenados ao Fe(III). Descobriu também que de acordo com a quantidade de alcali adicionado aos minerais, a desprotonização é reversível se as misturas forem tratadas com CO_2 , vapor de ácido acético ou então lixiviando-as com uma solução salina diluída. Desse modo, quando a concentração de alcali foi superior a 5 mmols/g é que começaram a ser notadas alterações irre-

versíveis sendo que para 2 mmols/g os efeitos foram totalmente revertidos, e para 15 mmolg/g, o espectro IV acusou desordem irreversível na estrutura do mineral.

Estes resultados conferem com os apresentados por Baron (284) que utilizando a mesma técnica instrumental (espectrometria infra-vermelha), também concluiu que particularmente a camada octaédrica das folhas estruturais dos argilominerais, é atacada.

Desde aproximadamente o ano de 1965 que se admite o fato de que a interação solo/cal ocorre em duas distintas etapas, geralmente referidas como "modificação" e "estabilização", como por exemplo em (285), (286), sendo que à "modificação" são atribuídas as mudanças na granulometria e nos índices físicos dos solos, enquanto que a estabilização está restrita às reações pozolânicas que conferem a resistência ao material.

Os resultados de Russell parecem justificar e confirmar a divisão do processo nessas duas etapas, devido à reversibilidade por ele detectada. Eades e Grim (287) também forneceram o argumento da troca catiônica para a sustentação de tal fato, embora não fosse essa a intenção, afirmando que tanto para a ilita quanto para a montmorilonita foram precisas quantidades mínimas de cal para ambos os minerais começarem a adquirir resistência mecânica. Para a ilita esse mínimo foi de 4% e para a montmorilonita foi igual a 6%.

Repare que 4% cal representa 108 meq Ca(OH)_2 em 100g de mistura, o que é capaz de fornecer por dissociação completa 108 meq Ca^{+2} que são mais do que suficientes para satisfa

zer a CTC da ilita que anda ao redor de 25 a 40 meq/100g. Para a montmorilonita, a situação não é muito diferente. Para que 4g de Ca(OH)_2 se dissolvem completamente, a relação $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca(OH)}_2$ deve ser igual a 0,725l/g, ou seja, 725ml de água para cada 1g de cal na mistura. Como já foi discutido anteriormente essa situação não existe no processo da estabilização.

Assim, Eades e Grim concluíram que o ganho de resistência mecânica só é iniciado após o complexo trocável dos minerais existentes no solo, estiver completamente satisfeito; o que equivale o dizer que a "estabilização" só é iniciada após a "modificação" ter sido completada, já que as modificações sofridas pelos solos nas primeiras horas após a introdução da cal, são creditadas totalmente à troca catiônica.

Não podemos concordar plenamente com essas conclusões, face não só à impossibilidade da total troca catiônica, mas também devido a evidências experimentais que reunimos. Desse modo, Ingles (158) mostrou que após apenas alguns minutos a resistência de um dado solo tratado com cal aumentou sensivelmente, o que permite concluir que o ganho de resistência se inicia praticamente logo após a mistura.

A conclusão de Russell de que a base alcalina desidroxila a camada octaédrica e muito provavelmente também a tetraédrica, está em completo acordo com a afirmação de Zolkov (286), de que as imediatas modificações operadas em solos estabilizados com cal, não podem ser devidas à adsorção do íon Ca^{+2} , mas sim à influência do íon OH^- . Zholkov descarta a priori a hipótese da troca catiônica dos íons adsorvidos pelo íon Ca^{+2} , argumentando

que solos calcáreos ou com o complexo trocável saturado com íons Ca^{+2} , respondem bem e exibem boa reatividade à cal. Veremos que tanto o íon OH^- como o Ca^{+2} tem papéis importantes na fase de modificações.

Mas porque muitos solos necessitam um teor mínimo de cal para começarem a ganhar resistência mecânica? A raiz da resposta está ligada a um fato bastante polêmico, mas aceitado pela grande maioria que afirma que a cal floccula o solo. O autor crê que tal designação é inconveniente, pois muito dificilmente um solo encontra-se naturalmente disperso; isso sendo válido principalmente se o pH do solo for ácido, pois o íon H^+ mantém unidas as partículas argilosas formando flocos. Infelizmente Eades e Grim não mediram o pH dos minerais utilizados em seus experimentos, mas o que pode ter acontecido está relacionado diretamente com o pH desses materiais. Assim, se a quantidade de cal adicionada ao solo for tal que o pH do sistema se situe na faixa 7-11, esses flocos podem ser desestabilizados fazendo com que as partículas de argila se individualizem. Como não existe ainda a possibilidade real da ocorrência de reações pozolânicas, a resistência do material pode chegar até a diminuir, como assim observamos na figura nº 1 fornecida por Eades e Grim. Portanto, tanto a cal como o cimento se aplicados em quantidades inadequadas a solos ácidos, agem como defloculantes rompendo os agregados ligados pelo íon hidrônio, desestabilizando-os.

Isso é facilmente compreendido, sabendo-se que em ambiente ácido (excesso de íons H^+) as arestas (superfícies prismáticas) das partículas de argila tornam-se positivamente carregadas; ao passo que as superfícies basais permanecem negativamente.

te carregadas. A atração resultante causa então a floculação tipo aresta-face. Por outro lado, em ambiente alcalino (excesso de íons OH^-) tanto as arestas como os planos basais tornam-se negativamente carregados, resultando a formação de uma estrutura dispersa tipo face-face. As figuras (VI-06) e (VI-7b) ilustram as possíveis situações a níveis macro e microscópicos, respectivamente.

Analogamente aos argilominerais, os óxidos e hidróxidos de silício, alumínio e ferro, também consomem íons H^+ e OH^- de acordo com o pH, tornando-se eletropositivos e eletronegativos respectivamente. Como exemplo, o comportamento dos óxidos de ferro é mostrado na figura (VI-7c). No ponto isolétrico os óxidos não apresentam carga, sob condições alcalinas os grupos $-\text{FeOH}$ são neutralizados com a formação de água tornando as partículas eletronegativas, enquanto que em meio ácido a carga passa a ser positiva devido à incorporação dos íons H^+ . A tabela (VI-4) fornece os valores dos pontos isoelétricos para os principais hidróxidos de alumínio e ferro, e a tabela (VI-5) os valores onde a migração dos principais argilominerais é mínima.

TABELA (VI-4)

HIDRÓXIDO (*)	PI
de alumínio amorfo	8,3
Bayerita $\{\text{Al}(\text{OH})_3\}$	6,8
Gibbsite	4,8
de ferro amorfo	8,5
Lepidocrocita	5,4
Limonita	3,6
Goetita	3,2

(*) (288)

TABELA (VI-5)

MINERAL (*)	pH - MIGRAÇÃO MÍNIMA	(*) (289)
Montmorilonita	3,10	
Caulinita	3,05	
Ilita	3,45	

Note que o PI de um solo é um fator importante para a estabilização química, pois somente acima dele é que o consumo de íons hidroxila equivale realmente ao início da fase "estabilização". Se o pH do sistema for menor que o PI, cal será gasta para a neutralização de íons H^+ trocáveis sem contribuição alguma para a estabilização. Quando o $pH > pI$, as alterações detectadas praticamente por Russell são iniciadas.

A inspeção das tabelas anteriores mostra que tanto os argilominerais como os hidróxidos cristalinos, não são consumidores ativos de cal antes de se tornarem potencialmente reativos; ao passo que as espécies amorfas (e também a matéria orgânica) o são. Também de acordo com a tabela (VI-3) não é possível afirmar que o teor mínimo de cal necessário para o início das reações pozolânicas, é devido ao afastamento do pH desses materiais dos seus valores do PI.

Diamond e Kawanura (290) estudando a possibilidade de estabilizar solos argilosos para fins de controle da erosão, verificaram exatamente esse fato (utilizaram baixos teores de cimento, de 1 a 5%) e concluíram que apenas acima de $pH=11,5$ é que esse perigo de desestabilização fica ultrapassado. No próximo capítulo veremos que realmente, o comportamento da cal é anômalo.

Ainda sobre o problema da ação da cal na fase modi ficação, um outro caso merece ser revisto com atenção. Arman e George (291) ao estudarem a estabilização de solos orgânicos com cal, concluíram que para solos contendo até 20% de material orgâ nico, a adição de menos de 2% de cal é suficiente para satisfa zer a CTC dessa matéria orgânica, tendo sido assumido que a pH=7 a capacidade de troca está satisfeita.

A falácia dessa conclusão reside no fato da maté ria orgânica ter uma elevada CTC pH dependente, sendo da ordem de 200-400 meq/100g. Ruellan e Delitang (292) estudando um solo com 3,3% de matéria orgânica e 13,3% de argila, concluíram que o material de origem orgânica a pH-2,5 representava 19% da CTC e a pH=8,45% (ver tabela VI-5).

Van Raij (293) estudando 22 perfis de solos do Esta do de São Paulo, em amostras superficiais, encontrou valores de CTC da matéria orgânica de 190 a 410 meq/100g, sendo de 71% o va lor médio de contribuição da matéria orgânica para a CTC dos so los estudados.

Isto porque a sua CTC diferentemente da dos argilo minerais, depende essencialmente do pH, derivando de grupos car boxílicos e fenólicos. Maclean e Sherwood (294) pelos seus estu dos sobre os efeitos de materiais orgânicos no processo de esta bilização solo/cimento, indicaram que certas hidroxiquíninas são os componentes orgânicos ativos que interferem com as reações pozolânicas, devido à formação de complexos com o íon Ca^{+2} . De acordo com a tabela (VI-6) vê-se que à medida que o pH aumenta, o hidrogênio ligado a esses grupos se dissocia, combinando-se com a hidroxila formando água. Os íons H^{+} são então substituídos pe

los íons cálcio. Depreende-se portanto que esses íons H^+ não são trocáveis, mas sim neutralizáveis, sendo necessário para tal a presença de uma base como fornecedora dos íons hidroxila. Desse modo, a matéria orgânica consome cal.

Note-se então que 2% de $Ca(OH)_2$ representa 54,1 meq de íons Ca^{+2} em 100g de mistura, sendo que a pH=7 vinte por cento de matéria orgânica consome 33,2 meq Ca^{+2} , ao passo que a pH=8 esse valor sobe para 62,6 meq Ca^{+2} /100g, admitidos os valores da tabela (VI-6). Assim, ao ser atingido o pH=8, 2% (m/m) de $Ca(OH)_2$ já não é suficiente para satisfazer somente a CTC da matéria orgânica.

Antes de comentarmos um trabalho realmente importante, vejamos um outro aspecto que influencia diretamente o fenômeno da troca catiônica em solos. Muir (295) e Palmer et al. (296) determinaram a constante dielétrica de água (ξ) em diferentes sistemas argila/água a diversos teores de umidade. Observaram que o valor de ξ para a água adsorvida, variou de 3 a 50 quando a umidade variou de 0 a 89% respectivamente. Já em 1939 foram feitas determinações com vistas a obter valores para a constante dielétrica tanto dos solos como da água incorporada aos solos. Fletcher (297) e Anderson (298) foram os primeiros a efetuar tais medidas, mas só a partir do trabalho de Fripiat (299) é que tais experimentos tomaram ímpeto.

Estes resultados são estarrecedores, porque o valor de ξ para a água pura é igual a 80 e porque é uma medida do poder solvente (de dissolução) de um líquido. Ora, quando a água é introduzida num solo, seu poder de dissolução diminui mui

to, complicando mais ainda o já complicado problema da interação aditivo-água.

É um problema que merece toda a atenção, não resta dúvida; porém uma certeza nós temos: a troca catiônica envolve somente uma pequena fração da cal adicionada, e deve ocorrer dentro de um período que talvez varie de algumas horas a alguns dias.

TABELA (VI- 6)

pH	CTC (meq/100g)	
	Matéria Orgânica	Argila
2,5	36	38
3,5	73	46
5,0	127	54
6,0	131	56
7,0	163	60
8,0	313	64

Variação da CTC da matéria orgânica e da argila com o pH.

VI.4 - O trabalho de Cabrera e Nwakanma

Em 1979 Cabrera e Nwakanma (299a) apresentaram o primeiro trabalho onde a estabilização química de solos é tratada matematicamente. Após terem rejeitado o modelo onde a dissolução é a etapa controladora, optaram por um difusional que matematicamente se revelou coerente.

Para tal, prepararam suspensões solo/cal e seguiram cineticamente a reação pelo consumo de cal, medindo em deter

minados intervalos de tempo o íon Ca^{+2} . Mais detalhadamente foi feito o seguinte: (a) foram preparadas soluções pela mistura de 0,15 ou 0,10g de cal com 100ml de água destilada, (b) 2,5g de solo foram misturadas com um volume apropriado da solução alcalina, de modo que obtiveram suspensões com 4,5 ou 6,0% de cal, e (c) as suspensões foram seladas em recipientes plásticos, agitadas esporadicamente, e periodicamente analisadas para o íon Ca^{+2} na solução sobrenadante após centrifugação.

Alguns comentários devem ser feitos acerca desse trabalho, não só pela sua importância, mas também devido às interpretações e conclusões dos autores. Em primeiro lugar é notável o fato de que a cal foi adicionada aos solos, como uma solução aquosa saturada ou próxima da saturação (0,10g/100ml), isso implicando na existência de toda a cal dissociada nos íons Ca^{+2} e OH^- . Por outro lado, as relações água/sólidos foram iguais a 40 e 30 para as suspensões (0,15g cal/100ml) com 6,0 e 4,5% de cal respectivamente. Vários fatos surgem então de imediato: (a) a adsorção e a troca catiônica foram favorecidas ao máximo, (b) à temperatura de 22°C e nas condições indicadas, as reações pozolânicas são bastante lentas, o que juntamente com o item (a) torna delicada a interpretação dos resultados, e (c) a afirmação à página 204 de que os resultados experimentais não se adaptaram às relações baseadas nas equações que representam a teoria da dissolução, não tem sentido. Como testar tal teoria com os dados referentes ao consumo de cal, estando ela totalmente dissolvida? Mesmo que estivesse presente no estado sólido, os resultados deveriam ser referentes ou aos óxidos de ferro, ou à caulinita, ou ao material amorfo, etc., para que realmente pudesse ficar comprovada ou não a sua dissolução. Os dados apresentados à

página 202, encaixam-se perfeitamente nas equações (4) e (5) do trabalho discutido. A esse respeito valem alguns comentários sobre o comportamento do calcáreo (CaCO_3) em solos ácidos, pois ele já vem sendo estudado a mais de 60 anos.

A relação entre a granulometria do calcáreo e a sua qualidade (aferida por ensaios químicos) tem sido estudada empiricamente por diversos investigadores, e durante esses estudos alguns desenvolveram teorias para o processo do seu consumo nos solos. Os resultados dessas investigações, que sem dúvida se aplicam também à cal, foram revistos por Frear (300), MacIntyre e Shaw (301), Pierre (302), Walker et al. (303), Fippin (304), e Elphick (305).

Tais pesquisas de avaliação do uso de calcáreo, podem ser divididas em dois grandes grupos: (a) experimentos com respeito ao seu consumo em solos ácidos e (b) experimentos relativos ao efeito do tamanho das partículas sobre o crescimento de plantas. Evidentemente interessa-nos o primeiro grupo, do qual faremos então uma rápida revisão abordando os tópicos que nos interessam mais de perto.

Uma relação entre o tamanho das partículas de calcáreo e a velocidade de seu consumo ou desaparecimento nos solos, baseada na hipótese de igual redução para partículas do mesmo tamanho, foi investigada por Kriege (306), Salter e Schollenberger (307), Schollenberger e Salter (308), e Schollenberger e Whittaker (309). Tal hipótese afirma que a velocidade de redução do tamanho das partículas, é a mesma para todas elas. Swartzendruber e Barber (310) recentemente investigaram essa hipótese e apresentaram um desenvolvimento matemático já visto anteriormente, jun-

tamente com um rigoroso exame da sua validade experimental. O modelo obedece às mesmas imposições expostas no capítulo a equação a que chegaram sendo: $\alpha = 1 - (1 - Kt)^3$ (VI-46). As partículas de calcáreo não são esféricas, o que contraria uma das obrigações e naturalmente todo o cálculo. Argumentam os autores, que desde que diferenças à forma das partículas são parecidamente similares para os vários tamanhos do aditivo, os erros tendem a se cancelar mutuamente quando comparações relativas são feitas para os diversos tamanhos. Foram utilizados os dados fornecidos por Elphick (311), juntamente com a equação $(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - Kt$ (VI-46) que é uma variação da anterior. Ao plotarem $(1 - \alpha)^{1/3}$ contra tempo (semanas), obtiveram retas (de inclinação $-K$ e intercepto em 1).

Os mesmos autores apresentaram uma derivação alternativa e que também se adaptou aos dados, que é: $1 - \alpha = (D_0 - D)^3 / D_0^3$ (VI-47), e Elphick apresentou para a redução do diâmetro das partículas de calcáreo, a seguinte equação: $dD/dt = \Delta = D_0 \{1 - (\frac{M_0 - M}{M})^{1/3}\} / t$ (VI-48). A aplicação desta última expressão a dados tirados da literatura, forneceu um interessante resultado: a velocidade de redução do diâmetro das partículas de calcáreos de diferentes espécies, origens e tamanhos, aplicados em diferentes solos ácidos; variou de $0,07\mu$ /semana a $12,2\mu$ /semana, as medidas tendo sido feitas em períodos que variaram de 5 a 280 semanas.

Verificou-se também que a dissolução do calcáreo é reduzida a baixas temperaturas e muito sensível às concentrações de umidade e CO_2 dos solos. Shaw (312) determinou que a velocidade de dissolução é muito mais lenta a $10^\circ C$ do que a $30^\circ C$, que solos com 100% de saturação, consomem mais rapidamente o calcáreo do que se 60 e 80% saturados.

Aí estão portanto as evidências de que o calcáreo sofre um processo de dissolução, que obedece às equações (4), (5) e (6) apresentadas no trabalho de Cabrera.

A parte experimental também suscitou dúvidas, como por exemplo no modo operativo para a etapa final, a dosagem do Ca^{+2} . Para isso, foi dito que as suspensões foram centrifugadas e o referido íon dosado na solução sobrenadante. Ora, pelo menos uma lavagem de cada mistura deve ter sido feita, re-suspendendo-a em água destilada e centrifugando novamente, sob pena de incidência em erro devido à retenção de cal por absorção. A importância de tal detalhe pode ser atestada pelo estudo de Diamond e Kinter (02) analisado no capítulo II. Dentre o verificado por esses autores, encontra-se o fato de que a maior parte da cal retirada de solução, pode ser recuperada após duas lavagens.

As condições experimentais de ambos os estudos foram muito parecidas, e por uma análise comparativa fica à mostra claramente que os resultados de ambos praticamente conferem. Tudo indica então que o experimento feito em Leeds pode ter uma interpretação tal qual a proposta por Diamond e Kinter. Acontece que tal conclusão é complicada pelo fato de os solos brasileiros ensaiados conterem óxidos de ferro que recobrem total ou parcialmente os seus diversos constituintes mineralógicos. Aparentemente tal recobrimento é total, e tudo assim leva a crer, pois testamos dois dos solos utilizados por Cabrera - Nova Floresta e Cuitê. Desse modo, quando a fração fina ($<5\mu$) foi tratada com ditionito em meio cítrico tamponado a $\text{pH}=7,3$ por bicarbonato de sódio, os óxidos de ferro foram praticamente solubilizados e extraídos com apenas dois tratamentos, adquirindo uma coloração

creme. Isso pode ser tomado como evidência não só da baixa cristalinidade de tais óxidos, mas também e principalmente, do espalhamento e recobrimento total das superfícies dos minerais componentes da assembléia mineralógica. Tal foi comprovado por Lucena (313) que estudou a microestrutura desses solos utilizando a microscopia eletrônica de varredura. Verificou que a caulinita encontra-se continuamente coberta pelos óxidos de ferro, a ponto de não ser possível visualizar claramente a microestrutura e o arranjo geométrico das partículas do citado argilomineral. O mesmo não acontece com os grãos de quartzo por ter este mineral uma atividade superficial muito pequena. Apesar de tal cobertura poder ser muito delgada como foi sugerido por Lucena, a sua espessura, talvez de uns poucos angstroms, certamente é suficiente para atuar como uma barreira física protetora das partículas recobertas.

Veja por exemplo Frye et al. (314) e Thompson (315) para posteriores confirmações a este respeito.

Pode parecer estarmos sendo contraditórios, pois anteriormente descrevemos parte do trabalho de Farrell e Grim com o qual concordamos integralmente. Existem porém inúmeras diferenças importantes entre as duas situações. Farrell e Grim trabalharam com minerais praticamente monominerálicos, o processo detectado sendo pelo nosso ponto de vista idêntico ao proposto por Wollast (217) para os feldspatos. Já Cabrera e Nwakanma utilizaram solos mineralogicamente bem mais complexos contendo provavelmente compostos como a augelita - $Al_2(OH)_3PO_4$, melanterita - $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, Alunita - $(K,Na)O \cdot 4SO_3 \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ e jarosita - $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$, que podem ou não responder bem à cal. Porém, o mais

importante é a presença da cobertura de óxidos de ferro desde o início das medições.

Por outro lado, devido às já aludidas condições experimentais, não se deve esperar que um recobrimento das partículas reagentes pelos produtos formados, aconteça imediatamente apesar da equiaccessibilidade ter sido garantida. Acontece que isso se choca frontalmente com o recobrimento pelos óxidos de ferro, só existindo conciliação se considerarmos a camada óxica como perfeitamente permeável aos íons Ca^{+2} e OH^- . Mas nesse caso, a equação de Jander também não deveria ser seguida logo desde o primeiro instante do processo.

À página 202 os autores escreveram: "...it appears that the increases in strength of a soil-lime system beyond the seven day period cannot be explained in terms of generation of pozzolanic products, since this should be manifested by greater amounts of lime consumption". A nosso ver, o espaço de sete dias é muito curto para que as reações pozolânicas ocorram em toda a sua extensão, mesmo admitindo que o possível material amorfo existente reaja imediatamente. Além disso, o material amorfo geralmente é superestimado quando o método de análise utiliza o hidróxido de sódio 0,5N. Za-Moh (32) concluiu que tal prévia extração cáustica (NaOH) aplicada ao solo com o intuito de remover o material altamente reativo, tem pequena influência na resposta à estabilização, mas reduz enormemente e até elimina por completo, os efeitos benéficos dos aditivos outros que cal e cimento - Na_2SO_4 , NaCl , Na_2SiO_3 . Um método mais realístico e já adotado quase que por unanimidade na literatura pedológica, é o que faz uso do tampão oxalato a $\text{pH}=3,5$.

O quadro (VI-7) mostra os resultados obtidos pela extração com o tampão (pH=3,5), e com o ditionito tamponado em meio cítrico a pH=7,3, para as frações $<5\mu$ dos solos das jazidas Nova Floresta e Cuité.

TABELA (VI-7)

Solo Tratamento	Oxalato (pH=3,5)			Ditionito/Cit./Bic (pH=7,3)		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Nova Floresta	tr.	1,08	0,94	tr.	4,50	13,40
Cuité	tr.	1,46	0,56	tr.	7,68	—

As grandes quantidades de Al₂O₃ removidas pelo tratamento com o ditionito tamponado, provêm sem dúvida da dissolução de goetita aluminosa mal cristalizada e finamente dividida(316). Por outro lado, a alumina extraída pelo tampão oxalato pode ser considerada como essencialmente amorfa ou mal cristalizada, porque a goetita aluminosa é estável frente ao tratamento com tal reagente (317). O mesmo pode ser dito para o ferro solúvel no oxalato (318).

Em ambos os tratamentos extrativos, a sílica foi extraída em quantidades menores que 0,3%, isso indicando a virtual ausência de material alofânico e sílica gel livre, nesses solos. A quantidade de sílica extraída pela soda 0,5N é bastante superior à solubilizada pelos tratamentos anteriores efetuados, devido à parcial solubilização da caulinita pelo hidróxido alcalino. Já os resultados para a alumina são bem mais difíceis de serem comparados com os apresentados no quadro (VI-7), não obstante a ausência de gibsit, pois além de parte dela provir da caulinita, não se conhece bem o comportamento da goetita aluminosa frente à soda.

Os métodos utilizados são praticamente específicos para as extrações dos óxidos de ferro amorfos (oxalato) e os que formam microagregados e que por apresentarem carga positiva, depositam-se sobre as partículas dos argilominerais, recobrando-os. O ferro concrecionário (existente principalmente como magnetita e hematita) não praticamente atacado por tais métodos, que portanto podem ser vistos como específicos para os óxidos de ferro amorfos ou não, que recobrem as partículas de argila.

Enfim, inúmeros trabalhos publicados e discutidos nos capítulos anteriores, confirmam que muito pouca alteração ocorre nos minerais argílicos em mistura com a cal, em curtos períodos como 7 e 28 dias. Evidentemente concordamos que ocorreram reações químicas envolvendo sílica, alumina e ferro. Mas até que ponto? Não obstante, lamentamos que análises químicas para tais compostos não tenham sido feitas, pois sem dúvida alguma ajudariam a esclarecer esses problemas.

Finalmente, sugerem os autores que o aumento da resistência dos solos ensaiados é devido às mudanças na estrutura dos produtos cimentícios formados devido às reações pozolânicas ocorridas durante os 7 primeiros dias. Tal afirmação parece-nos perfeitamente válida para explicar um possível aumento na resistência de misturas solo/cal-cimento compactadas, mas independentemente do consumo de cal parar. Inclusive, a resistência pode diminuir tal como afirmou Sherwood (319) em solos que têm alto teor de alumina livre quando tratados com cal ou cimento. A sugestão é que inicialmente são formados os compostos $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, que posteriormente se alteram espontaneamente fornecendo $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Este último composto tem

propriedades cimentantes muito mais fracas do que os inicialmente formados, havendo então uma conseqüente redução na resistência. Ingles (158) ao verificar que a lenta expansão de misturas argilominerais/cal não altera a sua densidade seca, mas que apenas diminui a umidade, sugeriu que parte da água adicionada fica retida nas estruturas dos hidratos formados durante o período de cura, não sendo portanto expulsa à 105°C. Verificou também que tudo isso ocorre sem grande influência na resistência, e concluiu então que tal reforça o fato de que um aumento na cristalinidade dos produtos formados, não é necessariamente sinônimo de desenvolvimento de resistência.

Para não ficarmos apenas nas palavras, no próximo capítulo os dados numéricos fornecidos por Cabrera e Nwakanma são analisados sob outros pontos de vista, e discutidos quantitativamente.

Porém, a comparação como foi feita não é válida pois os autores extrapolaram os resultados obtidos com as suspensões para as misturas compactadas.

VI.5 - Mecanismos inferidos a partir do comportamento mecânico

Ingles (08) apontou vivamente a importância de se levar a efeito estudos detalhados sobre o comportamento mecânico de misturas solo/aditivo, como um possível meio de se elucidar o mecanismo do processo de estabilização. O melhor exemplo de um estudo dessa natureza, é o trabalho de Herzog (320), já mencionado anteriormente. Outros exemplos infelizmente não existem, mas nas áreas de concreto e agregados muito já foi estudado e discutido sobre mecanismos, utilizando-se para tal o comportamento me

cânico. Muitos desses trabalhos podem e devem ser repetidos com misturas solo/aditivos, pois é nossa certeza que resultados semelhantes poderão ser obtidos, com elevados dividendos.

Lyubimova e Pinus (321) mediram a microdureza ao longo de interfaces cimento/quartzo, e inferiram pelos resultados obtidos por meio de reação química, formou-se epitaxialmente hidrosilicato de cálcio (CSH), o qual recobriu os grãos. Outras investigações feitas utilizando microscopia ótica e eletrônica, e focalizando a morfologia e mineralogia da pasta cimentícia na interface cimento/agregado, forneceram evidências do crescimento epitático de produtos não só provenientes da hidrólise do cimento, mas também gerados por interação química na superfície do agregado. Embora os detalhes do processo não sejam conhecidos, havendo por isso discordância, a epitaxia aparentemente a nosso ver é a causadora do entrelaçamento mecânico necessário para o desenvolvimento de resistência mecânica. Arkori (322) fez um profundo estudo sobre o processo de interação entre a cal e várias pozolanas, utilizando microscopia eletrônica. Detectou a formação de hidrosilicatos fibrosos e de calcita, atribuindo ao entrelaçamento das fibras com as partículas da pozolana, o desenvolvimento da elevada resistência mecânica atingida.

Patten (323) mostrou diretamente que a ligação entre a pasta cimentícia e o agregado, apresenta uma componente química. Fê-lo utilizando uma silicone com a qual recobriu o agregado por meio de uma finíssima película desse composto (com a intenção de eliminar a possível interação química, presumivelmente sem alterar e afetar a natureza morfológica da ligação). Encontrou assim que misturas tratadas com a silicone, apresentaram

resistências bem menores à compressão e à tração em comparação com as não fratasdas.

Por sua vez, Chatterji e Jeffery (324) apesar de concordarem que o agregado pode e deve realmente fornecer parte do material necessário para a formação de hidrosilicatos, acabaram por concluir devido a exames por microscopia eletrônica de varredura, que não ocorre ligação química entre os materiais.

Um aspecto interessante e nunca abordado na literatura da estabilização, diz respeito ao possível papel do hidróxido de cálcio como ligante e gerados de resistência mecânica. Berger, Cahn e McBregor (325) discutiram tal possibilidade apresentando fotos com o intuito de mostrar que o Ca(OH)_2 deve contribuir para a resistência mecânica da pasta cimentícia. Porém, como eles próprios afirmaram, a questão deve ser melhor investigada no futuro. De pleno acordo.

Thompson (326) utilizando técnicas estatísticas (de múltipla regressão linear), tentou correlacionar o desenvolvimento de resistência mecânica com uma série de fatores, tais como a CTC, a mineralogia, o tipo de cátion trocável, a $\% < 2\mu$, os índices físicos (LL, LP, IG), o pH do material, o teor de matéria orgânica, a saturação em bases, a drenagem, e presença ou não de carbonatos. Os seus resultados foram interpretados sem sombra de dúvida da melhor maneira possível, mas a falha do planejamento foi não ter levado em conta as possíveis interações entre as variáveis selecionadas. Foi concluído que o conteúdo de matéria orgânica exerce um significativo efeito adverso sobre o processo de estabilização; que uma significativa correlação parece existir

entre a reatividade de cal e o pH do material, com a % de saturação em bases e também com o teor de minerais interestratificados.

Moore e Jones (327) continuaram o trabalho de Thompson tentando correlacionar o ganho de resistência mecânica com (a) as quantidades de SiO_2 e Al_2O_3 , solúveis em uma solução alcalina (NaOH -0,5N) de $\text{pH}=12,4$, (b) com o teor de Fe_2O_3 livre (extratível com conditionito tamponado a $\text{pH}=7,3$), e (c) com a superfície específica, dos solos ensaiados. Basearam-se no fato já naquela época aceito por todos, de que o aumento da resistência mecânica é devido essencialmente à reação química entre a cal e a SiO_2 e Al_2O_3 livres e liberadas pelos minerais existentes no solo - o resultado dessas reações sendo a estabilização. Tentaram comprovar também que a reatividade de um solo frente à cal, está diretamente relacionado com a superfície específica do mesmo.

Os solos foram tratados com 3,5 e 7% de cal, compactados na umidade ótima, e curados durante 28 e 56 dias. Surpreendentemente as correlações encontradas foram pobres e, mais surpreendente ainda, inversas para a superfície específica e % Al_2O_3 extraída. No caso do ferro, a correlação foi também inversa, porém altamente significativa, o que não é de causar surpresa, já foi discutido, e no da SiO_2 a correlação foi direta, mas estatisticamente não significativa.

Devido a tais resultados, os autores sugeriram que a hipótese de Eades, e podemos acrescentar também a de Diamond e Kinter (existência de ligações químicas resultantes da formação imediate de aluminatos e silicatos hidratados de cálcio), não são válidas.

Cremos ser esta conclusão, um tanto quanto precipitada. Primeiro porque é muito difícil interpretar resultados mecânicos com o fim de elucidar mecanismos (daí a escassez dos mesmos), e como acabamos de ver, a aproximação cinético-mecânica é a que melhores resultados produz, mas ainda assim difíceis de serem interpretados, tem a sua aplicação até o presente momento, bastante limitada. Em segundo, que mais importantes que as quantidades de sílica e alumina extratíveis pela solução alcalina, é o número de zonas reativas e de grupos OH^- superficiais, é a quantidade e a distribuição no seio da mistura, dos compostos neo-formados, é o grau de intimidade com que o aditivo alcalino foi misturado, e muitos outros. Como esses parâmetros podem variar enormemente, não é surpresa a não existência de correlações entre os valores de SiO_2 e Al_2O_3 afetadas e a resistência mecânica obtida.

Uma confirmação disso é que todos os ensaios baseados em extrações ácidas ou alcalinas como por exemplo os de Florentin, Mielenz, Sestini e Santarelli, Malquori e Sasso, Guilhaume, Poliet e Chausson, da ASTM (C-379/56T), e da ISO (ISO/TC 74-93), muito raramente fornecem correlações diretas estatisticamente significantes, entre as % SiO_2 e Al_2O_3 extraídas e a resistência mecânica do material pozolânico em questão.

Este fato é extremamente importante, e como veremos adiante é a base para descartarmos um possível mecanismo responsável pelo processo de estabilização.

Porém, são os ensaios cinético-mecânicos os que fornecem os mais interessantes resultados. Popovics (328) estu—

dando a cinética de endurecimento do cimento portland, encontrou que a equação abaixo descreve perfeitamente o processo:

$$-d^2s/dt^2 = a^2(s_0 - s) \quad (\text{VI-49})$$

onde: t = tempo no qual a amostra é testada.

s = resistência da amostra no tempo t .

s_0 = resistência da amostra num tempo infinitamente longo.

a = parâmetro que depende de uma série de fatores como finura, composição química, método de cura e de teste, etc., mas independe do tempo e da resistência.

Se as condições de contorno, $s = 0$ quando $t = 0$ e $s = s_0$ quando $t = \infty$, são aplicadas, então a solução da equação (VI-49) é:

$$s = s_0 (1 - e^{-at}) \quad (\text{VI-50})$$

O parâmetro a nada mais é do que a velocidade específica de endurecimento da pasta cimentícia.

Popovics também mostrou elegantemente que a equação (VI-50) é similar à que caracteriza um modelo reológico frequentemente utilizado para descrever o creep do concreto (329); e que a forma hiperbólica recomendada por Goral (330) para relacionar s x t , pode ser obtida a partir da equação (VI-49) por expansão em séries. No final do artigo o autor afirma que o modelo matemático também se aplica para a descrição do desenvolvimento do calor de hidratação, segundo resultados preliminares.

Está claro que a equação (VI-49) pode ser escrita de outra forma, como segue: $ds/dt = a (s_0 - s)$ (VI-51). Tal equação representa a cinética de 1.^a ordem.

Um outro artigo interessante foi apresentado por Eiju Yatsu (331) que estudou a expansão livre de uma série de rochas - milonito, serpentina, micaxisto alterado, xistos argilosos, ardósia e tufos - embebendo-as em água e medindo a expansão resultante, em períodos pré-determinados. O mecanismo físico-químico da embebição/expansão, é um problema assaz difícil, porém, Eiju concluiu que o processo é descrito por uma equação matemática de 1.^a ordem, ou seja:

$$p = p_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{VI-52a}) \quad \text{e} \quad \epsilon = \epsilon_0 (1 - e^{-k_2 t}) \quad (\text{VI-52b})$$

p = pressão de expansão

ϵ = deformação devida à livre expansão

p_0, ϵ_0 = pressão e deformação final (a um tempo infinito), respectivamente

k_1, k_2 = coeficientes das velocidades de expansão e deformação

Devido ao fato dos materiais ensaiados conterem minerais de argila do grupo das esmectitas, vermiculitas e cloritas, pode-se pensar que a sua expansão seja devida a tais minerais. As figuras (VI-08) e (VI-09) mostram as curvas $p \times t$ e $\epsilon \times t$ e a linearização dos dados para a pressão de expansão, segundo a equação cinética de 1.^a ordem. A forma signóide das curvas (p, ϵ) $\times t$, pode ser devida a um processo que se auto-desenvolve.

Pois bem, esses exemplos foram descritos porque frequentemente são encontrados gráficos relacionando a resistência adquirida por misturas solo/cal-cinzas-volante cimento com o tempo, tendo a mesma forma signóide. A figura (VI-10) mostra um exemplo dessas curvas, obtidas por Andrieux e Colambel (331a). A

interpretação de tais curvas está comentada no início do capítulo , e veremos mais adiante outras interpretações.

VI.6 - A alteração natural dos argilominerais em solos alcalinos e o comportamento químico dos carbonatos

VI.6.1 - Alterações em Solos Alcalinos Naturais

Em ambientes alcalinos naturais, só foram detectadas como espécies neo-formadas, o zéolito analcima (332) em solos alcalinos contendo Na_2CO_3 , e a paligorskita (333) em solos contendo MgCO_3 . A analcima segundo conclusão dos autores citados, foi formada às custas da degradação da montmorilonita. Encontraram o referido zéolito nas frações silte e argila grossa, ao passo que na argila fina só detectaram montmorilonita degradada.

A decomposição dos argilominerais em ambientes naturais sob condições - ácidas ou alcalinas - afastadas daquelas onde o mineral é estável, parece proceder-se geralmente por uma série de etapas de dissoluções incongruentes, estabelecidas localmente e próximas ao equilíbrio, que é parcial. O mineral se dissolve com a produção de um outro mineral (que lhe é adjacente num diagrama de equilíbrio), enquanto que a solução do solo permanece próxima ao equilíbrio que depende dos dois minerais. Após a dissolução ter sido completa, a composição da solução é novamente alterada, dependendo agora inteiramente do mineral neo-formado e estando próxima do equilíbrio imposto por tal composto, que passa então a ser dissolvido até o aparecimento de um terceiro mineral. A decomposição ocorre até que um dado mineral (ou minerais) seja estável em relação a todos os outros, nas circunstâncias ambientais. Porém, tal mineral estável é atacado pela

solução que percola o ambiente, sendo dissolvido, agora congruente_{mente}, mas muito lentamente.

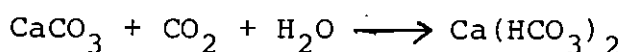
As velocidades de dissolução e de formação dos compostos são muito pequenas ($\sim 10^{-3}\%$ ao dia), o que inibe o equilíbrio entre os minerais presentes nas frações areia e silte e também com a solução do solo onde existem conjuntamente. Isto ocorre devido à pequena área por unidade de massa a do solo, e não devido a uma pequena velocidade por unidade de superfície. Como os argilominerais possuem uma grande superfície específica, estão frequentemente no equilíbrio ou próximos ao equilíbrio com a solução do solo. Por todas essas razões, a etapa controladora da sua transformação pode ser creditada à velocidade com que a solução do solo é renovada.

É evidente que tal situação não existe, nem mesmo no campo, para o caso da estabilização.

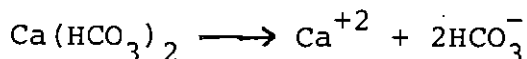
VI.6.2 - O Comportamento Químico dos Carbonatos

Segundo o levantamento feito anteriormente, assim que uma partícula de calcário é introduzida num solo ácido, ela sofre imediatamente uma dissolução lenta e gradual. O CaCO_3 dissolvido neutraliza os íons H^+ fornecendo Ca^{+2} , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ e H_2CO_3 que é perdido para a atmosfera ou permanece no sistema. Como isso ocorre?

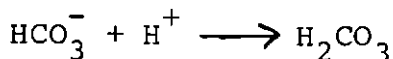
Inicialmente a dissolução depende da presença de CO_2 e de H_2O , que reagem com CaCO_3 segundo a equação:



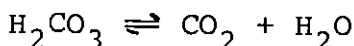
fornecendo bicarbonato de cálcio que se dissocia nos íons Ca^{+2} e HCO_3^-



o íon HCO_3^- (bicarbonato) reage então com o íon H^+ fornecendo H_2CO_3



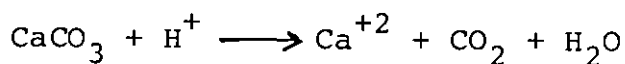
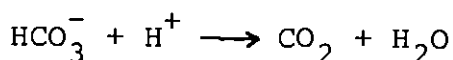
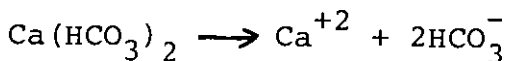
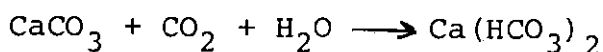
que é extremamente instável se decompondo imediatamente



que então re-iniciam o processo novamente.

É claro que uma outra série enorme de reações envolvendo as espécies acima escritas, porém as reações anteriores são sem dúvida alguma as principais responsáveis pela dissolução do calcário.

Podemos portanto escrever:

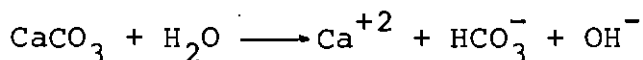


Tais equações representam a química do processo, indicando a sua dependência da pressão parcial do CO_2 na atmosfera do solo, e também da quantidade de íons H^+ deslocados pelo íon Ca^{+2} e em solução.

O CaCO_3 puro é muito pouco solúvel em água pura - 0,0134g/l - e um pouco mais em água saturada com CO_2 - 0,0196g/l. Scholoesing (334) estabeleceu uma equação importante para a dissolução do carbonato de cálcio, que é: $X^m = Ky$ onde $X = p\text{CO}_2$, y a massa de CaCO_3 transformada em $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, m e K constantes, inde-

pendente e dependente da temperatura, respectivamente. De acordo com a primeira equação acima, quanto maior o teor de água, mais rápida deve ser a reação. Não, pois à medida que a umidade aumenta o grau de aeração diminui, o que provoca uma queda na diminuição da concentração de CO_2 (podem ser considerados mutuamente exclusivos) na atmosfera do solo, e conseqüentemente na velocidade da reação. O mesmo pode ser concluído para o CO_2 , já que a formação do H_2CO_3 depende da solubilidade do gás na água (que depende da sua pressão parcial).

Na ausência de CO_2 ou quando sua pressão parcial é pequena (10^{-2} em solos superficiais mal aerados e $10^{-3,5}$ para solos bem aerados), a seguinte reação, hidrólise do CaCO_3 , passa a ocorrer:



Esta é a razão porque um solo calcáreo mal aerado, inevitavelmente torna-se excessivamente alcalino. É também uma possível explicação do fato de solos calcáreos invarialmente responderem bem à estabilização. Além de tais solos já estarem neutralizados ou praticamente neutralizados e saturados com Ca^{+2} , com a adição de água a pCO_2 diminui facilitando a hidrólise do CaCO_3 , que se junta à eficiência da cal.

Quanto à principal razão dos solos calcáreos responderem bem à estabilização com cal, o estudo de Blackmore (335) é altamente expressivo e esclarecedor, no tocante a essa parte. Estudou o referido autor a difusão dos íons hidroxila, adicionados como NaOH e Ca(OH)_2 , a partir dos poros formados por inter-agregados, para o interior dos microporos desses agregados formadores da estrutura (fabric) do solo. Isso foi feito pela lixi

viação do solo, com as bases citadas, que foi empacotado em colunas, e pelas medidas de pH e da condutividade elétrica no interior da coluna e nos extratos após a lixiviação. As colunas foram posteriormente à lixiviação alcalina, re-lixiviadas com água destilada, as mesmas medidas tendo sido efetuadas.

A conclusão foi que em sistemas contendo cálcio como o cátion dominante do complexo trocável, as hidroxilas são capazes de penetrar livremente nos microporos dos agregados e reagir com as arestas das partículas dos argilominerais. Quando o sódio é dominante, ambos os fenômenos anteriores são decididamente inibidos. A causa foi dada como sendo o fenômeno conhecido por exclusão aniónicas devido às duplas-camadas existentes nas superfícies das partículas argilosas principalmente.

Blackmore escreveu: "the ease with which the hydroxide ion can enter the fabric of clay soil and the ease with which it can approach clay particle edges, and thus adsorb there, is significantly influenced by the valence of accompanying cations. These apparently exert their influence through their effect on double layers, associated with the planar surfaces of clay, which act as regions of anion exclusion. When Na^+ dominates de exchange surfaces, double layers are more extensive, so there is an impediment to diffusion of hydroxyls through small pores into the fabric. The same exclusion operates to shield many clay edges from reactions with hydroxyls. With Ca^{+2} domination, a much smaller impediment exists, hydrolyls enter the fabric more freely and interact more freely with edges, both in channels and within the fabric".

Tal descoberta de Blackmore parece explicar o desempenho de solos calcáreos, além de levantar uma possibilidade de controle para o processo. Ele pode ser controlado por essa penetração da cal (Ca^{+2} e OH^-) no interior dos (micro) agregados, ou até na região interlamelar dos argilominerais (Eades e Grim (1960)). Sua velocidade pode depender não só da concentração de reagentes em solução e da dos sólidos, mas também da história do movimento dos reagentes através de canais, poros e orifícios, via difusão. Tal situação foi investigada por Helfferish (336) em materiais de troca iônica.

Mas a nosso ver, tal fenômeno não limita ou controla a velocidade do processo de estabilização, devido a uma série de evidências. Em sistemas onde NaOH é adicionado juntamente com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o processo sempre evolui com maior desenvoltura e melhores resultados são obtidos mais rapidamente. Outros compostos contendo sódio - Na_2SO_4 , NaCl , Na_2SiO_3 - quando adicionados, mesmo em pequena quantidade, intensificam consideravelmente as reações entre os materiais, o que é verificado pela maior abundância de produtos neo-formados (32), (336a).

Porém, deve ser observado que o CaCO_3 não tem ação estabilizante sobre qualquer tipo de solo, e nenhum solo calcáreo pode ser considerado como naturalmente estabilizado. Tal importância do CaCO_3 em estabilizar solos, confirma o tripé de equações anteriormente citadas, como sendo o conjunto de acontecimentos responsável pelas transformações mais ou menos rápidas que se verificam ao se efetuar a calagem de um solo. A reduzida importância da hidrólise da CaCO_3 , também fica confirmada.

Ora, isto é extremamente importante pois a cal além de efetuar as mesmas transformações iniciais que o calcário (só que bem mais rapidamente), também estabiliza de imediato o solo - o mesmo não ocorrendo na calagem. Isso induz a que se pense que tanto o íon Ca^{+2} como o íon OH^- tem papel ativo e imediato na estabilização. Note que raramente o pH de um solo que sofreu calagem, ultrapassa o valor 7,5.

Vejamos outros aspectos. A neutralização dos íons H^+ próximos às superfícies das partículas de CaCO_3 , causa naturalmente um aumento na concentração do íon Ca^{+2} nesses pontos, ocorrendo então o estabelecimento de um gradiente de concentração, o que causa a difusão do Ca^{+2} a partir das imediações dos cristais de CaCO_3 . Mas os íons Ca^{+2} que difundem, devem ser acompanhados por anions como o HCO_3^- , ou então deve existir uma contra-difusão de íons H^+ , Al^{+3} e outros, em direção à partícula de carbonato a fim de ser mantido o balanço de cargas. Então, a rapidez com que a massa de solo é afetada, depende da distância que as espécies Ca^{+2} e HCO_3^- devem percorrer antes que as zonas de neutralização ao redor das partículas de calcita sofram um entrelaçamento. Como já era de se esperar, as velocidades de difusão das espécies citadas, são muito pequenas. Por isso é que calcário finamente dividido e uniformemente distribuído por toda a massa do solo, fornece os melhores resultados, pois existem mais partículas por unidade de volume da mistura, suscetíveis de fácil dissolução. Tal reunião de condições leva ao alcance do efeito desejado, mais rapidamente.

Porém, em adição à difusão, pode ocorrer o seu transporte pelo fluxo de água que percola o solo. Longnecker e Spra-

gne (337) forneceram evidência experimental que a cal não se movimenta no solo tão rapidamente como o faria se tal movimento se devesse primariamente a um fluxo d'água percolante. De Turk(338) determinou com interessante experimento, que a máxima distância percorrida pelo íon Ca^{+2} em um solo ácido, a partir de uma fonte de calcáreo, foi igual a 0,6 e 1,7cm ao fim de 260 e 528 dias, respectivamente.

É interessante sabermos que a dissolução de calcita em água a 25°C e 1 atm. para a pressão parcial de CO_2 , segue a cinética de segunda ordem, mudando após certo tempo para cinética de quarta ordem. A água pura saturada com CO_2 (1 atm.) e a 25°C apresenta um pH igual a 3,9; quando a calcita é introduzida na água, começa a se dissolver e o pH conseqüentemente aumenta enquanto o equilíbrio com 1 atm. de CO_2 é mantido. A segunda ordem é mantida até que o pH da solução atinja o valor 5,94. A partir deste último valor até pH=6 onde a solução torna-se saturada em relação à calcita, a ordem cinética passa a ser igual a quarta ordem. O estudo completo e a técnica experimental, podem ser encontrados em (339).

Morse e Berner (340) utilizando a equação (VI-53) mostraram que a velocidade de dissolução de esferas de calcita suspensas em águas do oceano Pacífico num experimento feito por Peterson (341), é distintamente mais lenta que a esperada, se o processo fosse controlado por difusão molecular. Duas outras observações independentes concordam com tal conclusão. Primeiro, Sjöberg (342) mostrou que a energia de ativação para a dissolução da calcita em solução 0,7N KCl é distintamente maior que a esperada para um controle por difusão ou simples transporte.

$$V = \frac{D\phi\bar{A} (C_{eq.} - C)}{R} \quad (VI-53)$$

V = velocidade de dissolução expressa em massa por unidade de volume por unidade de tempo.

C = concentração na solução

Ceq. = concentração na saturação ou no equilíbrio

R = raio das partículas (esféricas)

D = coeficiente de dissolução na água, no solo, na rocha, etc.

ϕ = porosidade

\bar{A} = área das partículas ou dos cristais por unidade de volume de solução

Segundo, Berner e Morse (343) apresentaram fotografias tiradas com o microscópio eletrônico de cristais de calcita parcialmente dissolvidos em água marinha, que mostram ser o processo cristalográficamente controlado. O processo tendo sido efetuado num sistema bastante afastado da saturação, dever-se-ia esperar por um controle de dissolução via transporte. Porém, o observado nas fotografias - arredondamento dos cantos e arestas dos cristais - leva-nos obrigatoriamente a concluir por um controle via reação nas superfícies, a mesma conclusão obtida por Wollast (217).

VI.6.3 - A Cinética de alteração de silicatos e sedimentos

A cinética de alteração dos mais diversos minerais componentes de sedimentos, terrestres e marinhos, foram estudadas nas mais diversas situações. A literatura geoquímica é exageradamente extensa a esse respeito, não podendo ser revista inteiramente. Porém, consultas aos mais recentes trabalhos desse campo, evidenciaram um fato que queremos deixar registrado. Tal

fato fica evidente com a consulta à tabela (VI-8).

TABELA (VI- 8)

MATERIAL	K (ano ⁻¹)	K' (cm/ano)
Sedimentos (a)		
(i) oceano profundo	$0,2 \times 10^{-5}$ a 10×10^{-5}	—
(ii) perto da costa	0,02 a 0,5	—
Argilominerais (b)	2,4 a 21,0	—
Zéolitos (c)	4 a 12	—
Quartzo (d)	23,0	$0,41 \pm 0,06$ (d')
Sílica amorfa (e)	90,0 (*)	0,64
Conchas marinhas (f)	—	1 a 11

(*) K (dia⁻¹) - Van Lier et al., J. Phys. Chem., 64, 1975, 1960.

(a) Anikouchine, W.A., Dissolved chemical substances in compacting marine sediments, J. Geophys. Res., 72, 505, 1967; e Lerman, A., Maintenance of steady state in oceanic sediments, Am. J. Science, 275, 609, 1975.

(b) Lerman, A., Mackenzie, F.T., e Bricker, O.P., Rates of dissolution of aluminosilicates in seawater, Earth Planet. Sci. Lett., 25, 82, 1975 e Lerman, A., Migrational processes and chemical reactions in interstitial water, em The Sea, vol. 6, pg. 695, Ed. Wiley, N.Y., 1977.

Fração <62 μ , T = ambiente, Minerais: caulinita, illita, montmorilonita, beidelita e glauconita.

(c) idem (b) - zéolitos: analcima, filipsita e prenila

(d) fração <62 μ

(d') em água marinha, pH=8,0-8,4, 25°C

(e) idem (d') - (344)

(f) em águas marinhas superficiais - (344)

Como pode ser observado, a alteração desses materiais é regulada pela natureza por reações químicas que seguem a cinética de 1.^a ordem. A constante K' está relacionada com K pela seguinte expressão: $K=K'(S/V)$ onde (S/V) (cm^2/cm^3) representa a área superficial da partícula sólida por unidade de volume da solução. A constante $K(5')$ faz parte da equação de 1.^a ordem: $dc/dt = k (C_s - C)$ ($\text{g}/\text{cm}^3 \text{ seg.}$) e $K' = D/h$

Cabe aqui também relatarmos o trabalho de Jones (345) que ao examinar a cinética de dissolução da opala em meio alcalino ($\text{NaOH}-0,5\text{N}$), encontrou que o processo segue a cinética de 1.^a ordem. Não adiantou nenhuma explicação mecanística, mas afirmou que o exame microscópico das partículas de opala após determinados tempos de tratamento, revelou que tais partículas rapidamente tornam-se recortadas e corroídas localmente, as arestas adquirindo uma aparência serrilhada.

CAPÍTULO VII

RESULTADOS

VII.1 - Introdução

Chegamos finalmente ao capítulo onde tudo que foi apresentado como revisão e que também foi proposto no decorrer da exposição, é reunido aos resultados experimentais para a obtenção do modelo mecanístico.

VII.2 - O Consumo dos Materiais

A tabela (VII-1) mostra as quantidades de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , assim como também a de Ca(OH)_2 consumidas durante o processo. A simples inspeção revela uma série de fatos importantes. Na maioria das misturas, tanto a sílica como a alumina foram extraídas em proporções quase que estequiométricas, principalmente para as caulinitas. Isso pode ser tomado como indicação de que os minerais são atacados pelas superfícies prismáticas, não existindo seletividade - à longo prazo - no tocante às camadas tetraédricas ou octaédricas. No caso da laterita, tal fato mostra que a caulinita presente é a responsável pela formação de material cimentante. A esse respeito, a parte extrema direita da tabela (VII-1) mostra que os óxidos de ferro não têm influência marcante no processo. Isso é provado principalmente pelos resultados obtidos com a laterita. Nas outras amostras podemos explicar os resultados como sendo devidos à degradação da rede cristalina dos argilominerais. O ferro desse modo libertado, precipita como hidróxido assim permanecendo. É claro que a lixiviação ácida pode atingir regiões parcialmente afetadas e que ainda tenham os átomos de ferro fazendo parte da estrutura,

arrancando-os dela.

Com o objetivo de situar melhor o leitor acêrca desses números, comparemo-los com os de outros experimentos. Caulinita foi calcinada a 600°C durante cinco horas, ao fim das quais foi misturada com 1 e 2 moles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cada 1 e 2 moles de SiO_2 e Al_2O_3 respectivamente, a 20 e 80°C durante 28 dias, e em sistemas com a razão $\text{H}_2\text{O}/\text{sólidos}$ igual a 0,70. Ao fim desse tempo e a 20°C , o consumo da cal atingiu aproximadamente a 50% da cal inicial, enquanto que a 80°C esse valor foi igual a 70%. A mesma amostra misturada com 80% de cimento ($\sim 25\%$ da cal) e com razão $\text{H}_2\text{O}/\text{sol.}$ igual a 0,5, consumiu 50 e 90% da cal gerada, a 20 e 80°C respectivamente após 28 dias de cura. Aí esta porque Mielenz concluiu que os argilominerais "não apresentam propriedades pozolânicas".

Dos pouquíssimos resultados encontrados na literatura, selecionamos alguns particularmente esclarecedores. Os dados de Van Ganse são importantes porque indicam o consumo da cal em solos cauliníticos e ilíticos contendo C_aCO_3 , nos instantes iniciais do processo. A tabela (VII-2) mostra alguns desses resultados. A tabela (VII-3) retirada e formada com os dados de Ringsholt e Hausen (345), mostra que o consumo da cal está intimamente ligado à temperatura e à energia de compactação utilizadas. O solo laterítico - 24% quartzo, 29,5 caulinita, e 42,6 óxidos ferro - foi misturado com 17% da cal e aproximadamente 14% de água, sendo então compactado com uma energia de 300 Kg/cm^2 . Esses resultados não deixam de ser surpreendentes devido à quantidade de água presente nas misturas. Apesar do material existir em pequena porcentagem, somos compelidos a pensar na exis-

tência de um mecanismo onde ocorra a reciclagem tanto da água como também de parte dos íons hidroxila.

Verificamos que os materiais testados não reagem com a cal em ausência de água. Isso foi verificado em misturas preparadas com os componentes secos em estufa a 110°C durante 48 horas. Sem excessão, todas elas apresentaram extrações de SiO_2 , Al_2O_3 praticamente nulas.

VII.3 - A Análise Difratométrica

As figuras (VII-1) a (VII-15) mostram os difratogramas selecionados para a discussão. Em todos eles estão indicados os picos referentes aos reagentes e aos possíveis compostos neo-formados.

Os gráficos dos solos e dos argilominerais, são bastante claros. A amostra folhelho apresenta os picos relativos à montmorilonita, illita e caulinita; o caulim cetrel tem a sua excelente cristalinidade posta em evidência, enquanto o Americano é típico de uma caulinita desordenada. O solo de Palmar revelou conter a montmorilonita, a mica e a caulinita, sendo que parte dos minerais 2/1 existe na forma interestratificada. A laterita por sua vez, revelou unicamente a caulinita como argilomineral.

Os traços de difração para as misturas curadas, revelaram praticamente os mesmos fatos. A simples inspeção revela de imediato que:

(a) houve interação química em maior ou menor grau, dependendo

do modo de preparo das misturas (% cal, % H_2O , temperatura ...). Tanto o hidróxido de cálcio como os argilominerais foram consumidos, ou melhor, consumiram-se mutuamente.

- (b) dos compostos neo-formados- detectados tentativamente - apenas o CSH (I) foi identificado na série dos hidroxilicatos na série dos hidroaluminatos - presentes aparentemente mais bem cristalizados - incluem-se possivelmente os seguintes compostos: C_4AH_{11} , C_2AH_4 , C_3AH_6 e C_4AH_{13} . Apenas o C_2ASH_8 foi apresentado como possibilidade de ocorrer na série dos hidroaluminosilicatos de cálcio.

Vejamos então algumas particularidades notadas por uma análise mais profunda. Começemos com as suspensões. A figura (VII-7a) mostra o difratograma do caulim cetrel, vendo-se nitidamente que a caulinita não teve as superfícies basais praticamente alteradas, o que pode ser inferido pelos picos (001) e (002) agudos e com máxima intensidade. Já as superfícies prismáticas foram drasticamente reduzidas, o que pode ser provado pelo quase desaparecimento dos tripletes. Porém, o mais importante e não menos impressionante, diz respeito à ausência total de picos de difração referentes ao $Ca(OH)_2$ e também para a calcita. A mistura foi preparada de modo a conter 50% da cal e 50% de caulinita (base seca). Tal proporção levando-se em conta a água adicionada passa a ser 4,5% da cal e 91% H_2O . A análise por dissolução seletiva revelou que da quantidade inicial de caulinita, 4,5% perderam a identidade sendo extraídas pela lixiviação; e por outro lado o sobrenadante apresentou forte reação positiva com o oxalato, indicando a presença da cal dissolvida. Somos então levados a crer que à medida que a cal foi sendo adsorvi

da, mais cal foi entrando em solução. Mas é impossível que todo o hidróxido presente tenha sido solubilizado. É evidente também que a caulinita não foi a responsável por tal fato, pois apenas 2,25% (base seca) foi consumida. O fato torna-se mais intrigante ainda quando se sabe que o material em suspensão foi centrifugado, seco em estufa a 60°C e submetido ao RX.

O folhelho e Palmar não apresentaram também os picos principais referentes aos argilominerais que presentes e do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adicionado. A laterita apresenta do mesmo modo, ausência total dos picos principais da caulinita, mas em $20=18^{\circ}$ pode ser visto uma pequena linha referente ao hidróxido de cálcio.

Nas misturas em pasta são bem visíveis as linhas de difração referentes ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$. O pico (001) aparece sempre em tamanho reduzido, ao passo que o (002) ocorre com máxima intensidade. As linhas referentes aos argilominerais não são visíveis. Note que o modo de preparo das pastas para a difração, foi o mesmo que para as suspensões. A amostra laterizada dá impressão que foi intensamente atacada. De fato, nas proximidades de $20=11,5^{\circ}$ aparecem picos agudos relativos a hidroaluminatos cálcicos, e a linha (001) da caulinita quase que se confunde com o background. A principal linha da cal ($20\approx 18^{\circ}$) aparece muito reduzida indicando aparentemente um grande consumo desse composto.

O material compactado apresenta particularidades interessantes. O caulim cetrel teve as linhas (001) e (002) da caulinita, bastante reduzidas e com intensidades aproximadamente iguais. Os dois planos cristalográficos devem ter sido ata

cados igualmente. Os tripletes foram drasticamente afetados, o primeiro tendo sido reduzido e deformado, enquanto que o outro desapareceu. Nesse caso, a caulinita sofreu um ataque mais generalizado. Não são notadas as presenças da cal e da calcita. Para as outras amostras, os difratogramas são praticamente idênticos devendo ser observado que em nenhum deles aparecem as linhas da cal e da calcita, a não ser alguns halos duvidosos em certos casos.

As figuras (VII-14B) e (VII-15) mostram os difratogramas relativos à mistura da fração $<50\mu$ com cimento Portland, compactadas numa umidade pouco acima da ótima. Com 10% de cimento as reflexões principais da caulinita diminuíram apreciavelmente e aluminatos são nitidamente identificados. Com 50% de cimento as linhas do citado mineral ainda são vistas, e com 75% do aditivo os indícios da caulinita praticamente desapareceram, a não ser por um pequeno pico em torno de $20=12^{\circ}$. Tal pico pode ser devido a um mínimo de cristalinidade que ainda vista ao argilomineral.

O decrescimo da intensidade e o desaparecimento das linhas de difração, pode ser explicado pela possível existência de tensões nas rêdes cristalinas dos minerais argilosos, devido à introdução ou à formação de micro regiões neo-formadas químicamente. Seria o resultado da epitaxia ou topotaxia. Tal explicação é especulativa e deve ser abandonada até prova contrária. Assim, o desaparecimento das linhas de difração deve ser creditado à determinação do reticulado cristalino, ou a qualquer outro impedimento que obscureça a difração. A destruição total da argila deve ser posta de lado como já vimos anterior-

mente pelos valores de α . Resta portanto admitir e procurar o impedimento responsável por esse comportamento. Pettry e Rich (346) trataram diversos solos contendo toda a gama de argilominerais, com 5% da cal (base seca) e descobriram que ao fim de 100 dias as linhas de difração de todos os minerais haviam desaparecido por completo, mas assinalaram linhas para a cal e para a calcita. Resolveram então lixiviar as misturas com HCl diluído observando o reaparecimento dos picos originais presentes nos solos, e com aproximadamente as mesmas intensidades. Esse efeito causado por apenas 5% de aditivo é desconcertante. Os autores concluíram então que o obscurecimento da difração só pode ser causado pela existência de uma proteção superficial nas partículas argilosas. Mais adiante discutiremos um modo como isso pode ocorrer, pelo recobrimento das partículas de argila com cal. Por enquanto a questão permanece em aberto.

O que não resta dúvida é que mesmo à 20-25°C esse tipo de material natural abundantemente encontrado, apresenta atividade pozolânica - reagindo com a cal em presença de água - gerando produtos cimentantes e materiais convenientemente resistentes. Essa resistência, ou melhor essa atividade pozolânica é acentuada com o aumento de temperatura (na faixa 20°C - 100°C) e da energia de compactação, sendo também extremamente sensível à quantidade de água disponível.

VII.4 - Os Experimentos de Dispersão e Agregação

VII.4.1 - Esclarecimentos preliminares

Deve ser dito que geralmente não se reconhece a existência de diferenças entre coagulação, floculação, e gelati

nização. Todos esses termos envolvem partículas coloidais que se ligam umas às outras formando reticulados tri-dimensionais. Porém, quando um sol é gelatinizado ele inicialmente torna-se viscoso e então desenvolve rigidez. Por outro lado, quando é coagulado ou floculado, forma-se um precipitado. Se o sol for concentrado, tal precipitado é geralmente volumoso a ponto de poder separar-se e passar a existir como uma massa tixotrópica. Mas se ele é diluído, o precipitado invariavelmente sedimenta.

La Mer e Healy (347) discutiram com detalhes tais diferenças, e propuseram que o termo floculação seja utilizado como um caso especial de coagulação, no qual a estrutura final é gerada por pontes de moléculas orgânicas ou por partículas inorgânicas coloidais, dando origem a uma rede frouxa tri-dimensional tendo poros que permitam uma fácil filtração. Desse modo eles preservaram ao termo floculação, o seu sentido original - de uma estrutura relaxada, aberta, formada por flocos, tal qual um tufo de algodão. Já o termo coagulação deve ser usado para os casos onde as partículas são forçadas a formarem agregados relativamente densos que sedimentam compactadamente, e portanto em contraste com a floculação, são difíceis de remover por filtração. É evidente e lógico, que não existe uma clara distinção entre os termos. É também facilmente compreensível que tais diferenças quase que só são notadas em suspensões diluídas contendo não mais que alguns por cento de substrato coloidal. Em suspensões concentradas pode-se identificar um gel, pois geralmente é rígido, mas não entre um floculado e um coagulado.

Esse problema se intensifica enormemente quando

consideramos materiais argilosos (veja por exemplo a referência), além de existirem outras dificuldades já debatidas. Como por exemplo, é possível falar em floculação para um solo que in situ na maior parte das vezes já está floculado? Alguns autores tentaram introduzir o termo super-floculação para contornar tal situação, mas ainda assim cremos não ter sido superado o inconveniente.

Devido então ao discutido, será utilizado, neste capítulo unicamente o termo agregação para referirmo-nos tanto as conhecidas modificações iniciais resultantes da introdução da cal num solo, como também para a descrição dos experimentos - feitos com suspensões diluídas - com o intuito de esclarecer justamente tais modificações.

VII.4.2 - Os tipos de floculação e a ação da cal

O fato de que íons Ca^{+2} (sais de cálcio) agregam a argila de solos muito rapidamente em meio alcalino, e relativamente devagar em meio neutro, é facilmente demonstrado e fato conhecido de todos.

Tal agregação das partículas em suspensão é uma consequência da neutralização das cargas elétricas das partículas, pelos íons de carga oposta ou por outros colóides; e como se sabe que a alcalinidade aumenta a carga negativa total dessas partículas, a agregação dos argilominerais pelo hidróxido de cálcio é manifestadamente anormal.

Teoricamente existem pelo menos três maneiras possíveis de ação quando uma suspensão de material argiloso torna

-se agregada pela introdução de um eletrólito.

(1a.) por agregação direta ou normal, devida à ação de um íon sobre a partícula.

(2a.) por agregação indireta, o que ocorre quando o composto adicionado à suspensão dá origem à reações químicas que geram produtos que agem como agentes agregadores.

(3a.) por agregação anormal, tal como a que ocorre se o agregante apresenta ação precipitante num material que protege a partícula, ou que esteja absorvido por ela.

Mas porque a cal apresenta comportamento anormal? Aquele que já trabalhou na dispersão de solos e argilas sabe que bases fortes como o NaOH e fracas como o NH_4OH , dispersam facilmente a fração fina coloidal desses materiais. Quando livre de óxidos, o solo é disperso até pelo Na_2CO_3 em suspensão a 2% (pH=10,4), porém quando se utiliza o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - dentro das condições usuais - toda e qualquer tentativa no sentido desejado, é infrutífera.

Para responder a pergunta feita acima, cuja resposta é uma das chaves da estabilização, alguns experimentos foram feitos em tubos de ensaio, utilizando suspensões diluídas.

VII.4.3 - O efeito do íon OH^- na agregação com íons Ca^{+2}

(1) duas porções de 10 ml de uma suspensão (0,7 g/l) foram postas em tubos de ensaios, adicionando-se em seguida uma gota de NH_4OH N/4. Em ambos os tubos a peptização foi visível

claramente. O efeito porém, não foi instantâneo, cinco a dez minutos tendo sido necessários para o efeito se tornar visível.

O experimento foi repetido variando-se o tempo e a quantidade de NH_4OH adicionado, mas os resultados indicaram consistentemente que o hidróxido amoniacal peptiza os argilominerais e que a peptização continua durante um período de tempo mensurável até atingir um máximo efeito, sendo que a ação é tão mais rápida quanto maior fôr a concentração do hidróxido.

(2) a 10 ml das suspensões foram adicionados 1 ml de $\text{NH}_4\text{OH-N/25}$ e após repetidas inversões dos tubos juntou-se 1 ml de $\text{CaCl}_2\text{-N/25}$. À outra alíquota da suspensão foi adicionado somente 1 ml $\text{Ca(OH)}_2\text{-N/25}$. Novamente os tubos foram invertidos e postos em repouso.

Aqueles que receberam o NH_4OH primeiro e o CaCl_2 logo após, agregaram muito antes dos que receberam somente o Ca(OH)_2 . Para se testar se os íons NH_4^+ e Cl^- foram os responsáveis por tal diferença, os experimentos foram repetidos usando-se agora 2 ml de uma mistura contendo partes iguais de NH_4OH e CaCl_2 ambos N/25. Os resultados foram os mesmos de anteriormente.

É preciso ter em mente que é muito difícil para o experimentador, tratar as suspensões diferentemente no mesmo momento. Mesmo assim os experimentos foram feitos repetidamente e alternando-se a ordem dos tratamentos. Todas as repetições indicaram que a adição do íon OH^- antes do íon Ca^{+2} , causou sempre uma agregação mais rápida e mais volumosa, em comparação com a

adição dos dois íons juntos como $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Porém, a adição concomitante dos íons Ca^{+2} e OH^- , causou visivelmente uma agregação bem mais rápida e volumosa do que a adição de somente um sal neutro de cálcio - CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{AC})_2$ e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

(3) por meio de um procedimento similar ao anterior, o efeito da adição do íon OH^- primeiro e do Ca^{+3} depois, foi comparado com o obtido pela adição inicial do Ca^{+2} e posterior da OH^- .

A adição do íon OH^- primeiramente - em todos os tubos - mostrou invariavelmente uma melhor agregação de todos os materiais. Parece que há uma pequena diferença entre adicionar primeiro o Ca^{+2} e então o OH^- , em comparação com a adição dos dois íons ao mesmo tempo, não restando dúvida quanto ao fato de que quanto maior é o tempo de separação entre a adição inicial do íon OH^- e a posterior do Ca^{+2} , mais rápida e intensa é a agregação do material argiloso.

(4) a influência do tempo de contacto entre o NH_4OH e o material argiloso, sobre a subsequente ação do CaCl_2 foi examinada. A vários tubos das suspensões foi adicionado então NH_4OH até que sua concentração chegasse próxima de N/250. Os tubos foram agitados repetidas vezes e deixados em repouso por 5 minutos. Após tal tempo, 1 ml de CaCl_2 -N/25 foi adicionado a cada tubo, que foi invertido e deixado de lado. Nova bateria de suspensões foi igualmente tratada, sendo que o CaCl_2 -N/25 (1 ml) foi adicionado imediatamente após o hidróxido de amônio.

A agregação foi quase que imediata nos tubos que receberam o tratamento alcalino durante 5 minutos, e várias repetições do experimento consistentemente mostraram que com pequenas quantidades de NH_4OH , o tempo de contacto - dentro de certos limites - afeta a subsequente ação do CaCl_2 na agregação dos materiais.

(5) verificou-se também o efeito da variação da quantidade de NH_4OH , na subsequente ação de sais de cálcio sobre o material argiloso. A faixa das concentrações de NH_4OH nas suspensões foi de N/30 a N/3, tendo sido concluído que a variação nessa faixa não influencia a agregação dos materiais. Outros experimentos foram feitos com concentrações mais baixas de NH_4OH . Assim, uma série de tubos contendo cada um 10 ml de suspensões argilosas, tiveram as concentrações do hidróxido amoniacal acertadas entre N/5000 e N/100. Concentrações de NH_4OH maiores que N/200 causaram claramente uma intensificação na agregação, ao passo que abaixo dessa concentração aparentemente não foram verificadas diferenças.

VII.4.4 - A ação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em baixas concentrações

Uma série de tubos contendo 10 ml das suspensões, receberam $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de modo que a sua concentração final estivesse entre N/5000 e N/450. Outra série de tubos foi tratada com sais de cálcio (cloreto, acetato e nitrato) nas mesmas concentrações do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ da primeira série, e uma terceira série não recebeu tratamento algum.

Foi verificado que para concentrações de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ maiores que N/1400, o hidróxido de cálcio agregou os materiais

bem melhor do que qualquer dos sais de cálcio; mas para concentrações abaixo de N/1400, o CaCl_2 foi de longe o melhor, apesar de o Ca(OH)_2 nessa concentração também ter causado agregação muito lenta e limitada - assemelhando-se muito ao comportamento dos materiais com NH_4OH . Testou-se também as concentrações N/75 e N/100, obtendo-se rápida e eficiente agregação em todos os casos.

VII.4.5 - O efeito do CO_2 sobre a agregação da argila pelo Ca(OH)_2

Temos portanto a constatação de que suspensões de argilominerais são melhor agregados pelo Ca(OH)_2 do que por um sal de cálcio neutro.

Os experimentos feitos para tal constatação foram repetidos para os mesmos materiais, e após a agregação, CO_2 foi borbulhado nos tubos tratados, que foram então deixados em repouso e observados.

Os sistemas tratados com sais de cálcio, agora agregaram um pouco mais rapidamente do que os outros, que se comportaram exatamente como aqueles que receberam como tratamento, o bicarbonato de cálcio - $\text{Ca(HCO}_3)_2$. A superior agregação provocada pelo Ca(OH)_2 é reversível se tratada com CO_2 .

Tal reversibilidade ao CO_2 sugere a possibilidade da agregação dos argilominerais ser devida à formação de CaCO_3 . Examinamos tal hipótese, fazendo os seguintes experimentos:

(a) Vários tubos foram arranjados, de modo que a metade continha 10 ml das suspensões, e a outra metade 10 ml de H_2O des

tilada. A esses contendo água destilada, CO_2 foi borbulhado de modo que a sua concentração variou de uma parcial substituição do ar dissolvido, até a completa saturação da água. A cada um dos tubos foi adicionado então 1 ml de Ca(OH)_2 , que foram em seguida agitados e postos em repouso. As suspensões de argila agregaram como previamente descrito, enquanto que em apenas alguns tubos que continham $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ foi detectada uma turbidez, mas de modo algum comparável com os precipitados nos tubos com argilominerais.

- (b) uma série de tubos contendo suspensões dos argilominerais, foi tratada com Ca(OH)_2 até completa agregação. Por meio de uma pipeta adicionou-se uma gota de HCl diluído diretamente em contacto com o precipitado. Este foi dispersado mas sem efervescência alguma.
- (c) suspensões foram preparadas com todas as amostras citadas e agregadas com Ca(OH)_2 . Paralelamente, outra série de suspensões foi preparada e agregada com CaCl_2 . Os agregados foram então deixados em repouso durante 8 semanas. Ao fim desse tempo, não foi notada nenhuma diminuição do volume em qualquer precipitado produzido pelo hidróxido de cálcio. Os tubos foram invertidos e a sedimentação se processou tal qual anteriormente.

Por outro lado, verificamos que precipitados de CaCO_3 - formados pela mistura de Ca(OH)_2 e Na_2CO_3 - perdem o estado floculento tornando-se pós finos em alguns minutos.

Devemos informar também que os materiais agrega

dos pelo sal neutro de cálcio - CaCl_2 - o foram fornecendo sem pre precipitados menos compactos do que os obtidos utilizando -se $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

(d) diversas suspensões foram tratadas com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -N/25 e $\text{Ba}(\text{OH})_2$ da mesma concentração. Dentro da nossa capacidade de observação, não foi possível notar diferença alguma en tre a ação dos dois compostos. É fato conhecido e facilmente verificável, que existe uma enorme diferença entre a a ção de quantidades equivalentes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ em soluções diluídas de carbonatos e ácido carbônico. A segun da substância dá origem a precipitados massivos, enquanto que a primeira provoca apenas uma pálida turbidez.

Comentários e discussão

VII.4.6 - A agregação por sais neutros de cálcio

Quando soluções de sais neutros entram em contac to com solos, uma troca catiônica ocorre entre o solo e a solução. Tomemos como exemplo o KCl utilizado corriqueiramente para a análise de cátions trocáveis. Quando um solo é introduzido nu ma solução de KCl, o íon K^+ desloca outros íons - Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , etc... - inclusive H^+ e Al^{+3} , que passam para a solução en quanto que uma quantidade equivalente de íons K^+ tomam o lugar desses cátions deslocados, a consequência sendo a floculação do solo.

Parte dessa ação flocculante pode ser devida aos cátions deslocados pelos íons K^+ , o mesmo podendo ser afirmado para a floculação de suspensões argilosas pelo íon H^+ , que des

loca o Al^{+3} da rêde cristalina e provoca a floculação.

Tal efeito indireto não é facilmente demonstrado, experimentalmente, parecendo-nos que ele complica a interpretação do fenômeno de agregação principalmente se a concentração do sal ou do ácido for pequena. Essa é a possível explicação para a ação de sais neutros como os cloretos de sódio e potássio.

VII.4.7 - A reversibilidade da agregação pelo Ca(OH)_2 efetuado pelo CO_2

Analisemos a possibilidade da formação de CaCO_3 ser a responsável pela agregação da argila quando esta é trata da com Ca(OH)_2 . Os experimentos anteriormente descritos, apontaram que a agregação de solos e argilominerais   revertida pelo CO_2 e na oportunidade da descrição experimental, comentamos que tal efeito podia ser devido à formação de CaCO_3 . Ficou claro pelos experimentos que a formação de CaCO_3 não influenciou na agregação an mala dos argilominerais pelo hidróxido de cálcio, certamente não sendo a sua causadora. Senão vejamos:

- (a) quando o Ca(OH)_2 é adicionado   água contendo CO_2 , não h a a formação de um precipitado que possa em qualquer momento causar, talvez por oclusão, a formação do volumoso precipitado que se forma quando a mesma quantidade de Ca(OH)_2 é adicionada à suspensão argilosa.
- (b) quando HCl diluido foi introduzido contactando diretamente o precipitado proveniente da agregação do material argiloso pela cal, não se notou a formação de CO_2 que seria revelada por maior ou menor efervescência. Tal seria esperado se a

formação de CaCO_3 tivesse ocorrido em quantidade suficiente para arrastar as partículas argilosas.

- (c) o precipitado resultante da ação do Ca(OH)_2 sobre os argilos minerais, permaneceu várias semanas sem apresentar qualquer modificação visível do seu volume e da sua aparência geral.
- (d) em concentrações equivalentes, os hidróxidos de Ca e Ba tanto quanto pode ser observado, tiveram o mesmo efeito sobre as suspensões. Sabe-se que seus efeitos visíveis em água contendo CO_2 são grandemente diferentes.
- (e) o prévio tratamento das suspensões argilosas com NH_4OH , facilitou a floculação pelo HCl e pelos sais de cálcio - a presença de carbonato devendo ficar completamente fora de dúvida por causa do excesso de ácido presente.

Cremos portanto, que esses fatos indicam claramente que a formação de calcita não pode contribuir senão com um efeito sem importância na agregação do material argiloso efetuada pelo Ca(OH)_2 e/ou pelos sais de cálcio em meio alcalino.

VII.4.8 - O efeito do íon OH^- sobre a ação do íon Ca^{+2} na agregação

Já ficou claro que existem dois mecanismos primários pelos quais compostos de cálcio agregam solos e argilominerais. Um é operativo em meios ácido e neutro, e o outro em meio alcalino.

Os experimentos mostraram que tanto o volume do

precipitado quanto a velocidade de sua formação, são maiores se o íon OH^- é posto em contacto com o material argiloso primeira mente do que com o íon Ca^{+2} . Dentro de certos limites, tais e feitos são nítidamente incrementados quanto maior for o tempo decorrido entre a adição da hidroxila e do íon cálcio; e também quanto maior for a concentração da hidroxila, ou seja, quanto maior for o pH do meio.

Podemos concluir então que a hidroxila opera de dois modos diferentes e em colaboração íntima com o Ca^{+2} para a agregação de solos e argilas. Anteriormente já havíamos alerta do para tal possibilidade. Primeiramente, a hidroxila produz a alcalinidade necessária para a combinação ou a ad-absorção do Ca^{+2} ou do CaOH^+ com a superfície da partícula coloidal. Se adi cionado antes, o íon OH^- peptiza o material produzindo uma maior superfície de exposição havendo então como consequência o aumen to da primeira ação. Já a ação do íon Ca^{+2} é qualitativamente a mesma se adicionado antes ou após o íon OH^- - se após, sua ação é intensificada devido à maior superfície exposta para a intera ção química. Na estabilização, os dois íons são adicionados si multaneamente podendo-se considerar que a hidroxila e é primei ro quando se utiliza uma base solúvel - NaOH por exemplo - já que a sua ação inibe por certo tempo a da cal. O efeito da dis persão inicial - quando se adiciona NaOH a um solo argiloso, foi detectado por Ingles que verificou que tanto a caulinita como a montmorilonita quando em misturas com NaOH, após a compacta ção da umidade ótima, tiveram as suas resistências à compressão simples sensivelmente diminuídas durante um certo período de tempo.

VII.4.9 - O efeito da concentração de Ca(OH)_2 e sua ação sobre a argila

Os experimentos demonstraram que em concentrações bastante baixas, o Ca(OH)_2 é nitidamente inferior aos sais neutros de cálcio para a agregação dos argilominerais. Verificamos que existe uma quantidade, que é dependente do tipo de material, da quantidade de água, etc..., que é mínima e a partir da qual o comportamento do hidróxido muda completamente. Abaixo dessa concentração mínima, o seu comportamento é normal, ou seja, observa-se a dispersão do material argiloso em suspensão. Acima, provém a agregação rápida desse material.

Nas condições ensaiadas tal concentração mínima foi aproximadamente igual a N/1500. Chamado essa concentração mínima de limiar eletrolítico, comparemos o seu valor para diversos sais de cálcio. A tabela (VII-4) fornece tais valores.

COMPOSTO	CaCl_2	$\text{Ca(NO}_3)_2$	CaSO_4	$\text{Ca(HCO}_3)_2$
Limiar eletrolítico	0,00125 a 0,0005 N	0,00125 N	0,00125N	0,00125N

TABELA (VII-4)

Podemos então concluir que o hidróxido de cálcio é mais efetivo do que os diversos sais cálcicos testados, o CaCl_2 sendo o que mais se aproxima do poder do Ca(OH)_2 . Esses valores do limiar eletrolítico são com certeza amplamente ultrapassados na solução dos poros de uma mistura solo/cal. Na literatura da Química do Cimento, existem exemplos de concentrações de Ca(OH)_2 medidas na solução dos poros de misturas cimento/á

gua, onde a concentração da cal chegou a 0,7M - mais de 17 vezes a solubilidade do Ca(OH)_2 a 20-25°C (0,04M). Emerson (348) mostrou que solos pobres em matéria orgânica começam a dispersar quando a concentração do íon Ca^{+2} em solução cai abaixo de 10^{-3}M . Vamos admitir então que um solo com 33,3% de umidade tenha sido misturado com cal. A massa da cal referente à concentração anterior pode ser calculada por

$$m = 10^{-3} \times 40 \times 0,050 = (2 \times 10^{-3})\text{g} = 2 \text{ mgCa}^{+2}$$

Tal quantidade de cálcio corresponde a

$$2 \frac{\text{Ca(OH)}_2}{\text{Ca}} = 2 \times 1,85 = 3,7 \text{ mg Ca(OH)}_2$$

ou seja, a 0,10 meq Ca(OH)_2 que corresponde a 0,0037% de Ca(OH)_2 . Nas condições acima especificadas, a cal solubilizada chega a 70 mg - vendo-se portanto que mesmo que abstraia a ação do íon OH^- , a concentração de cálcio é suficiente para agregar o material argiloso.

VII.4.10 - Natureza das modificações imediatas

Não resta dúvida de que o comportamento anormal da cal é o responsável por parte do processo de estabilização de um solo, principalmente pelas modificações imediatamente observadas.

Sabe-se que para a obtenção estabilização, necessita-se de dois tipos de ligação - que chamaremos de primária e secundária (sem distinção de importância). A primária é responsável pela agregação do solo com sua transformação em um material siltoso, e a secundária pela consolidação da estabilização a média e longo prazo.

É realmente muito difícil - mesmo por tentativa - estabelecer quando o segundo tipo começa a contribuir para o processo, tudo indicando - como veremos - que ambas as ligações começam a atuar praticamente ao mesmo tempo. Apenas nos instantes iniciais do processo, o tipo primário é responsável pela maior parte das rápidas modificações observadas e também por parte significativa da resistência adquirida nesses instantes.

MetCalf (349) determinou que a resistência ao cisalhamento de um solo argiloso aumentou em 200% após a adição da cal, em apenas seis minutos - tempo mínimo no qual a resistência pode ser medida. Doyle (350) citou um caso onde agregados fora das especificações, ao serem tratados com 0,5 a 1% da cal foram inacreditavelmente postos dentro dessas especificações. Ganse (351) reportou que solos belgas argilosos quando tratados com doses da cal variando de 0,5 a 1,5%, têm suas propriedades físicas fundamentalmente alteradas.

Quando mesmo pequenas quantidades da cal são introduzidas num solo argiloso finamente dividido, úmido, e não saturado, a sua cor torna-se mais clara, sua consistência passa a pulvurulenta, e a sua resistência mecânica aumenta. São formados grânulos que rapidamente se transformam em torrões que aos 28 dias chegam a atingir um tamanho médio de 75 μ .

Todos os investigadores citados anteriormente, atribuíram à troca catiônica tais mudanças - certamente por não encontrarem outra razão. E esse é o consenso geral. As vezes vezes surgem clamando por outra explicação, que não seja a simples e pura troca iônica. Estamos totalmente de acordo: uma ou

tra causa deve ser procurada e sabemos que ela existe, o que in dubitavelmente está espelhado na anômala ação da cal sobre uma argila.

Os experimentos feitos com suspensões de argilomi_{nerais} deixaram claro que a ação do íon Ca^{+2} em meio alcalino, não é a de simplesmente alterar o potencial eletrocinético das partículas argilosas, levando-a a um valor abaixo do crítico e fazendo com que a suspensão se instabilize e decante. Esse é o comportamento - sem dúvida alguma - do íon Ca^{+2} em meio neutro, ácido, e até fracamente alcalino; quando força a dupla-camada a diminuir a sua espessura sendo então fortemente atraído às su perfícies das partículas, e conseqüentemente alterando o valor z . Tal ação do Ca^{+2} foi espetacularmente demonstrada por Shaim_{berg} e Kaiserman (352).

Mas de que forma o íon Ca^{+2} em meio alcalino de $\text{pH} > 10$ afeta o potencial eletrocinético? Pelo simples aumento da carga positiva? Cremos não ser essa a resposta. Tomemos o caso da ação do hidróxido de sódio. Numa suspensão diluída o íon Na^{+2} fica em solução e a superfície do argilomineral adquire uma carga negativa adsorvida. As partículas argilosas passam então a funcionar como condensadores elétricos carregados mantendo a repulsão entre elas, o que provoca a dispersão do meio dando origem a um sol coloidal mais ou menos viscoso. Mas o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ não apresenta - como já vimos - tal comportamento, a não ser em uma condição excepcional encontrada por MetCalf.

Woods e Yoder (353) afirmaram que todas as modifi cações sofridas pelos solos, são devidas à alteração do filme

d'água adsorvida que envolve as partículas argilosas. Realmente processa-se uma modificação na película da água adsorvida conforme o cátion que sature o complexo trocável. Trata-se a nosso ver de uma alteração na distribuição da água presente. Muito frequentemente diz-se que a cal virgem ou apagada diminui a quantidade de água originalmente existente no solo. Cremos haver curto exagero nessa afirmação. Em termos práticos, cada 1% de CaO consome 0,6 a 0,8% de água na sua transformação em Ca(OH)_2 . Com o tempo seco e a temperatura elevada a perda por evaporação - que é a única perda real - facilitada pela aglomeração das partículas, pode chegar a 2,5% (354). Portanto, a ação da cal inicialmente no tocante à água, é no sentido de efetuar uma re-distribuição dessa água existente no solo. A figura (VII-16A) mostra graficamente a situação de um solo em função da sua umidade e do teor da cal adicionado.

A película da água adsorvida torna-se menos espessa e mais rígida, adquirindo um elevado grau de orientação. Passa então a exercer uma força de ligação apreciavelmente mais forte, isso sendo válido para teores de água pequenos e médios. Tal é refletido de imediato na resistência ao cisalhamento. Para argilas cauliníticas e ilíticas é necessária uma maior quantidade de água para que se tenha água líquida agindo como lubrificante - o que faz com que os limites de plasticidade e liquidez aumentem. Isso não acontece com a montmorilonita porque o íon Ca^{+2} une as camadas estruturais fixando a distância interplanar basal em 14\AA . A consequência é a diminuição da superfície acessível à água líquida lubrificante, havendo então a queda do limite de plasticidade. Tal explicação - oriunda da área da tecnologia de argilas - pode não ser válida no caso da estabilização,

onde não existe disponibilidade total e imediata de íon Ca^{+2} . No nosso entender, a macroporosidade resultante da adição da cal é a responsável principal pelo aumento dos limites líquido e plástico.

Quanto menor o tamanho do cátion e maior a sua carga elétrica, mais ordenada é a camada de água adsorvida, e maior também a resistência para cizalhar as partículas, enquanto que cátions grandes e monovalentes agem no sentido contrário - desorientando a película aquosa e facilitando com isso o cizalhamento. Desse modo, Woods e Yoder têm toda razão. Mas essa modificação é unicamente a causa da resistência imediatamente ganha pelo solo? Não. Lembramos que tudo anteriormente discutido deve-se à ação do íon cálcio. Isso foi nitidamente provado por Uppal e Chadda (355) que trataram solos predominantemente montmoriloníticos com diversos hidróxidos e com CaCl_2 anidro, medindo em seguida o CBR. Os resultados obtidos são altamente esclarecedores - tabela (VII-5).

COMPOSTO	%	CBR (%)	UMIDADE (%)
Ca(OH)_2	3	59,6	27,5
$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6	35,0	24,3
$\text{Si(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6	46,6	23,2
CaCl_2	5	4,2	22,0
MgO	6	21,7	24,7
Solo puro	-	3,0	30,5

TABELA (VII-5)

Como já foi apontado anteriormente, um solo saturado com o íon Ca^{+2} apresenta parâmetros de resistência mecânica muito maiores do que se estivesse saturado com outro íon alcalino ou alcalino terroso. Esta é uma das razões de se ter sempre atribuído à troca catiônica as rápidas modificações pelas quais um solo passa. Do mesmo modo, as alterações na plasticidade também sempre foram creditadas à substituição catiônica. Sem dúvida que parte dessas modificações são devidas à ação do íon Ca^{+2} . A tabela (VII-5) dá uma idéia clara do quanto. Mas todos concordamos que é muito difícil atribuir 200% de aumento na resistência ao cisalhamento.

Portanto, apesar do íon Ca^{+2} aumentar a resistência está claro - como já anteriormente havíamos indicado - que a sua ação isolada não é responsável pela estabilização, nem nos estágios iniciais do processo. Tal fato também ficou provado nos experimentos anteriormente efetuados com suspensões diluídas. A troca catiônica do mesmo modo, não pode ser responsabilizada pelas modificações imediatas. No trabalho de Uppal e Chadda isso foi também demonstrado experimentalmente.

Como então explicar as rápidas modificações, levando em conta as ações conjuntas dos íons cálcio e hidroxila? Por incrível que pareça, muito tempo antes das primeiras experiências em estabilização, várias hipóteses já tinham sido propostas para explicar a ação da cal sobre solos e argilas. Assim, Gedroiz (356) em 1915 havia notado que a fração coloidal dos solos é bem mais sensível à floculação por cátions divalentes em meio alcalino, do que em meio neutro ou levemente ácido. Mattson (357) ao examinar tal fato, sugeriu após longo estudo que o comportamen

to observado é devido à formação de ligações partícula-partícula através do cátion cálcio. Esquemáticamente propôs o seguinte: Argila - OH - Ca - OH - Argila. As hidroxilas segundo Mattson, são adsorvidas pelas superfícies das partículas argilosas tendo o cálcio fazendo a ligação.

Esta hipótese foi contestada por Tuorila (358) que também encontrou efeitos similares com argilas cauliníticas, demonstrando que a floculação pode ocorrer a valores do potencial eletrocinético anormalmente altos, embora não seja esse invariavelmente o caso. Desde que os efeitos foram particularmente marcantes apenas com metais que formam hidróxidos pouco solúveis, Tuorila sugeriu que o comportamento observado é devido ao acúmulo do hidróxido insolúvel nas superfícies das partículas. O sistema deixa então de ser uma suspensão argilosa tornando-se uma mistura de partículas argilosas-negativamente carregadas - com o hidróxido positivamente carregado; as partículas do último composto cobrindo as do primeiro. Este mecanismo proposto por Tuorila (num monumental "paper"), parece explicar bem porque não obtivemos as linhas de difração dos argilominerais puros e como componentes dos solos.

Russell (359) estudando a estabilidade de torrões e agregados existentes em vários tipos de solos de acordo com o cátion trocável, propôs um modelo onde o cátion age conjuntamente com a água; esta ação sendo responsável tanto pela formação como também pela estabilidade dos agregados frente a líquidos. A figura (VII-17) mostra o modelo de Russell.

De todos os modelos, cremos que o de Mattson é o

mais real e que melhor se adapta à realidade da estabilização. Mas o referido autor não forneceu o mecanismo da formação da ponte ligante entre as partículas. Após estudarmos detalhadamente a hipótese, concluímos pelo seguinte mecanismo. - Embora não reconhecida pela teoria da dupla-camada, a adsorção de cátions pode atuar como fator ligante. O íon Ca^{+2} em solução existe como $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$, rodeado por seis átomos de oxigênio pertencentes a seis moléculas de água. Sugere-se então que quando um íon $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ é adsorvido por uma superfície de uma partícula argilosa, um ou mais oxigênios dos grupos silanol e aluminol existentes nessa superfície, tornam-se diretamente ligados ao cálcio. A carga positiva desse íon neutraliza a negativa da hidroxila adjacente, que é a responsável pela carga superficial, formando-se então um complexo neutro (químico-adsorvido). Uma vez que tal complexo se forme não há razão porque uma outra molécula de água coordenada ao cálcio e parte integrante do complexo neutro, não possa ser deslocada por outro grupo - ol presente na superfície de uma segunda partícula argilosa; o mesmo mecanismo sendo então repetido. Assim, o íon cálcio passa a agir como uma ponte entre as duas partículas; sendo que um núcleo deve se formar logo que tenha havido suficiente adsorção de modo a que se formem mais de dois pontos de contato entre as partículas. Nota-se que dois pontos permitem apenas a formação de cadeias de partículas e não de agregados. Com a geração de maior número de pontos ligantes - cada partícula pode ter até seis desses pontos - com partículas vizinhas, são formados progressivamente agregados mais densos. A figura (VII-18) ilustra mais claramente o mecanismo, sendo extremamente simplificada. Pelo exame da referida figura, vê-se que a carga negativa é transferida para a superfície

e da partícula argilosa pelo íon OH^- , havendo simultaneamente a formação de uma molécula de água para cada carga transferida.

Mas porque os cátions alcalinos monovalentes não apresentam tal comportamento? Tudo indica que isso se deve à incapacidade de orientarem a estrutura da água coordenada e influenciada por eles. Já vimos algumas consequências dessa incapacidade na plasticidade e na resistência ao cisalhamento. Robinson e Stoker (360) mediram a entropia de estabilização estrutural, que é a contribuição para a variação da entropia - ΔS - devida ao efeito do íon na estrutura da água. A tabela (VII-6) mostra alguns dos resultados.

Vê-se portanto que os metais alcalinos aumentam a entropia da água - ou seja - aumentam a desorientação da sua estrutura; enquanto que os alcalino-terrosos, o Al^{+3} e o F^- , agem inversamente.

E o que dizer quanto à resistência e durabilidade dos agregados assim formados? O íon Ca^{+2} trocável é relativamente fácil de ser deslocado de sua posição, não só por outros íons mas também por lixiviação aquosa. Os grumos formados pela ação do Ca^{+2} são facilmente desfeitos quando eles são imersos

ION	Li	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Al ⁺³	F ⁻	Cl ⁻	Bi	I ⁻
ΔS	-39,6	-33,9	-25,3	-23,1	-84,1	-65,5	-133,0	-40,9	-26,6	-22,7	-18,5
ΔS _{rt}	- 1,1	- 4,0	+12,0	+15,7	-27,6	-10,7	- 42,0	- 3,5	+10,2	+13,9	+17,9

TABELA (VII-6)

e agitados em meio aquoso - reagrupando-se em seguida ao cessar da turbulência, é claro. Já aqueles formados pela ação dos íons Ca^{+2} e OH^- , são resistentes ao mesmo tratamento em meio aquoso não sendo desfeitos com facilidade. A ligação é tão efetiva que mesmo com a mistura não compactada, a granulometria do solo é fundamentalmente alterada tão rapidamente, que se a mistura não é logo compactada há perda de resistência devido à formação de uma macroporosidade e à redução da superfície específica.

Resta-nos então, responder à pergunta - do porque do aumento da resistência ao cisalhamento. O aumento dessa resistência em um solo, deve-se ao aumento da coesão, C e/ou o ângulo de atrito interno, de acordo com $\tau = C + \sigma \text{tg} \phi$. A coesão é uma propriedade dos minerais argilosos, sendo função do teor de água e da densidade. Abaixando-se o primeiro e aumentando-se o segundo, aumenta-se a coesão.

O ângulo de atrito interno pode ser aumentado por compactação, pelo ajuste da curva granulométrica, e pelo uso de estabilizantes químicos. O único meio de aumentá-los quase que permanentemente, é pela estabilização química.

Constata-se que logo após a adição do aditivo alcalino, a coesão sofre um aumento imediato que é contínuo com o tempo. Geralmente a coesão varia de 0,5 a 1 Kg/cm^2 dependendo do teor da cal, da compactação e do tempo de cura. Encontramos relatos onde o ângulo de atrito interno variou de 16-18 graus para 25-27 graus em pouquíssimo tempo. Com certo tempo de cura, esse parâmetro atinge valores entre 35-45 graus, o que corresponde a uma areia média. Em solos pobremente argilosos, apre

sentando pequena plasticidade - $tg\phi$ permanece praticamente inalterado. A figura (VII-16) ilustra muito bem o que é a estabilização alcalina.

Portanto, tem-se um aumento substancial na coesão e no ângulo de atrito interno, o que é refletido nos valores da estabilidade dos agregados em meio aquoso, e também nos valores do CBR. Sem dúvida que isso é devido à forte estabilidade dos agregados que mesmo no lado úmido da curva de compactação, resistem e se opõem à orientação paralela das partículas argilosas. Quanto à variação na plasticidade, esta deve-se também à macro porosidade que se desenvolve pela formação dos agregados. Note-se que este efeito sobrepuja a possível fixação da distância interplanar da montmorilonita em 14\AA , devido à união das camadas estruturais de 10\AA de espessura, pelo cálcio que nelas pode penetrar. Tal penetração e colapso, diminui a área específica acessível à água líquida que age como lubrificante, o que então baixa o limite de plasticidade.

Porém, paralelamente a esse mecanismo de agrega
ção atua outro que também é responsável por parte das alteraç
ões imediatas, contribuindo também para o aumento da resistência
 mecânica. Trata-se da hidrólise de íons Al^{+3} e Fe^{+3} monom
éricos que são deslocados de suas regiões, hidrolisados e readsorvidos
 pelas partículas argilosas. Essa adsorção não para a hidrólise - não é necessário haver o deslocamento para haver a hidrólise! - podendo haver inclusive a formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gelatinosos. Quando o pH atinge o valor 8,3, tais compos
tos já se formaram, ajudando a cimentar e impermeabilizar o material.

Pode-se dizer que dependendo da disponibilidade local de íons OH^- , os compostos formados apresentam como fôrmu
la, $\text{R}(\text{OH})_x$ onde $x < 3$.

Assim, a reação $\text{R}^-\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+ + \text{OH}^- = \text{R}^- + \text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ representa o ataque do alumínio mantido eletrostaticamente preso às superfícies basais, e ocorre entre $5,5 < \text{pH} < 6,5$. Uma das consequências dessa interação é o aumento da densidade da carga negativa efetiva dos planos basais, o que resulta num aumento das atrações aresta/face. Mas existem outras consequências também bastante importantes. A formação de compostos $\text{R}(\text{OH})_x$ e a sua precipitação final como $\text{R}(\text{OH})_x$, conferem resistência à mistura, porque a sua formação que é muito rápida, deve certamente ocorrer em regiões onde existam imperfeições estruturais - regiões de elevada energia - ou de estrutura não balanceada. Naturalmente tais condições existem principalmente nas arestas laterais. Por exemplo, Xidakis e White (361) concluíram que todos os pontos de troca catiônica existentes nas arestas

- das montmorilonitas por eles utilizadas, são causadas por substituições isomórficas e não por ligações partidas.

Essa deposição aliada ao efeito anteriormente explicado dos íons Ca^{+2} e OH^- , têm um efeito global deveras intenso pois as interações químicas que se passa, trabalham contra a estabilização. Assim, a reação $\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{OH}^- = \text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$ enfraquece as ligações aresta/face. Outras reações, como por exemplo - $\text{AlOH}_2^+ + \text{OH}^- = -\text{AlOH} + \text{OH} = -\text{AlO}^- + \text{H}_2\text{O}$ envolvendo o alumínio terminal - eliminam regiões catiônicas nas arestas, destruindo as atrações aresta/face.

A explicação do sucesso de sais neutros tais como NaCl e KCl em acelerar a fase inicial do processo de estabilização, deve-se justamente ao fato de que esses sais facilmente solúveis, deslocam H^+ , Al^{+3} , Fe^{+3} , e outros cátions trocáveis, além de também facilitarem a interação de polímeros terminais de alumínio (362).

Em certos casos de estabilização, a fase inicial-chamada fase de agregação é a responsável por grande parte da resistência ganha pelo solo. A prova disso é que MetCalf reportou que após aqueles seis primeiros minutos, a resistência ao cisalhamento aumentou de 25 a 50% - dependendo do teor de cal - após 100 dias. Não se pode atribuir ao interligamento dos compostos neo-formados com as partículas argilosas, pois o tempo é relativamente curto e as condições de reação são tais que os produtos formados praticamente amorfos. O aumento da resistência se verifica porque com o passar do tempo as zonas de contacto aresta/face são reforçadas. Isso é muito importante com vistas à ci

mentação porque ela ocorre justamente onde nós a queremos, ou seja, nos pontos de contacto entre as partículas e os domínios de partículas, regiões que necessitam ser fortalecidas.

