

## Argamassas Antigas: Reacção Pozolânica ou Activação Alcalina?



Fernando Pacheco Torgal  
EST-IPCB  
Portugal  
fernandotorgal@est.ipcb.pt



J.P. de Castro Gomes  
Univ. da Beira Interior  
Portugal  
castro.gomes@ubi.pt



Said Jalali  
Universidade do Minho  
Portugal  
said@civil.uminho.pt

**Resumo:** No presente artigo procede-se a uma análise das explicações clássicas relativas à durabilidade das argamassas antigas. A grande maioria das descrições sobre as argamassas antigas, nomeadamente sobre o período referente à civilização romana, refere-se à importância da adição de pozolanas naturais ou artificiais na obtenção de argamassas de elevada resistência mecânica e à acção da água, são contudo omissas no que respeita aos mecanismos de reacção que expliquem essa resistência, sendo também omissas relativamente às explicações para a presença de zeólitos na composição daquelas argamassas. Neste artigo são avançadas explicações para o fenómeno da durabilidade das argamassas antigas, com base na teoria da activação alcalina.

**Palavras-chave:** argamassas antigas, pozolanas, durabilidade, activação alcalina.

### 1. INTRODUÇÃO

A questão da durabilidade das argamassas antigas surge normalmente associada à questão da fraca durabilidade do ligante mais utilizado nos últimos 100 anos, o cimento portland. Na verdade são inúmeros os casos de deterioração precoce de estruturas de betão armado, executadas com aquele ligante. Mehta [1] refere um caso de deterioração de estacas 12 anos após a sua construção e também um caso de um túnel no Dubai que concluído em 1975, teve de ser completamente reparado em 1986. Gjorv [2] indica um estudo sobre pontes construídas na Noruega após 1970 em que 25% apresentavam deterioração por corrosão de armaduras. Por oposição são frequentemente referidos casos de construções antigas que chegaram até aos nossos dias, sendo esse um sinal inequívoco da sua durabilidade. Malinowsky [3], após estudos em construções antigas as quais tinham sido reparadas com betões à base de cimento Portland, observou que este material se apresentava degradado ao fim de apenas 10 anos, o que evidencia a sua fraca durabilidade quando comparada com a dos ligantes das construções antigas. Roy [4] refere que as

argilas calcinadas moídas e misturadas com cal constituíram o primeiro ligante hidráulico feito pelo homem. Malinowsky [5] menciona registos de construções na zona da Galileia utilizando este tipo de ligante e que datam até mesmo ao período neolítico, 7000 anos A.C. Por seu lado Hazra & Krishnaswamy [6] referem que uso destas argamassas foi usado exaustivamente na construção de aquedutos, pontes e edifícios pela civilização romana. Para Lea [7] e Bogue [8] muitos dos monumentos que conseguiram persistir até aos nossos dias, como os arcos dos Imperadores Cláudio e Trajano em Óstia ou as pontes de Fabricus, Aemilius, Elius e Milvius representam um sinal inequívoco da durabilidade deste tipo de argamassas. Vários autores Shi & Day [9], Baronio & Binda [10] e Sabir et al. [11], que fazem investigação no domínio da reactividade pozolânica referem a extraordinária durabilidade de argamassas à base de pozolanas e cal, contudo nenhum destes autores avança qualquer tipo de hipótese que explique essa durabilidade. Mais recentemente, outros autores enfatizam a questão da adição das pozolanas à cal como a explicação mais pertinente para a durabilidade dos ligantes romanos, embora não explorem exaustivamente este assunto [12]. Já Alvarez et al. [13], recorrendo à obra de *Vitruvius* descreve mais pormenorizadamente as diversas formulações usadas pelos romanos, como o *Opus cementicium*, *Coccio pisto* ou o *Opus Signinum* e contudo também estes autores não abordam em momento algum a composição química daqueles ligantes, que pudesse permitir um estudo mais aprofundado da questão. O objectivo do presente artigo, é por isso o de apresentar uma abordagem menos clássica sobre este assunto, por forma a tentar explicar a durabilidade dos ligantes milenares fomentando simultaneamente a discussão sobre este tema.