A pequena porcentagem de aumento observada por MetCalf apos os cem dias de cura, pode ser devida ao fato das regiões reativas serem possivelmente cobertas por compostos de composição $[R(OH)_x]_n$ ou $[R(OH)_x^{(3-n)+}]_n$ que impedem a rápida continuação da interação química.

VII.4.11 - Sobre a formação de silicatos e aluminatos de cálcio

Naturalmente esta parte já pertence à segunda fase do processo de estabilização, que a esta altura só conta com duas possibilidades mecanísticas a serem consideradas. A primeira é a formação de produtos "in situ" e não em solução. Tal poderia ocorrer de dois modos distintos: (a) inicialmente a cal é químico-adsorvida e dissocia-se em Ca^{+2} , $CaOH^-$, ocorrendo então a difusão desses íons e mais a água para o interior da estrutura dos argilominerais, havendo a hidrólise das ligações Si-O-Si e Al-O-Al com a simultânea reorientação dos tetraedros de sílica e alumina, nas estruturas dos géis tobermorita e CAH. Este aspecto já foi abordado no parágrafo sobre epitaxia - topotaxia; (b) por uma reação no estado sólido envolvendo diretamente a cal e o argilomineral. A este respeito deve ser dito que uma tal interação sólido-sólido é bastante improvável, não só devido à elevada energia de ativação necessária, mas também à presença obrigatória da água - sem a qual a pozolanicidade não se manifesta. A segunda possibilidade diz respeito à dissolução das partículas argilosas, com geração de silicatos e aluminatos que em

presença de cálcio livre precipitam como compostos mais ou menos hidratados.

Assim, investimos esforços no sentido de melhorarmos nossa compreensão acerca do processo, tendo em vista a última opção como a realmente viável.

VII.4.12 - A formação em solução de hidro-silicatos e aluminatos de cálcio

Quando se misturam silicatos e aluminatos solúveis com soluções de metais alcalino terrosos observa-se a formação de precipitados insolúveis. A natureza desses precipitados pode variar enormemente, mesmo com as mesmas soluções de partida, dependendo da intensidade da agitação quando da mistura, da temperatura, e se uma solução ou outra está localmente presente em excesso. O mecanismo da formação dos precipitados, na ausência de agitação, é o mesmo responsável pela formação dos chamados "jardins químicos", nos quais cristais de sais metálicos são introduzidos numa solução concentrada de um silicato ou aluminato de sódio. O sal metálico dissolve-se com a formação de uma membrana entre as duas soluções, consistindo geralmente do silicato ou aluminato amorfo. Contudo, desde que íons hidrônio e hidroxila difundem rapidamente, há a formação de sílica gel - no caso de um silicato - no lado do silicato - e do hidróxido metálico no lado do metal. Por outro lado, havendo agitação intensa e contínua, um precipitado mais homogêneo, gelatinoso e amorfo, aparece.

Em vista do fato de que essencialmente todos os

silicatos e aluminosilicatos são cristalinos, é interessante considerarmos porque a maioria desses compostos quando sintéticos e formados por precipitação a partir de soluções aquosas, são a-morfos. Em silicatos e aluminatos cristalinos, íons metálicos e íons silicato e aluminato de tamanho e forma uniformes, estão arrangados de uma maneira regular numa rede sólida ou reticulado característico de tamanhos e cargas iônicas. Contudo, quando em solução os íons silicato e aluminato - principalmente os primeiros - não existem como íon da norma forma e tamanho, mas sim como uma mistura de poli íons, alguns contendo mais de 5 a 10 unidades de SiO_2 por exemplo. Mesmo no caso de soluções altamente alcalinas de metasilicatos alcalinos, que sabidamente contem íons monoméricos, o abaixamento do pH pela adição da solução contendo o sal metálico, causa uma rápida polimerização, com o aparecimento de poli íons. Desde que esses íons não são de tamanho uniforme, eles não são capazes por si próprios de se arranjarem juntamente com os íons metálicos, em uma rede cristalina regular. Portanto, quando poli íons se combinam com íons metálicos, o precipitado resultante é praticamente amorfo invariavelmente. A fim de se tornar cristalino, um poli íon deve ser despolimerizado em íons de menor tamanho e uniformes, para poderem se rearranjar numa rede regular - e consequentemente cristalina.

Mesmo quando se usa uma base - como o Ca(OH)_2 - devido ao aumento de pH no ambiente dos íons metálicos em certos pontos, há a formação de íons polímeros básicos e/ou do hidróxido metálico na forma coloidal, os quais não podem gerar o silicato ou aluminato cristalino.

Devido a essas razões, a precipitação de silicatos e aluminatos metálicos a partir de soluções aquosas - em temperaturas baixas - não produz compostos cristalinos; mas sim usualmente resulta numa mistura coloidal que pode ser visualizada como uma adsorção de íons metálicos pela sílica gelatinosa ou então como uma mútua coagulação entre hidróxido metálico positivamente carregado, e a sílica e alumina coloidais e negativamente carregadas.

Em soluções diluídas, silicatos e aluminatos metálicos são precipitados a um pH ligeiramente abaixo daquele onde o hidróxido metálico começa a precipitar, segundo Britton (363). Isto sugere que não são formados compostos definidos, e que o hidróxido metálico é precipitado simultaneamente com a sílica e a alumina devido à mútua coagulação.

Kalousek (364) obteve precipitados em diversas condições experimentais, misturando silicato de sódio com Ca(OH)_2 na razão 3,3, concluindo consistirem os produtos precipitados, de géis contendo Ca(OH)_2 em excesso adsorvido. Le Chatelier (365) também obteve por procedimentos análogos, hidrosilicatos de cálcio que por lixiviação aquosa libertaram a totalidade do hidróxido de cálcio envolvido na precipitação, juntamente com pequena quantidade de sílica. Este resultado parece confirmar o discutido anteriormente.

Com o intuito de verificarmos tais fatos, preparamos uma solução a partir de um metasilicato alcalino comercial com a razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,4$; à qual adicionamos diversas quantidades de Ca(OH)_2 como solução saturada e à temperatura do labo

ratório. Após um período de mais de um ano, obtivemos vários difratogramas dos precipitados, nenhum dos quais mostrou evidência de cristalinidade. A figura (VII-6B) é o registro gráfico de um desses precipitados. O mesmo resultado foi obtido com soluções de aluminato e com misturas de silicatos e aluminatos.

Naturalmente, os hidroxilicatos e aluminatos tornam-se gradualmente mais cristalinos com o tempo, especialmente se os reagentes estiverem em proporções estequiométricas. Também em outros casos, produtos microcristalinos podem se formar imediatamente se as soluções reagentes são postas em contacto a uma alta temperatura ou se são soluções muito diluídas. Quando o alumínio está presente juntamente com o silício, podendo se formar aluminosilicatos, pode-se ter uma rápida formação de outros compostos cristalinos - mesmo a $70-100^{\circ}\text{C}$ - como é o caso da formação de zeólitos.

No caso da estabilização tudo indica que o processo segue o caminho discutido, pois não se conseguiu até o momento obter hidrosilicatos, aluminatos, ou aluminosilicatos de cálcio com um elevado grau de cristalinidade. Isso só foi conseguido em condições hidrotermais.

Se admitirmos que a sílica e a alumina devem ser solubilizadas - ou seja entrar em solução - para então serem precipitadas como hidrosilicatos e aluminatos de cálcio, como tal solubilização ocorre?

Analisemos então a dissolução da sílica em meio alcalino. Tal dissolução - quer tratar-se de um argilomineral ou

de qualquer forma da sílica - nada mais é do que uma despolimerização da estrutura $(\text{SiO}_2)_n$ por meio da hidrólise das ligações Si-O-Si. Quanto mais desordenada for a estrutura, mais facilmente a hidrólise ocorre.

O íon OH^- é o único que em solução alcalina consegue efetuar essa despolimerização, ao passo que em meio ácido só o F^- consegue tal façanha. A hidroxila pode ser vista como um catalizador se a reação ocorre em $\text{pH} < 11$, pois o íon silicato formado é hidrolizado dando sílica solúvel - $\text{Si}(\text{OH})_4^-$ e OH^- , o ataque pode então ser repetido. Acima de $\text{pH} = 11$ a hidroxila age do mesmo modo - convertendo a sílica para íons silicatos mas neste caso ela não é recuperada.

Existem evidências de que os íons $\text{Si}(\text{OH})_5^-$ e $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ não existem em solução. Fortnum e Edwards (366) concluíram que a espécie $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ não existe em solução porque as linhas do espectro Raman análogas às dos íons SiF_6^{2-} , PF_6^- e $\text{Te}(\text{OH})_6$, não foram encontradas. As quatro linhas de menor intensidade encontradas, 448, 607, 777 e 935 cm^{-1} , sugerem que o íon seja o $(\text{HO})_2\text{SiO}_2^{2-}$ desde que ele é similar ao $(\text{HO})_2\text{PO}_2^-$, cujas mesmas linhas aparecem em 401, 511, 885 e 1050 cm^{-1} .

Conclusão similar foi dada por Early et al (367) que notaram a grande semelhança do espectro Raman dos íons $(\text{HO})_2\text{SiO}_2^{2-}$, $(\text{HO})_2\text{SO}_2$. Freund (368) utilizando H_2O e D_2O também obteve e examinou espectros Raman-laser de soluções de silicatos, identificando $(\text{HO})_3\text{SiO}^-$, $(\text{HO})_2\text{SiO}_2^{2-}$, e $(\text{HO})_3\text{SiO}_2^{3-}$, este último somente em ambiente fortemente alcalino.

Evidentemente que tais fatos não excluem a possibilidade das reações envolverem uma temporária expansão do número de coordenação do silício de 4 para 5 ou 6. Como exemplo pode-se citar o composto taumasita em cuja estrutura Edge e Taylor (369) encontraram o íon $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$.

No cristal de um metasilicato hidratado, é onde mais se poderia esperar encontrar o silício em hexacoordenação. Porém, Jamieson e Glaser (370) mostraram que não é esse o caso. No composto $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ encontraram por difração de raios-X que os átomos de silício estão rodeados por apenas quatro átomos de oxigênio. Os íons Na^+ por sua vez estão rodeados por seis átomos de oxigênio, e portanto deram como fórmula constitucional - mais apropriada a seguinte: $\text{Na}_2 (\text{HO})_2\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Por procedimentos similares, Jost e Hilmer (371) encontraram uma estrutura análoga e mostraram a existência unicamente de tetraedros SiO_4 na estrutura cristalina do metasilicato. Idem para Thilo e Miedreich (372).

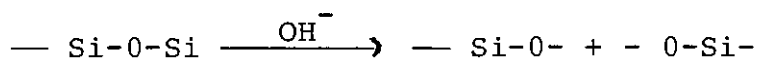
Muitos outros trabalhos poderiam ainda serem citados, mostrando que exceto em instâncias muito raras, os íons silicato em solução e mesmo em cristais, parecem conter o silício com um número de coordenação igual a quatro.

Existem outros pontos que tornam ainda mais obscuro o mecanismo de dissolução de um silicato - como por exemplo é o caso da estisovita onde o silício existe comprovadamente em hexacoordenação. Tal mineral é facilmente dissolvido mesmo por uma solução fracamente alcalina; não nos sendo possível ver como isso acontece tão facilmente.

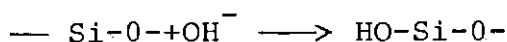
Portanto, é possível que a dissolução da parte tetraédrica dos argilominerais se dê sem a expansão do octeto do silício. Havendo a expansão, tudo indica que ela é revestida (veja capítulo III), o que complica mais ainda a formação de compostos cristalinos.

Admitindo que as superfícies basais dos cristais dos argilominerais contenham somente ligações siloxano (Si-O-Si) altamente resistentes, e nenhuma ou quase nenhuma ligação silanol (Si-OH), a dissolução da camada tetraédrica pode ocorrer do seguinte modo. A hidroxila apresenta um grande efeito polarizante sobre a ligação Si-O-Si, e como resultado ocorre a quebra da ligação σ . A consequência imediata é a liberação dos orbitais "d" do silício. Estes novos orbitais - vazios - intensificam as propriedades eletrofílicas do íon SiO_4^{4-} consideravelmente; que além de tudo tem dois orbitais σ_p vagos, sendo capaz então de aceitar um par de eletrons ligantes, os quais podem provir de uma molécula de H_2O ou de OH^- . O resultado é a formação de um grupo silanol — Si-OH, necessário para a criação da estrutura de um hidrosilicato cálcio. Contudo, é necessário levar-se em conta as propriedades acceptoras do íon Ca^{+2} ; a consequência sendo que a interação doador/acceptor desse íon com a hidroxila é possível também. (orbitais 4s e 4p vagos!).

A quebra da ligação Si-O-Si sob a influência do íon OH^- produz então ligações não neutralizadas:



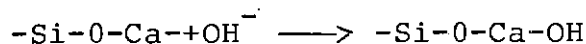
um grupo OH^- liga-se no ponto de quebra formando um grupo silanol:



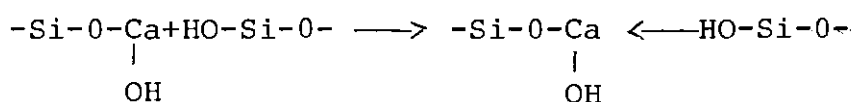
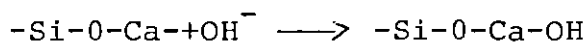
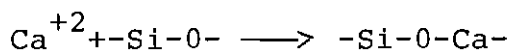
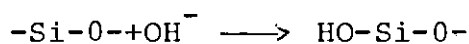
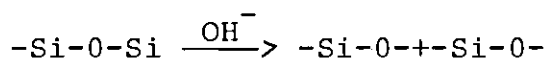
um íon Ca^{+2} liga-se à outra ligação não saturada:



Assim, o Ca^{+2} retendo uma valência não saturada, adiciona uma outra hidroxila:



A habilidade do Ca^{+2} de formar uma ligação doador/acceptor torna possível a combinação dos dois radicais formados pela quebra da ligação Si-O-Si. Portanto, a ativação da hidroxila - consiste no seu efeito polarizante sobre a ligação siloxa no na estrutura do mineral. Pode-se representar então todo esse mecanismo por uma série de estágios consecutivos:



Este mecanismo explica perfeitamente bem, porque a hidroxila ativa a reação de hidratação dos silicatos anidros de cálcio. Estes reagem mais rapidamente em presença de NaOH do que de Ca(OH)_2 (373).

Quanto à reação da camada octaédrica, não apresenta grandes dificuldades devendo a sua dissolução se restringir à quebra das ligações Al-O-Al devido à ação da hidroxila e também à destruição da camada tetraédrica.

A hipótese da formação de neo-compostos se dar "in situ", explica e resolve o problema da água no processo. Vislumbramos apenas um modo pelo qual tal reação pode ocorrer; o que é exemplificado utilizando a rede tri-dimensional de um silicato, por razões de facilidade.

A remoção de íons da estrutura de um cristal depende se a espécie reagente consegue ou não penetrar no ambiente do íon pertencente ao cristal. De acordo com a teoria do estado de transição (374), a velocidade com que uma substituição ocorre depende das propriedades do complexo ativado no estado de transição. A velocidade da reação depende então da diferença de energia ou energia de ativação, entre as espécies reagentes e o estado de transição. Quanto menor a energia de ativação, mais rapidamente a reação ocorre, desprezando a entropia dos termos de ativação.

Tomemos então a interação da água com um feldspato por exemplo. Segundo Basolo e Pearson (375) as substituições envolvendo metais de transição em silicatos, provavelmente apresentam semelhanças com as reações de substituição bimoleculares de complexos octaédricos em solução. Podemos então acreditar que o processo passa por um estado de transição hepta coordenado e possuindo a configuração de uma bipirâmide e pentagonal. O estado de transição deve ser formado mais rapidamente pelo grupo que fixa ao cristal, se o elemento responsável por tal fixação (química) tiver orbitais d disponíveis.

Uma molécula de água se aproxima do metal M ao longo de um orbital vazio σ^* e, havendo condições energéticas

forma o estado de transição hepta-coordenado. Esta molécula d'água que forma o estado ativado, liga-se através de um par de elétrons do seu átomo de oxigênio. Naturalmente tal estágio é lento e deve determinar a velocidade da reação. Uma vez que o complexo ativado se forme, ele se desproporciona espontaneamente formando um hidroxí-silicato alcalino e um hidróxido metálico. A repetição do mecanismo leva eventualmente à destruição do silicato. A figura (VII-19) ilustra tal mecanismo. Deve ser notado que o elemento M é um metal de transição tendo orbitais d disponíveis para a reação. Por razões que não iremos discutir (vide teoria do campo cristalino), metais com d^1 e d^2 reagem muito mais rapidamente do que metais com d^3 ; enquanto que se o metal contem orbitais d^7 , d^8 e d^9 , a substituição é extremamente lenta. São então favoráveis à formação do complexo ativado, o Ti^{+3} , V^{+3} , Cr^{+3} , Mn^{+4} , enquanto que Mn^{+2} , Fe^{+2} e Fe^{+3} não são tão favoráveis pois tem orbitais d^4 e d^5 . Por sua vez Ni^{+2} e Cu^{+2} com orbitais d^8 e d^9 respectivamente são muito pouco envolvidos, uma prova sendo o enriquecimento das lateritas, e de rochas ígneas e ultrabásicas alteradas, nesses elementos. Portanto, quanto menos ocupados os orbitais d do elemento, mais facilmente é ele lixiviado da estrutura do mineral que o contém.

Está claro que tal mecanismo é altamente teórico mas sem dúvida que ele pode ser estendido para a interação argilomineral-cal, se supusermos que um dos oxigênios das hidroxilas do $Ca(OH)_2$ o oxigênio da hidroxila do íon $Ca(OH)^+$, fizer o papel do átomo de oxigênio da água. Naturalmente, dificuldades existem e um estudo exaustivo deve ser feito antes de qualquer conclusão. Os argilo minerais apresentam uma estrutura bi-dimensional, e a geometria e o tamanho do $Ca(OH)_2$ e $Ca(OH)^+$ podem a

té ser desfavoráveis à formação de um complexo ativado no estado sólido. Também, qual o potencial dessas espécies com doadores de elétrons? Não se sabe.

Fica porém, a ideia do modo pelo qual a interação pode se efetuar.

Portanto, parece-nos bem evidente que tanto a sílica como a alumina devam ser dissolvidas a fim de que se possam formar os hidro silicatos e aluminatos de cálcio. Morey e Ingerson (376) já em 1937 propuseram que mesmo as reações hidrotermais entre silicatos e a cal, procedem via cristalização a partir da solução. Dentre uma série enorme de investigações a esse respeito, a efetuada por Barret et al (377) é extremamente elucidativa. Utilizando uma variedade de sílica amorfa, concluíram que existe uma nítida relação entre a quantidade da cal retirada da solução e a de hidrosilicatos de cálcio formados, para qualquer tempo. A presença ou ausência de sílica em solução, foi racionalmente explicada como sendo regulada por um mecanismo de completição entre a dissolução da sílica e a sua precipitação como silicato cálcico hidratado. Assim, se a solução contém pouca cal a quantidade absoluta de produtos que se formam, é pequena pois existe pouca sílica disponível. Além disso, a velocidade de dissolução da sílica é alta se comparada com a da nucleação dos hidrosilicatos. Isso então, resulta num progressivo aumento da quantidade de sílica presente em solução.

Inversamente, quando o teor da cal em solução é alto, a formação dos hidrosilicatos cálcicos - por nucleação - é maior do que velocidade de dissolução da sílica, e então essa

dissolução é que limita a velocidade do processo. Desse modo, a velocidade de precipitação dos hidrosilicatos de cálcio é a celerada pelo aumento da concentração da cal em solução, a ponto de quando esta última esta saturada foi impossível para os autores detectar sílica em solução.

Mais adiante descrevemos um experimento que indica estarem corretas essas conclusões.

VII.5 - A Cinética do Processo

Nesta penúltima seção analisamos os vários resultados segundo alguns dos modelos apresentados anteriormente.

VII.5.1 - A troca catiônica

Antes de apresentarmos nossos resultados, discutimos alguns outros bastante importantes para o esclarecimento da questão relativa à troca catiônica, levantada através de todo este trabalho.

As figuras (VII-20) a (VII-22) retiradas da referência (378), mostram a cinética da troca catiônica de vários argilominerais. Estes foram tratados com NaAC-1M contendo o íon Na^{+} -24, durante diversos tempos ao fim dos quais a concentração do sódio radioativo fixado pelo mineral foi determinada. A simples inspeção das curvas evidencia uma série de importantes fatos. Vê-se imediatamente que a troca iônica não é instantânea como já havíamos dito. Grande parte do valor total da capacidade de troca, foi satisfeita com as primeiras lixiviações - a troca sendo mais ou menos lenta e gradual dependendo do argilo

mineral. A vermiculita com CTC em torno de 150 meq/100g, só teve a adsorção freitada quando aproximadamente 210 meq/100 g foram adsorvidos. A caulinita com 7 meq/100 g, só ao fim de 12 minutos é que atinge esse valor enquanto que as montmorilonitas levam 30 minutos para praticamente pararem de adsorver o sódio.

Enfim, com as condições utilizadas nos experimentos, ficou claro que a troca catiônica pode ser lenta e gradual ao invés de instantânea, como comumente é admitido. Evidentemente existem inúmeros trabalhos reportando a velocidade de troca catiônica para solos e os diversos argilominerais. Os experimentos de Way, Gedroiz, Hissink, Wiegner, e outros, mostraram que essa velocidade é geralmente rápida requerendo somente uns poucos minutos para o equilíbrio ser atingido. Mas todos esses investigadores fizeram seus experimentos em condições as mais favoráveis, utilizando sempre pequenas massas de solos, grandes volumes da solução lixiviante - cuja concentração foi sempre elevada, da ordem de 1 a 3 Molar - juntamente com agitação contínua. Portanto, tais experimentos não podem servir de base para o estudo da estabilização química, o que provam as curvas de Cavazoni.

A figura (VII-23) mostra os resultados de nossos experimentos, que visaram esclarecer outros pontos. Tenha-se em mente que as condições experimentais foram praticamente as mesmas do trabalho de Cavazoni. Os resultados que são até certo ponto surpreendentes, confirmam totalmente a nossa hipótese acerca da troca catiônica. Como pode ser observado na referida figura, a adição de 10 meq/100 g argilomineral - exatamente o valor da

sua capacidade de troca - não é suficiente para a saturação do complexo trocável da caulinita com o íon cálcio. Apenas pouco mais do que 2 meq/100 g de íons Ca^{+2} tomaram o lugar de outros íons. Quando a concentração de Ca^{+2} foi aumentada de duas vezes o valor do CTC, ou seja, foram adicionados 20 meq/100 g, a adsorção do referido cátion aumentou visivelmente mas ainda não foi suficiente para saturar o complexo trocável totalmente. Somente quando 40 meq/100 g de íons Ca^{+2} foram introduzidos na suspensão, é que a troca se verificou integralmente - mas pouco ultrapassando o valor da CTC (curva 2). A curva nº 3 mostra o resultado da adsorção, quando 140 meq/100 g de íons Ca^{+2} foram adicionados. Neste caso, a adsorção ao fim de 6 horas foi duas vezes o valor da CT. Finalmente, para termos uma idéia da ação da temperatura na troca catiônica, o experimento da curva nº 4 foi repetida à temperatura de 55-60°C; podendo ser visto que contrariamente ao esperado, pouca ou até nenhuma influência é exercida por um aumento de temperatura, na velocidade da troca catiônica - o que pode ser tomado como indicação de que a difusão controla o processo de troca.

As consequências de tais resultados, juntamente - com os anteriormente apresentados, são a nosso ver altamente relevantes-requerendo uma completa re-investigação do mecanismo - da fase inicial do processo de estabilização química com aditivos alcalinos. Dificilmente as condições dos nossos experimentos e dos de Cavazoni, ocorrem na estabilização. É natural que possam existir localizadamente, mas não generalizadamente. Os experimentos apresentados assim indicam.

A análise matemática dos dados da caulinita está

apresentada nas figuras (VII-24) e (VII-25). Como pode ser visto, a troca catiônica obedece às cinéticas da 1ª. ordem e parabólica - o que já era esperado face às informações nesse sentido anteriormente levantadas. Consideremos então a troca iônica como uma reação bi-molecular. Neste caso, a cinética da 1ª. ordem está justificada. Partindo da equação de Langmuir pode-se facilmente derivar uma equação geral para a cinética de reação numa superfície. Para uma reação unimolecular tem-se então que:

$$dx/dt = (K/a-x)/(1+cx) \quad (\text{VII-1})$$

onde a = concentração inicial do reagente que é adsorvido ou transformado;

x = concentração adsorvida após o tempo t ;

K e c constantes.

Dependendo do valor da constante c , três casos podem ser considerados. Caso 1 - quando o valor de c tende a se anular, a equação (VII-1) se reduz a $dx/dt = K(a-x)$, cuja expressão final integrada é a lei da 1ª. ordem.

Caso 2 - quando o valor de c é muito grande, (VII-1) se reduz a $dx/dt = K(a-x)/cx$ (VII-2)

a qual após integração fornece uma expressão similar à de Jost (veja capítulo VI), que é:

$$\alpha = 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp. - \frac{D\pi^2 n^2 t}{M_0^2} \quad (\text{VII-3})$$

Repare-se que para um tempo grande, a equação (VII-3) pode ser re-escrita como:

$$\alpha = 1 - (6/\pi^2) \exp. (-D\pi^2 t/r_0^2) \quad (\text{VII-4})$$

que nada mais é do que uma equação de decaimento logarítmico, que pode ainda tomar outra forma: $\alpha = 1 - \beta e^{-Kt}$ (VII-5)

onde β é uma constante numérica e K é igual a $D\pi^2/r_0^2$. Tal situação é encontrada tipicamente em reações heterogêneas de superfície. A equação (VII-5) geralmente é uma excelente aproximação.

Caso 3 - quando c toma valores intermediários, ou seja, quando seu valor não é nem grande nem pequeno, a equação (VII-1) após integração fornece:

$$K = \frac{1 + aC}{t} \ln \frac{a}{a-x} - \frac{Cx}{t} \quad (\text{VII-6})$$

Vejamos então o seguinte: a troca de um par de íons - como já se disse pode ser ordinariamente considerada como uma reação bimolecular. Mas isso só é verdadeiro se o valor de C em (VII-1) for extremamente pequeno. O sistema é então controlado por difusão através da camada líquida envolvente, comumente denominada de cinética por difusão através do filme. Quando o valor de C é muito grande, a troca do par de íons não pode mais ser considerado verdadeiramente como uma reação bi-molecular. A ordem aparente da reação é então uma unidade abaixo da verdadeira ordem - porque $t_{1/2} = K 1/a^{n-1}$. A troca iônica passa portanto a ser uni-molecular. Porém existe uma outra razão que força o sistema a ter x proporcional a $t^{1/2}$ quando $x \rightarrow 0$, com $t_{1/2}$ independente da concentração inicial. Tal acontece quando existe a ação de uma força retardadora que freia o processo.

Nos casos discutidos anteriormente no capítulo VI, o seguimento às cinéticas da 1.ª ordem e parabólica é bem mais fácil de ser entendido. Sugere-se que o mecanismo consiste de duas reações elementares consecutivas, a primeira sendo uma troca catiônica mais ou menos rápida e a outra é a reação da 1.ª or

dem da transformação argila-H para argila-Al. A combinação das duas reações fornece a lei parabólica verificada experimentalmente.

Mas existe ainda uma outra evidência matemática - que pode ser interpretada como a indicação de que a troca iônica é controlada simultaneamente por reação química e por difusão. No apêndice deste capítulo mostra-se o desenvolvimento da equação $q = K \log t$, onde q é a quantidade de íons adsorvidos no tempo t , e K constante. Tal equação foi proposta por Elovich (379) para o exame da cinética de adsorção de gases por sólidos, sendo posteriormente utilizada para a adsorção de espécies em solução também por sólidos. Deve ser anotado que essa equação também foi utilizada por Tammann, sendo conhecida como equação de Tammann na Metalurgia.

Desse modo, alguns dos dados de Cavazoni foram testados para o ajustamento da equação de Tammann-Elovich, os resultados podendo serem vistos nas figuras (VII-26) e (VII-27).

VII.5.2 - O trabalho de Cabrera e Nwakauma

Analizamos neste momento os dados obtidos por Cabrera. As figuras (VII-28) a (VII-33) mostram os resultados da análise matemática. De imediato, confirma-se que o consumo da cal segue a cinética da 1ª. ordem, ou seja, a cal é consumida com uma velocidade que é proporcional à sua concentração em solução a qualquer instante. Sem dúvida, trata-se realmente do consumo por reação ou então da química-adsorção da cal, pois a quantidade retirada de solução ultrapassa em muito a CTC dos solos

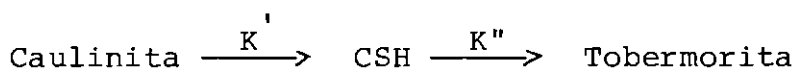
utilizados. Assim a fração argila do solo Areia I consumiu após o sétimo dia 34,2% da cal inicialmente adicionada (em solução) - ou seja - consumiu $(0,342 \times 4,5)/0,037 = 42 \text{ meq Ca(OH)}_2$. A amostra de João Meio ($<2\mu$) no mesmo período consumiu 95,5 meq de Ca(OH)_2 . Ainda com relação à cinética da 1ª. ordem - figura (VII-28) - nota-se que para várias amostras, os gráficos constam de duas retas de inclinações diferentes. Antes de discutirmos o significado desse fato, deve ser dito que pode parecer arbitrário o traçado das retas no período entre o início e o primeiro dia, pois durante esse tempo um outro mecanismo pode ter atuado. Nesse pequeno intervalo, H^+ e Al^+ trocáveis como também a CTC já foram neutralizados e satisfeita respectivamente, e como já vimos que a TC segue a cinética da 1ª. ordem, podemos admitir o traçado das retas. Desse modo, o processo pode ser descrito matematicamente pela equação:

$$\alpha = 1 - K e^{-K' t} - K'' e^{-K'' t} \quad (\text{VII-7})$$

onde $K' = (K_1 - K_2)/(2K_1 - K_2)$ e $K'' = K_1/(2K_1 - K_2)$

A constante K' refere-se à primeira parte da curva enquanto que K'' à outra parte. Naturalmente que $K' > K''$.

A consequência imediata de tal raciocínio, diz respeito ao fato sugerido por Cabrera e Nwakauma - para o período superior a 7 dias - sobre a possível reorganização estrutural dos compostos neo-formados. Admitindo que o gel CSH sofra modificações e se reestruture originando a tobermorita, teríamos que:



Então:

$$C(\text{tob.}) = C_0(\text{cault.}) \left(1 + K_1 e^{-K' t} + K_2 e^{-K'' t} \right) \quad (\text{VII-8})$$

É facilmente compreendido que quando $K'' \gg K'$ temos que:

$$C(\text{tob.}) = C_0(\text{Cault.}) (1 - e^{-K' t}) \quad (\text{VII-9})$$

e quando $K' \gg K''$, analogamente vem que:

$$C(\text{tob.}) = C_0(\text{Cault.}) (1 - e^{-K'' t}) \quad (\text{VII-10})$$

Portanto, tal idéia é válida para o período de 1 a 7 dias, e muito provavelmente para o que começa aos 28 dias.

Porém, como mostra a figura (VII-29), pode-se ver que a cinética de 2a. ordem também se adapta aos dados da adsorção da cal. Isso pode ser explicado, se considerarmos a velocidade de adsorção da cal como dependente da sua concentração em solução em qualquer tempo, e também do número de pontos ou regiões reativas, existentes no material adsorvente ou atacado. Pode ser dito também que a velocidade de consumo da cal depende da superfície reativa exposta ao reagente alcalino.

Vemos também que a equação de Jander fig. (VII-30) - para geometria plana se aplica com sucesso aos dados, e que esses se ajustam relativamente bem à equação de Tammann-Elovich - fig. (VII-31) o que pode ser um indício de um controle misto.

Após tantas interpretações, fica faltando responder se o processo tal como foi investigado, é controlado por difusão ou por cinética química. A figura (VII-32) é uma tentativa de esclarecer tal ponto. O exame da referida figura indica cla

ramente que a velocidade de consumo do hidróxido de cálcio dimi
nui à medida que o tempo aumenta. Tal estado pode ser devido à
um dos itens abaixo:

- (a) diminuição na concentração dos reagentes.
- (b) diminuição da área do reagente sólido.
- (c) existência de um fator estérico que impeça a reação.

O esgotamento da cal deve ser posto de parte pois
ao fim do sétimo dia, as frações mais reativas consumiram apenas
de 34 a 60% da cal inicialmente presente. Quanto ao esgotamento
da caulinita, isso está totalmente fora de cogitação. Admitindo
se que tal mineral se dissolva gerando os íons $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e sílica
livre $\text{Si}(\text{OH})_4$, o cálculo estequiométrico nos revela que 4,5 e
6,0% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ consomem aproximadamente 8 e 11% de caulinita.
Resta-nos então pensar no impedimento estérico, como a camada
de produtos formados, o que foi proposto pelos autores. Infeliz
mente não foram fornecidos dados acerca da degradação da cauli
nita após o sétimo dia. De acordo com o consumo da cal, após o
sétimo dia as porcentagens de caulinita afetada foram teorica
mente 6 e 2,5% para as amostras de João Meio e Areia I, respecti
vamente. Pensamos que essas cifras possam até ser suficientes pa
ra gerar um impedimento como sugerido. Porém, persiste a ques
tão do possível impedimento efetuado pelos óxidos de ferro. Tal
ponto, com os dados que foram fornecidos, é bastante difícil de
ser esclarecido. As curvas do gráfico apresentado na figura -
(VII-32A), com a forma abaulada, deixam transparecer que o pro
cesso é controlado por difusão, ao passo que a figura (VII-33B)
parece indicar o contrário. A mesma figura indica que a nuclea
ção não controla o processo. A nucleação a partir da solução é

difícil de ser comprovada com os dados fornecidos, mas deve ser considerada como relevante. O gráfico $\alpha(t)$ indica que o valor da constante n na equação de nucleação, é menor do que um. Mais a diante tal fato será discutido.

Um outro ponto bastante importante e que também pode ser visto pela figura (VII-32), é a manutenção do mecanismo reacional. Com o intuito de mostrarmos o quanto confusa é a situação, unicamente por causa do controle do experimento através do consumo da cal, a figura (VII-33) foi preparada. Nela plotamos a soma das equações $3-\alpha-3(1-\alpha)^{2/3} + 1-(1-\alpha)^{1/3}$ contra o tempo de observação. Essa equação (deduzida no apêndice) leva em conta que o processo é controlado simultaneamente pelas cinéticas química e de difusão. Porém, como já discutimos anteriormente, é difícil entender e interpretar o significado da referida equação, baseando-nos no consumo do hidróxido de cálcio. Deixamos portanto a critério do leitor tal façanha.

VII.5.3 - A cinética do sistema argilomineral NaOH-H₂O

VII.5.3.1 - Esclarecimentos iniciais

Neste ponto passamos a testar os modelos matemáticos, aplicando-os a diversas situações de nosso interesse, não só para que possamos vislumbrar a potência e utilidade do método, mas também para obtermos o máximo de compreensão possível acerca da estabilização alcalina de solos e argilas.

VII.5.3.2 - A decomposição da caulinita/haloisita

As figuras (VII-34) a (VII-46) mostram os resulta

dos dos dados cinéticos, de acordo com os modelos indicados. Cumpre dizer que os dados das caulinitas A e B foram retirados da referência (380). Idem para a haloisita. A tabela (VII- 7) contém esses dados. Todas as amostras foram segregadas, utilizando-se apenas as frações menores que 2μ .

TABELA (VII-7)

TEMPO (MIN)	CAULINITA A		CAULINITA B		CAULINITA C		HALOISITA	
	SiO ₂ [*]	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
0,75	1,47	0,53	4,38	4,22	-	-	5,7	5,6
1,5	1,31	0,35	4,95	5,54	-	-	10,6	8,52
2,5	-	-	-	-	7,75	2,17	-	-
3,0	0,76	1,25	9,50	9,25	-	-	20,0	21,1
5,0	-	-	-	-	12,3	6,96	-	-
6,0	2,72	2,15	17,3	17,9	-	-	30,6	31,7
10,0	-	-	-	-	18,2	9,84	-	-
12,0	4,06	3,46	29,2	30,8	-	-	42,5	43,9
20,0	-	-	-	-	23,9	23,28	-	-
40,0	-	-	-	-	37,6	32,8	-	-
48,0	13,0	12,8	56,0	54,0	-	-	72,0	71,6
80,0	-	-	-	-	58,0	48,4	-	-
96,0	21,1	21,6	65,6	63,9	-	-	83,5	88,5

(*) Valores de α expressos em porcentagem (massa).

De imediato vemos que a cinética da 1.ª ordem - figura (VII- 34) - evidencia as diferenças entre as caulinitas testadas. O mineral A apresenta uma ligeira inflexão aos 48 minutos, o que como já vimos pode ser interpretado como uma pequena mudança da constante específica de velocidade da reação. A caulinita B tem essa inflexão - bem mais acentuada - aos 24 minutos de reação; enquanto que a C mostra-a logo ao início da reação, sendo extremamente acentuada. Com exceção do mineral A pode-se debitar tais inflexões - principalmente para a caulinita C - à presença de material distinto do grupo da caulinita, como por exemplo material amorfo do tipo alofana e sílica amorfa (opala). Ficou praticamente provado na referência (381) que material amorfo do tipo alofana, é dissolvido segundo a cinética de 1.ª ordem e muito mais rapidamente do que qualquer argilomineral. Neste ponto é que o método químico quantitativo de sua determinação se baseia. A cinética de 1.ª ordem parece mostrar tal fato. Porém, para a caulinita B tal explicação é discutível visto que a inflexão ocorre aos 24 minutos de reação. Poderíamos então adiantar - como outra opção explicativa - uma alteração do mecanismo de ataque? Difícil de ser respondido no momento, sendo a nosso ver mais prováveis as explicações anteriores. Sem dúvida, elas são favorecidas pela análise cinética da variação do K_1 . O gráfico (VII- 35) mostra que em todos os casos, após certo tempo, o valor do índice K_1 tende para dois. A curva da caulinita A mostra claramente que o mineral contém um excesso de sílica - livre ou estrutural. Após 96 minutos de ataque o valor do K_1 ainda sendo ligeiramente superior a 2 e decrescendo lentamente em direção a esse valor, indica tratar-se muito provavelmente do mineral anauxita. Isso ainda é corroborado pelo valor

do K_i atingiu o valor igual a 9,02 com somente 1,5 minutos de ataque. A caulinita - B apesar de não atingir exatamente o valor $K_i = 2$ ao fim dos 96 minutos, comporta-se nitidamente diferente da espécie A. Sem dúvida é a mais pura de todas as caulinitas, dentro da hipótese anteriormente levantada. A espécie C apresenta um comportamento intermediário. Surpreendentemente, a haloisita teve o valor do K_i do material extraído, rigorosamente no valor 2 durante todo o ataque, sendo atacada estequiometricamente. Não há indicação da presença de uma outra fase misturada a esse mineral.

Todos os dados foram também testados para as cinéticas de 2a. e 3a. ordem. A figura (VII- 36) mostra que as caulinitas também seguem a cinética de 3a. ordem. Note-se que neste caso, a constante de velocidade não sofre alteração durante todo o tempo de ataque, os minerais comportando-se como homogêneos. A interpretação física é muito difícil, ficando apenas o registro. No fim de tudo, parece-nos que a cinética de 1a. ordem é mais útil para descrever o processo, pois permite distinguir - cineticamente - as fases presentes nos materiais.

No tocante à haloisita, o gráfico B da figura (VII- 46) e a figura (VII- 43) mostram que apenas a cinética de 2a. ordem descreve convenientemente bem o seu ataque.

Por outro lado, os gráficos da figura (VII-37) mostram que a velocidade de reação dos materiais estudados, diminui continuamente com o passar do tempo. A forma das curvas e as possíveis causas desse comportamento já foram apontadas anteriormente. Não obstante, a figura (VII-38) mostra-nos que o ataque

é descrito satisfatoriamente pelo modelo de conversão progressiva, o que como já sabemos indica que um controle por reação química, com a diminuição homotética das partículas atacadas. O gráfico A da figura (VII-39) é outro modo de comprovação desse tipo de modelo, sendo que o mais correto é o que tem como equação matemática $(1-\alpha)^{1/2} = C-Kt$ (C =constante). A haloisita, como pode ser visto pelo gráfico B da figura (VII-44), não tem a sua dissolução descrita pelo referido modelo com a equação $1-(1-\alpha)^{1/2} = Kt$, sendo melhor representada pela primeira equação matemática. A capacidade da equação $(1-\alpha)^{1/2} = C-Kt$ de melhor descrever os ataques das caulinitas e haloisita, pode ser devida à dissolução não homotética das partículas desses minerais, principalmente da haloisita.

O gráfico B da figura (VII-39) e também a (VII-40) mostram claramente que a difusão não controla o ataque alcalino pelo hidróxido de sódio, das caulinitas. Porém, no caso da haloisita vemos que até os 24 minutos de ataque, a equação para difusão radial descreve a sua dissolução. Tal situação pode ser devida à forma tubular das suas partículas, que contendo tensões estruturais são mais facilmente atacadas pelo reagente alcalino, tal fato possivelmente originando condições a que um hidro-aluminossilicato formado, se deposite em suas superfícies. Mas o impasse ainda permanece.

Já vimos portanto que tanto para a caulinita como para a haloisita, a dissolução pelo NaOH é freitada desde o seu início. Os gráficos apresentados nas figuras (VII-39) e (VII-45) mostram de um outro modo, que esse retardamento ocorre muito

provavelmente a uma atuação paralela da difusão. Mais adiante discutiremos outras consequências de tal modelo. Finalmente, as figuras (VII- 42) e (VII-46A) mostram que a denominada equação de nucleação, se aplica a todos os casos; devendo ser notado que o valor de n foi sempre menor do que um, o que vem em auxílio tanto do modelo de reação progressiva como dos modelos regulados - por difusão.

VII.5.3.3 - A decomposição da Montmorilonita

O mineral do grupo das esmectitas apresenta comportamento análogo ao das caulinitas. A figura (VII-47 A) mostra que o seu ataque pela soda segue a cinética de 1a. ordem, assim como também a de 2a. ordem - de acordo com o gráfico B da figura (VII-48).

A diminuição da velocidade da reação com o tempo, está comprovada pelos gráficos A da figura (VII- 49) e B da (VII- 51). Neste caso não resta dúvida de que a reação química da dissolução controla o processo - gráficos B da figura (VII-49) A da (VII-48), e da (VII-50). As partículas são atacadas segundo regiões bem definidas, apesar das condições de equiaccessibilidade ser satisfeita.

Por último, constatamos que a equação de nucleação também se aplica ao processo, com o valor de n menor do que um.

VII.5.4 - A cinética do sistema mineral - $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$

Neste parágrafo, aplicamos os diversos modelos matemáticos à sistemas contendo como reagente alcalino - o hidróxido de cálcio. Todos os casos interessam mais ou menos de perto à estabilização. Os sistemas quartzo/cal, escória/cal, escória/ C_3S , e cinzas-volantes/cal, tiveram as suas análises efetuadas de acordo com os dados recolhidos na literatura utilizada por este autor. Em nenhum desses casos foi fornecida semelhante análise matemática. Esses trabalhos foram escolhidos por terem sido considerados como bastante representativos para este estudo. Segue-se então a análise dos resultados obtidos com os argilominerais e solos selecionados por este trabalho.

VII.5.4.1 - O sistema quartzo/ $Ca(OH)_2/H_2O$

Os dados que foram retirados da referência (382) são mostrados abaixo.

TABELA (VII-8)

TEMPO (HORAS)	(%) QUARTZO PURO	(%) QUARTZO + FELDSPATOS
1,0	2,71	3,44
3,0	4,18	4,24
6,0	5,51	5,26
12,0	6,37	6,11
18,0	6,75	7,26

As misturas foram compostas com 7,4% de $Ca(OH)_2$ e 92,6% de quartzo ou então com aproximadamente 7% de cal, 8,5% de H_2O e 84,5% do material silicoso, e prensadas em moldes cilin-

drícos com 140 Kg/cm^2 sendo autoclavadas à 8 bar e 170°C . Após os períodos determinados, aliquotas foram retiradas e tratadas com HCl de acordo com o método de Florentin. As amostras de quar tzo não podem ser consideradas mono-dispersas.

O gráfico A da figura (VII- 52) prova que o quartzo não é consumido segundo as cinéticas de 1a. e 2a. ordem. e tal qual os casos anteriores, a velocidade de consumo cai continua mente - gráfico B mesma figura. Os gráficos da figura (VII- 53) deixam claro que o avanço da interface nacional não controla o processo (mesmo levando-se em conta a variação da superfície dos grãos). Tal fato é atestado pelos gráficos da figura (VII 54) - principalmente o B - que apontam no sentido de um controle por difusão. Os modelos para a difusão através da película de produ tos formados, foram testados e os resultados podem ser vistos nos gráficos das figuras (VII-55A) e (VII- 56). A equação ciné tica de Ginstling e Brounshtein - para a geometria esférica - não descreve o processo, ao passo que a de Jander o descreve até 3-6 horas. Após esse período, a figura (VII- 57) gráfico A mostra que o processo passa a obedecer à equação de Kroger e Ziegler (383). Tal equação foi desenvolvida assumindo-se que a velocida de de crescimento da espessura da camada de produtos, segue a seguinte lei:

$dn/dt = K/nt$, o que para $n = 0$ a $t = 0$ fornece após a integra ção $n^2 = 2K \ln t$ Seguindo-se o mesmo caminho que o da equação de Jander, chega-se a $1-(1-\alpha)^{1/3}^2 = K \ln t$.

O gráfico B da figura (VII- 57) tem como eixo ver tical os valores da equação que leva em conta um controle misto

- reação química e difusão simultaneamente controlando o processo. Vê-se que tal equação não se aplica ao processo.

Como se pode ver na figura (VII- 57A), a equação de nucleação dividida em duas partes - uma com $n=0,40$ e outra com $n=0,19$ - tendo a inflexão em $t=6$ horas, serve para descrever o processo. Novamente o valor do expoente n é menor do que um. Isso será analisado mais pormenorizadamente adiante. Do mesmo modo, o gráfico B desta mesma figura.

VII.5.4.2 - O sistema escória/ $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_2\text{O}$

Os dados foram retirados da referência (384) e são mostrados a seguir.

TABELA (VII-9)

TEMPO (DIAS)	0,25	1,0	3,0	7,0	28,0	90,0	180,0
α (%)	3,8	6,2	8,1	13,4	19,3	24,3	24,8

A mistura consistiu de 80% escória e 20% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em peso. A % de água foi igual a 20% do peso seco da mistura escória, cal; as amostras tendo sido moldadas em cilindros com $3,14 \text{ cm}^2$ da área da seção reta e 1 cm de altura, a uma pressão de 50 Kg/cm^2 ($157 \text{ Kg}/3,14 \text{ cm}^2$). A temperatura de cura foi 20°C e a pressão a atmosférica, a amostra sendo monodispersa (385).

Nem a cinética de 1a. e nem de 2a. ordem são obe

decidas também neste caso - gráfico A da figura (VII-58). Como mostra a figura seguinte (VII-59) - o avanço da interface reacional não controla o processo, enquanto a equação de Jander descreve razoável e parcialmente o consumo de escória pela cal - figura (VII-60).

Porém, vemos mais uma vez que a equação de nucleação descreve matematicamente o processo cinético, tendo o valor de n menor que um. É interessante notarmos que o gráfico $\ln \alpha \times \ln t$ fornece um resultado praticamente idêntico ao obtido com a equação de nucleação. Discutiremos tal fato adiante.

Resta-nos então chamar a atenção para a figura (VII-61B) onde encontramos o gráfico de $\frac{1}{t} \ln(1/1-\alpha)$ contra α/t e que novamente forneceu uma reta perfeita.

VII5.4.3 - O sistema pozolana - C_3S - H_2O

A referência (273) já anteriormente citada, foi a fonte dos dados vistos abaixo.

A mistura consistiu de 60% de C_3S e 40% da pozolana, com a razão água/sólidos igual a 0,4. A temperatura foi mantida durante todo o experimento em $20 \pm 1^\circ C$. Segundo os autores ao fim de 91 dias a hidratação do C_3S tanto sozinho como na presença da pozolana, atingiu em ambos os casos praticamente o valor 100%. O grau de ataque da pozolana foi determinado por extração seletiva utilizando-se o ácido salicílico alcoólico. Nenhuma indicação foi fornecida acerca da granulometria dos materiais utilizados nos experimentos. Porém, de acordo com os dados físicos

dos materiais, concluímos que as amostras utilizadas sofreram segregação tendo sido selecionadas as frações mais reativas.

TABELA (VII-10)

TEMPO (DIAS)	1	3	7	28
α (%)	12,7	20,0	27,3	43,6

A figura (VII-62 A) mostra que a cinética de la or dem e a de 2a. não descrevem o consumo da pozolana pela cal. Os modelos que representam um controle químico - figuras (VII-63A), (VII-64B) - não se adaptam aos dados, assim como também a equa a ção de controle misto (geometria esférica) falha na descrição ma temática do processo - figura (VII-66A).

Repete-se neste caso também, a inutilidade dos mo o delos de controle por difusão através de uma barreira de produ u tos na geometria esférica e cilíndrica - veja figura (VII-65), ao passo que os gráficos contendo como eixo horizontal os valo o res de $t^{1/2}$ forneceram todos retas, indicando um controle por difusão. (VII.63B), (VII.66B) e (VII-67A).

Também para este sistema a equação de nucleação - com $n < 1$ - descreve perfeitamente o processo - figura (VII-62A); assim como o gráfico $1/t \ln(1/1-\alpha)$ contra α/t fornece uma reta perfeita - figura (VII-64A).

VII.5.4.4 - O sistema Cinza-volante- Ca(OH)_2 - H_2O

Neste parágrafo analisamos os dados obtidos para a interação entre quatro diferentes cinzas-volantes e a cal-referência (386). As misturas constaram de iguais quantidades da cal e cinza-volantes (50%), às quais foram adicionados 50 ml de água - razão $\text{H}_2\text{O}/\text{sólidos} \approx 50$. Ao fim do tempo de cura, aliquotas foram extraídas com HCl e analisadas.

A temperatura de cura foi de 20°C , e as amostras não sofreram segregação granulométrica.

Os valores de α para sete cinza-volantes curadas a 20°C durante 365 dias, variaram entre 17,9% (mínimo) a 23,6% (máximo). Para os corpos de prova contendo cal, cinza-volante, e quartzo, utilizados em um trabalho de tese (387) e por nós analisado; foram obtidos os seguintes valores: (i) mistura A - 13% cinza volante, 4% cal, 3% brita, 1% cimento e 79% areia - $\alpha = 6,3\%$ (ii) mistura B - 25% cinza volante, 6% cal e 69% areia - $\alpha = 11,8\%$.

TABELA (VII-11)

CINZA VOLANTE	VALORES DE α (%)				α (%) PARA 7 DIAS A 20°C SEGUIDO DE 4 DIAS A 50°C
	TEMPO DE REAÇÃO - SEMANAS				
	1	4	13	26	
FB ⁽¹⁾	1,2	4,6	13,6	23,6	18,4
RH	1,6	5,5	11,8	19,0	11,2
CD	0,8	3,3	9,6	18,0	6,7
CB	0,1	1,8	5,8	13,8	3,1

Os gráficos A das figuras (VII-68) e (VII-69) mostram que o processo para este sistema, pode ser descrito pelas cinéticas de 1a. e 2a. ordem (em relação à cinza-volante) e mais dificilmente pela 3a. ordem - figura (VII-70B).

Porém, neste sistema a situação é realmente diferente. Vemos claramente que o processo de consumo das cinzas-volantes, é controlado por reação química, o avanço da interface reacional podendo ser considerado como homotético-figura (VII-71 B).

Também diferentemente dos sistemas anteriores, o gráfico (α/t) contra t apresenta retas - o que pode ser tomado como outra prova de que a reação química realmente controla o processo - veja figura (VII-72 A). Os gráficos A das figuras (VII-70) e (VII-71) provam que a difusão através de produtos formados não influencia no processo.

Mas igualmente aos casos anteriores, as equações de nucleação e retardamento - figuras (VII-68B) e (VII-72B) respectivamente - forneceram retas que o processo é por elas descrito matematicamente.

Antes de iniciarmos algumas considerações, façamos uma rápida análise do consumo da cal em alguns sistemas. A figura (VII-73) mostra que o desaparecimento da cal do meio reacional, também é descrito pela equação cinética de 1a. ordem com retardamento. Tal fato é bastante importante pois permite que se acompanhe o avanço do processo pelo consumo da cal.

Um excelente trabalho que fornece bases para a interpretação e entendimento do processo de estabilização, é o de Estéoule e Perret (388). Esses autores estudaram a estabilização de solos com cal, cineticamente, acompanhando o seu consumo com o tempo; obtendo gráficos de (α/t) contra α baseados exclusivamente em raciocínio analítico. A figura (VII-74) mostra o tipo de gráfico obtido. Concluíram com base nesses gráficos que o processo consiste de duas ou tres fases dependendo da temperatura, fases essas representadas pelos segmentos de reta obtidos. Qual o significado cinético do gráfico (α/t) contra α ? Tomemos então as equações de nucleação, reação química e de difusão (Jander). Podemos escrever que:

$$H_1(\alpha) = -\ln(1-\alpha)^{1/n} = K_1 t$$

$$\text{e } d\alpha/dt = F_1(\alpha) = K_1 n (1-\alpha)^{-(n-1)/n} \quad (\text{VII-11})$$

$$H_2(\alpha) = 1 - (1-\alpha)^{1/3} = K_2 r^{-1} t$$

$$\text{e } d\alpha/dt = F_2(\alpha) = 3K_2 r^{-1} (1-\alpha)^{2/3} \quad (\text{VII-12})$$

$$H_3(\alpha) = 1 - (1-\alpha)^{1/3}^2 = K_3 r^{-2} t \quad (\text{VII-13})$$

$$\text{e } d\alpha/dt = F_3(\alpha) = 3/2 K_3 r^{-2} (1-\alpha)^{2/3} / 1 - (1-\alpha)^{1/3}$$

A figura (VII-75) mostra o traçado das funções $F_1(\alpha)$, $F_2(\alpha)$ e $F_3(\alpha)$ contra os valores de α . Vemos então que de posse do gráfico (α/t) x (α) , é possível identificarmos a(s) função(ões) matemática(s) que descrevem o processo, e portanto como é controlado. Podemos inclusive detectar uma possível mudança de mecanismo, o que está exemplificado pelo traçado em **negrito**. Desse modo, utilizando a figura (VII-75) podemos crer que a difusão controla os processos desde o início. Certamente tal

conclusão não pode ser tomada como definitiva pois os resultados anteriores não nos capacitam a concordar com ela.

Assim, a interpretação de Estéoule e Perret está correta do ponto de vista geométrico, mas não mecanístico. Os processos estudados, assim como o dos autores citados, não consta de um início por nucleação e termina por difusão por exemplo. Isso é facilmente visto pela figura (VII-75). Não obstante, o gráfico não permite que se detecte um controle misto. Veremos tal possibilidade a seguir.

VII.5.4.5 - Significado dos modelos de nucleação e retardamento

Antes de apresentarmos os resultados para os sistemas por nos examinados, é recomendável que façamos certas observações acerca dos obtidos até este momento, pois essa análise vai permitir que além de ganharmos tempo, possamos entender melhor o processo.

Pudemos notar que tanto a equação de nucleação como a de 1.ª ordem com retardamento, serviram para descrever matematicamente todos os processos examinados. O modelo de nucleação tem sido empregado para descrever um grande número de diferentes interações heterogêneas, tais como mudanças de fase em sólidos, transformações alotrópicas, decomposição térmica de sólidos, e principalmente reações sólido-sólido. Para os casos de reações sólido-fluido, os casos analisados praticamente existem assim como também desconhecem-se os significados do expoente n . Somos de opinião que tal modelo não pode ser inter

pretado - no caso de uma reação sólido-fluido - do mesmo modo que para uma interação sólido-sólido, por exemplo. Na Metalurgia, a equação da "nucleação" é conhecida como equação de Johnson-Mehl e é utilizada quase que unicamente para estudos de transformações de estado, oxidação/ redução de minérios e outros casos análogos. Assim, Habashi (389) no seu excelente livro acerca de metalurgia extrativa, nem considera o modelo, como também não apresenta entre a extensa bibliografia um único caso de sua aplicação. O mesmo se sucede com a postentora obra de Szekely et al (390).

Então, quando o modelo é seguido conclui-se que o processo é de natureza topoquímica e utiliza-se o valor do expoente n como um critério que define o estágio controlador do processo. A esse respeito veja por exemplo as obras de Christian (391) e de Burke (392). Para que possamos discordar de tal aproximação, devemos dizer que o modo como foi apresentada a dedução de nucleação - considerado por nós o de mais fácil entendimento - difere um tanto quanto da maneira utilizada em 1939 por Johnson e Mehl, posteriormente por Dorn e De Carmo, e mais recentemente por Delmon. Desse modo, o grau de avanço de uma reação contendo partículas esféricas, foi escrito como:

$$\alpha(r_1 t) = 1 - \exp. Y \quad (\text{VII-14})$$

$$\text{onde } Y = - \int_0^t G(r_1 t_1 g(\theta_1 N_0)) \cdot Sg(r_1 t_1 \theta) d \quad (\text{VII-15})$$

α = grau de avanço da reação em relação ao sólido atacado.

r = diferença entre os raios inicial e atual de uma partícula.

θ = instante em que nasce um núcleo.

N_0 = número inicial de núcleos.

G = função que representa o número de camadas esféricas recortadas sobre esferas de raios distintos, correspondentes a núcleos nascidos no instante θ - por unidade de superfície

g = velocidade específica de germinação no instante θ .

S_g = superfície no instante t das camadas acima mencionadas.

Ora, a aplicação de tal expressão a uma reação em particular requer a avaliação dessas funções. O que no caso sólido-líquido é extremamente difícil; sendo talvez devido a esse fato a não existência na literatura, de formas explícitas da equação (VII-14). Numa transformação alotrópica por exemplo, pode-se verificar o aparecimento de uma fase sólida a partir dos núcleos, os quais podem nascer com diferentes velocidades e então crescerem às expensas do reagente inalterado. No ataque de um sólido por um líquido poder-se-ia visualizar o desaparecimento da fase sólida a partir de pontos preferenciais que são mais suscetíveis de sofrer o ataque devido à presença de defeitos e outro tipo qualquer de heterogeneidade superficial. Essa situação-análoga embora não idêntica - torna dificil a quantificação de parâmetros, como o instante em que nasce o núcleo, ou o número de núcleos presentes no momento em que se estabelecem as condições favoráveis à reação.

Sem dúvida que a relação exponencial do tipo $\alpha = 1 - \exp(-Kt^n)$ é funcionalmente análoga à expressão (VII-14), os parâmetros n e K estando relacionados com as funções G e S_g assim como também com a natureza e concentração do reagente atacante. Não obstante, a funcionalidade desses parâmetros não

foi ainda encontrada.

Parece-nos então que a similaridade entre ambas as equações para a descrição de processos heterogêneos, é puramente superficial. Assim, verifica-se que nas interações topoquímicas com nucleação o valor de n geralmente é inteiro e maior do que um, o que implica na forma sigmóide das curvas α contra t . Em nenhum caso por nós estudado até o momento, isso ocorreu, os valores de n sendo sempre menores do que um. Já adiantamos o significado de tal fato: no início da interação química, todos os núcleos ou regiões atacáveis já se encontram presentes nas partículas, tempo não sendo gasto para produzi-los. Por isso não é possível se detectar um período de indução e a velocidade é máxima inicialmente. A questão então se resume a sabermos se a equação $1-\alpha = \exp(-Kt^n)$ pode descrever um processo que não seja de nucleação. Como já dissemos anteriormente, num processo de natureza topoquímica, os valores de n e K não dependem da forma e do tamanho das partículas atacadas, e n deve ser um número inteiro. A esse respeito, alguns autores indicaram que durante o crescimento simultâneo de vários tipos de núcleos, o valor de n pode ser fracionário. É difícil concordarmos com tal hipótese, porque durante o crescimento simultâneo de vários tipos de núcleos, a equação para descrever o avanço da reação com o tempo deve ter a seguinte forma:

$$\alpha = 1 - \exp(-K_1 t^{n_1} - K_2 t^{n_2} - \dots - K_n t^{n_m}) \quad (\text{VII-16})$$

e então o duplo logarítimo de $(1/1-\alpha)$ não tem sentido para a determinação de n , não podendo ser obtida uma linha reta no gráfico com as coordenadas $\ln \ln(1/1-\alpha)$ contra $\ln t$.

É possível ser mostrado que n não depende do estágio controlador do processo se este for topoquímico, e que como consequência disso, se $n < 1$ temos que ou a equação de nucleação não se aplica ou o processo não é topoquímico. No presente caso, os fatos apontam claramente no sentido da não aplicação do modelo de nucleação tal qual foi apresentado no capítulo matemático. No nosso caso, parece-nos que o parâmetro n não tem um significado físico bem definido. Tanto n quanto K parecem ser parâmetros através dos quais a equação é ajustada a partir da curva experimental $\alpha(t)$. Assim, n pode ter qualquer valor positivo-inteiro ou fracionário, maior ou menor do que um. Percebe-se que com um mecanismo constante, um estágio controlador constante, uma temperatura e concentrações constantes, é suficiente alterar a forma das partículas ou a razão entre as frações granulométricas, a fim de alterar a forma da curva $\alpha(t)$, e consequentemente os valores de n e K .

Como resultado prático disso, o valor de n não pode ser utilizado como um critério para o estágio controlador do processo; e então as afirmações de que se $n < 1$ a difusão controla o processo, e se $n \geq 1$ a cinética química é a controladora, ficam sob dúvida. Os resultados colhidos até o momento, demonstram isso claramente indicando que os processos estudados não se enquadram no modelo de nucleação de Erofeev-Kolmogorov-Delmon, mas são topoquímicos.

Assim sendo, devemos apresentar um desenvolvimento matemático que nos leve à discutida expressão. Tal dedução é bastante simples, e presta-se a explicar as possíveis fun-

ções das constantes \underline{n} e \underline{K} . Vejamos. Num processo heterogêneo a interação química se passa na interface entre os reagentes. De acordo com isso, a velocidade da variação de um parâmetro P é proporcional ao número N de elementos primários de interação química nessa interface reacional; assim como também ao gradiente desse parâmetro P . Então:

$$dP/dt = C_1 N \Delta P \quad (\text{VII-17})$$

onde C_1 é a constante de proporcionalidade e t o tempo. O número N varia durante o curso do processo de acordo com uma lei potencial de caráter geral, igual a:

$$N = C_2 t^n \quad (\text{VII-18})$$

Levando a expressão (VII-18) na equação (VII-17), vem que:

$$dP/dt = K \Delta P t^n \quad (\text{VII-19})$$

A integração dessa última equação fornece-nos então uma outra expressão que é análoga à equação de Avranir-Erofeev, Johnson-Mehl e Delmon. No caso do parâmetro P descrever temos que:

$$P_t = (P_o - P_e) \exp. (-K t^n) + P_e \quad (\text{VII-20})$$

Por outro lado, se o processo é caracterizado pelo aumento de M e levando-se em conta que $P + M = 1$, obtemos:

$$M_t = (M_e - M_o) 1 - \exp. (-K t^n) + M_o \quad (\text{VII-21})$$

Em ambas as equações, P_o e M_o são os valores iniciais de P e M (para $t=0$), P_e e M_e os valores no equilíbrio, e P_t e M_t os va

lores num dado tempo t . A constante K depende das condições da reação, variando com a temperatura (segundo Arrhenius), com a concentração dos reagentes, e com a superfície específica do sólido. Enfim, K caracteriza as interações de volume. Já o expoente n , de acordo com a dedução anterior, corresponde às interações na interface reacional, e consequentemente caracteriza a atividade de superfície.

A flexibilidade do modelo assim deduzido é muito grande, a sua aplicação parecendo-nos válida para uma série de condições envolvendo a geometria das partículas e a granulometria do material. A equação de nucleação é válida para a descrição do processo quando do impingimento ao crescimento dos núcleos, ou então após um tempo longo de reação. Se o crescimento dos núcleos for muito lento ou não existir qualquer entrave ao seu crescimento, há pouco significado prático na consideração dessa equação que então se reduz a $\alpha = Kt^n$. Isso fornece um modo mais fácil de deduzir a equação, o que pode ser feito escrevendo simplesmente que:

$$d\alpha/dt = nKt^{n-1} (1-\alpha) \quad (\text{VII-22})$$

O fator $(1-\alpha)$ pode ser chamado então de fator de impingimento. A equação (VII-22) pode então ser integrada com e sem tal fator, fornecendo as equações a que nos referimos há pouco.

Quanto à utilidade do modelo, Hancock (393) mostrou um fato que a demonstra plenamente: o modelo de nucleação através da sua equação é de uso quase que geral, servindo para a distinção entre os diversos controles cinéticos. Assim, um

valor de \underline{n} em torno de 0,55-0,57 revela um controle por difusão - lei parabólica - se em volta de 1,0-1,10 um controle cinético, e para valores 2,00 e 3,0 um controle por nucleação. É facilmente visto que de posse do valor de \underline{n} , rapidamente conhece-se o controle do processo. Infelizmente, Hancock não forneceu explicação para outros valores de \underline{n} .

A esse respeito, pode ser mostrado que a seguinte equação generaliza a maior parte das equações conhecidas na cinética heterogênea -

$$d\alpha/d(t^n) = K(1-\alpha)^N \quad (\text{VII-23})$$

N e n são constantes que dependem do regime cinético e da forma geométrica das partículas. Assim, as cinéticas linear plana, cilíndrica e esférica, conformam essa equação com $n=1$ e $N=0$, $1/2$ e $2/3$ respectivamente. A equação de nucleação é facilmente obtida fazendo-se $N=1$.

É interessante reportar que Taplin (394) mostrou através dessa equação, que os modelos baseados na lei parabólica tem a sua detecção através das diversas equações matemáticas, seriamente deteriorada à medida que a relativa resistência de difusão dos produtos mais exteriores aumenta. Assim, o valor de N - que no caso das equações de Jander é $1/2$ e $2/3$ - diminui à medida que tal resistência aumenta. Isso também é válido para a cinética mista, que pode necessitar de um ajuste experimental no valor de n . Tal fato, é claro, pode levar à conclusões errôneas.

Podemos então comparar os valores de \underline{n} obtidos pa

ra os sistemas analisados. Vemos que no caso daqueles contendo Ca(OH)_2 , tais valores foram bem abaixo dos obtidos idealmente fora um controle por difusão. A análise detalhada dos sistemas monodispersos, coincidem com tal fato. Como a equação de 1ª ordem com retardamento se aplicou aos casos, temos que concluir por um regime cinético misto. No caso dos sistemas contendo NaOH , vemos que aparentemente há um desacordo total. Segundo o estudo detalhado, deveríamos ter obtido um valor de n em torno de 1,0 - 1,1, o que não se verificou. Isso pode ser explicado pelo desvio existente nos instantes iniciais devido à causas já discutidas, o que pode ser visto nos gráficos da cinética de 1ª ordem. A melhor prova de tal fato são os resultados obtidos com as cinzas-volantes. Além disso, já vimos que a equação exata da cinética heterogênea que descreve os processos é

$$(1-\alpha)^{1/2} = C-Kt$$

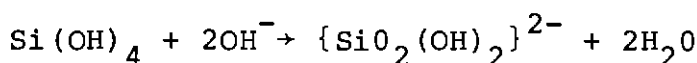
Portanto, os valores de Hancock estão sujeitos à variações que se tornam difíceis de serem explicadas. Cuidado deve ser tomado.

Antes de abordarmos a outra equação, vejamos outro aspecto importante acerca do uso do modelo de nucleação. O trabalho de Pevzner et al (395), que estudaram a cinética da retirada de sílica de uma lama bauxítica utilizando para tal uma solução alcalina com índice cáustico ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) em torno de dois, por lixiviação a 98°C , é particularmente útil e interessante. Os dados convertidos para α são:

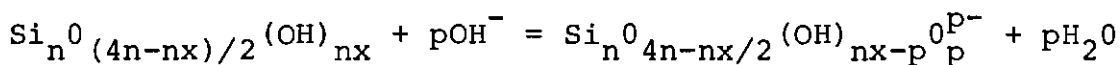
TABELA (VII-12)

TEMPO (h)	0,17	0,50	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	6,0	8,0
$\alpha (S_1 O_2)$	0,050	0,174	0,339	0,504	0,612	0,725	0,766	0,835	0,957

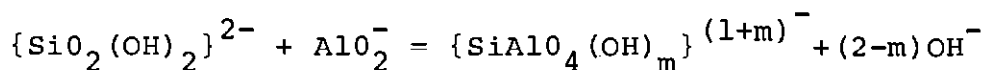
O processo pode ser visto como constando das seguintes etapas. Inicialmente sílica é dissolvida de acordo com:



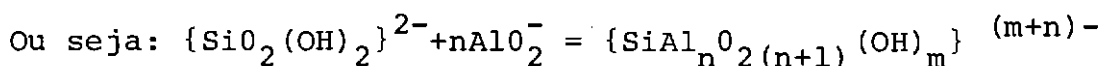
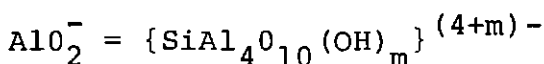
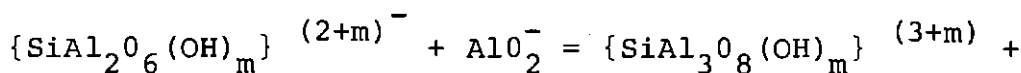
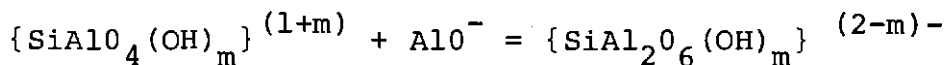
que pode ser escrito mais geralmente como:



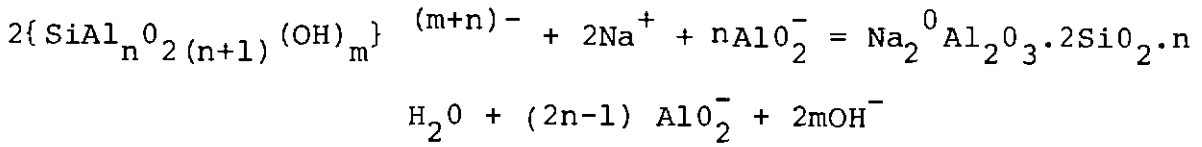
Uma vez em solução o íon silicato reage com o aluminato, originando um íon complexo (aluminosilicato):



Havendo excesso do íon aluminato, novos complexos são formados:



A partir desses complexos formam-se os hidroaluminosilicatos de sódio e/ou cálcio, como por exemplo:



Desse modo, a sílica é retirada inicialmente da fase sólida e posteriormente da solução, precipitando como um hidroaluminosilicato. No caso da existência de cálcio no sistema - como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou outro composto qualquer - é lógico que ocorre a formação de hidrosilicatos e aluminatos cálcicos além de hidroaluminosilicatos. Foi o que provaram Malts e colaboradores (396) identificando - através de uma série de técnicas instrumentais - tobermorita, carboaluminato de cálcio, hidrogarnês, e hidrosilicatos de sódio e cálcio. A figura (VII-76) mostra os resultados obtidos pela aplicação das equações cinéticas de "nucleação" e de 1ª. ordem com retardamento, aos dados de Pevzeer e a alguns de Malts et al (tabela VII-13). Não foi levada em conta a sílica nos NASH, os valores de α sendo relacionados apenas com as outras fases neo-formadas anteriormente citadas.

TABELA (VII-13)

TEMPO (h)	0,34	1	3	6	10
α	0,139	0,236	0,383	0,346	0,426

Como pode ser visto, os modelos descrevem perfei

tamente bem os processos de interação citados. Os experimentos de Malts foram feitos a uma temperatura máxima de 90°C , o grupo tendo concluído pela existência de tres fases distintas no processo. O primeiro correspondendo à saturação da solução com sílica e à sua reação com a cal, formando CSH (I) e outras fases contendo a alumina. A segunda fase foi atribuída à continuação da reação, mas agora com o impedimento da camada dos compostos formados anteriormente. O último estágio foi dado como sendo devido a uma intensa cristalização dos NASH e hidrogar-nês. Devemos dizer que não foi fornecida evidência a esse respeito.

Mas o que nos interessa de perto, é a descrição dos processos pelos modelos de "nucleação" e de 1ª. ordem com retardamento. É novamente notável que os valores de n são menores que um, com excessão do primeiro segmento da reta obtidos com os dados de Pevzeer, cujo valor pouco ultrapassa a unidade.

Portanto, cremos que o desenvolvimento dado por nós para a obtenção da equação do modelo de "nucleação", é mais compreensível e se coaduna melhor com a realidade dos processos pozolânicos.

Com o intuito de obtermos mais algumas informações acerca dos fenômenos que ocorrem em sistemas pozolânicos, efetuamos a lixiviação alcalina ($\text{NaOH} + \text{AlO}_2^-$) da caulinita cetrel. A figura (VII-77) mostra os resultados. No sistema com hidróxido de sódio, nota-se a existência clara de um máximo, podendo ser atribuído à solubilização da sílica. Uma vez atingi

da uma certa concentração, ela começa a interagir com a alumi
na, precipitando como já vimos. Portanto, a primeira parte da
curva representa a dissolução da caulinita, enquanto que a ou-
tra reflete a cristalização do NASH. Evidentemente não podemos
estabelecer uma clara fronteira entre o fim da dissolução e o
início da cristalização. Ambos ocorrem nas duas partes da cur
va - o que é atestado pela aplicação das equações acima referi-
das, durante todo o processo. Contudo, quando a dissolução pre
domina, a curva cinética aumenta até atingir o máximo, e quan-
do a precipitação-cristalização começa a sobrepujar a dissolu-
ção, a curva começa a decrescer mais ou menos gentilmente. No
sistema contendo o hidróxido de cálcio, notamos que o máximo -
ainda existe, mas é menos claro e acentuado. Talvez isso possa
ser devido à uma precipitação mais rápida, ou seja, à ocorren
cia paralela mais acentuada da dissolução-precipitação.

Um outro modo matemático de descrever um proces
so desse tipo, é admitindo a seguinte equação cinética:

$$dc/dt = K_p t^{-1/2} + K(C_s - C) \quad (\text{VII-24})$$

A soma dos dois termos implica na ocorrência simultânea da dis
solução e da precipitação; podendo admitirmos que o primeiro
termo descreva a dissolução enquanto que o segundo a precipita-
ção. No capítulo VI já discutimos esse aspecto.

Um tal processo ou mecanismo, pode ainda ser des
crito por outras equações como por exemplo:

$$dC/dt = K_p t^{-1/2} - K'_p t^{-1/2} \quad (\text{VII-25})$$

$$\text{ou então: } dC/Dt = K_1(C_{s,1}-C) - (C-C_{s,2}) \quad (\text{VII-26})$$

$$\text{onde } C_{s,2} < C < C_{s,1}$$

Assim, a alteração de feldspatos pode ser descrita por Wollast (vide capítulo VI) por uma equação do tipo da (VII-24). A equação (VII-23) já vimos que descreve o ataque ácido de argilominerais. Porém, vamos tratar unicamente da equação (VII-24) por ser ela de alcance geral englobando as outras duas. Considerando que K_p , K e C_s são constantes para dada situação, a integração da referida equação conduz-nos a:

$$C = e^{-Kt} \int_0^t (KC_s + K_p t^{-1/2}) e^{Kt} dt + C_0 e^{-Kt} \quad (\text{VII-27})$$

A integração do produto $KC_s e^{Kt} dt$ com o subsequente arranjo dos termos no lado direito da equação, fornece-nos a equação (VII-28).

$$C = C_s + (C_0 - C_s) e^{-Kt} + K_p e^{-Kt} \int_0^t t^{-1/2} e^{Kt} dt \quad (\text{VII-28})$$

Note-se que a soma dos dois primeiros membros de (VII-28) é a solução da equação cinética de 1.ª ordem. O último termo contendo a integral, pode ser re-escrito como segue:

$$K_p e^{-Kt} \int_0^t t^{-1/2} e^{Kt} dt = (2K_p/K^{1/2}) e^{-Kt} \int_0^{(Kt)^{1/2}} e^{Kt} d(Kt)^{1/2} \quad (\text{VII-29})$$

Notando então que $e^{-Kt} \int_0^{(Kt)^{1/2}} e^{Kt} d(Kt)^{1/2}$ é a integral de Dawson - $Di(n) = e^{-n^2} \int_0^n e^{y^2} dy$ - a equação (VII-26) toma a seguinte forma.

$$C = C_s + (C_0 - C_s) e^{-Kt} + (2K_p/K^{1/2}) \cdot Di.(Kt)^{1/2} \quad (\text{VII-30})$$

A razão $(2K_p/K^{1/2})$ tem as dimensões de concentração. A equação (VII-30) pode ser re-escrita em termos do parâmetro α :

$$\alpha(t) = 1 - Ce^{-Kt} + K'Di(Kt)^{1/2} \quad (\text{VII-31})$$

Assim, a equação (VII-30) pode ser vista como o modelo cinético que descreve a contribuição simultânea de uma reação química de 1.ª ordem e a lei parabólica, representada pelo termo contendo a integral de Dawson (a constante K_p). O aparecimento do pico na curva cinética $C(t)$ ou $\alpha(t)$ depende da contribuição relativa das duas partes da equação (VII-30). Isso é mostrado na figura (VII-78) como um gráfico C contra t . A cinética de 1.ª ordem aparece como uma curva aproximando-se da concentração de equilíbrio C_s , e o termo contendo a integral de Dawson- $Di(n)$ representando a contribuição devida à lei parabólica, aparece como uma curva que passa por um máximo e declina suavemente à medida que o tempo aumenta. O quanto a lei parabólica contribui no processo, depende do cociente $(2K_p/K^{1/2})$. Assim, um valor para essa razão igual a 1 produz ligeira supersaturação e a concentração passa por um máximo que é mal definido. Para um valor maior tal como 10, aparece um pronunciado pico - bem acima da supuração - que decresce lentamente com o aumento do tempo, aproximando-se de C_s . É interessante notar mos que a ocorrência de máximos de concentração deve ser esperada em misturas com a razão (sólidos/líquido) elevada. Consequentemente não se deve esperar encontrá-los em suspensões diluídas. Pode ser visto facilmente que quanto maior for a razão $(K_p/K^{1/2})$, mais acentuado é o máximo obtido, ou seja, maior é a contribuição da lei parabólica e menor a da cinética de 1.ª

ordem.

Pode ser mostrado que a razão $(K_p/K^{1/2})$ aumenta com o aumento da superfície específica do sólido, e como nunca encontramos picos nos gráficos $\alpha(t)$, devemos concluir que a pre cipitação dos compostos neo-formados ocorre quase que imediatame nte à formação de sílica e alumina livres. Uma equação do tipo (VII-24) deve ser posta fora de cogitação já que a cinética de primeira ordem só foi seguida pelos sistemas contendo $\text{Na}(\text{OH})$ com alta razão líquido/sólidos, e nas suspensões diluídas conte ndo $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Também não podemos esquecer da possibilidade do expoente do termo $(Kt^{-1/m})$ ser menor do que $1/2$, o que tornaria o máximo cada vez mais acentuado e agudo. Além disso o valor de C_1 é atingido muito mais rapidamente.

O já inúmeras vezes citado trabalho do Ingles (8), foi indiretamente confirmado pelos nossos experimentos. O referido autor utilizando extrações aquosas conseguiu detectar concentrações de SiO_2 e Al_2O_3 da ordem da solubilidade dos hidro aluminatos e silicatos de cálcio, em misturas compactadas. O também já citado e discutido trabalho de Moh (32) torna-se agora bastante interessante pelo menos do ponto de vista qualitati vo. Assim, a figura (VII-79) reproduz seus resultados sobre a solubilização da cal nas mais diversas misturas. Vemos que o hidróxido de cálcio se dissolve na água dos poros, ou melhor, é solubilizado, segundo uma lei cinética do tipo da discutida.

Podemos então concluir que a equação $(1-\alpha) = e^{-Ktn}$

descreve o processo de dissolução-precipitação, ao que tudo indica controlado por um regime misto. Devido aos resultados obtidos nas mais diversas condições de temperatura, concentração de reagentes, granulometria, e estado físico das misturas, podemos também considerar que a aplicabilidade do discutido modelo é bastante ampla.

A outra equação que merece nossa atenção, é a chamada equação de Drosdov-Rotinyan que pode ser equacionada como:

$$\ln(1/1-\alpha) - \beta C \alpha = M t \quad (\text{VII-32})$$

Tal equação é válida em condições isotérmicas e na ausência de ruptura das partículas, e foi deduzida levando em conta que as cinéticas de reação e difusão atuam simultaneamente sobre o controle do processo. Isoladamente, a constante β pode ser vista como sendo o coeficiente de transferência de massa (análogo ao de transferência de calor), sendo definida como $j = \beta \Delta C$ (j = fluxo de difusão e ΔC = gradiente de concentração) e tendo as dimensões de velocidade (LT^{-1}). Na equação de Drosdov-Rotinyan, β pode ser visto como uma medida do retardamento sofrido pelo processo. A sua utilidade é espantosa, tendo sido por nós verificada na lixiviação ácida de minérios, na alcalina de bauxitas, e até na hidratação dos componentes do cimento Portland (figuras VII-80 a VII-82). Para os casos analisados, os valores de β são todos da mesma ordem. Isso é bastante difícil de explicar pois não vemos razões para tal igualdade principalmente nos sistemas com NaOH. Como já vimos que os gráficos (α/t) contra t demonstram para todos os sistemas a existência de um

retardamento que atua desde os instantes iniciais, e levando em conta a igualdade nos valores de β , somos forçados a concluir que as causas desse retardamento diferem, ou melhor, tem origens diferentes para os sistemas contendo NaOH e Ca(OH)_2 . Nos sistemas contendo o hidróxido de cálcio, vimos que a aplicação da equação de Drosdov-Rotinyan é perfeitamente explicável e fácil de ser entendida. Mas em sistemas com NaOH diluído e razão (sólidos/líquido) igual a 1/1000, é bem mais difícil a explicação e o entendimento. Pensamos que isso se deve ao fato da cristalinidade das partículas coloidais argilosas aumentar à medida que o seu centro se aproxima. Tal hipótese já foi levantada e discutida anteriormente.

Foi mostrado por Drosdov e Rotinyan que β pode ser definido pela seguinte expressão:

$$\beta = (KV) \cdot D \cdot SM' \cdot B + KV)^{-1} \quad (\text{VII-33})$$

onde:

D = coeficiente (médio) de difusão

S = área da interface reacional

K = constante de velocidade da reação de 1.ª ordem

V = volume do reagente

B = quantidade do reagente passando num volume unitário da fase sólida.

M' = coeficiente que permite a conversão da concentração superficial para concentração volumétrica.

Pode ser que algum ou alguns desses fatores, devido às diferentes condições experimentais, possam tomar valo

res tais que o efeito final é a igualdade numérica de β . Naturalmente a questão permanece em aberto.

De acordo com os resultados obtidos, vemos que a aplicabilidade da equação de Drosdov-Rotinyan é bastante ampla, não sendo dependente da geometria das partículas e nem da granulometria do material.

A guiza de informação, Drosdov e Rotinyan denominaram a equação por eles deduzida de "equação cinética da cimentação" justamente por sua aplicação à processos de cimentação.

VII.5.4.6 - Certas observações de ordem geral sobre os processos

A análise dos sistemas levou-nos então a uma série de observações que julgamos importantes por terem se repetido constantemente. Pode ser notado que:

- (a) as equações cinéticas de ordem da reação, não se aplicam aos sistemas com baixa razão (líquido/sólidos), principalmente se o material tiver sido compactado. Em suspensões diluídas tais leis podem ser ou não válidas.

Matematicamente pode ser mostrado que o conceito da ordem de reação é de pouca utilidade (haja visto as inúmeras interpretações). Desse modo, analisemos o seguinte raciocínio. Vamos supor que um processo obedeça à lei parabólica $\alpha = Kt^{1/2}$. Por diferenciação e rearranjo posterior temos que:

$$d\alpha/dt = (K/2)\alpha^{-1} \quad (\text{VII-34})$$

Por outro lado, a forma geral da equação cinética baseada em ordem reacional pode ser escrita como

$$dc/dt = -KC^n \quad (\text{VII-35})$$

ou então: $d\alpha/dt = K(1-\alpha)^n \quad (\text{VII-36})$

Como $\alpha = (1-c)$ e $d\alpha/dt = -dc/dt$, vem que: (VII-37)

$$-dc/dt = (K/2)(1-c)^{-1} \quad (\text{VII-38})$$

Ou seja: $-dc/dt = (K/2)(1+c+c^2/2 + \dots) \quad (\text{VII-39})$

Vemos então que no início do processo tem-se que $t=0$, $C=1$ e $n=\infty$, ao passo que no seu final, $t=\infty$, $c=0$, e $n=0$. Assim, durante o desenvolver do processo n varia continuamente decrescendo de um valor infinito para o valor zero. Portanto, devem ser abandonados os testes para as equações cinéticas fundamentadas em ordem de reação.

(b) das equações de difusão baseadas na geometria das partículas, apenas a de Jander com e sem modificações da ordem estrutural, pode ser aplicada aos processos com sucesso. Como já discutimos, isso se deve muito provavelmente aos diferentes tamanhos e formas das partículas envolvidas nas reações químicas.

(c) o uso da constante específica de velocidade - K - no sentido de estimar quantitativamente a atividade pozolânica de materiais prestáveis a esse fim, deve ser encarado com bas

tante prudência, vistos os resultados obtidos. Tal ressalva é também válida para as constantes \underline{n} e β , que necessitam maiores estudos antes de poderem ser utilizadas com fins de comparação e quantificação da atividade pozolânica de um material.

(d) o processo de interação entre a base e o material ácido, consta fundamentalmente de dissolução e precipitação, que podem ou não ocorrerem separadas no tempo e no espaço, dependendo das condições experimentais. Vejamos como isso ocorre numa lixiviação feita como a anteriormente explicada. Nesse caso, não há dúvida de que a primeira fase é a dissolução do mineral com a produção de íons silicato e aluminato em solução. A segunda fase, que pode se iniciar algum tempo após e a alguma distância do local da primeira fase, é dependente das condições experimentais. Simplesmente porque ela está condicionada à supersaturação da solução a fim de que existam condições de ocorrer a nucleação. A uma baixa temperatura (ambiente) a dissolução do mineral silicato, é relativamente lenta e se a razão (sólidos/líquido) for baixa, os produtos solúveis podem difundir livremente para o seio da solução.

A supersaturação é pequena e conseqüentemente o são também a nucleação e o crescimento dos cristais; podendo serem obtidos cristais grandes e de boa cristalinidade. Além disso, é pouco provável que a superfície do mineral atacado fique coberta pelo(s) produto(s) formados. A uma temperatura um pouco maior que a ambiente ($70-80^{\circ}\text{C}$), embora o mineral se dissolva a uma velocidade maior, os produtos ainda são capazes de difundir e a supersaturação ainda deve ser baixa porque agora os cristais nascem e crescem tão rapidamente quanto o material se torna dis-

ponível. Assim, cristais relativamente grandes são formados distantes do mineral atacado. Porém, se a temperaturação for elevada ($>100^{\circ}\text{C}$) o mineral se dissolve rapidamente gerando um nível de supersaturação alto nas proximidades da superfície do mineral. Havendo íons Na^{+} e/ou Ca^{+2} em excesso, ocorre a rápida nucleação e precipitação de produtos que nesse caso se depositam e aderem à superfície das partículas, impedindo a transferência de matéria.

Evidentemente isso é menos verdade quanto maior for a razão (sólidos/líquido) e quanto maior for a capacidade da mistura. Numa mistura solo/cal compactada na umidade ótima, a situação tende sempre à uma permanente saturação da solução dos poros - pelo menos os menores - com relação ao hidróxido - de cálcio e nos instantes iniciais com relação à sílica e à alumina. A figura (VII-83) redesenhada da referência (397), é bastante informativa a esse respeito. Por ela, torna-se clara a diferença entre o processo de degradação alcalina em uma mistura compactada na umidade ótima e uma pasta ou suspensão. O resultado das cinzas-volantes é o exemplo mais vivo dessa diferença. Podemos ainda concluir que a difusão da cal - estando ela homogêneamente distribuída - está restrita às distâncias da ordem de tamanho dos poros envolvidos; e quanto à difusão poro-poro a referida figura indica ser ela dependente do grau de saturação da mistura.

(e) finalmente devemos abordar novamente o problema da granulometria. Dos sistemas testados, dois foram monodispersos e os outros dois polidispersos. Nesses últimos, nenhuma equação de difusão foi capaz de descrever o processo. Isso é muito significativo, pois podemos ter certeza de que tal aconteceu não por causa da distribuição do tamanho das par

tículas, mas porque realmente a cinética de difusão não controlou-os unicamente. Essa certeza é nos dada por Knudsen (398) que provou que a lei de Jander pode ser totalmente falhada quando aplicada a um sistema sólido/fluido constituído de partículas de diversos tamanhos. Na realidade, a equação que descreve o processo pode ser até uma que indique um controle pela cinética química. Verificamos essa conclusão de Knudsen testando a equação de Jander com os dados referentes às cinéticas de hidratação do C_3S e C_2S fornecidos por Kantro et al (399). Os gráficos não são aqui mostrados, mas a equação de Jander pode ser perfeitamente aplicada em todos os casos. E como já foi mostrado anteriormente - figura (VII-82) a equação de Drosdov-Rotinyan também descreve o processo de hidratação.

Ainda sobre a figura (VII-83), temos uma nítida idéia de que com os teores de $Ca(OH)_2$ usualmente para a estabilização, dificilmente a (s) partícula (s) afetada (s) são na sua totalidade recobertas por produtos. Além disso, a espessura e porosidade da película formada varia com as condições experimentais, havendo ainda o problema da granulometria.

Já vimos que tudo isso é suplantado pelo uso das equações de nucleação e de Drosdov-Rotinyan. Mas não sabemos ainda interpretar com segurança as constantes n e β . Mas o problema maior não é esse. Em todos os modelos matemáticos, excetuando-se os de nucleação, assume-se indiretamente que a reação na interface sólido-líquido é da 1.ª ordem. As soluções apresentadas que são exatas para a cinética da 1.ª ordem, para

outras ordens podem introduzir sérios erros. Esse possível erro torna-se insuportável quando a relativa importância da reação química e da difusão são da mesma magnitude; minimizando-se se o controle é por cinética química ou por difusão.

Um modo fácil e extremamente cômodo de verificar o controle do processo, é utilizando o denominado "módulo de reação". Seu uso a nosso ver é um dos mais seguros de efetuar tal distinção. A figura (VII-84) mostra que dependendo do valor desse parâmetro, σ_s^2 , pode-se cometer enganos se basearmos somente nos gráficos $F(\alpha)$ contra o tempo. Assim, quando menor o valor de σ_s^2 mais a cinética química controla o processo e quanto maior o seu valor mais a difusão influencia no seu controle. Porém, vemos na referida figura que a função $F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/F}$ é aproximadamente linear mesmo para $\sigma_s^2 = 0,5$ quando o máximo desvio dos dois extremos ocorre a $\sigma_s^2 = 1$. Portanto, podemos obter uma reta no gráfico $1 - (1 - \alpha)^{1/F}$ contra t , quando na realidade tanto a reação química como a difusão tem influência no processo. O mesmo é válido para as funções representando o controle por difusão, podendo-se obter aproximadamente um gráfico linear mesmo quando não existe uma substancial resistência à difusão.

O referido módulo de reação-proveniente do modelo do núcleo que se contrai - pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$\sigma_s^2 = (K/2De) \cdot (V/A) \cdot (1 + 1/Ke) \quad (\text{VII-40})$$

onde K = constante de velocidade da reação da 1.ª ordem

D_e = difusividade específica

V = volume das partículas atacadas

A = a área dessas partículas

K_e = constante de equilíbrio

Para ter-se o valor numérico de σ_s^2 deve-se posuir todos esses parâmetros, o que não é tarefa fácil. Mas de posse dos valores de α , podemos calcular os valores de $(1-n)$ e também os de dn/dt (n = posição da interface da reação, definida por $n = (A/F.v)r$). Traçamos então o gráfico $(-dn/dt)$ contra $(1-n)$. O aspecto da curva obtida revela-nos a magnitude do valor de σ_s^2 e consequentemente como o processo é controlado cinéticamente. Desse modo, a obtenção de uma reta paralela ao eixo $(1-n)$ indica um valor de $\sigma_s^2 = 0$, ou seja, um controle exclusivamente por cinética química; enquanto que quanto maior for o desvio da linha reta (curvas côncavas), maior é a influência da difusão no controle do processo. Para $\sigma_s^2 = 10$ podemos considerar um controle exclusivamente pela cinética de difusão.

Aparentemente tal procedimento é simples e liquida com a questão, mas infelizmente os valores de α (máx.) são pequenos para uma decisão sem dúvidas. Podemos apenas ter certeza de que o processo é ou não é controlado por cinética química, ficando difícil distinguir entre difusão e controle misto. Além disso - voltamos a repetir, esse procedimento só é correto se a partícula atacada é equi-accessível e reage de acordo com o referido modelo. A não obediência à equação de controle misto para geometria específica - em todos os casos estudados - juntamente com a obediência à equação de Drosdov-Rotini

nyan, atesta exatamente esse ponto, ou seja, o modelo com/sem reação do núcleo que se contrai, não foi um bom modelo para a descrição dos processos pozolânicos, até aqui estudados.

(f) A análise dos trabalhos onde foram apresentadas fotografias eletrônicas de sistemas pozolânicos, corrobora o mecanismo dissolução-precipitação. Este é sabidamente acompanhado de variações volumétricas, as quais são bem detectadas em fotos com o microscópio eletrônico de varredura. Sabe-se que a formação do CSH(gel) é acompanhada de uma contração volumétrica devida à qual é possível a sua identificação, mesmo nos instantes iniciais do processo. O referido gel (toma a forma geométrica de um sólido com a menor razão possível volume/área, o que lhe confere o aspecto inicial de um asteróide) à medida que se torna mais cristalino passando à tobermorita, assume a forma de folhas enrugadas arranjadas radialmente e com a forma esférica. Para o caso de um sistema solo/cal, isso foi mostrado claramente pelo grupo de trabalho da USP na Reunião Aberta de Solo-Cal (1980).

O trabalho de Ormsby e Bolz (400) já discutido, foi tomado pelo Comitê de Pesquisas Rodoviárias para a estabilização com cal (401) como base para a afirmação da possibilidade de reação direta da cal com nucleação de produtos diretamente nas superfícies das partículas de argila. Afirmaram também ser mais provável a combinação desse mecanismo com o de dissolução-precipitação. A esse respeito, já discutimos como tal nucleação direta pode ocorrer, devendo concluirmos - apoiados

nos resultados cinéticos principalmente - que a nucleação direta não ocorre. É provável que a formação dos produtos se dê parcialmente por nucleação heterogênea, ou seja, a formação a partir da solução de núcleos mais ou menos cristalinos, que aumentam de tamanho via transporte iônico por difusão superficial na interface sólido-líquido. Depois de certo tempo, teríamos uma situação tal qual a mostrada na figura (VII- 83). A esse respeito, o trabalho de Aiello et al (402) é bastante esclarecedor.

Outros aspectos favorecem o mecanismo de dissolução - precipitação/cristalização. Um muito importante diz respeito ao comportamento da água em sistemas pozolânicos em geral. Depois de tanta discussão acerca do seu papel, a esta altura podemos concluir que a sua presença é fundamental para o desenvolvimento do processo. Na sua ausência, não há o menor indício de reação química, assim como também aumento de resistência mecânica, esta mesmo em presença do referido líquido sendo suprimida total e definitivamente pela introdução no sistema de um composto hidrófobo. Somos então levados a pensar que a superfície de contacto com a água de compactação, ou melhor, com a água presente, é que condiciona o aumento da resistência, o que é bastante racional em vista do fato da interação química ocorrer na interface entre as duas fases. Assim, a intensidade do fenômeno deve ser diretamente proporcional à superfície de contacto, o que foi efetivamente mostrado no trabalho de Ringsholt e Hansen (403).

Outro fato apontando no sentido do mecanismo dis

solução-precipitação/cristalização, é a necessidade da existência de um alto pH. Ingles (404) utilizando como ativante alcalino o hidróxido de amônio, NH_4OH - não logrou a obtenção da resistência mecânica mesmo após prolongado período de cura. Isso se deve ao fato da impotência da base utilizada em dissolver a sílica, e da possível alumina desagregada da rede cristalina do mineral argiloso, precipitar como hidróxido ($\text{pH} = 11,5$). Para a obtenção da resistência, o pH de redissolução deve ser ultrapassado para haver a formação do íon $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Isso ocorre a um pH aproximado de 12,0-12,5, o que é conseguido pela cal ($\text{pK}=12,6$) e pela soda. Evidentemente que o cátion também tem a sua importância.

Portanto, os resultados indicam que o ganho de resistência está ligado diretamente à formação e cristalização de silicatos, aluminatos e aluminosilicatos de cálcio hidratados, que se formam via intermédio fase aquosa.

O aumento da velocidade da reação e consequentemente da resistência mecânica, com a temperatura - juntamente com a diminuição da solubilidade da cal, parece querer indicar que de algum modo ocorre a formação de água do íon OH^- , que seriam então restituidos ao meio reacional. O trabalho de Diamond et al (405) a esse respeito foi corroborado pelos resultados cinéticos sobre o consumo da cal. Um estudo mais profundo sobre esse tópico se torna indispensável, pois se aceitamos o mecanismo dissolução-precipitação como o atuante nos processos pozolânicos - especialmente na estabilização de solos - tal só pode ocorrer se as concentrações na fase aquosa forem mantidas

em valores próximos ao da saturação.

VII.6 - A Cinética dos sistemas Solo-Argilominerais/ $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Devido aos extensos comentários e conclusões efetuados anteriormente, limitamo-nos neste parágrafo a apresentar os resultados - que são mostrados nas figuras (VII-85) a (VII-92).

TABELA (VII-14)

MATERIAL (*) TRATADO	%CAL	α					
		7	20	56	90	180	300
Caulim	6%	0,011	0,016	0,025	0,033	0,041	0,050
Cetrel	30%	0,020	0,0387	0,072	0,0985	0,148	0,20
Montmori-	6%	0,012	0,019	0,032	0,044	0,057	0,072
lonita	30%	0,046	0,087	0,162	0,218	0,291	0,412
Folhelho	6%	-	-	-	-	-	-
	30%	0,032	0,056	0,097	0,127	0,177	0,230
Palmar	6%	0,011	0,018	0,028	0,036	0,046	0,057
	30%	0,040	0,751	0,135	0,177	0,260	0,343
Laterita	6%	0,0097	0,0144	0,0221	0,026	0,0339	0,0413
	30%	0,0154	0,0297	0,057	0,076	0,119	0,162

(*) Pastas, T = 55°C

TABELA (VII-15)

MATERIAL (*)	%CAL	α					
		7	20	56	90	180	300
Caulim cetrel	6%	0,00532	0,00857	0,016	0,0201	0,0308	0,0375
Montmorilonita	6%	0,00767	0,0154	0,0297	0,0518	0,069	0,102
Folhelho	6%	0,0057	0,0103	0,0194	0,0278	0,041	0,0535
Palmar	6%	0,0059	0,0122	0,021	0,031	0,0455	0,065
Laterita	6%	0,0051	0,0085	0,0144	0,020	0,0261	0,033

(*) Compactados, $T = 55^{\circ}\text{C}$

TABELA (VII-16)

MATERIAL (*)	%CAL	α				
		56	90	180	300	360
Caulim cetrel	6%	0,78	1,02	1,53	2,0	2,32
Montmorilonita	6%	1,45	2,00	2,8	3,8	4,3
Palmar	6%	1,22	1,64	2,32	3,3	3,4
Folhelho	6%	1,02	1,31	2,0	2,73	3,0
Laterita	6%	0,72	0,93	1,25	1,64	1,8

(*) Material compactado, $T = 20^{\circ}\text{C}$

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES

VII.1 - Sumário

Neste capítulo final do trabalho, reunimos as principais conclusões levantadas no decorrer da investigação, damos mais algumas explicações consideradas necessárias, e fornecemos várias sugestões para estudos posteriores.

Entenda-se a partir de agora por estabilização o processo que ocorre quando cal é adicionada a um solo argiloso juntamente com água suficiente para produzir a maior densidade possível quando a mistura é compactada.

Não há dúvida de que a estabilização químico-alcalina de solos argilosos pode ser dividida -independentemente de qualquer sistema de classificação - em duas fases distintas. Uma rápida que se manifesta de imediato, e outra bem mais lenta que se evidencia a longo prazo. Com isso em mente, podemos pintar o seguinte quadro para o mecanismo da estabilização alcalina.

Quando cal é misturada a um solo argiloso juntamente com água, parte dela se dissolve - por um mecanismo difusivo - na água dos poros fornecendo íons Ca^{+2} , CaOH^+ e OH^- . Se o solo é ácido, os íons H^+ e Al^{+3} são neutralizados, tal neutralização fornecendo água e os hidróxidos de alumínio e possivelmente de ferro. O primeiro deles devido a seu caráter anfótero passa a $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ pela captação de íons hidroxila, podendo

precipitar como aluminato de cálcio hidratado. Esse tipo de interação, que não é uma reação pozolânica, contribui sem dúvida alguma para a modificação inicial do solo. Parte da CTC é assim satisfeita, localmente mas por todo o volume da mistura principalmente se a distribuição da cal for homogênea. Paralelamente a essa neutralização - que não ocorre se o solo for alcalino - os íons hidroxila interagem com os grupamentos silanol e aluminol presentes principalmente nas superfícies prismáticas das partículas argilosas, e por uma transferência de carga - que deve ocorrer com velocidade muito alta - criam condições para a formação de fontes partícula-partícula, o que é efetivamente conseguido pela ação dos íons cálcio. Nessa operação parte da água captada pelos íons cálcio quando da dissolução da cal, é recuperada e o mecanismo anterior é repetido até que o equilíbrio local seja atingido. Estamos nos primeiros minutos do processo, alguns poucos mili-equivalentes da cal tendo sido consumidos. Com a intensificação desse mecanismo - o que pode ser conseguido por compactação imediata da mistura e proteção contra a perda de umidade - a granulometria do solo começa a se modificar passando de argilosa para siltosa com a formação de grumos resistentes à imersão em água. Em solos com predominância de minerais 2/1 a pressão de expansão começa nitidamente a diminuir até atingir um dado valor (determinado pela % da cal), e os limites físicos já foram profundamente alterados, de modo especial o índice de plasticidade. Estamos agora nas primeiras horas de processo.

Tendo já ocorrido a redistribuição da água no solo, e muitos pontos já estando dominados pelos íons cálcio,

a difusão das hidroxilas fica então facilitada pela retração parcial das duplas camadas, pois a exclusão amônica é assim reprimida. Isso permite que os agregados sejam penetrados pelos íons OH^- , que ficam tendo facilitado o acesso às superfícies das partículas. Começa então a propriamente chamada fase pozolânica que se estende por longo tempo.

Essa fase é lenta e sua extensão depende da presença da água, da temperatura e da energia de compactação. O mecanismo reacional nessa etapa consta da dissolução da sílica e alumina, com a conseqüente precipitação de silicatos, aluminatos e alumino-silicatos de cálcio.

VIII.2 - Aspectos particulares sobre o mecanismo proposto

Para um melhor entendimento do relato anterior, alguns comentários sobre certos aspectos devem ser apresentados.

A troca catiônica não é em hipótese alguma a responsável pela fase inicial da estabilização. Demonstramos que devem existir condições que levem a um certo nível de concentração do cátion em solução, para que a troca iônica ocorra rapidamente. Os valores por nós levantados e publicados na literatura, atestam tal conclusão.

O hidróxido de cálcio tem que se dissolver para tornar-se ativo. A dissolução inicial é pequena, mas deve ser contínua. Sobre esse aspecto, que não pode ficar perfeitamente esclarecido, a hipótese de Diamond e Kinter acêrca da adsorção

da cal como moléculas nas superfícies das partículas, necessita de estudos mais profundos. Aliás, o desaparecimento das linhas de difração da cal em misturas com pequenos e médios teores, parece indicar que o hidróxido sofre uma amorfização devido a causas não compreendidas. A dissolução total não é possível a um prazo médio, e o recobrimento dos cristais por produtos formados também não. Quando um composto é formado por precipitação, um equilíbrio dinâmico deve existir entre as velocidades de suprimento e consumo de todas as espécies envolvidas no local da precipitação. Tal local é determinado primariamente - por esse requerimento. A composição do produto depende da disponibilidade dos seus componentes, como também da existência de condições favoráveis à precipitação. Contudo, se a velocidade de suprimento de um dos componentes é muito menor do que as dos outros, a precipitação usualmente ocorre muito próxima da fonte desse componente. Não se pode assumir a priori que essa condição é satisfeita com respeito ao fornecimento de sílica e alumina, mas a velocidade de dissolução deve ser mais lenta do que a disponibilidade dos outros componentes. Então, os produtos formados são depositados, podemos dizer, quase que no local de fornecimento da sílica e da alumina. Assim, as partículas argilosas é que devem ser enclausuradas por esses compostos neo-formados. Tal como mostra a figura (VIII-83).

Está claro que a formação das pontes entre as partículas na fase inicial do processo, inclui as interações na aresta das partículas, que conteem os grupos - ol terminais. A rápida supressão da expansão em solos montmorilométricos, mostra que uma rápida e efetiva cimentação ocorre virtualmente em

todas as partículas argilosas, mesmo que essa cimentação seja de início muito fraca.

A fase pozolânica, que efetivamente predomina no processo após 30 dias - tempo em que um solo argiloso é quase que totalmente reduzido à siltoso - tem certamente como base de seu mecanismo a dissolução e precipitação da SiO_2 e Al_2O_3 como géis de cálcio hidratados praticamente amorfos. A queda da velocidade de formação desses compostos, pode estar associada à oclusão das regiões mais reativas pela deposição dos primeiros produtos formados, ou então porque as reações iniciais envolvem a sílica e a alumina facilmente solúveis. Seja qual for a causa, a consequência é uma depressão na concentração da cal em solução nas proximidades das partículas argilosas, o que origina gradientes de concentração entre as vizinhanças dos grãos da cal e da argila - volte à figura (VIII-93). Essa depressão tem um efeito benéfico, pois permite que mais cal possa se dissolver e migrar em direção a regiões mais remotas, aí interagindo normalmente. Evidente que a distância percorrida não é longa, e depende do bloqueio ou não de canais, fissuras e poros, por produtos. Isso pode ser verificado pela permeabilidade do solo modificado. Se ela diminui, é porque realmente houve o bloqueio de micro canais, passagens estreitas e micro poros cheios de água.

O aumento da resistência do solo, está intimamente ligado ao mecanismo de dissolução-precipitação. Assim, foi demonstrado experimentalmente que a efetividade de um hidróxido alcalino ou alcalino-terroso em estabilizar um solo argilo

so, está - entre outras fontes - associada com a insolubilidade dos hidratos formados. Se os compostos neo-formados são de fato gerados por uma sequência de dissolução-precipitação, a cimentação pozolânica deve ocorrer pela interdiposição dos produtos gelatinosos. Os produtos são adsorvidos pelas superfícies, principalmente as prismáticas, e efetuam a cimentação dessas superfícies com outras contíguas. Tal modo de cimentação - que ainda não foi experimentalmente demonstrado - é análogo ao existente no processo de moldagem de areias, no qual forte e efetiva cimentação é conseguida pela adsorção de pequenas quantidades de montmorilonita. Temos também que de acordo com as considerações feitas anteriormente acerca da natureza das ligações existentes em géis de cimento hidratado, parece-nos razoável admitir que as ligações gel-adsorvido/colóide argiloso, são do tipo atrações de Van du Waals e fortes o suficiente para manter as partículas efetivamente cimentadas.

A formação desses produtos gelatinosos - que gradualmente tornam-se cristalinos - ocorre - em parte - por nucleação em zonas de contacto do liquido intersticial com as superfícies das partículas - superfícies que oferecem um status energético particularmente baixo para os compostos em formação. Assim os produtos são facilmente nucleados e crescem de tamanho já estando adsorvidos. A nucleação direta nas superfícies por topotaxia, não ocorre o que foi claramente indicado pelos resultados cinéticos. A fase aquosa participa como intermediária nessa formação.

Para a melhor compreensão deste parágrafo, o leitor deve se reportar à figura (VII-83).

Quando a fonte da cal supre o meio reacional com íons Ca^{+2} e OH^- muito rapidamente, forma-se um frente de reação, que se move para o interior das partículas. A existência de tal frente implica na ocorrência de uma rápida mas limitada reação pozolânica que delimita a interface entre os reagentes. Rápida porque a cal é consumida com maior velocidade à frente do frente, a sua concentração sendo mantida ao nível mais baixo em relação a todo frente. Limitada porque o referido frente avança mesmo que as modificações operadas na sua passagem tenham sido incompletas. Ou seja, quando parte do material mais facilmente atacável é consumida, o frente avança deixando atrás de si regiões onde reações mais lentas continuam consumindo a cal a uma velocidade tal que a sua difusão não fique severamente impedida, e a sua concentração permaneça relativamente alta atrás do frente.

Desse modo, com um suprimento rápido da cal, um alto pH pode ser permanentemente mantido no frente. Atrás, a totalidade do material facilmente atacável é rapidamente transformada em produtos, mas continuam as reações lentas mesmo com um pH elevado. Essas reações não reduzem seriamente a concentração da cal no interior do frente. À sua frente, as reações rápidas continuam ocorrendo produzindo uma queda no pH, na concentração da cal e na velocidade da reação; gerando fortes gradientes por toda a extensão do frente. Por outro lado, se a cal não é tão rapidamente disponível, as reações embora mais

lentas podem ainda diminuir o pH e a concentração na interface reacional, o fronte reacional devendo ser melhor definido. Assim, a reação química e a difusão influenciam simultaneamente o processo.

A formação da camada de produtos deve ser falha em muitos pontos e bastante fina (alguns angstrom), além de ser permeável o suficiente para permitir um acesso da cal não tão difícil quanto seria se ela fosse espessa e compacta.

Não se pode desprezar a possibilidade do "descolamento" dos produtos das superfícies das partículas argilosas, com a consequente liberação de parte da superfície protegida parcialmente. Como isso pode ocorrer, já foi descrito anteriormente.

VIII.4 - Sugestão

Sugerimos a investigação das equações de "nucleação" e de Drosdov-Rotinyan para um possível uso na determinação da atividade pozolânica de materiais. A flexibilidade de ambas as equações, creditam-nas a um estudo dessa ordem. Particularmente achamos que o modelo de "nucleação" se porta melhor a tal investigação.

Num futuro estudo, esforços devem ser despendidos para levantar uma expressão do tipo $v = KS^n(C)^m \exp(-K'/T)$ onde:

v = velocidade de consumo do argilomineral ou argilominerais

K = constante proporcionalidade

S = área superficial (cm^2)

n e m = constantes

$K' = K/R$

T = temperatura

C = concentração da cal

Evidentemente para cada solo ou mistura deve ser levantada uma expressão desse tipo. Mas na nossa opinião isso é amplamente compensado pelo fato da expressão ser independente do mecanismo do processo. Os resultados cinéticos deixaram claro que essa opção é realmente preferível.

APENDICE I

Derivação da equação para o caso onde a velocidade da reação química na interface reacional é da mesma magnitude que a velocidade de difusão através da camada de produtos. A equação é válida para partículas esféricas e não se leva em conta a variação de volume devida ao produto de reação.

(a) difusão através da camada de produtos:

$$\tau = AD \frac{dP}{dr} = 4\pi r^2 D \frac{dP}{dr} \quad (\text{VII-41})$$

$$\int_{P_i}^P dP = \frac{\tau}{4\pi D} \int_{r_i}^{r_o} \frac{dr}{r^2} \quad (\text{VII-42})$$

$$P - P_i = (\tau/4\pi D) (-1/r_o + 1/r_i) = (\tau/4\pi D) \left(\frac{r_o - r_i}{r_o r_i} \right) \quad (\text{VII-43})$$

$$\tau = 4\pi D \left(\frac{r_o r_i}{r_o - r_i} \right) (P - P_i) \quad (\text{VII-44})$$

(b) reação química na interface reacional:

$$-dW/dt = K A_i P_i = 4K\pi r_i^2 P_i \quad (\text{VII-45})$$

No estado estacionário: velocidade da reação = velocidade de difusão através da película de produtos = velocidade da reação química na interface.

$$\tau = -dW/dt \quad (\text{VII-46})$$

$$(4\pi D) \left(\frac{r_o r_i}{r_o - r_i} \right) (P - P_i) = 4K\pi r_i^2 P_i \quad (\text{VII-47})$$

$$P_i = r_o D O / \{K(r_o r_i - r_i^2) + r_o D\} \quad (\text{VII-48})$$

Substituindo P_i na equação de velocidade, vem:

$$-4/3 \rho 3 r_i^2 dr_i / dt = 4K r_i^2 \{r_o D P / K(r_o r_i - r_i^2) + r_o D\} \quad (\text{VII-49})$$

$$\text{Donde: } \{K D r_o P / \rho\} \cdot \int_0^t dt = \int_{r_o}^{r_i} \{K(r_o r_i - r_i^2) + r_o D\} dr_i$$

$$= K r_o \int_{r_o}^{r_i} r_i dr_i + K \int_{r_o}^{r_i} r_i^2 dr_i - r_o D \int_{r_o}^{r_i} dr_i \quad (\text{VII-50})$$

$$\text{Então: } \{K D r_o P / \rho\} \cdot t = \{K r_o (r_i^2 - r_o^2) / 2\} + \{K (r_i^3 - r_o^3) / 3\} - r_o D (r_i - r_o)$$

$$= (K/6) - (r_o^3 - 2r_i^3 - 3r_o r_i^2) - r_o r_i D + r_o^2 D \quad (\text{VII-51})$$

Dividindo ambos os lados por r_o^3 :

$$(K/6) (1 + 2r_i^3/r_o^3 - 3r_i^2/r_o^2) + (D/r_o) - (r_i/r_o^2) \cdot D = K D P / r_o^2 \rho$$

Ou seja:

$$(K/6) \{3 - 2\alpha - 3(1-\alpha)^{2/3}\} + D/r_o \{1 - (1-\alpha)^{1/2}\} = K' t \quad (\text{VII-52})$$

APENDICE II

Imaginemos duas substâncias reagindo e formando uma camada de produtos de modo que tanto a velocidade de reação e a de difusão sejam da mesma ordem. Tal situação pode existir, por exemplo, quando o gradiente de concentração $\Delta C'/x$ da espécie que difunde, na camada de produtos tem um valor relevante - o que ocorre quando a espessura (n) da camada é muito pequena. Nesse caso o gradiente de concentração da espécie difundindo é:

$$\Delta C = \Delta C' + \Delta C'' \quad (\text{VII-53})$$

onde C' é o gradiente de concentração na camada de produtos e C'' é o mesmo gradiente só que na interface entre as fases. Então podemos escrever para um lado que:

$$\Delta C' = 0, \Delta C'' = \Delta C \text{ e } n = 0$$

e para o outro, $\Delta C' = \Delta C, \Delta C'' = 0$, e $n=n$

Numa simplíssima aproximação podemos considerar que $\Delta C''$ é proporcional a $\Delta C'/n$, isso é:

$$\Delta C'' = K_1 (\Delta C'/n) \quad (\text{VII-54})$$

Com base na equação (VII-53), temos então:

$$\begin{aligned} \Delta C' &= \Delta C (n/n + K_1) \\ \Delta C'' &= \Delta C (K_1/n + K_1) \end{aligned} \quad (\text{VII-55})$$

Considerando que a camada onde ocorre a difusão é plana, podemos equacionar:

$$dn/dt = K(\Delta C'/n) \quad (\text{VII-56})$$

que se transforma na equação abaixo, após levarmos em conta as expressões (VII-55):

$$dn/dt = K\Delta C \left(\frac{1}{n+K_1} \right) \quad (\text{VII-57})$$

a qual após a separação de variáveis e integração, toma forma:

$$n^2/2 + K_1 n = K't \quad (\text{VII-58})$$

$$\text{ou então: } n + (n^2/2K_1) \cdot t = K''t \quad (\text{VII-59})$$

A equação (VII-59) quando $n < K_1$ pode ser re-escrita como:

$$1 + (n/K_1) + (N^2/2K_1^2) = \left(\frac{K't}{K_1^2} \right) + 1 = \exp. (n/K_1) \quad (\text{VII-60})$$

$$\text{ou seja: } n = K_1 (\ln K_1^1 - \ln K_1^2 + \ln t) \quad (\text{VII-61})$$

Se agora nos ignorarmos os valores de $\log K_1^1$ e $\ln K_1^2$ - considerando-os pequenos em comparação aos valores de $\ln t$ - obtemos a equação final: $n = K_1 \ln t$ (VII-62)

$$\text{Ou então: } dn/dt = K/t \quad (\text{VII-63})$$

O modelo está sujeito a severas limitações devido às simplificações introduzidas tanto na construção do modelo como na solução de certas equações.

BIBLIOGRAFIA

- (01) Demolon, A., Dinamica del Suelo, Tomo I, 5a. ed., Ed. Omega, Barcelona, 1965.
- (02) Mechanisms of soil-lime stabilization: an interpretative review - Diamond, S. e Kinter, E.B., HRR vol.92, pag.83, (1965).
- (03) Adsorption of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by montmorillonite and Kaolinite-Ibid., J. Colloid - Interface Sci, vol. 22, pag. 240, (1966).
- (04) The structures of soils stabilized with cementitious agents - Croft, J.B., Eng. Geology, vol. 2, pag. 63, (1967).
- (05) Advances in Soil Stabilization, 1961-67 - Ingles, O.G., Revue of Pure and Appl Chem., vol. 18, pag. 291, (1968).
- (06) The identification of reaction products in alkali stabilized clays by electron microscopy, X-ray and electron diffraction - Willoughby, D.R., Gross, K.A., Ingles, O.G., Silva, S.R., e Spiers, V.M. - Proc. 4th Conf. Aust. Rd.Res.Bd., pag.1386 (1968).
- (07) Kaolin-lime water systems: part 2, electron microscope observations - Ormsby, W.C., e Bolz, L.H., Public Roads, vol. 35, pag. 45, (1968).
- (08) Mechanisms of Clay Stabilization with inorganic acids and alkalis - Ingles, O.G., Aust. J. Soil., 8, 81, (1970).

- (09) Diffusion and diffuse cementation in lime and cement stabilized clayey soils - Stocker, P.T., ARRB Sepc-Report n° 8, (1972).
- (10) Turriziani, R., Aspects of the chemistrey of pozzolans, em Chemistry of Cements, por H.F.W. Taylor, vol. 2, pag. 69, Academic Press, N.Y., 1964.
- (11) Jackson, M.L., Soil Chemical Analysis - An advanced course - publicado pelo autor.
- (12) Carrol, D. e Starkey, H.C., Reactivity of Clay Minerals with acids and alcalies, Clays and Clay Minerals, 1971, vol.19, pag. 321-333.
- (13) Uppal, H.L. e Chadda, L.R., Phisico-Chemical changes in the lime stabilization of Black catton soil (India), Eng.Geoly. 2(3), pag 179, 1967.
- (14) Turriziani, R., Prodotti di reasoni dell idrato di calcio con ea pozzolana, Riura Scientifica, vol. 24, pag. 1709, (1954).
- (15) Ho, C. e Handy, R.L., Characteristics of lime retention by montmorillonitic clays - HRB Rec., 29, 55, 1963.
- (16) Sivertesev, G.N., Trudy Soveshchaniya Khin. Tsemeirta Naush. Tekh. Obshchcestvo Prom. Stroitel Materialov, 201, 1956.
- (17) Krasil'nikov, K.G., ibid., 351, 1956.
- (18) Mchedlov e Petrosyan, Chem. Abst., 56, 13621, 1962.

- (18a) Mchedlov e Petrosyan, Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 128,348,1959.
- (18b) Mchedlov e Petrosyan, Silikat. Teck., 10, 605, 1959.
- (18c) Mchedlov e Petrosyan, Proc. Int. Symp. on Chem. Cements, 14th, Washington, vol. I, 533, 1960.
- (19) Perkins, Westrum e Essenre, The thermodynamic propertis and phase relations of some minerals in the system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, Geoch. Cosmoch. Acta, 44, 61, 1979.
- (20) Ohsawa, S. e Kondo, R., Reactivities of varions silicates with sodium hydroxide solution, Ceramic Bulletin, Vol. 59, pág. 1147, nº 11, 1980.
- (21) Gaucher, G., El suelo y sus características agronómicas-Ed. Omega, 1971, Barcelona.
- (22a) Boehm e Scheneider, Kolloid. Z. 158, 22, 1958.
- (22b) Boehm e Scheneider, Z. Anorg, allg. Chem. 316, 128, 1962.
- (23) Goldsztaub, Hénim e Wey, Clay Minerals Bull. 2, 1962, 1954.
- (24) Mac Auliffe, C.D., Hall, N.S., Dean, L.A., e Hendricks, S.B., Soil Sci.Soc.Am. Proc., 12, 119, 1947.
- (25) Cole e Jackson, M.L., Soil Science Soc. Amer. Proc., 15, 84, 1951 e Jowrn. Phy. Coll. Chem., 54, 128, 1950.

- (26) Kelley e Midgley,, A.R., Soil Science, 55, 167, 1943.
- (27) Mattson, S., Soil Sci., 33, 301, 1931.
- (28) Toth, S.J., The Physical Chemistry of Soil, Ed. Firman Bear, Van Nordstrand, 2nd ed., 1969.
- (29) H.R. Sampson, Clay, Min. Bull. 1, 266, 1952.
- (30) Weiss, Mehler, Koch e Hofmann, Z. Anorg. u. allgen. chem. 284, 247, 1956.
- (31) H.Seifert, K. Seifert e R. Buhl, Kolloid. Z. 141,146,1955.
- (32) Za-Moh, Reactions of Soil Minerals with cement and chemicals, HRR n° 86, pag. 39, 1965.
- (33) Lapomjade, P. e Vogerin, P., Bull. Soc. Franc. Céram., 28, 3, 1955.
- (34) Michels, A.S., Altering soil-water relationships by chemical means, Proc. of the conf. on soil stabilization, M.I.T., 1952.
- (35) East; J. Am. Cer. Soc., 33, 211, 1950.
- (36) Anderson e Hoeckstra, Crystallization of clay adsorved water, Science, vol. 149, pag. 318,

- (37) Hovwink, R., Elasticity, plasticity and structure of matter, Cambridge, N.Y., 1937.
- (38) Grim, R.E. e Cuthbert, F.L., The bonding action of clays, I, clays in green molding sands, Ill. state Geol. Surv. Rept. Invert., 102, 1945.
- (39) Mattson, S., Laws of soil colloidal behavior, VII, Form and function of water, Soil Scii , 33, 301, 1932.
- (40) Norton e Hodgson, J. Am. Cer. Soc., 15, 191, 1932.
- (41) Jaeger. F.M., Viscosity of liquids in connection with their chemical and physical constitution, Verhandel.Koninkl.Ned. Akad. Wetnshap. Afdel. Naturk., Sec. II, 16, 1938.
- (42) Spiel, S., Effect of adsorved eletrolytes on the properties of monodisperse clay - water systems, J. Am. Cer. Soc., 23, 33, 1940.
- (43) Tessier, D. e Pedro, G., Science du sol, 2, 85, 1976.
- (44) White, W.A., Atterberg plastic limits of clay minerals;Am. Mineralogist, 34, 508, 1949.
- (45) Alway, E.J. e Mc Dole, G.R., The relation of movement of water in a soil to its hygroscopicity and initial moisture, J. Agr., Res., 10, 391, 1937.

- (46) Graham, E.R., Calcium transfer from mineral to plant through colloidal clay, Soil Sci., 51, 67, 1941.
- (47) Mittchel, J.K., Fundamentals of Soil Behaviour - Ed. J. Wiley pag. 131, 1976.
- (48) Van Gause, R., L'assichement des limons par la chaux, Bull. Liaison des Lab. Routiers des Ponts et Chaussées,
- (48a) Van Gause, R., L'assèchement des limons par la chaux, Bull. Liaison des Lab. Routiers des Pont e Ch., 53, 126, 1971.
- (48b) Van Gause, R., Quelques aspects theoriques et pratiques de la stabilization des sols à la chaux, La Technique Routière 16(3), 1, 1971.
- (48c) Van Gause, R., Stabilization des sols à la chaux, Congrès Belge de la Route, Repporte A1, pag. 55, 1973.
- (49) Eades, J.L. e Grim, R.E., 39th Conf. HRB, 1960.
- (50) Hendricks, S.B., Nelson, R.A. e Alexander, L.T., Hydration mechanims of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations, J. Am. Chem. Soc, 62, 1457, 1940.
- (51) Sloane, R.L., Early Reaction Determination in two hydroxide^x kaolinite systems by electron Microscopy and Diffraction-Proc. of the 13th Nat. Conf. Minerals, pag. 331, 1966.

- (52) Glenn, G.R., Differential thermal and thermogravimetric analysis of reacted bentonite-lime-water mixtures, HRB.
- (53) Carlson, E.T., Some properties of calcium alumino ferrite hydrates, Nat. Bureau of Standards, U.S. Depart. of Commerce, Building Sci. Series, 6, pag. 1, 1966.
- (54) Longuet, P., Applications de la thermogravimétrie a la chimie des ciments, Rev. des Mat. de Construction et des travaux publics, Ed. C., vol. 537, pag. 139 e vol. 538-539, pag. 183, 1960.
- (55) Brunaner, S. e Greenberg, S.A., The hydration of tricalcium silicate and dicalcium silicate at room temperature, Proc. 4th Int. Sump. on the Chemistry of Cements, vol. 1, pag. 135, 1962.
- (56) Diamond, S., Tobermorite and Tobermorite - like calcium silicate hydrates; their properties and relationship to clay minerals, Purdue University, Lafayette, Indiana, Ph. D. dissertation, 1963.
- (57) Glenn, G.R. e Handy, R.L., Lime - clay mineral reactions products, HRR n° 29, pag. 70, 1963.
- (58) Prost, R., Interactions between adsorbed water molecules and the structure of clay minerals: hydration mechanism of smectites, Proceedings of the Int. Clay Conf., pag. 351, 1975.

- (59) Bradfield, R., The concentration of cations in clay soils, J. Phys. Chem., 36, 340, 1932.
- (60) Reisenauer, M.M., Mineral nutrients in soil solution - Environmental Biology, P.L., Altman e D.S. Dittmer, eds., Federation of Am. Soc. for Experimental Biology Bethesda, pág. 507, 1966.
- (61) Kelly, W.P., A general discussion of the chemical and physical properties of alkali soils, Proc. 1st. Int. Congr. Soil. Sci., 4, 483, 1927.
- (62a) Jenny, H. e Overstrut, R., Cation interchange between plant roots and soil colloids, Soil Sci., 47, 257, 1939.
- (62b) Jenny, H., Overstrut, R. e Ayers, A.D., Contact depletion of barley roots as revealed by radioactive indicators, Soil Sci., 48, 9, 1934.
- (63) Jenny, H., Simple kinetic theory of exchange - ions of equal valency, J. Phy. Chem. 40, 501, 1936.
- (64) Pêrsio S. Santos, Tecnologia de Argilas - Ed. Edgard Blücher/USP, vol. 1, capítulo 7, pág. 93, 1975.
- (65) Mattson, S. et al., Ann. Agr Coll. Swed., 16, 457, 1949.

- (66) Dodd e Ray, 8th Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals, 237, 1960.
- (67) Rosenquist, Th., Subsoil corrosion of steel, Norges Geoteknische Inst., Pub. 42, Oslo 1961.
- (68) Bodenheimer et al., Israel J. Chem., 2, 201, 1967.
- (69) Peckert, P.E., Rabo. J.A., Dempsey, E. e Schomaker, V., Proc. 3ed: Int. Congr. Catal., Amsterdam, 1, 714, 1964.
- (70) Uytterhoeven, J.B., Christner, L.G., e Hall, W.K., J. Phy Chem., 69, 2117, 1965.
- (71) Fripiat, J.J., Surface fields and transformations of adsorbed molecules in soil colloids.
- (72) Mortland, M.M., Fripiat, J.J., Chaussidon, J. e Uytterhoeven J., J. Phy. Chem., 67, 248, 1963.
- (73) Fripiat, J.J., Jelli A., Poncelet, G. e André, J., J. Phy. Chem., 69, 2185, 1965.
- (74) Nature, London, 196, 161, 1962.
- (75) Bull Groupe Fr. d'argiles, 15, 3, 1964.
- (76) J. Phy. Chem., 69, 2265, 1965.
- (77) Mortland, M.M., Protonation of compounds at clay mineral surfaces

- (78) Mac Atee, Nat. Res. Conncl, publ. 566, 279, 1958.
- (79) Spaarnay, M.H., Physica, 24, 751, 1958.
- (80) Basset, H., J. Chem. Soc., 1270, 1934.
- (81) Bates, R.G., Bower, V.E., Smith, E.R., J. Res. Nat. Bur. Stand., 56, 305, 1956.
- (82) Greenberg, A. e Copeland, L.E., J. Phys. Chem., 64, 1057, 1960.
- (83) Jackson, M.L., Soil Chemical Analysis - An Advanced Course
- (84) Greenland e Quirck, Soil Conf., N.Z., 79, 1962.
- (85) Millot, G., Clay Min. Bull, 1, 1952.
- (86) Pedro G., Les Mineraux argileux, Pédologie, vol. 2, cap. III, pag. 38, 1979.
- (87) Ravina, I. e Low, P.F., Relation between swelling, water properties and b-dimension in montmorillonite - water systems, Clays and Clay Minerals, vol. 20, 109, 1972.
- (88) Edelman, C.H. e Favejje, J.C.L., On the crystal structure of montmorillonite and halloysite, Z. Krist, 102, 417, 1940.
- (89) Rodoslovich, E.W. e Norrisch, K., The cell dimension and symmetry of layer-lattice silicates, Am. Mineralogist, 47, 599, 1962.

- (90) Santos, P.S., Tec. Argilas, vol. II, pag. 382, 1975.
- (91) Coble, R.L., Initial Sintering of Alumina and Hematite, J. Am. Ceram. Soc., 41, 55, 1958.
- (92) Mikchal'chenko, Zhur. Priklad. Khim, 26, 129, 1953.
- (93) Alexander, K.M., Australian J. Appl. Sci., 6. 224-229, 327-333, 1955.
- (94) Alexander, J., Australian J. of Appl. Sci, 6, 316, 1955.
- (95) Quirck, J.P., Nature, 188, 253, 1960.
- (96) Miller, R.J., Electron micrographs of arid-edge attack of kaolinite, Soil Sci., nº 3, pag. 165, 1968.
- (97) Gastuch, M.C., Delmon, B. e Vielvoye, L., Bull. Soc.Chim., pag. 60, 1960.
- (98) Herzog, A., Evidence for a skeleton-matrix structure in clays stabilized with Portland Cement, 5th Aust. New Zealand Conf. in Soil Mech. Found. Engng, pag. 55, 1967.
- (99) Fordham, A.W., The location of iron-55, strontium - 85 and iodide - 125 sorbed by Kaolinite and dickite particles, Clay and Clay Minerals, 21, 175, 1973.
- (100) Diamond, S., White, J.L. e Dolch, W.L., Transformation of

clay minerals by calcium hydroxide attack, Proc. 12th. Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals, pag. 359, 1964.

- (101) Ruff, C.G., e Ho, C., Time - temperature - strenght reaction product relationships in lime-bentonite-water systems, HRR, 139, 42, 1966.
- (102) Plaster, R.W., e Noble, D.F., Reactions and strenght development in Portland Cement - soil mixtures, HRR, 315, 46, 1970.
- (102a) Nutting, P.G., The action of some aqueous solutions on clays of the montmorillonite group, V.S. Geol. Survey Prof. Paper, 197 F, 219, 1943.
- (103) Grim, R.F., Clay Mineralogy, 2nd Ed., cap. 12, 1968.
- (104) Weiss, A., Z. Anorg. u. allgen Chem., 297, 257, 1958.
- (105) Baron, A., Spectrometrie Infrarouge - Applications à l'étude d'argiles traitées à la chaux, Rapp. LCPC, Dic.1967.
- (106) Croft, J.B., The process involved in the lime stabilization of clay soils, Proc. of ARRB, vol. 2, part 2, pag 1169, 1964.
- (107) Rosenquist, I.Th., Physico - Chemical properties of soils: soil water systems - Norges Geoteknishe Institutt - publicação nº 37, 1960.

- (108) Mitttchell, J.K., Fundamental of soil behaviour - J. Wely e Sons Ltda., 1976.
- (109) Komatsu, W., Proc. 5th Int. Symp.React.Sol., Munich, 1963, p. 182, Elsevier, 1965.
- (110) Shind, H. etal Powder Technology, vol. 21, nº 1, Sept/Oct, pag. 105, 1978.
- (111) Fan, L.T. et al. Part I, Powder Tech, vol. 22, nº 2, March/Ap., pag 205, 1979 e Part II ibid, vol 23, nº 1, May/June, pag. 99, 1971.
- (112) Norton, F.H., Tecnologia Cerâmica - Ed. Edgard VSP, pag. 102, 1973.
- (113) Desphande, T.L., Greenland, D.J. e Quirck, J.P., Role of iron oxides in the bonding of soil particles - Nature, vol. 201, pag. 107 (4914), 1964.
- (114) Rehbinder, P. e Lochtman, V., 2nd Int. Symp : Surf. Act. 3, 563, 1957.
- (115) Ladd, C.C., Mol. Z.C. e Lambe, T.W., Recent soil - lime re search at the Massachusetts Inst. of Technology, Bill HRB, 64, 262, 1960.
- (116) Dumbleton, M.J., Investigations to asses the potentialities of lime for soil stabilization in the United Kingdom - Road. Res. Tech. Paper, 64, 1962.

- (117) Murray, G.E., Soil stabilization by chemical means, Proc. of the Conf. on Soil stabilization, pag.107,1952 - MIT
- (118) Bogue, R.H. e Lerch, W., Ind. Eng. chem.,26,837(18),1934
- (119) Hansen, ASTM J. Materials, vol. 2, 408, 1967.
- (120) Orowan e Kelly, A., Strong solids, Oxford Univ. Press., London, 1966.
- (121) Feldman, R.F. e Beandorn, J.J., Proc. IV Int. Symp.Chem. Cem., Moscow, II, part I, pag. 288, 1976.
- (122) Zachariansen, W.M., The atomic arrangement in glass, J. Amer. Chem. Soc., 54, 3941, 1932.
- (123) Rosenquist, I. th., Univ. of California, Berkley, Dec. 1965 - citado em Fundamentals of Soil Behaviour, J.K. Mitchell, 1976, pag. 300.
- (124) Hansen, W.C., Materials Res. Stand., vol. 2, nº 6,pag 490, 1962.
- (124a) Hansen, W.C., Basic Chemistry of Reactions of aggregates in Portland cement concrete-ASTM J.Materials, vol. 2, pag 408, 1967.
- (124b) Hansen, W.C., 4th Int.Synp on the Chem of Cement, Washington, vol. 1, pag. 387, 1960.

- (125) Dron, R., L'activité pouzzolanique - Bull Liaison Labo. P. et ch. 93, Jan. Fev., pag. 66, 1978.
- (126) Munger, E.C., Bond between Portland Cement paste and aggregate, PR.D. Thesis, Iowa State College Library, Ames, 1957.
- (127) Spangenburg, K., Tonind.Stg.u.Keram.Rundschan, 75, 378, 1951.
- (128) Megaw, H.D. e Kelsey, C.H., Nature, 177, 390, 1956.
- (129) Kalousek, G.L., J. Am. Conc. Inst., 26, 989, 1955.
- (130) Taylor e Howinson e Clay Minerals Bull., 2, 98, 1956.
- (131) Mc Connell, Min. Mag., 30, 293, 1954.
- (132) Mamedov, Kh. S. e Belov, N.V., Doklady Akad-Nauk S.S.S.R., 123, 163, 1958.
- (133) Kurczky, H.G. e Schwiete, H.E., Proc. 4 th Intern Symp. Chem. Cements, Washington, pag. 344, 1960.
- (134) Lea, F., The Chemistry of Cement and Concrete, 3rd Ed., Cap. 11, pag. 311, 1976.
- (135) Croft, Proc. Conf. ARRB, vol. 2, part 2. pag 1169, 1964.
- (136) Bogue, The Chemistry of Portland Cement - 2nd Ed., cap. 26.

- (137) Mackay, A.L., Proc. 4th Int. Symp. Reactivity of Solids, Amsterdam, pag. 571, 1960.
- (138) Neuhaus, A., Naturwissenschaften, 37, 374, 1950.
- (139) Neuhaus, A., Fortsch. Mineral.m 29/30, 136, 1952.
- (140) Seifert, H., Structure and Properties of Solid Surfaces, Univ. of Chicago Press., cap. IX, pag. 318-383, 1953.
- (141) Caillère, S. Hénin, S. e Guennelon, R., Compt. Rend., 228, 1741, 1749.
- (142) Youell, R.F., Clay Minerals, Bull, 1, 174, 1950.
- (142a) Ritchie, P.D. e Clelland, D.W., J. Appl.Chem., 2, 42, 1952.
- (143) Overbeck, J.T.G., Lühr, J.A. e De Bruyn, P.L., J.Physico Chem., 64, 1675, 1960.
- (144) Gout, R. e Soubrier, F., Influence de la granulometrie et de la cristallinité sur la vitesse de dissolution de l'hématite dans l'acide chlorhydrique-Cah. ORSTOM, Pedologie, vol. XII, n° 314, pag. 289, 1974.
- (145) Holt, P.F. e Holt, D.J., J. Chem. Soc., 773, 1955.
- (146) Diamond, White e Dolch, 12th Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals, pag. 359, 1964.

- (147) Herzog, A. e Mitchell, J.K., Reaction accompanying stabilization on clay with cement, HRB, 36, 146, 1963.
- (148) Gillot, J.E. e Sereda, P.Y., Strain in crystals detected by X-ray, Nature, 209 (5018), 34, 1966.
- (149) Ramachandran, V.S., Applications of Diffirential Thermal Analysis in Cement Chemistry, Chemical Publishing Company N.Y., pag. 95. 1969.
- (140) Eades, J.L., Nichols, F.P. e Grim, R.E., Formation in situ of new minerals with lime stabilized as proved by fields experiments in Virginia, HRB Bull;pag 31, 335, 1962.
- (151) Bofinguer, H.E., The structure of soil-cement, Aust. Rd. Res., vol. 2, n^o 1, pag. 47, 1964.
- (152) Mitchell, J.K., e El Jack, S.A., The fabric of soilcement and its formation, Proc. 14th. Nat. Conf. Clays and Clay Minerals, pag. 297, 1966.
- (153) Herzog, A., The structure of clay-cement, Colloquium on mechanics of soil stabilization - Div. of soil Mechanics, CSIRO, Melburne, April, 1964.
- (154) Ingles, O.G., Metcalf, J.B., Fredman, S., The mixing of stabilizers with soils, Civ. Engng. Trans. Inst., Engrs. Aust., CE8, 203, 1966.

- (155) Laguros, J.G., Davidson, D.T., Handy, R.L. e Chu, T.Y.,
Evaluation of lime for stabilization of loess, Iowa State
Univ. Bull., 59 (38), 1, 1961.
- (156) Stocker, P.T., The structure and swelling of divalent
clays-an interpretative review, Aust. Rd. Res., vol. 3,
nº 9, pag. 49, Março 1969b.
- (157) Herzog, A. e Brock, R., Some factors influencing the
strength of soil lime-flyash mixtures, Proc. 2nd Conf.
ARRB, pag. 1226, 1964.
- (158) Ingles, O.G., Some chemical aspects of a small scale
field trial of lime stabilization, CSIRO Colloquium on
Mech. of Stabilization, Melbourne, paper nº 3.
- (159) Davidson, L.K., Demeril, T. e Handy, R.L., Soil pulveri-
zation and lime migration in soil lime stabilization, HRR
92, pag 103, 1965.
- (160) Boast, C.W., Modeling the movement of Chemicals in soils
by water, Soil Sci., vol. 115, nº 3, pag 224, 1973.
- (161) Leonard e Davidson, Pozzolanic reactivity study of flyash,
TRB nº 131, 1959.
- (162) Abrosenkova e colaboradores, Doklady Akad. Nauk., S.S.S.R.,
115, 509, 1957.
- (162a) Abrosenkova, colaboradores, Kolloid Zhur., 21, 442, 1959.

- (163) Glastonburg, Kinetics of Gibbsite Extraction, Advances in extractive Metallurgy - Proc. of the Symp., London, pag. 908, 1967.
- (164) Jander, W., Reactions in solid-state at high temperature: 1, Rate of reaction for an endothermic reaction-Ceramic Abstract, vol. 7, n° 9, pag. 644, 1928.
- (165) Ginstling, A.M. e Bronnshtein, B.I., Concerning the diffusion kinetics of reactions in spherical particles-J. App. Chem., USSR, 23, 1327.
- (166) Barrer, R.M., Diffusion in spherical shells, and a new method of measuring the thermal diffusivity constant Phil. Mag-35 (12), 802, 1944.
- (167) Carter, R.E., Kinetic model for solid state reactions-J. Chem. Phys., 35 (3), 1137, 1961.
- (168) Valensi, G., Kinetics of the oxidation of metallic spherules and powders Compt. Rendu, 202 (4), 309, 1936.
- (169) Dunwald, H. e Wagner, C., Mesurement of diffusion rate in the process of dissolving gases in solid phases - Z. Physik. Chem. (Leipzig) 824 (1), 53, 1934.
- (170) Zhuravlev, V.F., Lesokhim, I.G. e Tempel'man, R.G. Kinetics of reactions for the formation of aluminates and the role of mineralizers in the process, J. Appl. Chem. USSR, 21 (9), 887, 1948.

- (171) Sasaki, H., Introduction of particle size distribution in to kinetics of solid-state reactions - J. Am. Ceram. Soc, 47, 512, 1964.
- (172) Kapur, P.C., Kinetics of solid-state reactions of particulate ensembles with size distribution, J.Am. Soc., 56, 79, 1973.
- (173) Taplin, J.H., Steady-state kinetic model for solid-fluid reactions, J.Chm. Phys, 59, 194, 1973.
- (174) Alvarenga, M.M., Estruturas de Solos, Métodos de Observação, Tese M.Sc., Coppe 1974.
- (175) Universidade Federal da Paraíba - Pesquisa sobre solos lateríticos, Relatórios de execução, Março/Agosto de 1980.
- (176) Falesi, I.C., O estado atual dos conhecimentos sobre os solos da Amazônia Brasileira, IPEAN - Boletim Técnico, n^o 54, pag. 17, Belém, 1972.
- (177) Pinto, Salomão - Estabilização de Areia com adição de cal e cinza-volante, COPPE/U.F.R.J., 1971.
- (178) Millot, J.E., Alkali-agregate reactions in concrete, Engin. Geology, 9, 303, 1975.
- (179) Sherwood, P.T., The effect of organic matter on the setting of soil cement mixtures, R.R.L. Technical Paper, n^o 61, 1962.

- (180) Voinovitch, I.A., Guedon, J.D. e Louvrier, J., L'analyse des Silicates, Ed. Herman, Paris, 1962.
- (181) Du Mehra, O.P. e Jackson, M.L., Iron oxide removal from soils and clays by a ditionite-citrate systems suffered with sodium bicarbonate, Clays and Clay Minerals, 7th Conference, Pergamon Press, London, pag. 317, 1960.
- (182) Lambe, T.W., Physics - Chemical properties of soils:role of soil technology, J. of the Soil Mech. and Found. Division (ASCE), SM 2, pag. 55, 1959.
- (183) Low, P.F., Mineralogical Data Requirement in Soil Physical Investigations, Mineralogy in Soil Science and Engineering SSSA Special Publ, Series, nº 3, 1968, Wisconsin, USA.
- (184) Winterkorn, H.F., Engineering applications of Soil Mineralogy, ibidem.
- (185) Martins, I.S.M., Análise Granulométrica, mimeografado,... COPPE/U.F.R.J., 1980.
- (186) Leduc, Norma AFNOR NFP 15 - 301, Março - 1941.
- (187) Fratini, N. e Turriziani, R., Ricerca Scient., 25, 2834, 1955.
- (188) Takashima, S., Semento Gijutsu, 111, 188, 1957.

- (189) Florentin, D., Ann. Chimie Analyt., 8, 321, 1936.
- (190) Voinovitch, I.A., Analyse rapide des ciments, Chim. Analyt. vol. 50, 6, Juin, 334, 1968.
- (191) Iler, R.K. The colloid chemistry of silica and silicates, CUP, N.Y., 1955.
- (192) Prodan e Pavlunchenko Heterogeneous Chemical Reactions, Izd. MVSSO, pag. 79, 1961, Minsk - URSS.
- (193) Chien, S.H., Clayton, W.R. e McClellan, Kinetics of Dissolution of phosphate rocks in soils, SSSAY, vol. 44, pag. 260, 1980.
- (194) Rowell, D.L., Martin, M.W. e Nye, P.H., J. Soil Science, 18, 204, 1967.
- (195) Dakshinamurti, C., Soil Science, 88, 209, 1959.
- (196) Renkin, E.M., Filtration, diffusion and molecular sieving through porous cellulose membranes, J. Gen. Physio., 38, 225, 1954.
- (197) Faxen, H., Phys, Re., 24, 575, 1922.

- (198) Beck, R.E. e Schultz, J.S., Hindered diffusion in micro-porous membranes with Known pore geometry, Science, 170, 1302, 1970.
- (199) Graham Bryce, I.J., IAEA Vienna Tech. Rep. Serv. n° 48 pag. 42, 1965.
- (200) Warncke, D.D. e Barber, S.A., Soil Sci, Soc. Am. Proc.36, 39, 1972.
- (201) Schofield, R.K. e Graham Bryce, I.J., Nature (London), 118, 1048, 1960.
- (202) Phillips, R.E., SSSAP, 33, 322, 1969.
- (203) Manhein, F.T. e Waterman. L.S., Diffusimetry on sediments cores by resistivity probe, em Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, vol. 22, U.S. Government Printing Office, Washington DC, pag. 663, 1974.
- (204) Romanko, P.G., Hydraulic processes of chemical technology, Goskhimiz - dat, LM, 1938.
- (205) Crank, J., The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., 1975.
- (206) Garder, W.R. e Mayhugh, Solutions and tests of the diffusion equation for the moviment of water in soil, SSSAP, 22, 197, 1958.

- (207) Philip, J.R., The theory of infiltration: I-The infiltration equation and its solution, Soil Science, 83, 345, 1957.
- (208) Jurinak, J.J., Whitmore, J.C. e Wagenet, R.J., Kinetics of Salt release from saline soils, SSSAP, vol 41, pag 721, 1977.
- (209) Danckurts, P.V., Gas-liquid reactions, Mc Graw Hill, Chemical Eng. Series, 1970.
- (210) Crank, J., The Mathematics of Diffusion, 2nd, end., 1975.
- (211) Luce, R.W., Bartlett, R.W. e Parks, G.A., Dissolution Kinetics of magnesium silicates, Geoch et Cosmochim. Acta, 36, 35, 1972.
- (212) Correns, C.W. e Von Engelhardt, W., Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspates, Chem. Erde, 12, 1, 1939.
- (213) Correns, C.W., The experimental chemical weathering of silicates, Clay Minerals Bull., 4, 249, 1971.
- (214) McClelland, J.E., The effect of time temperature and particle size on the release of ions from some common soil forming minerals of different crystal structure, Soil Sci Soc. Am. Proc., 15, 301, 1950.
- (215) Garrels, R.M. e Howard, P.F., Reactions of feldspar and mica with water at low temperature and pressure, Clays and

Clay Minerals, 6th Proceed, of The National Conference.

- (216) Busenberg, E. e Clemency, C.V., The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1atm CO₂ partial pressure, Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 40, pag 41, 1976.
- (217) Wollast, R., Kineties and alteration of K. feldspar in buffered solutions at low temperature, Geochim. et Cosmochim Acta, vol. 31, pag 635, 1967.
- (218) Holdren, G.R. e Berner, R.A., Mechanisms of feldspar weathering-I-Experimental studies, Geochim. et Cosmochim Acta vol. 43, pag. 1161, 1979.
- (219) Grandstaff, D.E., Changes in surface area and morphology and the mechanism of forsterite dissolution, Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 42, pag. 1899, 1978.
- (220) Luce, Wollast, Correns, Helgeson, H.C., kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions, Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 35, pag. 421, 1971.
- (221) Siever, R. e Woodford, N., Dissolution Kinetics and the weathering of mafic minerals, Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 43, pag. 717, 1979.
- (222) Luce et al e Grandstaff, D.E., Some Kinetics of bronzite ortho-pyroxene dissolution, Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 41, pag. 1097, 1977.

- (223) Barshad, I. e Foscolos, A., Factors affecting the rate of the interchange reaction of adsorbed H^+ on the 2:1 clay minerals, Soil, Sci., vol. 110, pag. 52, 1970.
- (224) Coleman, N.T. e Graig, D., The alteration of hydrogen clay, Soil. Sci., vol. 91, pag. 14, 1961.
- (225) Banin, A. e Raviksvitch, S., Kinetics of reactions in the conversion of Na or Ca saturated clay to H-Al clay, Clays Minerals, Proc. Natl. Conf. - 14 th, pag. 193, 1966.
- (226) Cabrera, F. e Talibudeen, D., The release of aluminum from aluminosilicate minerals - I:Kinetics, Clays and Clay Mine rals, vol. 26, 434, 1978.
- (227) Eeckman, J.P. e Laudelout, H., Chemical stability of hydrog en montmorillonite suspensions, Kollord-Zeit., 178, 99, 1961.
- (228) Coleman, N.T. e Craig, D., The spontaneous alteration of hydrogen clay, Soil Science, 91, 14, 1961.
- (229) Osthaus, B.B., Clays and clay Minerals, 2, 204, 1954.
- (230) Miller, R.J., Soil Science, 3, 165, 1968.
- (231) White, A.F. e Claassen, H.C., Kinetic model for the short-term dissolution of a Rhyolitic glass, Chemical Geology, 28 91, 1980.

- (232) Mortland, M.M., Kinetics of potassium release from biotite, Soil Sci. Soc. Proc., pag 503, 1958.
- (233) Mortland, M.M. e Ellis, B., Release of fixed potassium as a diffusion process, SSSP, pag. 369, 1959.
- (234) Sawhrrey, B.L., Kinetics of cesium sorption by clay minerals, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., vol. 30, pag. 565, 1966.
- (235) Smith, S.J., Lin, M., Clarck, L.J. e Scott, A.D., Interpretation of curves describing soil potassium exchange, SSSAP, vol. 35, pag. 318, 1971.
- (236) Tsuzuki, J. e Mizutani, S., A study of rock alteration process based on Kinetics of hydrothermal experiment, Contrib. Min. and Petr., vol. 30, nº 1, pag. 15, 1971.
- (237) Sivasubramonian, S. e Talibudeen, O., Potassium -aluminium exchange in acid soils, I. Kinetics, J. of Soil Science, vol. 23, nº 2, pag. 163, 1972.
- (238) Bunzl, K., Kinetics of ion exchange in soil organic matter, part II - J. of Soil Science, vol. 25, nº 3, 1974.
- (239) Farrah, H., Matton, D. e Pickering, W.F., The affinity of metal ions for clay surfaces, Chemical Geology, 28, 55, 1979.
- (240) Maes, A. e Cremers, A., Cation exchange hysteresis in montmorillonite: a pH dependent effect, Soil Sci., 119, 198, 1975.

- (241) Tiller, K.G., Silic acid and the reaction of zinc with clays, *Nature (London)*, 214, 852, 1967.
- (242) Tiller, K.G., Stability of hectorite in weakly acid solutions, III: Adsorption of heavy metal cations and hectorite solubility, *Clay Minerals*, 7, 409, 1968.
- (243) Zur Strassen, H., *Zen. Bet.*, 16, 32, 1959.
- (244) Taplin, J.H., *Sym.*, Washington, 263, 1960.
- (245) Tsumura, Ti., *Zement - Kalk-Gips*, 19 (11), 511, 1966.
- (246) Berkovitch, T.M., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 149(5), 1127, 1963.
- (247) Budnikov, P.P., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 16, 25, 1959.
- (248) Butt, Yu., Kolbasov, M.V.M. e Timashev, V.V., *Sym. Tokyo*, 1968.
- (249) Duriez, M. e Arrambide, J., *Nouveau traité du Matériaux de construction*, vol I, 10^{eme} ed., 1961, Dunod, Paris.
- (250) Sievra, R., Contribution à l'étude cinétique de l'hydratation du silicate tricalcique, *Bull. Liaison Labo. P. et Ch.*, 177, Mai/Juin, pag. 94, 1975.
- (251) Powers, T.C., *Port. Cem. Assoc. Res. Lab. Bull*, 2, 1939.

- (252) Bogue, R.H., The Chemistry of Portland Cement, 2nd Ed., Cap. 26, The Structure of Hydrated Cements, pag. 607.
- (253) Ward, G., Res. Report, PCAF, April, 1944
- (254) Hennings, H.M. e Pratt, P.L., An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding portland cement during the induction period; Cement and Concrete Research, vol. 9, pag 501, 1979.
- (255) Glasser, L.S.D., Lachowski, E.E., Mohan, K. e Taylor, H.F. W., A multi-method study of C_3S hydration, Cement and Concrete Research, vol. 8, pag 733, 1978.
- (256) Pommersheim, J.M. e Clifton, J.R., Mathematical modeling of Tricalcium silicate hydration, Cement and Concrete Research, vol. 9, pag. 765, 1979.
- (257) Kondo, R. e Ueda, S., Kinetics and mechanisms of the hydration of cements, Proc. of the Intern. Conference on the Chem. of Cements, Tokyo, pag 203, 1968.
- (258) Bogue, R. e Lerch, W., Ind. Eng. Chem., 26, 837, 1934.
- (259) Volkov, O.S., Karlova, L.G., Polak, A.F. e Ratinov, V.B., Kolloidn. Zh., 29, nº 1, 50, 1967.
- (260) Copeland, L.E. e Kantro, D.L., Química de la hidratación del Cemento portland a temperatura ambiente, em La Química de los Cementos, vol. I, cap.8, pag 341, Ed. H.F.W. Taylor, 1967.

- (261) Anderegg, F. e Hubell, D., Proc. Am. Soc. Testing Mater., 29, n° 11, 554, 1929.
- (262) Schwiete, H.E., Knoblanck, H. e Ziegler, G., Forschungsber. Laudes Nordeckhein - Westfalen, n° 784, pag. 56, 1959.
- (263) Knoblanck, H., Tonind. Ztg. u. Keran. Rundschau, 82, 36, 1958.
- (264) Schwiete, Muller e Hesse, Zement u. Beton, 16, pag 19, July, 1959.
- (265) Kalousek, H. Research Natl. Bur. Standarts, 32, 285, 1944.
- (266) Verbeck, G.J. e Gramlich, C., Osmotic studies and hypotheses concerning alkali-aggregate reaction, ASTM, Proc., 55, 1110, 1955.
- (267) Gillot, J.E., Alkali - aggregate reactions in concrete, Eng. Geology, 9, 303, 1975.
- (268) Gillot, J.E. e Swenson, E.G., Some unusual alkali-expansive aggregates, Engineering Geology, 7, 181, 1973.
- (269) Tavasci, B. e Cereseto, A., Chim. e Ind. (Milan), 31, 392, 1949.
- (270) Van Aardt, J.H.P. e Visser, S., Calcium hydroxide attack on feldspars and clays: possible relevance to cement-aggregate reactions, Cement and Concrete Reserarch, vol. 7, pag. 643, 1977.

- (271) Moorehead, D.R., Autoclaved Calcium Silicate Building Products, Procd. of the Int. Symposium, London, pag 86, 1965.
- (272) Van der Burg, A.J.P., Chem. Weekbl, 29, 616, 1932.
- (273) Ogawa, K., Uchikauva, H. e Takemoto, K., The mechanism of the hydration in the system C_3S - pozzolana, Cement and Concrete Research, vol. 10, pag. 683, 1980.
- (274) Ferrell, R.E. e Grim, R.E., The influence of alkaline solutions on the alteration of the clay minerals, 15 th. Conf. on Clays and Clay Minerals, pag. 293, 1967.
- (275) Gaudette, H.E., Grim, R.E. e Metzger, R.E., Investigation of seletive sorption of Cs by illite, Abstr. Program. 14th Natl. Clay Conf. Berkley, 1965.
- (276) Tomás, F.D. e Fabry, M., Cement and Concrete Research, 1, 423, 1971.
- (277) Budnikov, P.P. e Khovostenkov, V.S., Silicat Tech., 6,161, 1955.
- (278) White, W.A., e Machin, J.S., Illinois Industrial Min.Notes nº 12, Março 1961.
- (279) Budnikov, P.P. e Khigerovich, M.I., Doklady Akad-Nauk SSSR, 96, 141, 1954.

- (280) Fedyaev, F.F., Derevyankin, V.A., Kuznetsov, S.I., Aizikovich, A.P. e Venkov, D.A., Interaction of Kaolinite with aluminate solutions, Zhurnal Prikladnoi Khimii, vol. 45, nº 7, pag. 1589, Julho, 1972.

- (281) Jackson, M.L. e Hashimoto, I., Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after deshydration, Clays and Clay Minerals, 7th Nat. Conf., 1958, pag. 102.

- (282) Mal'ts, N.S., Zinkevich, Zh.D., Trekhovol'skaya, D.I. e Grigor'eva, I.M., Interaction of calcium oxide and silica with dilute alkaline aluminate solutions, Zhurnal Prikladnoi Khimii, vol. 46, nº 9, pag. 2085, Setembro, 1973.

- (283) Russel, J.D., An infrared spectroscopy study of the interaction of montmorillonite and ferruginous montmorillonite with alkali metal hydroxides, Clay Minerals, 14, 127, 1979.

- (284) Baron, A., Spectrometrie infrarouge, Applications à l'itude d'argiles traitées à la chaur, Rapp. LCPC, déc. 1967.

- (285) Marks, B.D. e Haliburton, T.A., Acceleration of lime-clay reactions with salt, J. of the Soil Mech. and Found. Division (ASCE), nº SM4, pag. 327, April 1972.

- (286) Zolkov, E., J. of the Soil Mech. and Found Division (ASCE), nº SM12, pag. 1421, Dec. 1972.

- (287) Eades e Grim, HRB Record nº 3, 1966.

- (288) Schofield, R.K., e Sampson, H.R., The defloculation of kaolinite suspensions and the accompanying change-over from positive to negative chloride adsorption, Clay Minerals Bull, 2, 45, 1953.
- (289) Schuylenborgh, J. e Sauger, A.M.H., The electrokinetic behaviour of iron and aluminium hydroxides and oxides, Rec.Trav. Chim., Pays. Bas., 68, 999, 1949.
- (290) Diamond, S. e Kawamura, M., Stabilization of clay soils against erosion loss, Clays and Clay Minerals, vol. 23, pag. 444, 1975.
- (291) Arman, A. e George, A., Lime Stabilization of Organic Soils, HRR, nº 381, pag. 37, 1972.
- (292) Rullan, A. e Dalitang, J., Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols, Cah. ORSTOM, 123p., Paris, 1967.
- (293) Van Raij, B., A capacidade de troca de cations das frações orgânica e mineral em solos - Campinas, Instituto Agrônômico, 1967, Tese de doutoramento apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", U.S.P.
- (294) Mac Lean, D.J. e Sherwood, P.T., Study of the occurrence and effects of organic matter in relation to the stabilization of soils with cement, Proc. 5th Int. Conf. on Soil Mechs. and Found-Eng., Paris, vol. 2, 1961.

- (295) Muir, J., Dielectric loss in water films adsorbed by some silicate clay minerals - Trans. of the Faraday Society, 50, 249, 1954.
- (296) Palmer, L.S. e Cowie, A., The effect of moisture on the electrical properties of soils, Proc. of the Physical Society of London, 65B, 295, 1952.
- (297) Fletcher, J.E., Proc. Soil Sci. Soc. Am., 4, 84, 1939.
- (298) Anderson, A.C., Soil Sci., 56, 29, 1943.
- (299) Fripiat, J.J., Variation de la constante dielectrique d'une terre in function de sou humidity, 4th Intern. Congress of Soil Sci, vol. III, pag. 17, 1950 - Amsterdam.
- (300) Frear, W., The fineness of lime and limestone application as related to crop production, J. Am. Soc. Agr., 13, 171, 1921.
- (301) Mc Intyre, W.H. e Shaw, W.M., The desintegration of limestone and dolomite separates as influenced by zone of incorporation, Soil Sci., 20, 403, 1925.
- (302) Pierre, W.H., Neutralizing value of liming materials, Soil Sci., 29, 137, 1930.
- (303) Walker, R.H., Brown, P.E. e Yound, A.W., Some chemical and bacteriological effects of various kinds and amounts of lime on certain Iowa soils - Part I - Iowa Agr. Exp. Sta. Res. Bull., 148, 1932.

- (304) Fipping, Soil acidity and liming, and some factors that should determine the standarts for lime for the soil, Amer. Soc. Testing Materials, Symp. Lime 56-70, 1939.
- (305) Elphic, B.L., studies in use of agricultural limestone, Part. I, New Zeal. J. Sci. Tech., 36A, 134, 1954.
- (306) Kriege, H.F., Factors affecting the dissolution rates of limestone in acid media with particular reference to the industrial and agricultural values of differents limestones - Rock Products, 32, 73, 1929.
- (307) Salter, R.M. e Schollenberger, C.J., Criteria for the evaluation of agricultural ground limestone, Am. Soc. Testing Materials, Symp. Lime, 71, 1939, 1940.
- (308) Schollenberger, C.J. e Salter, R.M., A chart for evaluating agricultural limestone, J.Am. Soc. Agr., 35, 955, 1943.
- (309) Schollenberger, C.J. e Whittaker, C.W., A comparison of methods of evaluting activities of agricultural limestone, Soil Sci., 93, 111, 1962.
- (310) Swartzendruber, D. e Barber, S.A., The dissolution of limestone particles in the soil, Soil Science, 100, 287, 1965.
- (311) Elphic, B.L., Studies in use of agricultural limestone, Part II - Solubility of limestone in acid soil as influenced by particle size, ibidem, 37A, 156, 1955.

- (312) Shaw, W.M., Rate of reaction of limestone with soils, Univ. Tennessee Agr. Exp. Sta. Bull., nº 319, 1960.
- (313) Lucena, F.B., Propriedades de Solos Vermelhos do Estado da Paraíba, Dissertação de Mestrado, COPPE, 1976.
- (314) Frye, J.C., Willman, H.B. e Glass, H.D., Accretion clay and the weatering profile - Illinois State Geological Survey, circular nº 285, 1960.
- (315) Thompson, M.R., Lime reactivity of Illinois Soils as it relates to compressive strength, Univ. of Illinois, PhD Thesis, 1964.
- (316) Norrish, K. e Taylor, R.M., The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites, J. of Soil Sci, 12, 294, 1911.
- (317) Fitzpatrick, R.W. e Le Roux, J., Pedogenic and solid solutions studies iron - titanium minerals, Proc. Int. Clay Conf. Mix, 1975.
- (318) Schewertmann, U., Use of oxalate for Fe extraction from soils, Can. J. Soil Sci., 53, 244, 1973.
- (319) Sherwood, P.T. e Ryley, H.D., The use of stabilized pulverized fuel ash in road construction, Road Laboratory, RRL Report nº 49, 1966.

- (320) Herzog, A., The structure of clay - cement, Mechanisms of soil stabilization, Proc. Colloq. Soil Mechn. Section, CSIRO, pag. P2-1, 1964, Mellbourne, Australia.
- (321) Lyubimova, T. Yu e Pinus, E.R., Crystalization structure in the contact zone between aggregate and cement in concrete, Colloid J. USSR, 24(5), 491, 1962.
- (322) Arkori, K., Zement Kalk Gips, 12, 414, 1959.
- (323) Patten, J.F., The effects of adhesive bond between aggregates and mortar on the physical properties of concrete, Univ. Report n° R82, Univ. of New Soyth Wales, Aust, 1972.
- (324) Chatterji, S. e Jeffery, J.W., The nature of the bond between different types of aggregates and portland cement - Indian Concrete Journal, 45(8), 346, 1971.
- (325) Berger, R.L., Cahn, D.S. e Mc Gregor, J.D., Calcium hydroxide as a binder in portland cement paste, J. of the Am. Cer. Soc., vol. 53, n° 1, pag. 57, Jan. 1970.
- (326) Thompson, M.R., Lime reactivity of Illinois Soils, J. of the Soil Mech. and Found. Division (ASCE), n° SM5, pag. 67, Sept. 1962.
- (327) Moore, J.C. e Jones, R.L., Effect of Soil Surface Area and extractable silica, alumina and iron os lime stabilization characteristics of Illinois Soils-HRR, pag. 87, 1968.

- (328) Popovics, S., A model for the Kinetics of the hardening of portland cement, HRR, n° X, pag. 14, 1972.
- (329) Kesler, C.E. e Ali, I., Mechanism of Creep in Concrete, Symp; on Creep of Concrete, ACI Publication, SP-9, Detroit, pag. 35, 1964.
- (330) Goral, M.L., Empirical time - strength relations of concrete, ACI Journal Proc., vol. 53, Aug., pag. 215, 1956.
- (331) Eiju Yatsu, Sur le gonflement des rocks par l'imbibition de l'eau, Appl. Geography - Annual Report, Special Number n° 5, pag. 7, 1964, Tokyo.
- (332) Baldar, N.A. e Whittig, L.D., Occurrence and synthesis of soil zeolites, Proc. Soil Sci. Soc. Am., 32, 235, 1968.
- (333) Paquett, H. e Millot, G., Geochemical evolution of clay minerals in the weathered products of soils of Mediterranean climates, Proc. Int. Clay Conf. Madrid, pag. 199, 1972.
- (334) Scholoesing, Th., C.R.A., Sci. tomo LXXIV, pag. 1552, 1872.
- (335) Blackmore, A.V., Hydroxyl interaction with an alkaline soil during column leaching, Aust. J. Soil Res., 18, 223, 1980.
- (336) Helfferish. F., Ion exchange, Mc Graw Hill, N.Y., 1962.
- (337) Longnecker, T.C. e Sprague, H.R., Rate of penetration of lime in soils under permanent grass-Soil Sci., 50, 277, 1940.

- (338) De Turk, E.E., Properties of Illinois Soils which related to their need for limestone and factors controlling effectiveness of limestone, Illinois Geolog. Serv. Circ., 23, 191, 1938.
- (339) Plummer, L.N., e Wigley, T.M.L., The dissolution of calcite in CO₂ saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere to tal pressure - Geochim. et Cosmochim. Acta., 40, 191, 1976.
- (340) Morse, J.W. e Berner, R.A., Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water, Am. Journal of Science, vol. 272, pag. 840, 1972.
- (341) Peterson, M.N.A., Calcite: Rates of dissolution in a vertical profile in the Central Pacific - Science, vol. 154, pag. 1542, 1966.
- (342) Sjöberg, E.L., A fundamental equation for calcite dissolution kinetics, Geochim. et Cosmochim. Acta. vol. 40, pag. 441, 1976.
- (343) Berner, R.A. e Morse, J.W., Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water: IV - Thory of calcite dissolution, Am. Journal Sci., vol. 274, pag. 108, 1974.
- (344) Wollast, R., Precipitation and dissolution of suspended solids in the ocean: Internat. Union Geodesey and Geophysics, Gen. Assembly, 16th, Abs., pag. 221, 1975.

- (345) Ringsholt, T. e Hansen, T.C., Lateritic Soil as a raw material for building blocks, Ceramic Bulletin, vol. 57, nº 5, pág. 510, 1978.
- (346) Pettry, D.E. e Rich, C.I., Modification of certain soils by Ca(OH)_2 stabilization, SSSAP, vol. 35, pag. 834, 1971.
- (347) La Mer, V.K. e Healy, T.W., Rev. Pure Appl, Chem., 13,112, 1963.
- (348) Emerson, W.W., J. Soil Sci., 5, 233, 1954.
- (349) Met Calf, J.B., Mechanisms of Soil Stabilization, CSIRO, pag. D1-4, Abril 1964, Austrália.
- (350) Boyle, T.W., Gaw, W.J., et al., J. Chem. Soc., 240, 1965.
- (351) Ganse, R., L'assèchement des limmons par la chaux, Bull.L. Lab. Ponts Ch., 53, 126, 1971.
- (352) Shaimberg, I., Kaiserman, A., Kinetics of the formation and breakdown of Ca - montmorillonite tartoids, SSSAP, vol 33, pag. 547, 1969.
- (353) Woods, K.B. e Yoder, E.S., stabilization of soil with lime or calcium chloride as an admixture, Proc. Conf. Soil Stabilization, MIT, pag. 7, 1952.

- (354) Puiatti, D., Stabilization des sols et couches de forme, Guide Pratique de Construction Routière, Revu Générale des Routes et des Aërodromes, n° 15.
- (355) Uppal e Chadda, L.R., Physico-chemical changes in the lime stabilization, Eng. Geol. 2(3), 179, 1967.
- (356) Gedroiz, K., The action of electrolytes on clay suspension, Bur. Agr. and Soil Sci. Comm., Main Dept. Land Organization and Agr. Comm., 24, 1915.
- (357) Mattson, S., Die Beziehungen zwischen Ausflodeing, Adsorption and Teilchenladung mit besonderer Berücksichtigung der hydroxy lionen, kolloidchem. Beihefte, 14, 227, 1972.
- (358) Tuorila, P., Über Beziehungen zwischen koagulation electrokinetischen Wanderungsgesch - Windigkeiten, Ionenhydratation und chemischer Beeinflussung. Kollsidchem., Beihefte, 27, 44, 1928.
- (359) Russel, E.W., The interaction of clay with water and organic liquids as measured by specific volume changes and its relation to the phenomena of crumb formation in soils, Phil. Trans., 233A, 361, 1934.
- (360) Robinson, R.A. e Stoker, R.H., Electrolytic solutions: measurement and interpretation of conductance, chemical potential and diffusion in solutions of simple electrolytes, Academic - Ny. pag. 50, 1955.

- (361) Xidakis, G.S. e White, D., The Mecanism of Aggregation in Smectites, Trans. and J. Brit. Ceram. Soc., pág. 129, 1979.
- (362) Marks, B.D. e Haliburton, T.A., Acceleration of lime-clay reactions with salt, J. of Soil Mech and Found. Div., ASCE, SM4, pag 327, April 1972.
- (363) Britton, H.T.S., J. Chem. Soc. 425, 1927 e Hydrogen Ions, 3rd ed., vol. 2, chapman e Hill, London, 1942.
- (364) Kalousek, G.L., J. Res. Natl. Bur. Stand., 32, 285, 1944.
- (365) Le Chatelier, H., citado em The Chemistry of Portland Cement, de Bogue, R.H., 1955, 2nd. ed.
- (366) Fortnum, D. e Edwards, J.O., J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 264, 1956.
- (367) Early, J.E., Fortnum, D., Wojicicke, A. e Edwards, J.O., J. Am. Chem. Soc., 81, 1295, 1959.
- (368) Freund, E., Bull. Soc. Chem. Fr., (7-8), 2338, 2244, 1973.
- (369) Edge, R. A. e Taylor, H.F.A., Nature, 224, 363, 1969.
- (370) Jamieson, P.B. e Glasser, L.S.D., Acta Crystallog., 20, 688, 1966 e 22, 507, 1967.

- (371) Jost, K.H. e Hilmer, W., Acta Crystallog., 21, 583, 1966.
- (372) Thilo, E. e Miedreich, W., Z. Anorg. Allg. Chem., 267, 76, 1951.
- (373) Bogue, R.H., 'The Chemistry of Portland Cement, pag. 499
- (374) Gladstone Laidler e Eyring, 1941.
- (375) Basolo, F. e Pearson, R.G., Mechanisms of Inorganic Reactions, cap. 3, J. Wiley and Sons, N.Y., 1958.
- (376) Morey, G.W. e Ingerson, E., Econ. Geology, 32, 607, 1937.
- (377) Barret, P., Ménétrier, D. e Cottin, B., Study os silica-lime solutions, Cement and Concrete Research, vol. 7, pag.61 1977.
- (378) Cavazoni. J.C.Z., Estudo da Capacidade de troca de cátions totais em argilas montmoriloníticas por meio de traçadores radioativos, Cerâmica, XX, nº 80, Out./Dez., pag. 33,1974.
- (379) Elovich, citado em Habashi, F., Principles of Extractive Metallurgy, vol. I, 1979, Gordon e Breach.
- (380) Langston, R.B. e Jenne, E.A., NaOH dissolution of some oxide impurities from kaolines, 12 th National Conference on Clays and Clay Minerals, pag. 633, 1966.

- (381) Informação retirada da obra: Silicate Science, vol. V, Seção C, Wilhelm Eitel, Ed. Academic Press, 1966.
- (382) Peters, Tj., Comparative Study of the use of a quartz sand for lime silica bricks and the kinetics of the hydrothermal hardening mechanism, Cement and Concrete Research, vol. 8, pag. 415, 1978.
- (383) Kroger, C. e Ziegler, G., Glustech. Ber., 27 (6), 199, 1954 citada em Formation Kinetics of High Alumina Cement Phases Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 79, 112, 1980.
- (384) El-Enein, S.A.A., Darmon, M., Ohsawa, S. e Kondo, R., Hydration of low porosity slag-lime pastes, Cement and Concrete Research, vol. 4, pag. 299, 1974.
- (385) Eitel, W., Silicate Science, vol. V, Seção C, Academic Press, 1966.
- (386) Watt, J.D. e Thorne, D.J., The Composition and Pozzolanic Properties of Pulverized Fuel Ashes, J. Appl. Chem., vol. 16, Feb., pag. 33, 1966.
- (387) Pinto, S., Estabilização de areia com adição de cal e cinzas-volantes, Tese MSc., Coppe, 1971.

- (388) Estéoule, J. e Perret, P., Etude expérimentale des phénomènes de stabilisation des solos fins par la chaur, Bull - Liaizon Labo P. et ch. Jan/Feve., 99, 1976.
- (389) Habashi, F., Principles of Extractive Metallurgy, vol.1, Gordon e Breach, 1969.
- (390) Szekely, J., Evans, J.W. e John, H.Y., Gas-soled Reactions, Academic Press, 1976.
- (391) Christian. J.W., The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Perg. Press, N.Y., 1969.
- (392) Burke, The Kinetics of Phase Transformations in Metals, Perg. Press, 1965.
- (393) Hancock, J.D., PLD Thesis, Univ. of Sheffield, England, 1970.
- (394) Taplin, J.H., Steady-state Kinetic model for solid-fluid reactions, The J. of Chem. Phys., vol. 59, nº 1, pag. 194, July 1973.
- (395) Pevzner, I.Z., Methematical description of the aluminate solution desiliconizing process, Non-ferrous metals, 1969.
- (396) Malts, N.S., Zinkevich, D., Tsekhovol'skaya, D.I. e Grigoreva, I.M., Interaction of calcium oxide and silica with dilute alkaline aluminate solutions, J. Appl. Chem. USSR, vol. 46 , nº 09 , pág. 2210, 1973.

- (397) Informação retirada da obra: Silicate Science, vol. V, Seção C, Wilhelm Eitel, Ed. Academic Press, 1966.
- (398) Knudsen, T., Journal of the American Ceramic Society, Discussions and Notes, vol. 63, nº 1-2, pág. 114, 1980.
- (399) Kantro, D.L., Weise, C.H. e Bru nauer, S., Paste hydration of β -Dicalcium Silicate, Tricalcium Silicate and Alite, Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, H.R.B. Special Report nº 90, pag. 309, 1966.
- (400) Ormsby e Bolz, vide referência nº 7, pag. 431.
- (401) Transportation Research Board Committee on Lime and Lime - Fly Ash Stabilization, Circular nº 180, Compendium 8, Text 3, Sept 1976.
- (402) Aiello, R., Barrer, R.M. e Kerr, I.S., Molecular Sieve teo_lites, Adv. Chem. Ser., 101, Am. Chem. Soc., Washington DC, pag. 44, 1971.
- (403) Ringsholt e Hansen, T.C., vide referência nº 345, pag. 470.
- (404) Ingles, O.G., vide referência nº 8, pág. 431.
- (405) Diamond et al Clays E Clay Min., 12 th Conf., 1964.

ANEXO I

REFERÊNCIAS DOS ARTIGOS CITADOS NA TABELA (VI-1)

- Van Olphen, H., J. Phys. Chem., 61, 1276, 1957
- Lai, T.M. e Mortland, M.M., Clays and Clay Minerals, 9, 229, 1962
- Bloksma, A.M., J. Colloid Sci., 12, 40, 1957
- Fletcher, G.E., e Slabough, W.M., J. Colloid Sci., 15, 485, 1960
- Gast, R.G., J. Colloid Sci., 17, 492, 1962 e Soil Sci. Soc. Am. Proc., 30, 48, 1966
- Cremers, A., D. Sc. Thesis, Univ. Lonvain, Belgium, 1968
- Calvet, R., Ann. Agron., 24, 77, 1973.

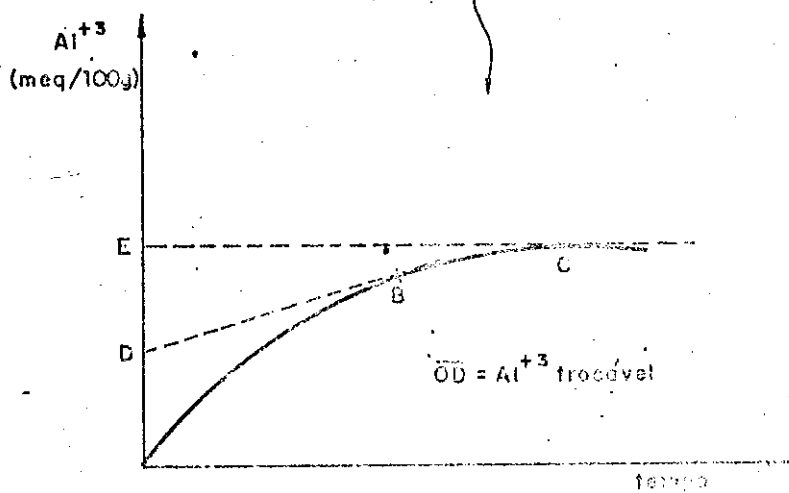
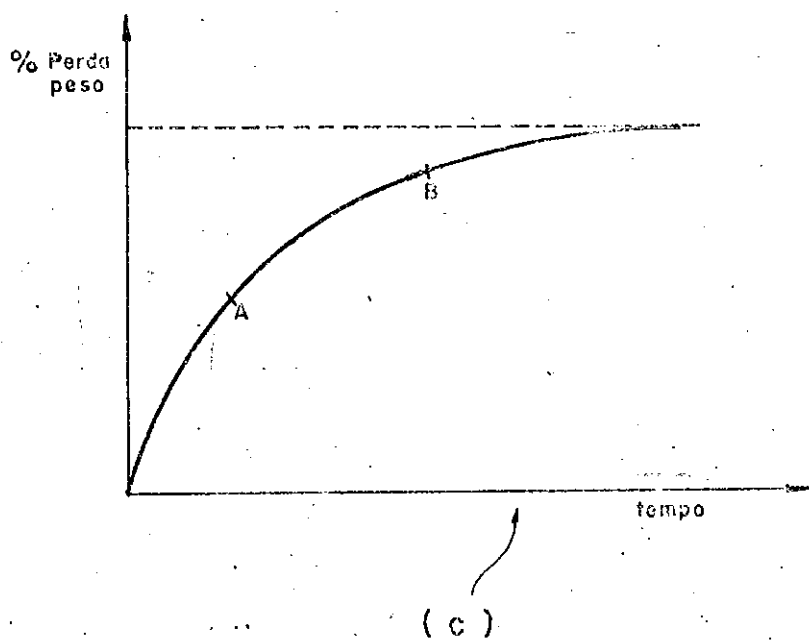
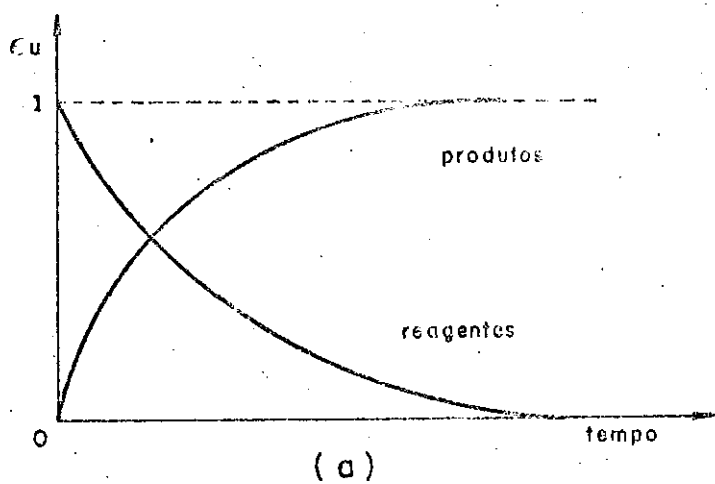


Fig (II-1)

Troca Cationica com qualquer tipo de Cations

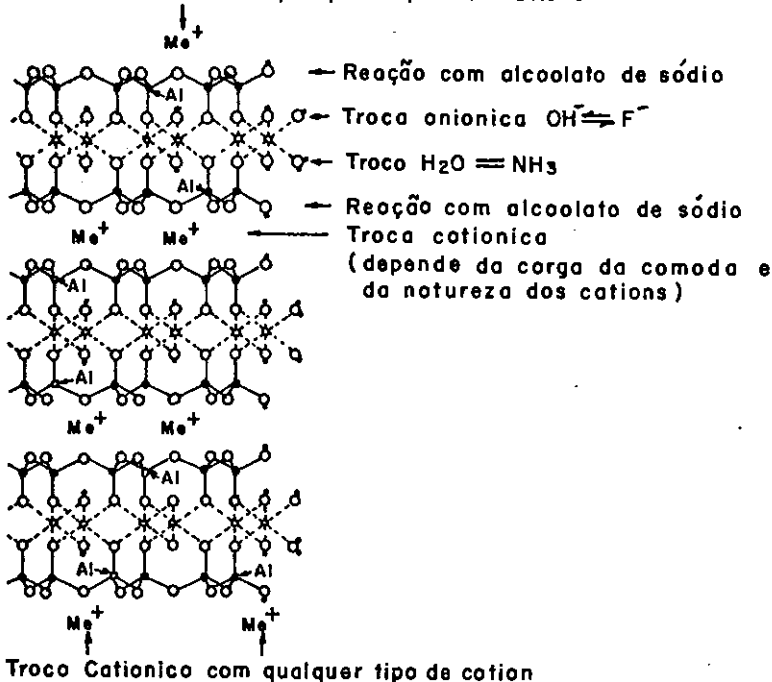


Fig.III-1a-Posições de reação na Mica

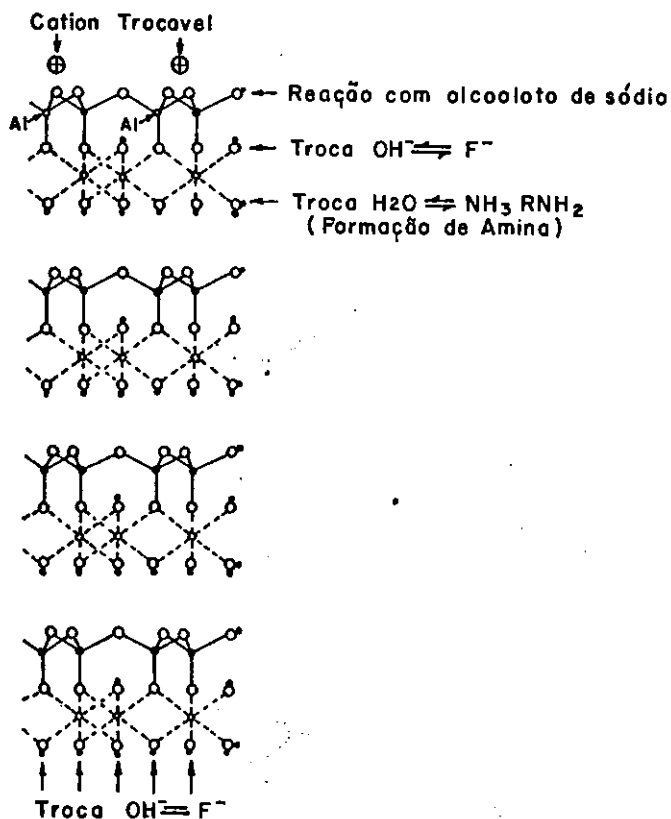


Fig.III-1b-Posições de Reação na Caulinita

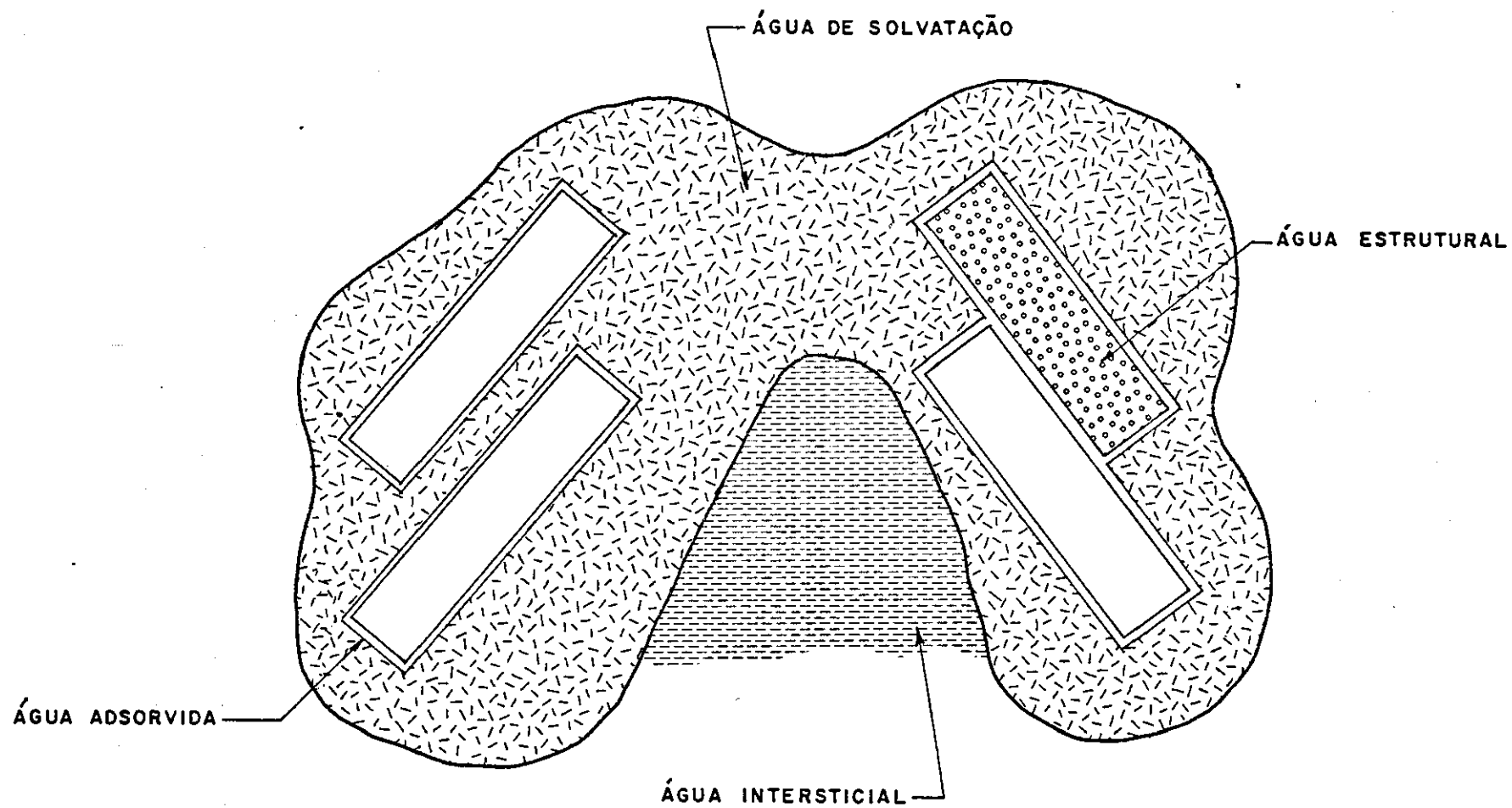


Fig. III - 2

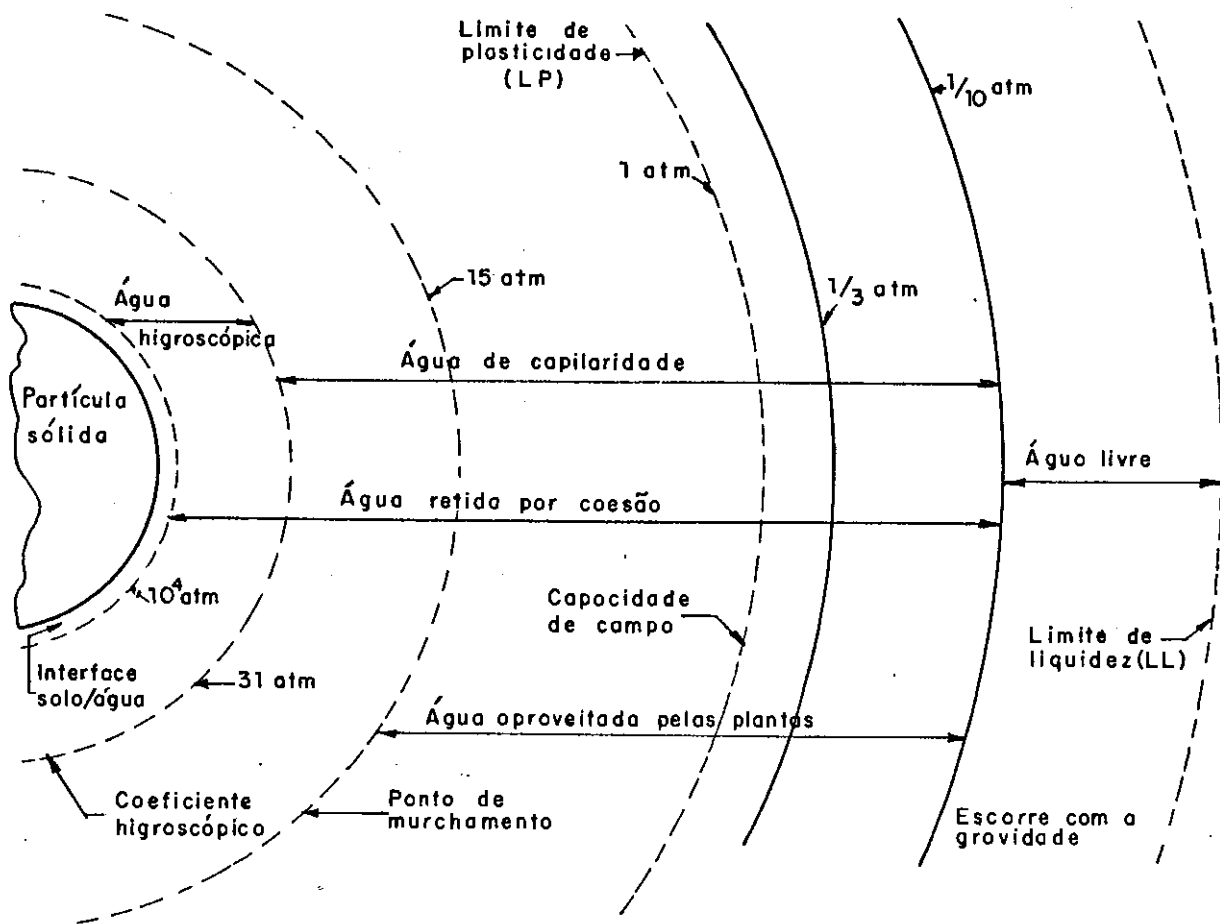


Figura III-3a - Distribuição da água e energias de retenção numa partícula de argila.

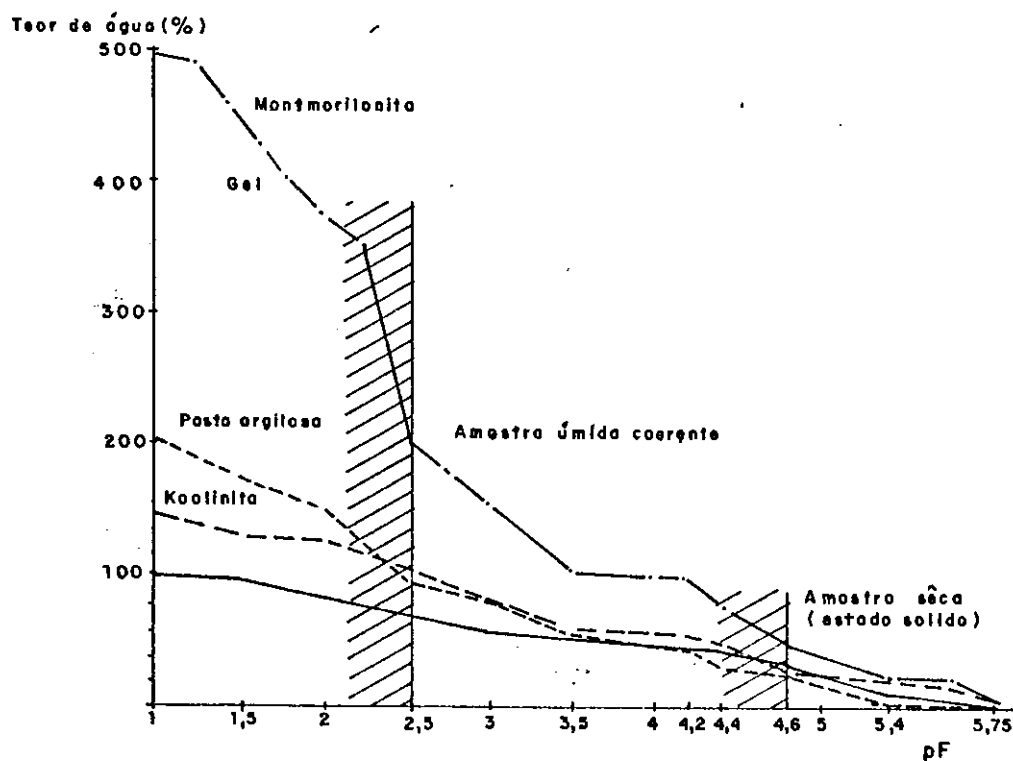


Figura III - 3b

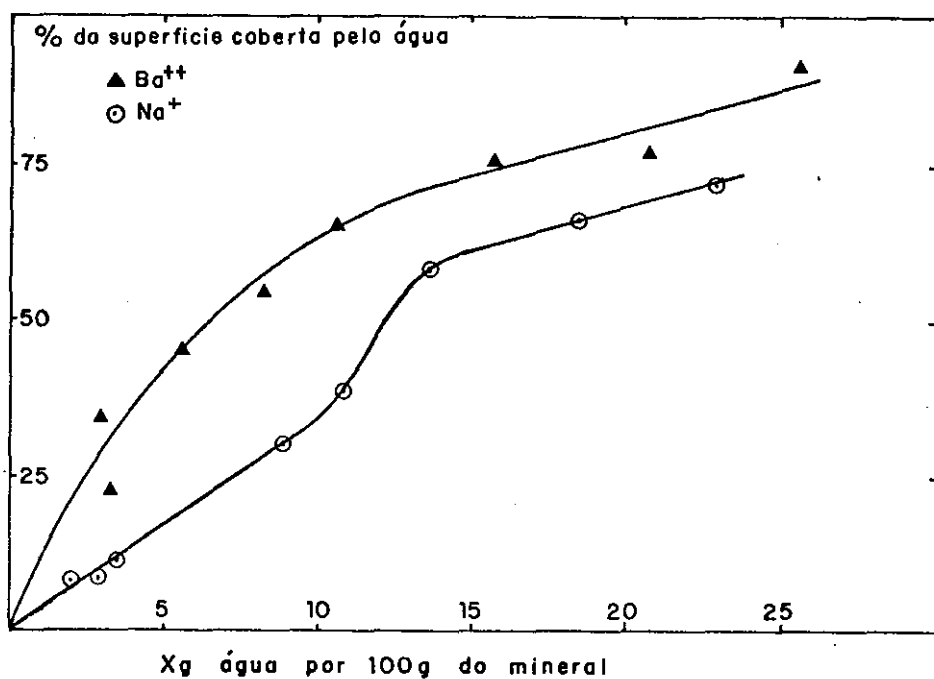


Figura (III - 4a)

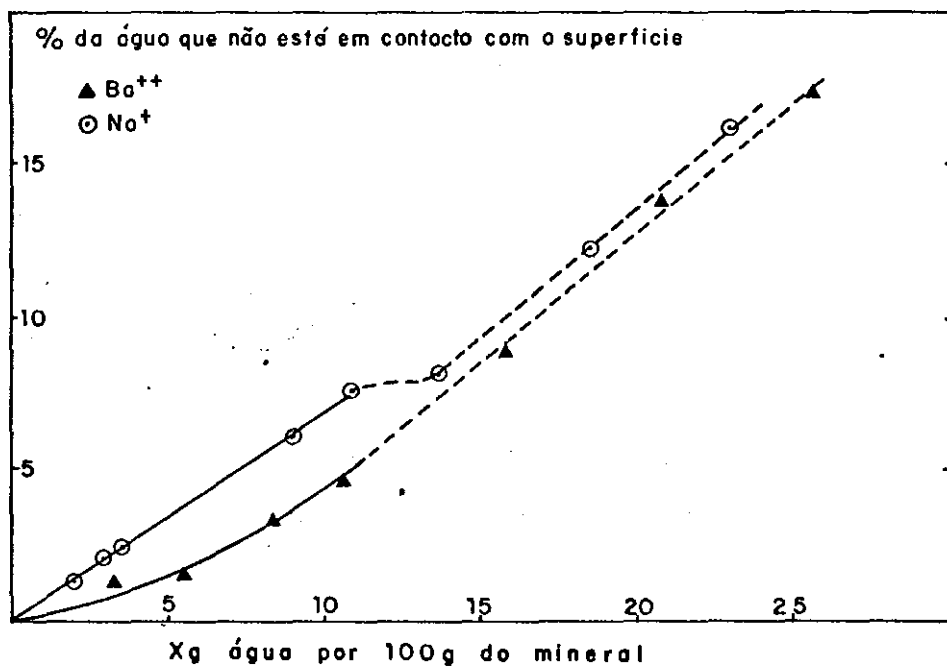


Figura (III - 4b)

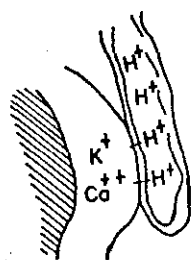
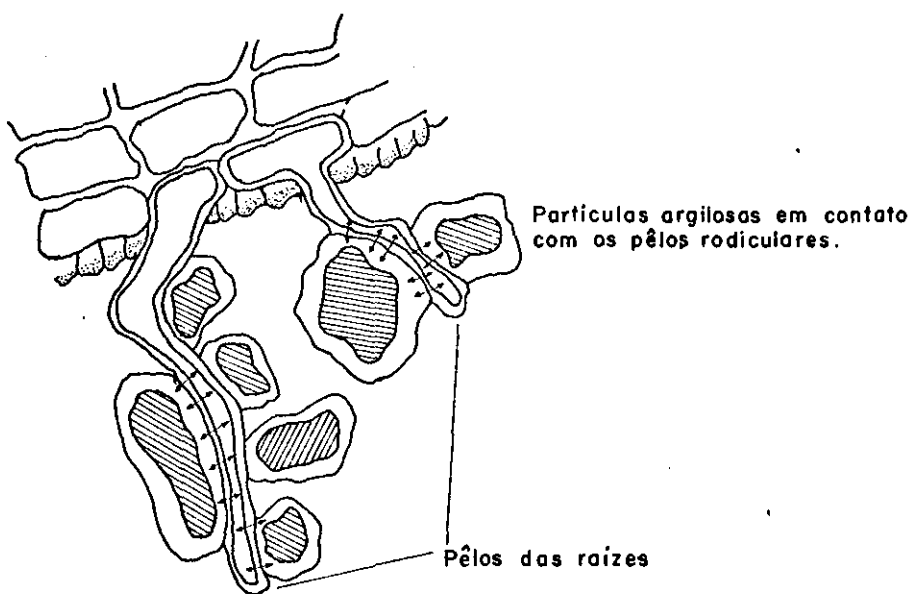


Figura (III- 5)

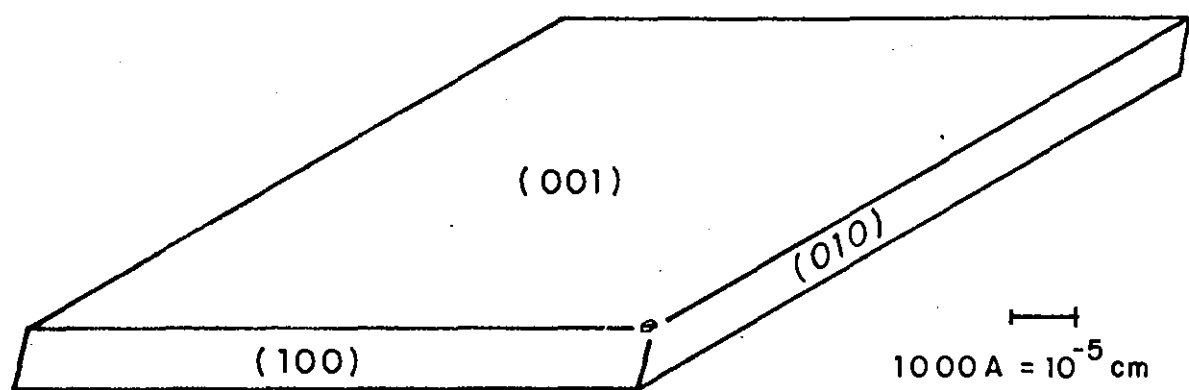


Figura (III-6a)

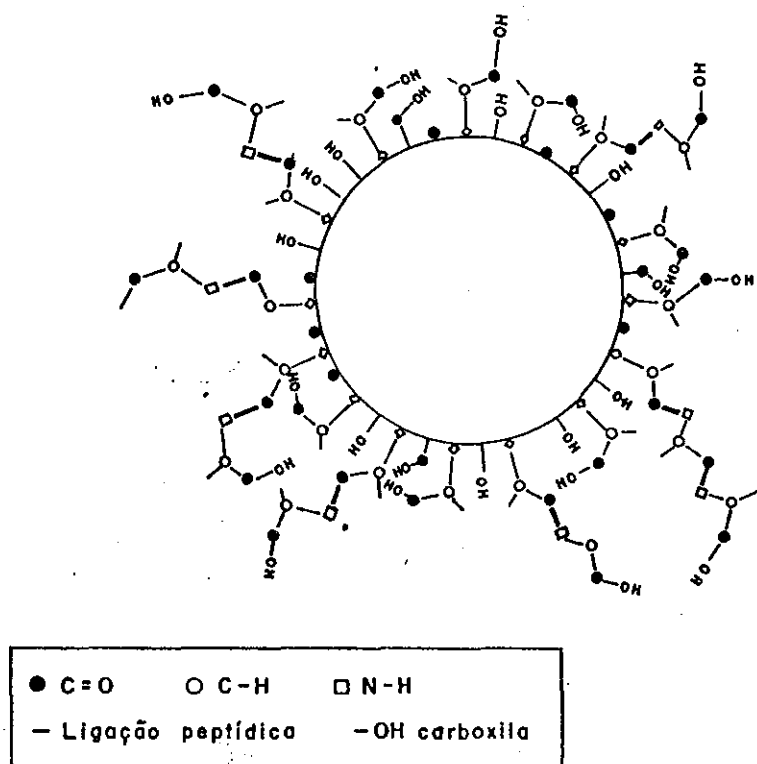


Figura (III-6b)

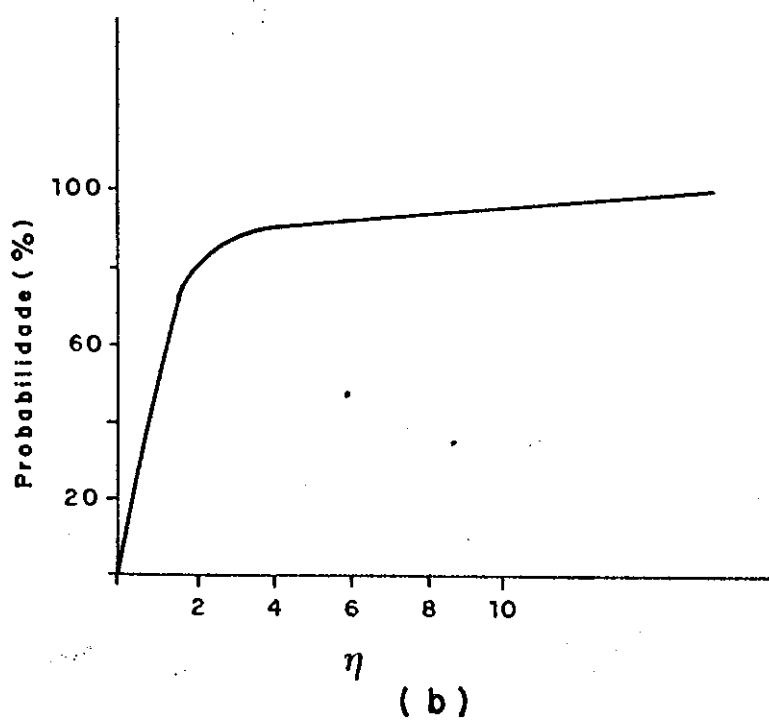
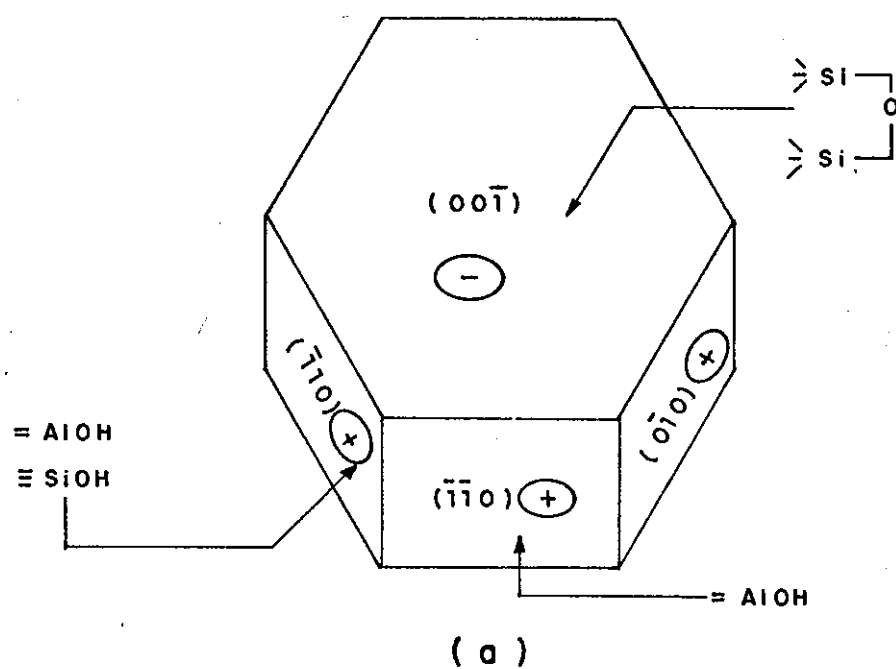
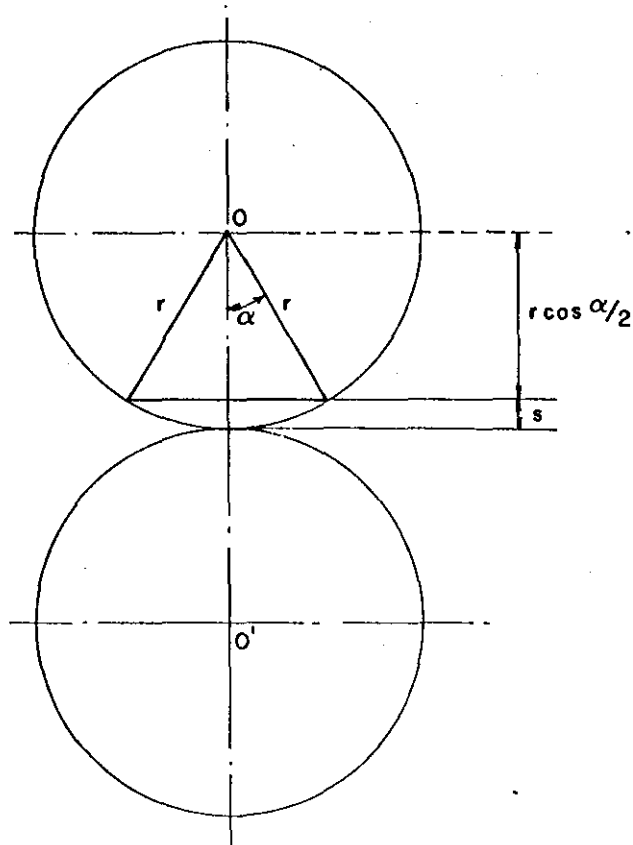
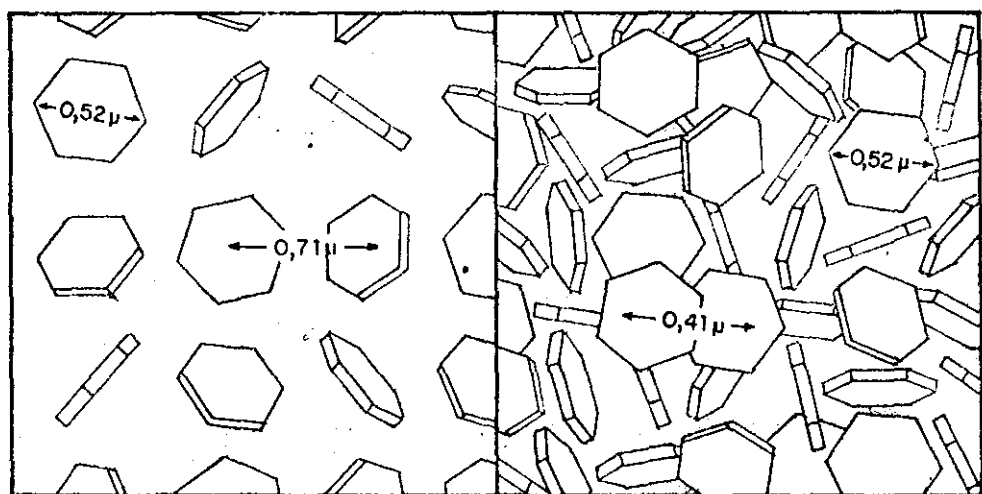


Figura (III - 7)



(a)



(b)

Concentração em volume = $0,05$

Concentração em volume = $0,28$

Fig.(III-B)- Camada fina de uma suspensão de partículas caulíníficas monodispersas em duas concentrações.