## **2. INVESTIGAÇÕES SOBRE LIGANTES MILENARES**

Muito embora a utilização de materiais pozolânicos (areia vulcânica-*harena fossicia*, telhas ou tijolos de barro moídos-*testa*, argila caolínica calcinada-*carbunculus*) nas argamassas antigas, fosse responsável pela obtenção de argamassas mais resistentes, devido à formação de compostos de silicatos de cálcio (C-S-H), na verdade alguns autores acreditam não ser esta a razão fundamental para a durabilidade dos ligantes milenares. Por um lado porque em termos químicos a razão Ca/Si desses ligantes é consideravelmente mais baixa da razão observada em ligantes correntes à base de cimento portland mas principalmente porque as argamassas antigas apresentam um elevada quantidade de metais alcalinos. Glukhovsky [14], fo primeiro investigador a analisar os ligantes utilizados em construções históricas, como nas pirâmides egípcias e nos templos romanos, concluindo serem compostos por aluminosilicatos cálcicos hidratados, à semelhança dos que ocorrem no cimento no cimento Portland e fases cristalinas do tipo analcrite, uma rocha natural existente na crosta terrestre e que explicaria a durabilidade daquele tipo de ligantes. Também outros investigadores observaram a existência de quase 40% de zeólitos do tipo analcrite na composição de argamassas descobertas em Jericó no vale do rio Jordão e em Tel-Ramad na Síria, datadas de 7000 A.C. [15, 16, 17]. Também Langton & Roy [18] e Roy & Langton [19] analisaram argamassas romanas tendo descoberto na composição desses ligantes a presença de analcrite. Campbell & Folk [20] mostraram que a durabilidade dos ligantes antigos se ficava a dever ao alto nível de compostos zeolíticos e amorfos na sua composição. Também para Granizo [21] a presença de zeólitos em diversos cimentos antigos sugere, que aqueles são a fase estável de um conversão a longo prazo, reunindo determinadas condições hidrotermais, desde as fases iniciais até à formação de materiais do tipo zeolítico.

### 3.LIGANTES OBTIDOS POR ACTIVAÇÃO ALCALINA

Na Tabela 1 apresenta-se uma relação cronológica de acontecimentos relevantes no domínio dos ligantes obtidos por activação alcalina.

Tabela 1- Resenha histórica sobre alguns acontecimentos importantes acerca de cimentos obtidos por activação alcalina e cimentos alcalinos [22]

Autor	Ano	Descrição
Feret	1939	Cimentos com escórias
Purdon	1940	Combinações alcalis-escórias
Glukhovsky	1959	Bases teóricas e desenvolvimento de cimentos alcalinos
Glukhovsky	1965	Primeiros cimentos alcalinos
Davidovits	1979	Termo “ Geopolimero”
Malinowski	1979	Caracterização de aquedutos milenares
Forss	1983	Cimento tipo F
Langton e Roy	1984	Caracterização de materiais em edificios milenares
Davidovits e Sawyer	1985	Patente do cimento “ Pyrament “
Krivenko	1986	Sistemas $R_2O - RO - SiO_2 - H_2O$
Malolepsy e Petri	1986	Activação de escórias sintéticas
Malek. et al.	1986	Cimentos de escórias com resíduos radioactivos
Davidovits	1987	Comparação entre betões correntes e betões milenares
Deja e Malolepsy	1989	Resistência ao ataque de cloretos
Kaushal et al.	1989	Cura adiabatica de ligantes alcalinos com resíduos nucleares
Roy e Langton	1989	Analogias dos betões milenares
Majundar et al.	1989	Activação de escórias – $C_{12}A_7$
Talling e Brandstetr	1989	Activação alcalina de escórias
Wu et al.	1990	Activação de cimento de escórias
Roy et al.	1991	Presença rápida de cimentos activados alcalinamente
Roy e Silsbee	1992	Revisão sobre cimentos activados alcalinamente
Palomo e Glasser	1992	Metacaulino com CBC
Roy e Malek	1993	Cimento de escórias
Glukhovsky	1994	Betões milenares, modernos e futuros
Krivenko	1994	Cimentos alcalinos
Wang e Scrivener	1995	Microestrutura de escórias activadas alcalinamente

Os ligantes obtidos por activação alcalina remontam à década de 40, com os trabalhos de Purdon [23] na Bélgica, que utilizou escorias activadas alcalinamente com hidróxido de sódio. Purdon sugeriu que o processo se desenvolvia basicamente em duas etapas. Durante a primeira haveria libertação de sílica, alumina e hidróxido de cálcio e numa segunda etapa haveria formação de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados assim como regeneração da solução cáustica. Os resultados obtidos por este investigador levaram-no a concluir que hidróxidos de metais alcalinos actuavam como catalizadores. Tendo comprovado essa teoria através da lixiviação desse metal alcalino a partir do ligante endurecido em quantidades semelhantes às presentes na mistura inicial. Muito embora se

considere que o trabalho de Feret [24] tenha sido um trabalho precursor nesta área, ele incide mais na importância da revisão levada a cabo por este autor, sobre a importância crescente à época da utilização de escórias misturadas com clínquer de cimento Portland, do que propriamente sobre a tecnologia da activação alcalina. Baseando-se nas suas investigações sobre construções antigas Glukhovsky desenvolve um novo tipo de ligantes a que chama de “*solo-cimento*”, a designação “*solo*” pelo facto de se assemelhar a uma rocha natural e “*cimento*” pela sua capacidade ligante. Os “*solo cimentos*” eram obtidos a partir de aluminossilicatos minerais moídos, misturados com resíduos industriais ricos em alcalis.