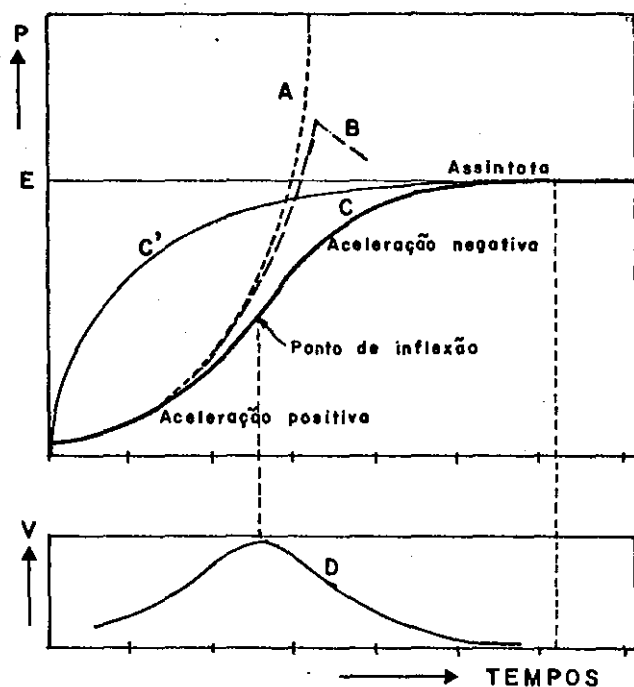


Figura (II-2b)

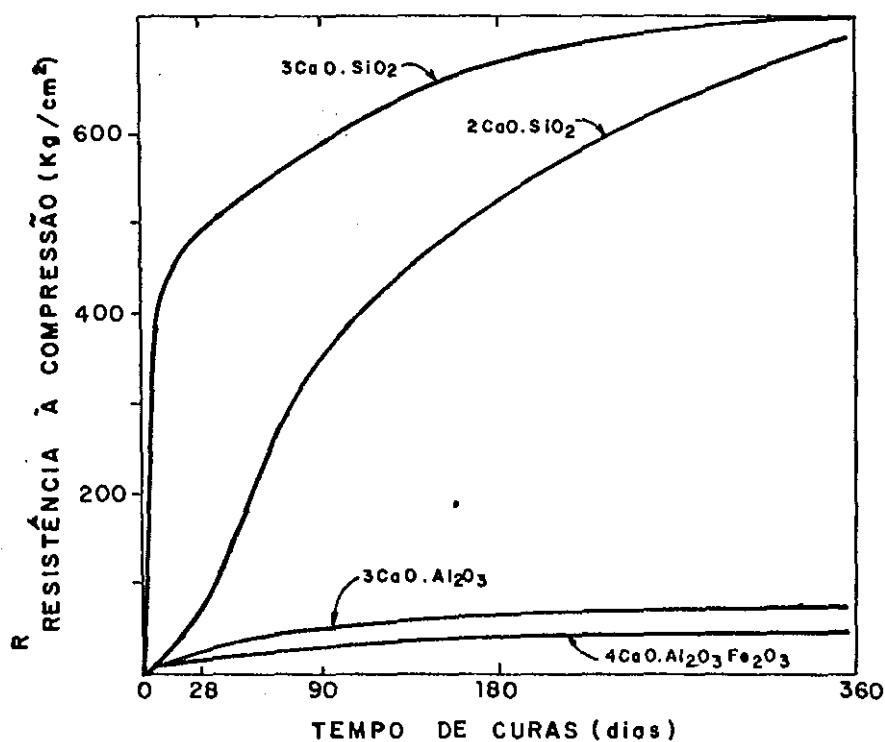
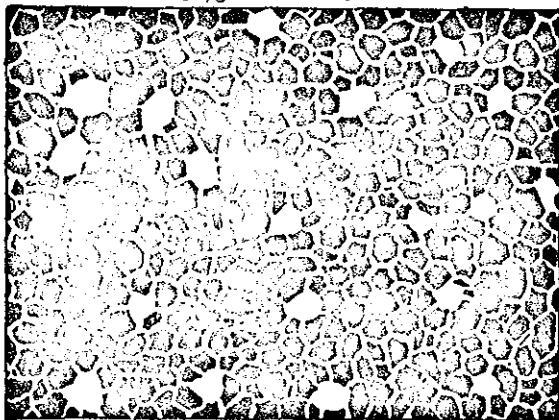
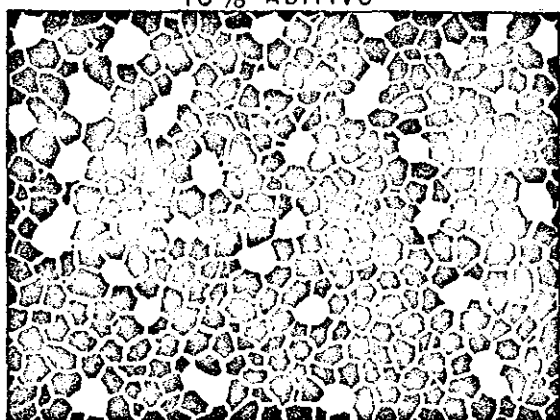


Figura (III-9)

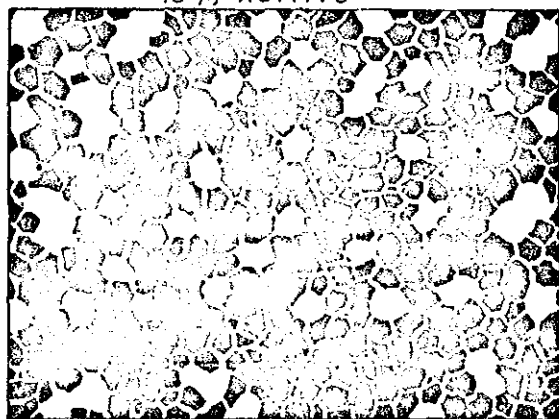
5% ADITIVO



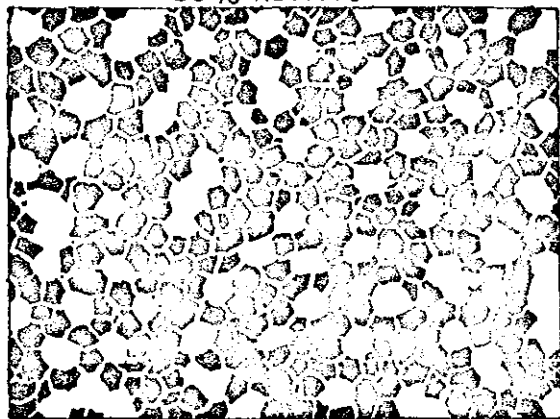
10% ADITIVO



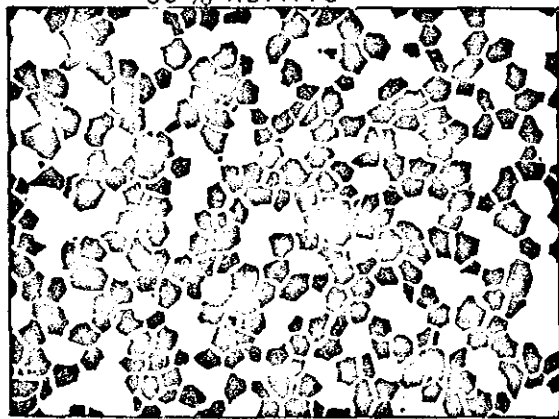
15% ADITIVO



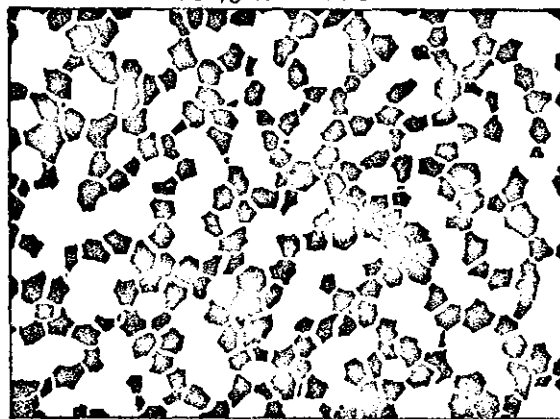
20% ADITIVO



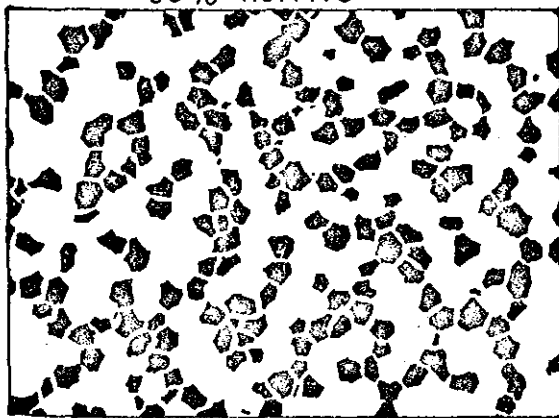
30% ADITIVO



40% ADITIVO



50% ADITIVO



60% ADITIVO

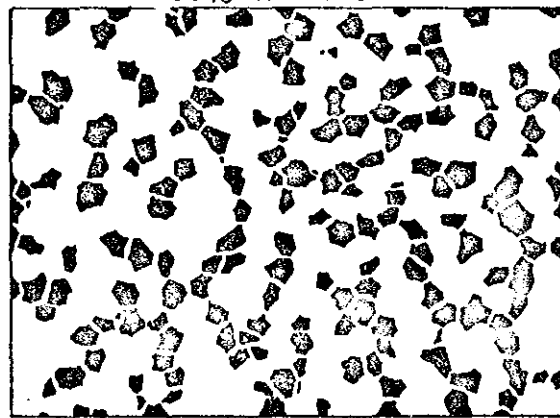
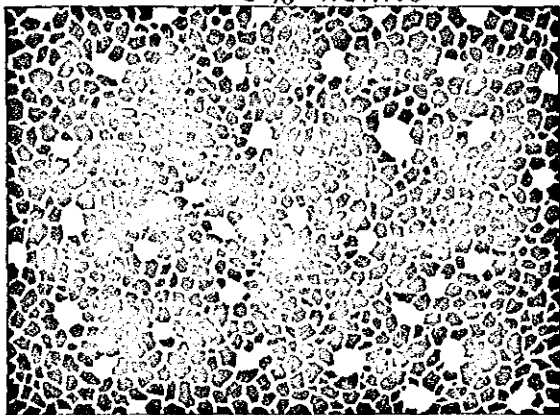
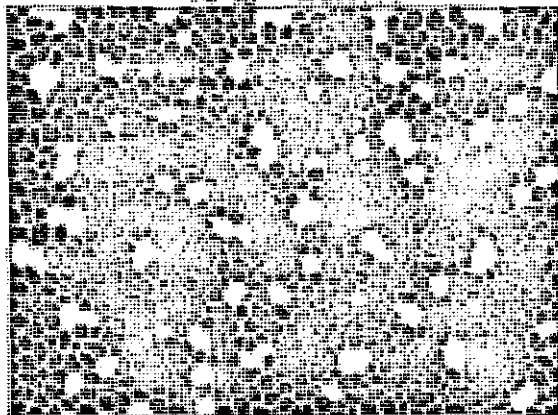


Figura (III - II)

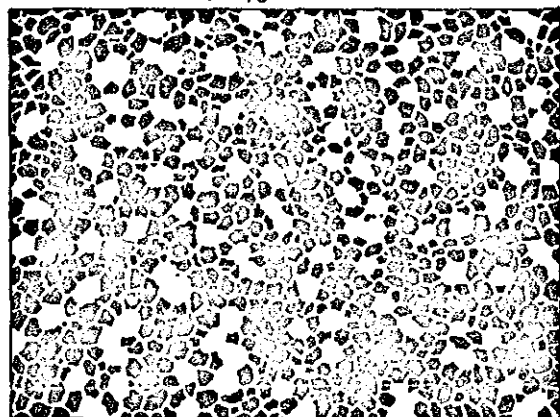
5 % Aditivo



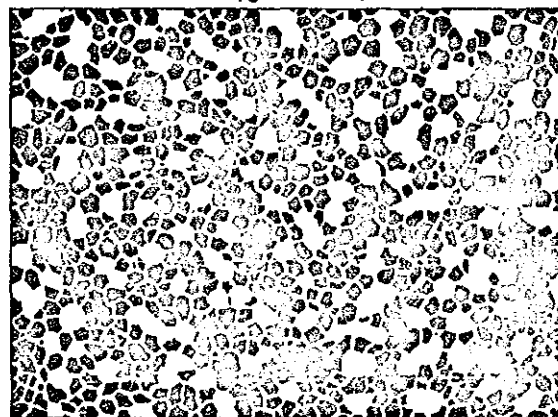
10 % Aditivo



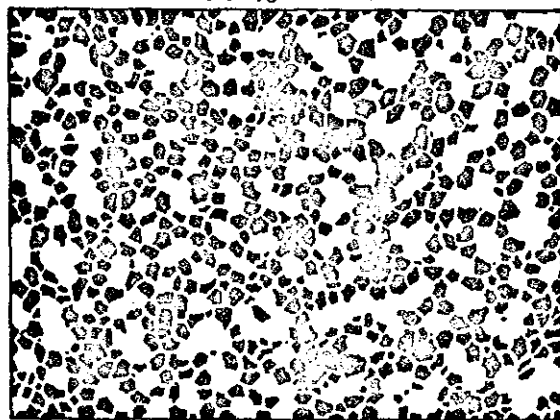
15 % Aditivo



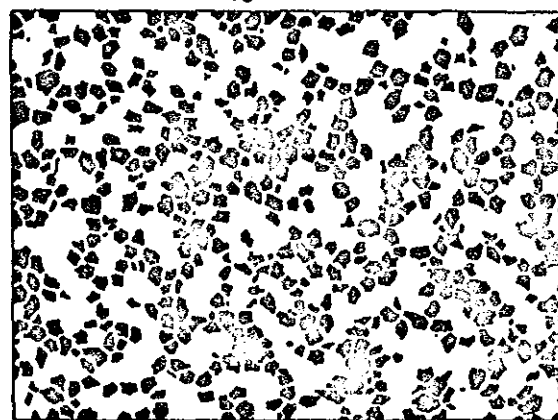
20 % Aditivo



30 % Aditivo



40 % Aditivo



50 % Aditivo

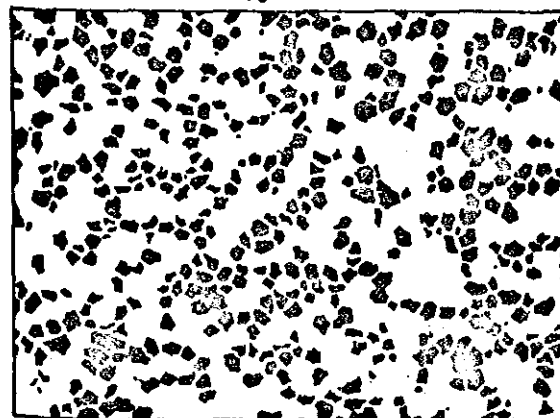
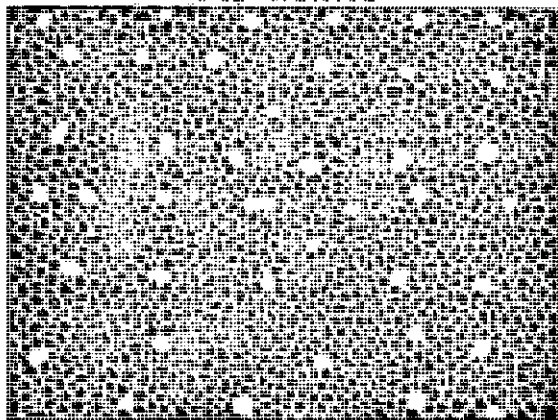
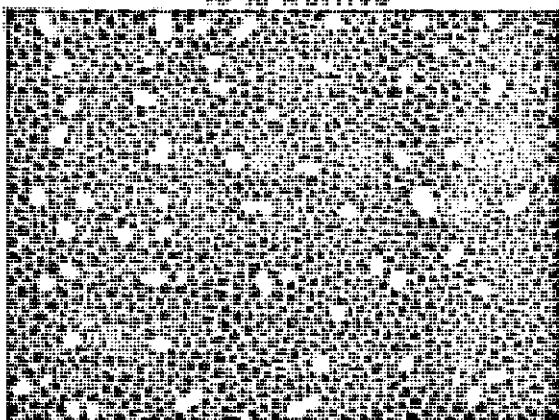


Figura (III - 12)

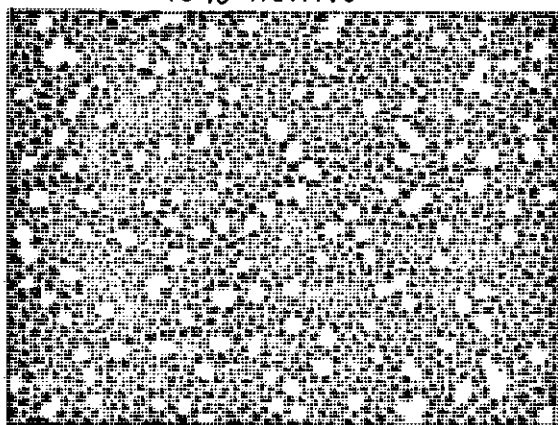
5% Aditivo



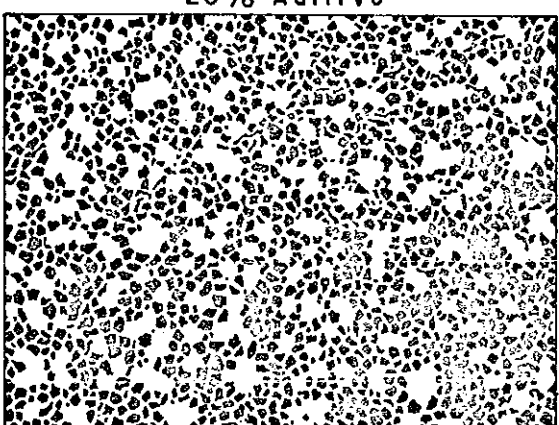
10% Aditivo



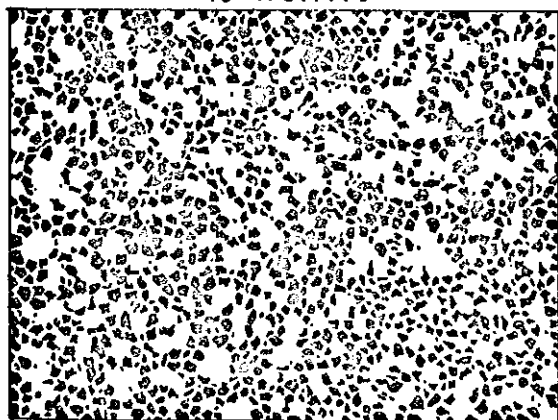
15% Aditivo



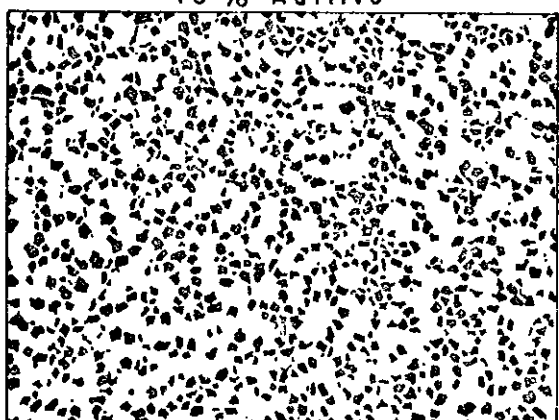
20% Aditivo



30% Aditivo



40% Aditivo



50% Aditivo

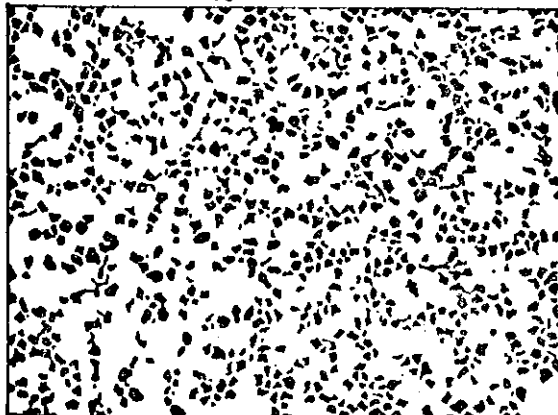
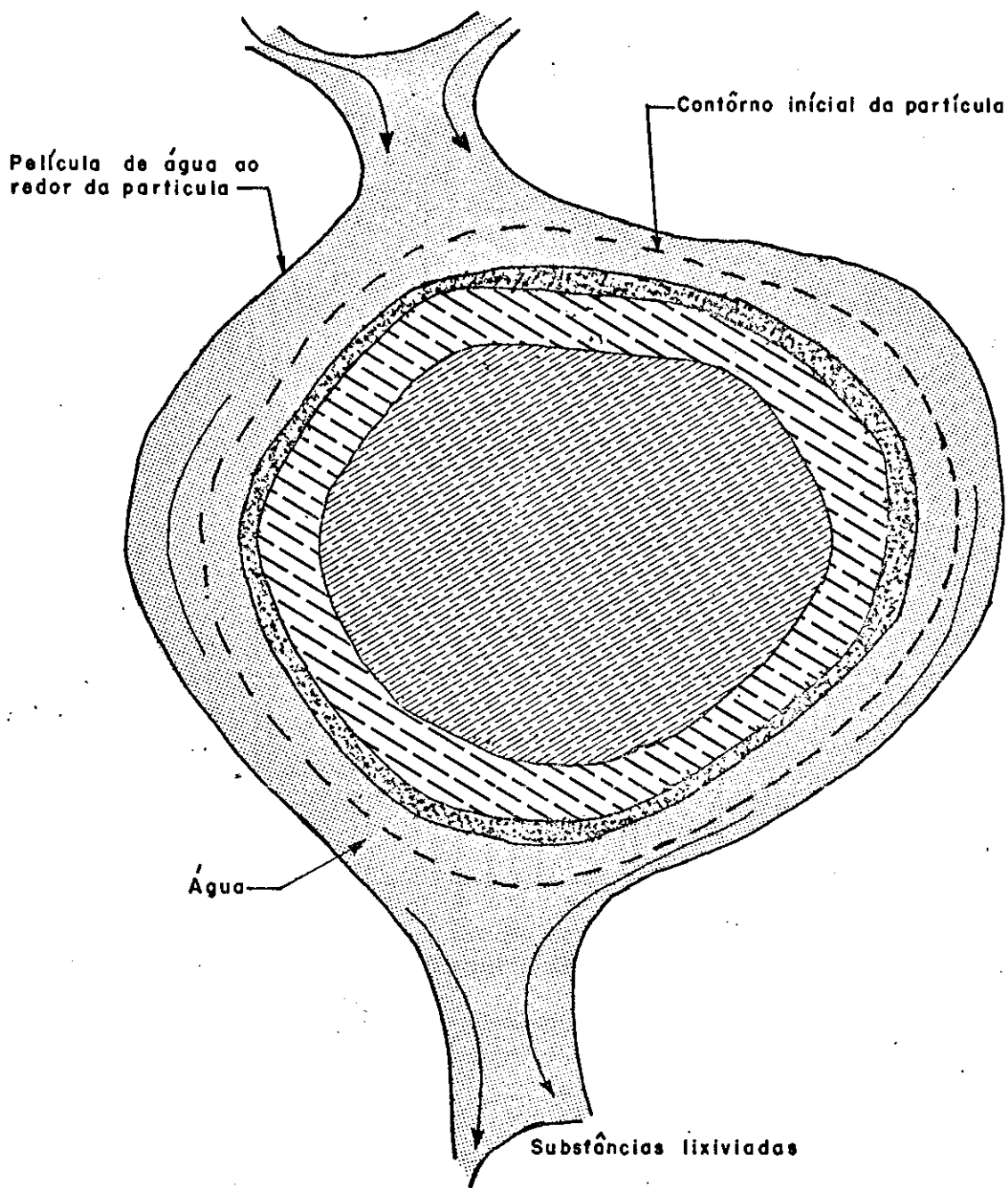


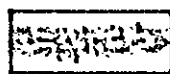
Figura (III-13)



Cinturão de feldspato decomposto em parte



Partícula de feldspato sã



Argilominerais formados a partir do feldspato misturados com sílica



Bases solúveis, SiO_2 e Al_2O_3 solúveis

Figura(IV-A)-Alteração natural de um feldspato

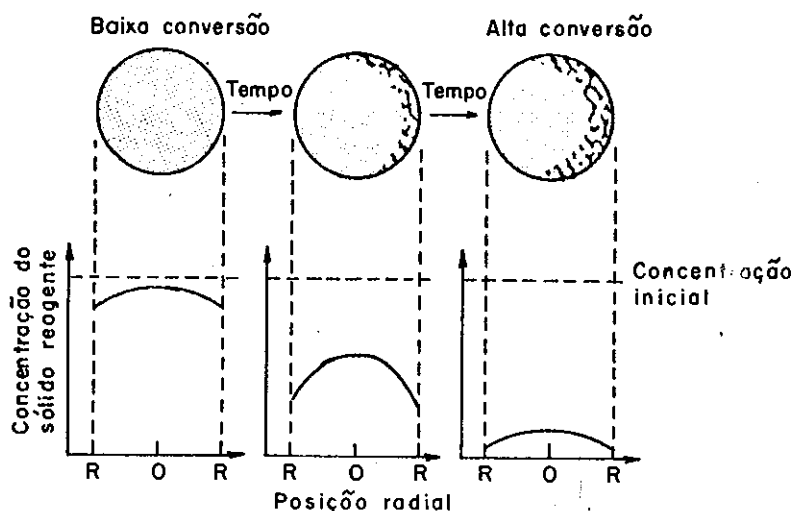


Figura (IV-1a)

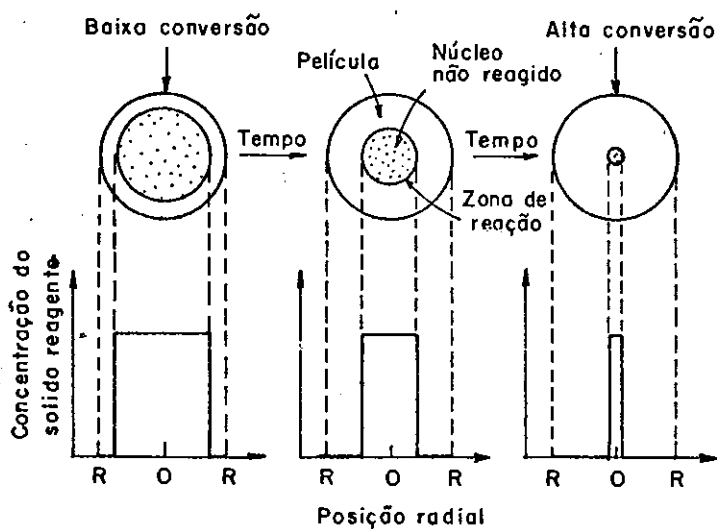


Figura (IV-1b)

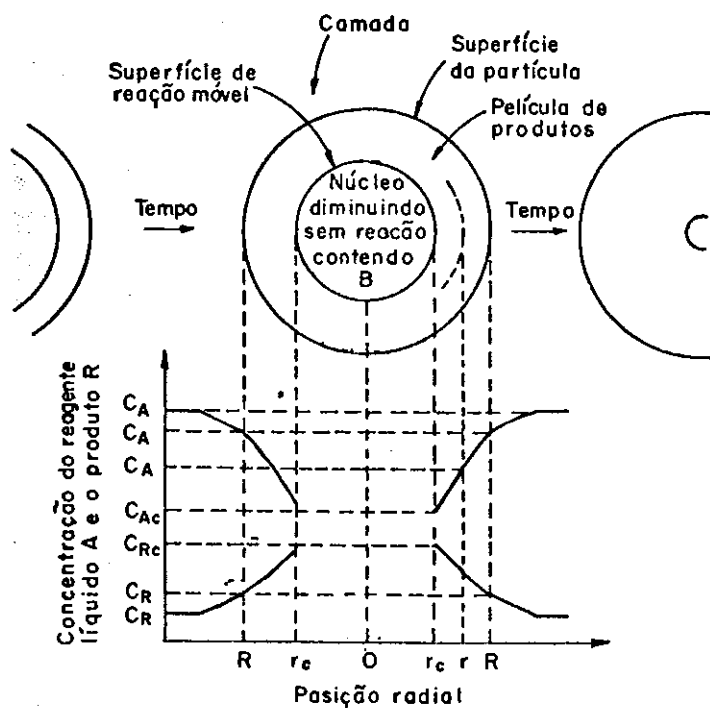


Figura (IV-1c)

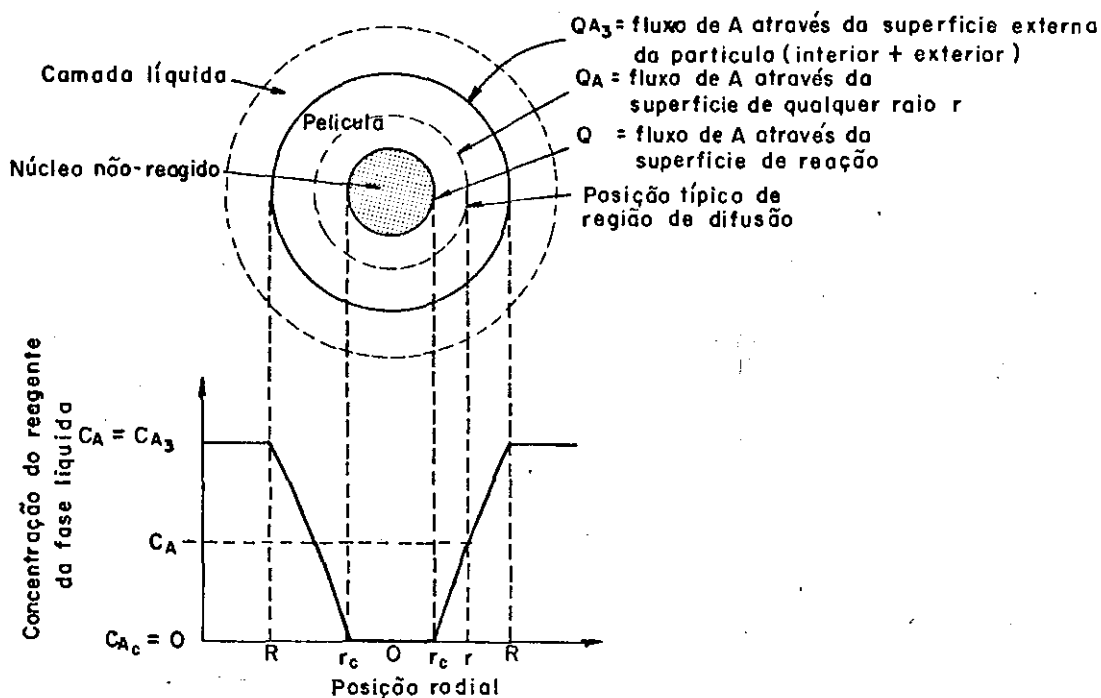


Figura (IV - 3a)

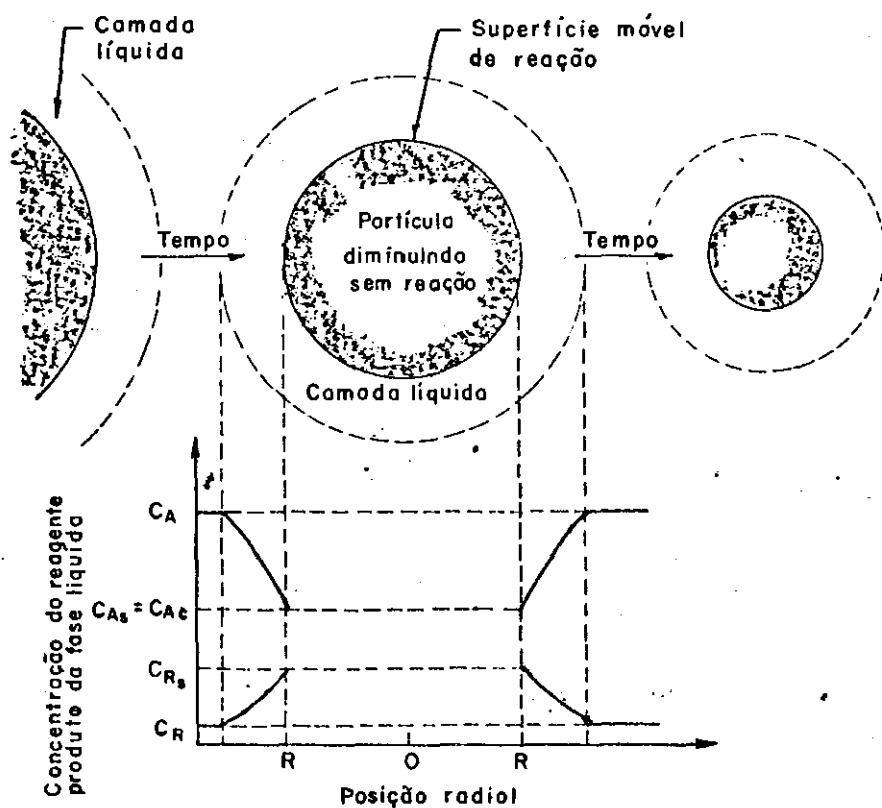


Figura (IV - 3b)

TABELA (V-1)

Material	pH (1/5)		CTC (meq/100g)	Acidez trocável		Mat. org. (%)	Ataq. sulfúrico (%)			K _i	Ataq. alcalino		Superfície específica (m ² /g)	Fe ₂ O ₃ livre (%)
	H ₂ O	KCl		H ⁺	Al ³⁺		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		SiO ₂	Al ₂ O ₃		
Caulim Cetrel	5,6	5,1	3,2	1,8	0,44	0,10	45,7	37,0	1,22	2,10	2,48	1,87	30,8	1,20
Caulim Americano	5,4	4,7	10,1	3,1	2,2	0,18	44,4	36,8	1,91	2,06	8,8	7,1	42,1	1,87
Montmorilonita	5,2	4,3	78,3	6,1	12,4	0,21	55,8	24,1	1,37	3,94	4,78	2,56	645	1,25
Folhelho	5,5	3,9	75,2	5,1	18,7	0,36	58,8	29,7	10,4	3,48	9,8	5,2	551	9,8
Palmar	7,1	6,8	43,8	0,88	0,21	0,08	54,0	27,0	2,6	3,4	4,30	2,87	337	1,82
Laterita	5,0	4,6	7,8	5,1	1,3	0,47	29,4	25,1	13,9	1,99	8,54	6,82	16,2	13,4

TABELA (V - 2)

Material	Granulometria (%)					Limites Atterberg (%)			Peso Específico dos grãos (gf/cm ³)	Wot (%)	γ_s (g/cm ³)	Classificação	
	# 200	Areia	Silte	Argila (< 5 μ)	< 2 μ	LL	LP	IP				AASHO	CUS
Caulim Cetrel	40,0	63,0	10,0	27,0	18,0	31,8	19,1	12,7	2,65	13,8	1,84	A-6	CL
Folhelho	99,1	21,0	12,0	66,0	56,0	74,5	32,5	42,1	2,78	31,0	1,40	A-7-5	CH
Palmar	62,0	44,0	32,0	24,0	18,0	34,3	19,3	14,9	2,67	18,0	1,69		
Laterita	56,0	48,0	9,0	43,0	15,0	38,4	19,8	18,6	2,66	14,0	1,98		CL

TABELA (V - 2a)

Material	Fração (%)	
	< 50 μ	< 5 μ
Caulim Cetrel	27,0	73,0
Folhelho	15,4	84,6
Palmar	57,1	42,9
Laterita	17,3	82,7

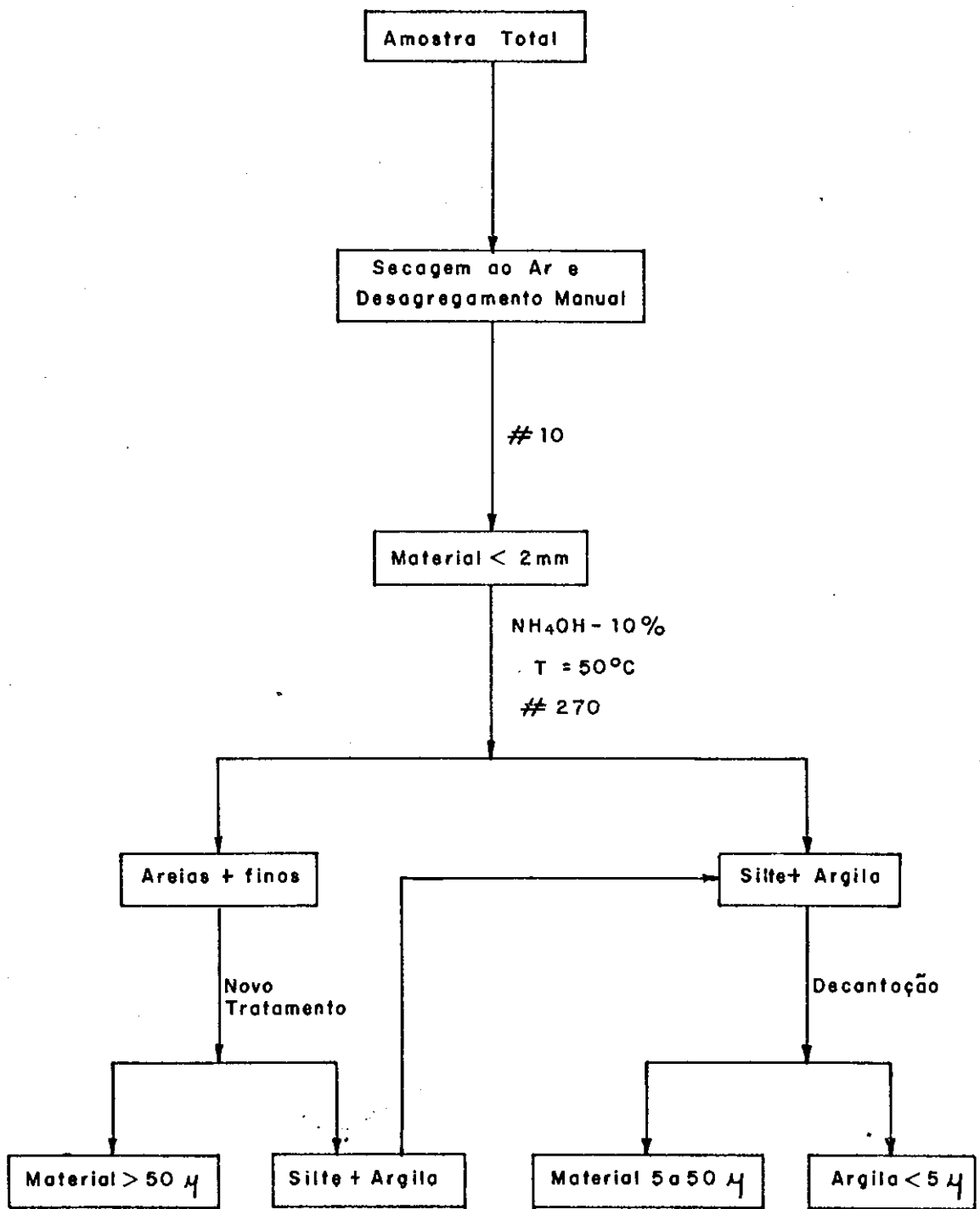


FIG.(V-I)-FRACIONAMENTO DOS MATERIAIS PARA A OBTENÇÃO DAS FRAÇÕES ESTUDADAS

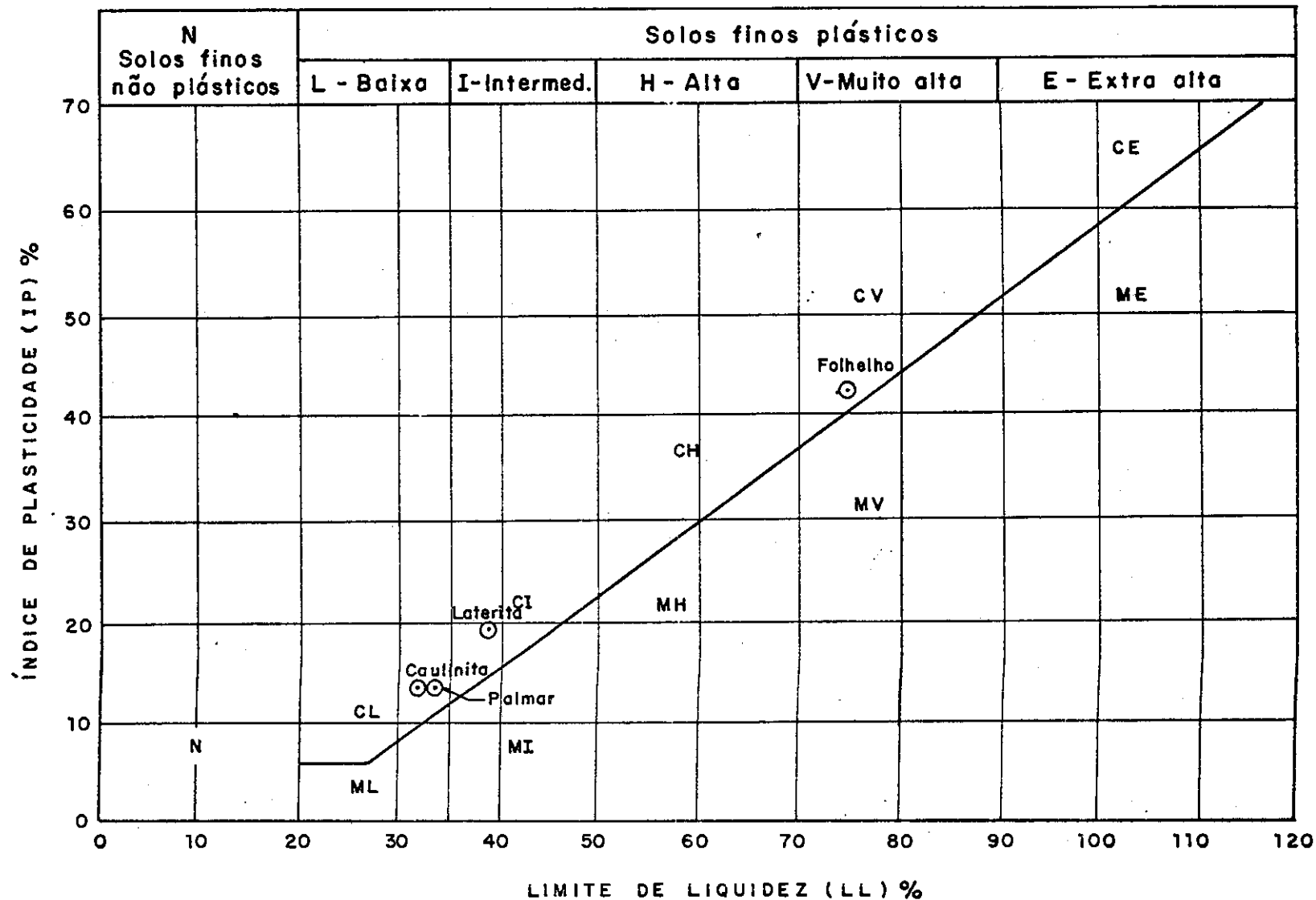


Figura (V - 2)

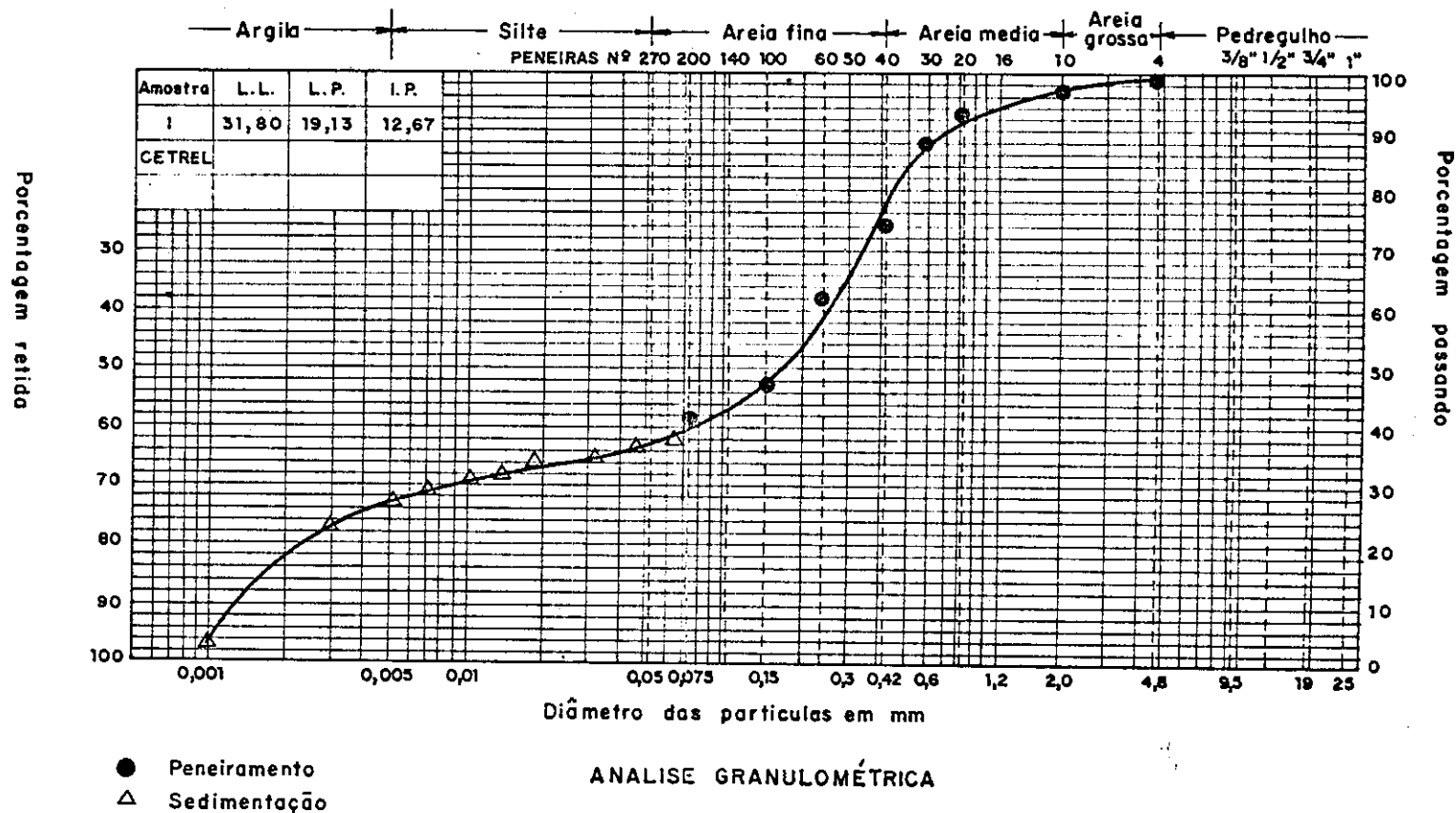
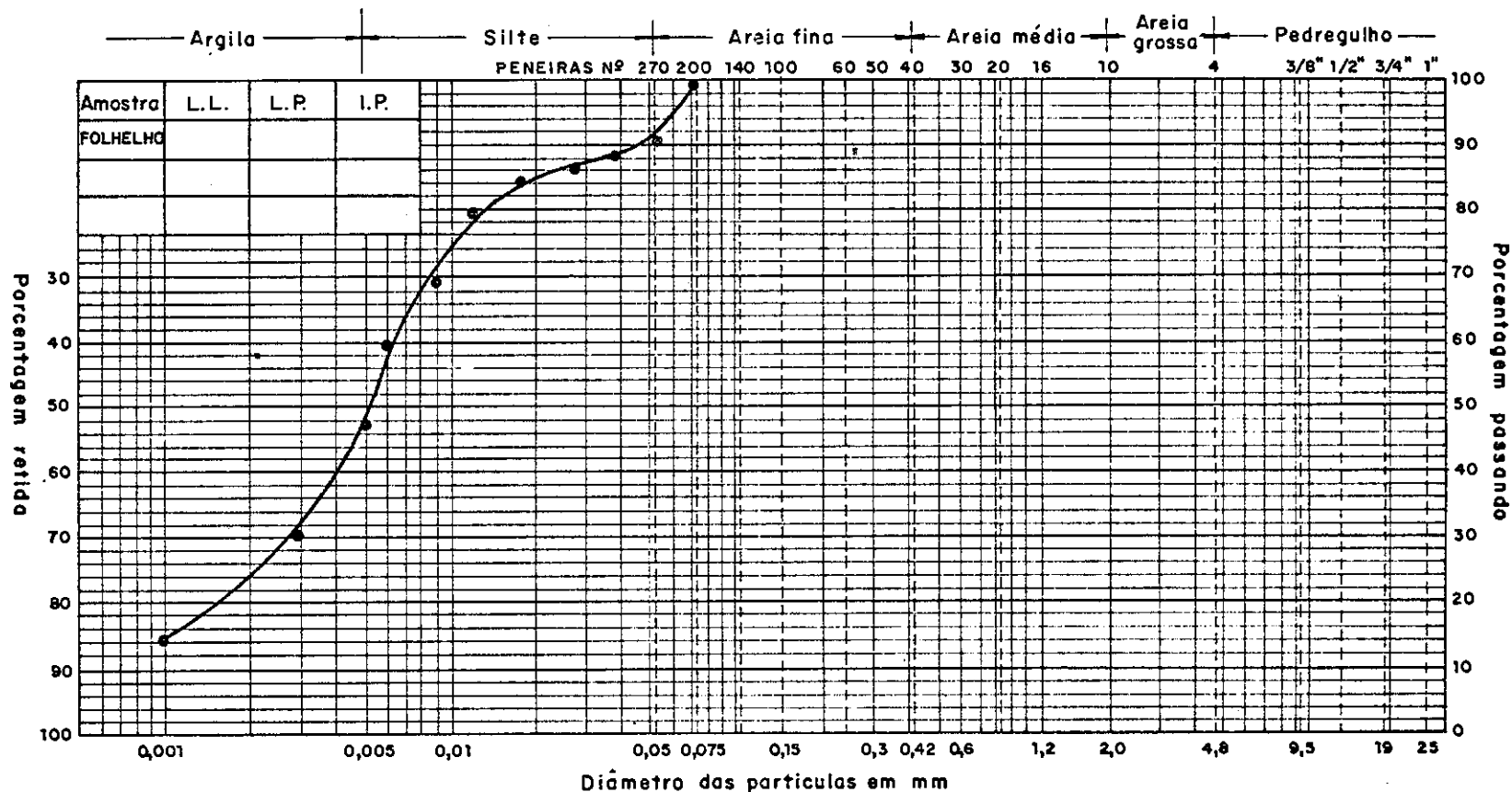
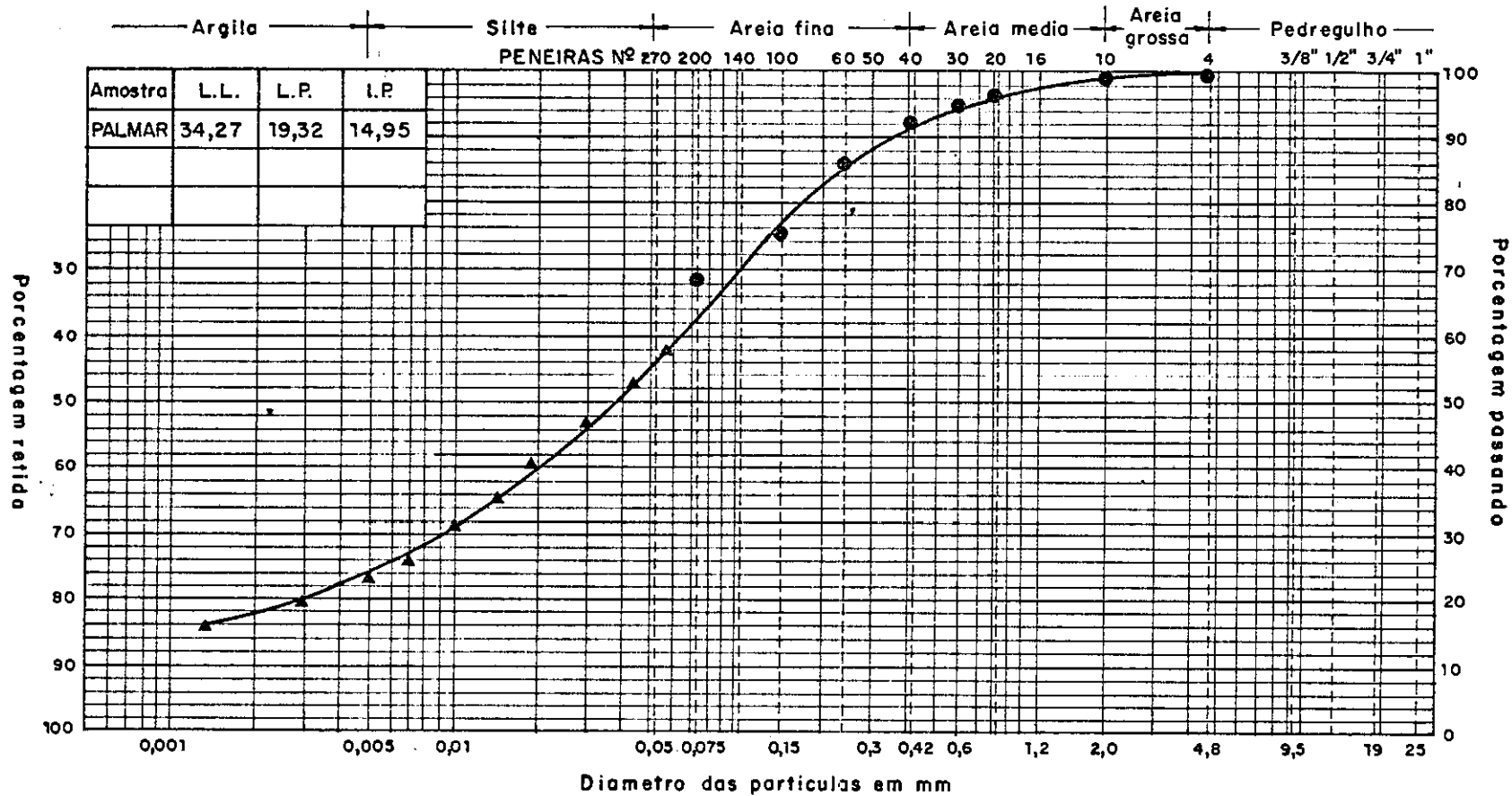


Figura (V-3)



ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Figura (V - 4)

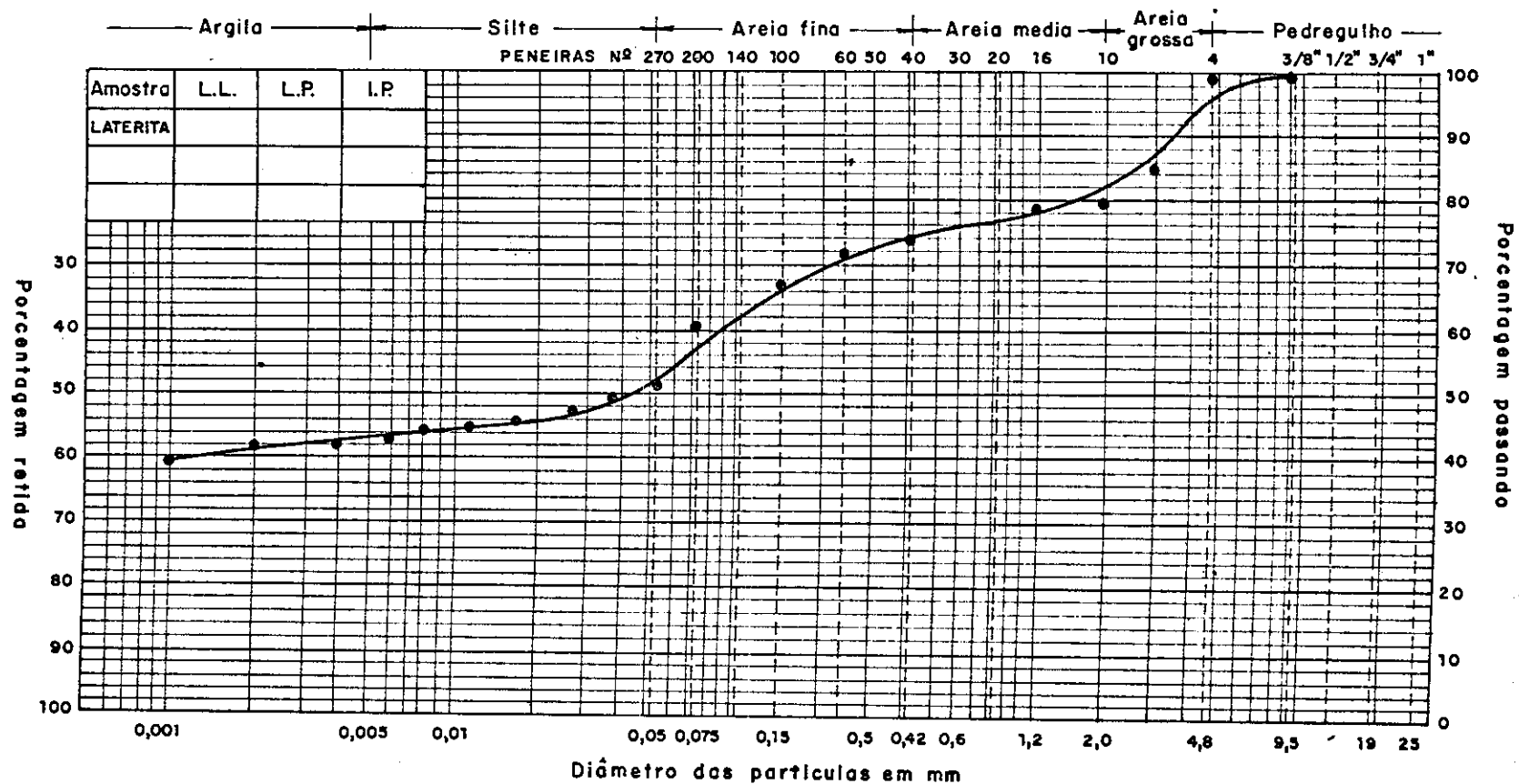


● Peneiramento

▲ Sedimentação

ANALISE GRANULOMÉTRICA

Figura (V- 5)



ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Figura (V - 6)

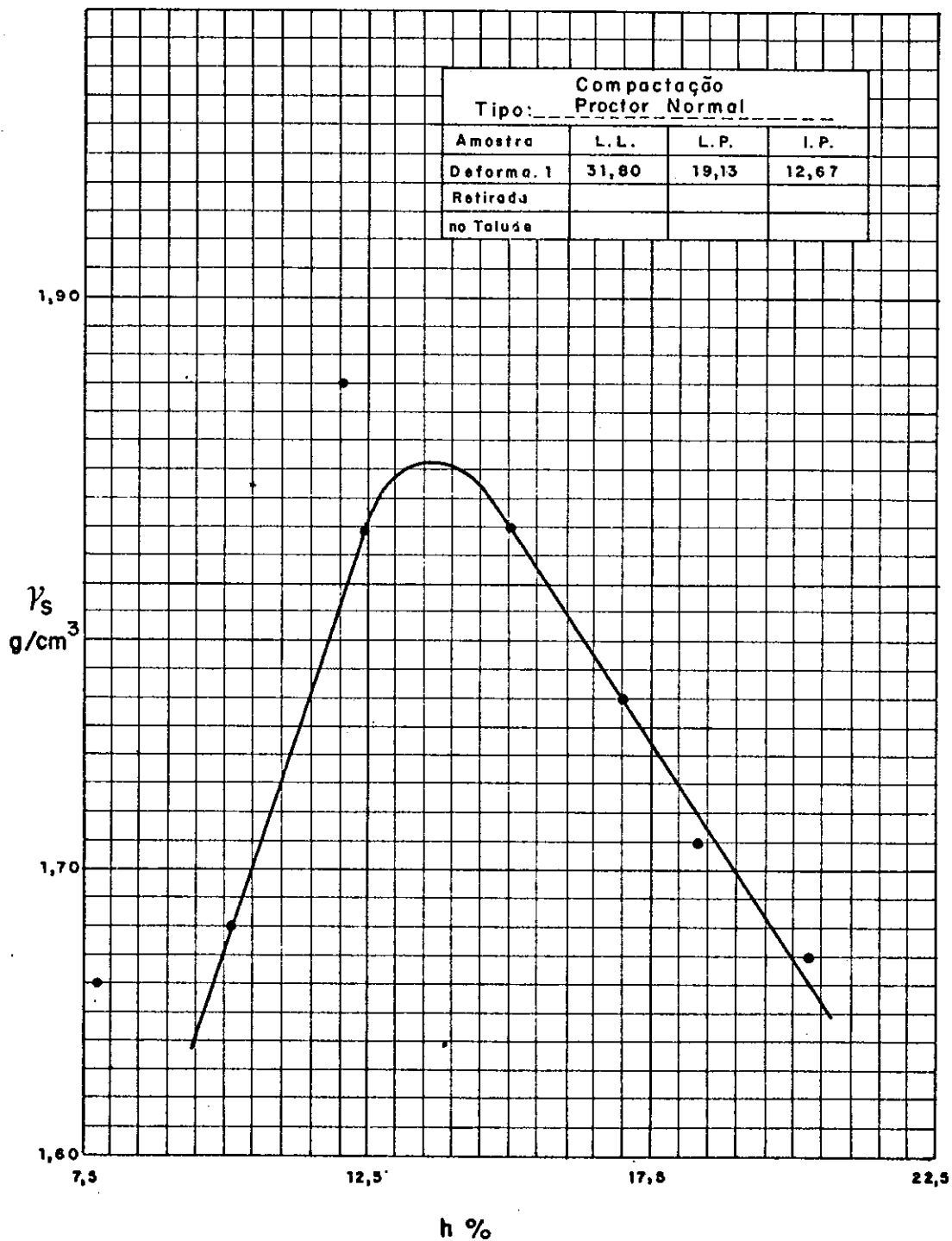
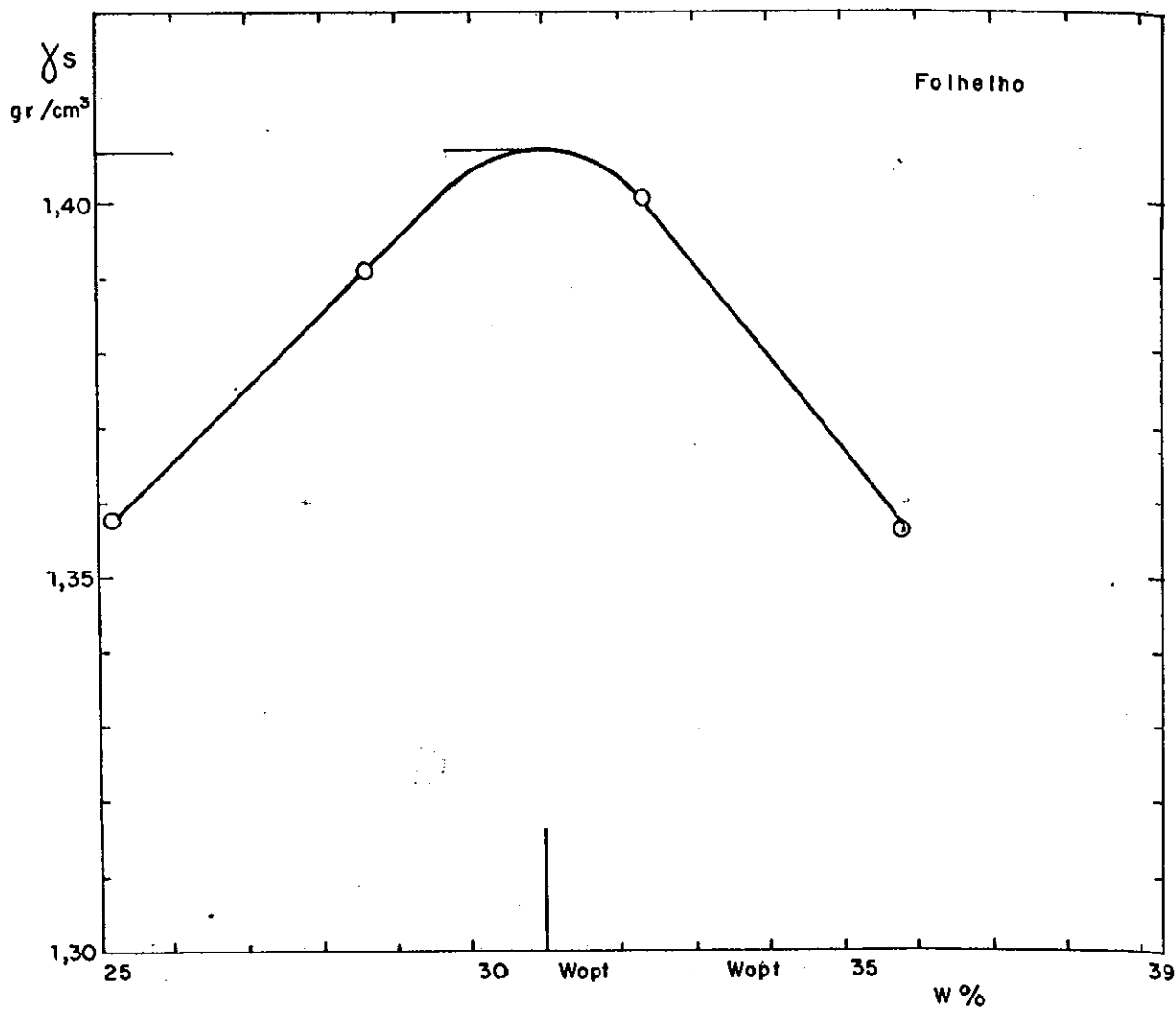


Figura (V - 7) - Amostra Cetrel



**Figura(V-8)- Variação do pêsso específico aparente sêco
com a. umidade**

Energia de compactação: 167,804 Kgf m/m³

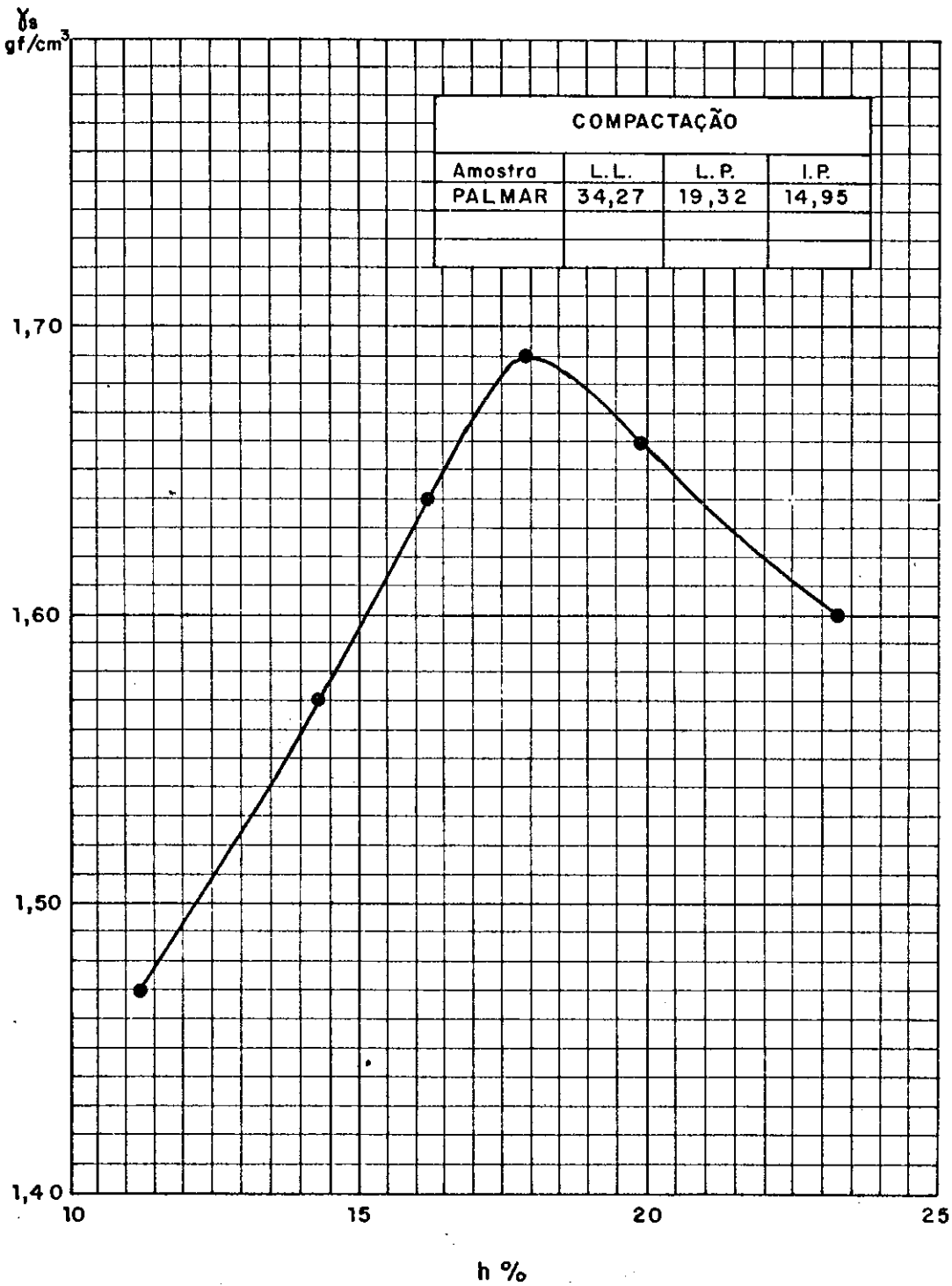
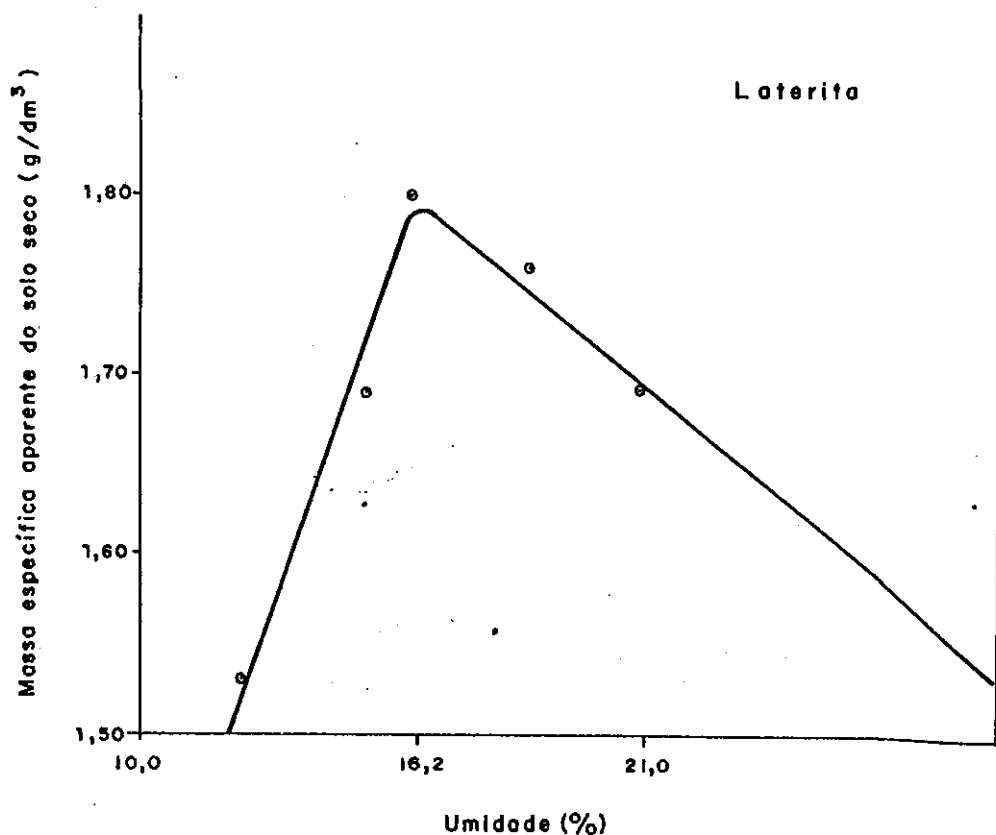


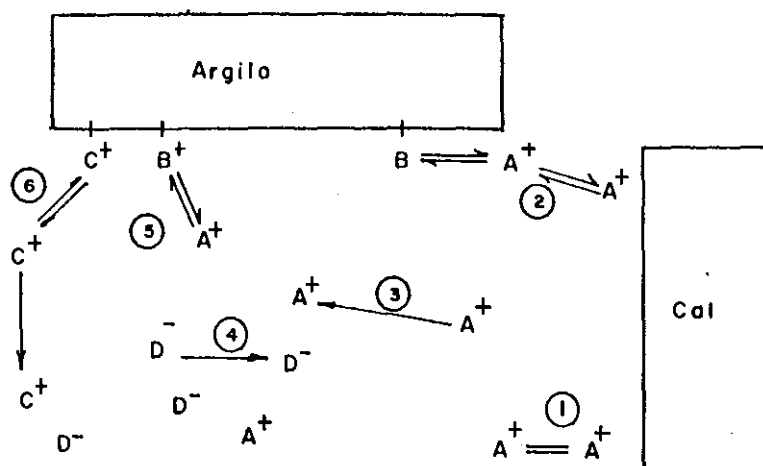
Figura (V- 9)

Ensaio de Compactação - Energia Proctor Normal

Cilindro nº	A		A		A		A		A		A	
Peso do Cilindro (g)	2018		2018		2018		2018		2018		2018	
Volume do Cilindro (cm ³)	944,26		944,26		944,26		944,26		944,26		944,26	
Peso do Cilindro+Solo Úmido (g)	3604		3945		3855		3992		3992		3643	
Peso do Solo Úmido (g)	1586		1927		1837		1974		1974		1625	
Massa Esp. Ap. Úmida (g/dm ³)	1,68		2,04		1,95		2,09		2,09		1,72	
Cápsula nº	583	737	826	387	524	771	43	862	759	745	812	635
Peso da Cápsula+Solo Úmido (g)	55,95	53,17	41,94	36,18	40,14	39,14	38,10	41,07	33,51	37,41	44,73	44,95
Peso da Cápsula+Solo Seco (g)	51,37	48,96	36,82	32,12	36,65	35,63	34,43	37,24	30,24	33,58	41,35	41,44
Peso da Cápsula (g)	13,35	14,29	12,87	12,84	13,62	12,28	11,74	13,25	12,59	13,12	13,28	13,13
Peso da Água (g)	4,58	4,21	3,12	4,06	3,49	3,51	3,67	3,83	3,27	3,83	3,38	3,51
Peso do Solo Seco (g)	38,02	74,47	23,95	19,48	23,03	23,35	22,69	23,99	17,65	20,46	28,07	28,31
Teor de Umidade (%)	12,05	12,14	21,38	20,84	15,15	15,03	16,17	15,96	18,53	18,72	12,04	12,40
Umidade Média (%)	12,10		21,11		15,09		16,07		18,62		12,22	
Massa Esp. Ap. Seco (g/dm ³)	1,50		1,69		1,69		1,80		1,76		1,53	



Figura(V-10)



- 1 Solução por difusão
- 2 Difusão de Ions da partícula de cal para a de argila
- 3 Difusão simples
- 4 Fluxo de massa
- 5 Troca catiônica
- 6 Liberação de cations pela argila

Fig. (VI-1a)

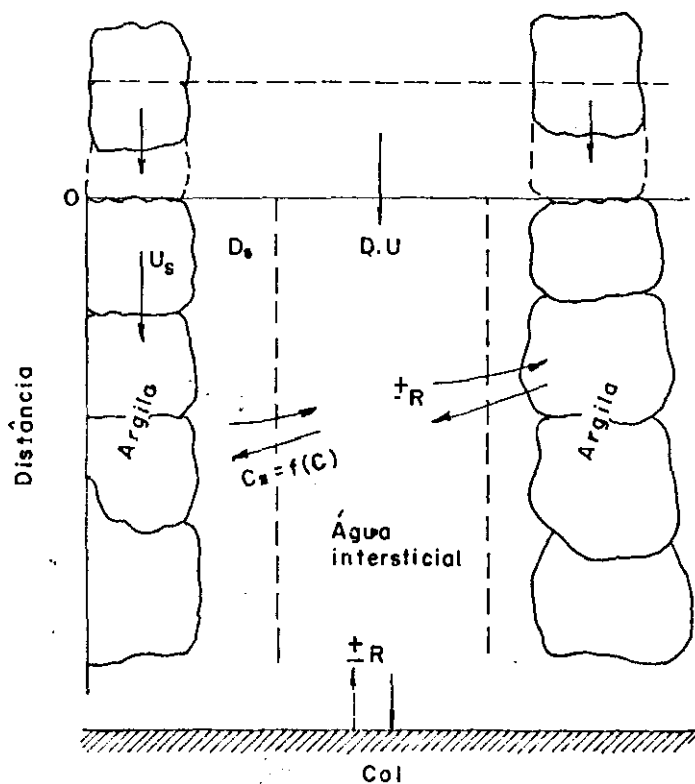
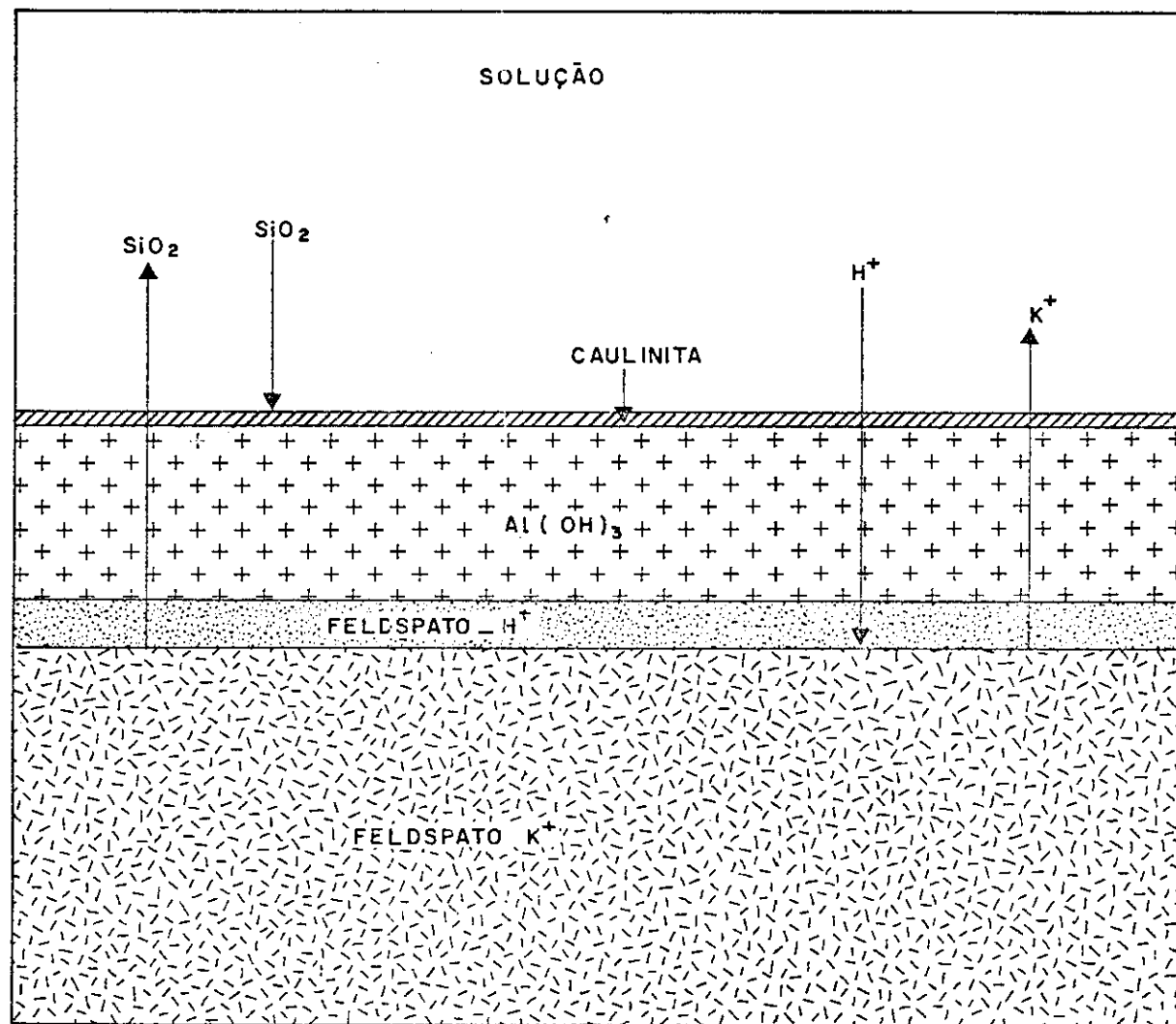


Fig. (VI-1b)



Figura(VI - 2)

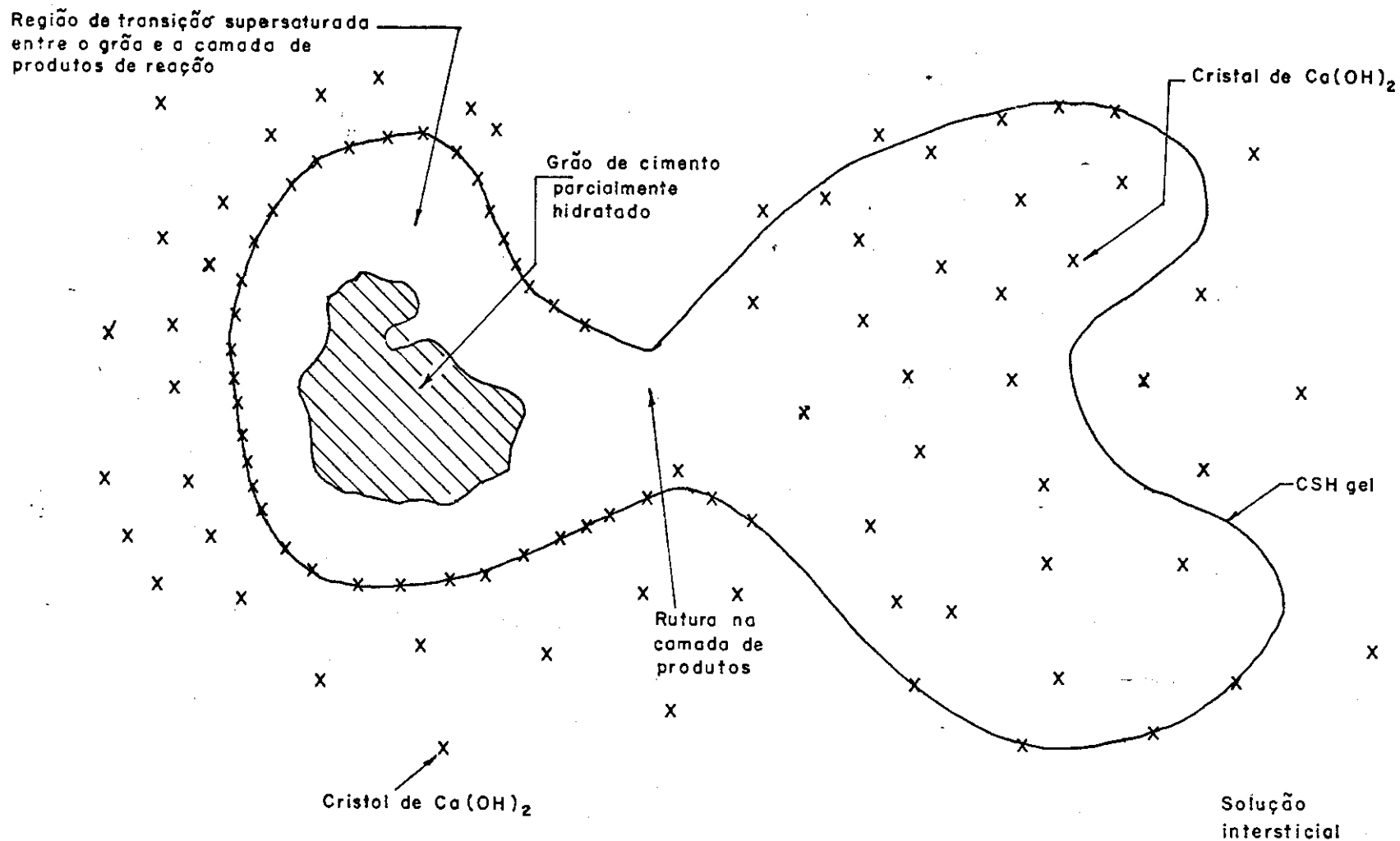
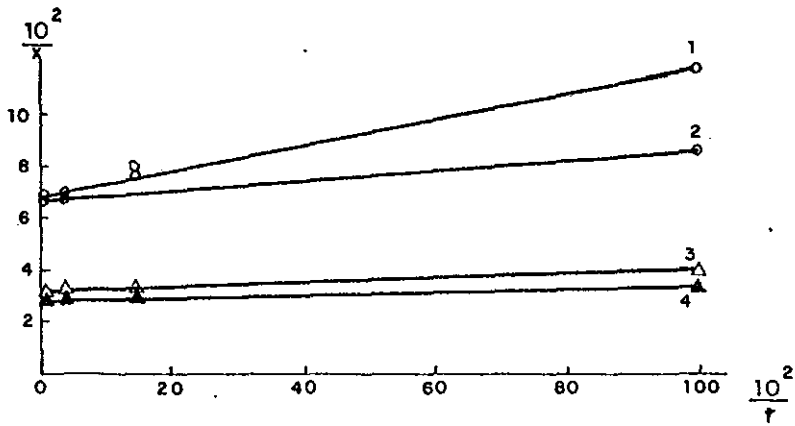
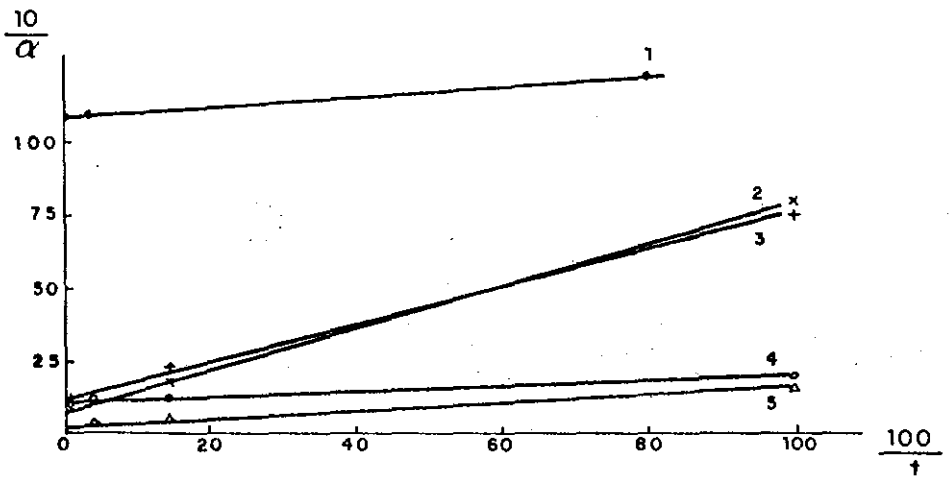


FIGURA (VI-3)
ESQUEMA DE UM GRÃO DE CIMENTO E A SUA MEMBRANA DE PRODUTOS (FORA DE ESCALA)



GRAU DE HIDRATAÇÃO (α) CONTRA TEMPO (DIAS) EM COORDENADAS LINEARIZADAS, DADOS DE VOLKOV et al ()

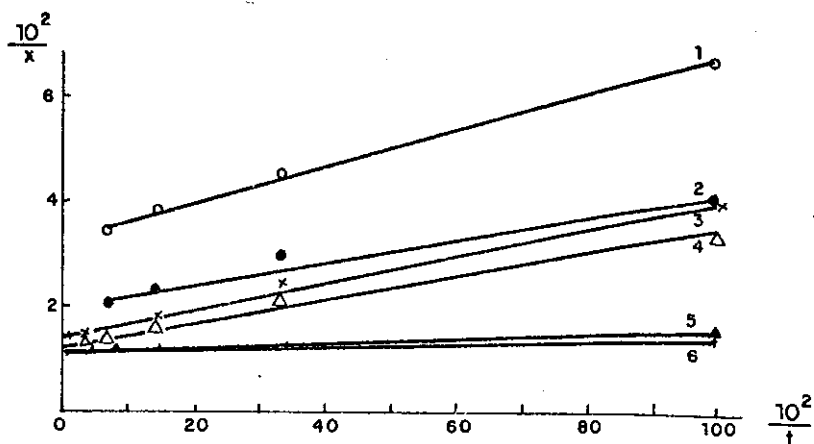
- 1) C_3S
- 2) C_3S
- 3) C_3A
- 4) C_3A



PORCENTAGEM DE GRAU DE HIDRATAÇÃO () CONTRA TEMPO (DIAS) EM COORDENADAS LINEARIZADAS; DADOS DE ANDEREGG E HUBBELL ()

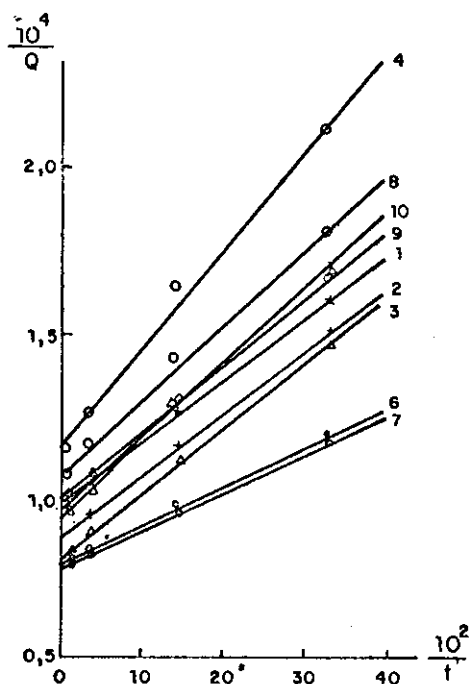
- 1) C_3A
- 2) CP_A
- 3) CP_B
- 4) C_3S
- 5) $\beta-C_2S$

Figura (VI - 4)



PORCENTAGEM DE AGUA COMBINADA (X) CONTRA TEMPO (dias) EM COORDENADAS LINEARIZADAS; DADOS DE BOGUE E LERCH ()

- 1) C₄AF
- 2) C₃A
- 3) C₃S
- 4) C₃S
- 5) C₄AF
- 6) C₃A



DE HIDRATAÇÃO (cal/g) CONTRA TEMPO (dias) EM COORDENADAS LINEARIZADAS; DADOS DE COPELAND E KANTRO ()

1,4,8) 0,40; 2,6,9) 0,60; 3,7,10) 0,80

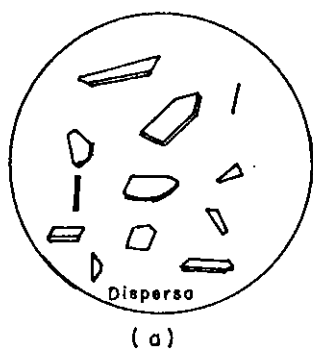
AMOSTRAS: 1,3) I

4) II

6,7) III

8,10) A - II

Figura(VI - 5)



(a)



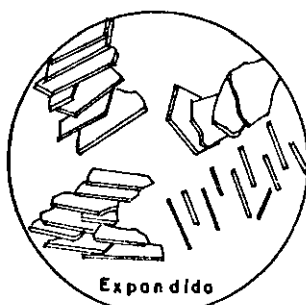
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura (VI - 6)

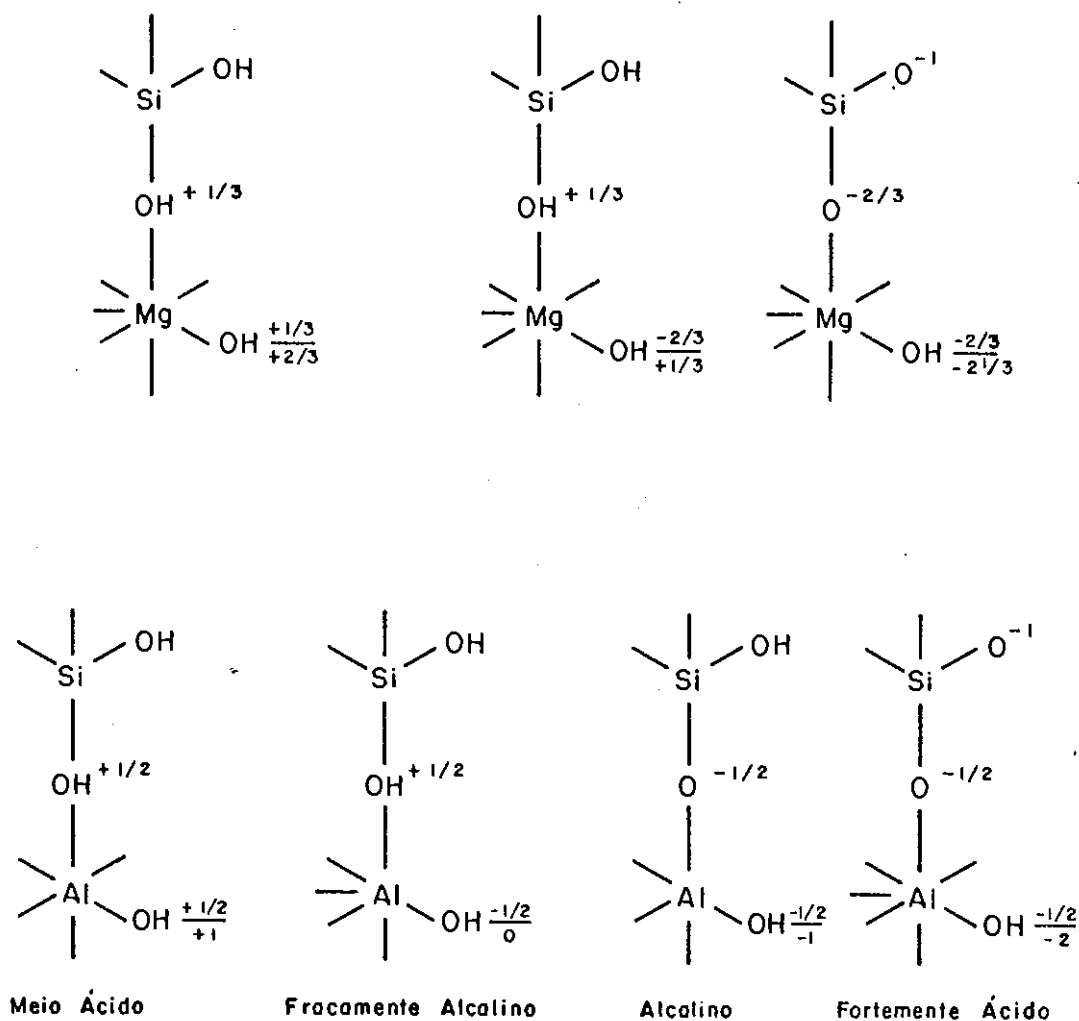
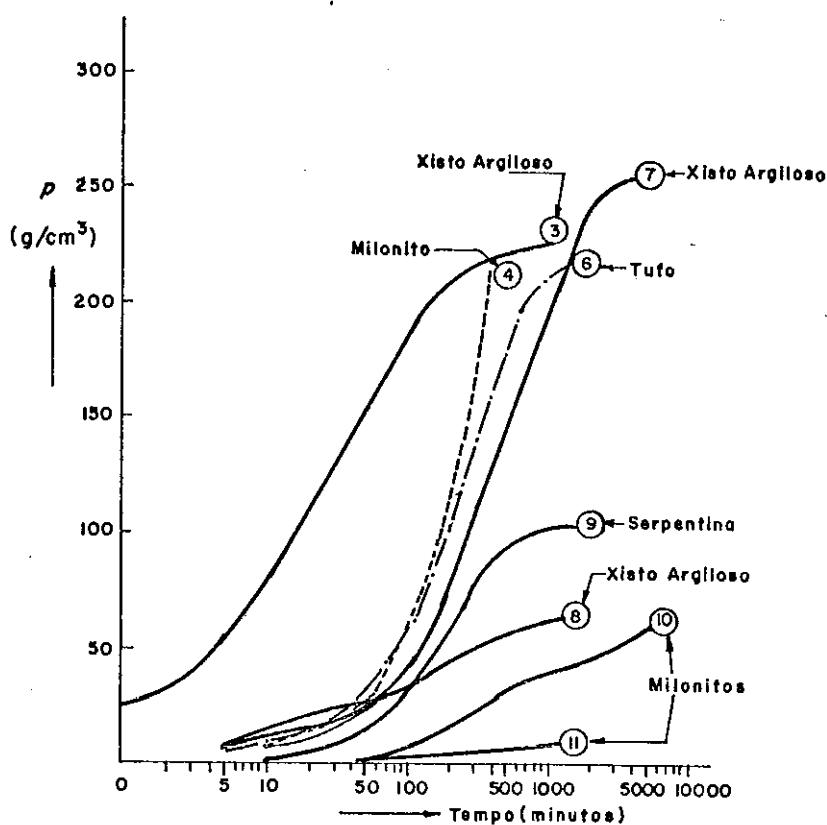
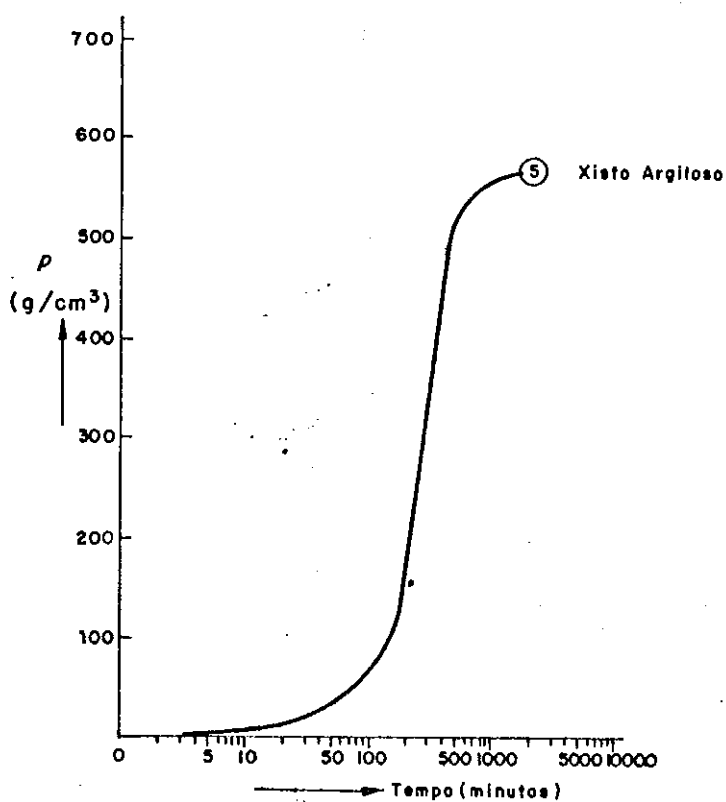


Figura (VI - 7b) - Cargas nas arestas das partículas dos argilominerais sob condições ácida e alcalina. Mg^{+2} e Al^{+3} em posições octoédricas.

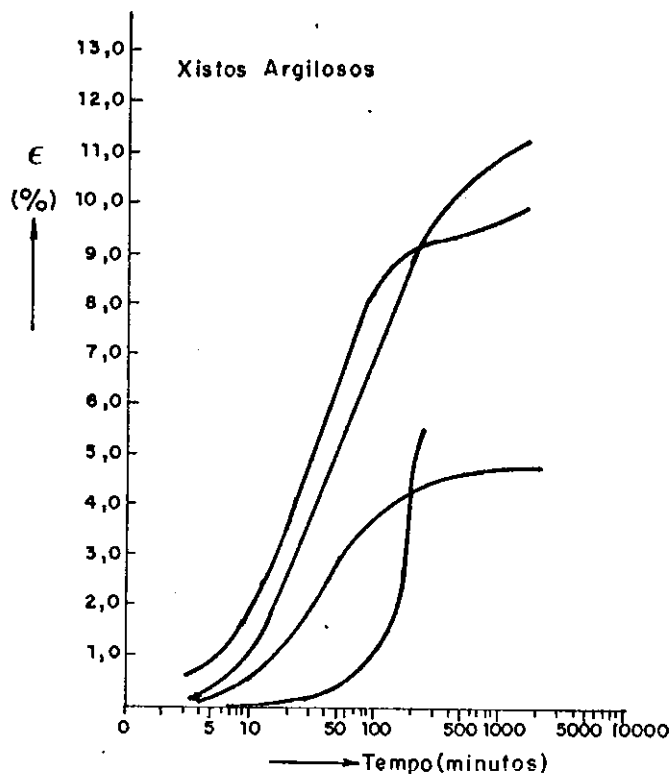


Variação da pressão de expansão, curvas $p-t$



Variação da pressão de expansão.
Xisto argiloso túnel de Kamihaboro.

Fig.(VI-8)



Expansão livre - Curvas $\epsilon - t$

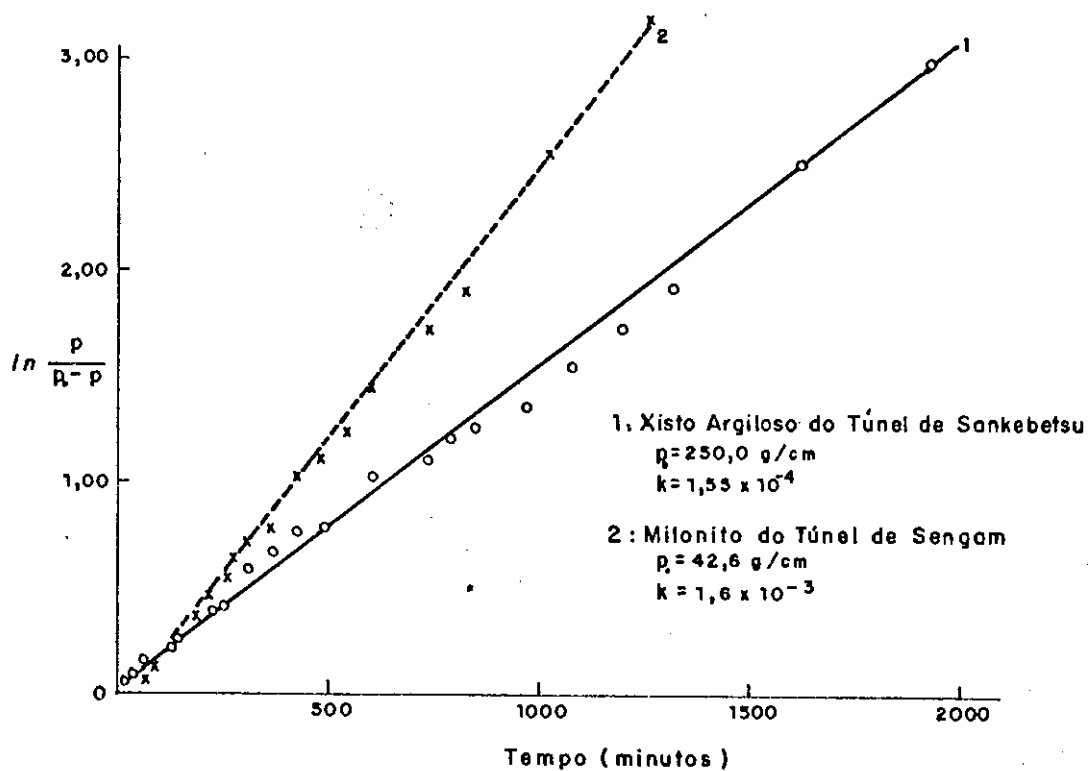


Figura (VI- 9)

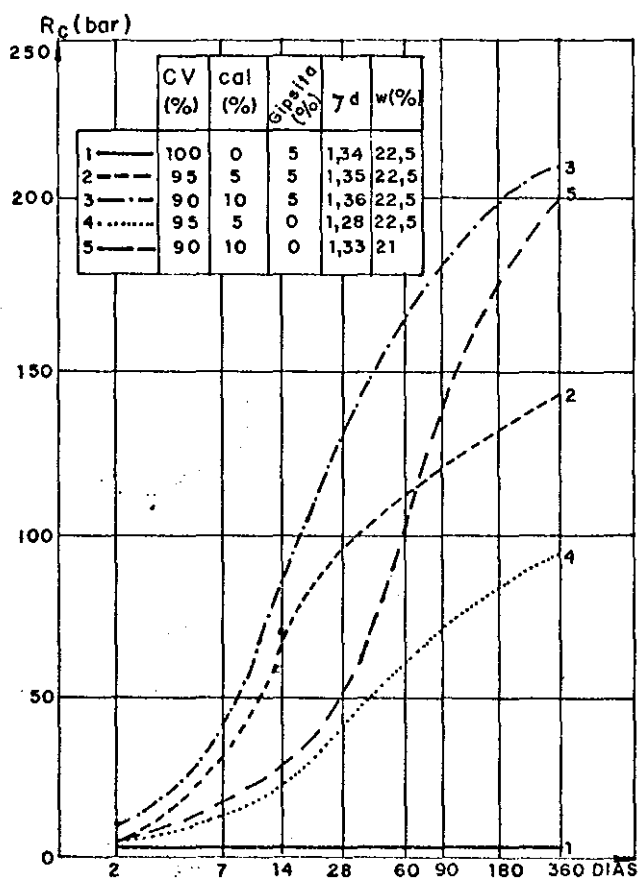
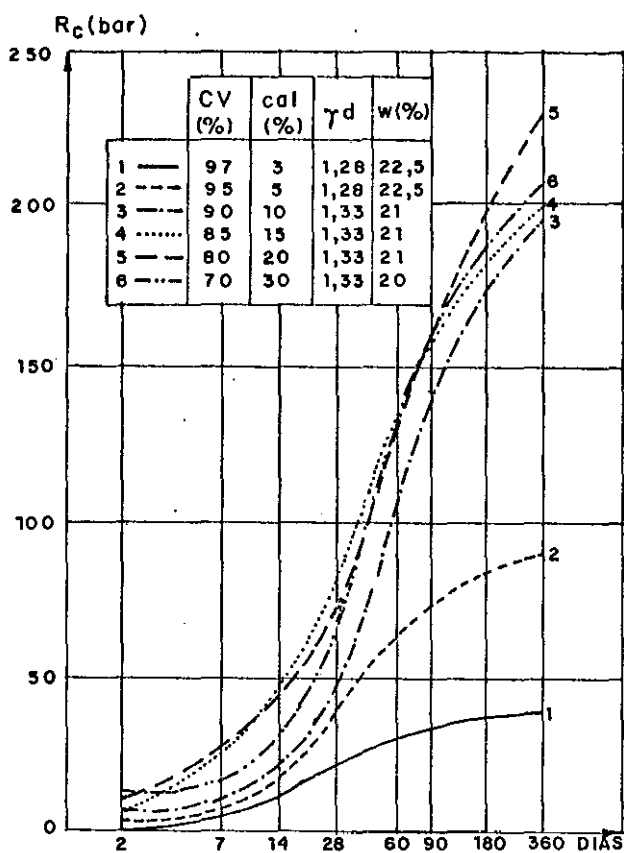


Figura (VI - 10)

Material (*)	% Cal	% SiO ₂ PRESENTE	% SiO ₂ EXTRAIDA	α (%)	% Al ₂ O ₃ PRESENTE	% Al ₂ O ₃ EXTRAIDA	α (%)	% Cal EXTRAIDA (**)	α (%)	% Fe ₂ O ₃ PRESENTE	% Fe ₂ O ₃ EXTRAIDA	α (%)
Caulim Cetel	5	43,4	2,7	6,2	35,2	2,1	6,0	3,5	70,0	1,16	nil	-
	30	32,0	6,8	18,1	25,9	5,6	21,6	12,2	40,7	0,85	0,12	14,1
Caulim Americano	15	37,7	3,5	9,3	31,3	2,9	9,3	5,5	36,7	1,62	0,36	22,2
Montmorilonita	5	53,0	4,0	7,6	22,9	1,9	8,3	4,7	93,0	-	nd	-
	30	39,1	14,7	37,6	16,9	6,15	36,4	23,2	77,3	0,96	0,58	60,5
Folhelho	5	55,8	3,9	7,0	28,2	1,8	6,4	4,0	80,0	-	nd	-
	30	41,2	9,6	23,3	20,8	6,2	29,8	17,9	59,7	7,3	2,87	39,4
Palmor	5	51,3	2,8	5,5	25,6	1,5	5,8	3,4	68,0	-	nd	-
	30	37,8	12,2	32,3	18,9	6,8	36,0	20,1	67,0	1,82	0,18	9,9
Laterita	5	27,9	1,3	4,7	23,8	0,94	3,9	2,6	52,0	13,21	0,05	0,38
	30	20,6	4,7	22,8	17,6	2,8	15,9	13,1	43,6	9,73	0,13	1,34

TABELA (VII-1) Pasta, material < 5 μ , T = 55-56° C, tempo de cura = 360 dias.

(**) Inclui parte da cal possivelmente carbonatada.

(*) Préviamente lavada com CaCl₂ - 1N.

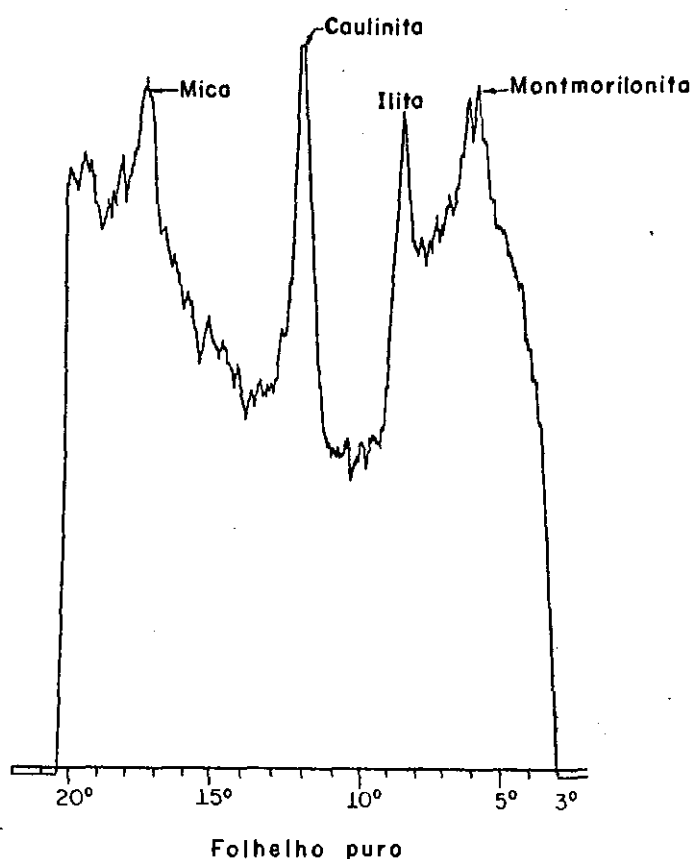
TABELA (VII - 2)

Temperatura (°C)	20 - 25			35 - 40			55 - 60			85 - 90		
Tempo (dias)	7	40	90	7	40	90	7	40	90	7	40	90
α (%) Cal	9	57	61	14,5	69	71	65	80	84	76,5	96	-

TABELA (VII - 3)

Solo nº	Cal consumid (meq/100g)				% CaCO ₃
	2h (2 °C)	24h (20°C)	28d (40°C)	28d (40°C)	
361	8	9	13	27	12,1
362	10	15	20	26	2,4
363	15	-	19	24	1,8
364	9	13	17	28	1,7

A



B

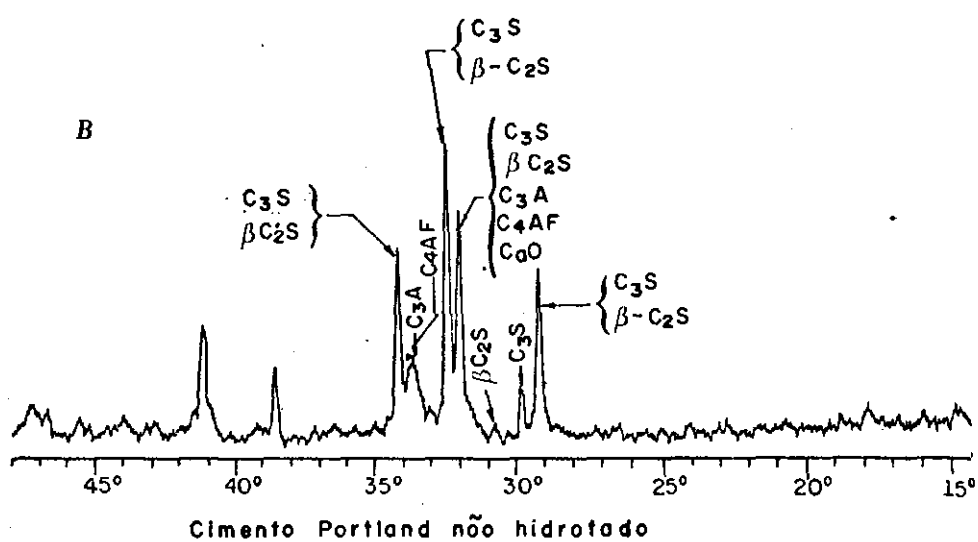


Fig. (VII - 1)

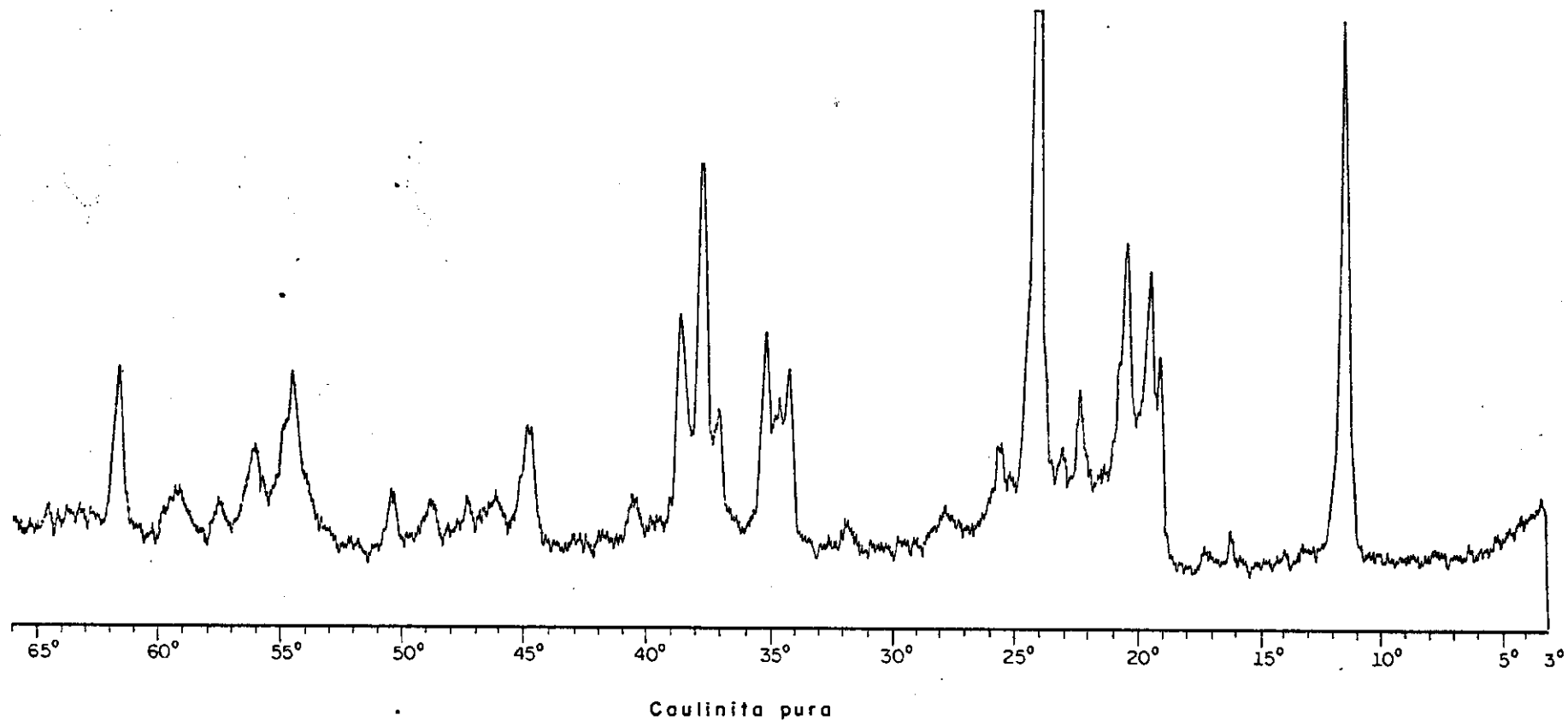
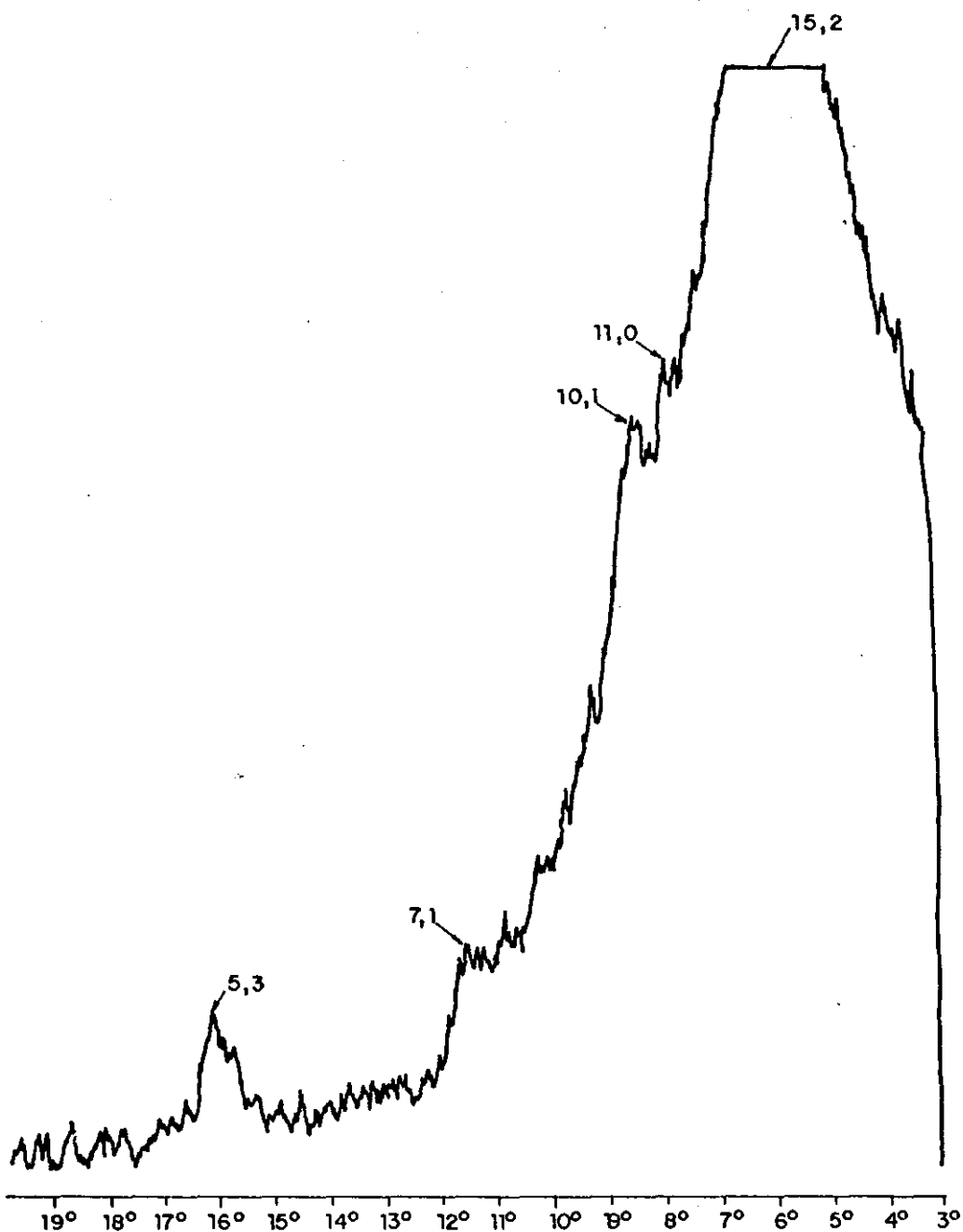


Figura (VII-2)

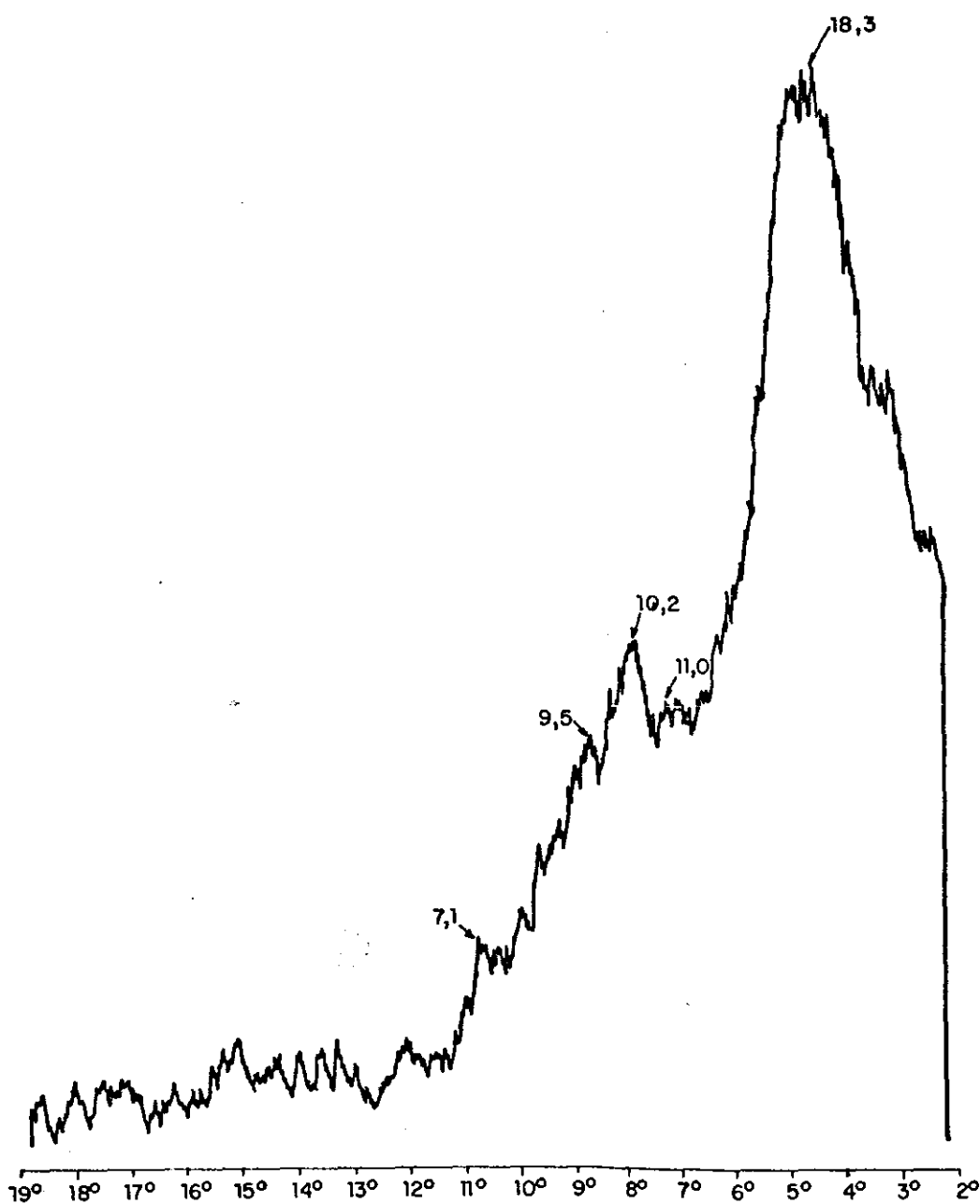


DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA DE PALMAR

AMOSTRA NORMAL

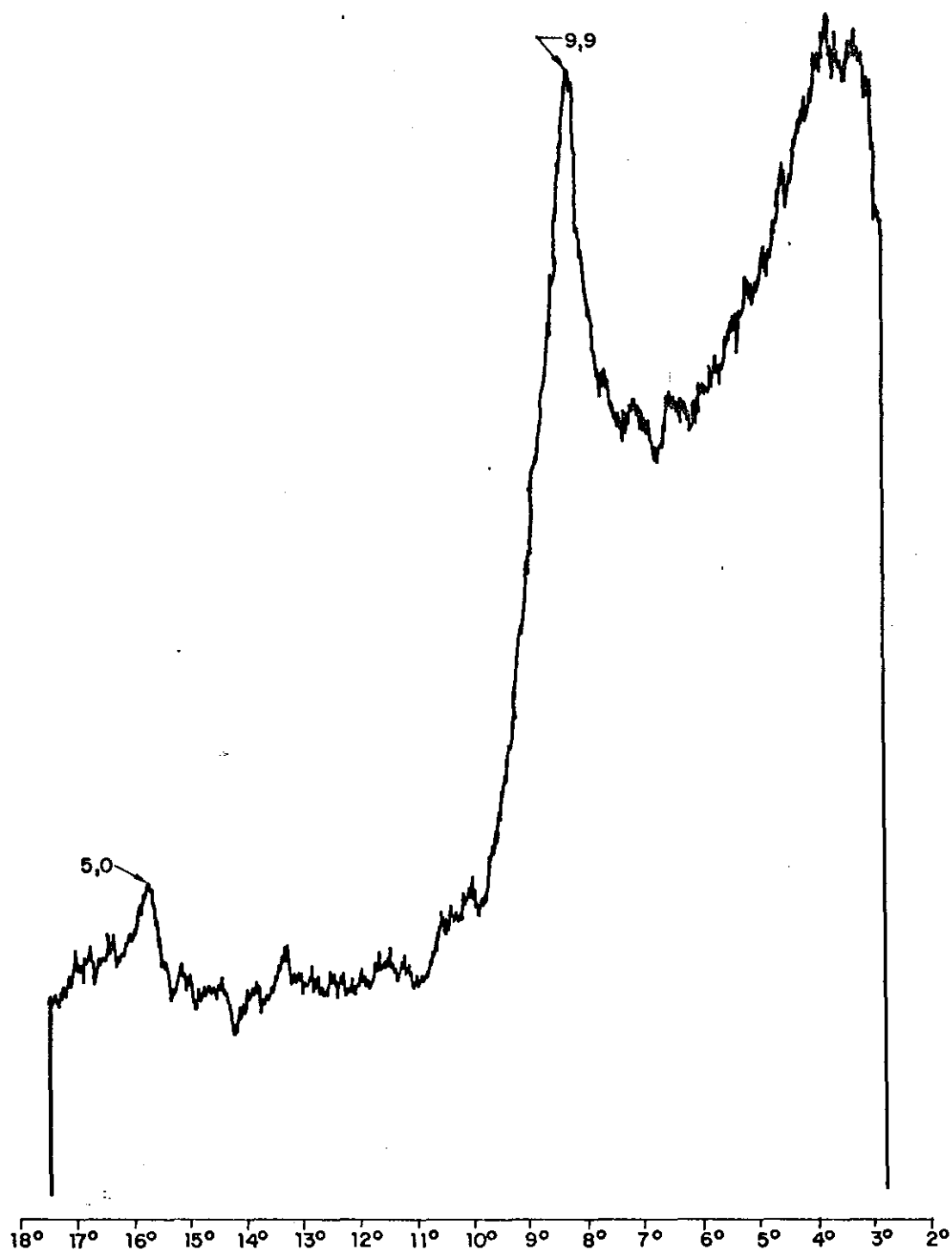
FRAÇÃO ARGILA ($< 2 \mu$)

Figura(VII-3)



DIFRATOGRAMA DE PALMAR -AMOSTRA GLICOLADA(2 DIAS)
FRAÇÃO ARGILA - ($< 2 \mu$)

Figura (VII-4)



DIFRATOGRAMA DE PALMAR - AMOSTRA SATURADA K^+
E AQUECIDA A 550°
Fração argila ($< 2\mu$)
Figura (VII-5)

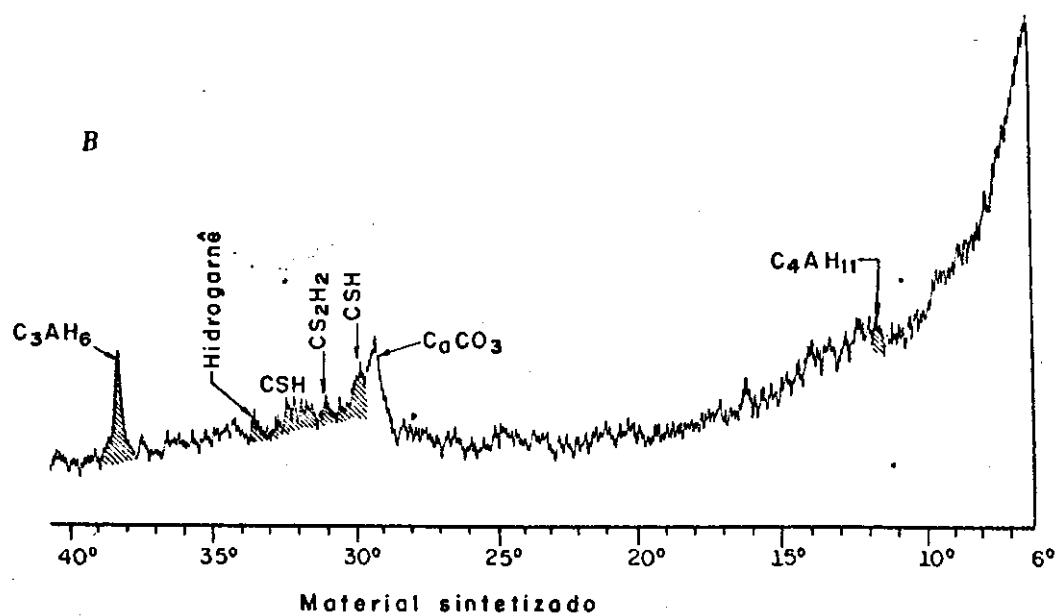
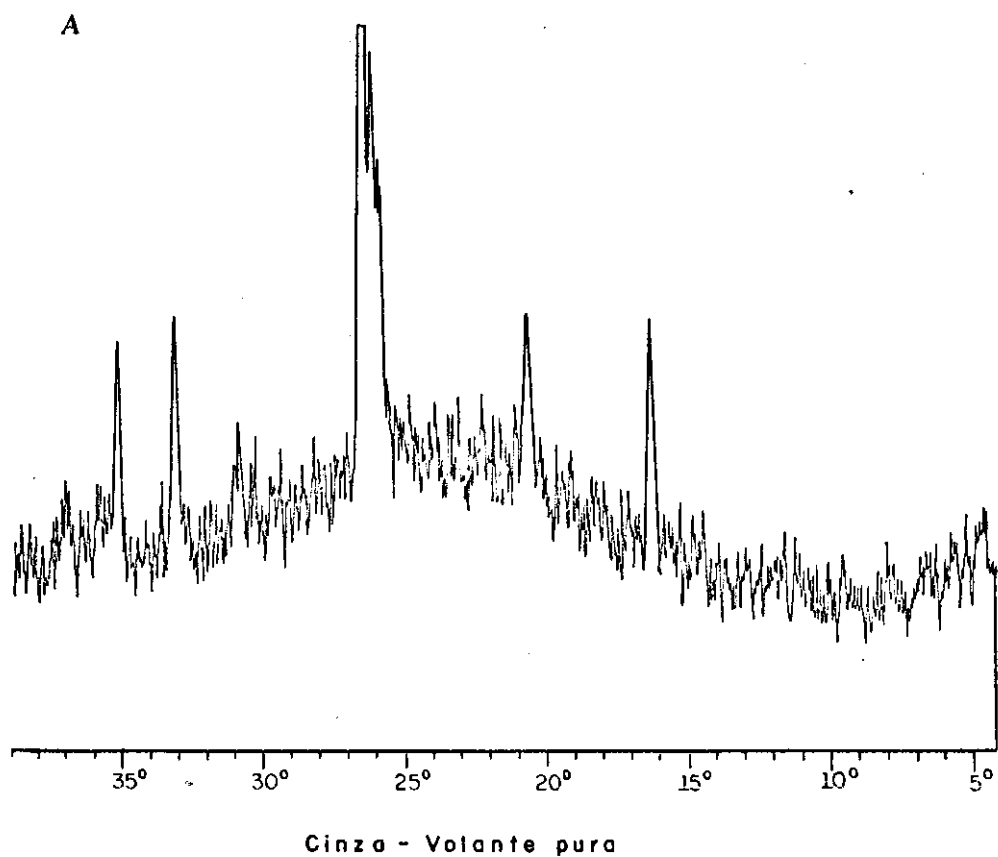


Figura (VII- 6)

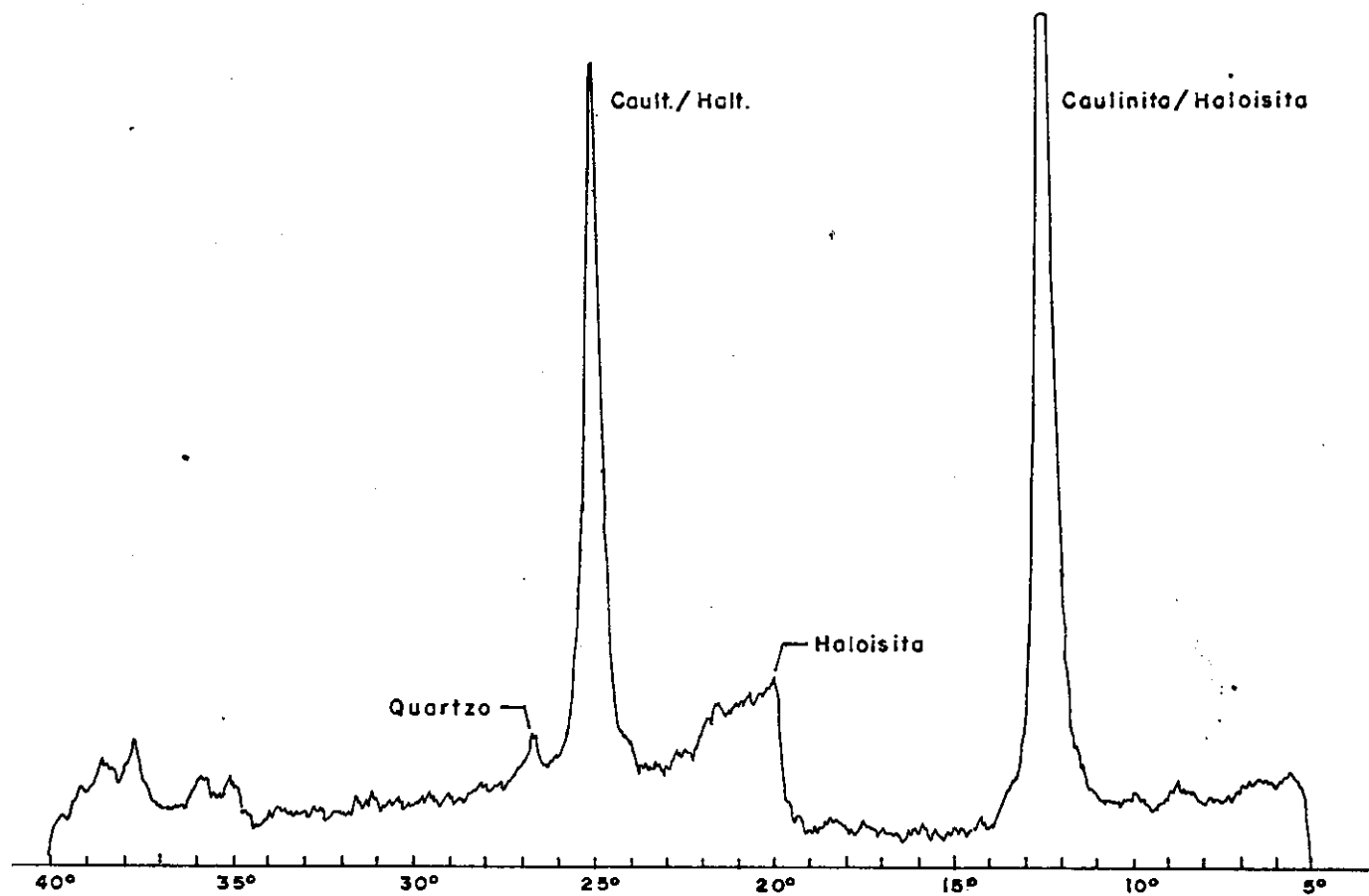
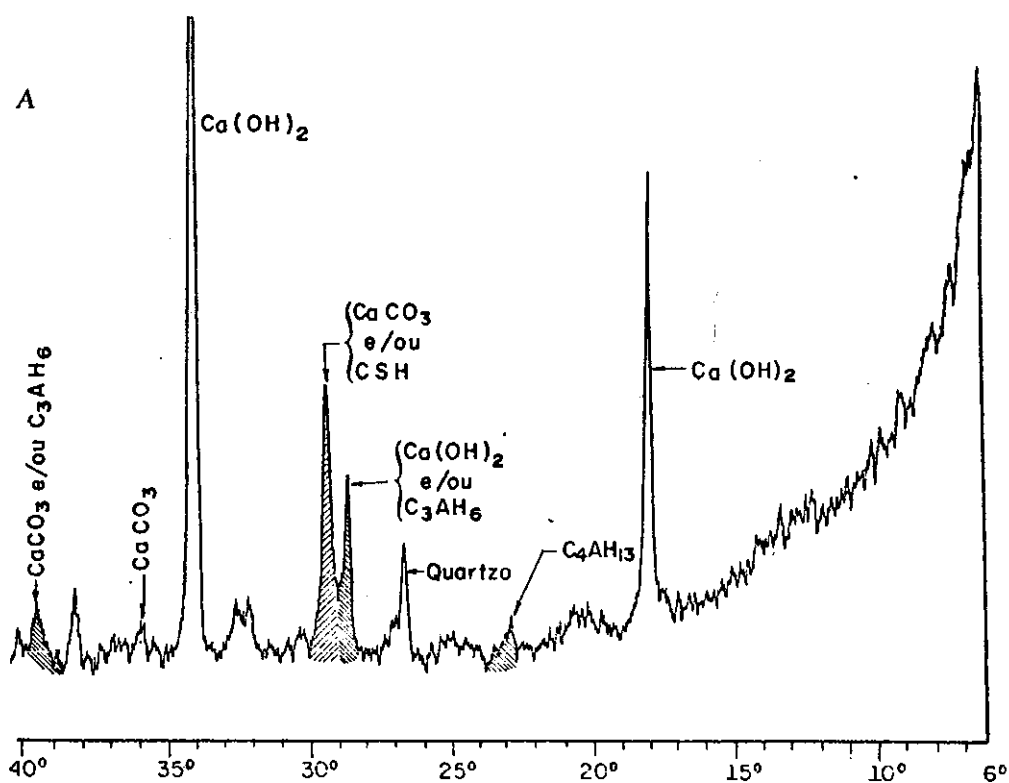
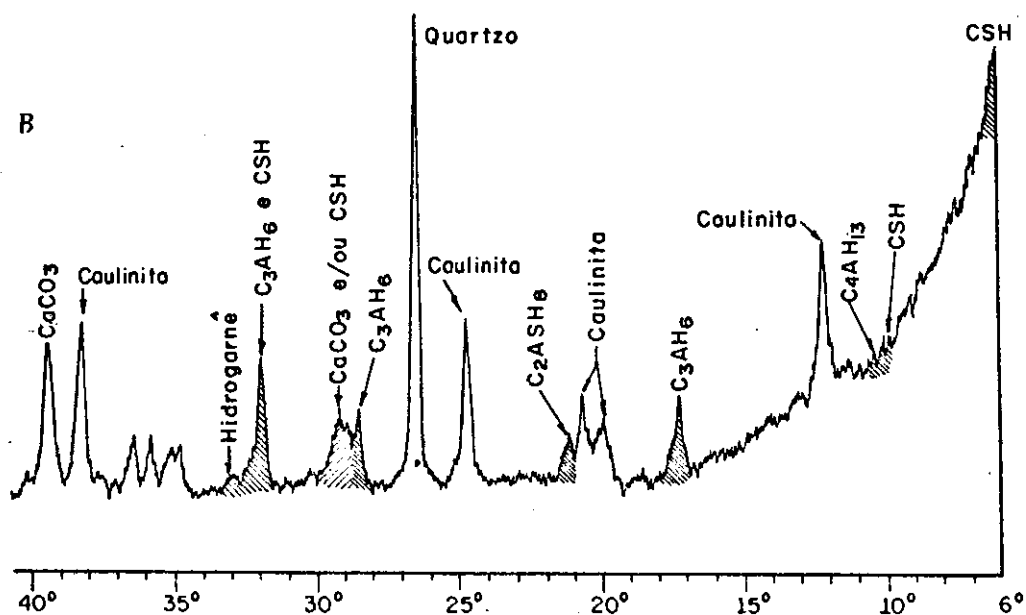


Figura (VII-6') Fração < 2 μ , Laterita



Caulinita em Suspensão Aquoso com 30 % de Cal



Caulinita + 30% Ca(OH)₂ - Amt. Compactado

Figura (VII-7)

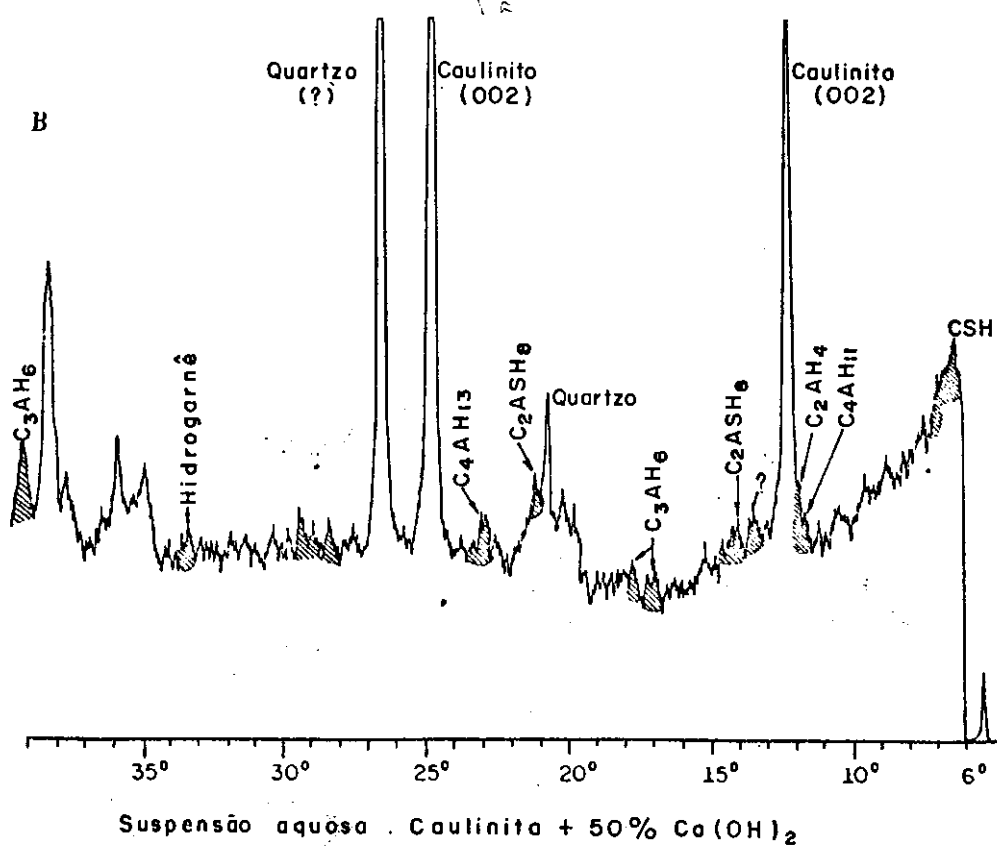
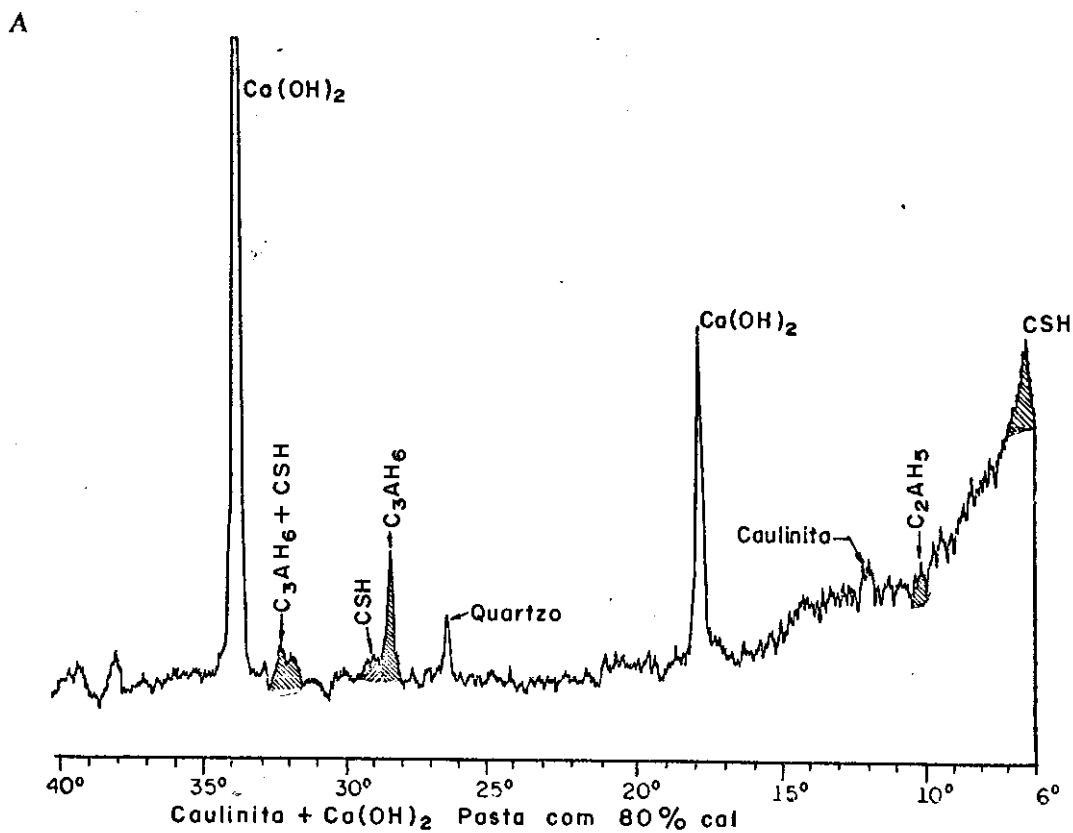
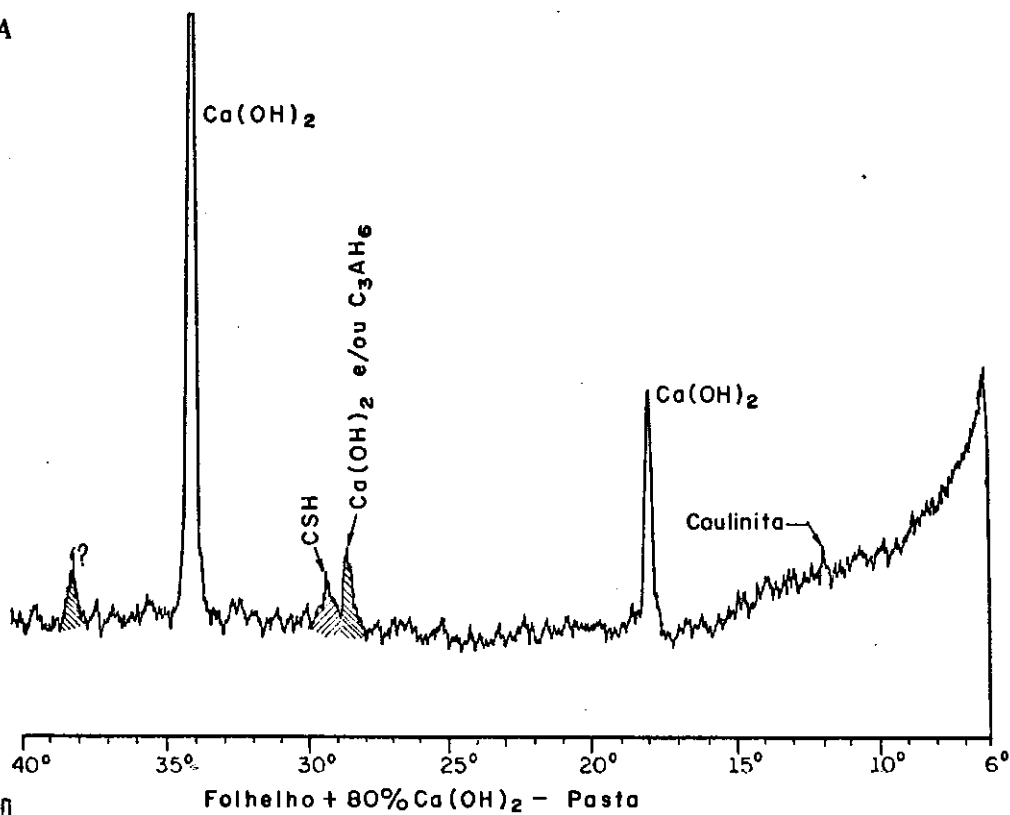


Figura (VII-8)

A



B

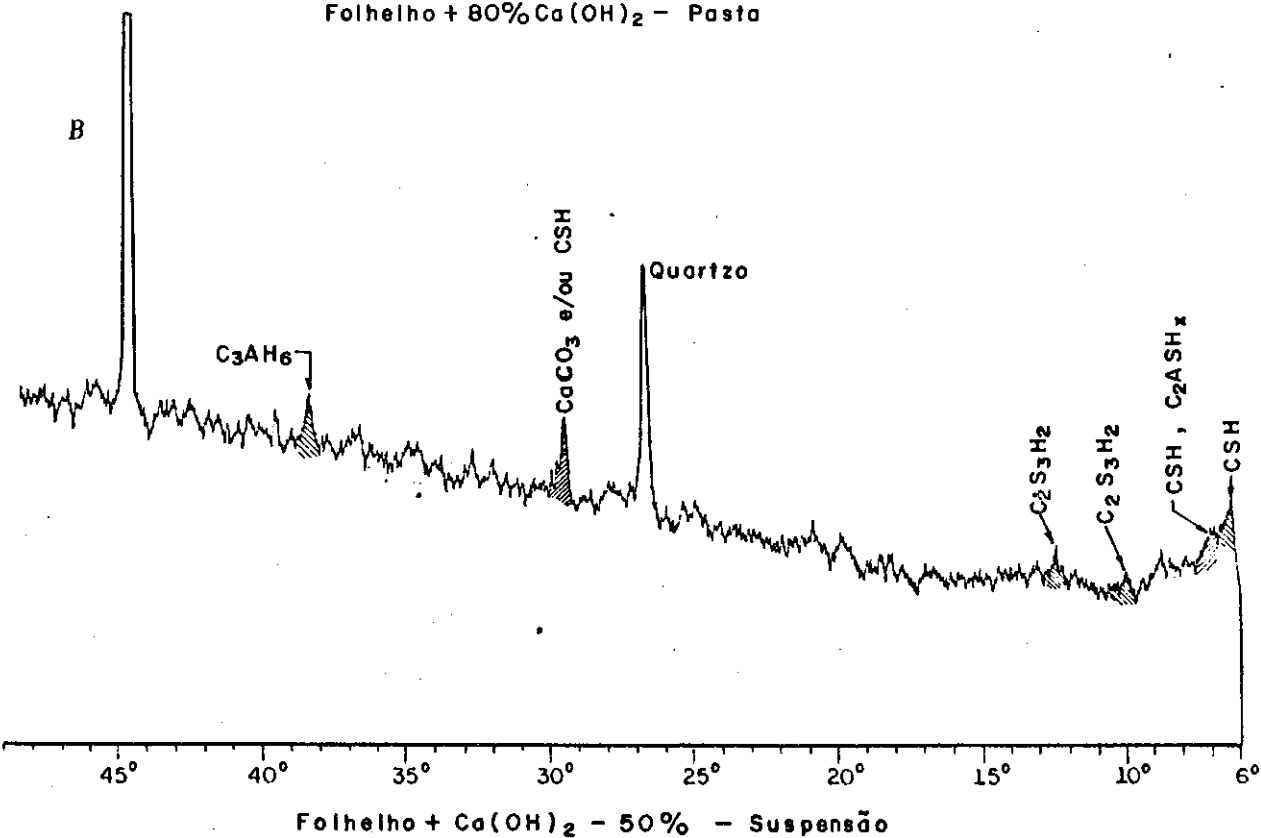


Figura (VII - 9)

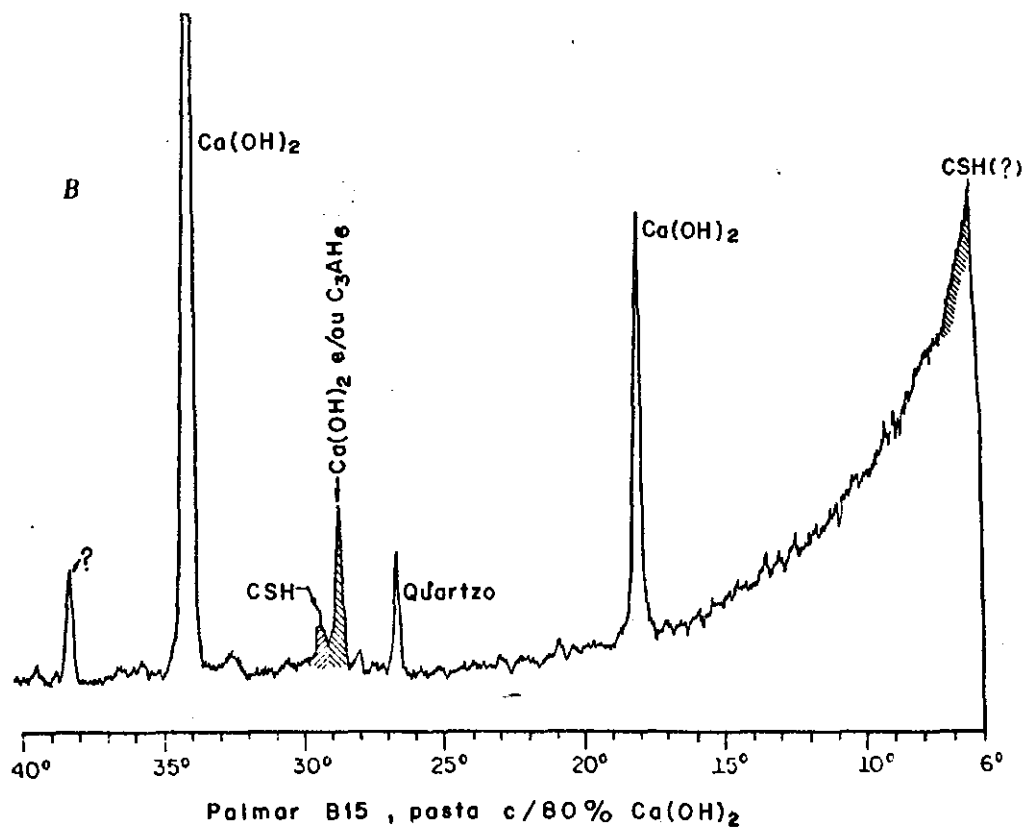
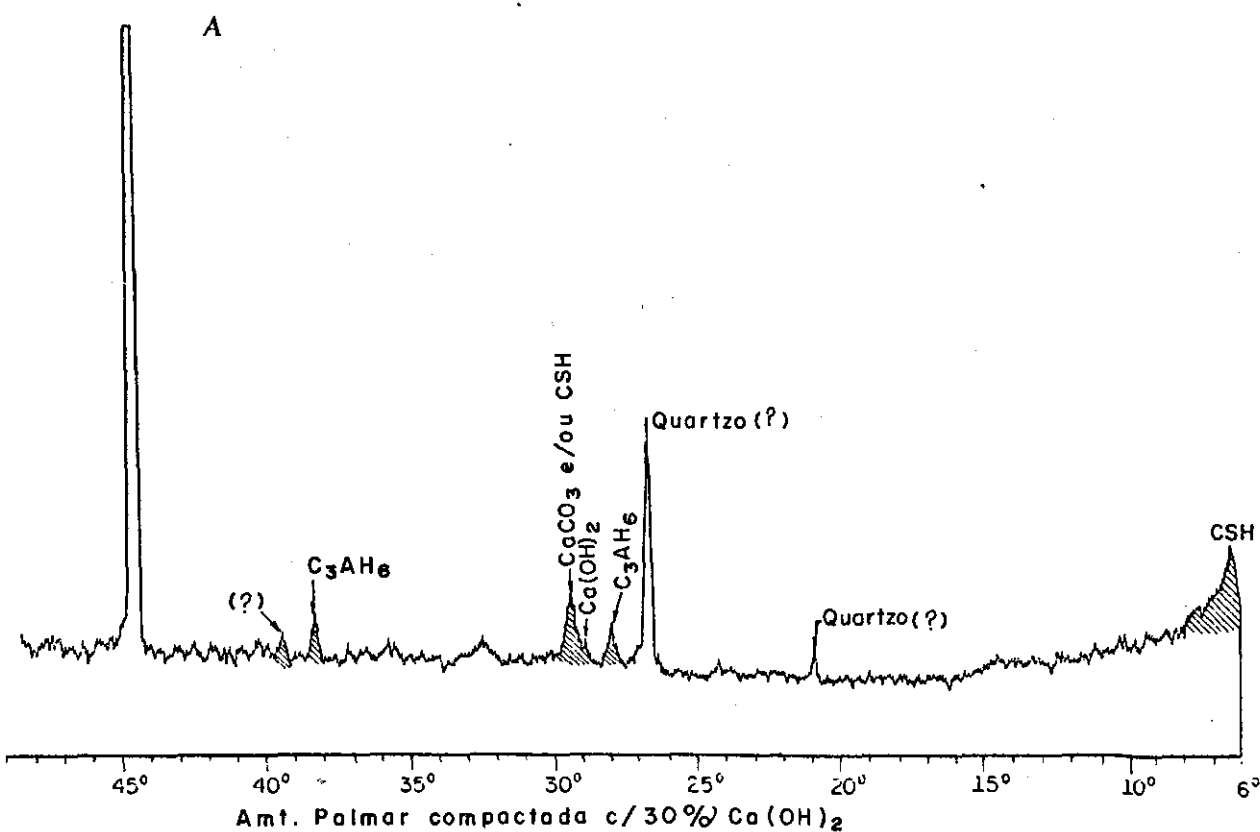


Figura (VII - 10)

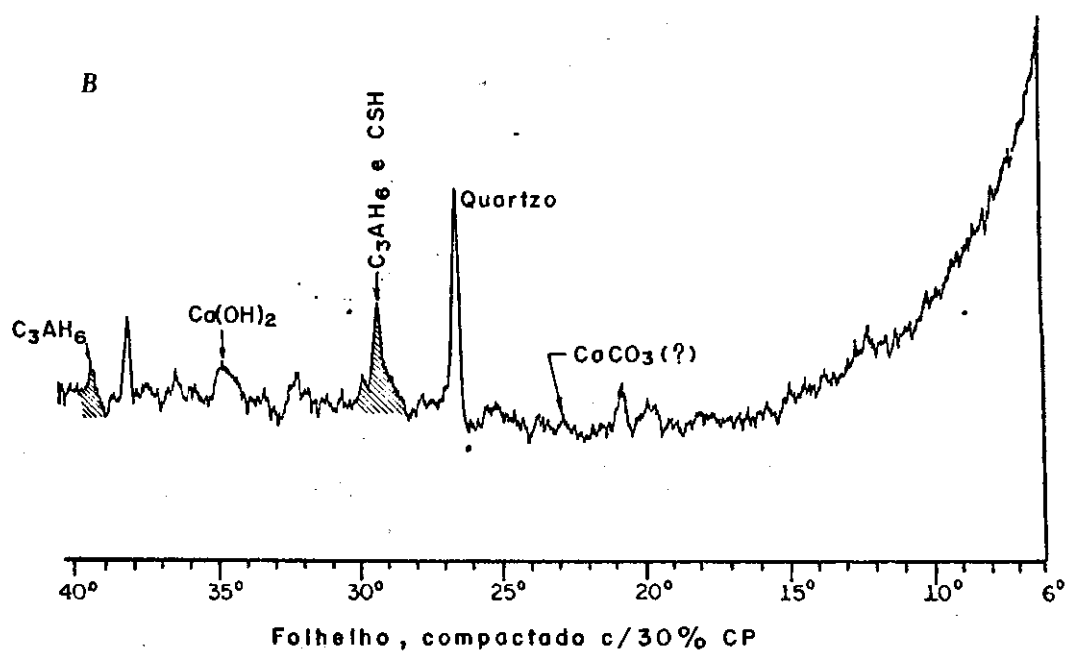
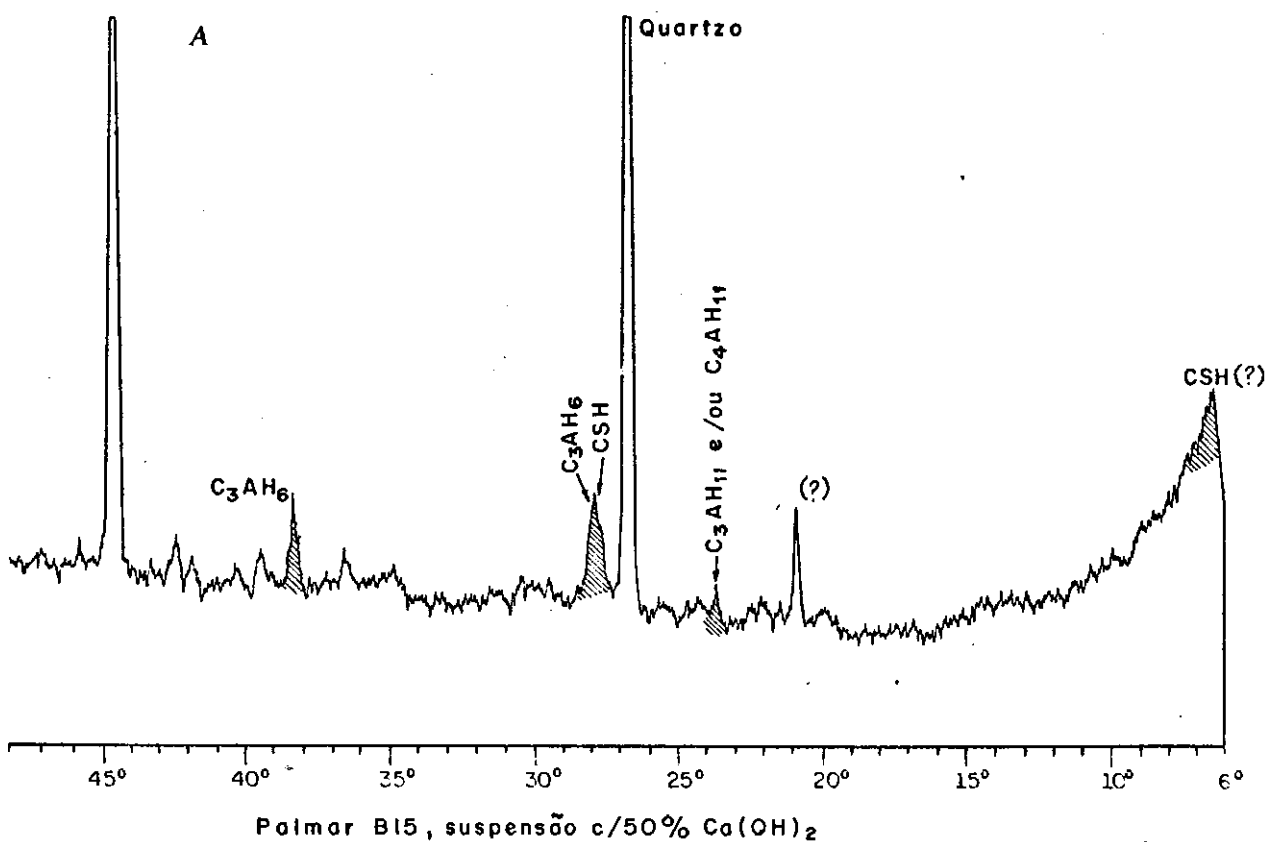
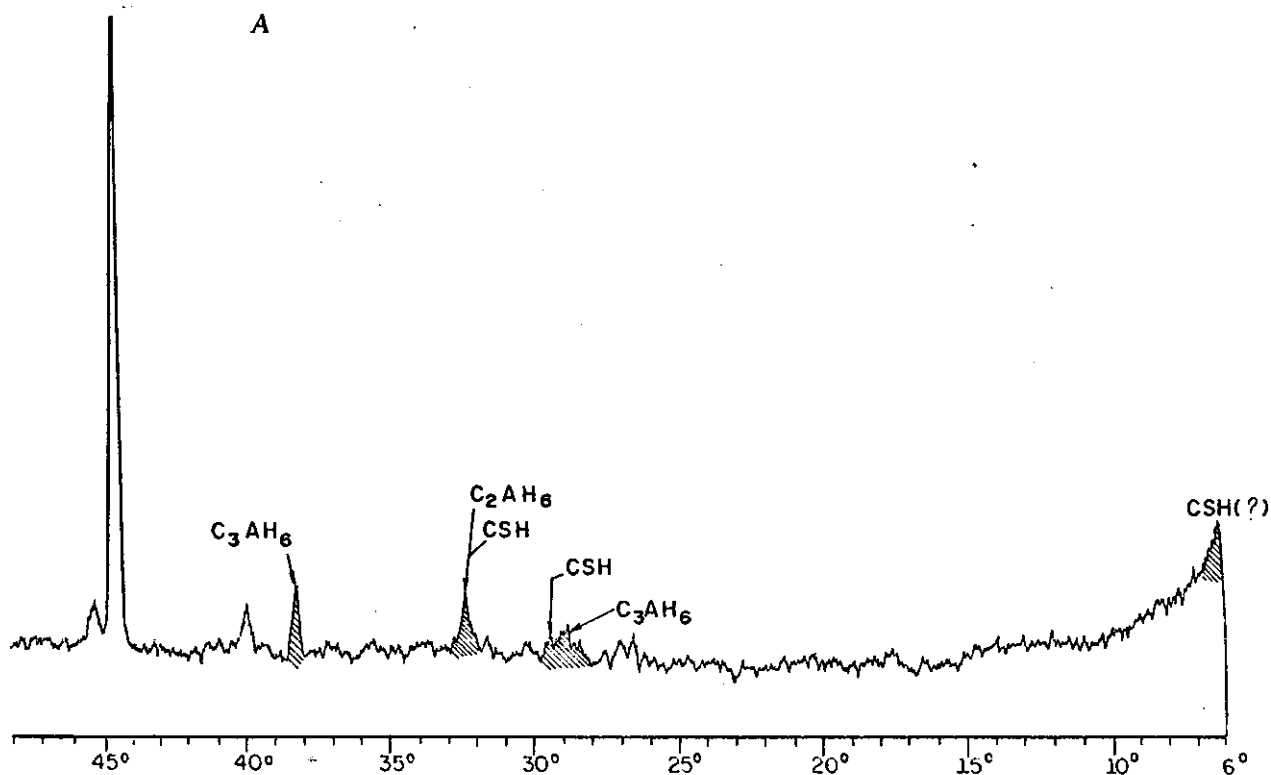
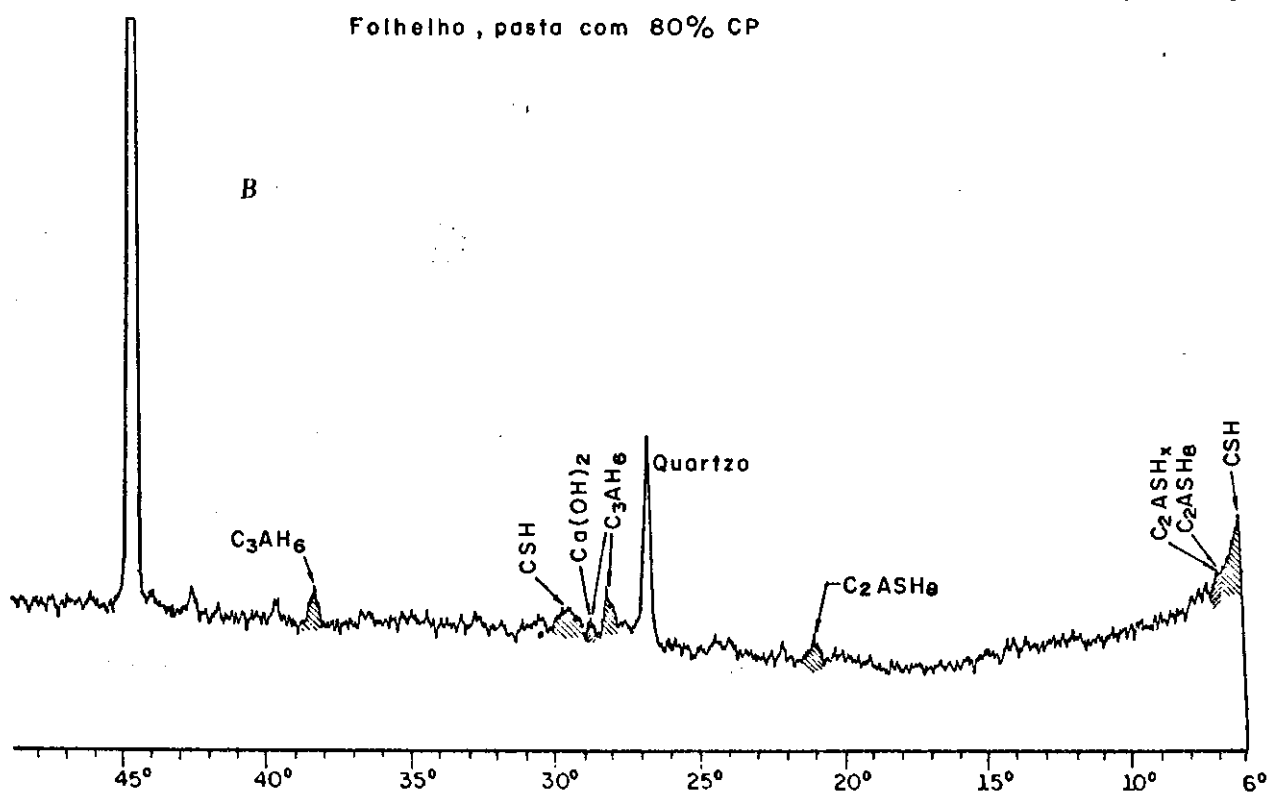


Figura (VII - 11)



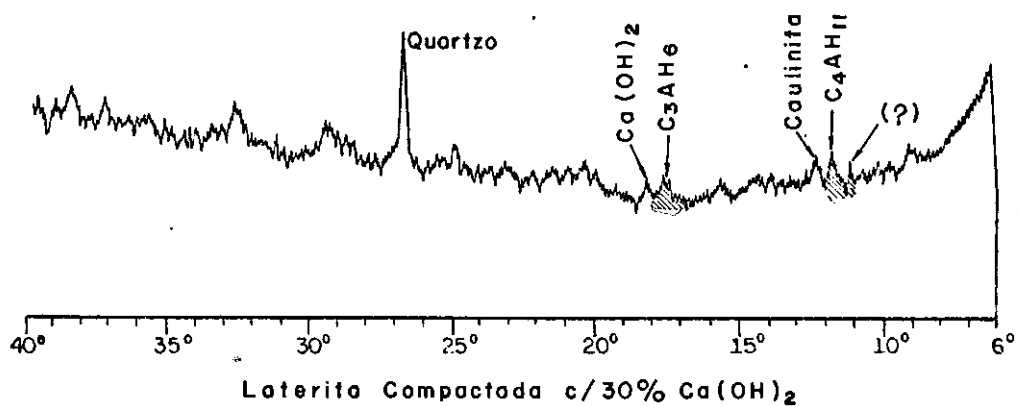
Folhelho, pasta com 80% CP



Palmar B15, compactada com 30% CP

Figura (VII - 12)

A



B

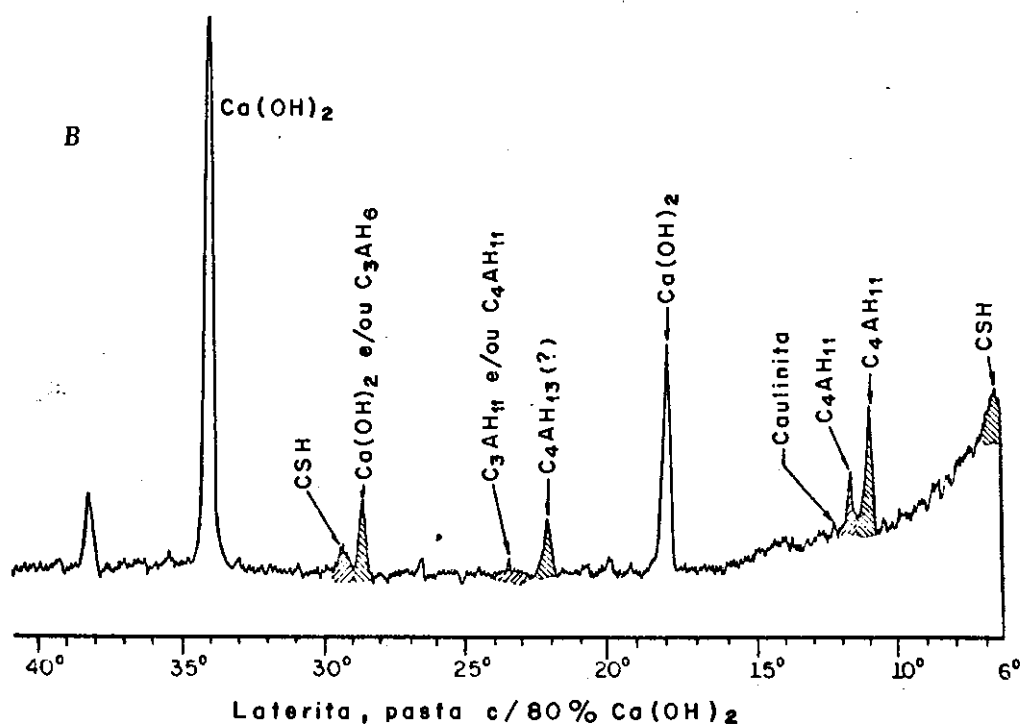


Figura (VII- 13)

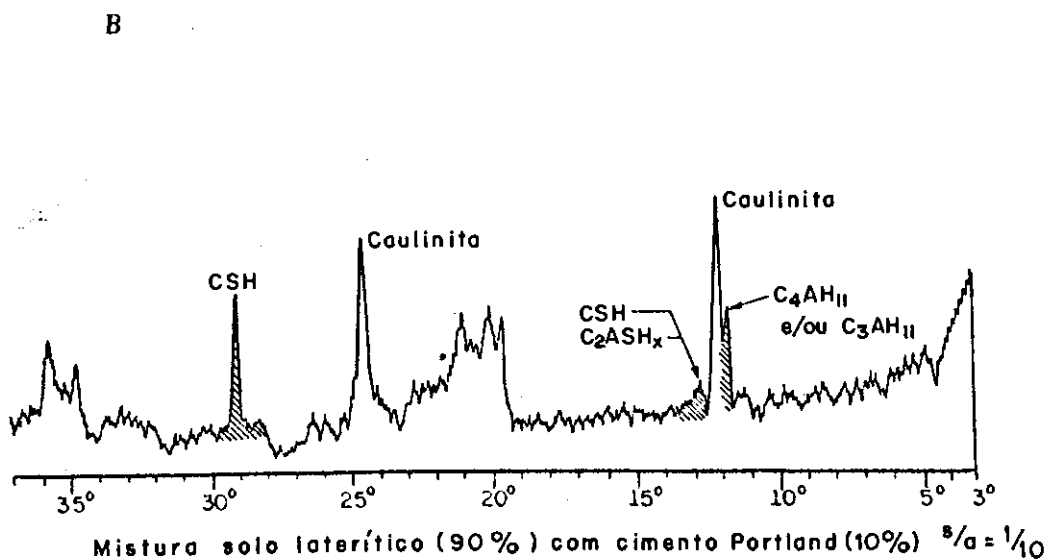
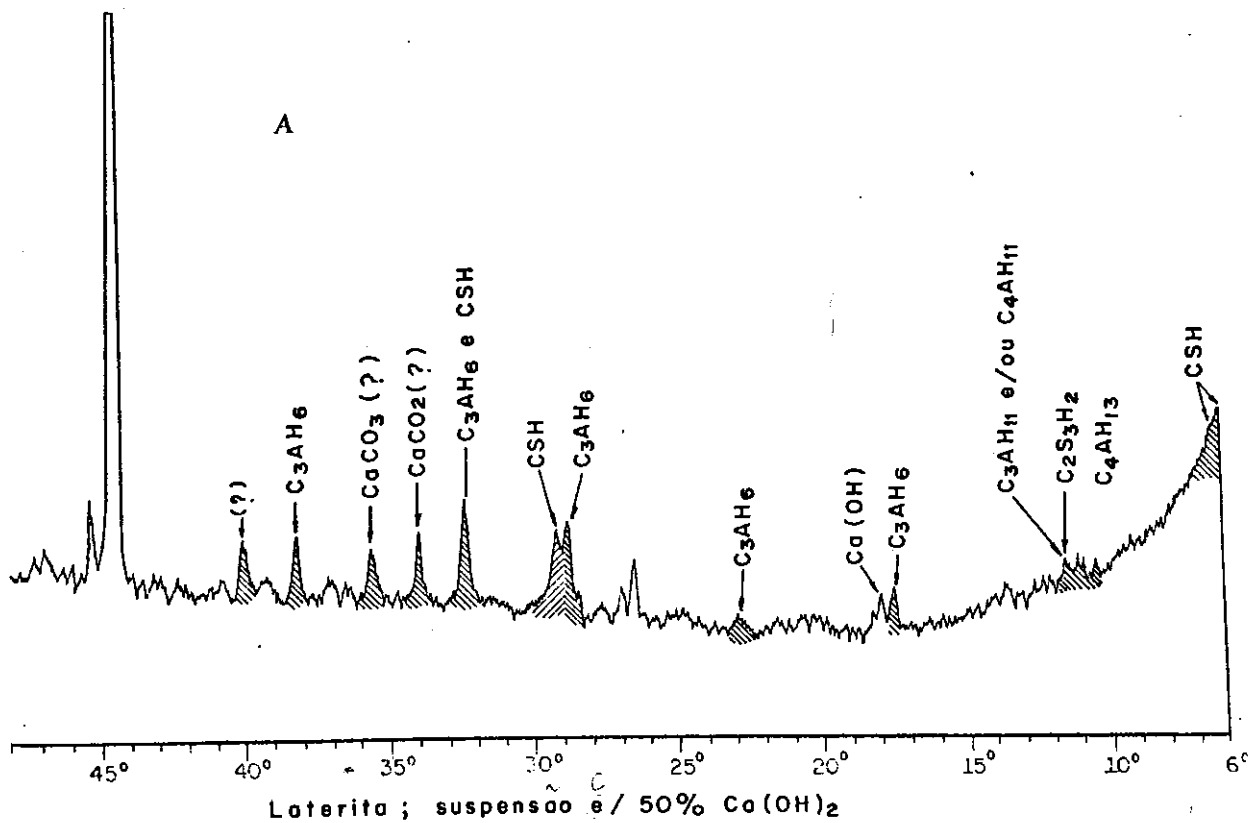
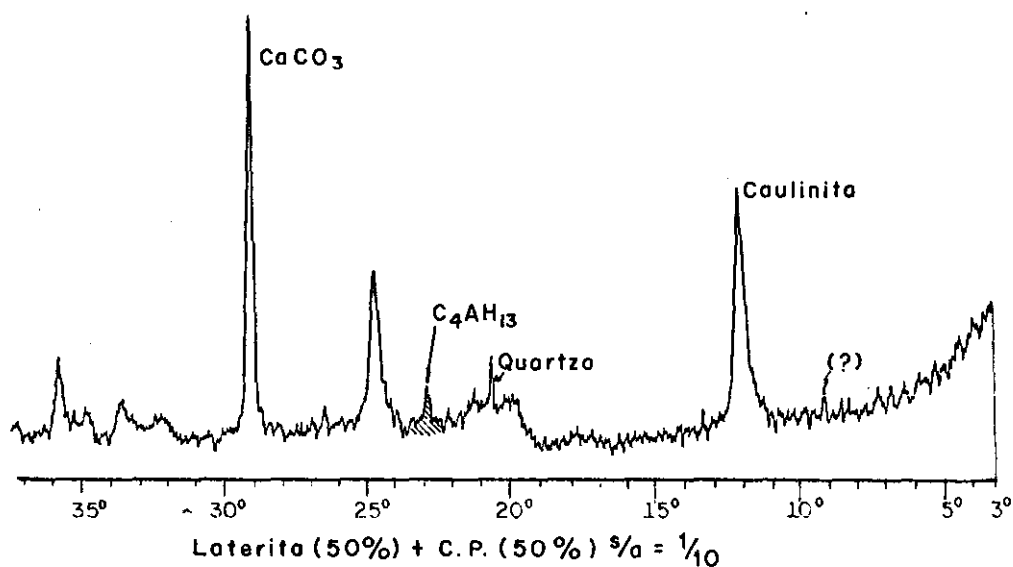


Figura (VII-14)

A



B

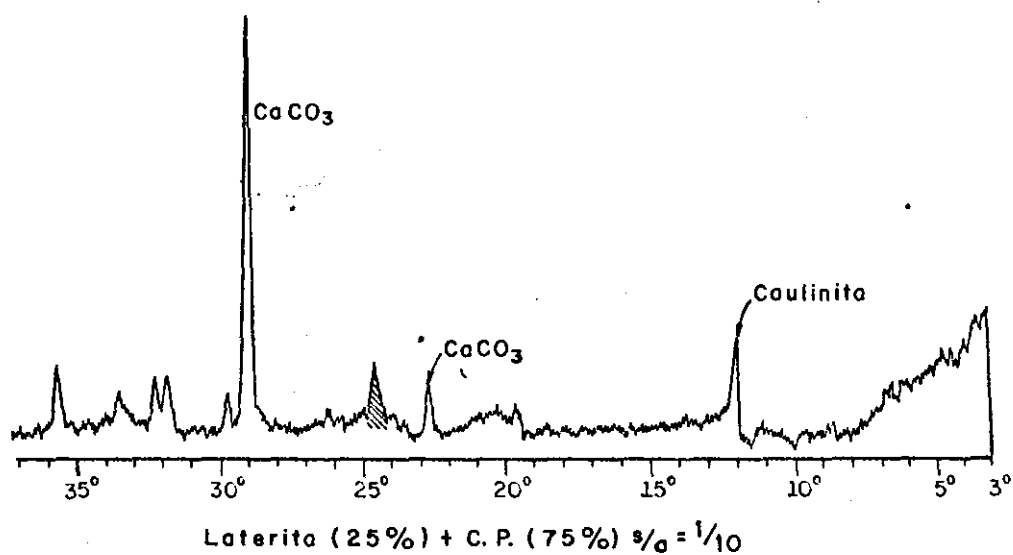
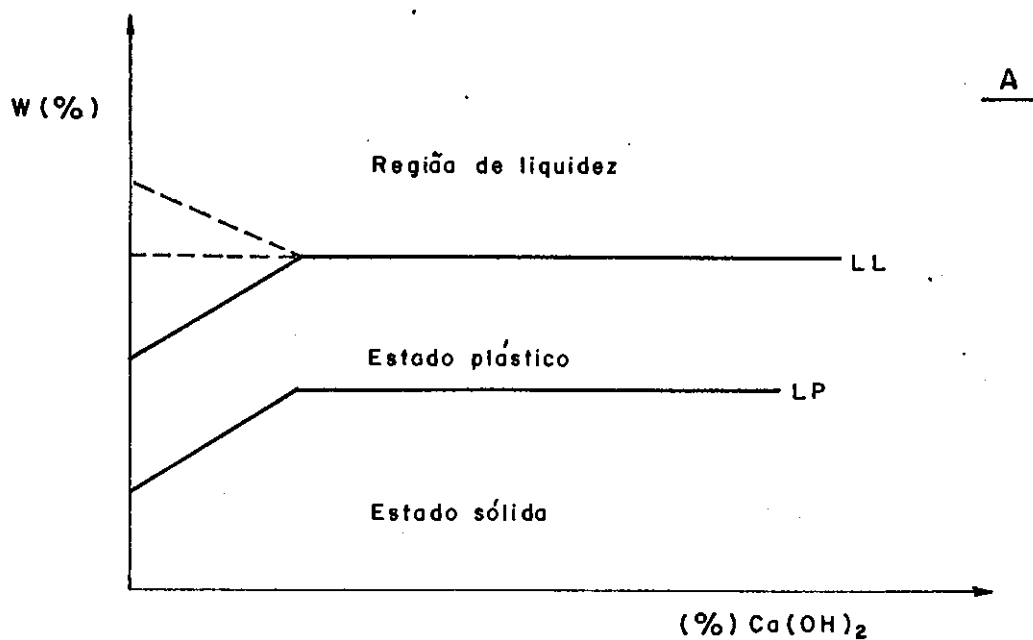


Figura (VII- 15)



VARIAÇÃO DA UMIDADE COM O TEOR DE CAL

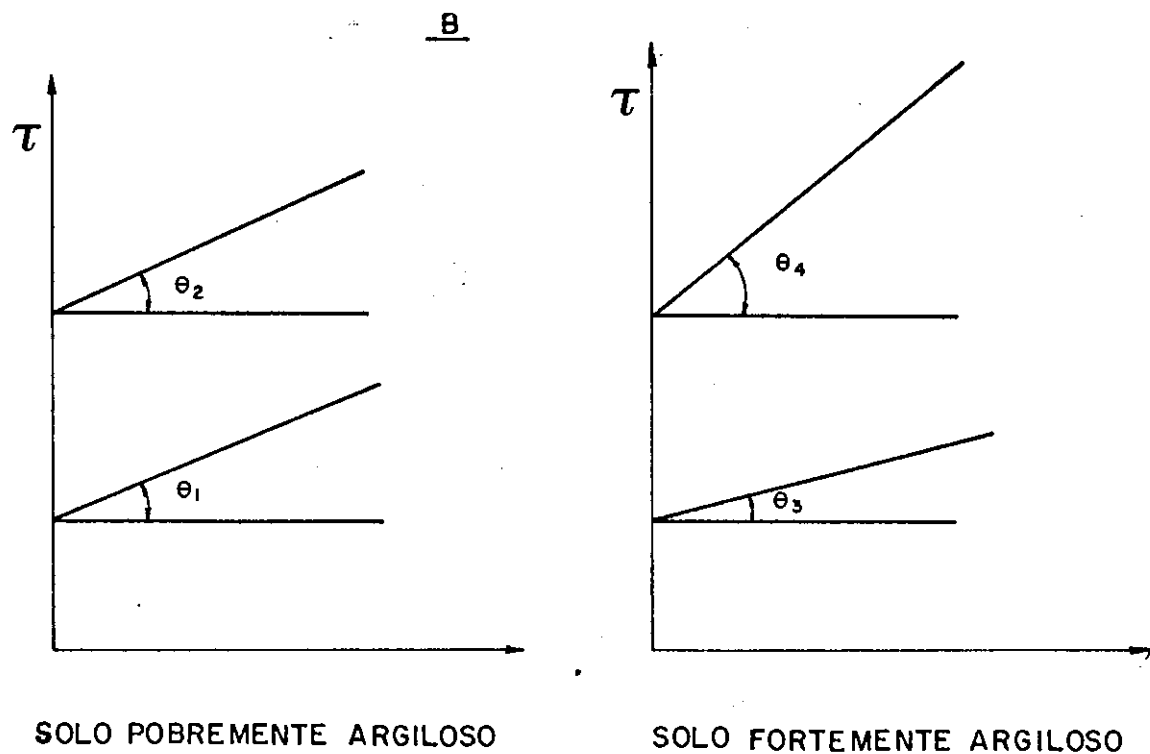


Figura (VII - 16)

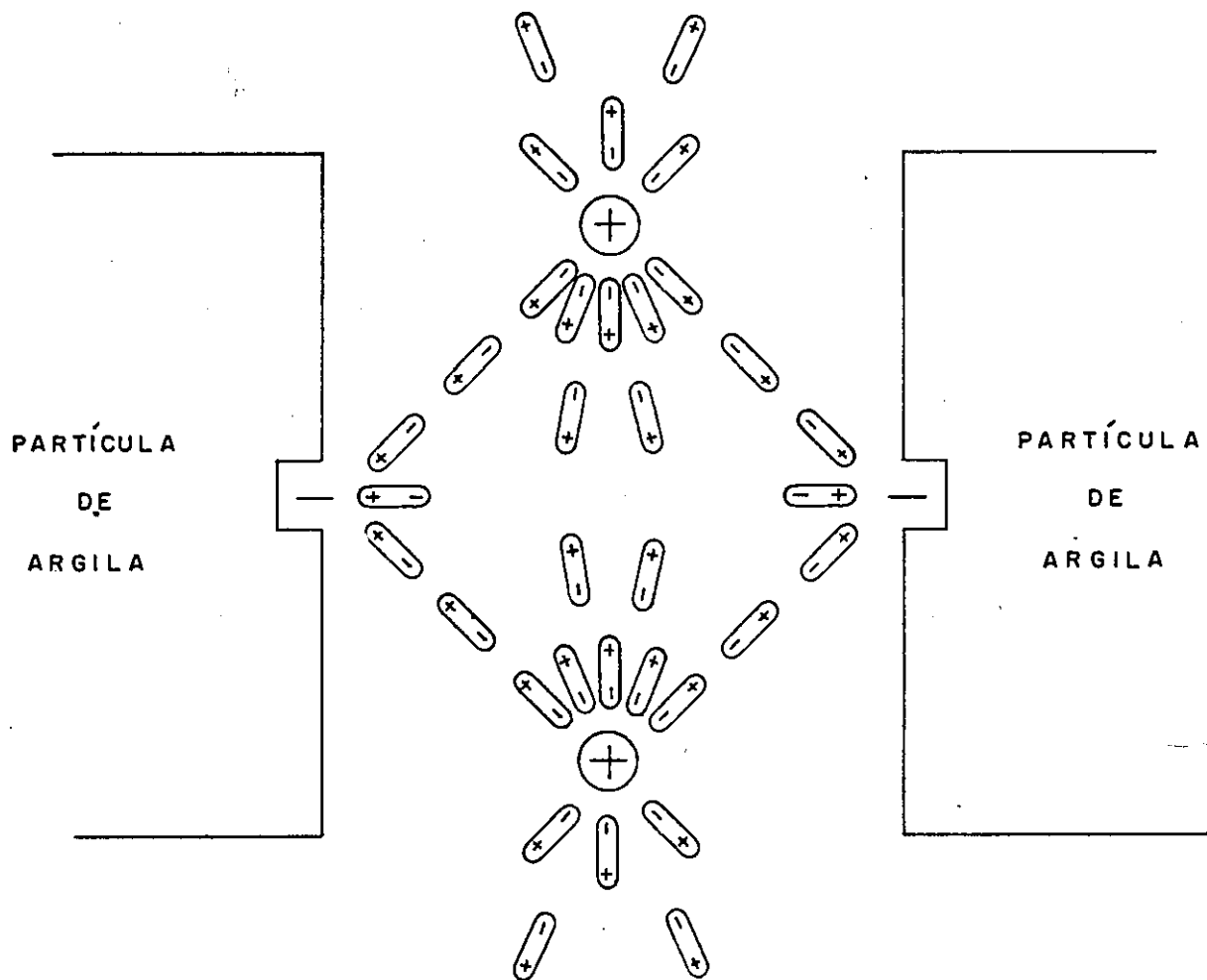


FIG. (VII - 17) - LIGAÇÃO ENTRE PARTÍCULAS ARGILOSAS ADJACENTES RESPONSÁVEL PELA FORMAÇÃO DE TORRÕES, SEGUNDO RUSSEL.

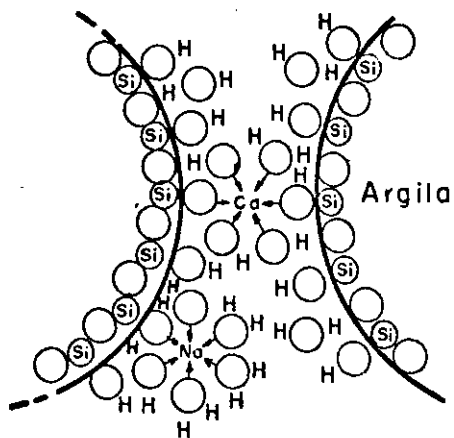
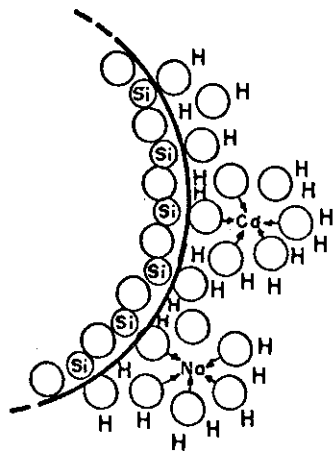
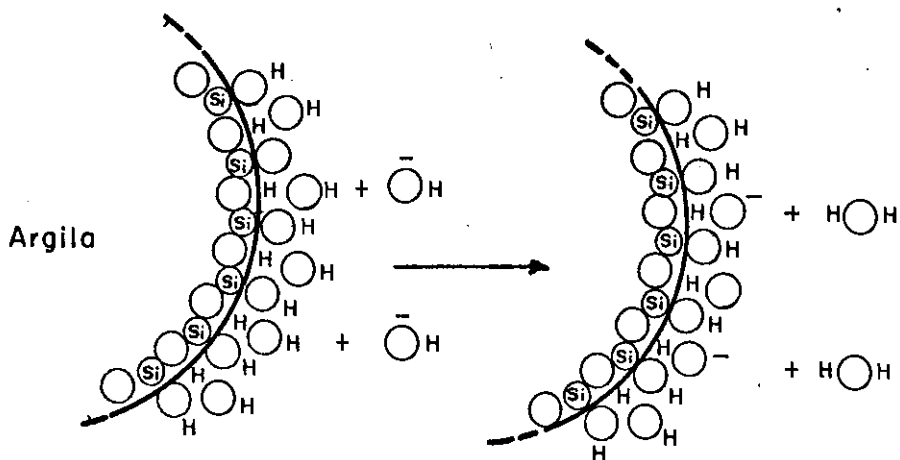


Figura (VII - 18)

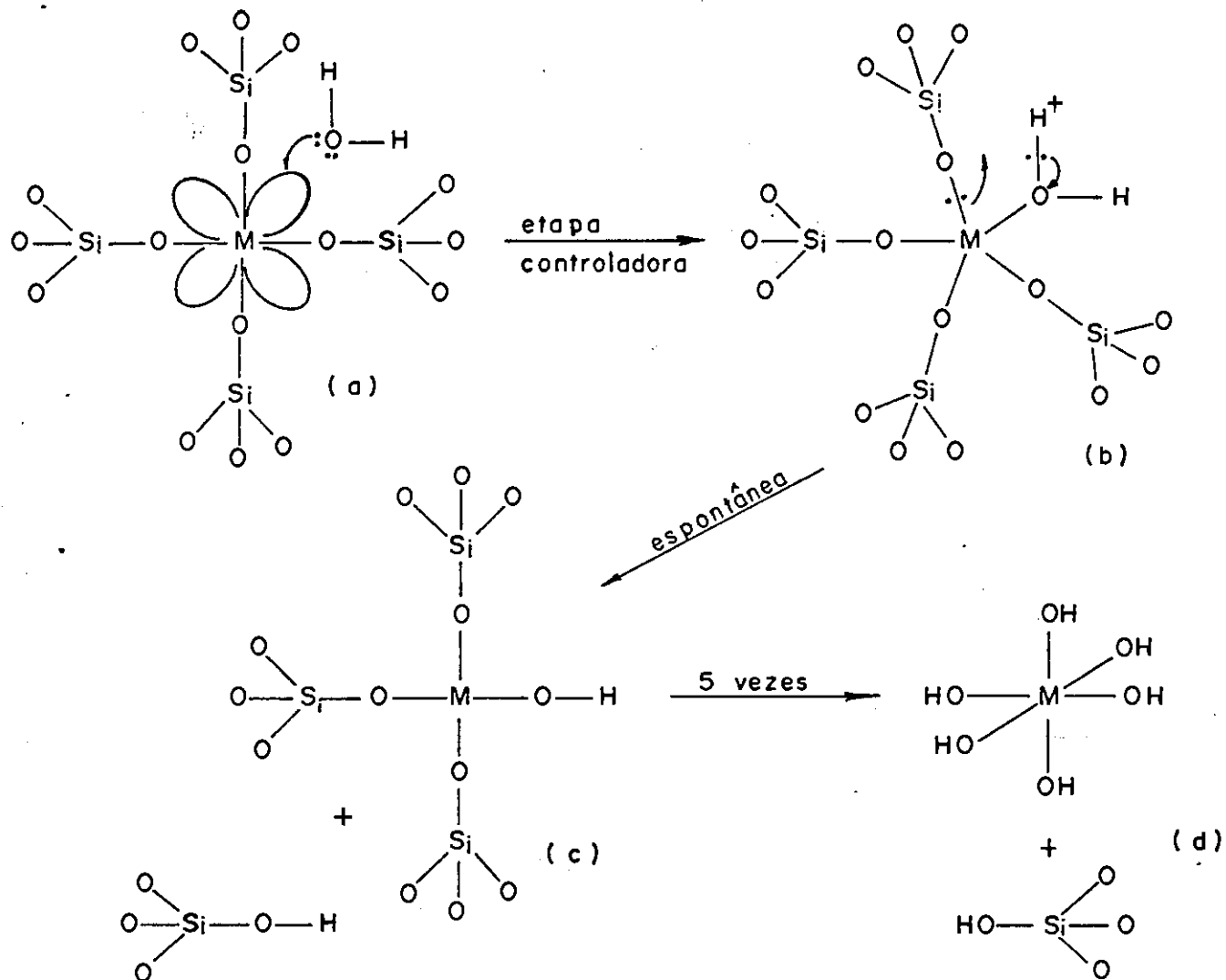


Fig. (VII - 19)

MONTMORILONITAS E BENTONITAS

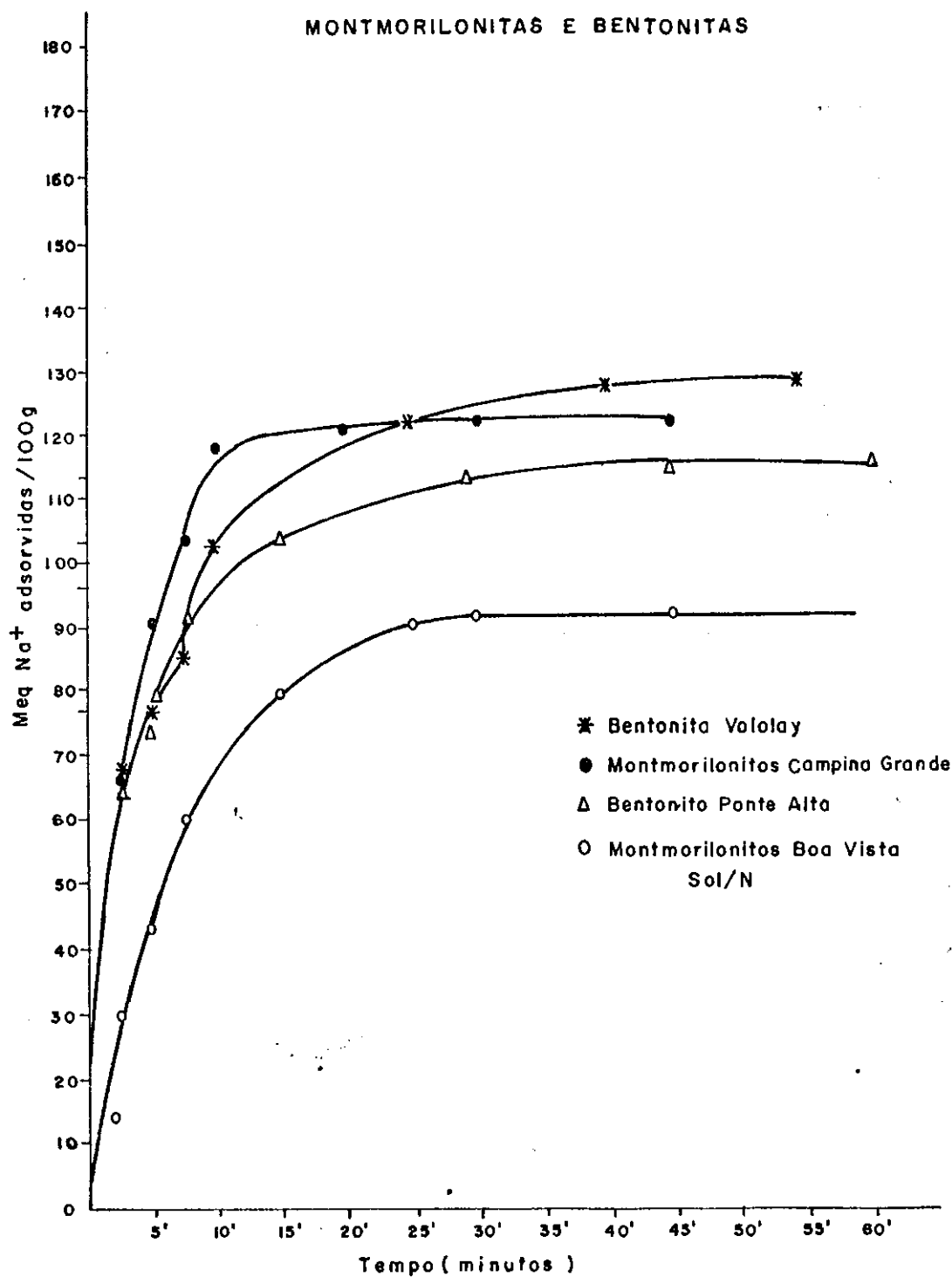


Fig (VII - 20)

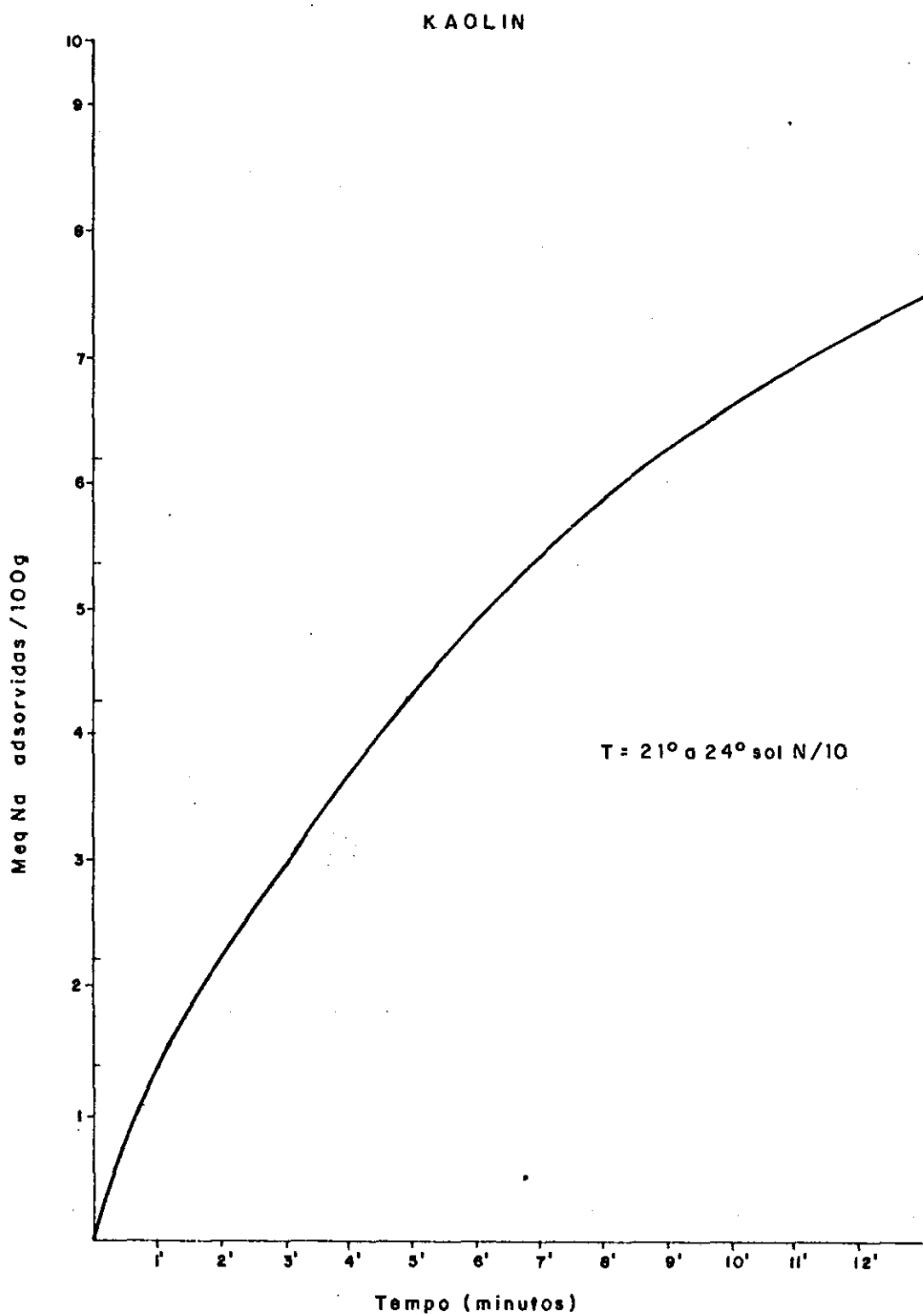


Fig. (VII - 21)

VERMICULITA

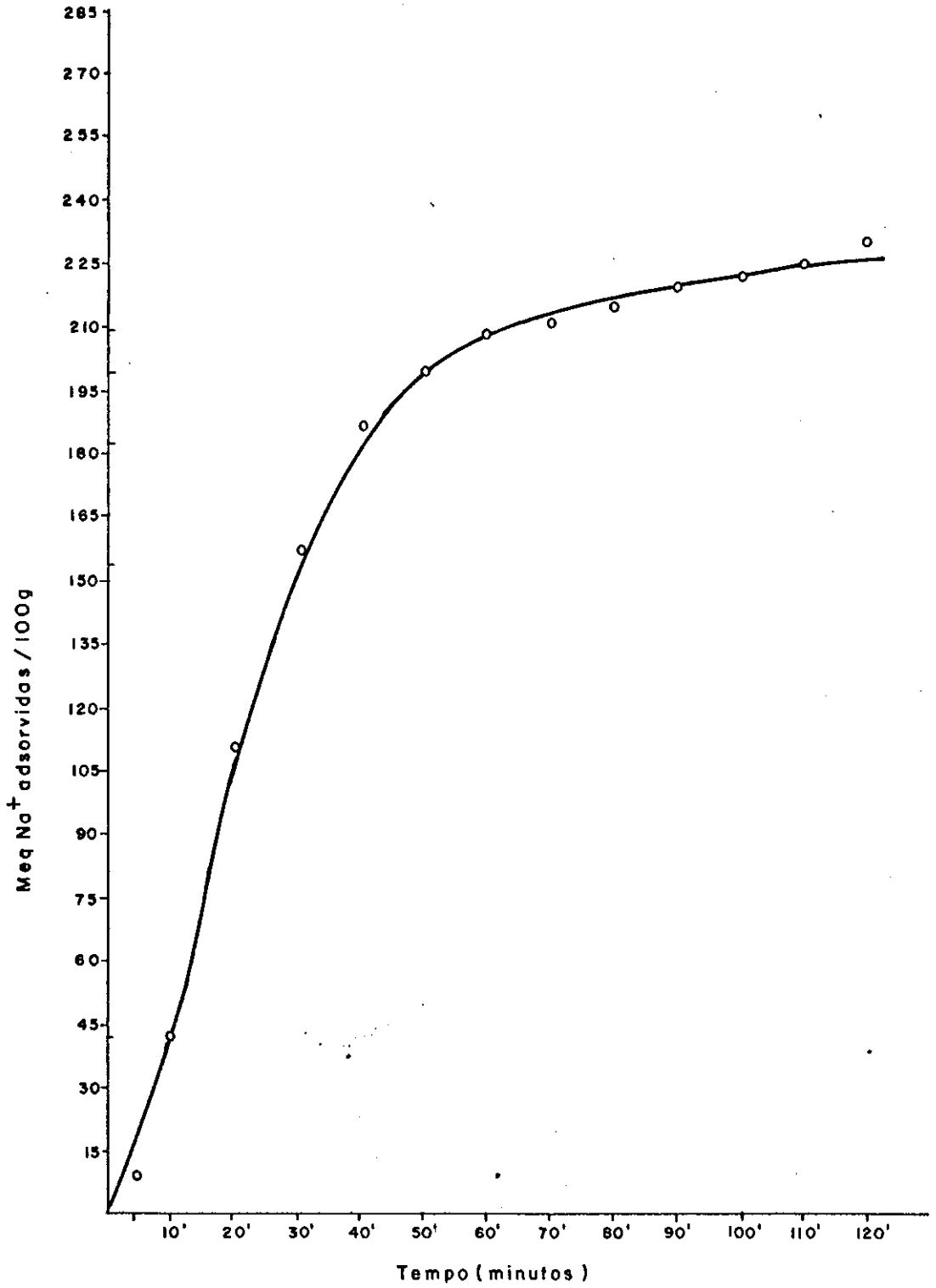


Fig. (VII-22)

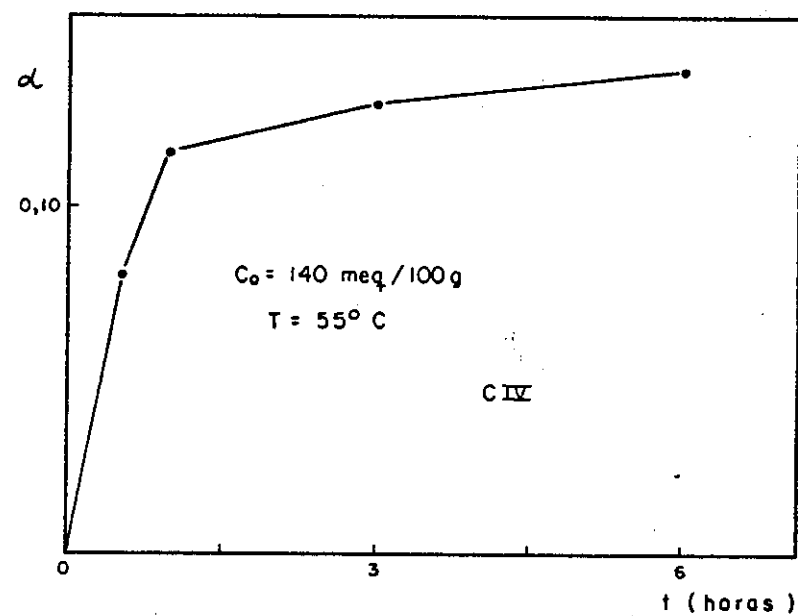
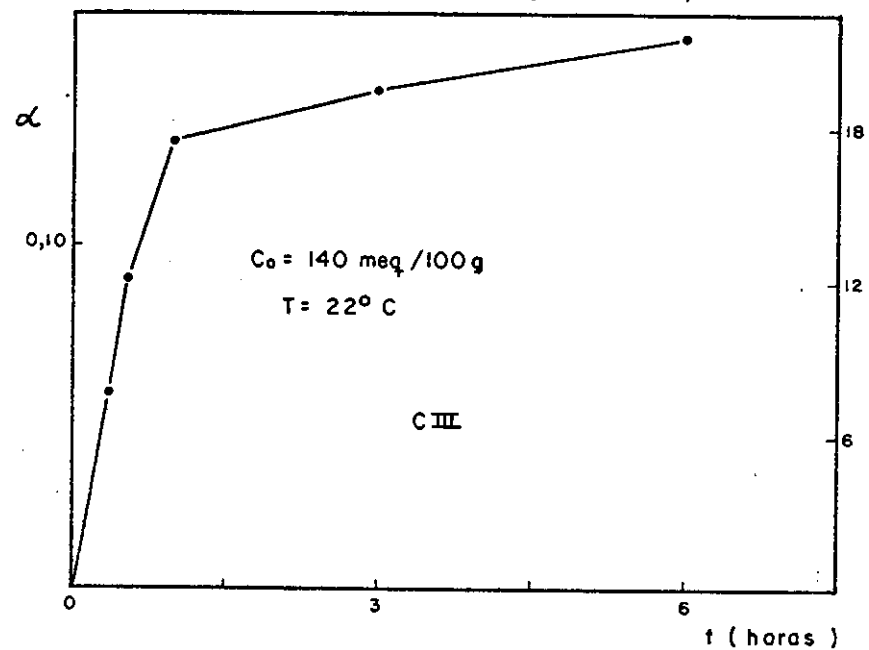
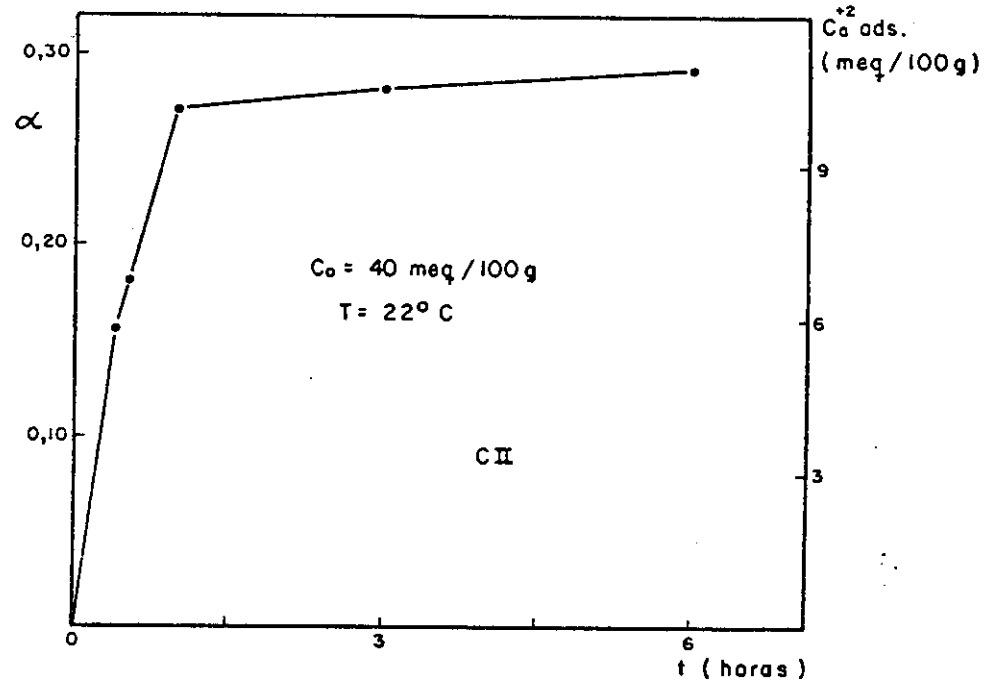
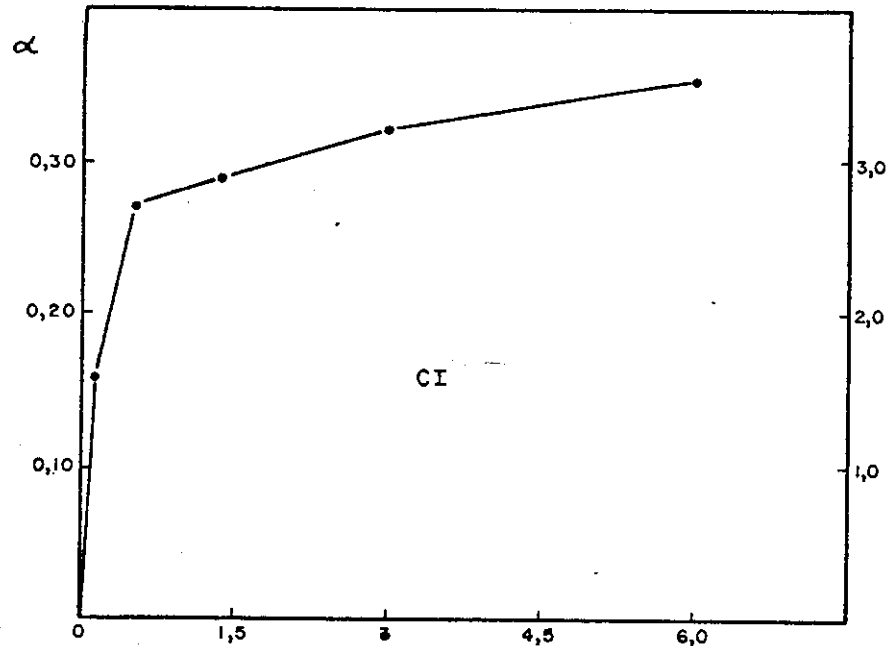
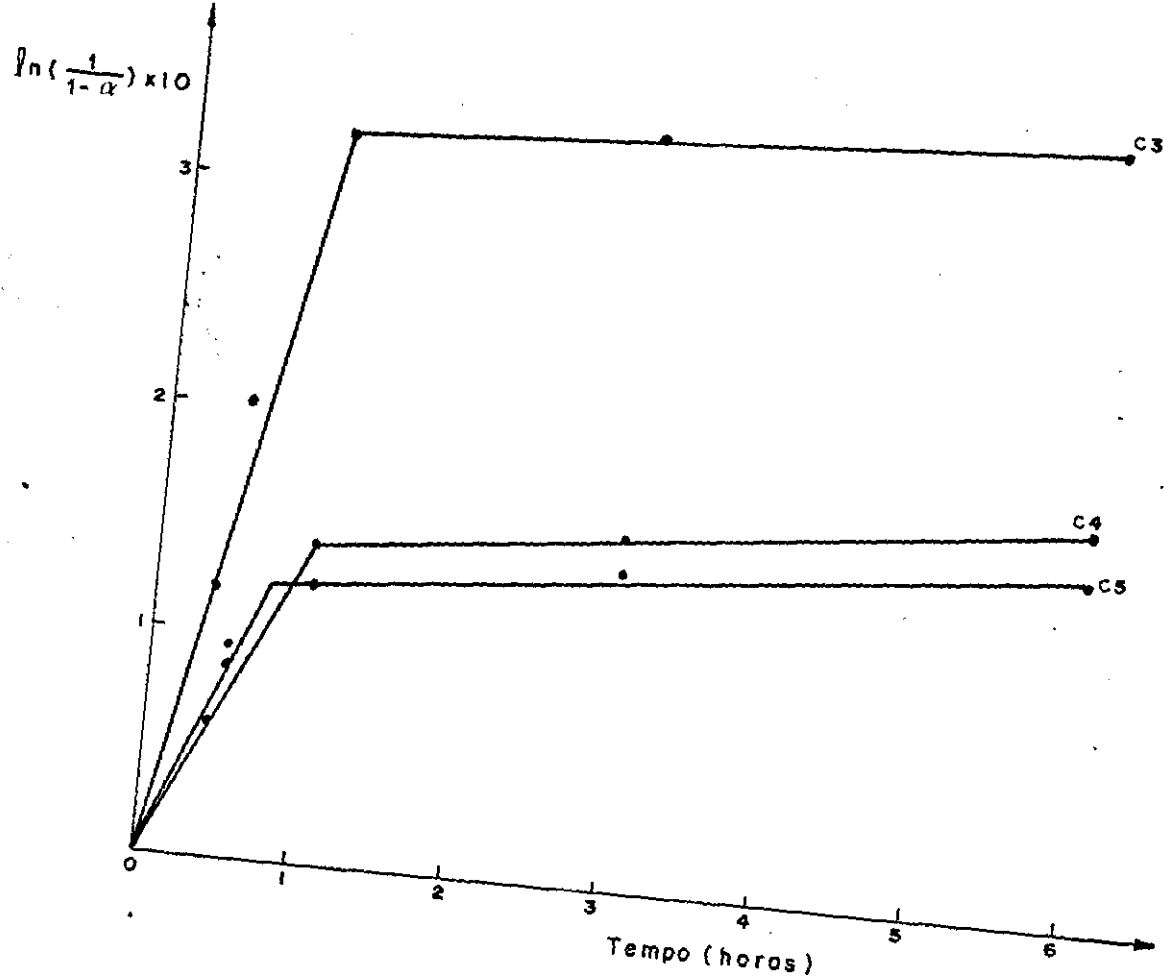


Figura (VII - 23)



Figuro(VII-24)

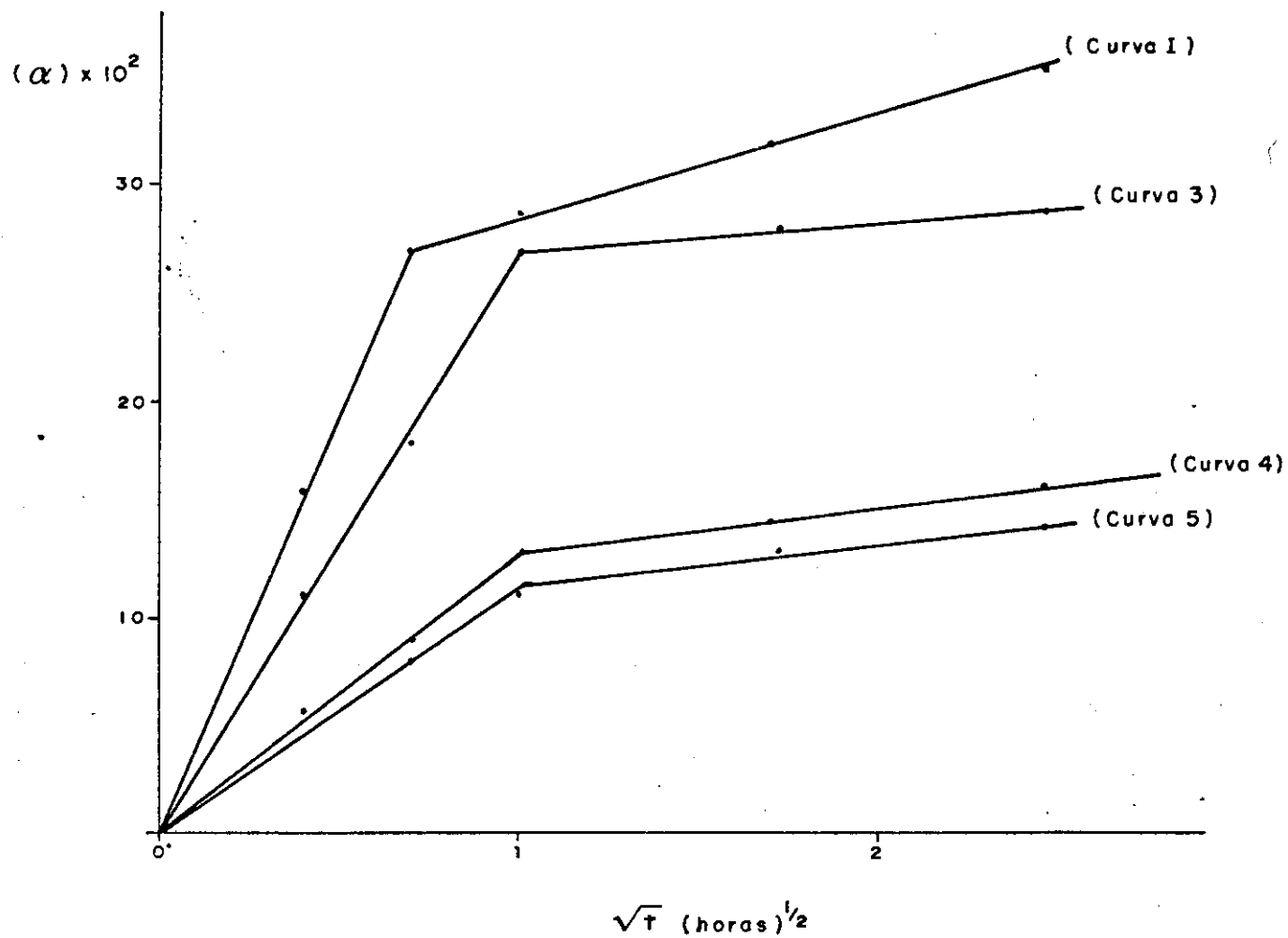


Fig. (VII- 25)

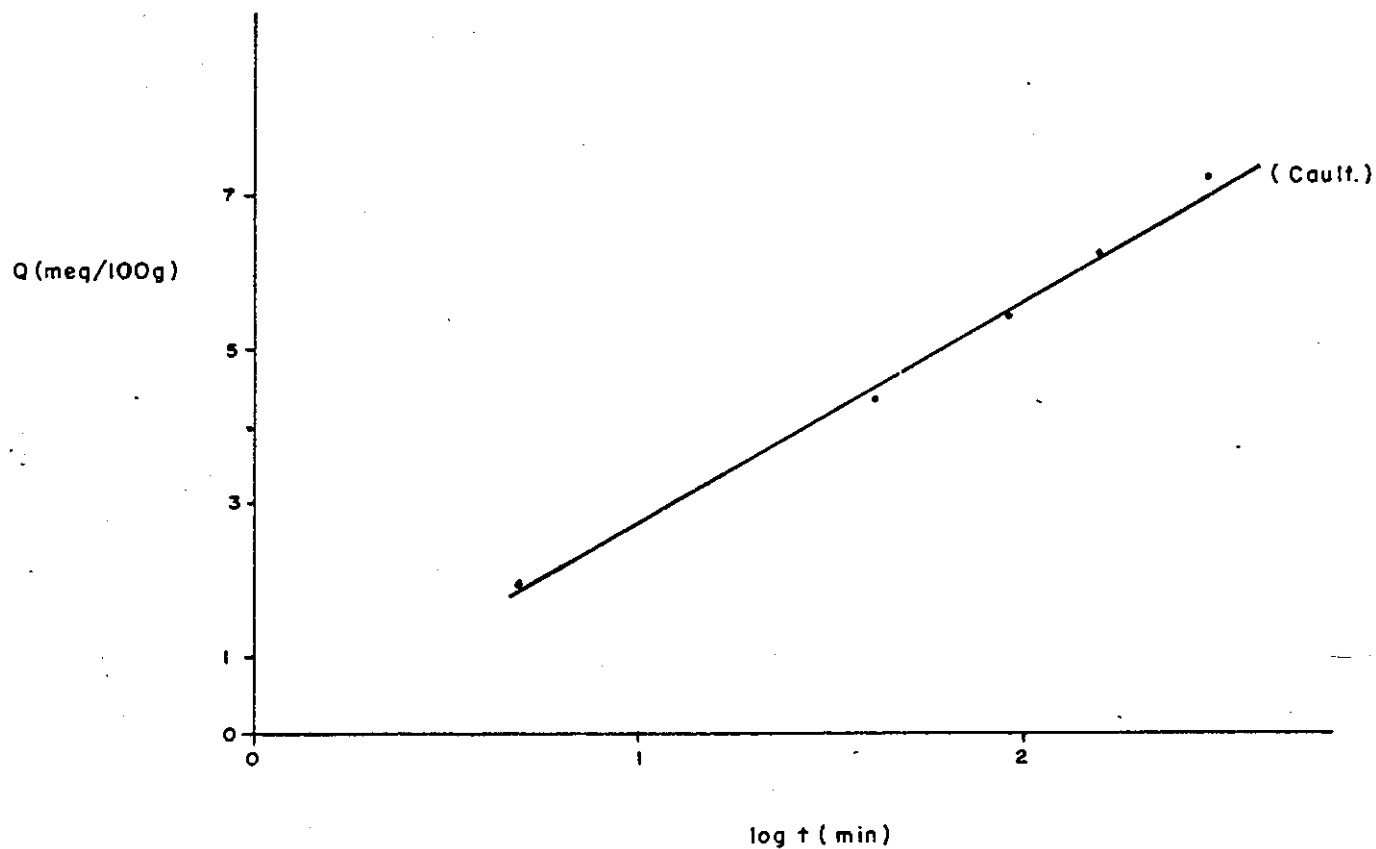


Fig. (VII - 26)

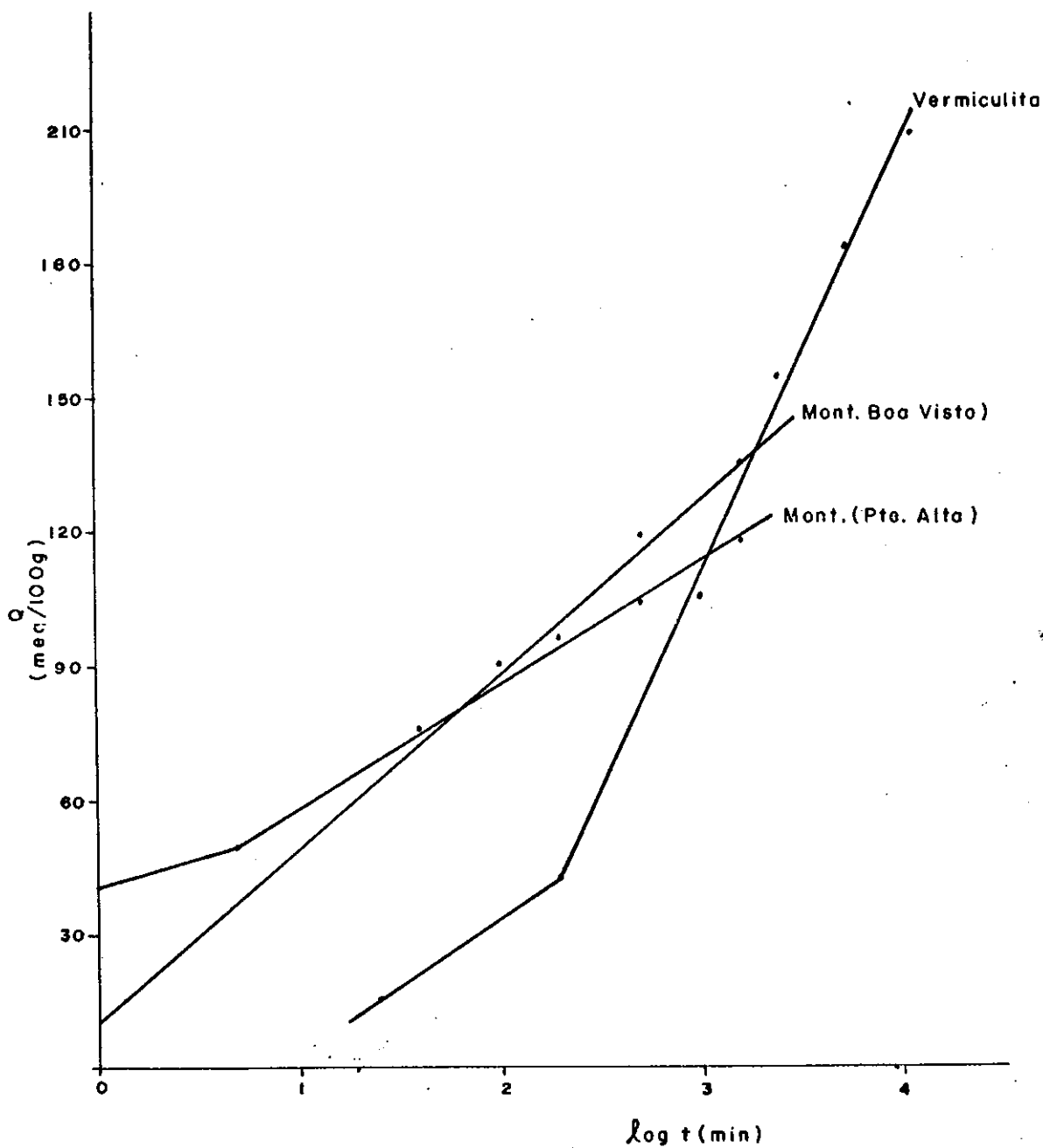


Fig.(VII - 27)

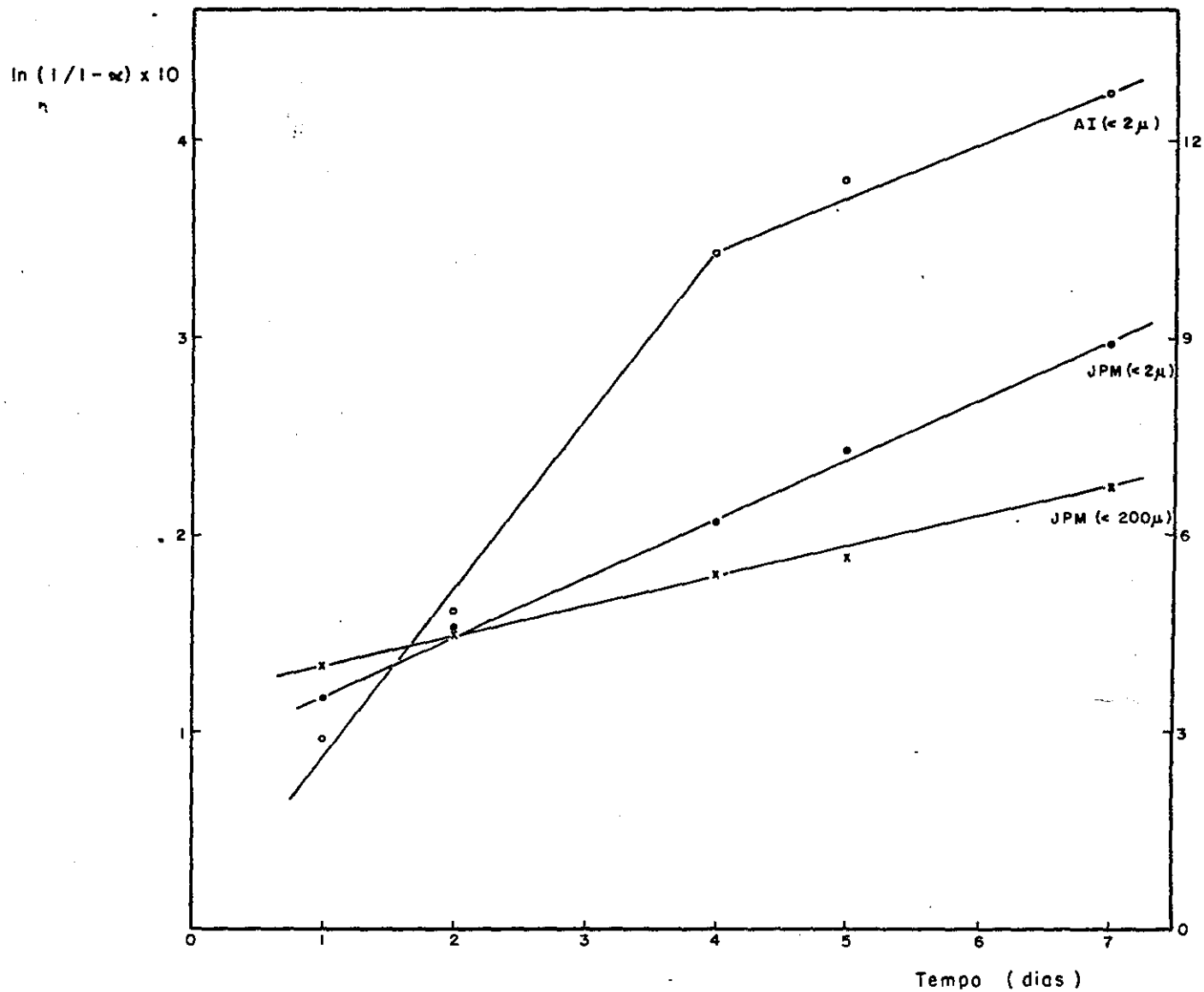


Figura (VI - 28)

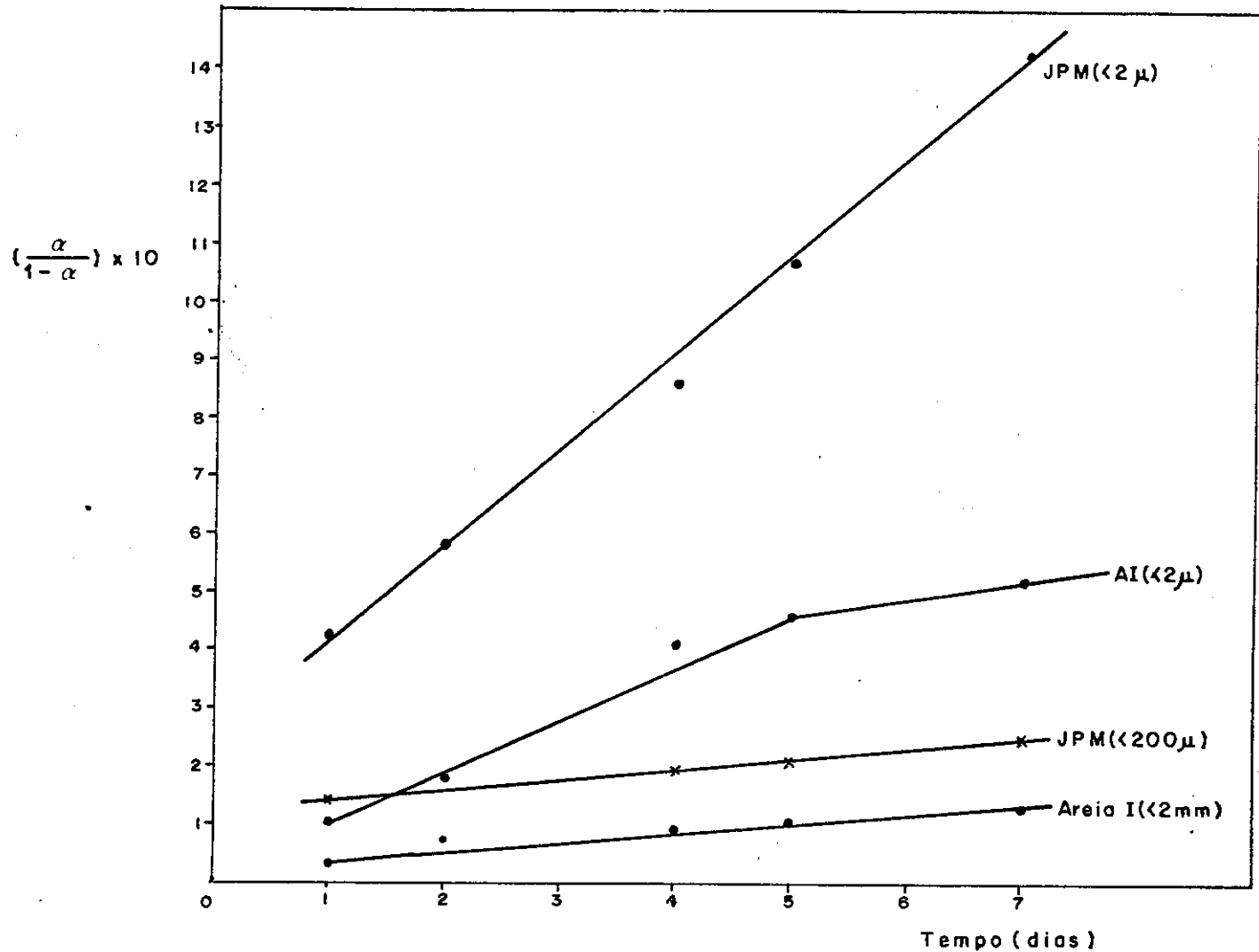


Figura (VII - 29)

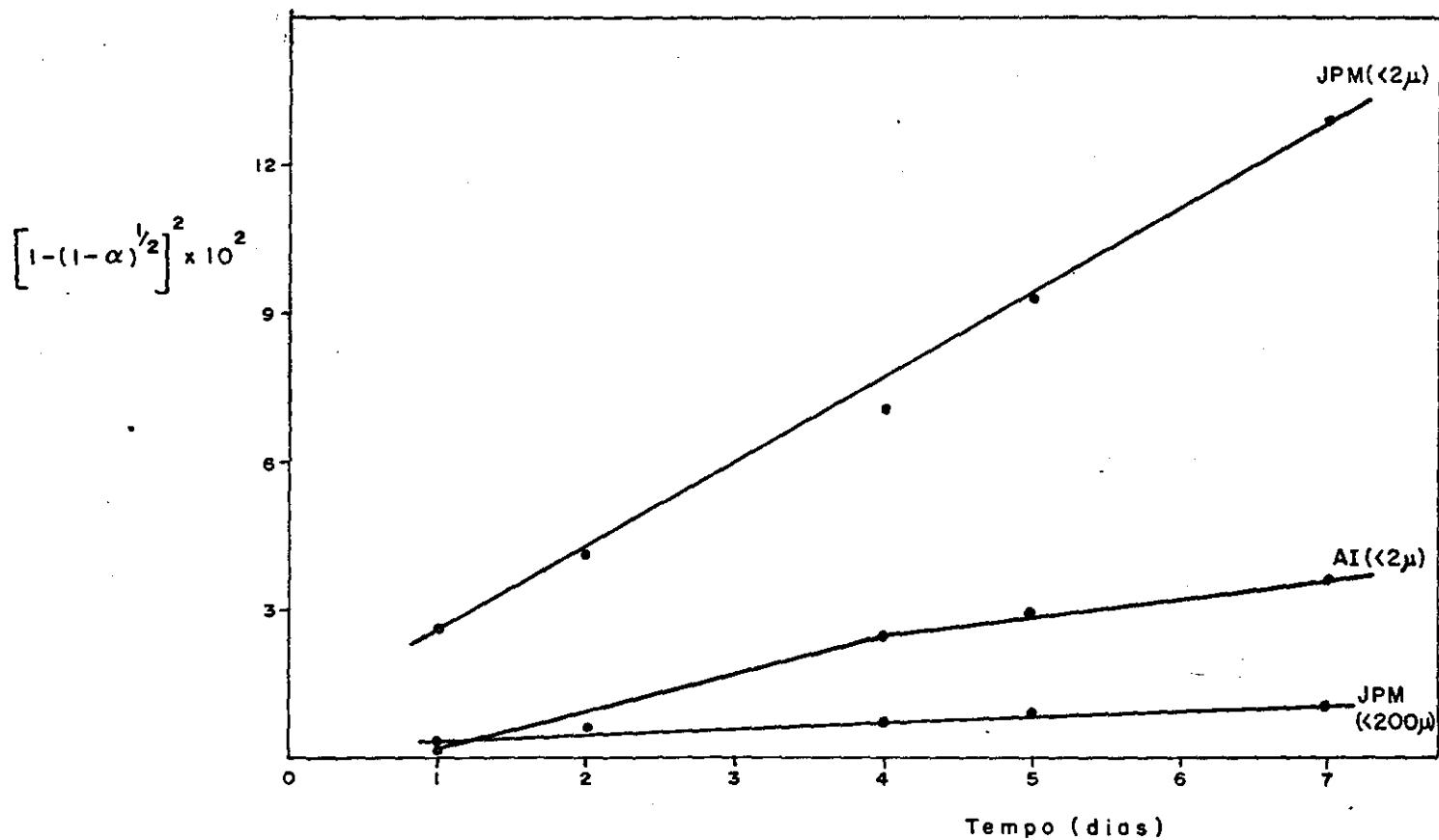


Figura (VII-30)

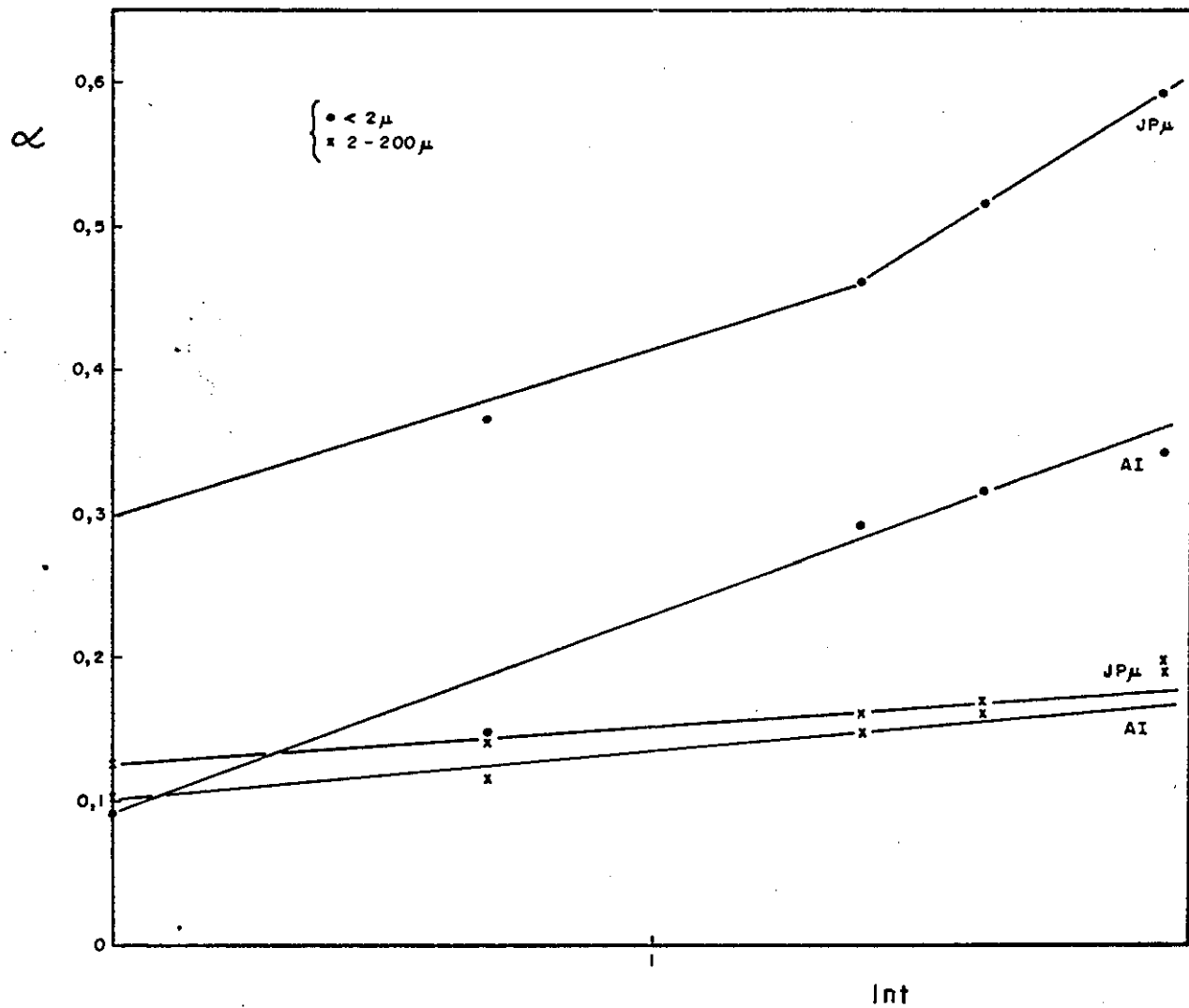
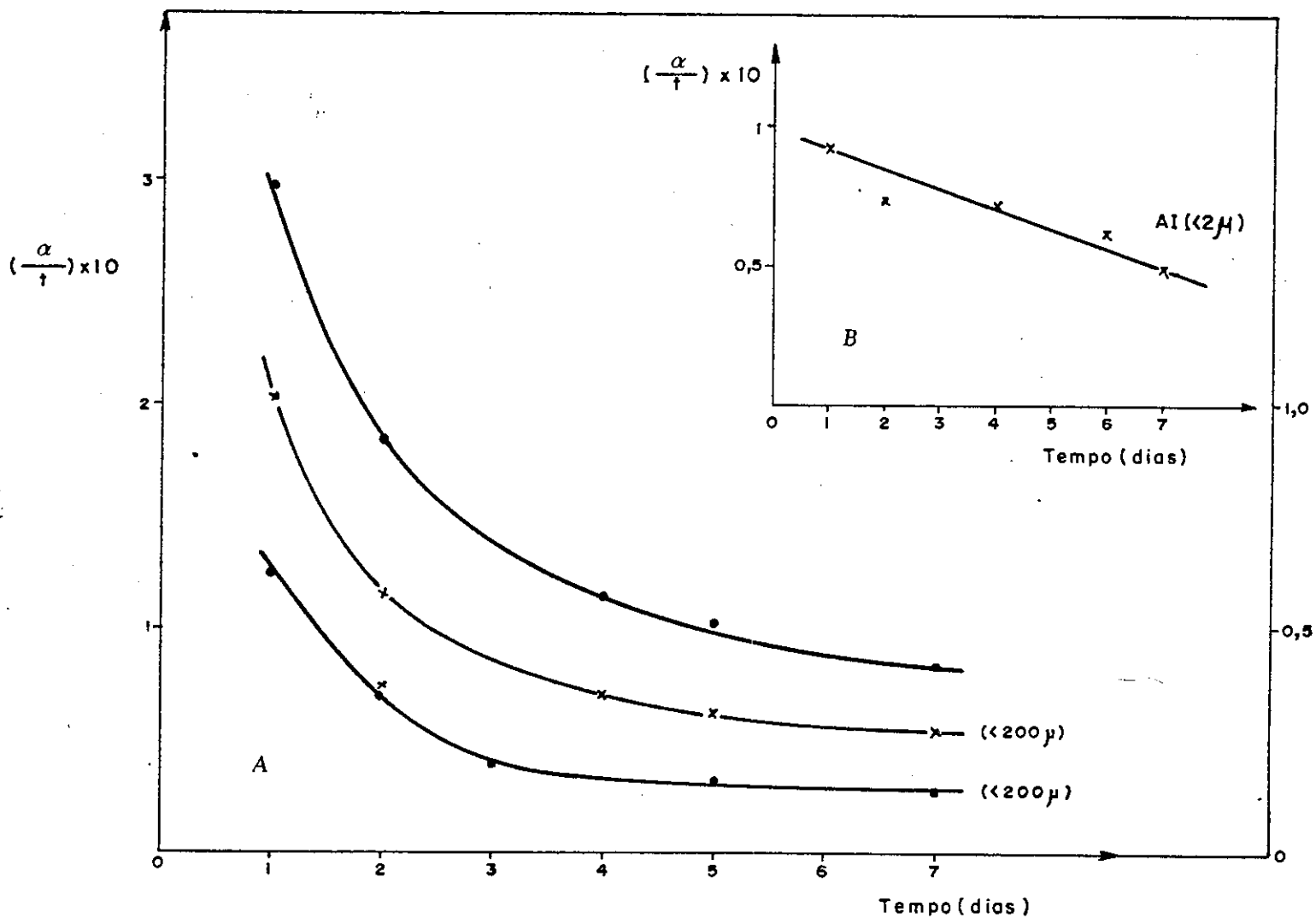


Figura (VII - 31)



Figura(VII - 32)

$$F(\alpha) = \left\{ 3 - 2\alpha - 3(1-\alpha)^{2/3} + \left[-(1-\alpha)^{1/3} \right] \right\}$$

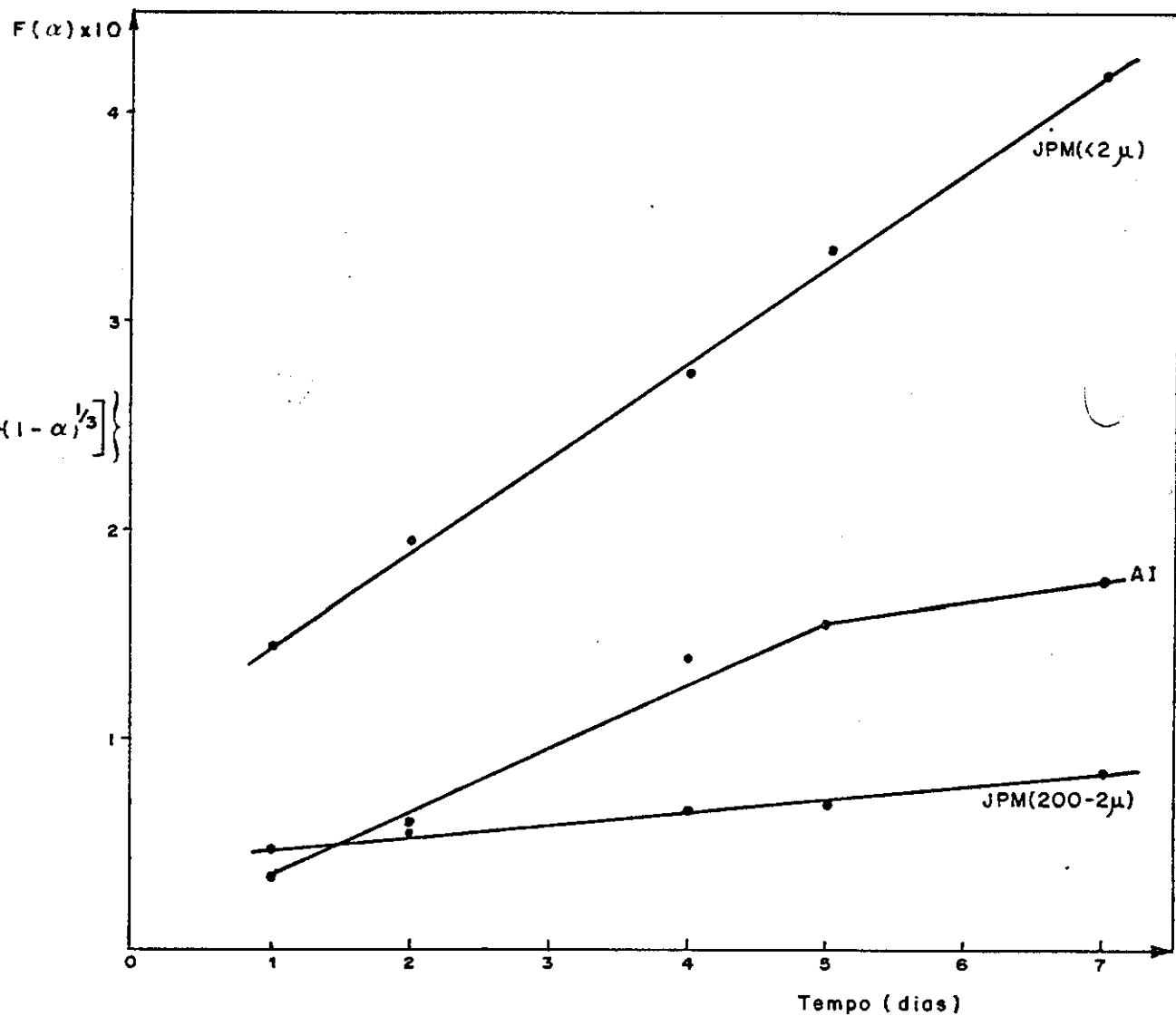
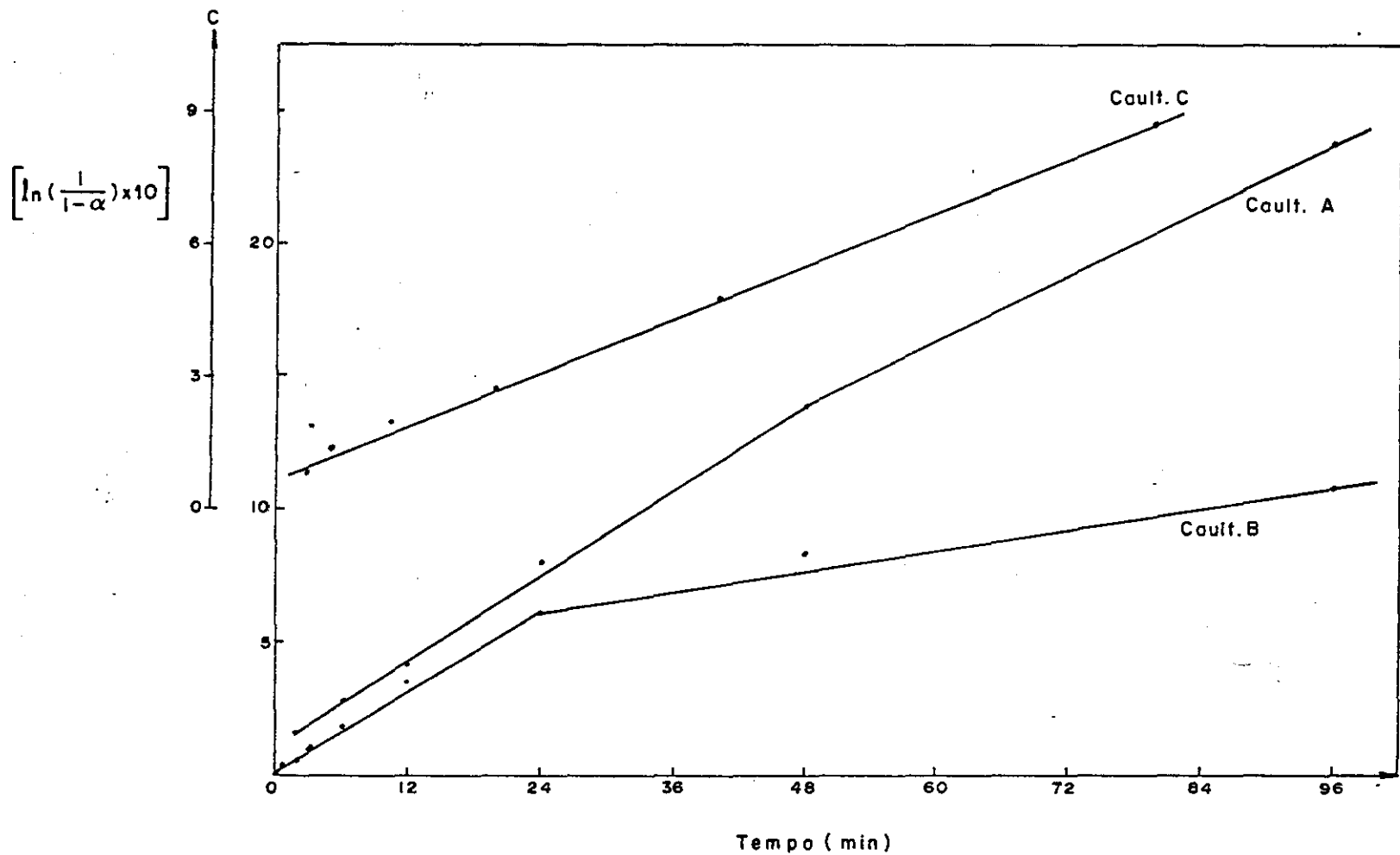


Figura (VII - 33)



[AeB (SiO₂)]

Fig.(VII-34)

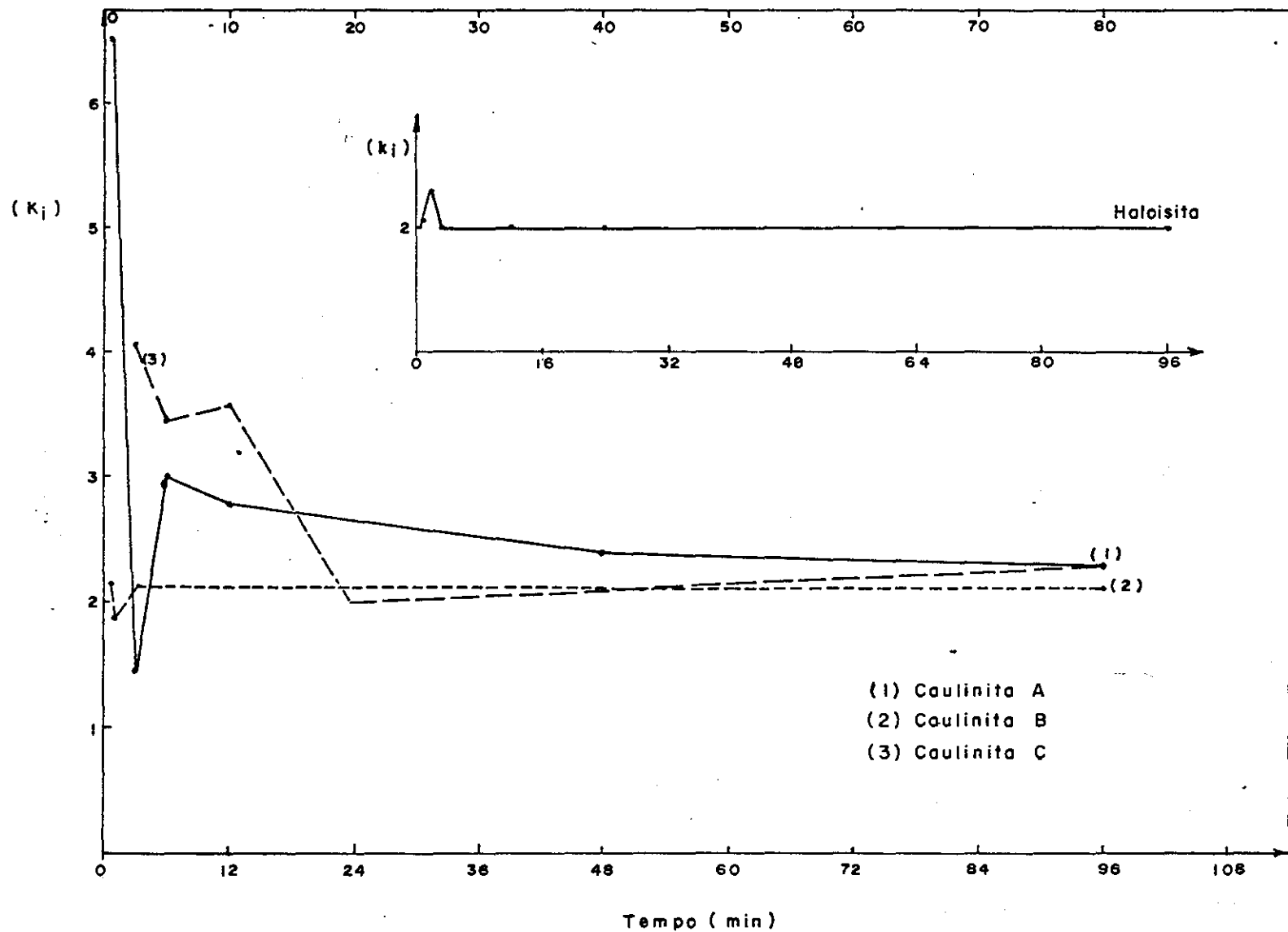


Fig. (VII-35)

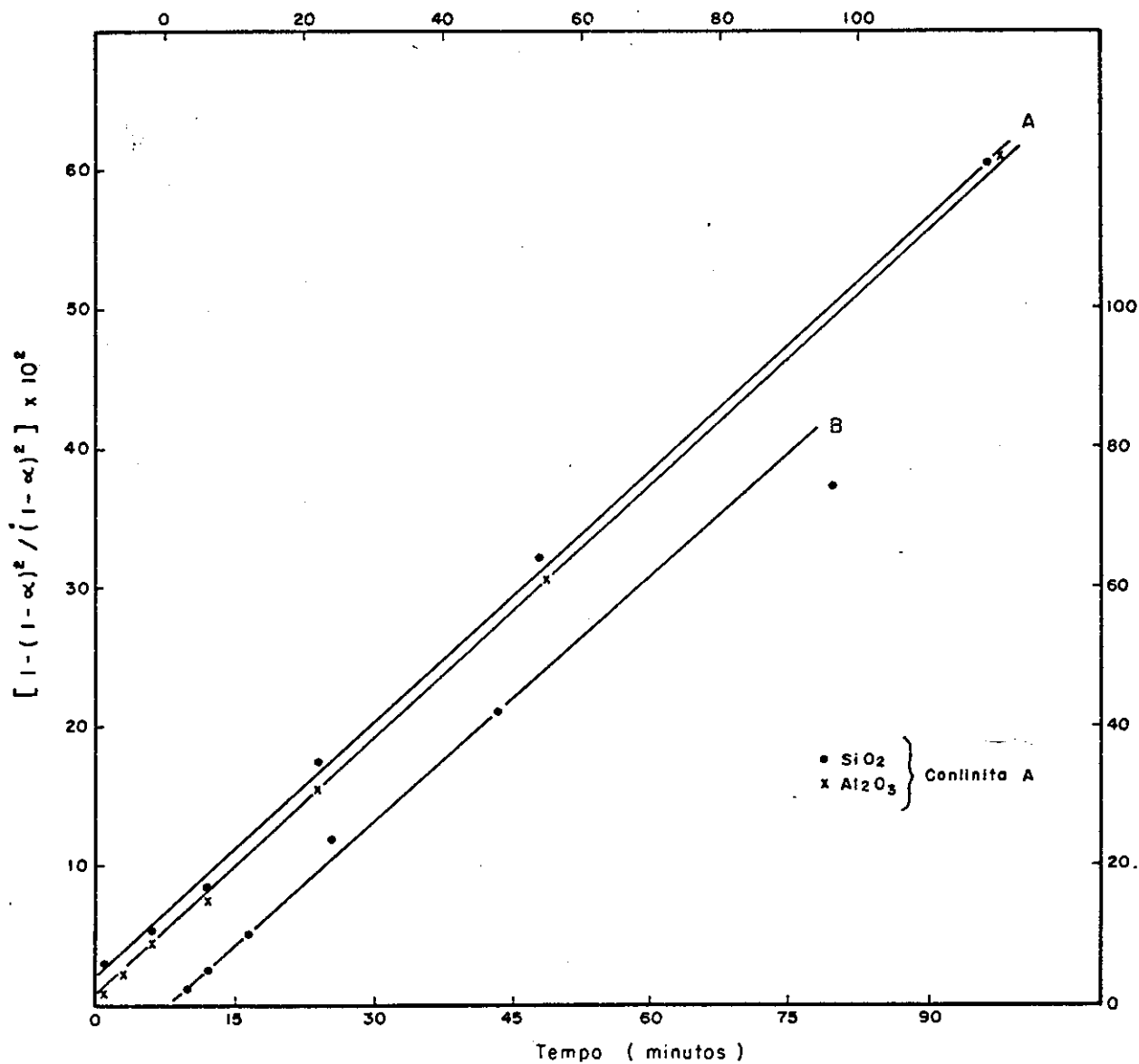


Figura (VII - 36)

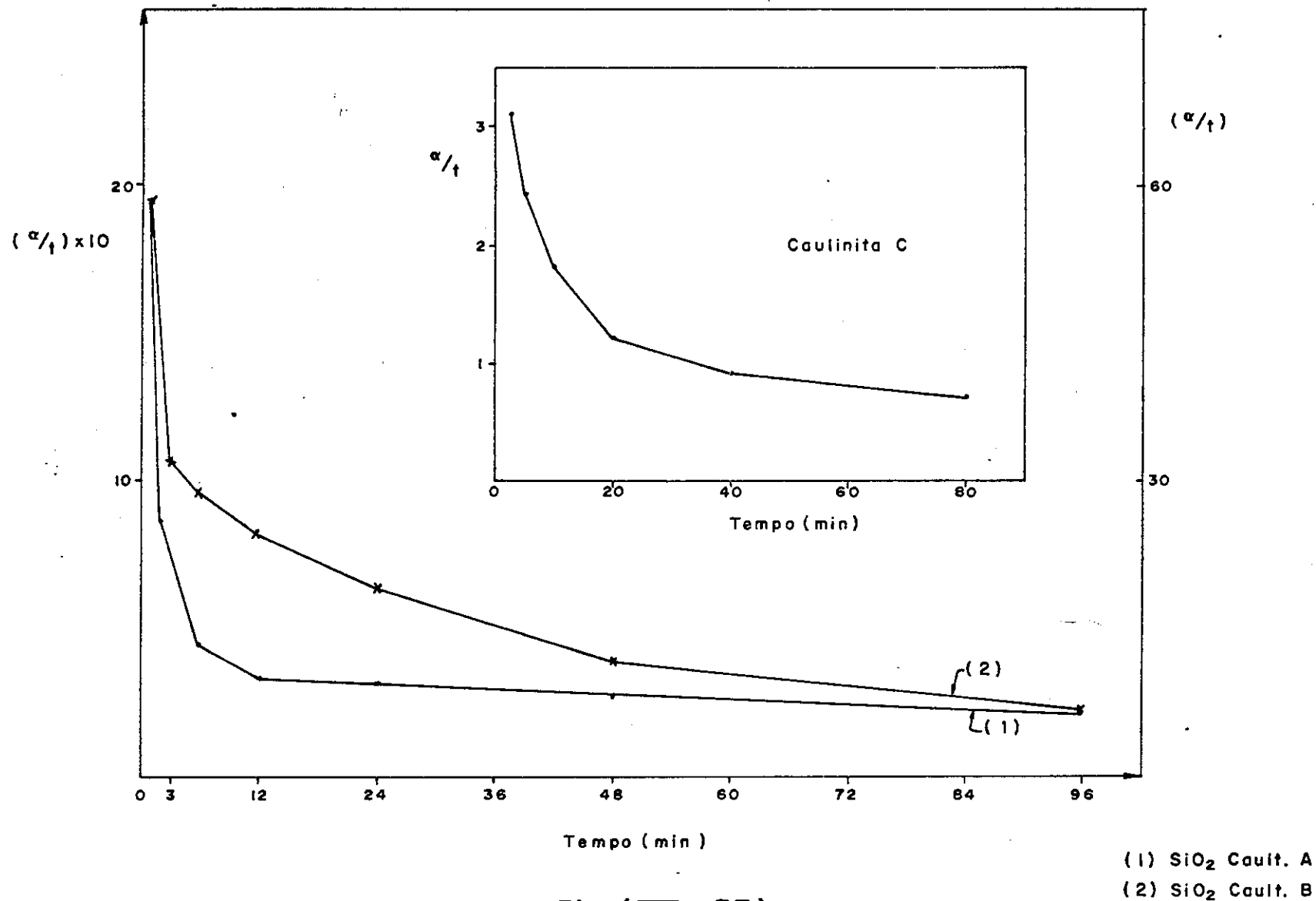
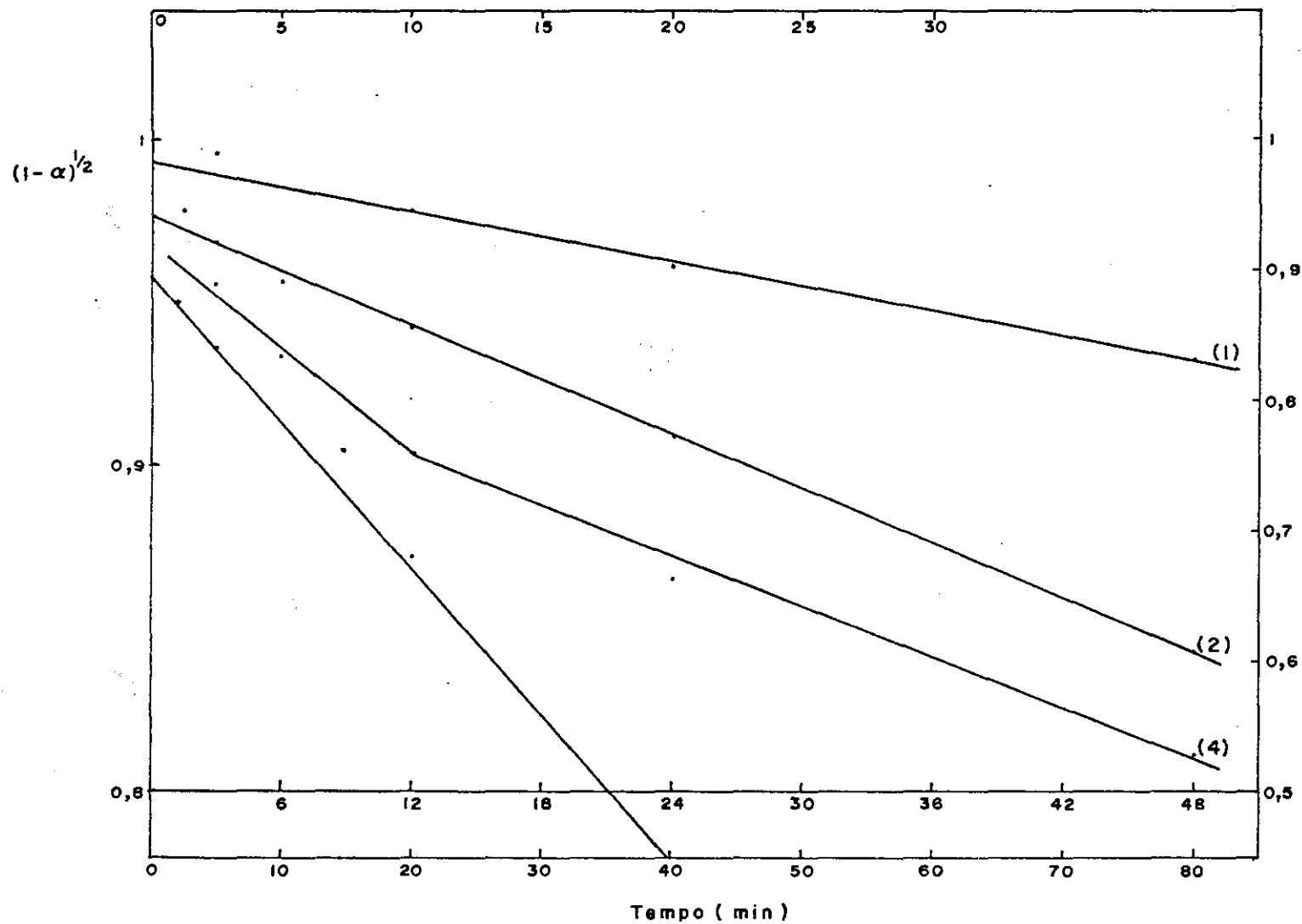
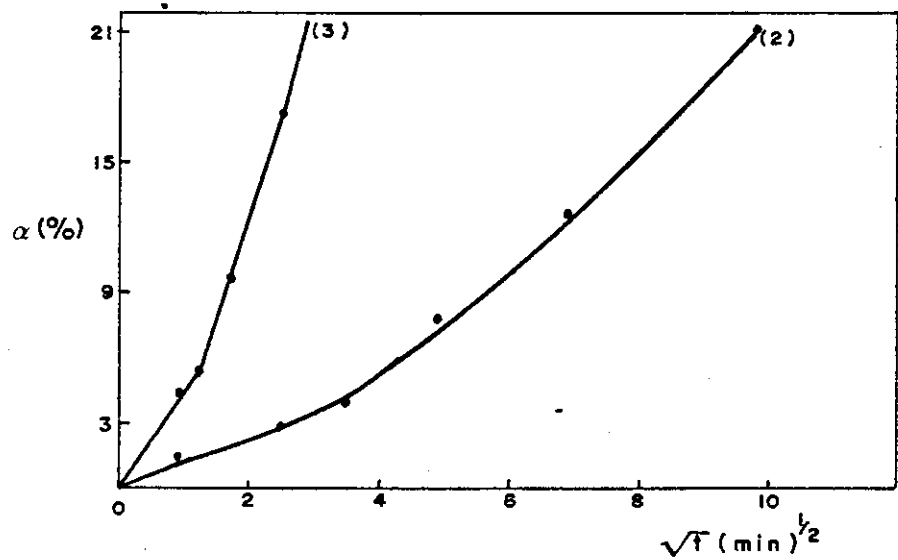
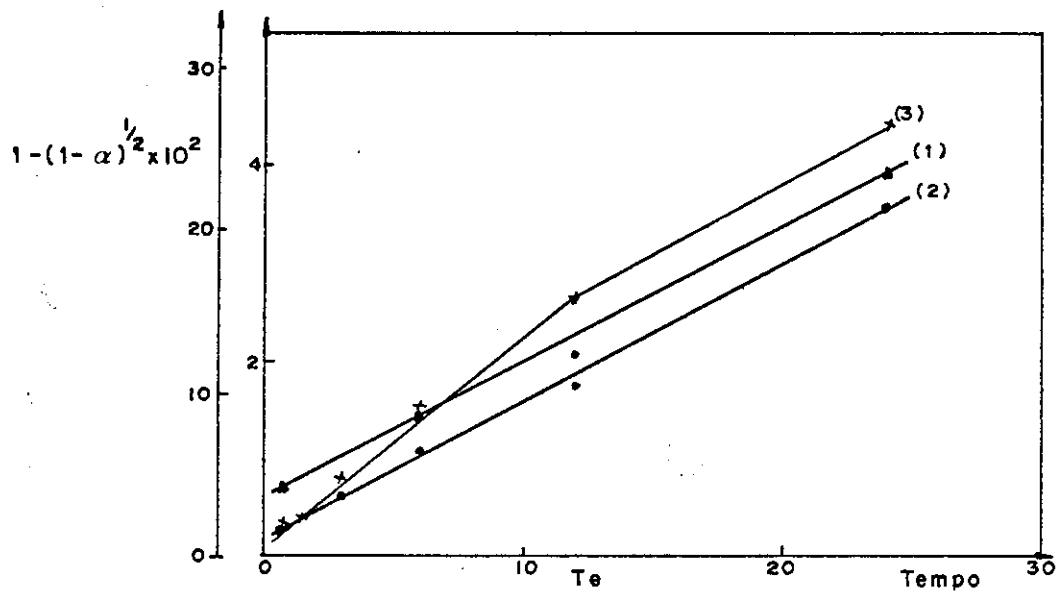


Fig. (VII - 37)



- (1) Caulinita A
- (2) Montmorillonita
- (3) Caulinita C
- (4) Halosita

Fig. (VII - 38)



- 1- Caulinita A (SiO_2)
- 2- " A (AlO_3)
- 3- " B (SiO_2)

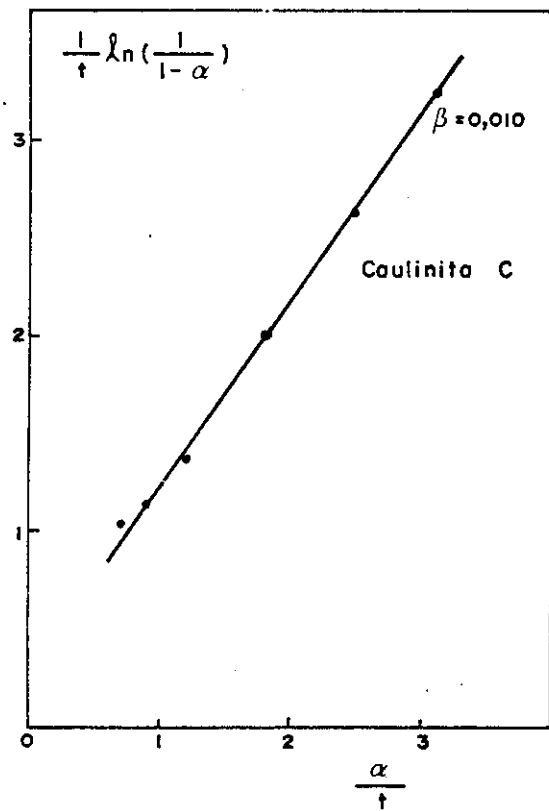


Figura (VII-39)

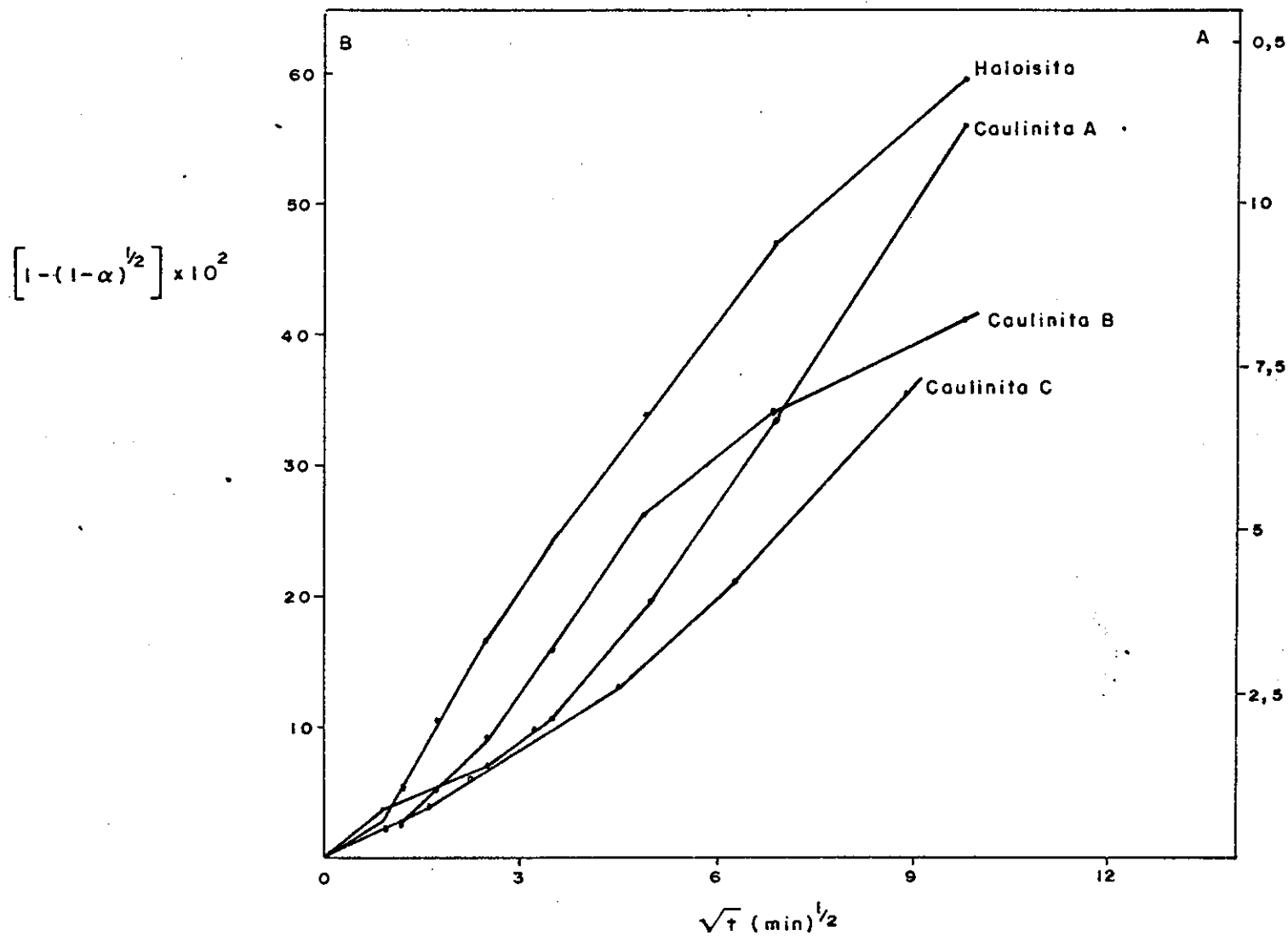


Fig.(VII-40)

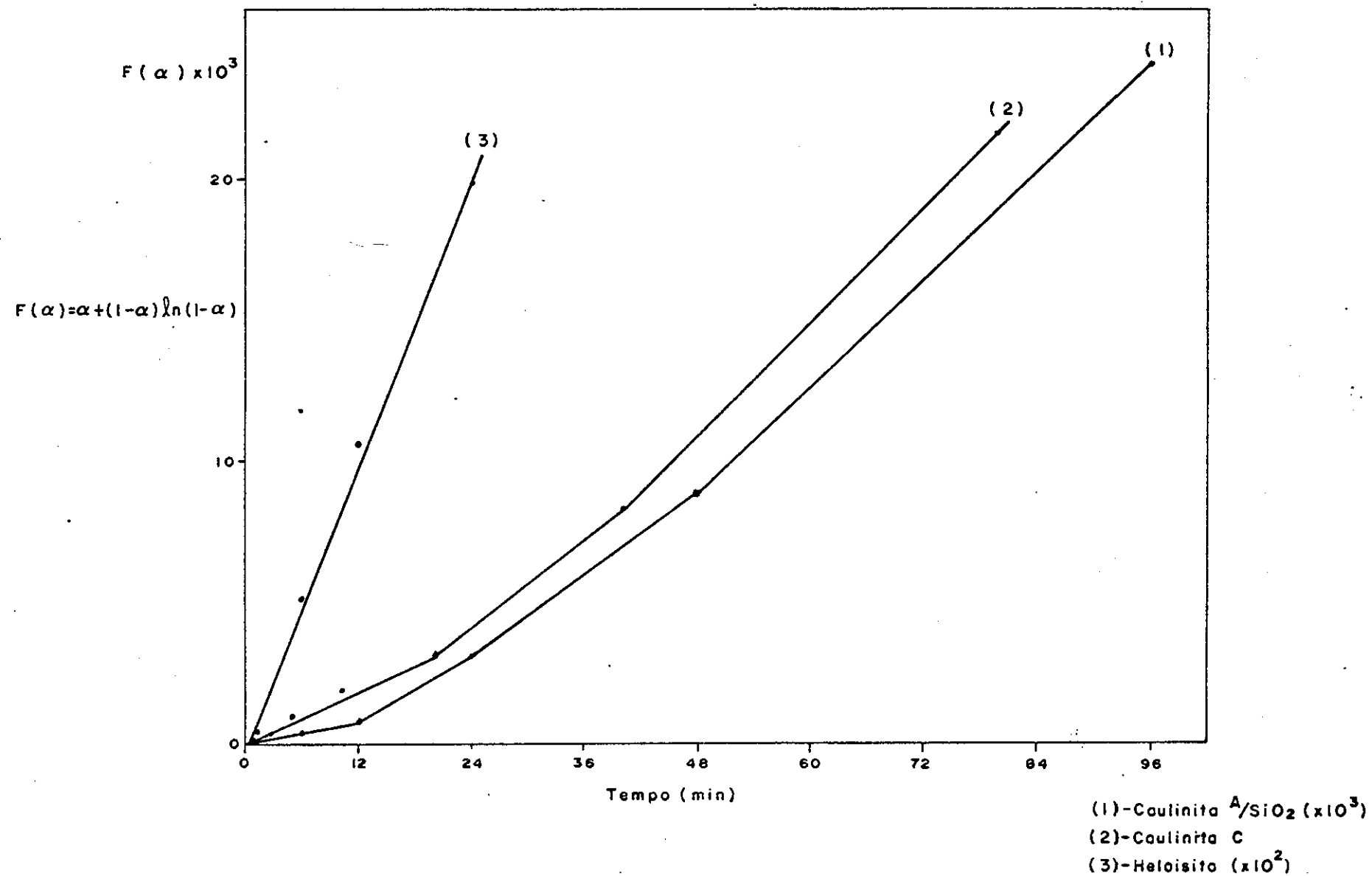
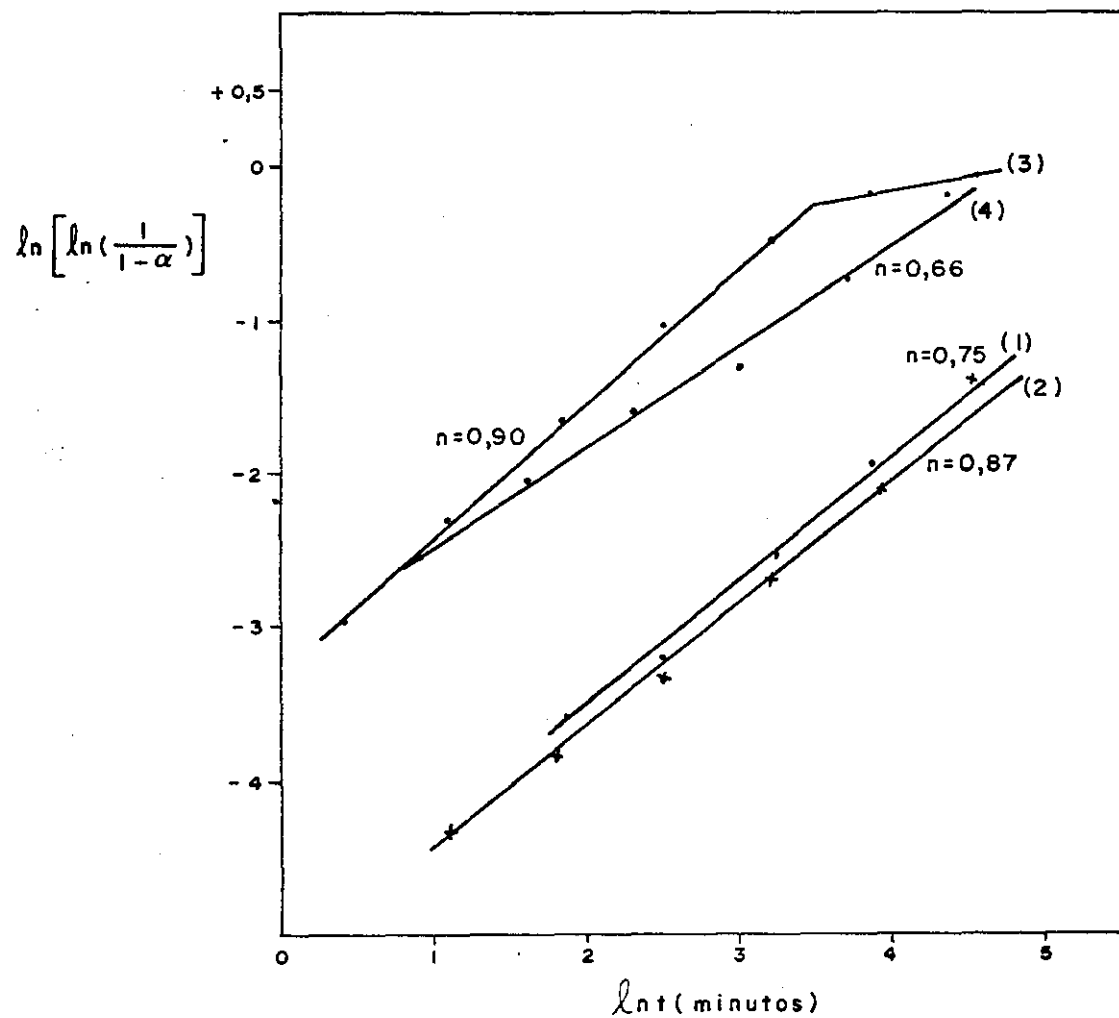


Fig. (VII - 41)



- (1) SiO_2 } Caulinita A
 (2) Al_2O_3 }
 (3) Caulinita B (SiO_2)
 (4) Caulinita C

Fig. (VII-42)

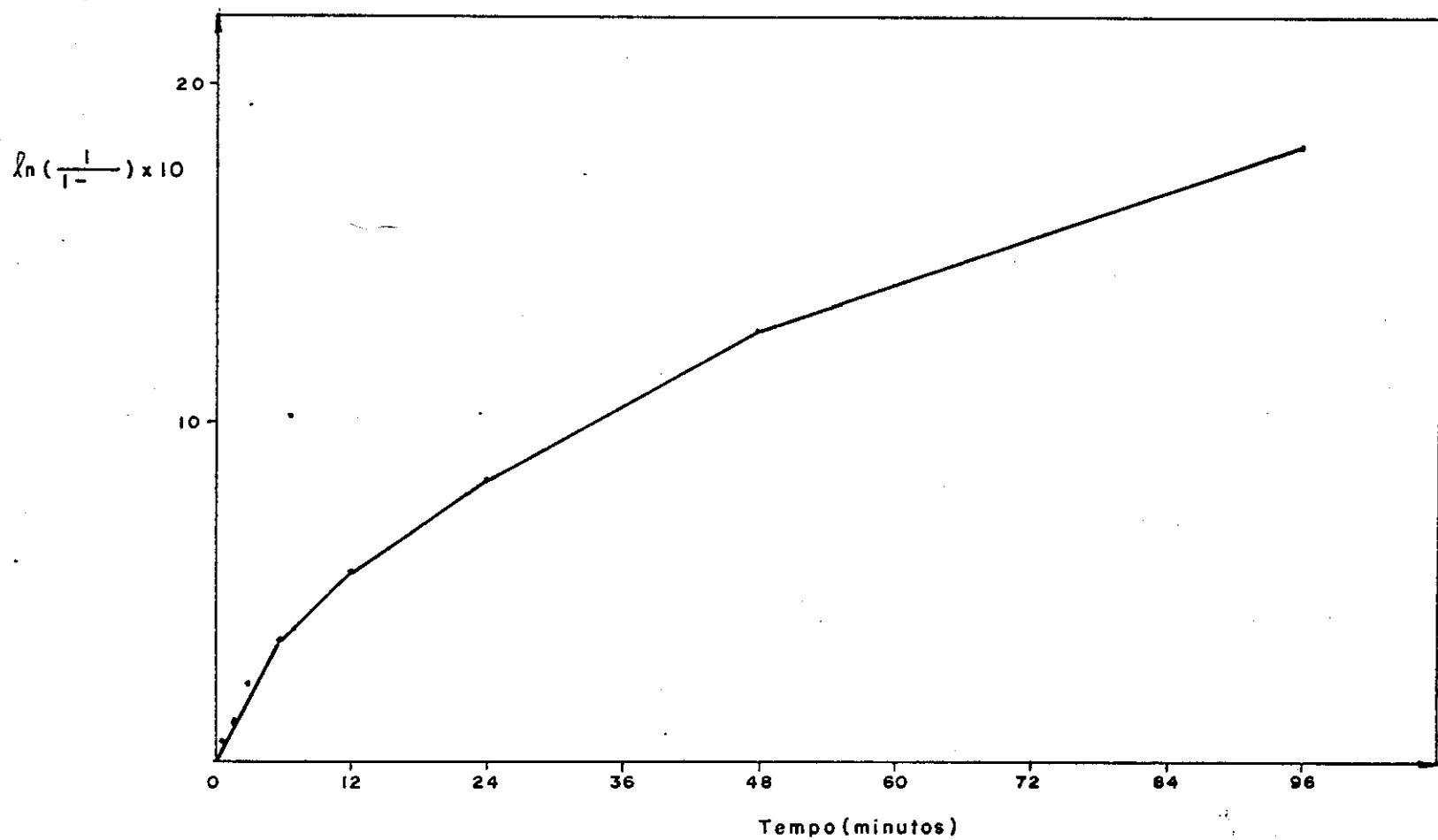


Fig.(VII - 43)

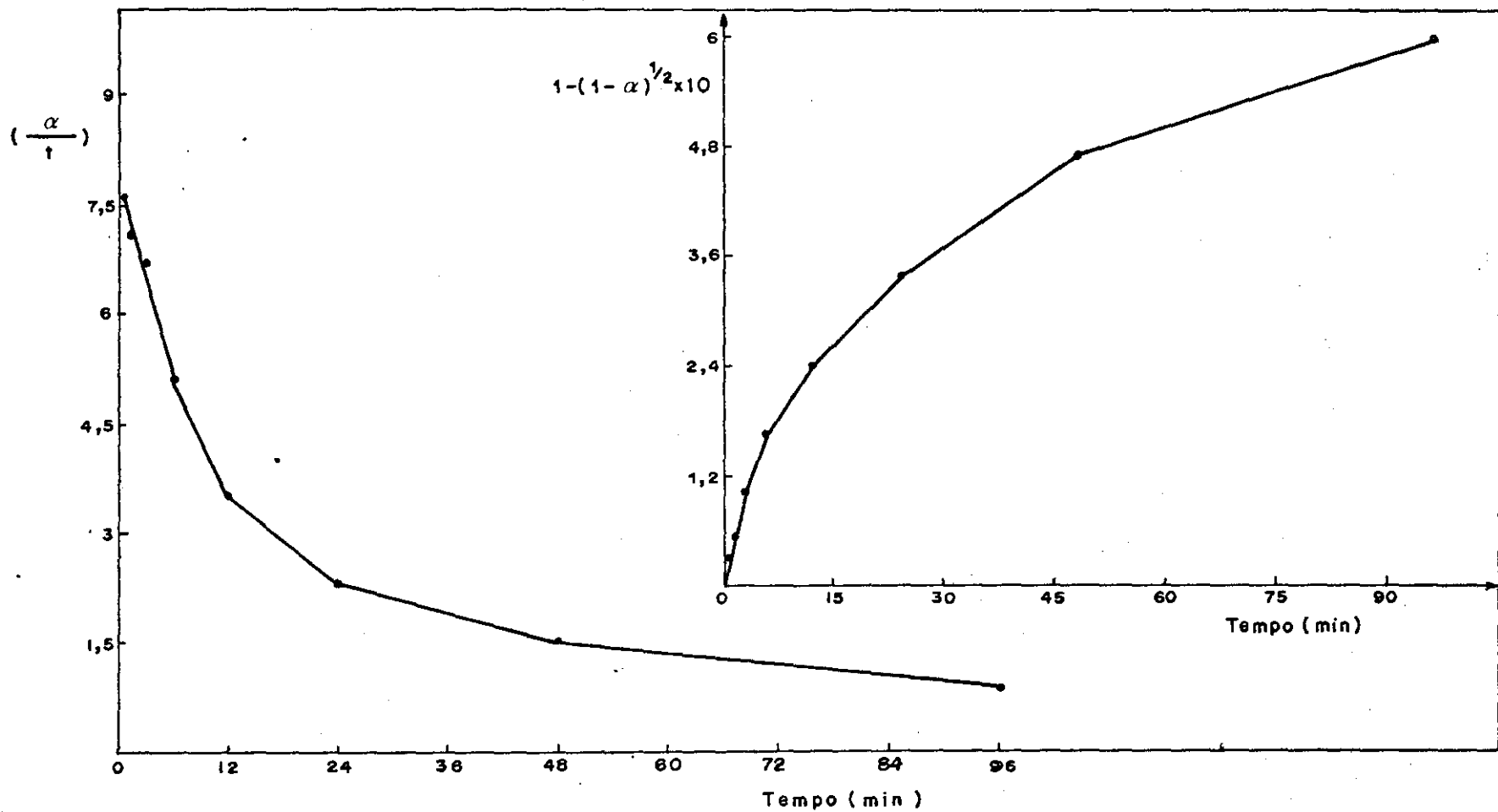


Figura (VII-44)

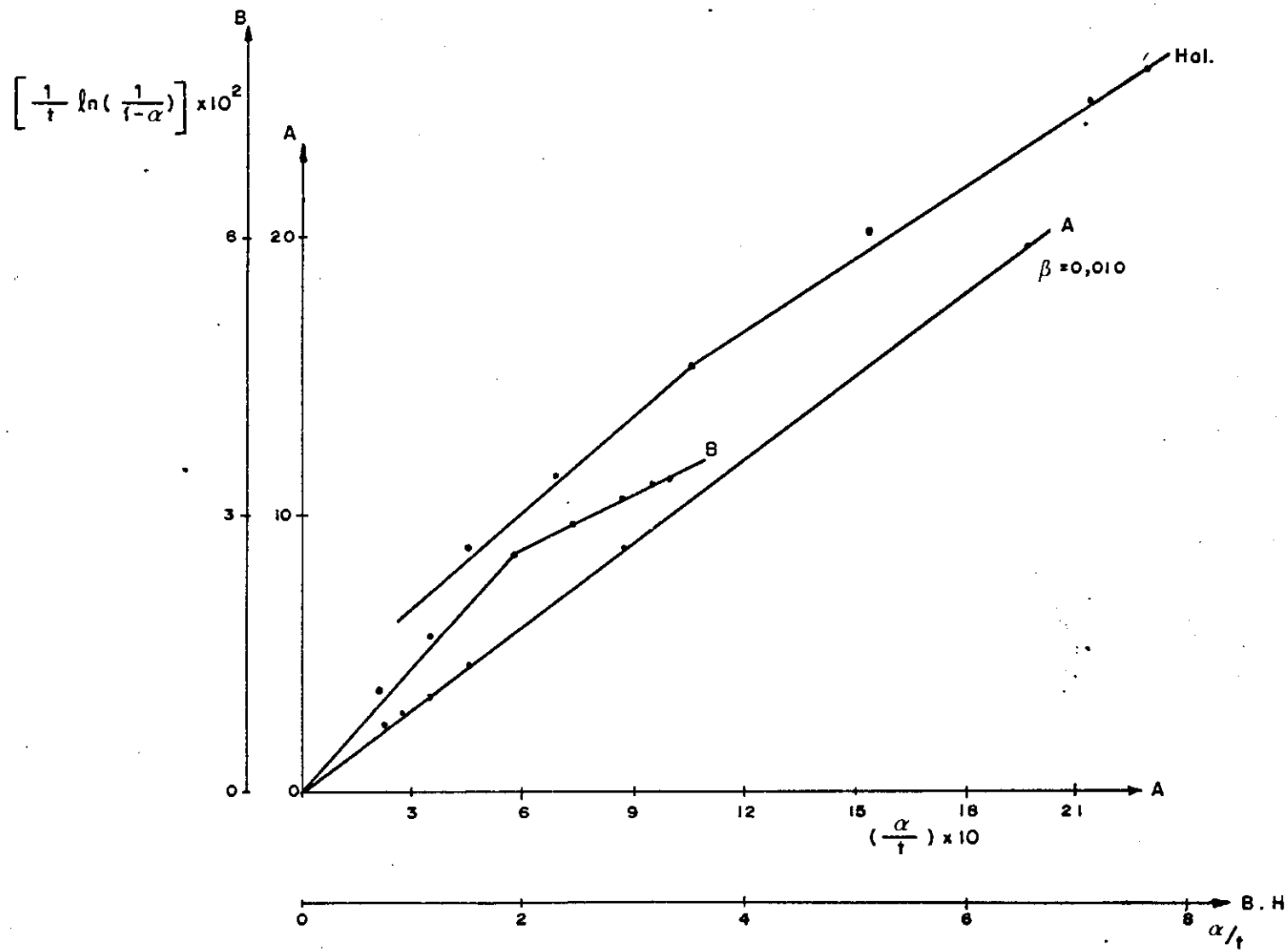


Figura (VII - 45)

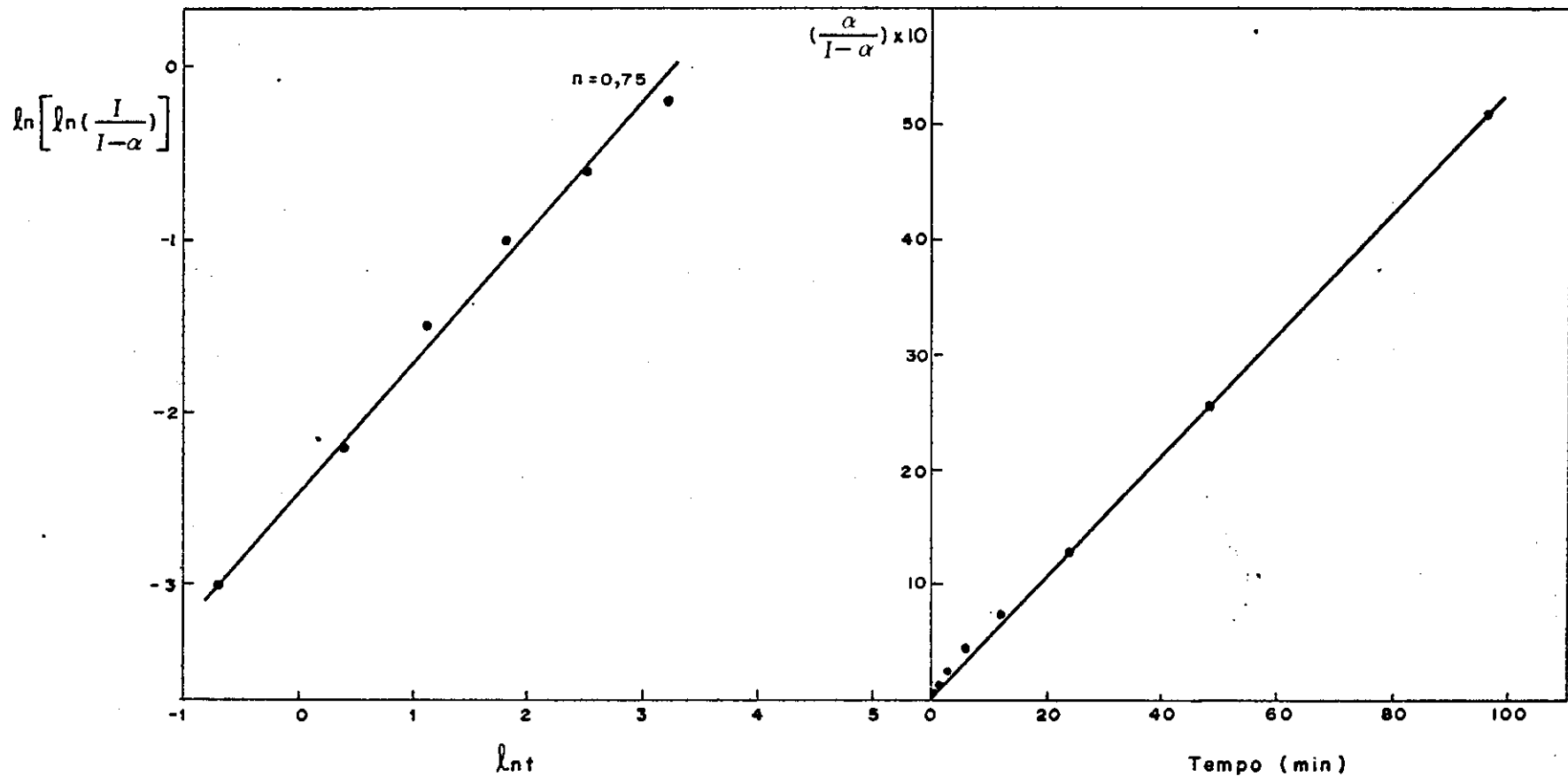


Figura (VII-46)

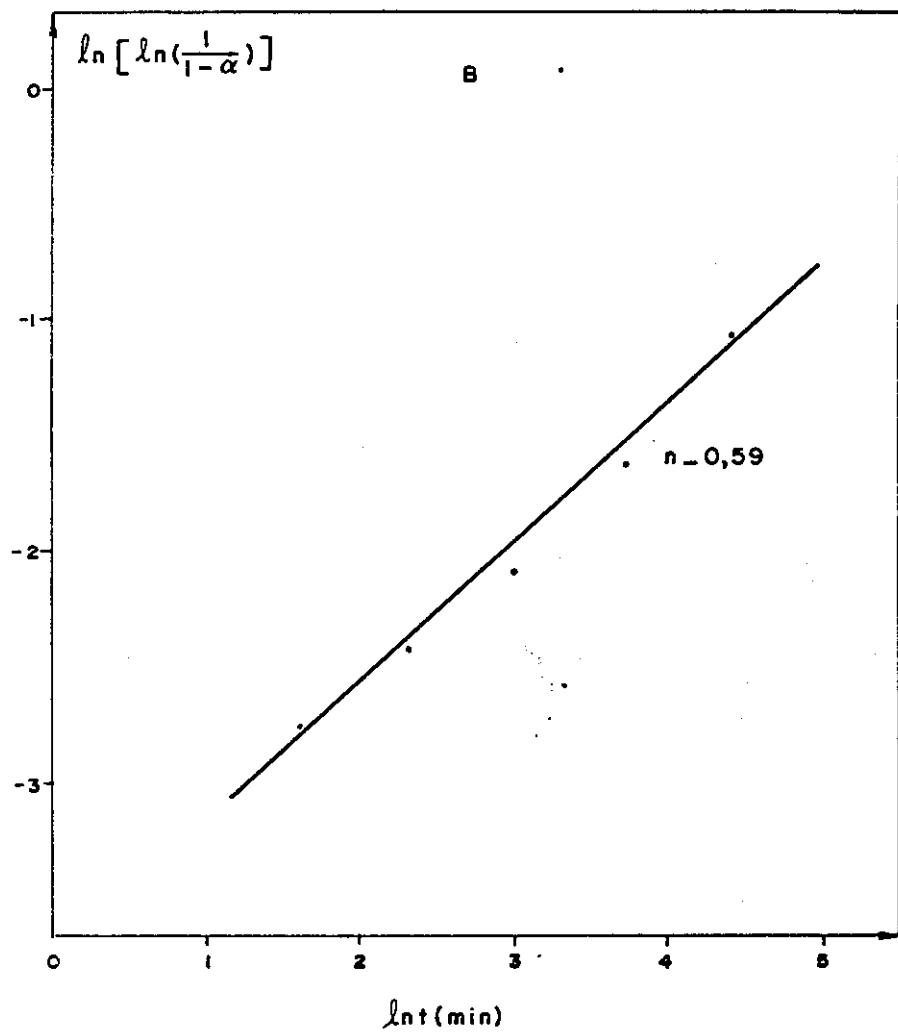
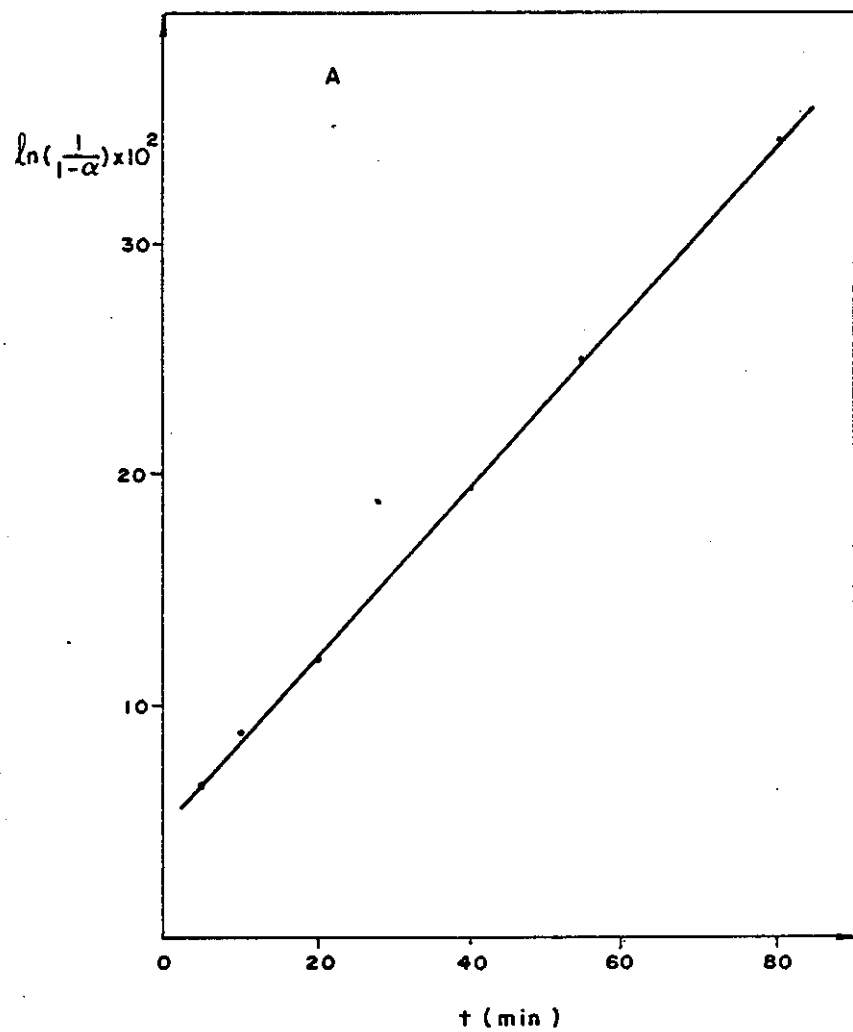


Fig. (VII - 47)

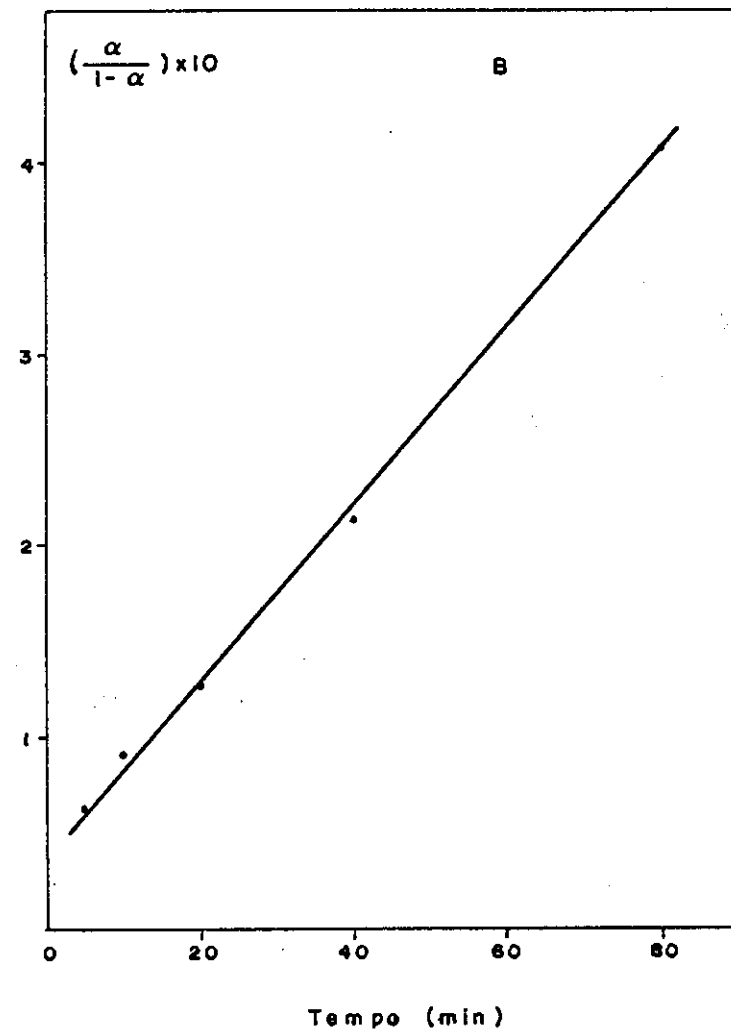
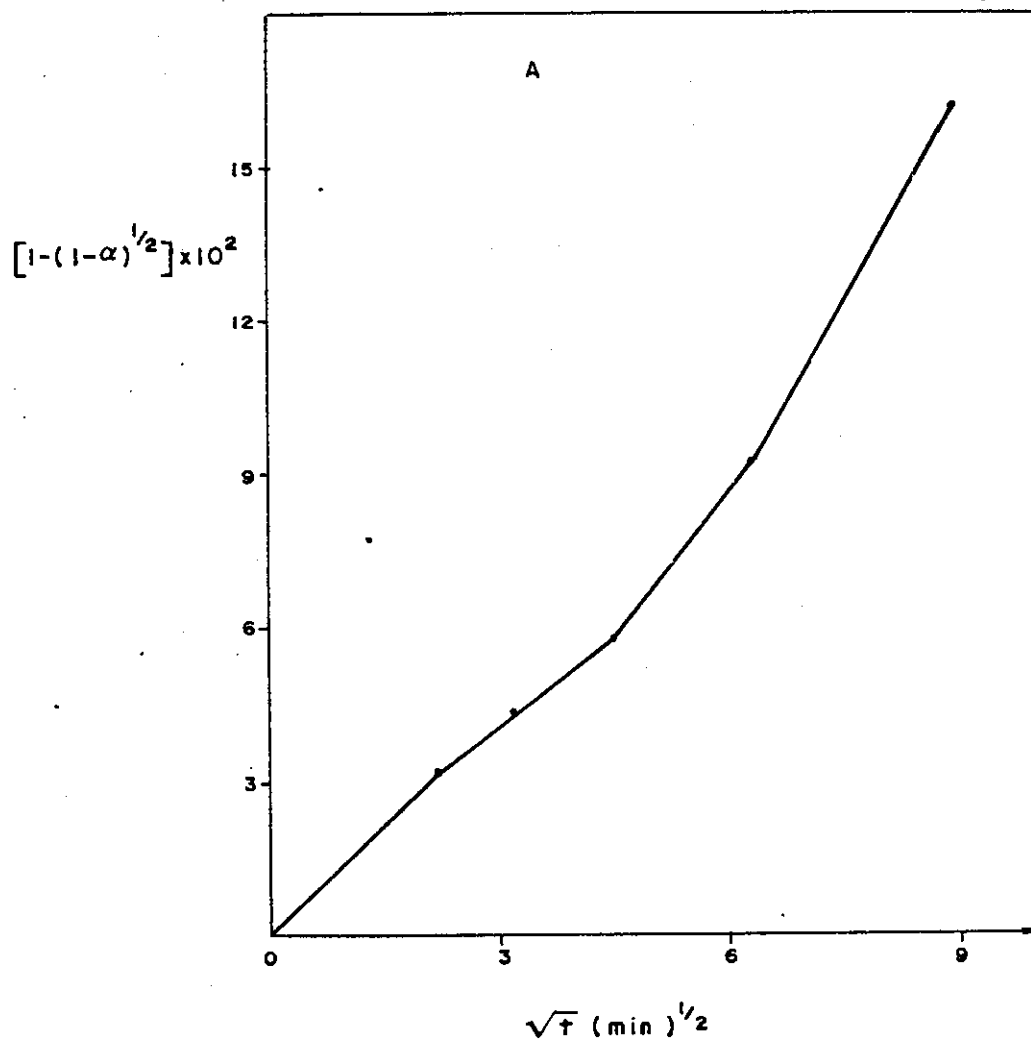


Fig.(VII-48)

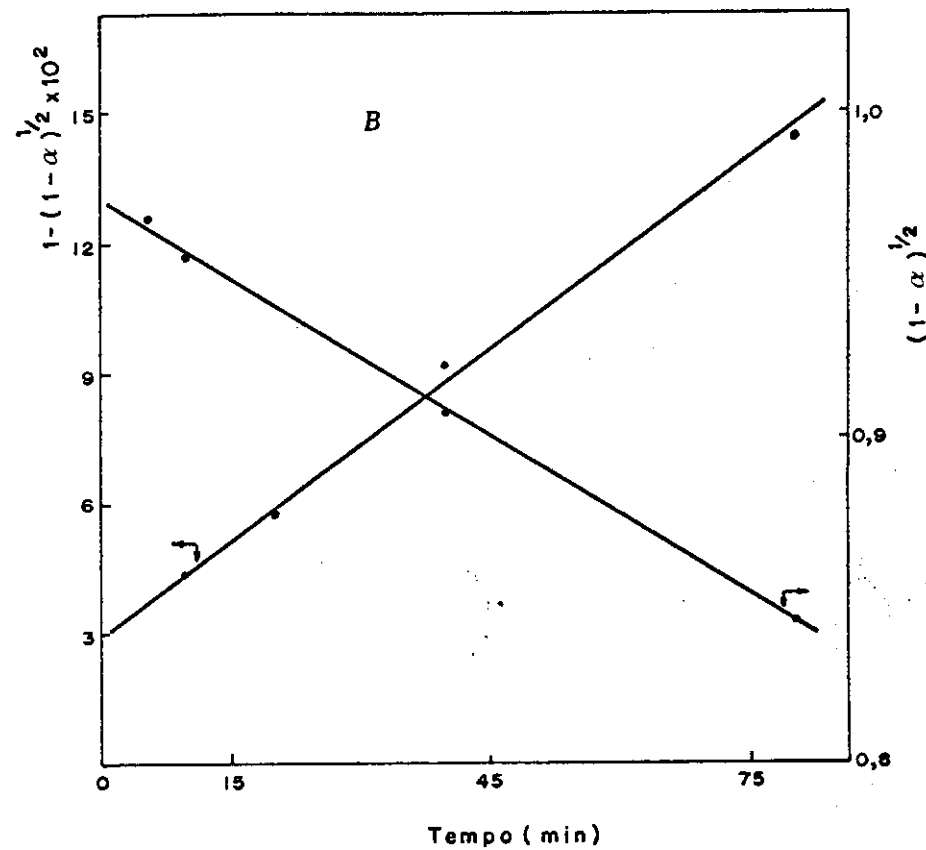
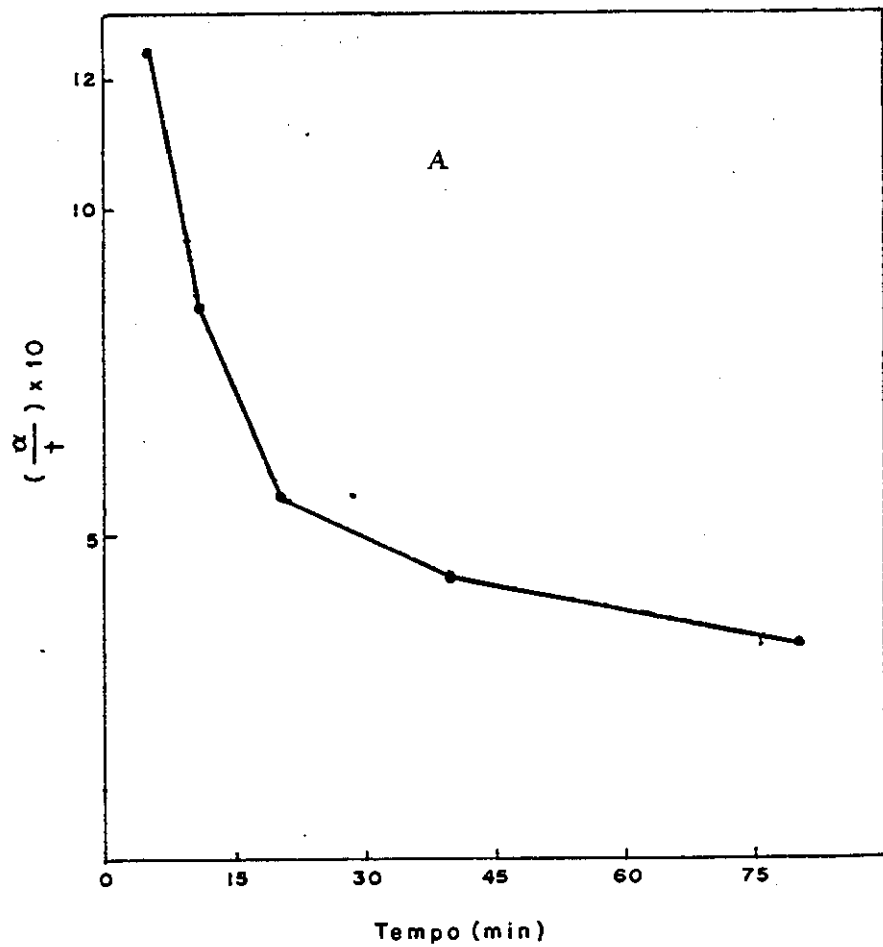


Figura (VII - 49)

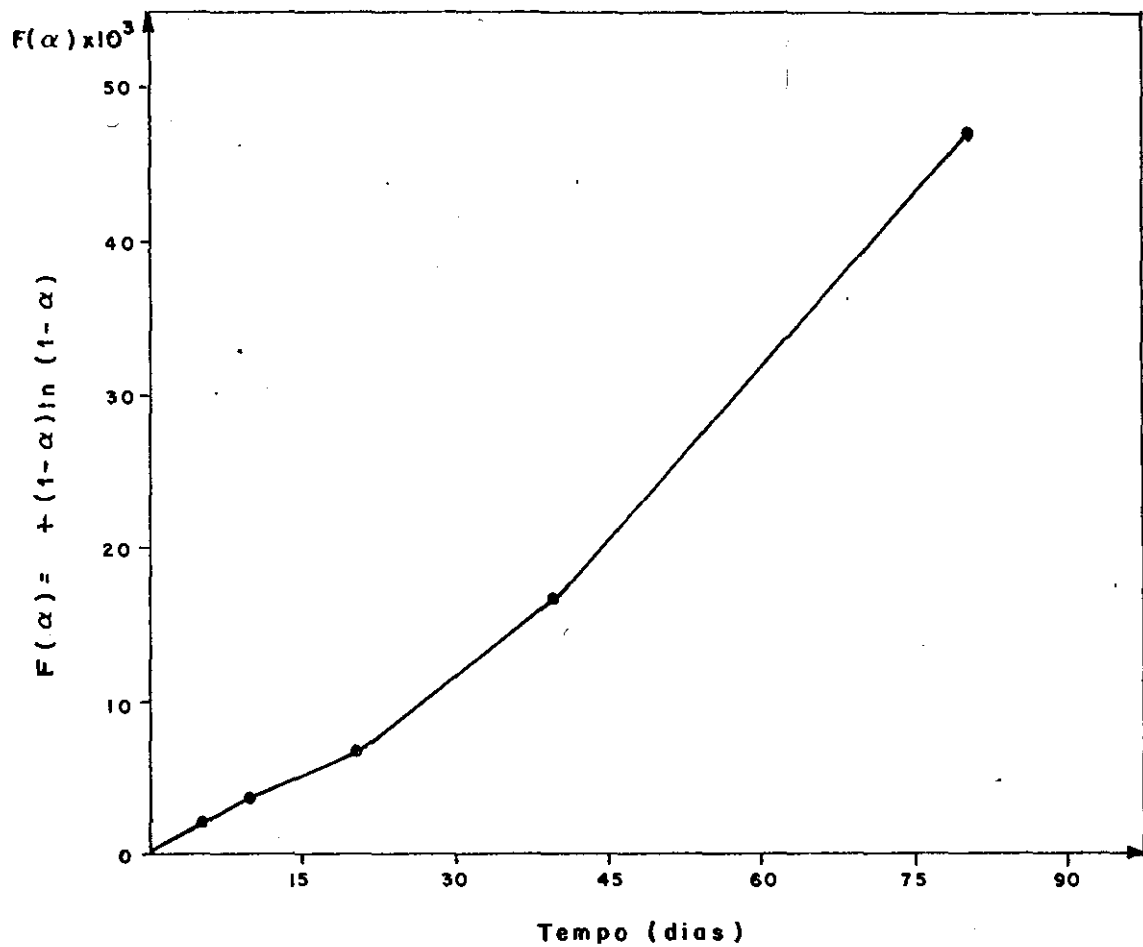


Figura (VII-50)

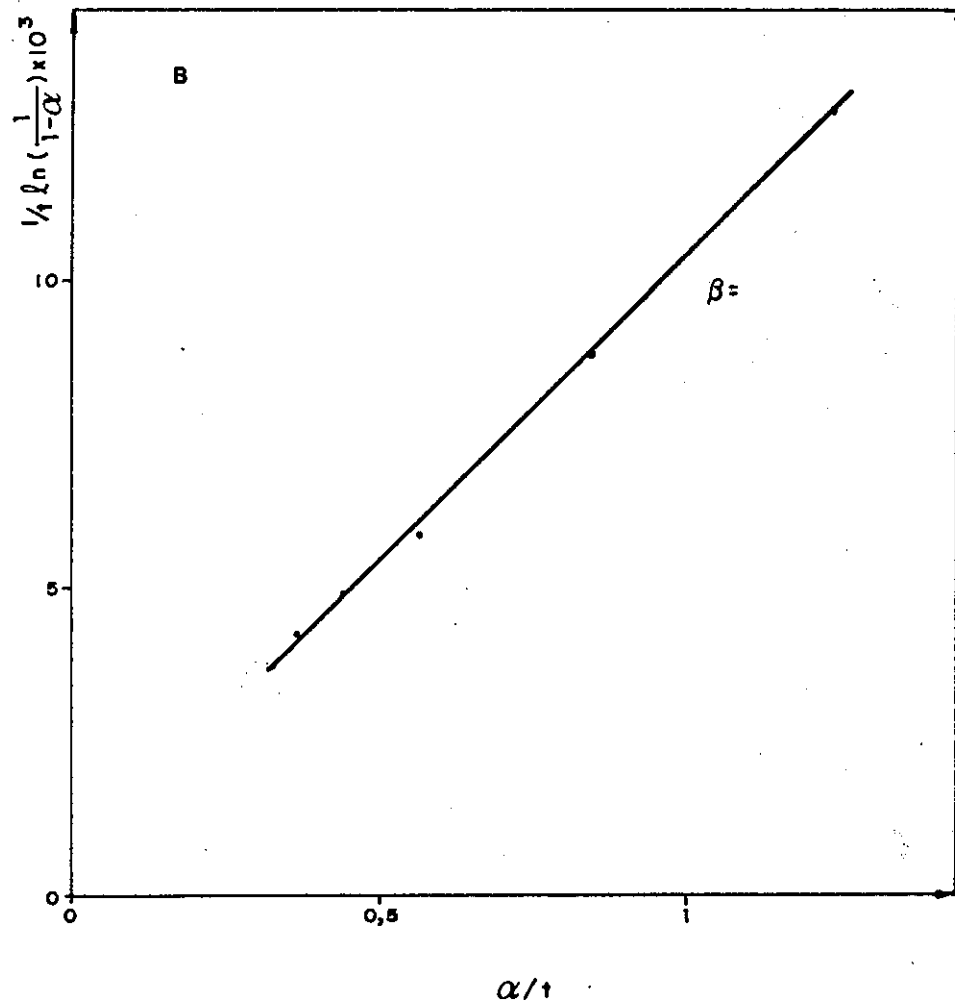
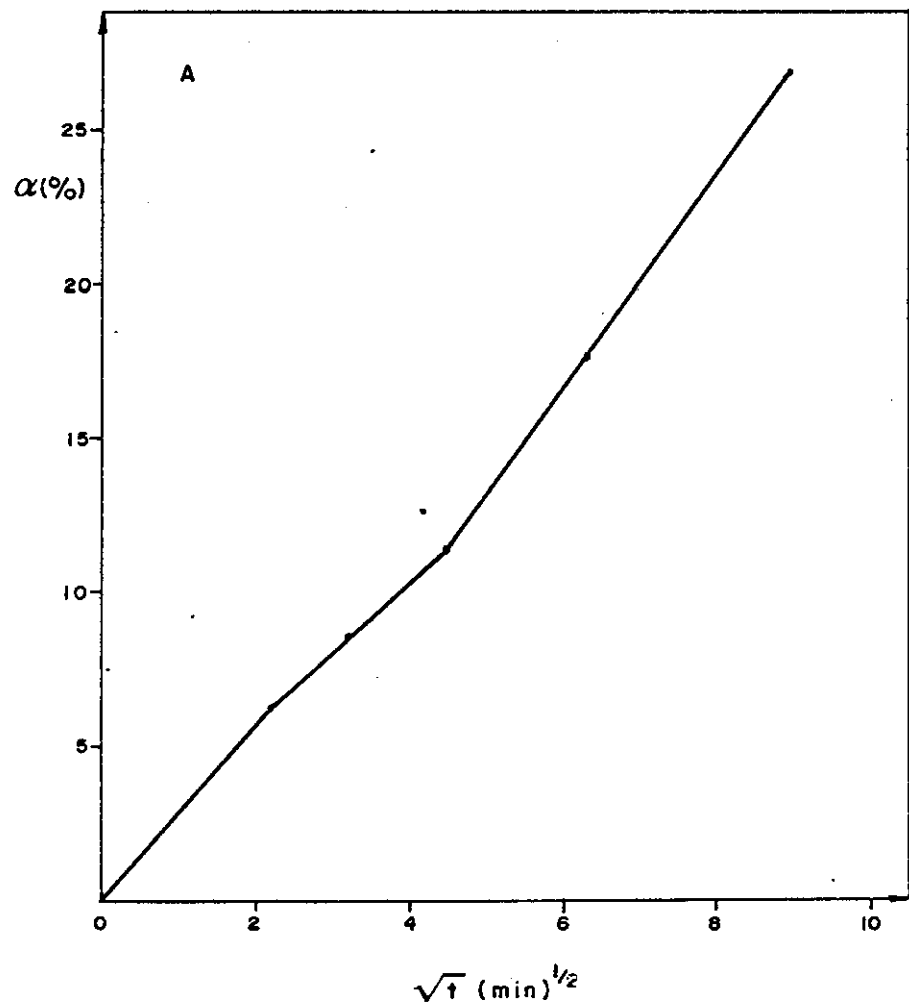
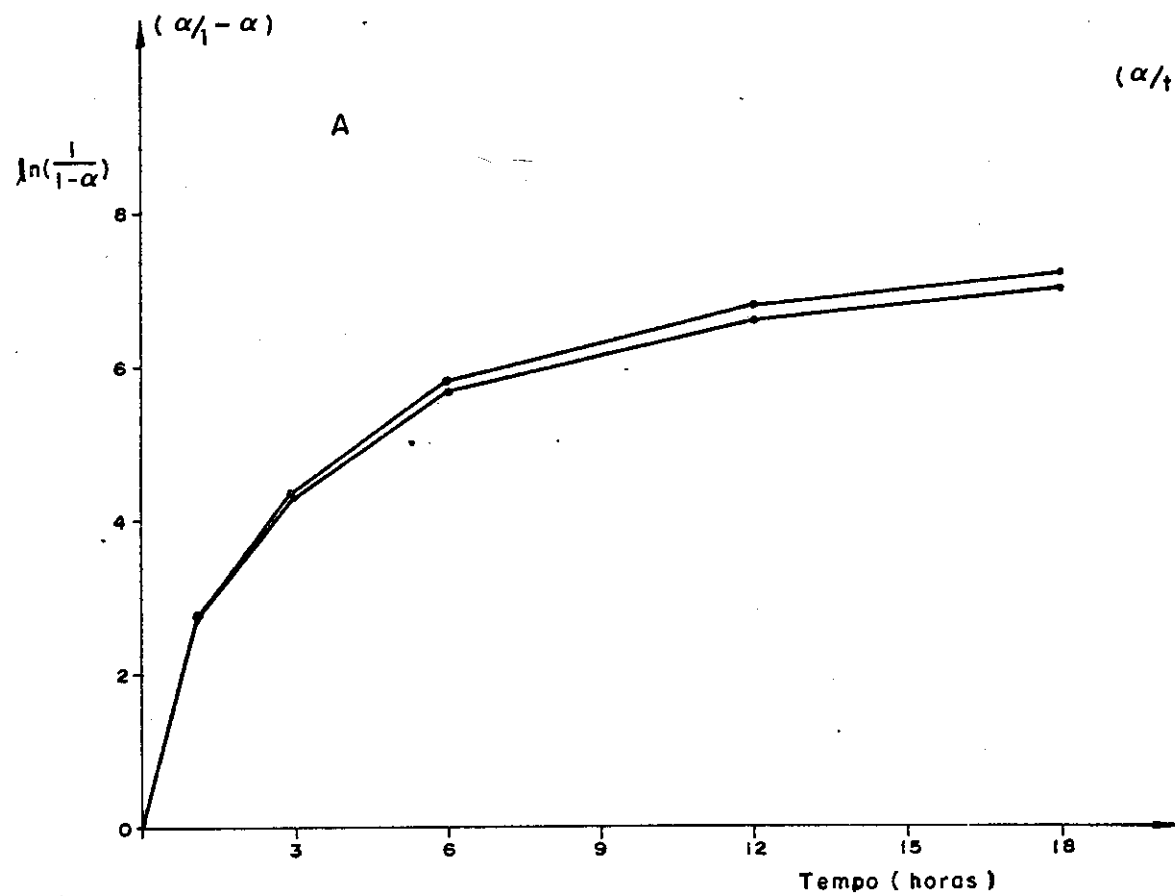


Fig. (VII-51)



A - 1ª Ordem
B - 2ª "

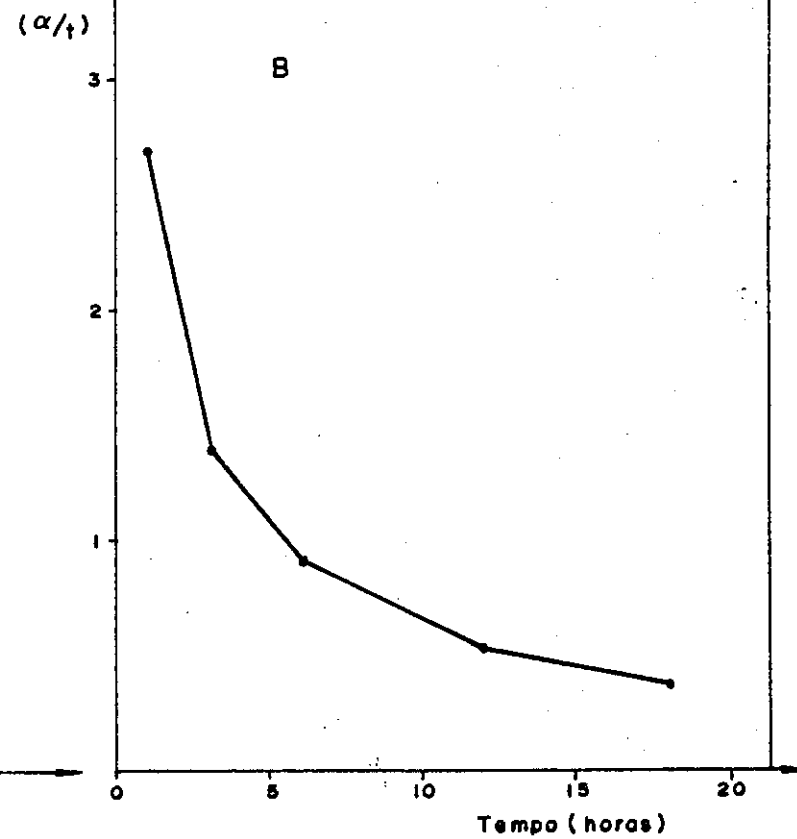


Fig. (VII-52)

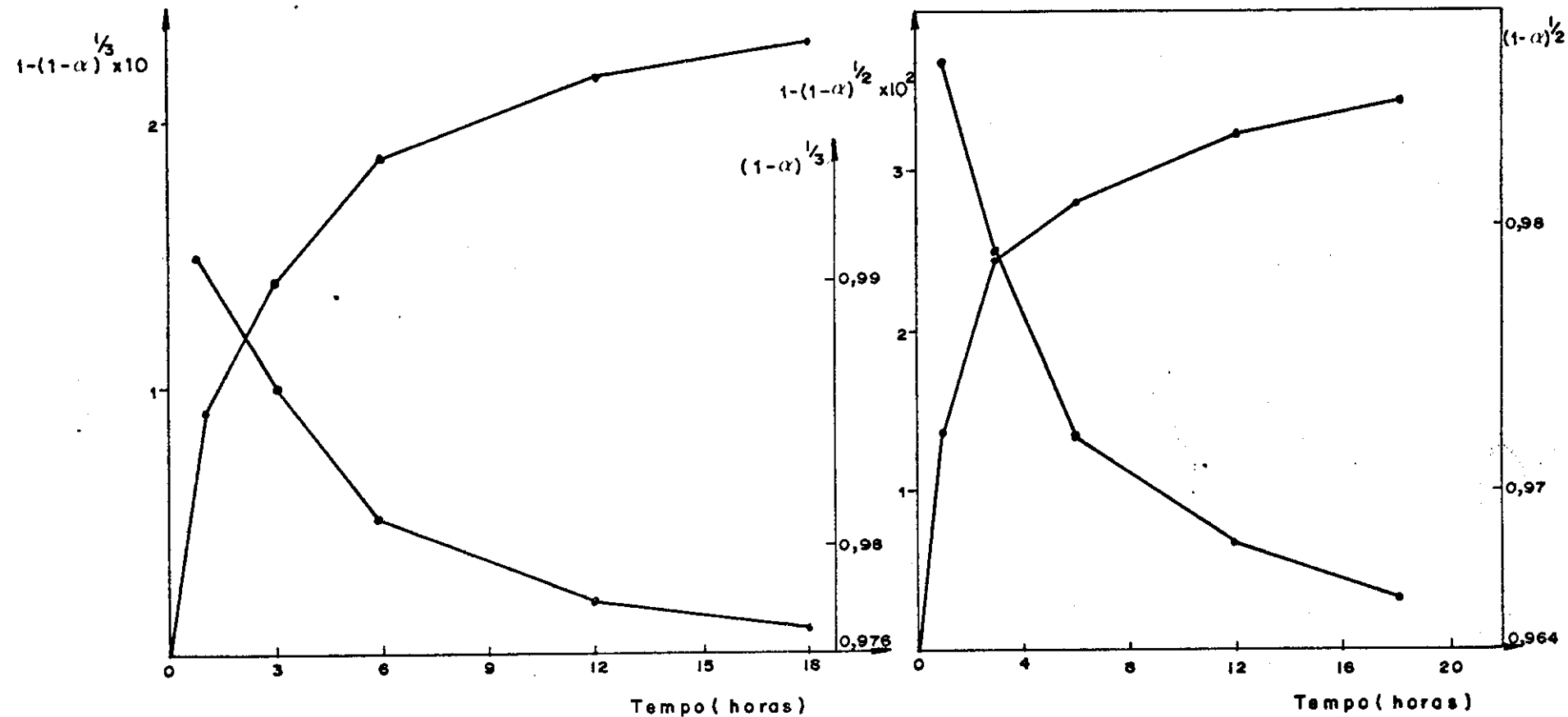


Figura (VII- 53)

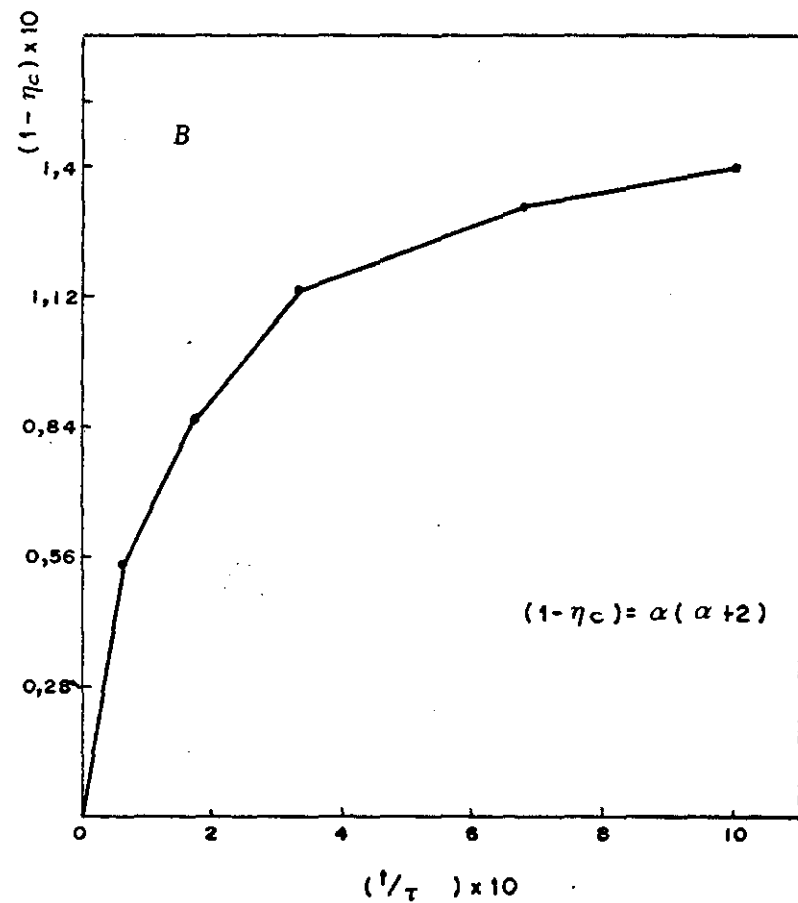
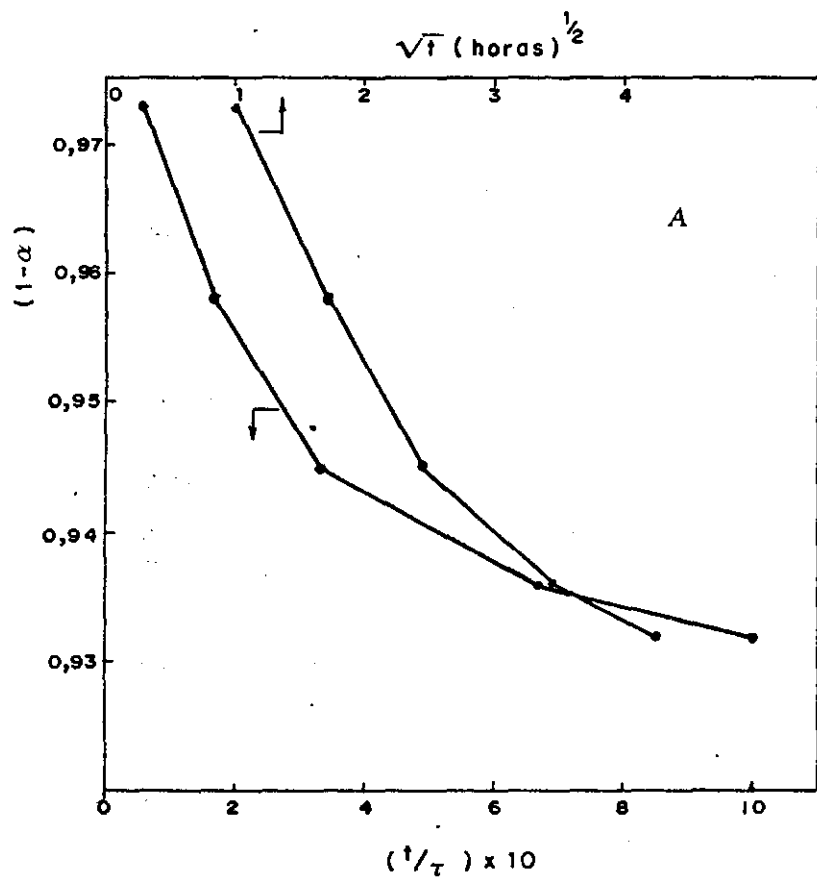


Figura (VII - 54)

$$F(\alpha) = 3 - 2\alpha - 3(1-\alpha)^{2/3}$$

$$G(\alpha) = 1 + 2(1-\alpha) - 3(1-\alpha)^{2/3}$$

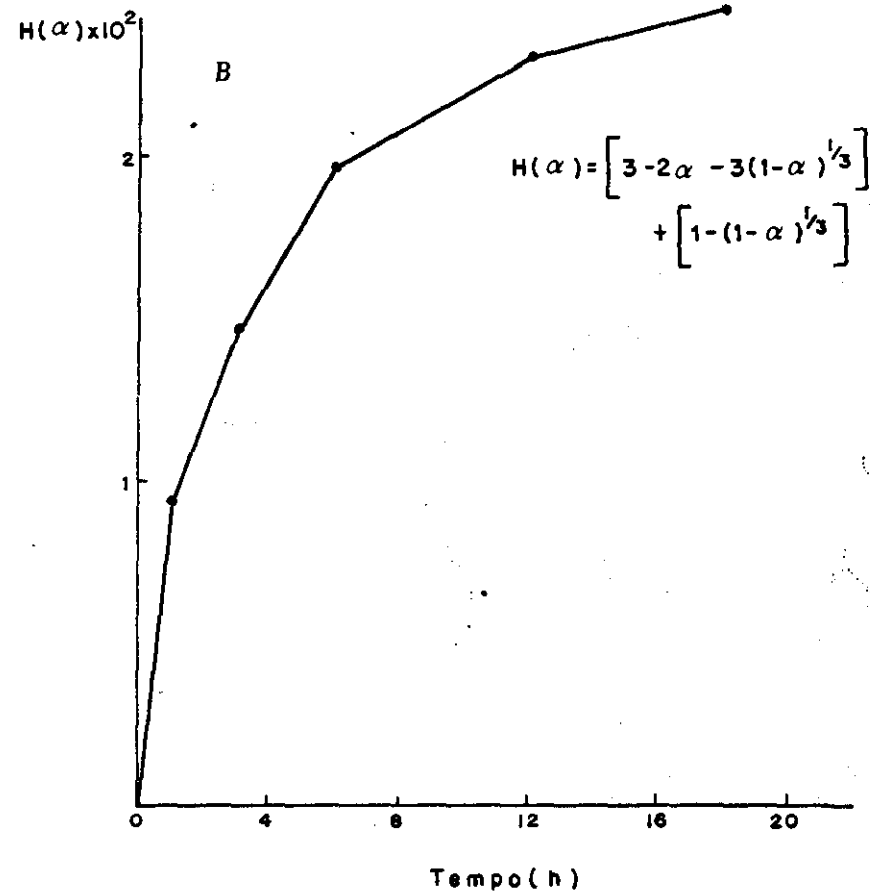
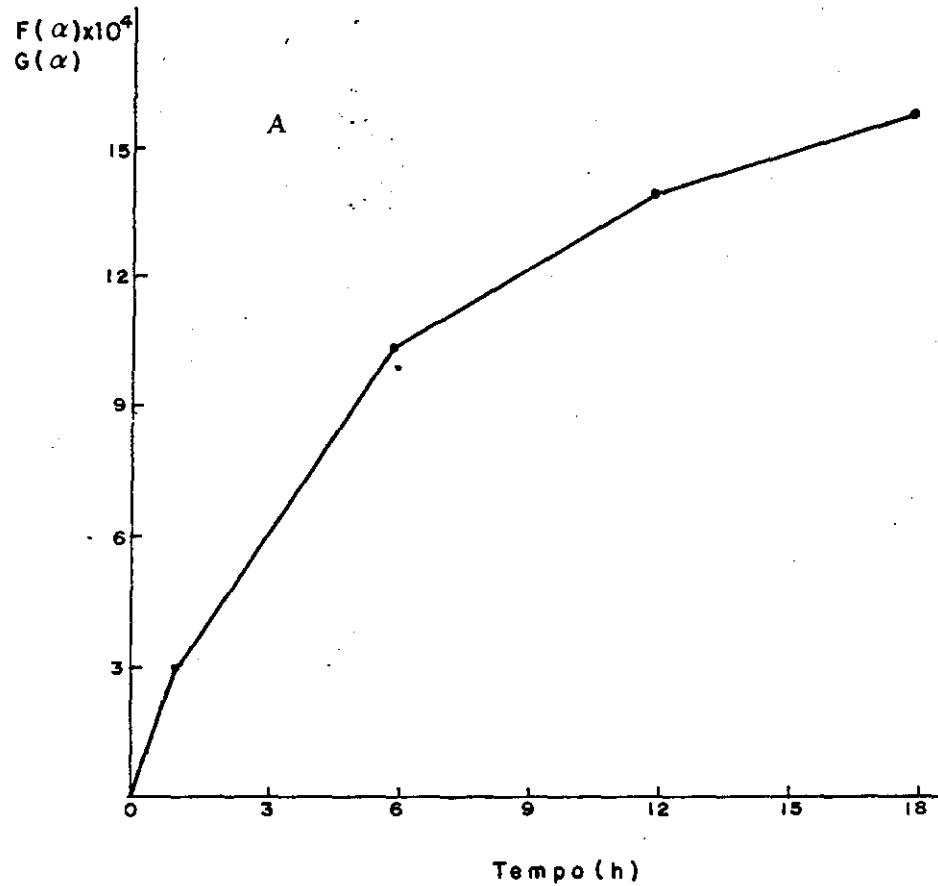
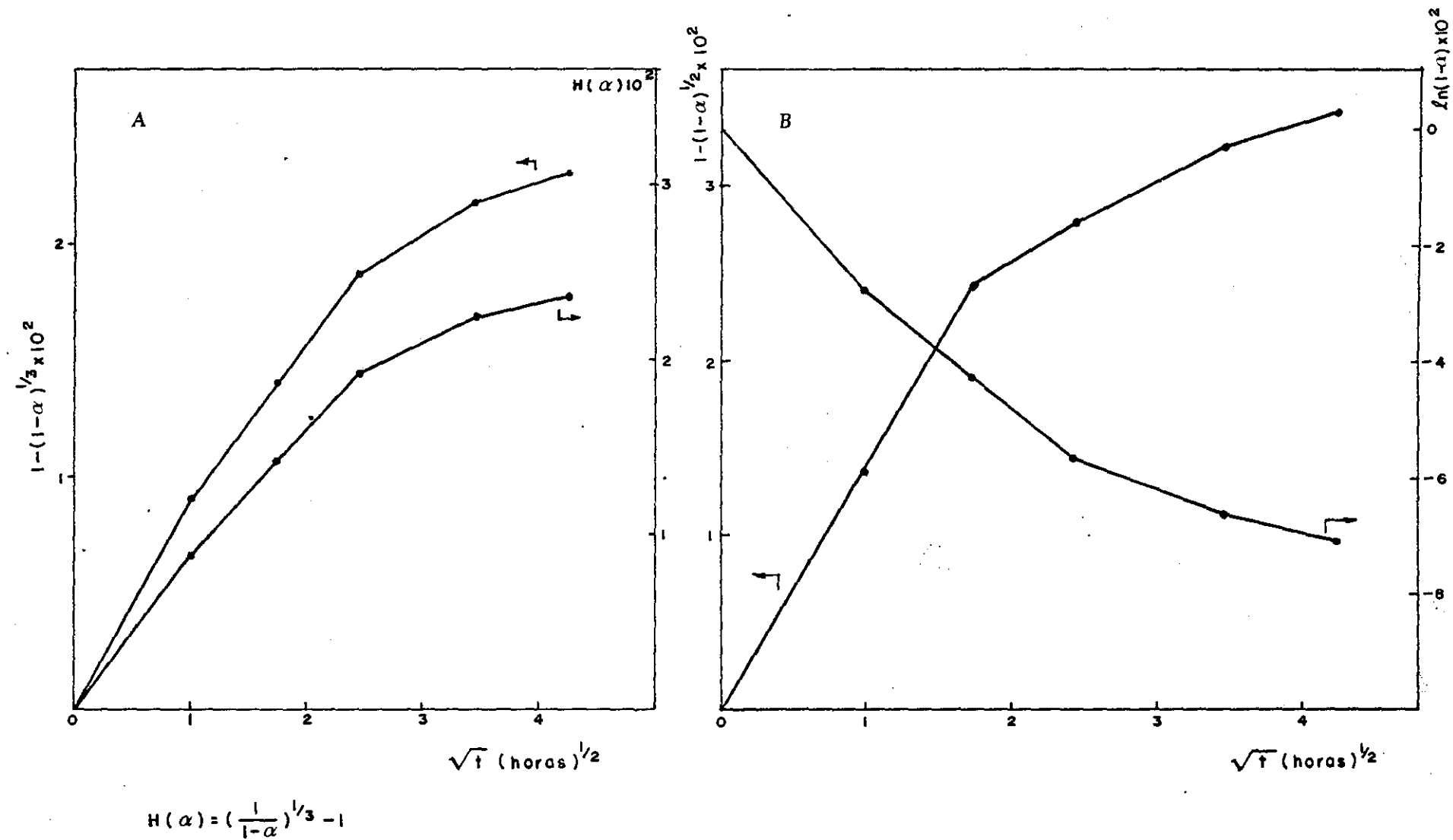
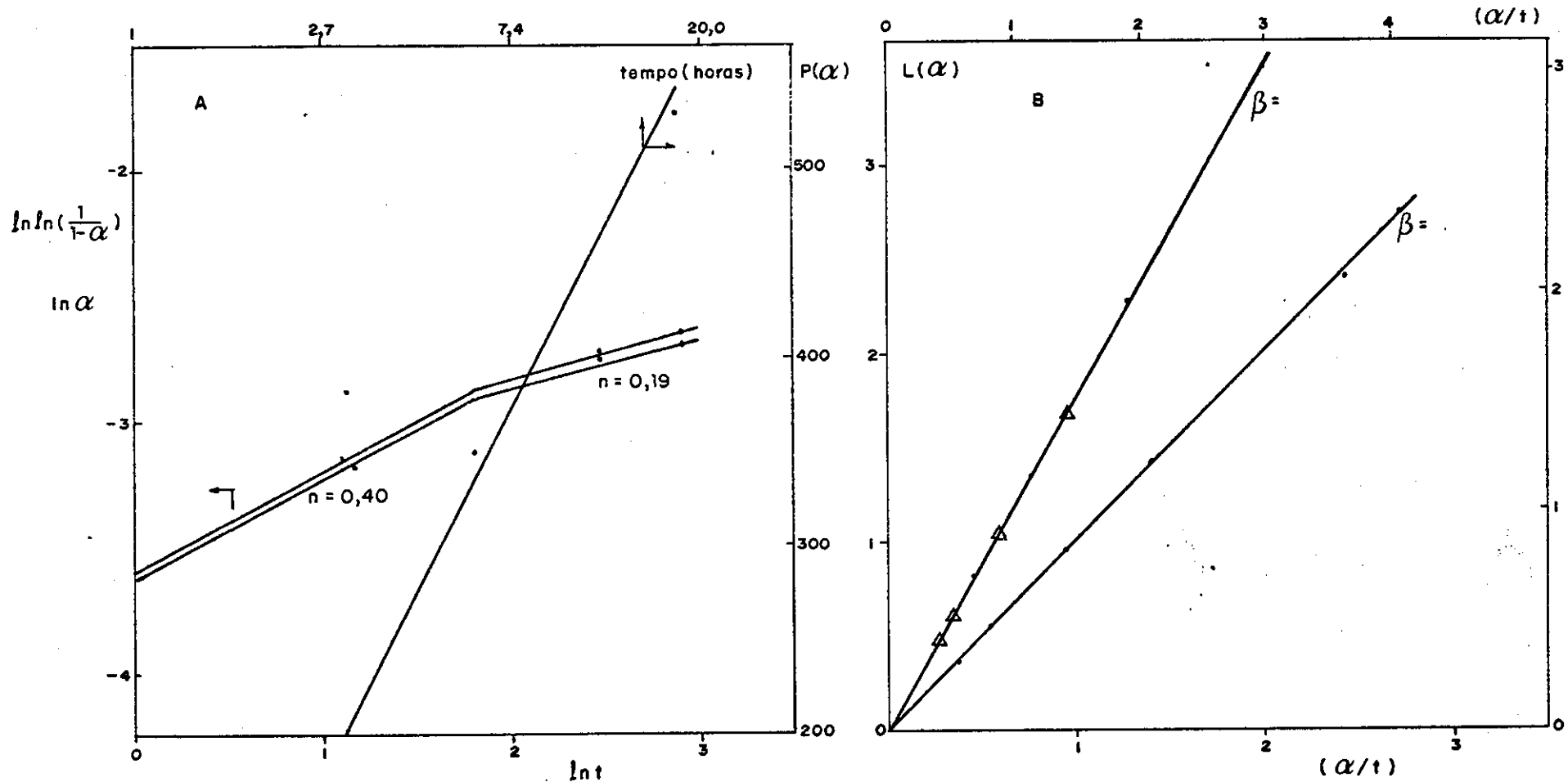


Figura (VII - 55)



Fig(VII - 56)



$$P(\alpha) = [1 - (1-\alpha)^{1/3}] \times 10^6$$

$$L(\alpha) = [1/t \ln(1/(1-\alpha))] \times 10^2$$

- Quartz
- △ Quartz + Feldspar

Figura (VII-57)

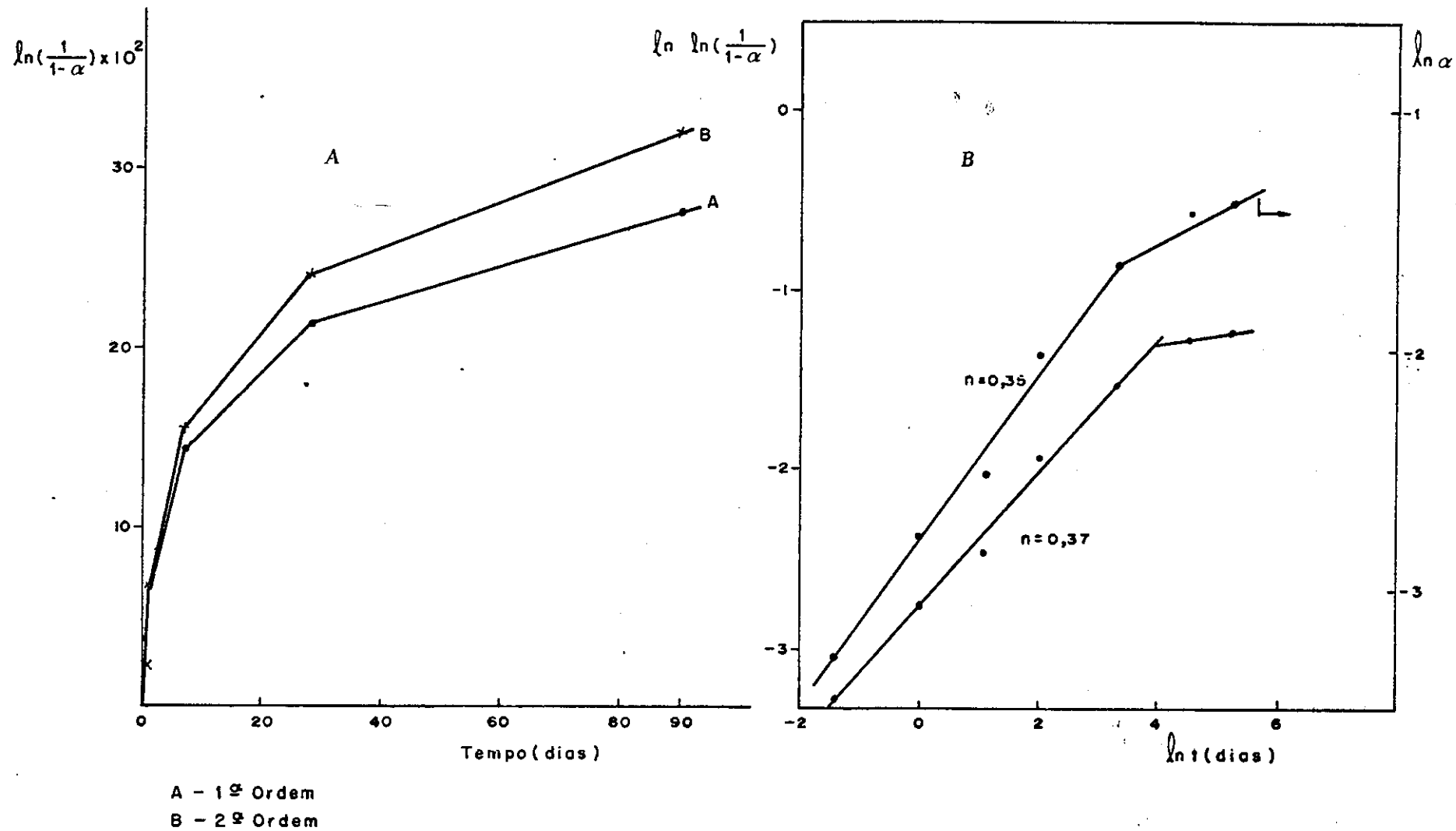
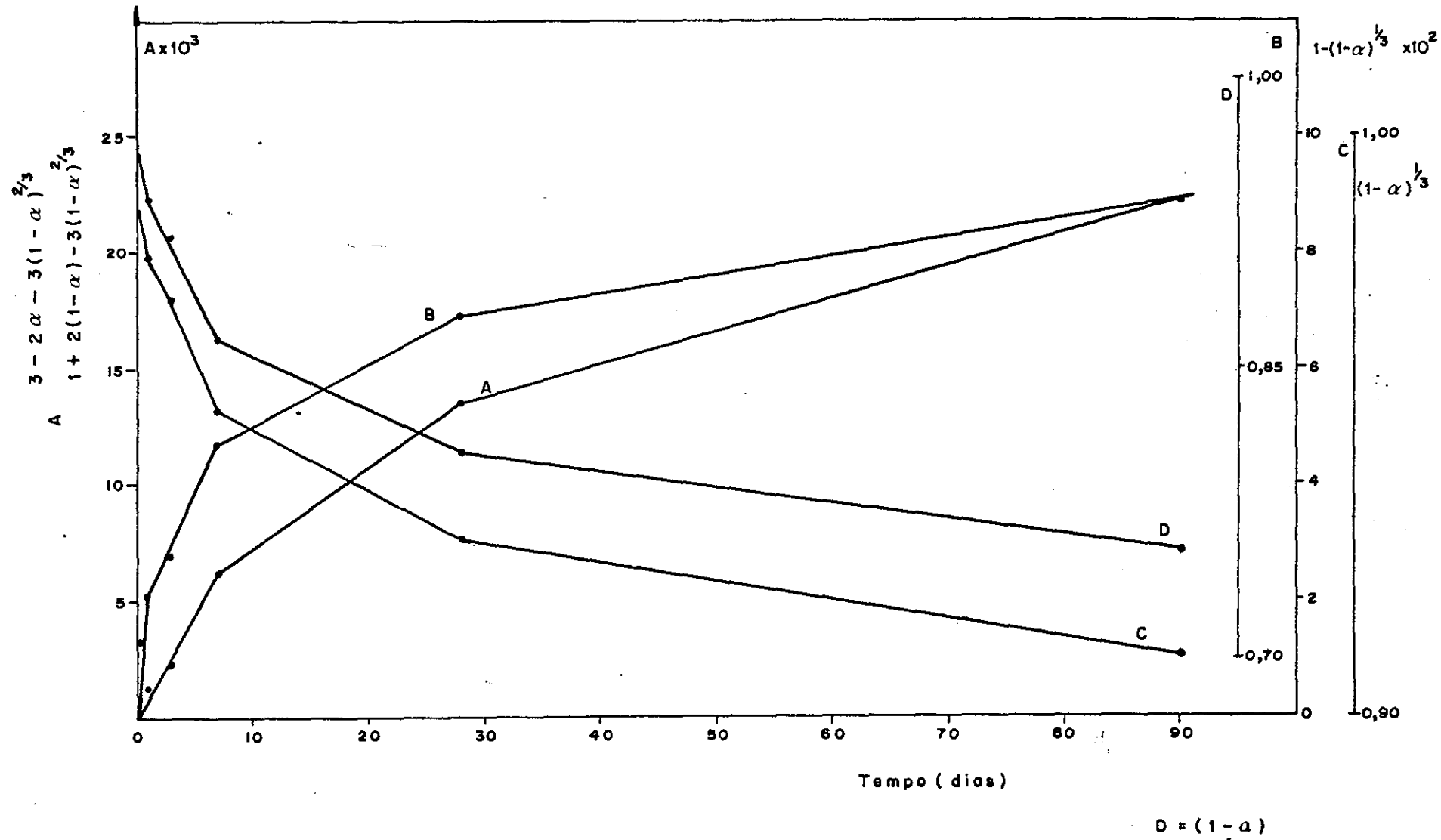


Figura (VII - 58)



Figura(VII - 59)

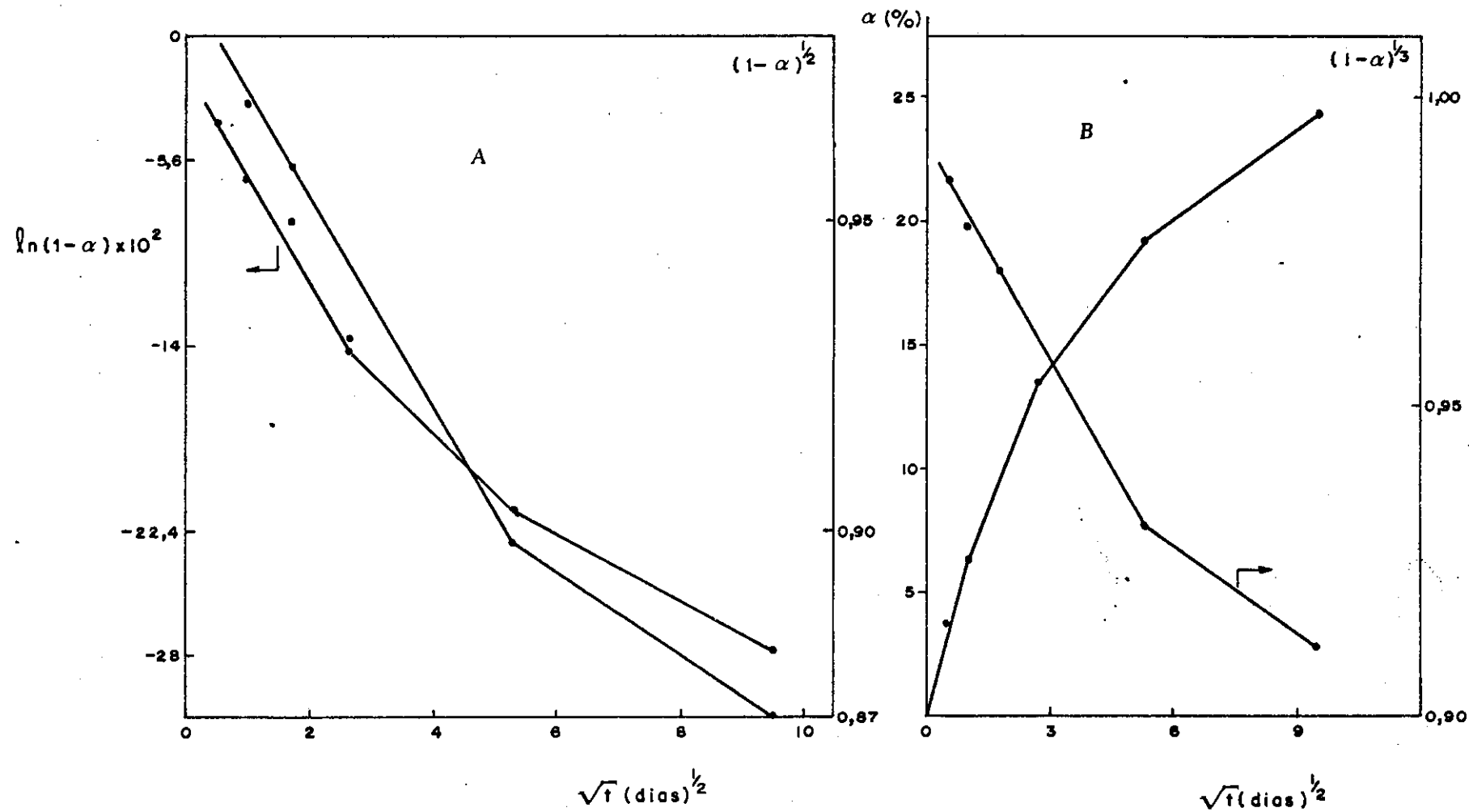


Figura (VII- 60)

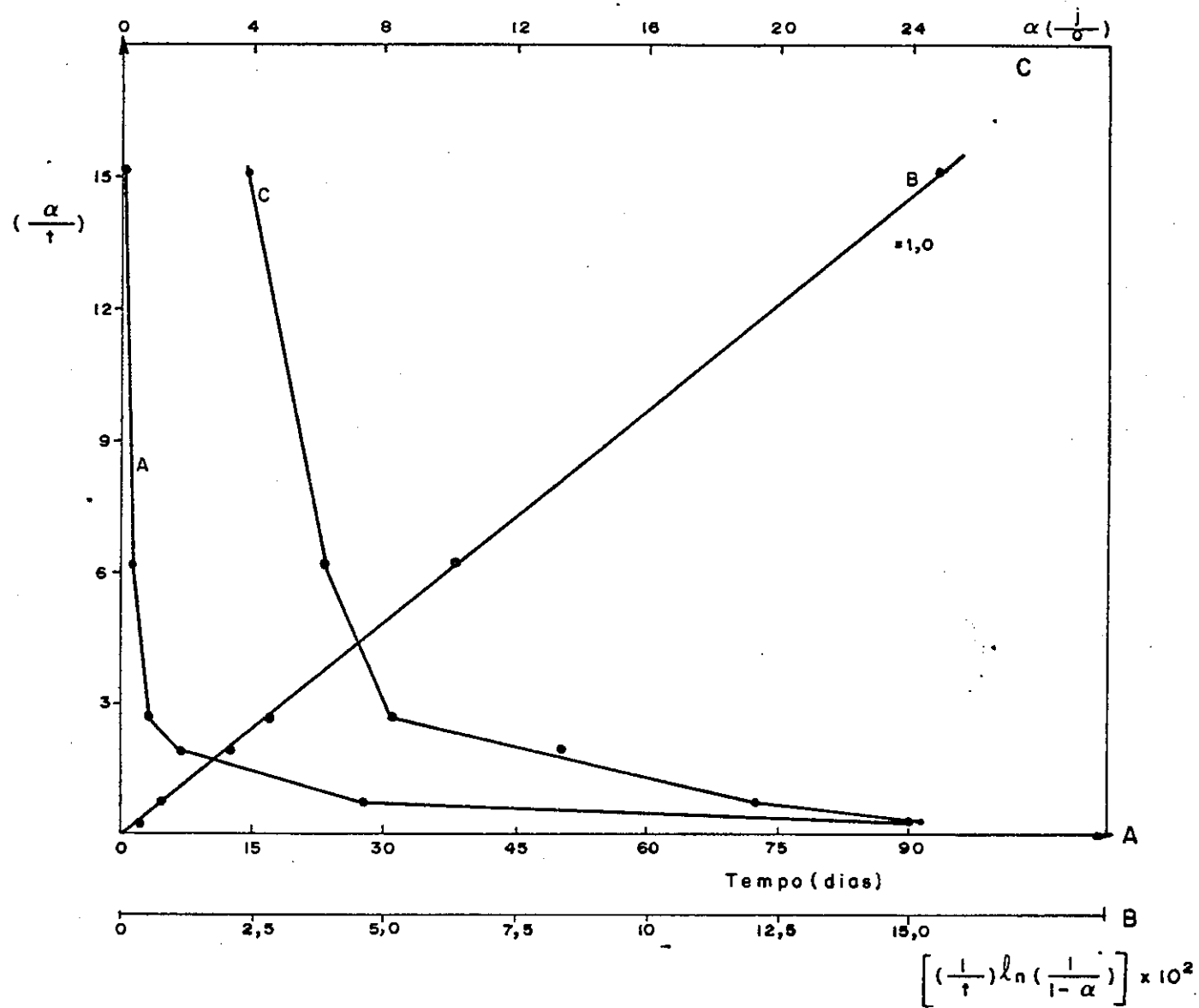
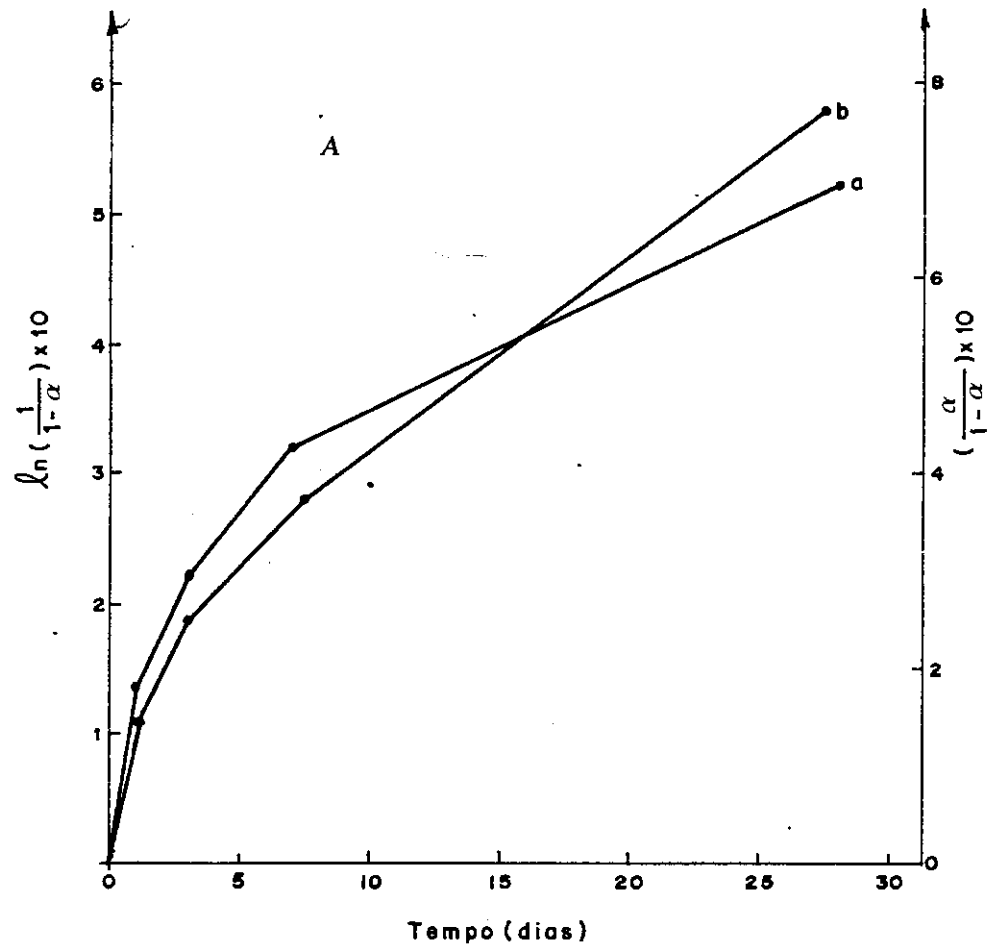


Figura (VII-61)



a- 12ª ordem
b- 2ª "

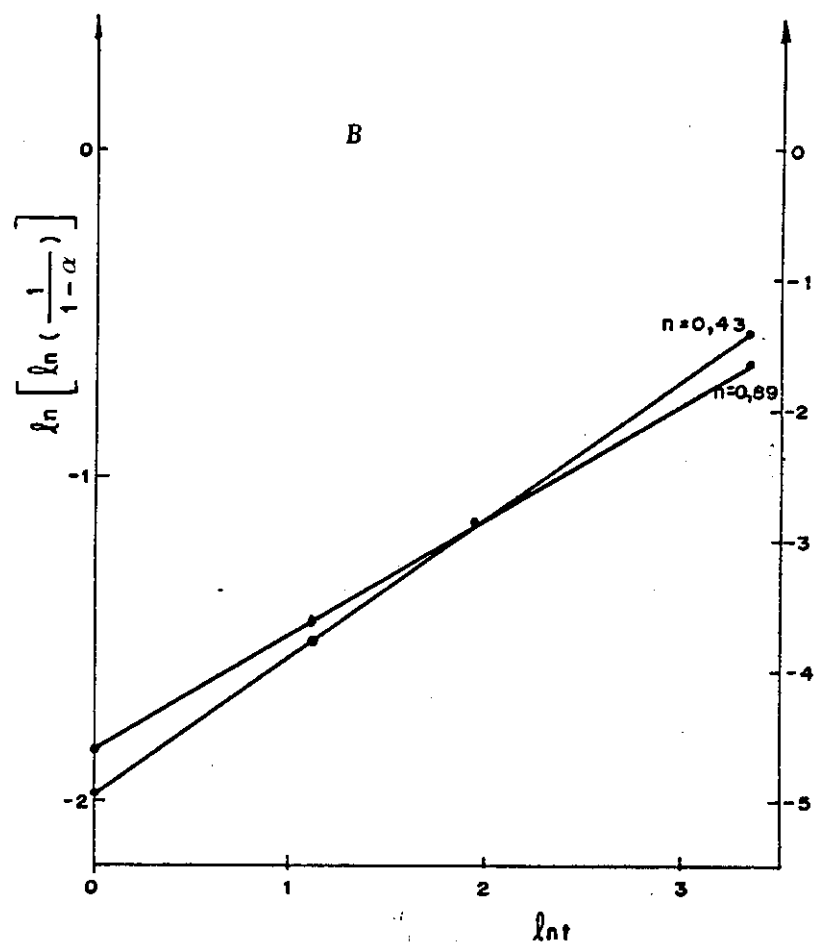


Figura (VII-62)

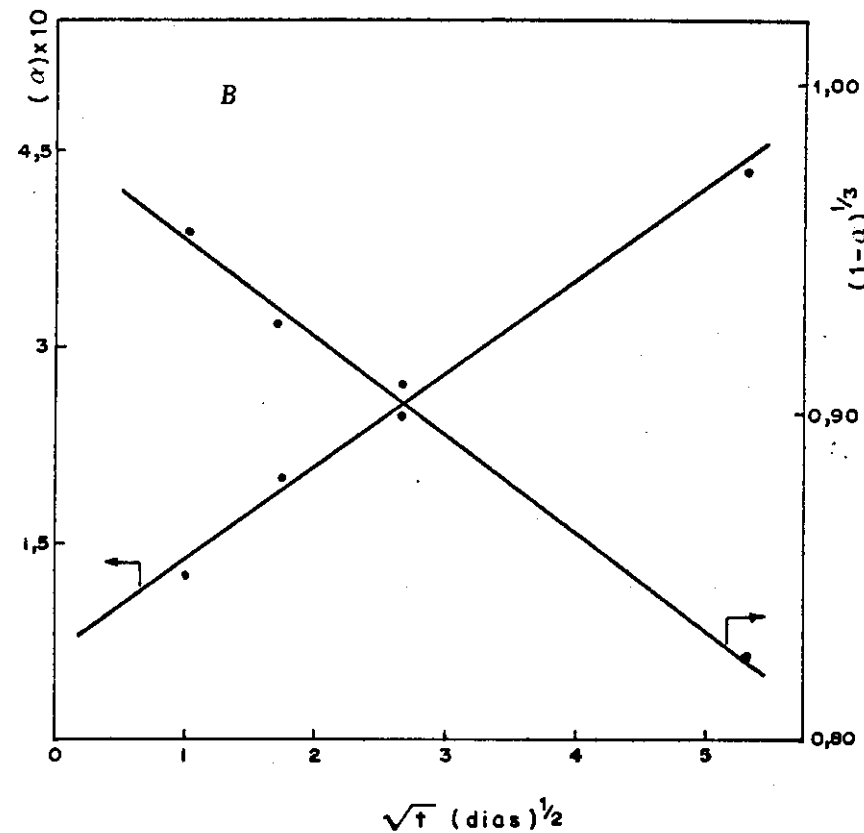
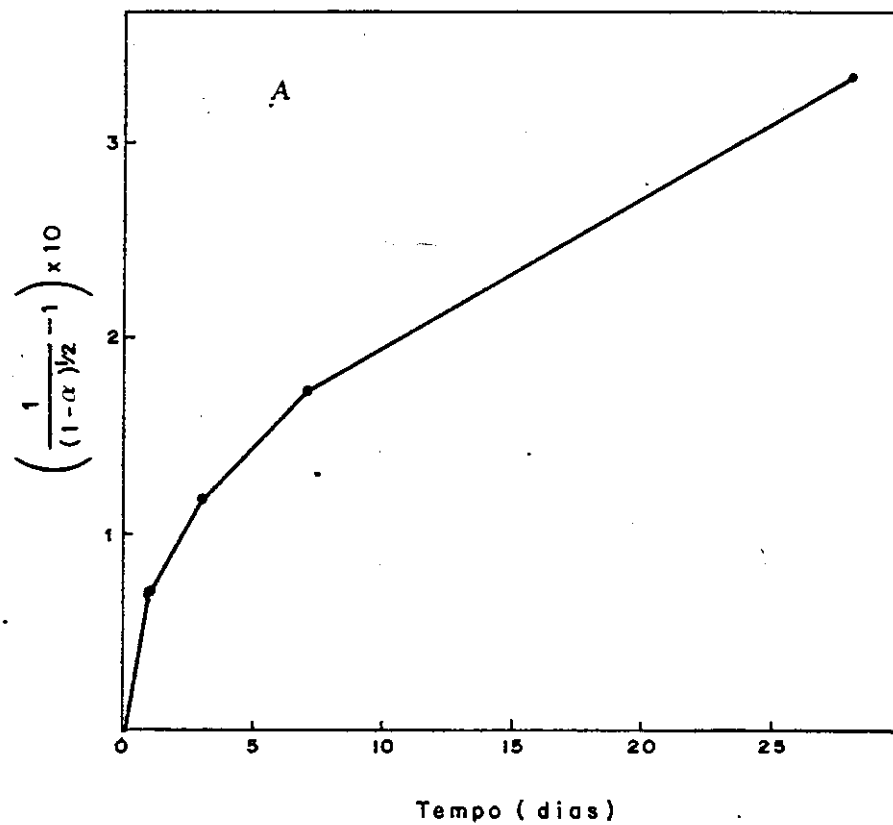
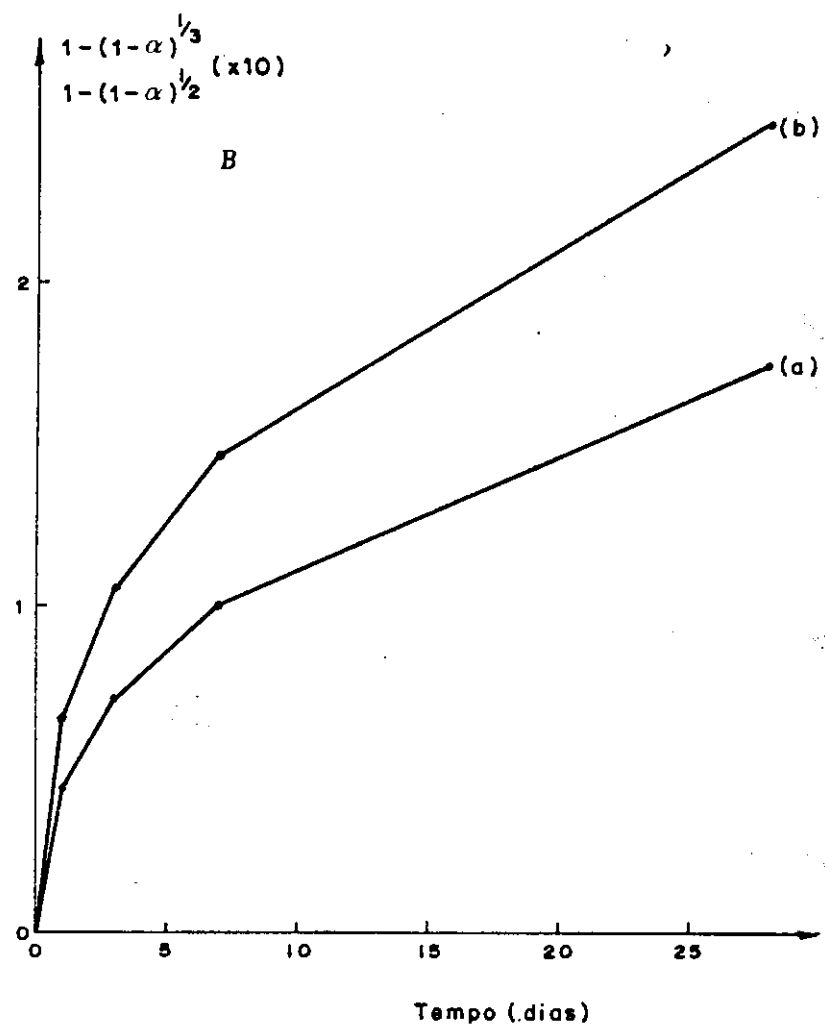
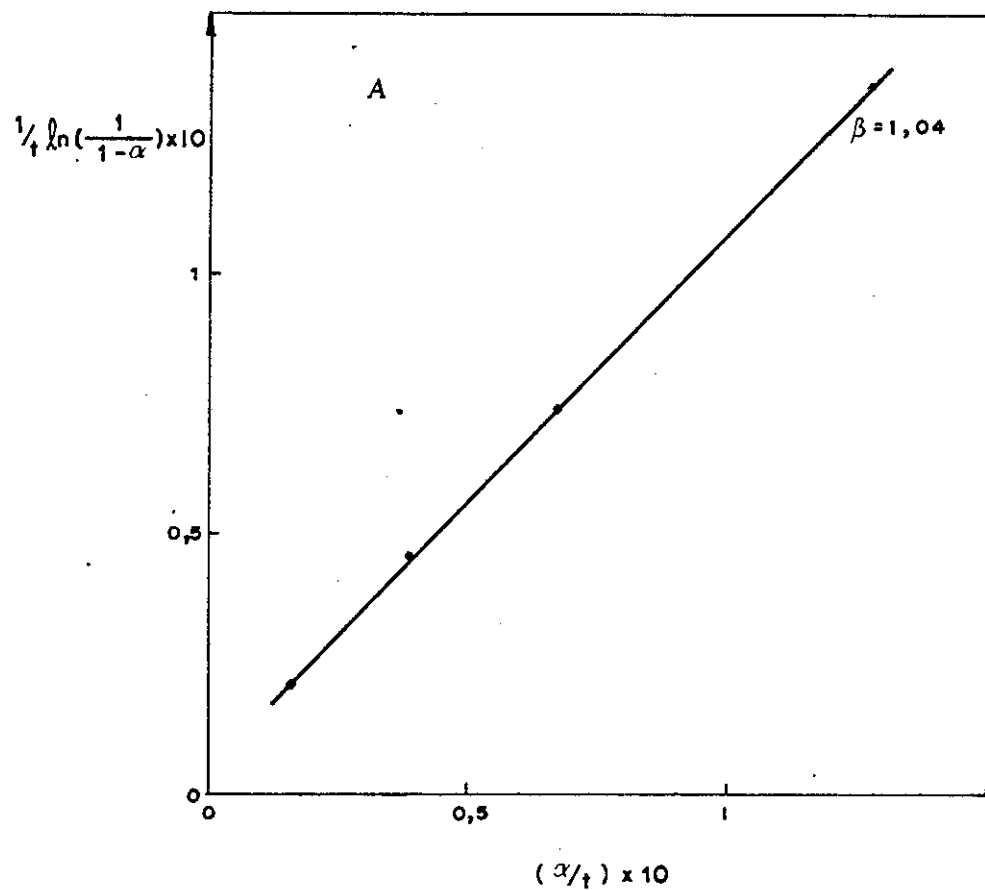
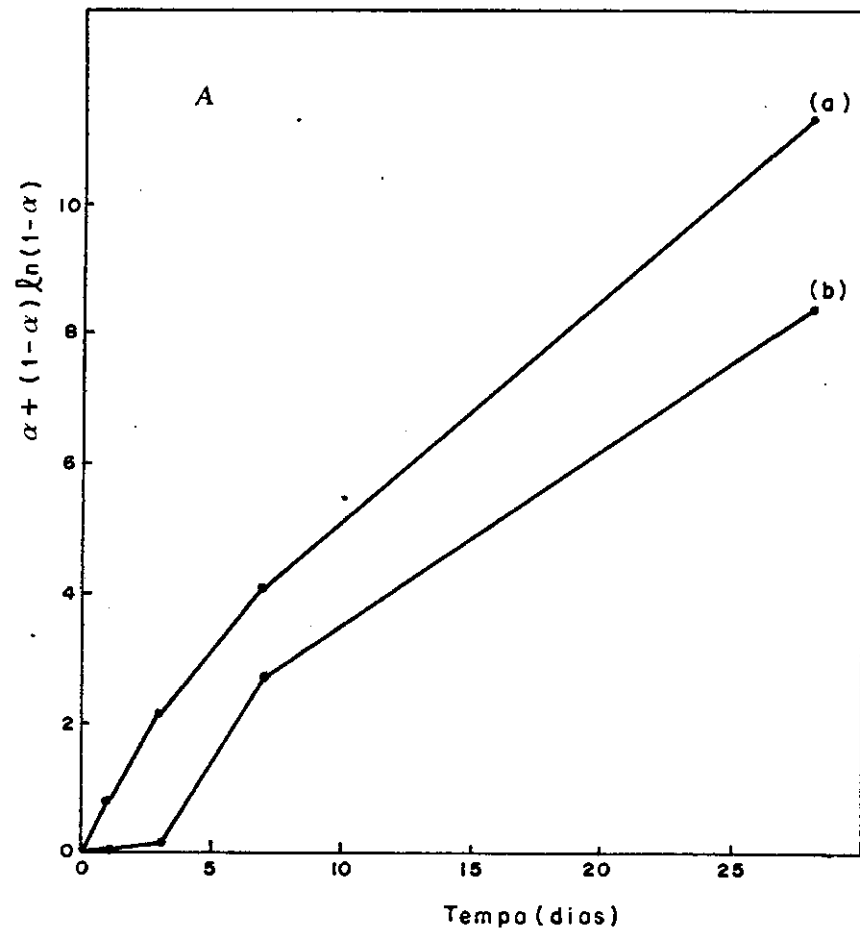


Figura (VII - 63)



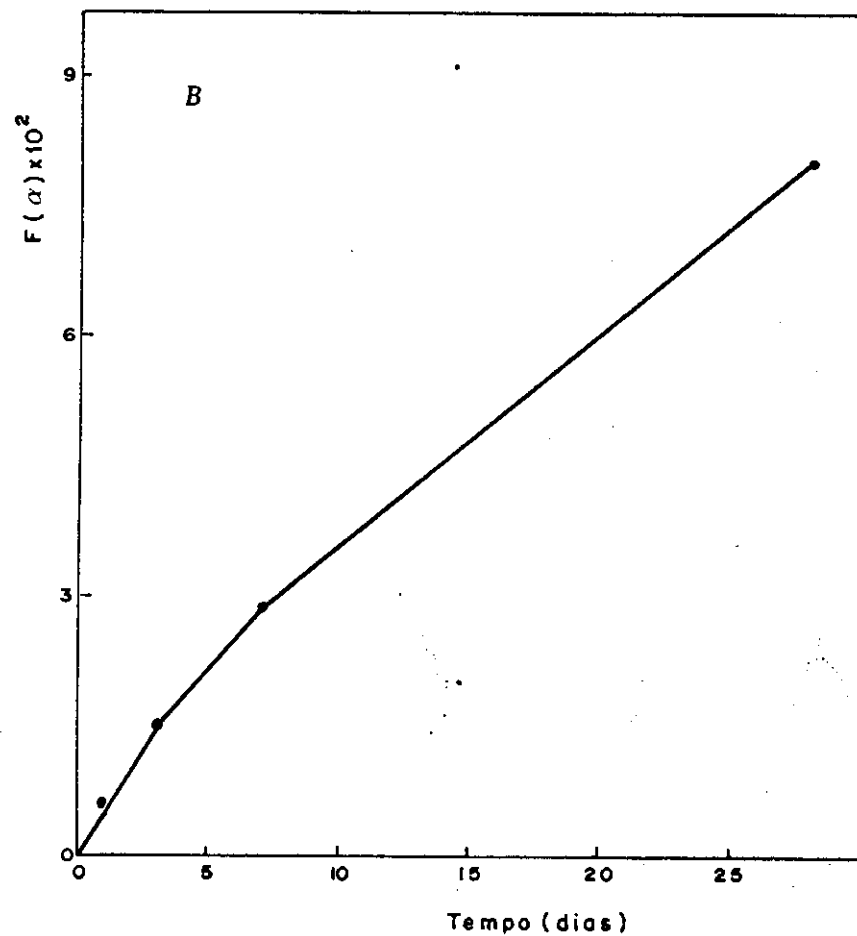
a) Geom. Esférica
b) Geom. Plana

Figura (VII-64)



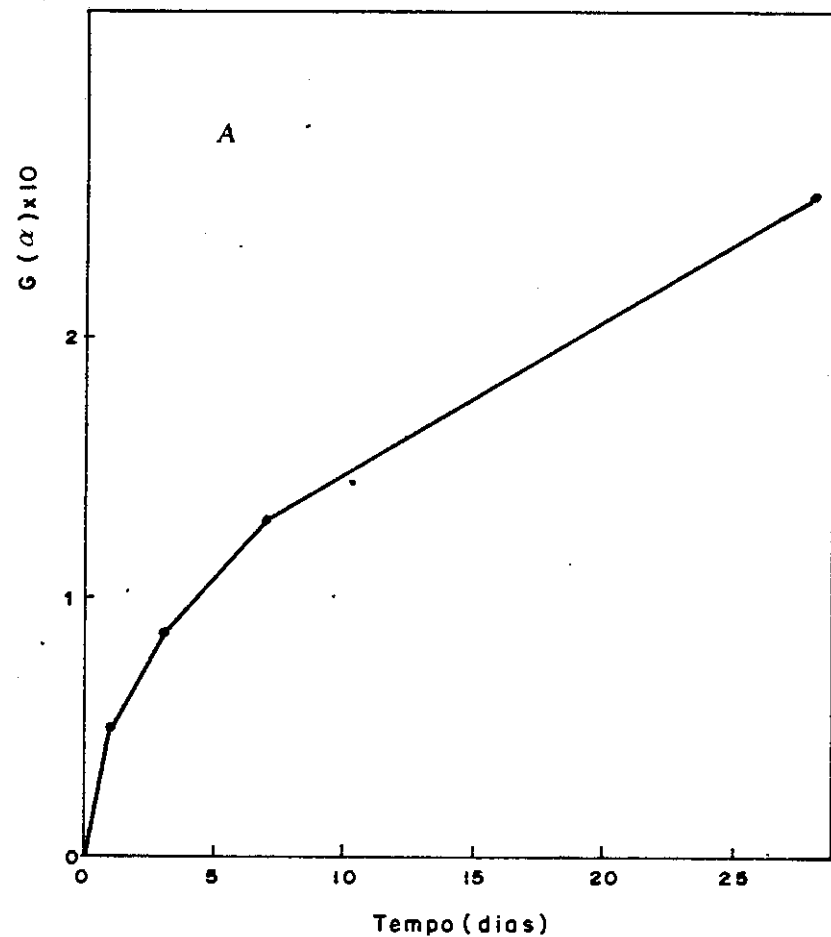
(a) - Escoria ($\times 10^2$)

(b) - Alofano + Haloisito ($\times 10^3$)



$$F(\alpha) = 3 - 2\alpha - 3(1-\alpha)^{2/3}$$

Figura (VII- 65)



$$G(\alpha) = K_1 \left[1 - (1-\alpha)^{1/3} \right] + K_2 \left[3 - 2\alpha - 3(1-\alpha)^{2/3} \right]$$

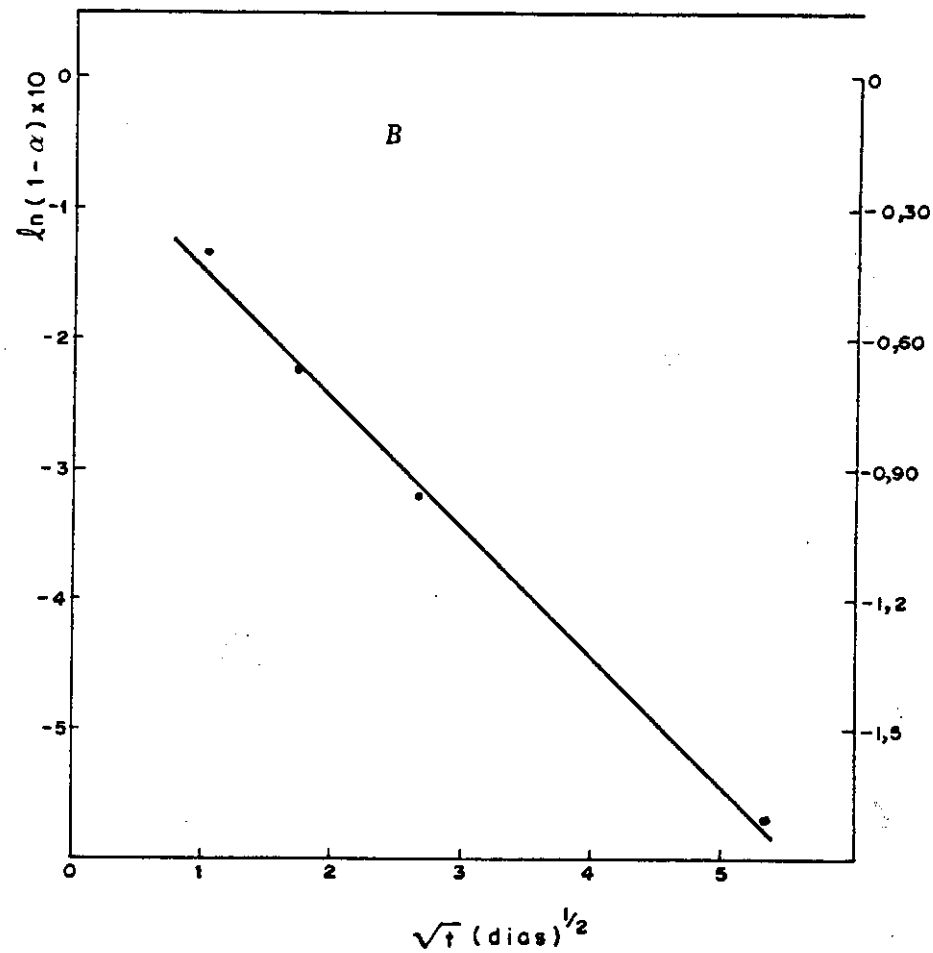


Figura (VII-66)

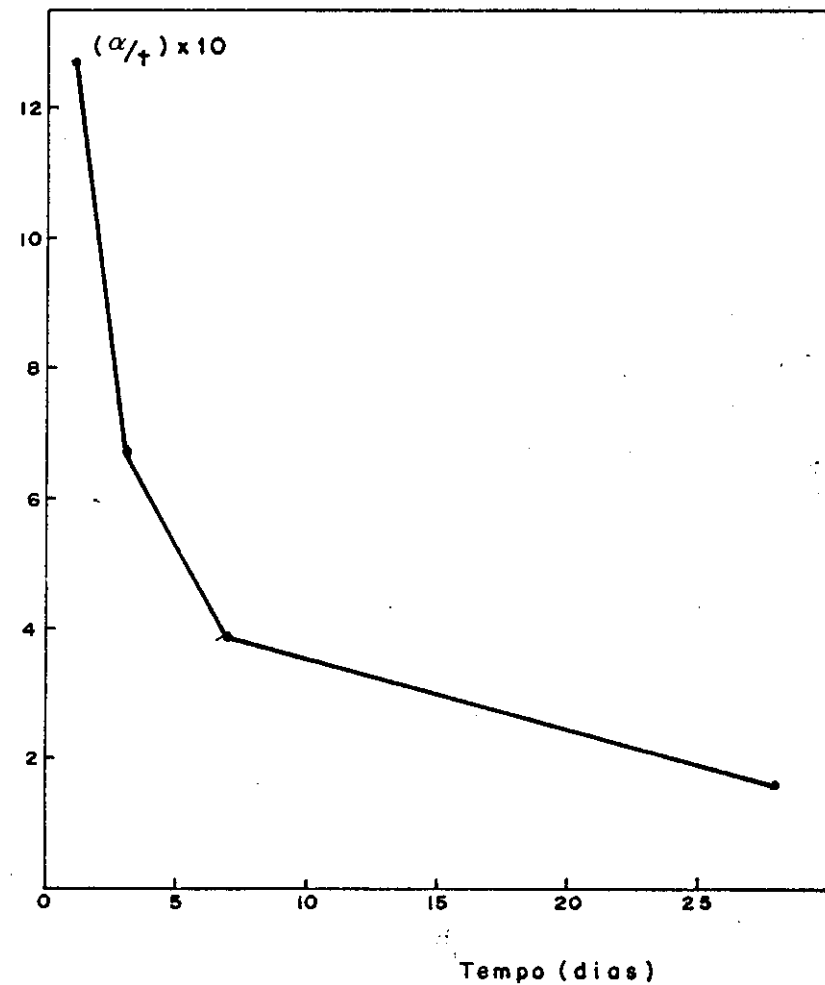
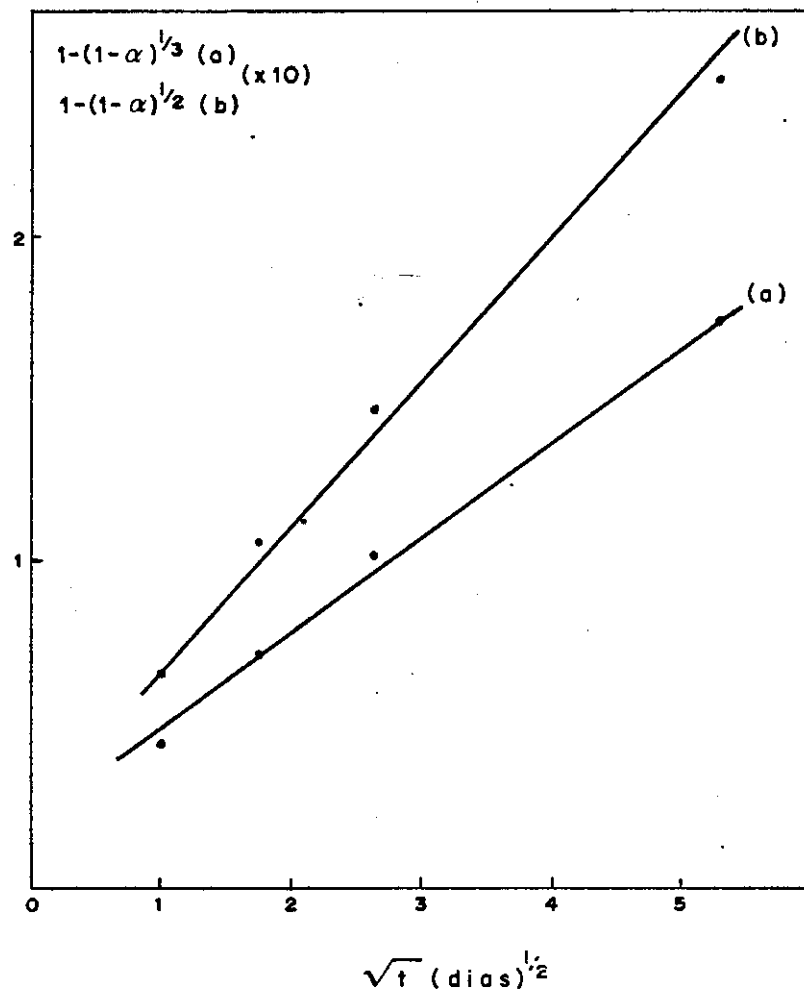


Figura (VII - 67)

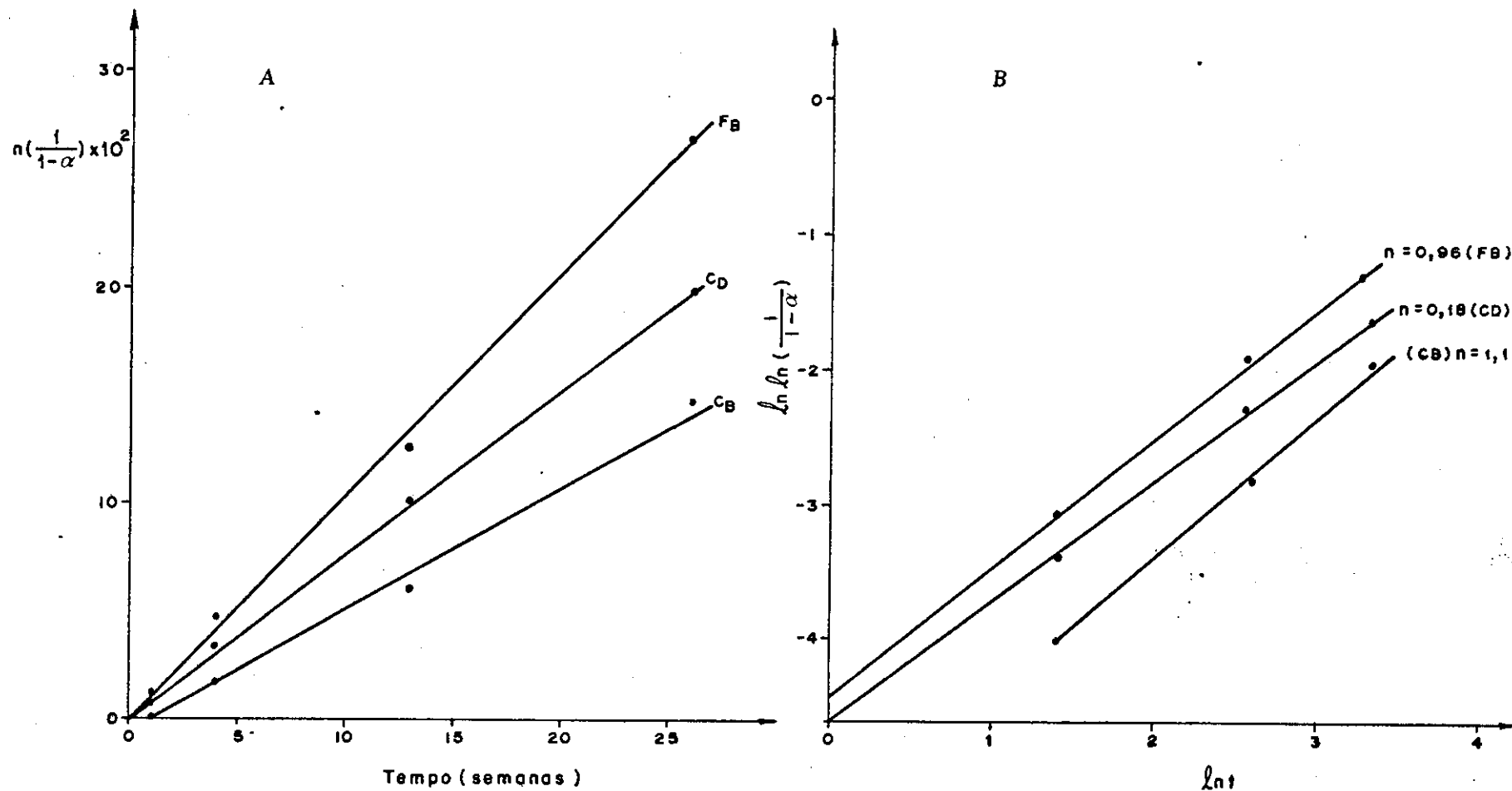


Figura (VII-68)

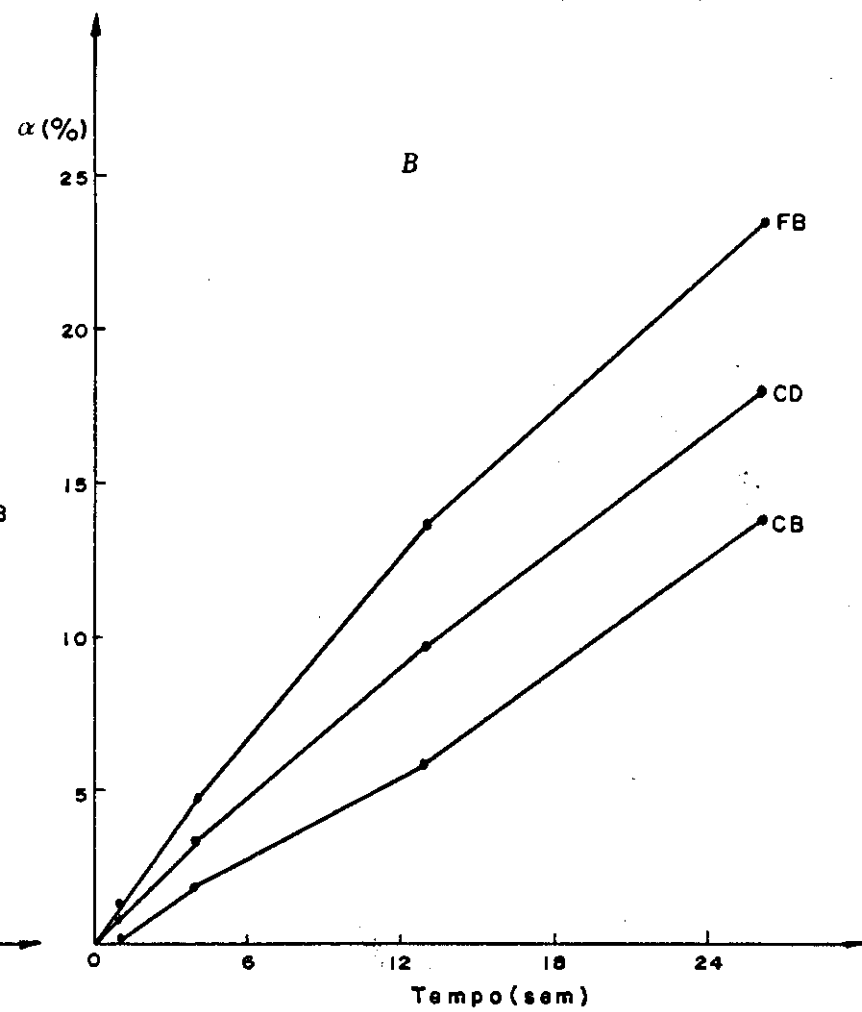
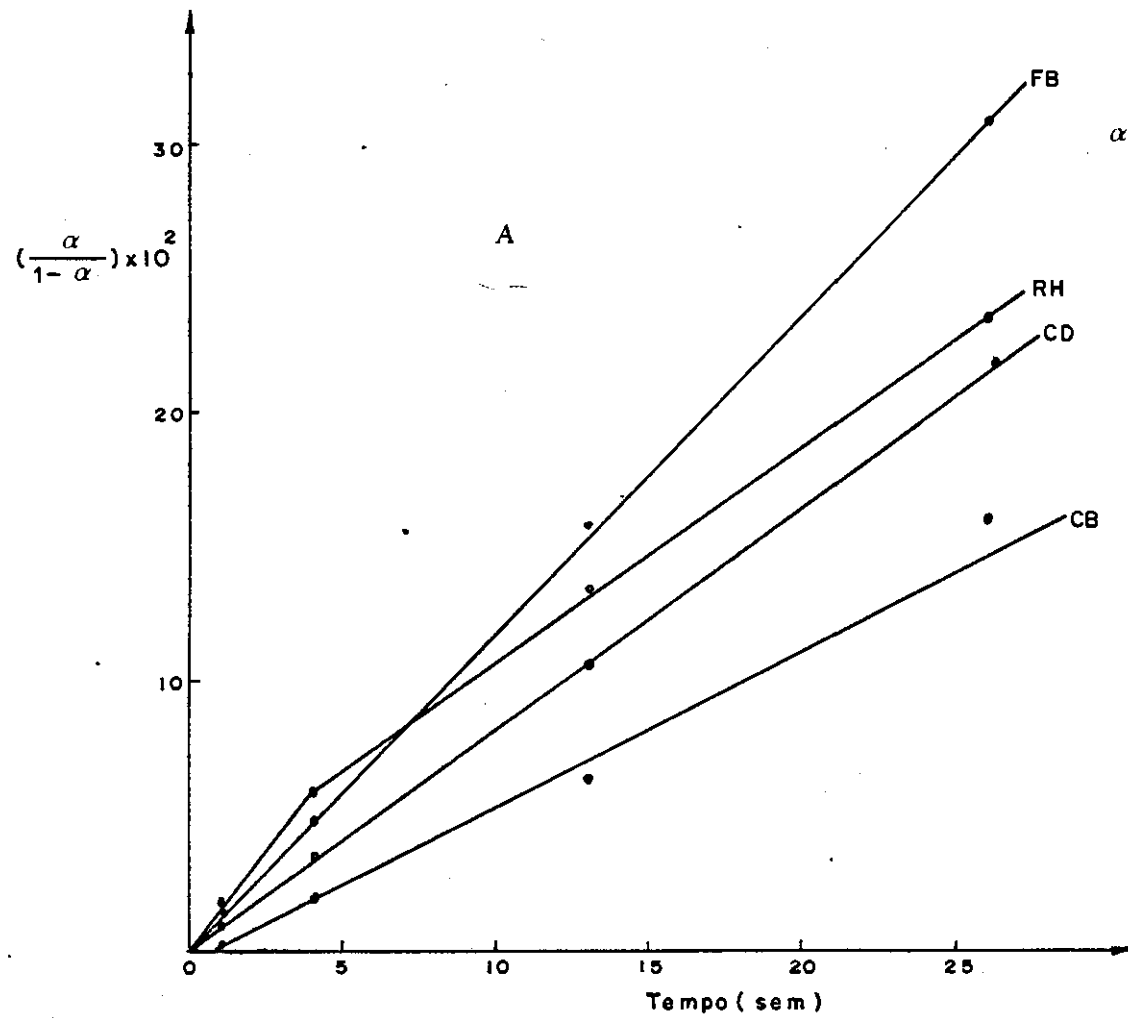


Figura (VII - 69)

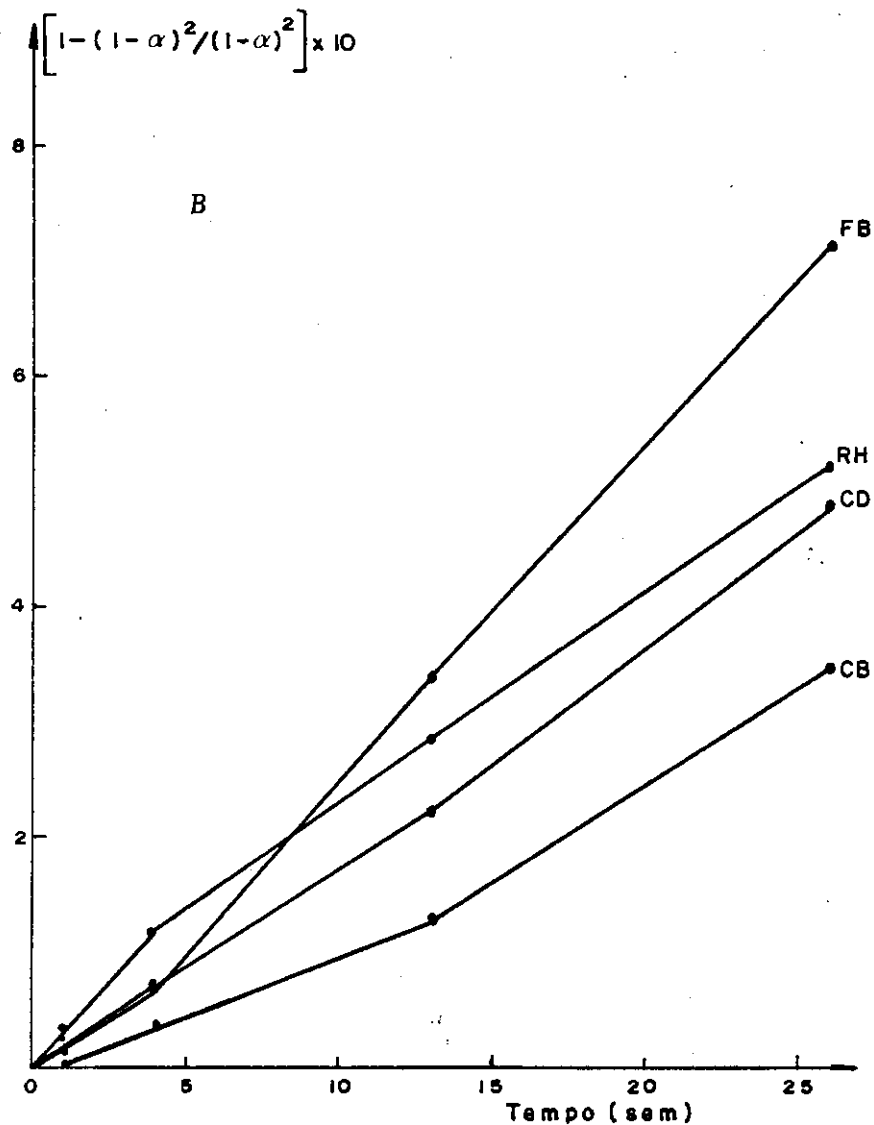
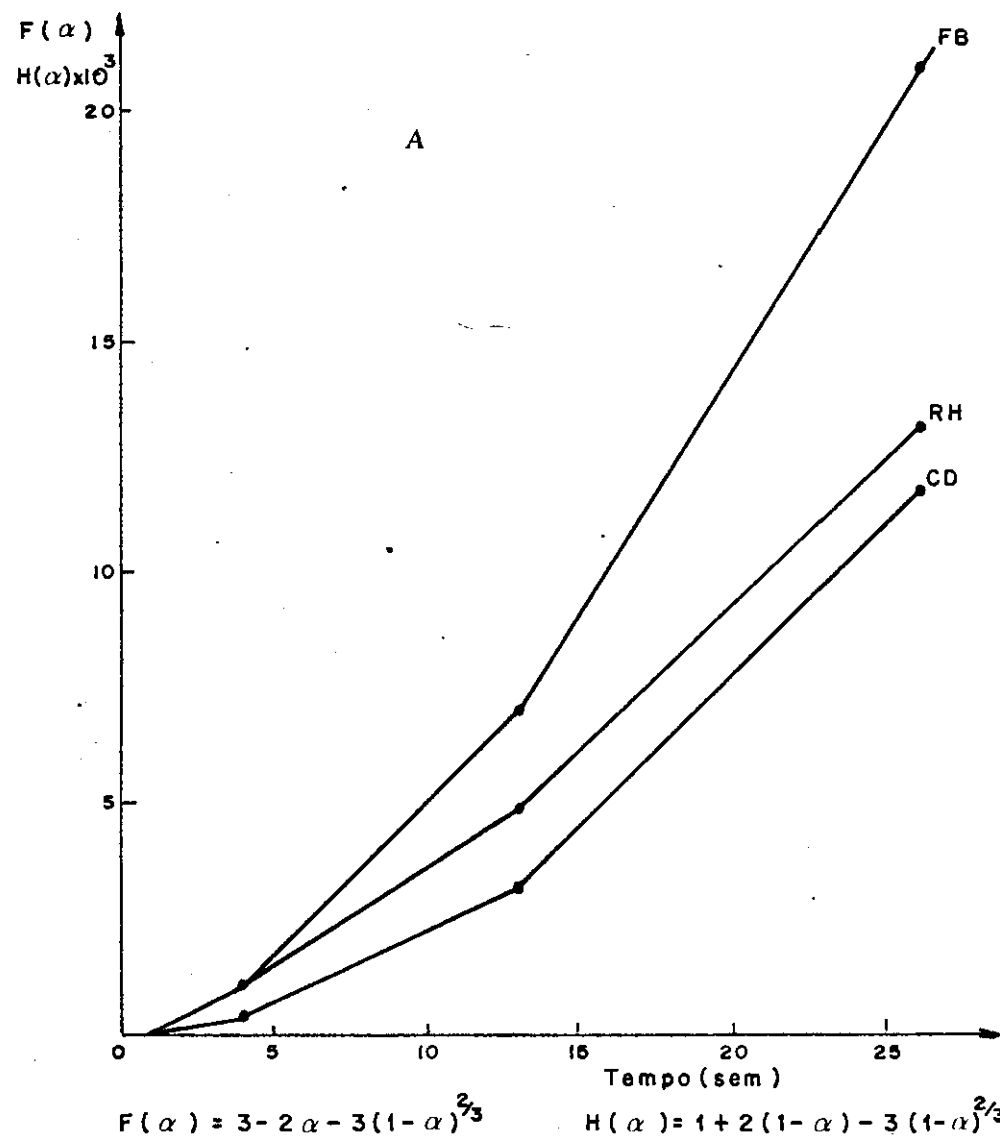
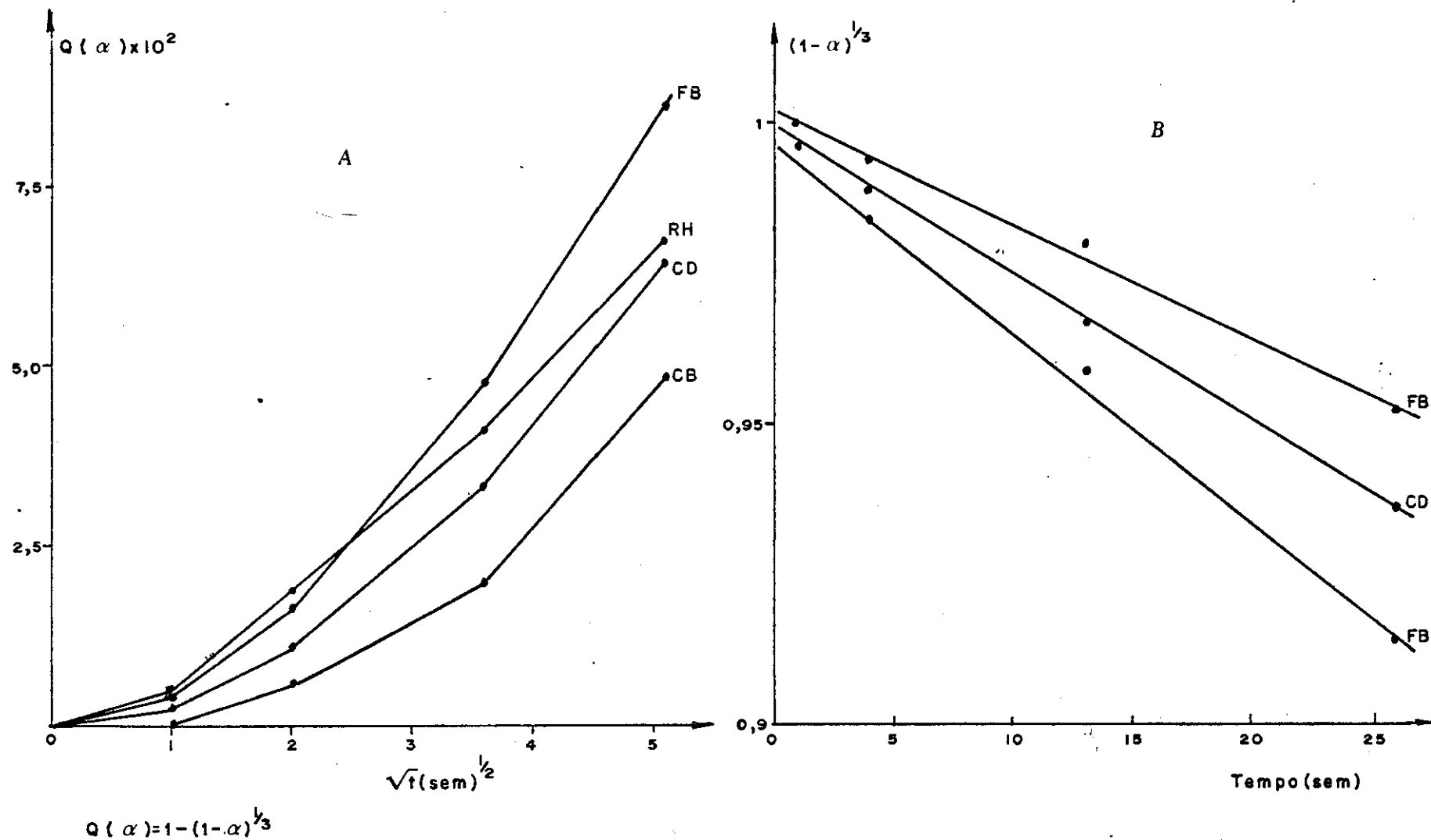


Figura (VII-70)



Figura(VII-71)

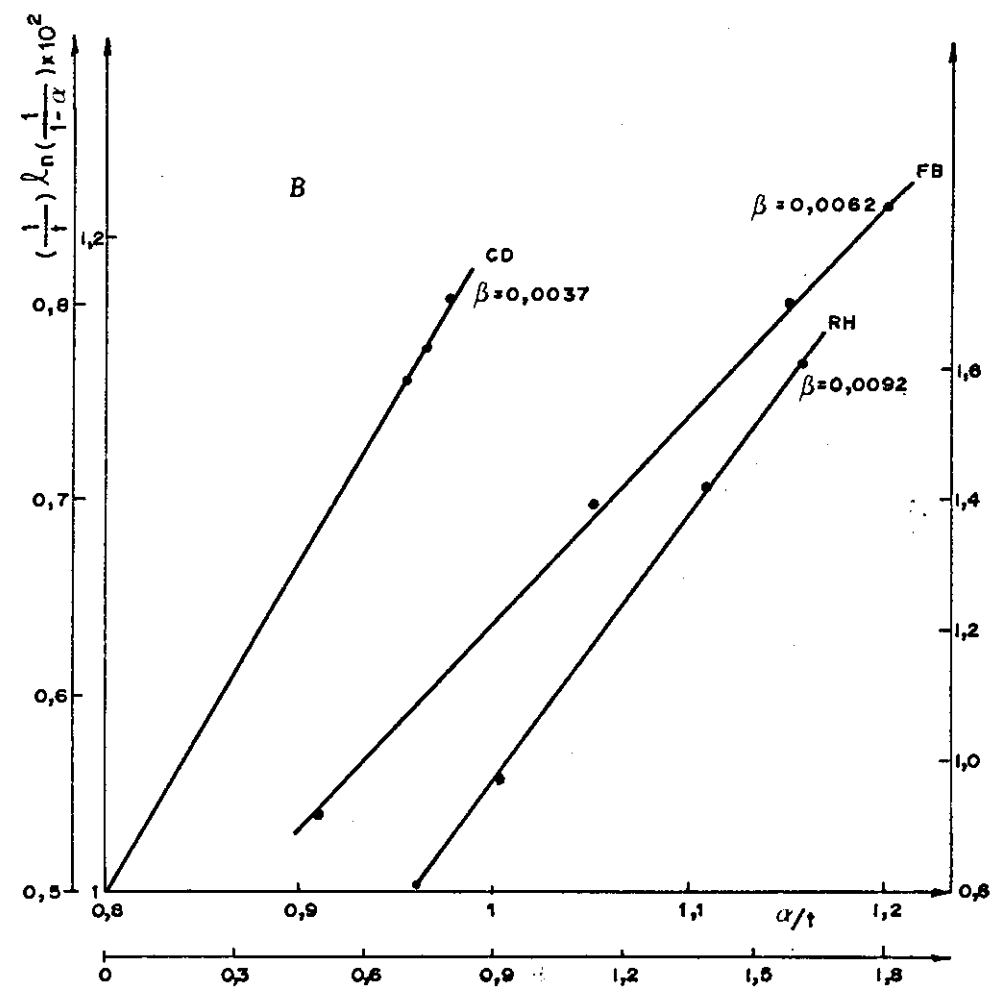
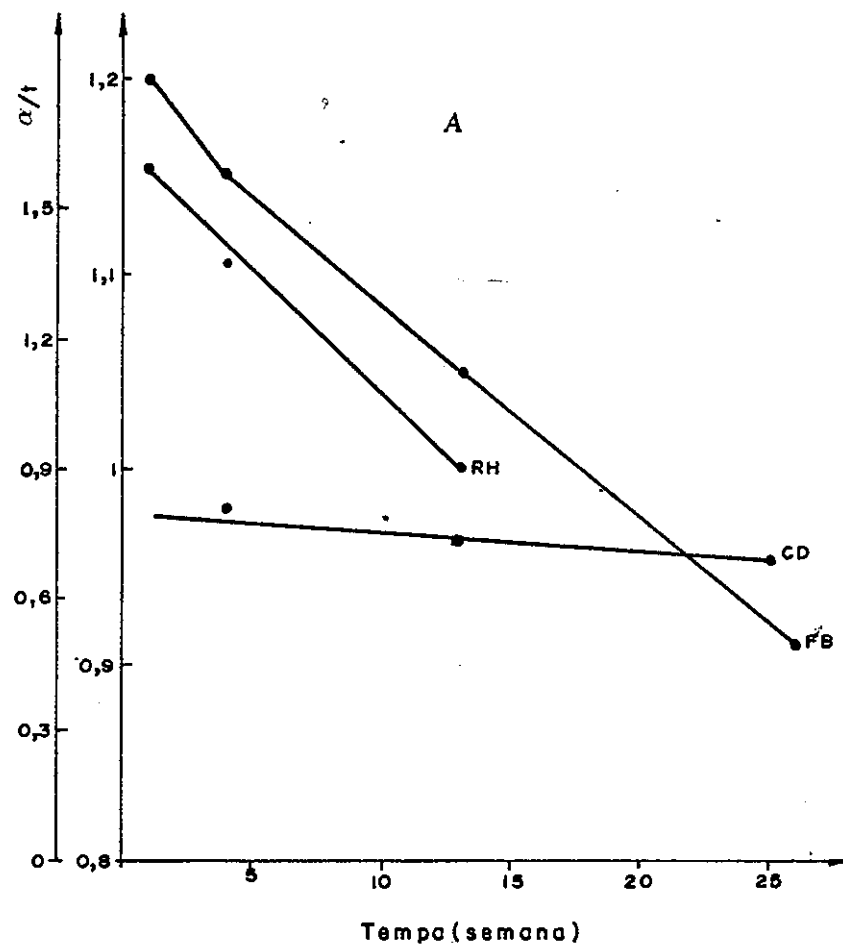
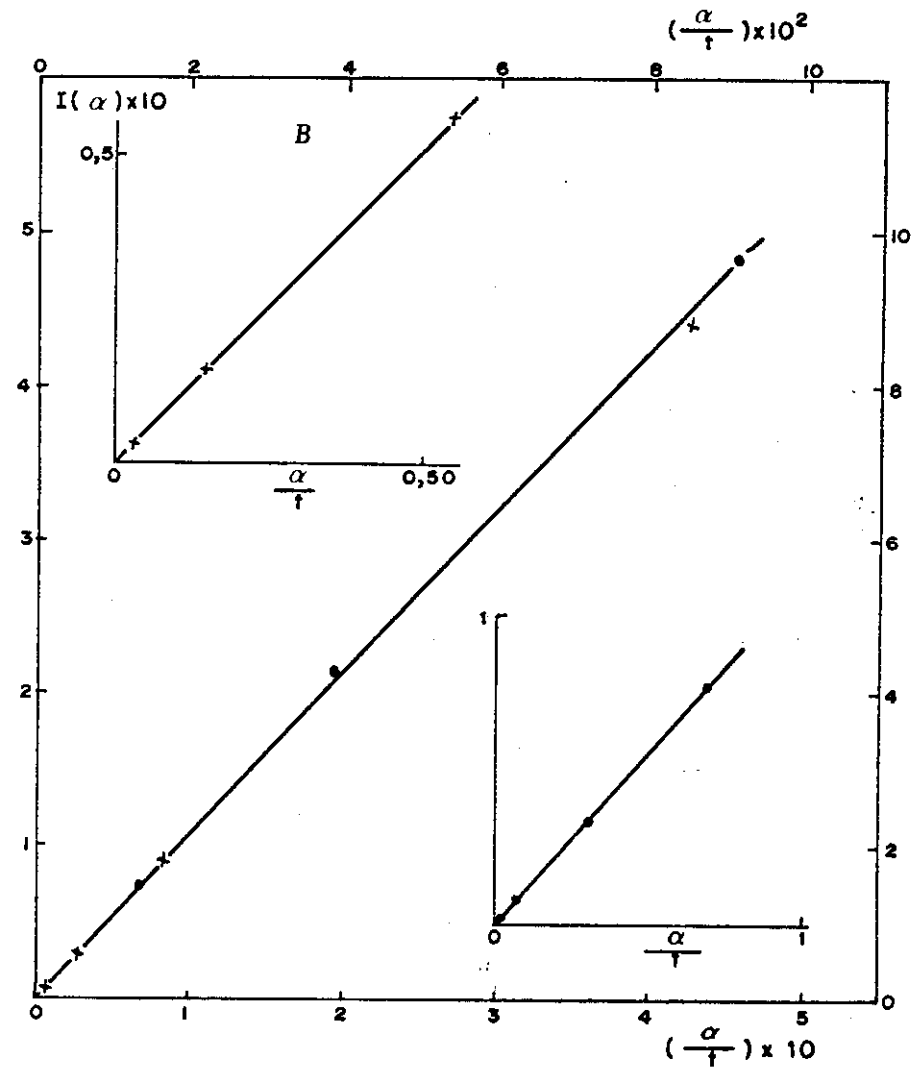
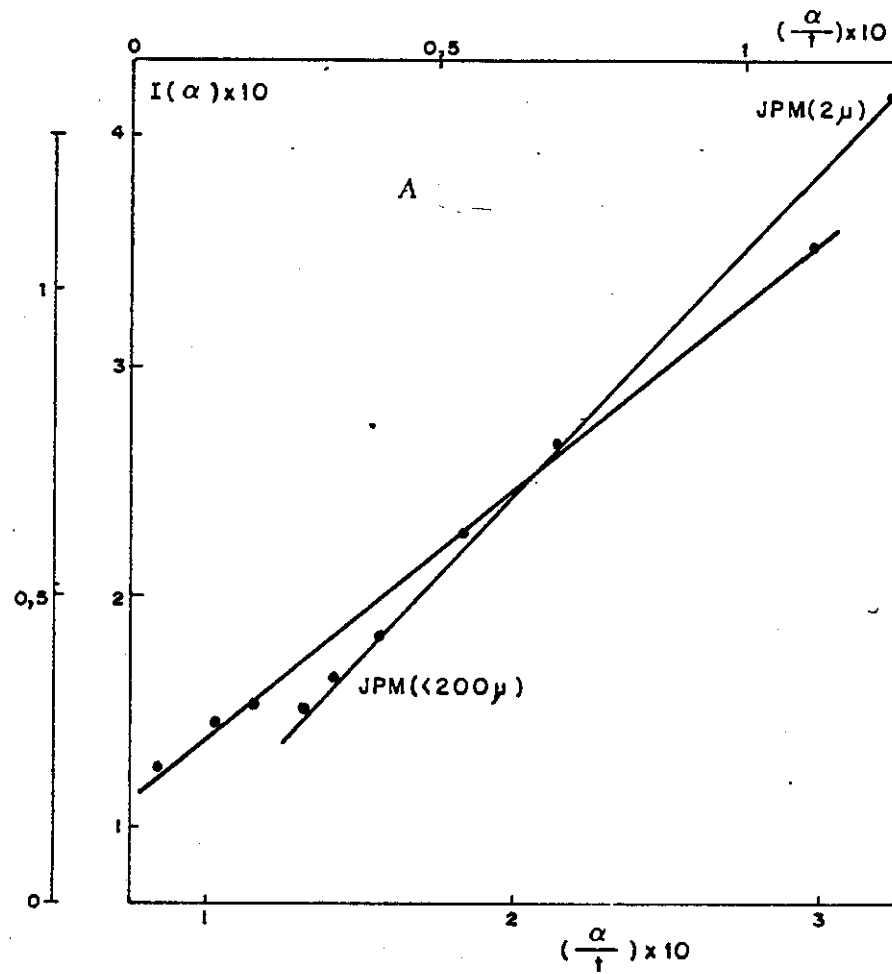


Figura (VII-72)

$$I(\alpha) = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \right)$$



\bullet Escória/Cal
 \times Quartzo/Cal

Figura (VII-73)

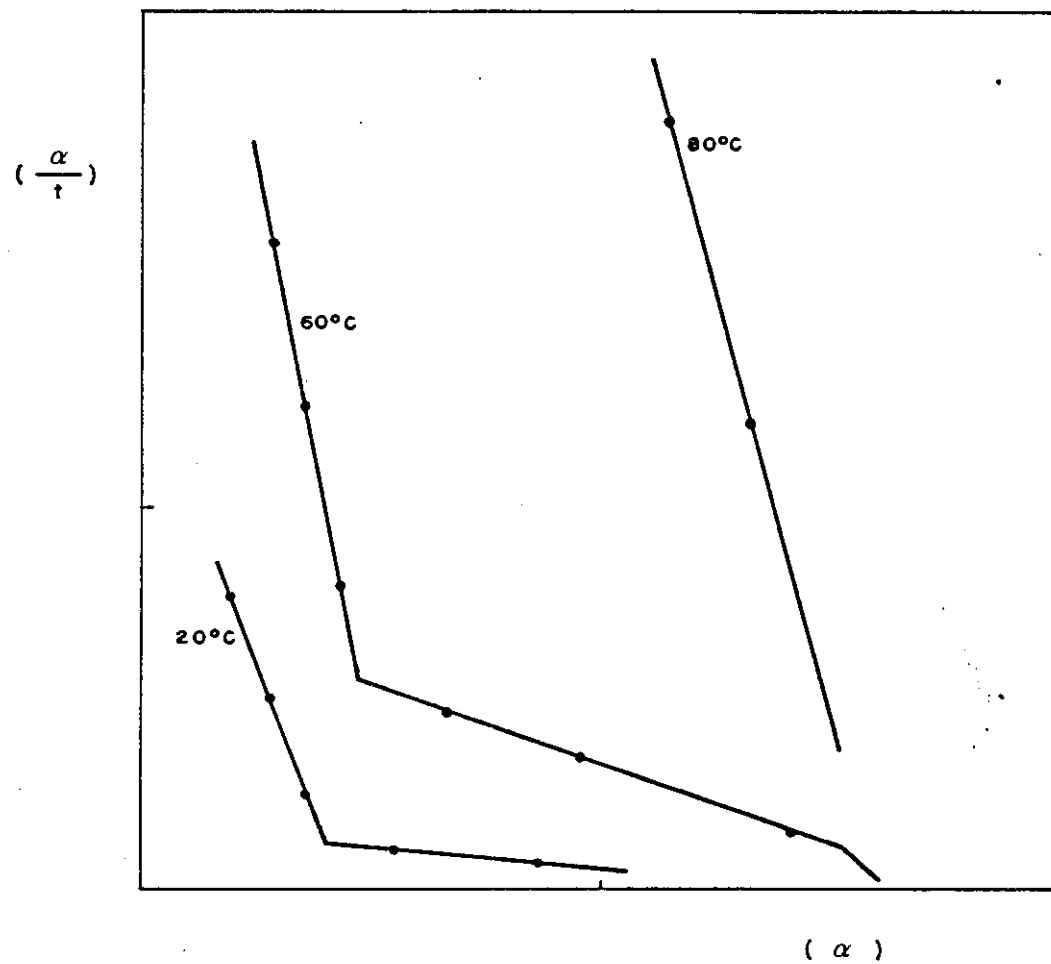


Figura (VII - 74)

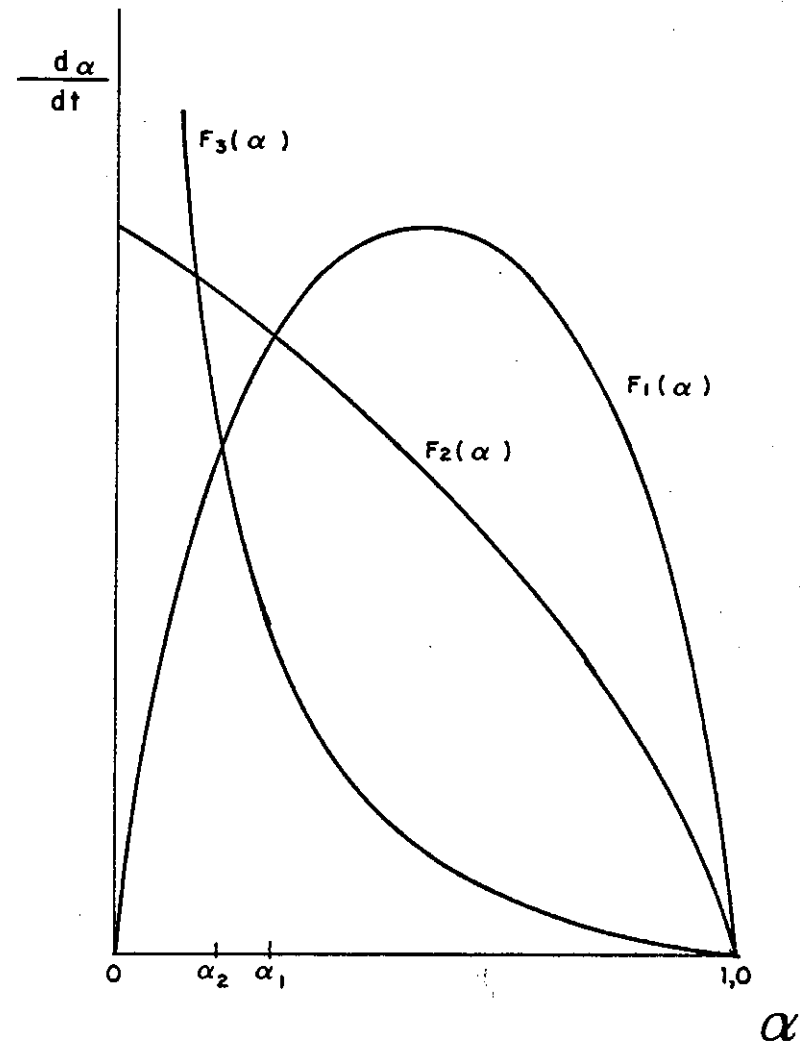
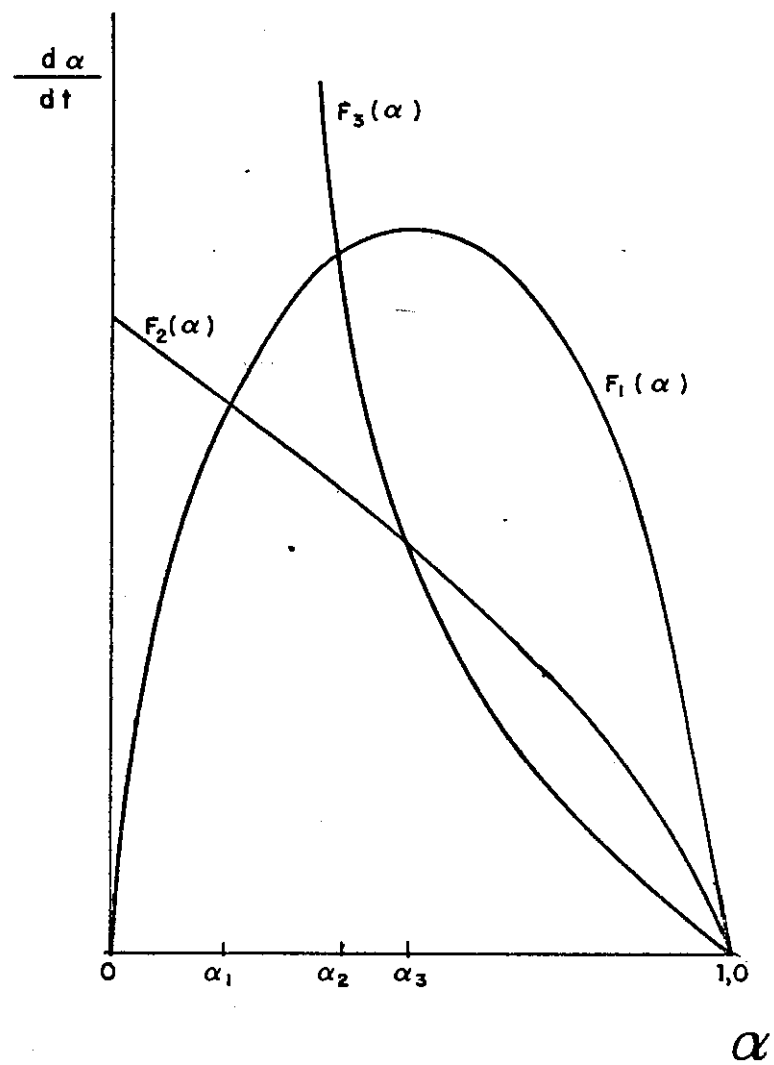


FIGURA (VII - 75)

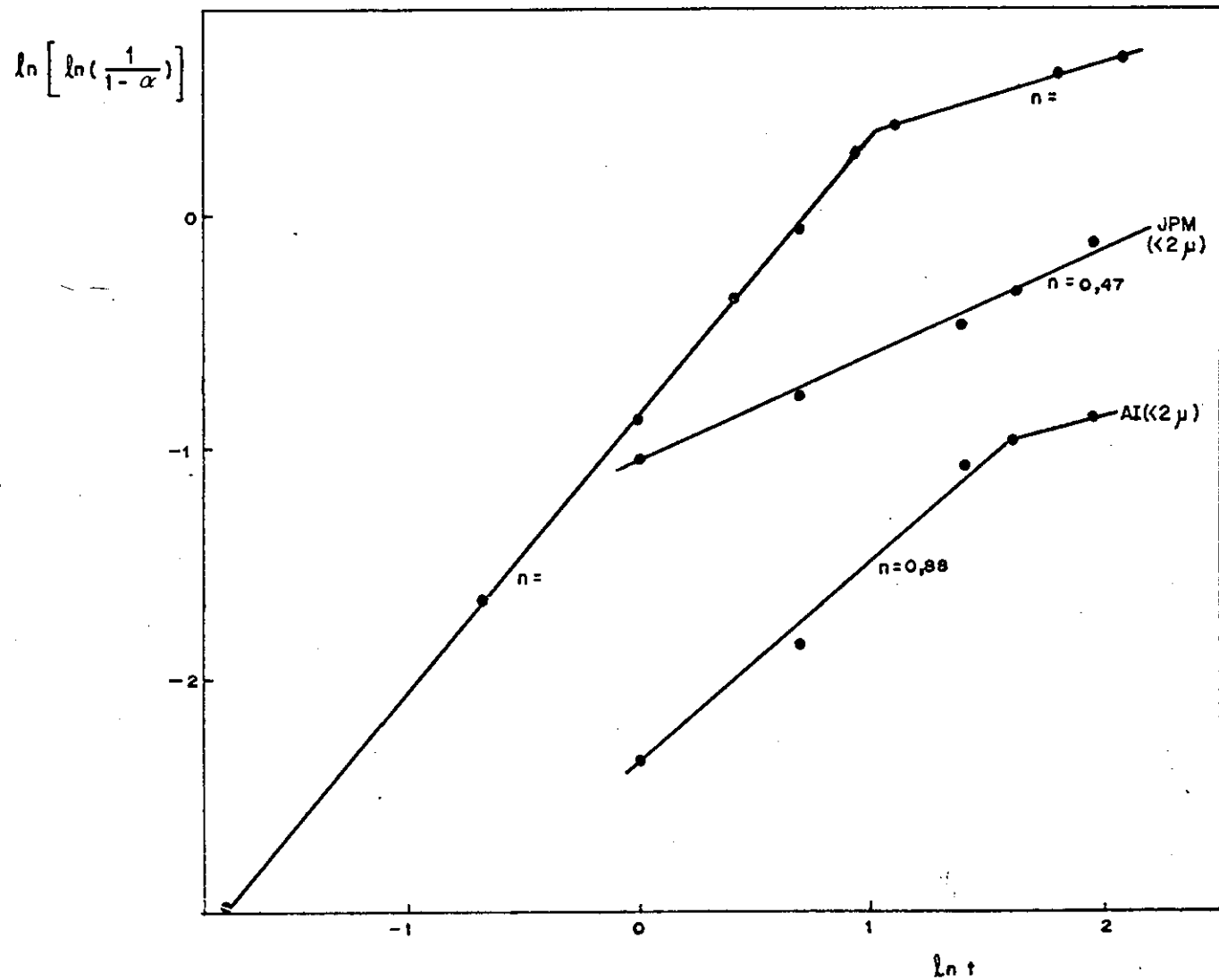


Figura (VII - 76)

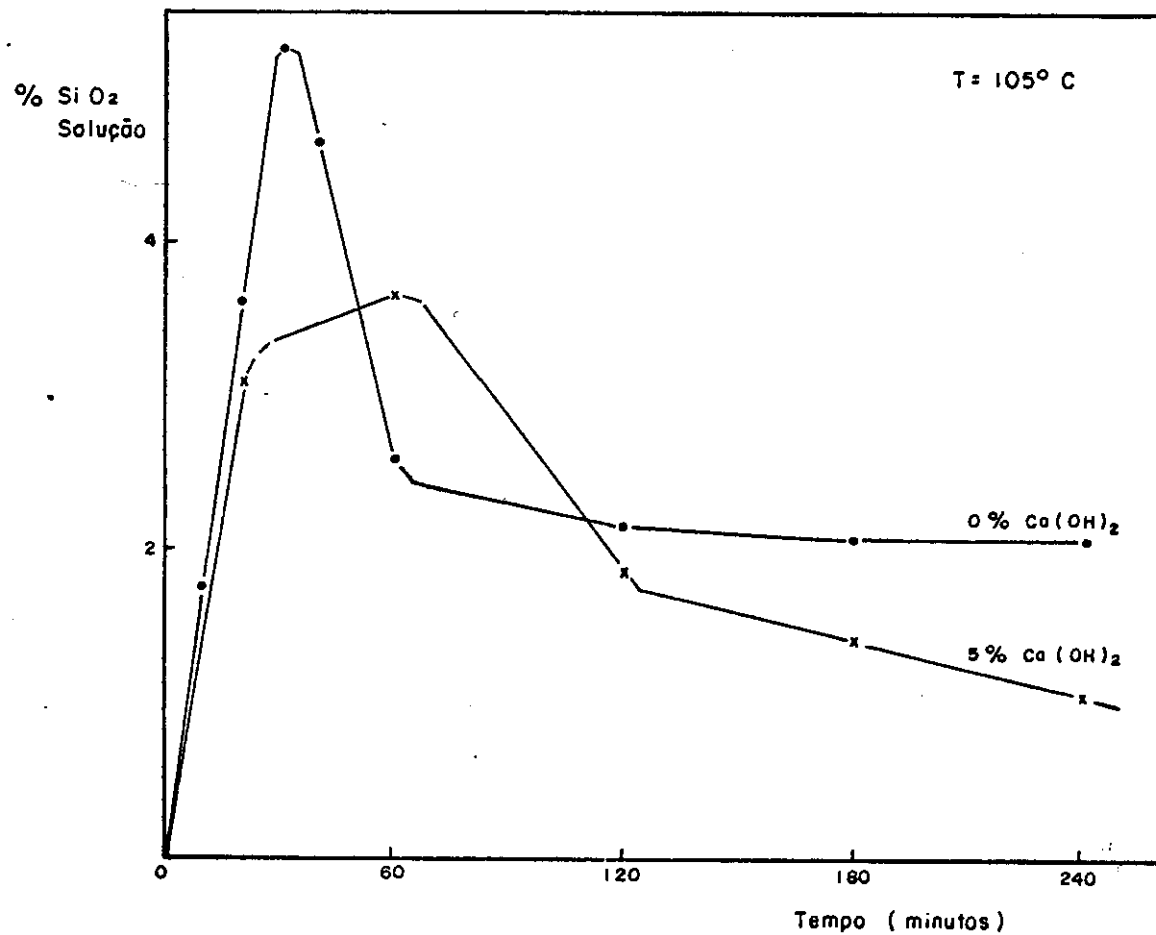


Figura (VII - 77)

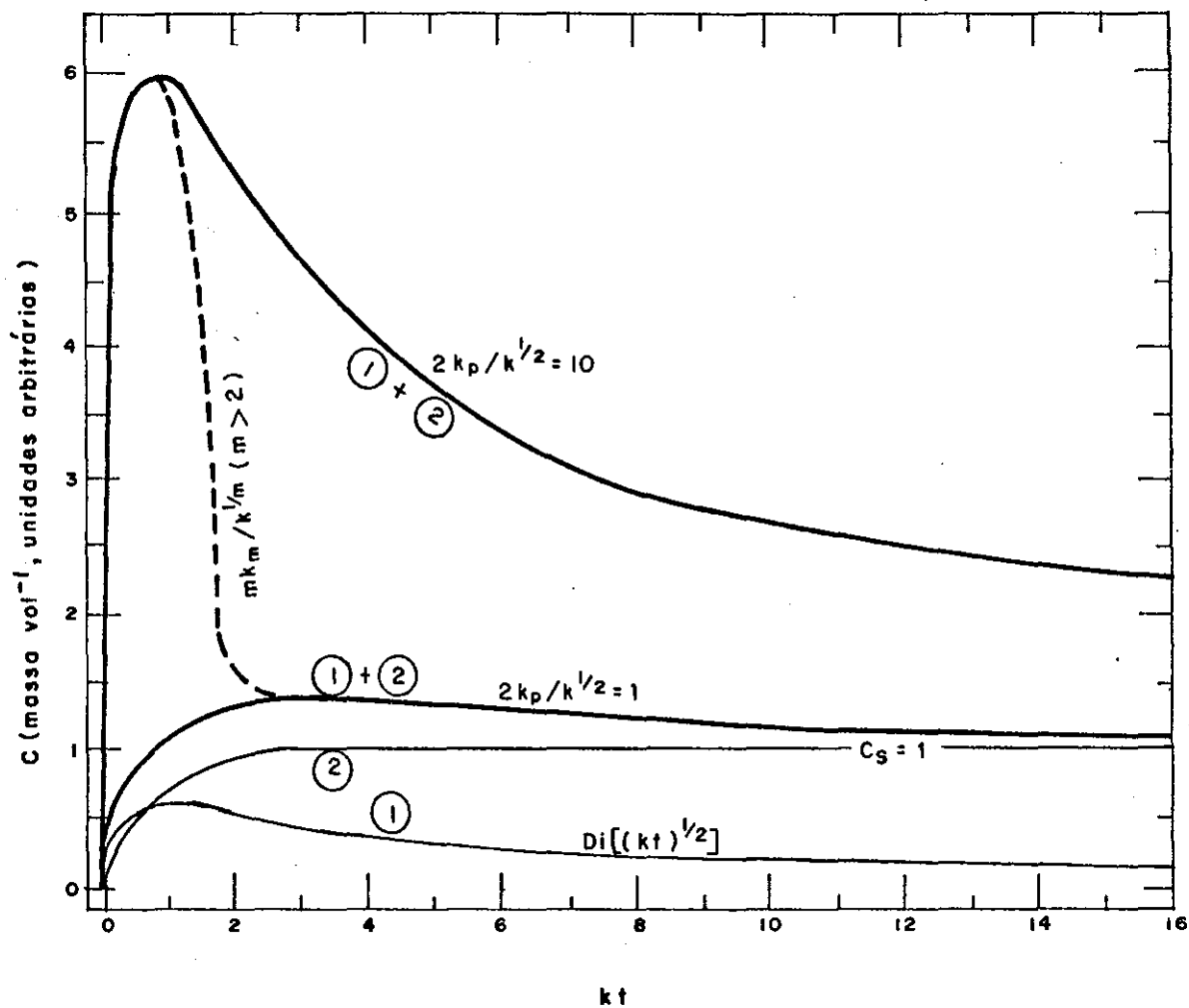


Figura (VII-78)

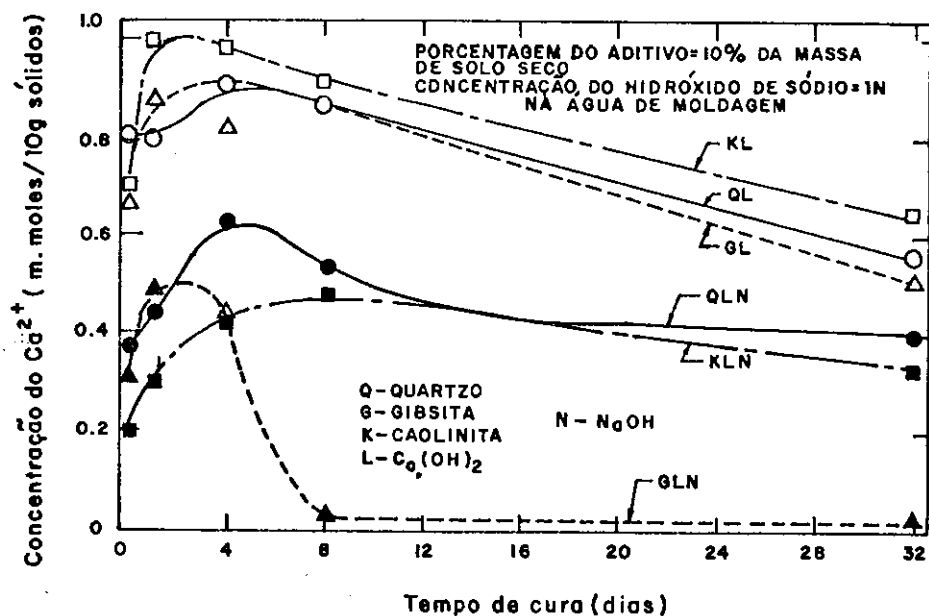
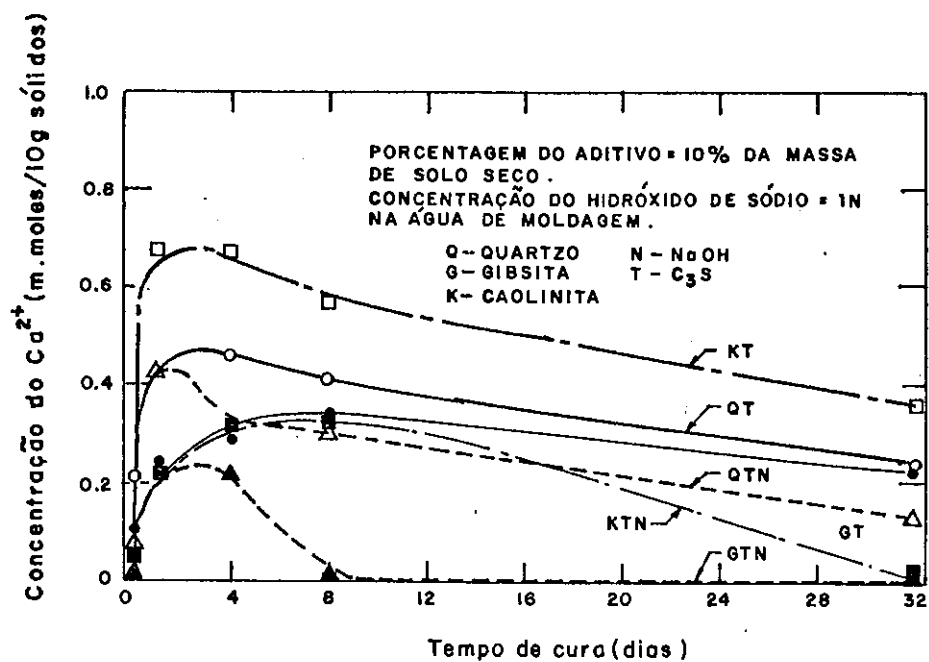


Figura (VII - 79)

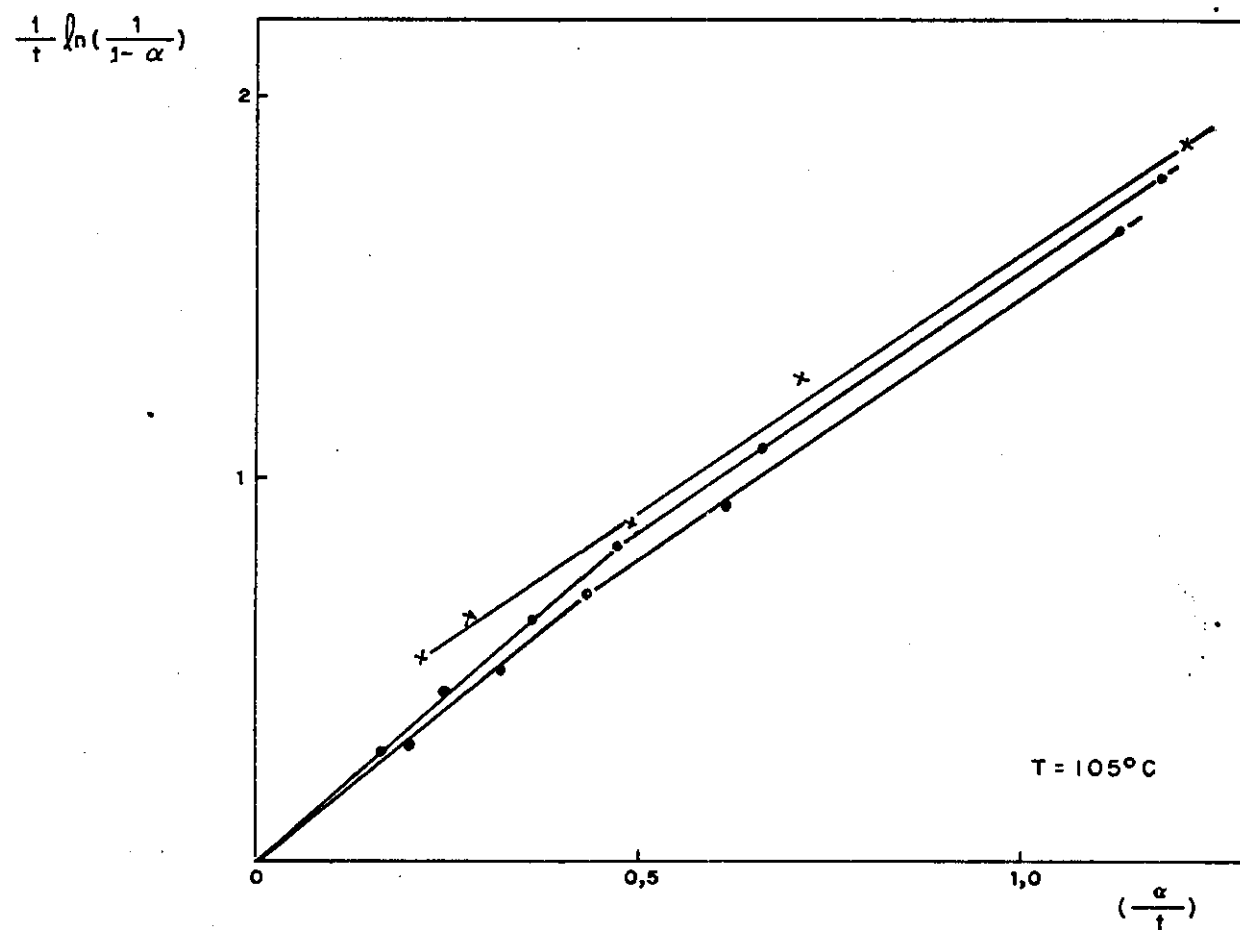
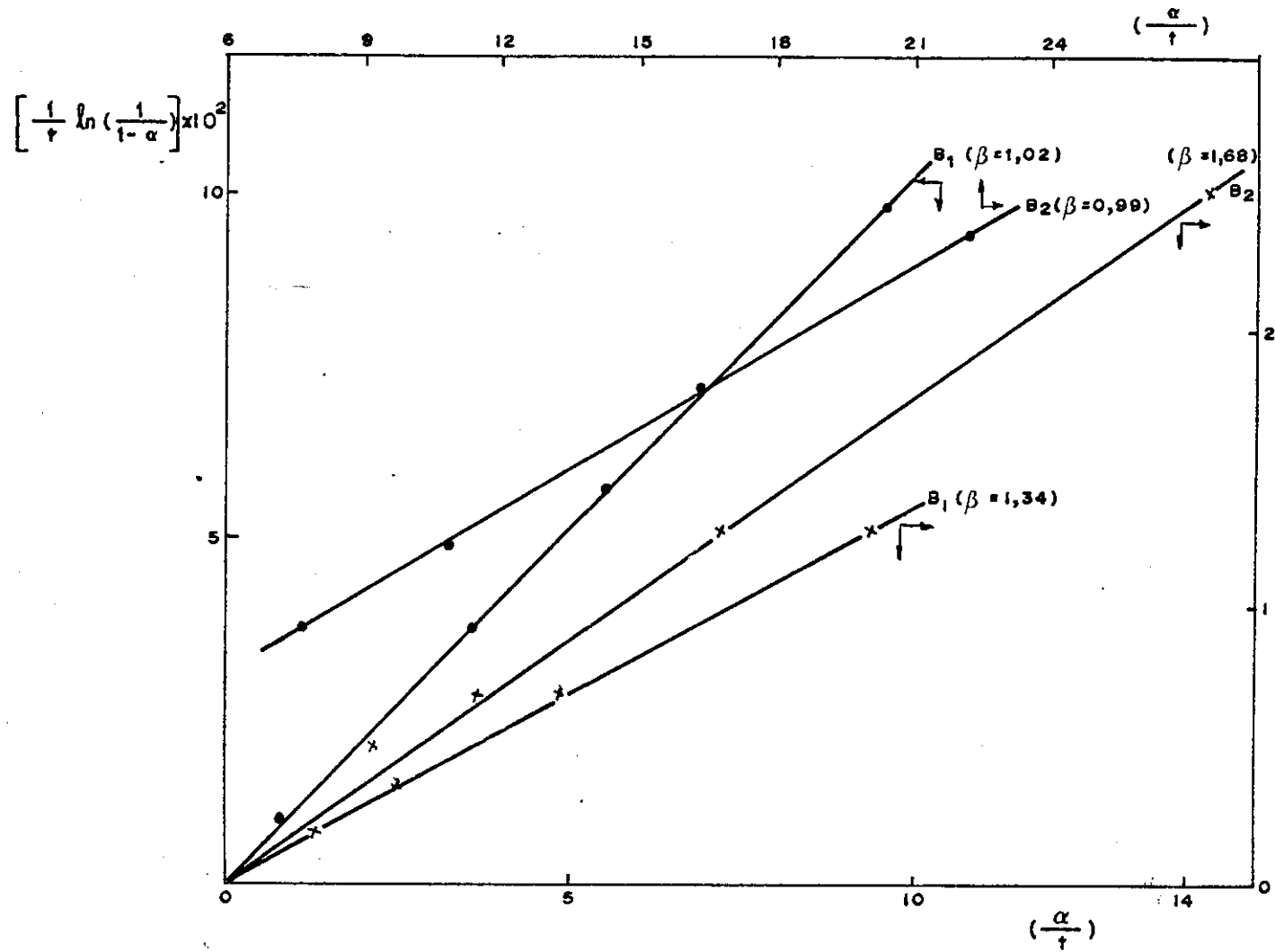


Figura (VII - 80)



$T = \begin{cases} \bullet & 80^\circ\text{C} \\ \times & 180^\circ\text{C} \end{cases}$

Figura (VII - 81)

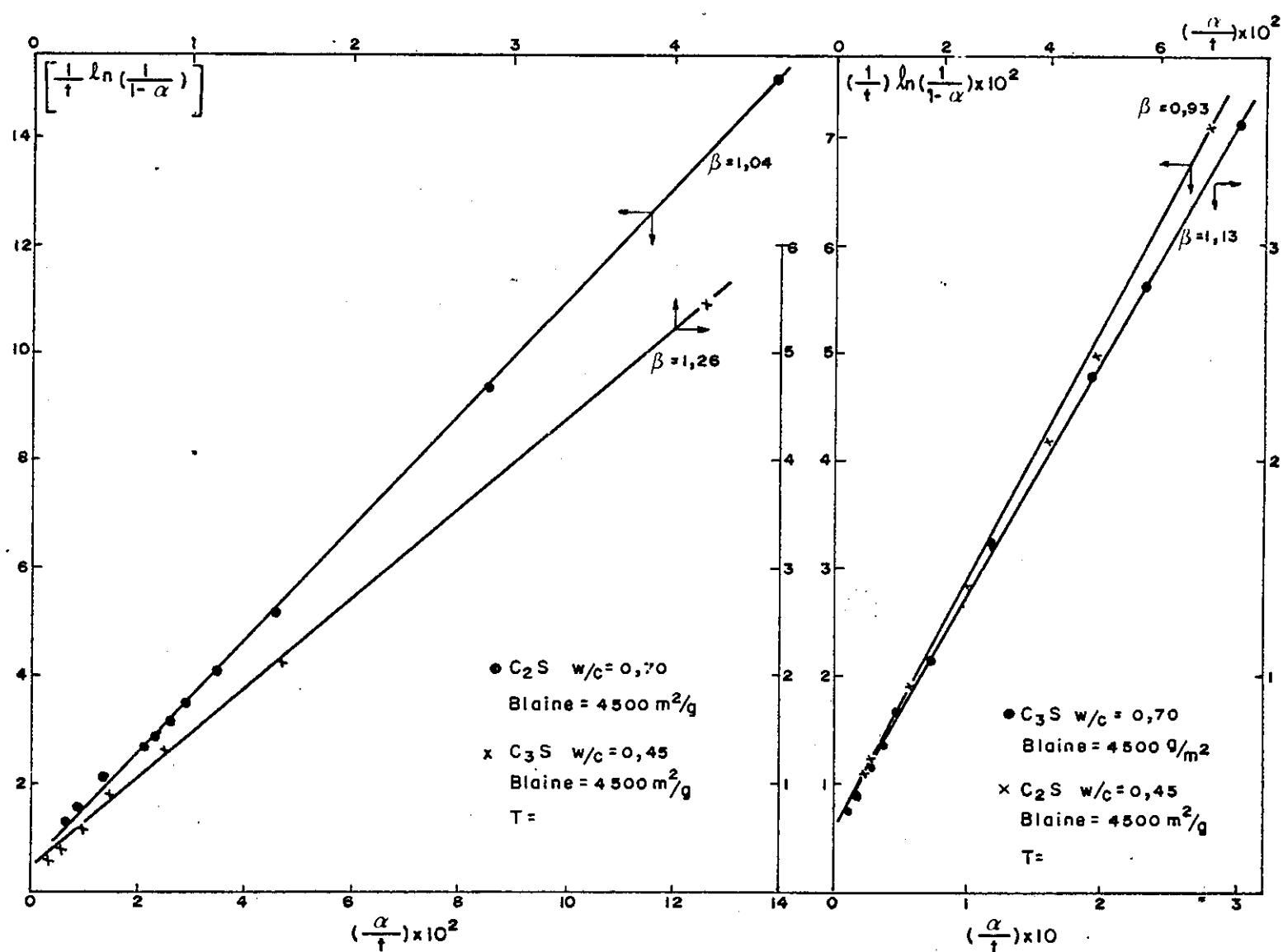


Figura (VII - 82)

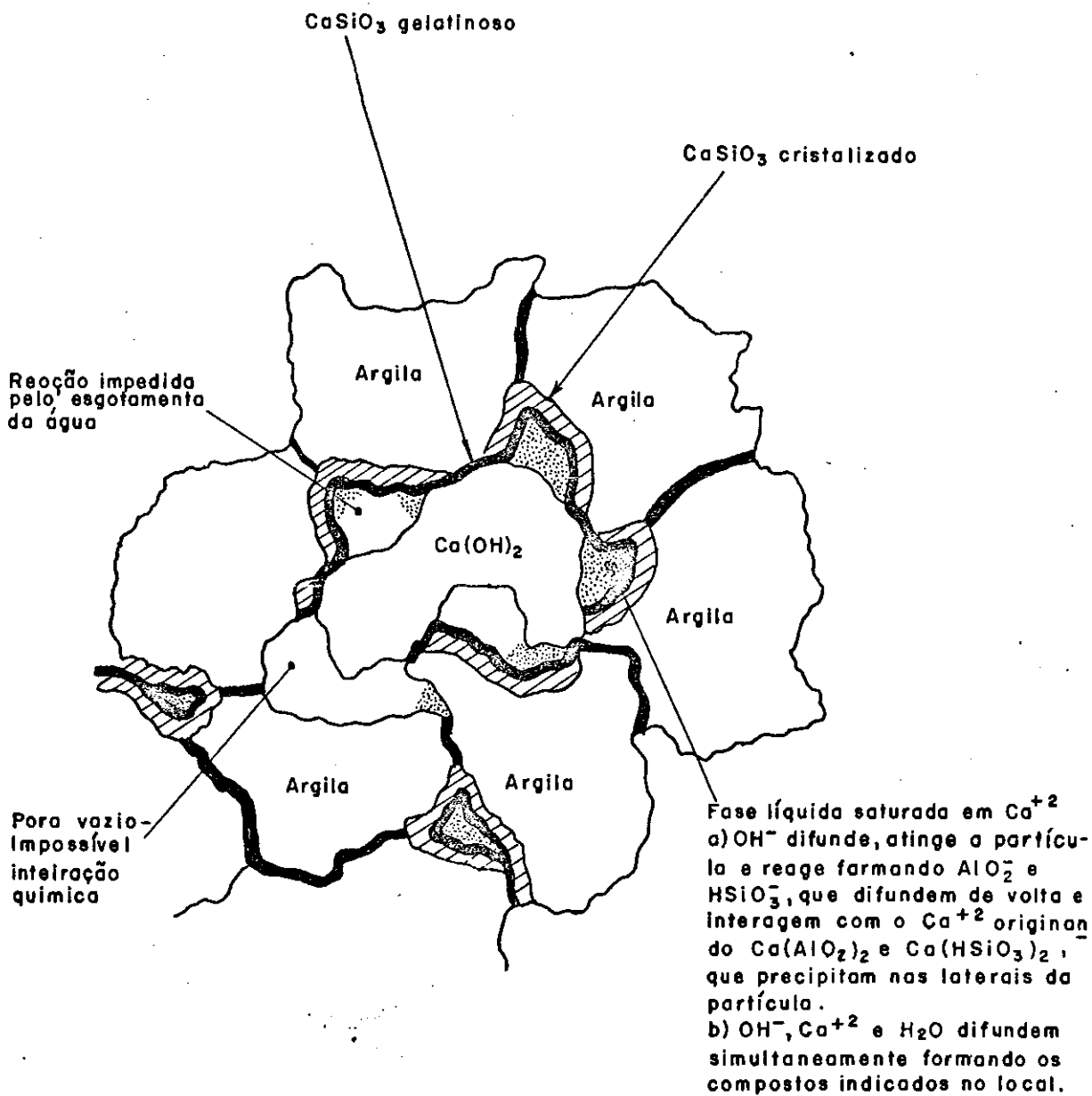


Figura (VII-83)

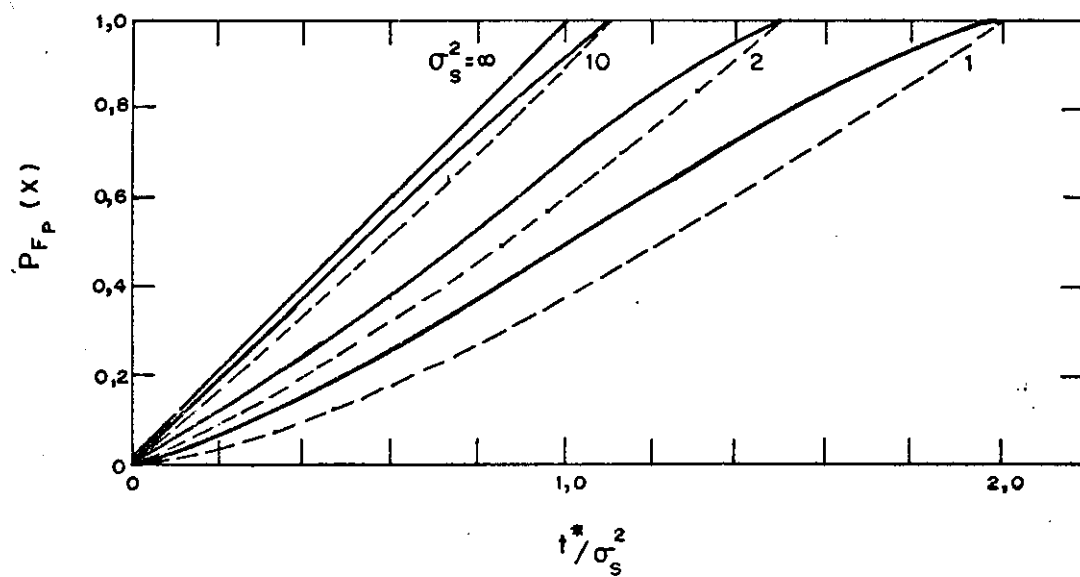
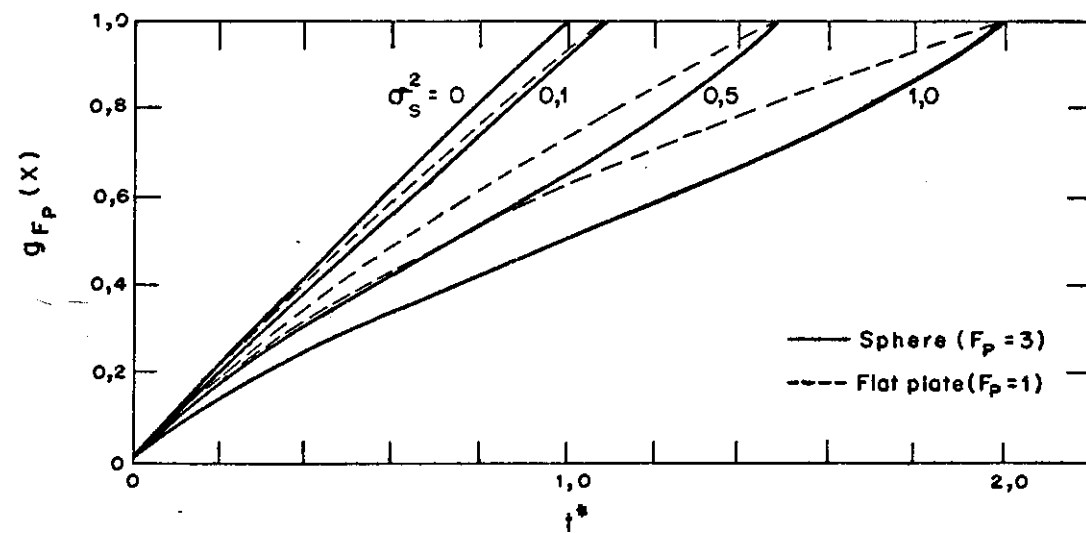


Figura (VII - 84)

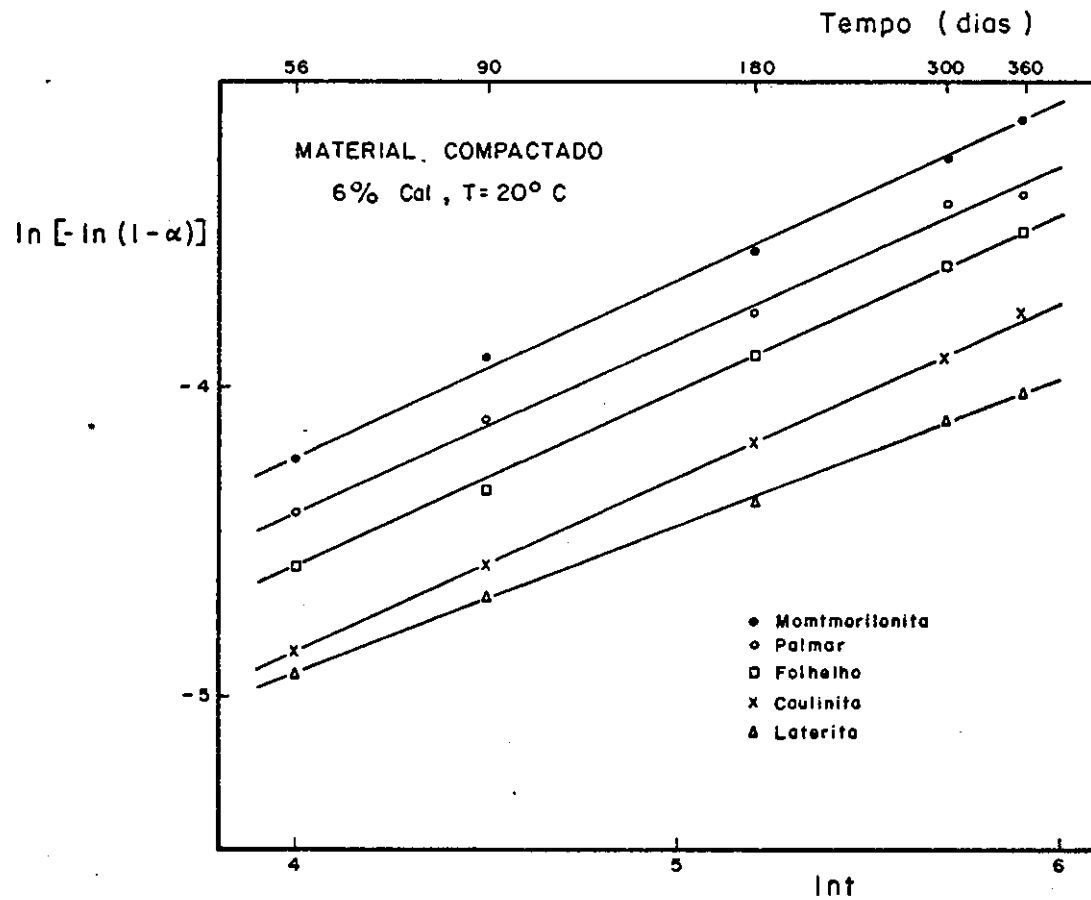


Figura (VII - 85)

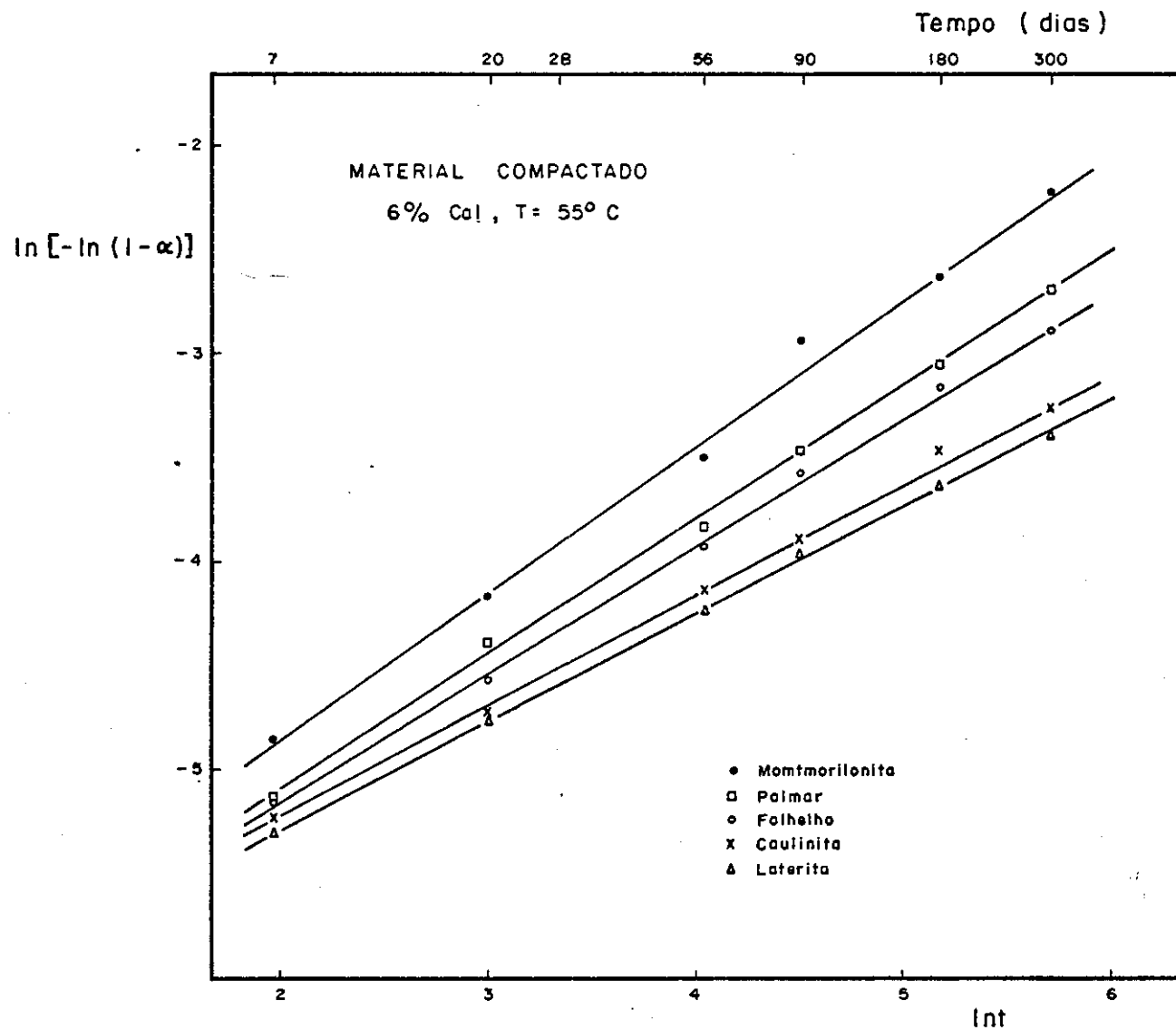


Figura (VII - 86)

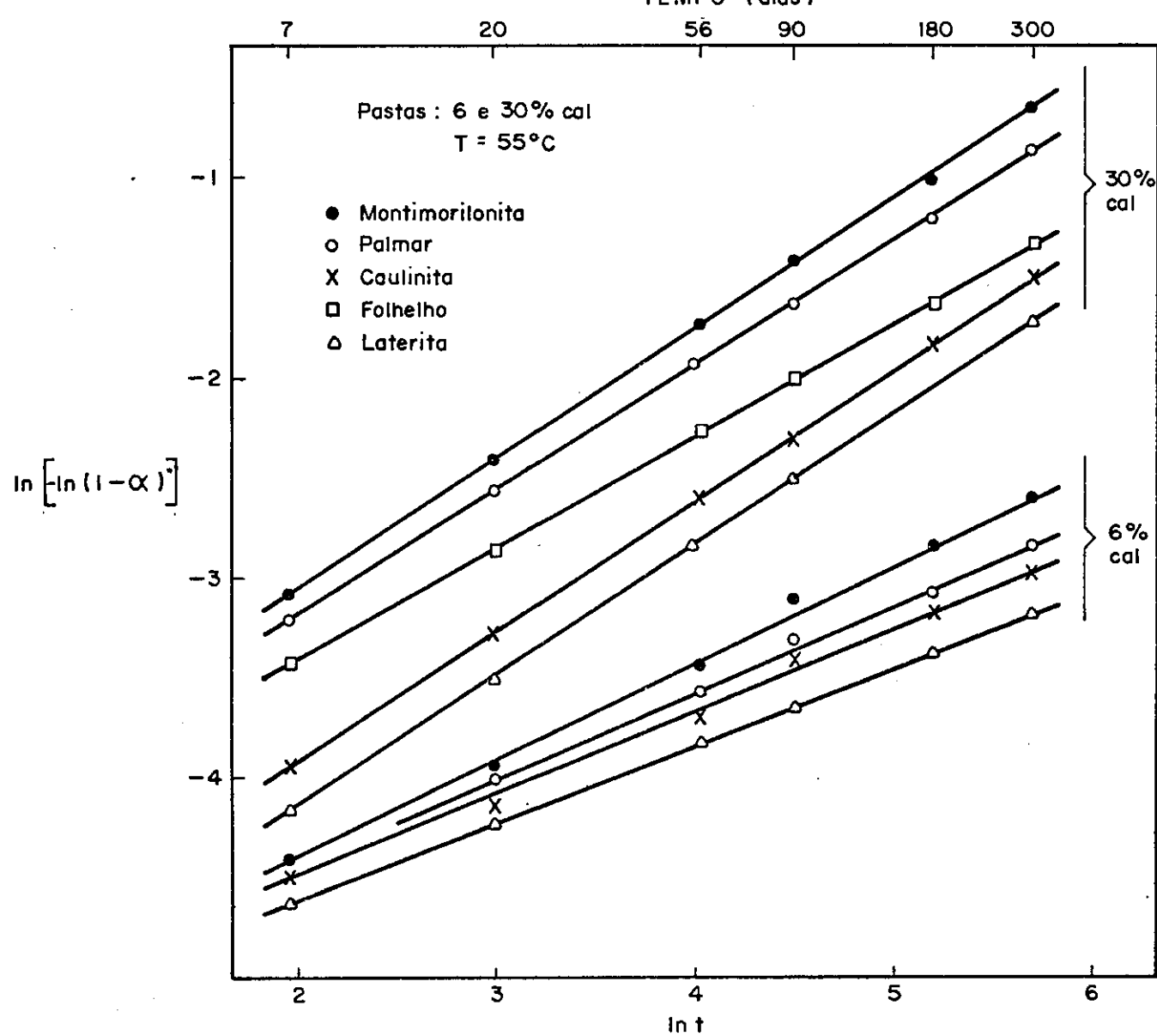


FIGURA (VII - 87)

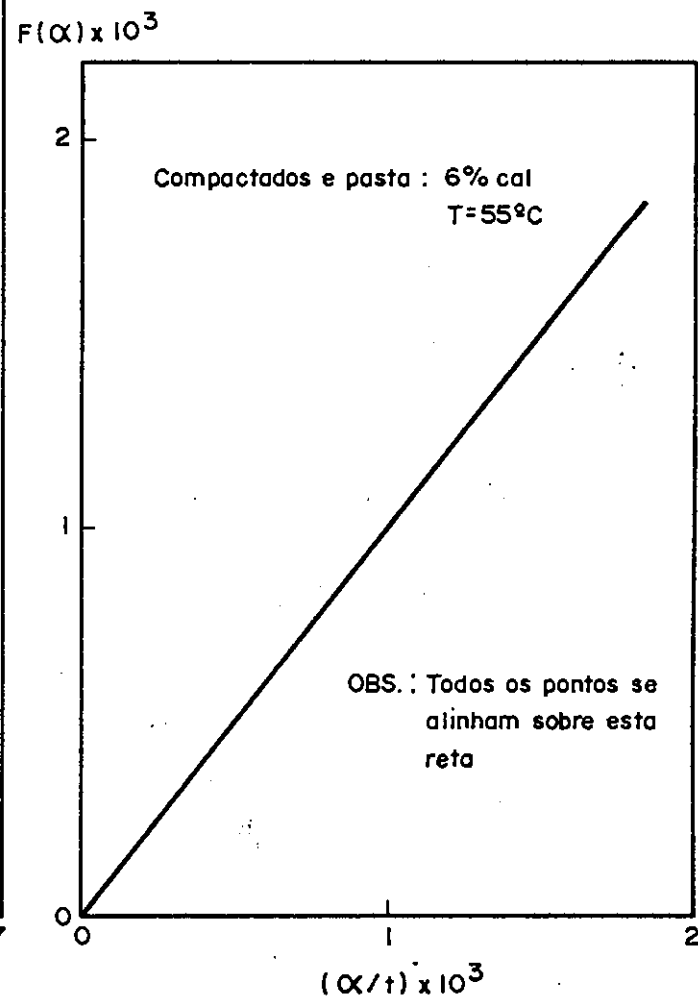
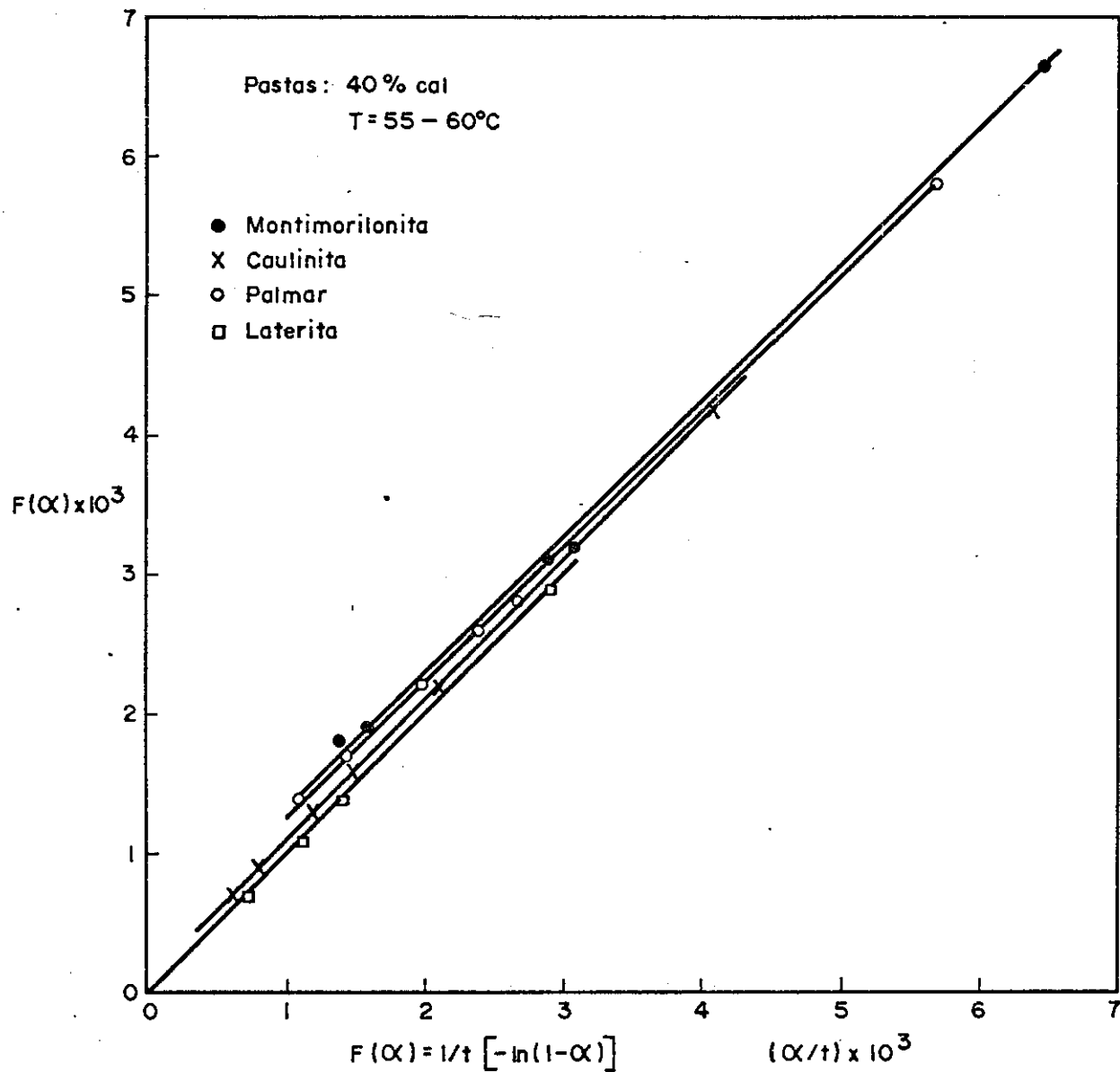


FIGURA (VII - 88)

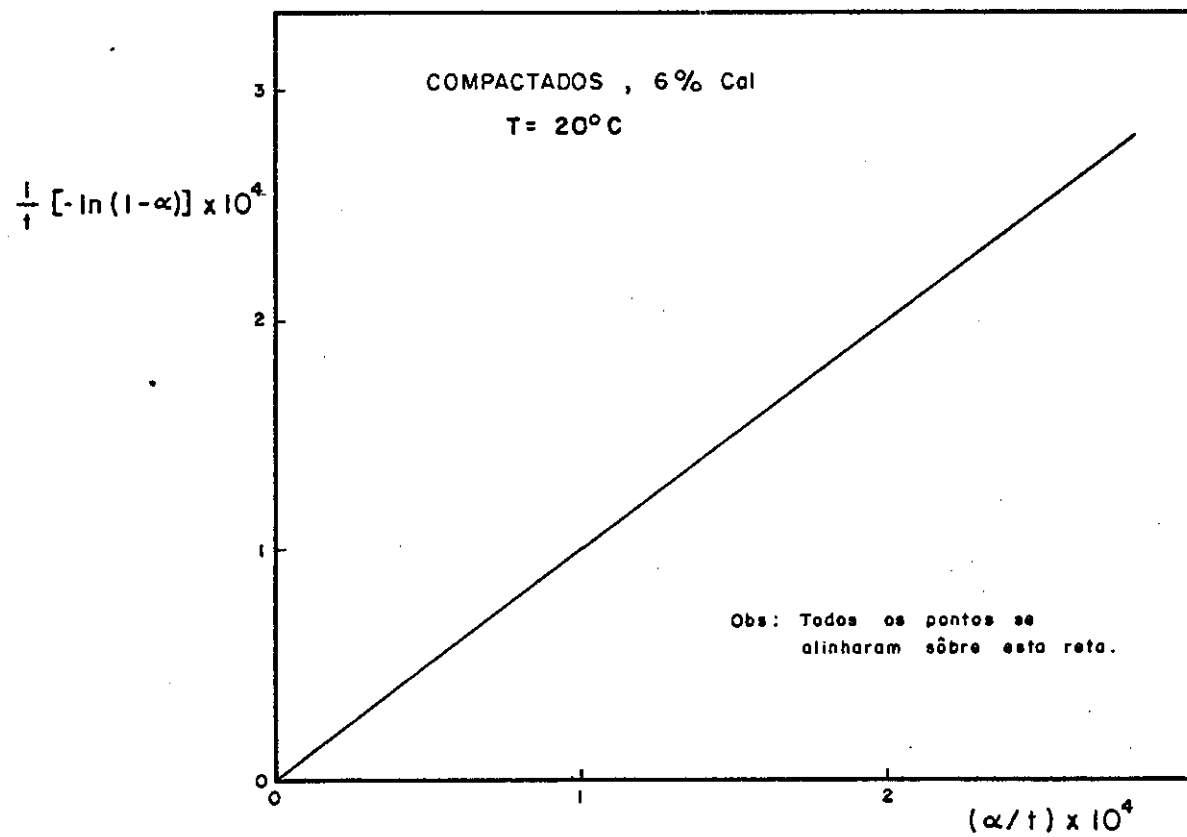


Figura (VII-89)

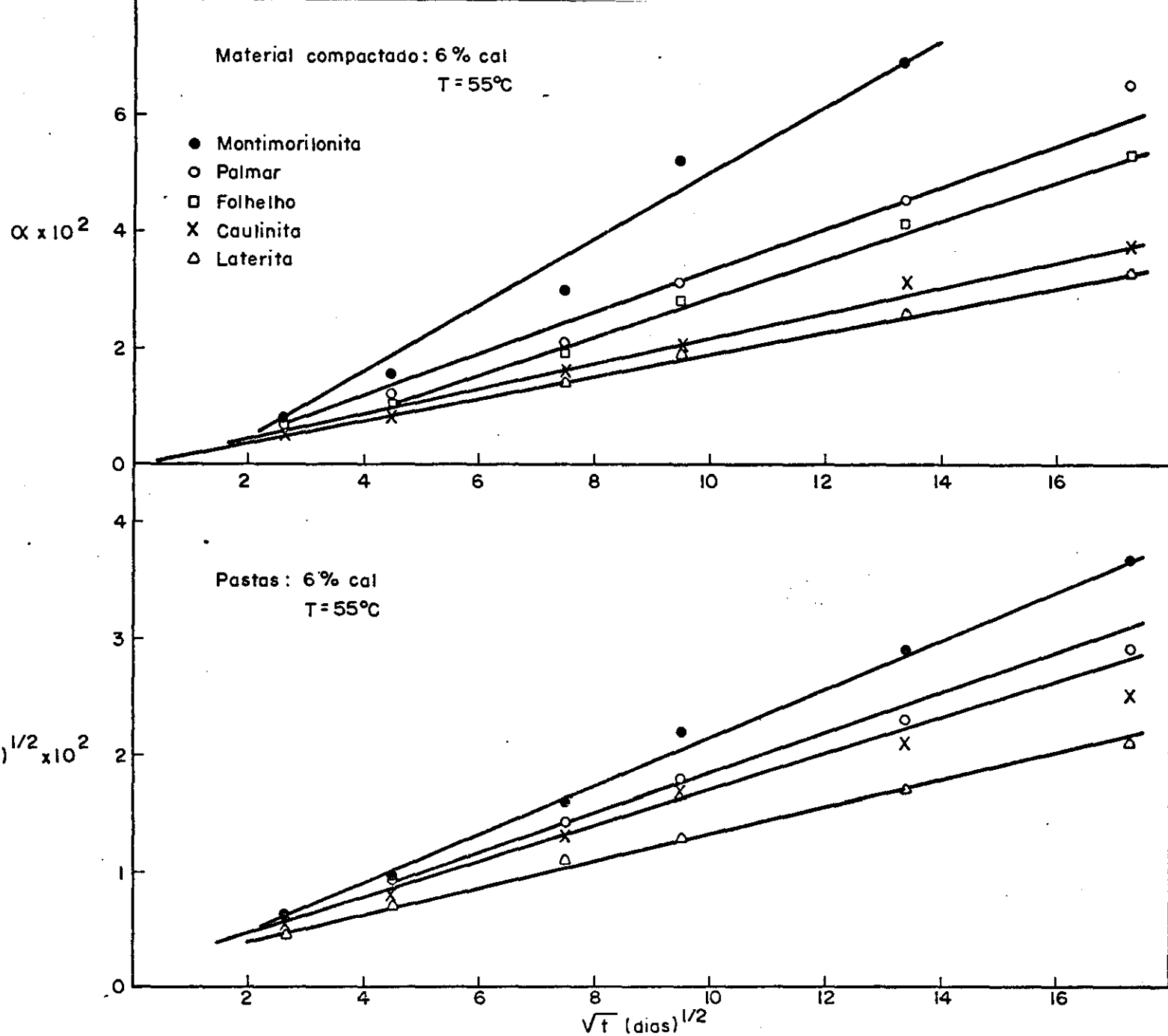


FIGURA (VII - 90)

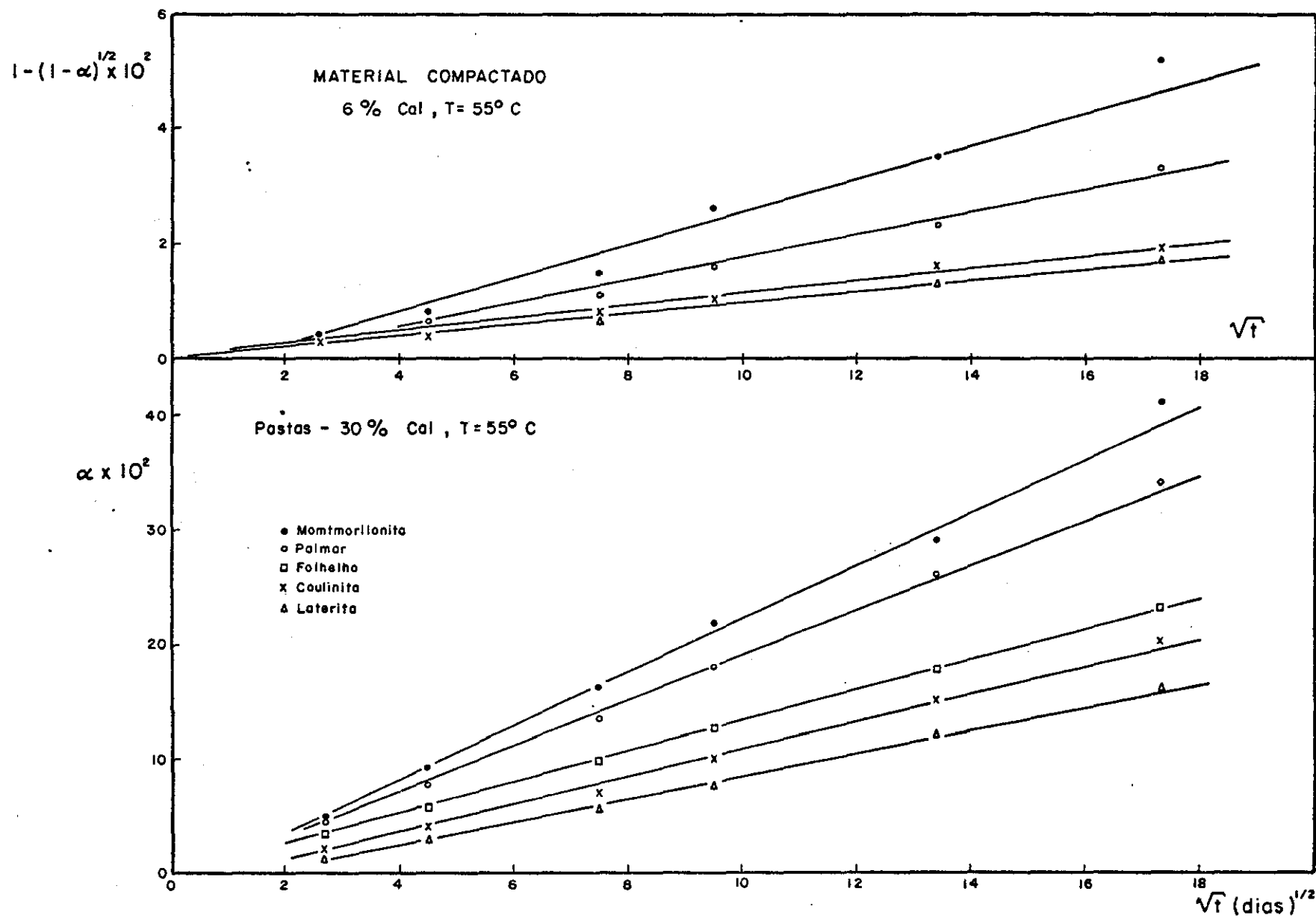


Figura (VII-91)

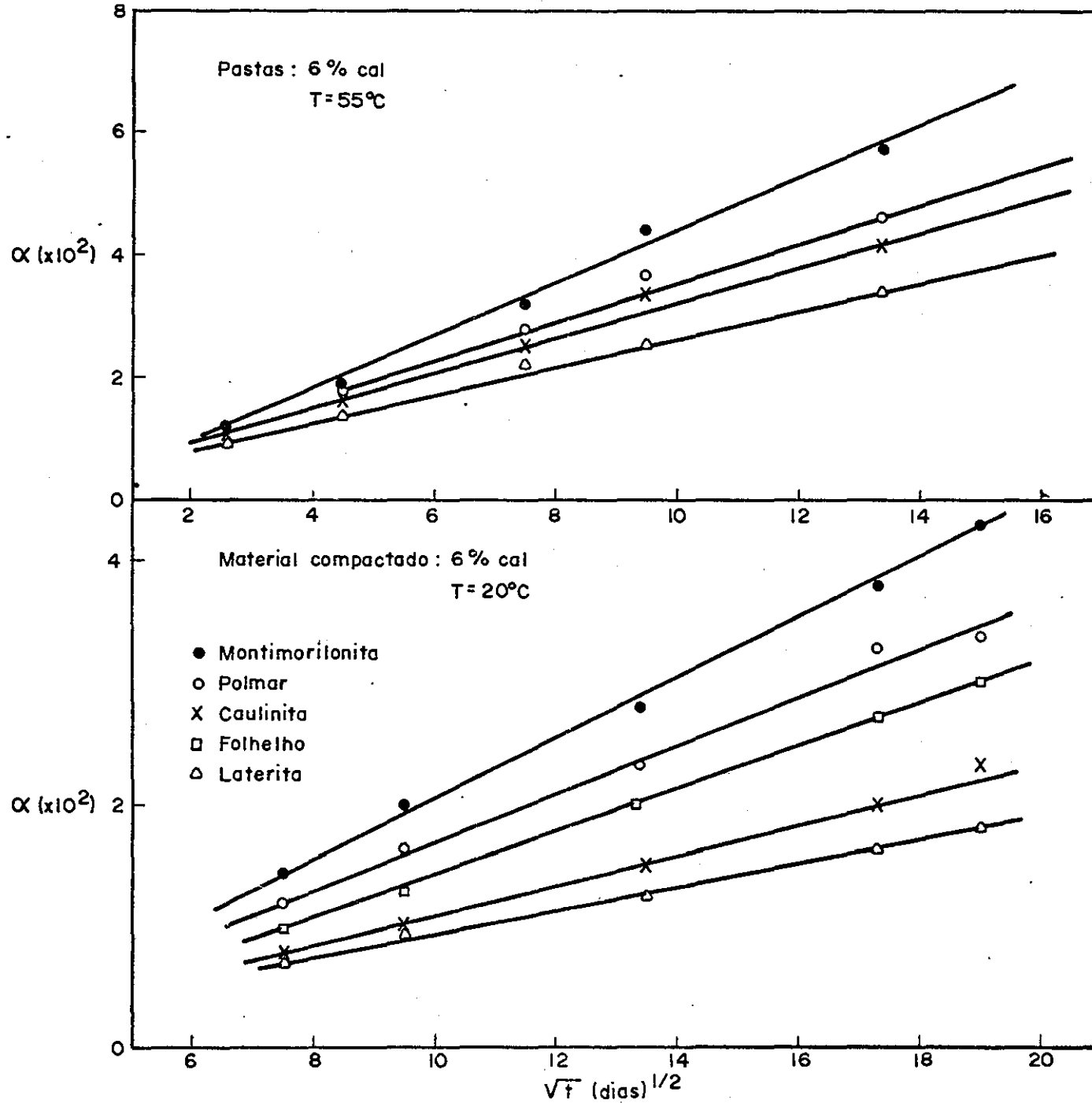


FIGURA (VII - 92)