As pesquisas no domínio dos ligantes obtidos por activação alcalina, sofreram um incremento exponencial a partir das descobertas efectuadas pelo investigador francês Joseph Davidovits [25] que desenvolveu e patenteou ligantes obtidos por activação alcalina de caulino e metacaulino, tendo criado o termo “geopolímero” para designar este tipo de ligantes. De acordo com este autor os geopolímeros, são polímeros pelo facto de se transformarem, policondensarem, ganharem forma e endurecerem rapidamente a baixa temperatura. Adicionalmente também são GEO-polímeros, isto é inorgânicos, duros, estáveis até temperaturas até 1250 °C e não inflamáveis. Para Davidovits trata-se de uma adaptação moderna de processos utilizados pelos Romanos e Egípcios em termos de ligantes estruturais. Este autor após estudos sobre as pirâmides do Egipto, avança mesmo a hipótese daquelas construções não utilizarem pedra natural mas antes ligantes produzidos pela mão humana. Baseando-se em estudos químicos e mineralógicos, constatou que os blocos não são de pedra calcária natural mas sim de um ligante feito a partir da mistura de calcário oriundo de gizé com NaOH, produzido no local pela mistura de cal, carbonato de sódio e água. Segundo as análises as pedras naturais são compostas por folhas fossilizadas dispostas paralelamente entre si em camadas sedimentares, contudo nos blocos das pirâmides essas camadas são orientadas aleatoriamente, como aconteceria num ligante tradicional. Estudos de raios-X de amostras das várias pirâmides indicam que a calcite (CaCO<sub>3</sub>) é a fase cristalina predominante, contudo detecta-se também na microestrutura um material amorfo composto por aluminossilicatos e um zeólito do tipo analcite (Na<sub>2</sub>O. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.4SiO<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O) [26].

Davidovits sugeriu para a designação química de geopolímeros o termo poli(sialatos), em que Sialato é uma abreviação para óxido aluminossilicato. A rede de sialatos é composta por aniões tetraédricos [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> e [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> compartilhando os oxigénios dos vértices. Havendo necessidade de iões positivos (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Na<sup>+</sup>, Ba<sup>++</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) estarem presentes na estrutura para compensarem o deficit de carga eléctrica do Al<sup>3+</sup> em coordenação tétraédrica (após desidroxilação o alumínio passa de coordenação 6 (octaédrica) para 4 (tétraédrica)). Os Poli(sialatos) tem a seguinte fórmula empírica:



na qual M é um catião como potássio, sódio ou cálcio, n é o grau de policondensação e z um número inteiro 1,2, 3 ou maior que 3, originando diferentes tipos de Poli(sialatos) ver Figura 1.

Embora ao longo do tempo tenham sido designados como cimentos alcalinos, ou activados alcalinamente, este tipo de designação não é pacífica principalmente pelas descobertas e terminologias introduzidas por Davidovits. Este autor argumentou repetidamente ao longo dos últimos anos que a designação “*ligantes activados alcalinamente*” é confusa e pode prestar-se a interpretações erróneas induzindo os

profissionais do ramo dos ligantes, os engenheiros civis, a interrogar-se sobre a possibilidade desse ligantes poderem estar associados a reacções alcali-agregado,

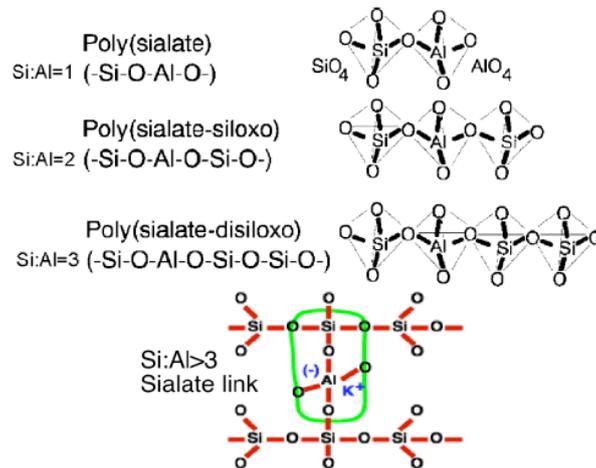


Figura 1 – Tipos de Poli(sialatos) [27]

sugerindo por isso as designações: Cimentos Geopolimeros, Compostos Cimentícios Geopoliméricos, Geocimentos ou Cimentos Poli(sialato). Contudo, se por um lado este autor tem alguma razão quanto à ambiguidade da designação, não é por outro lado fácil de aceitar a argumentação que radica na possibilidade daquela designação poder induzir os profissionais do ramo a confusões sobre a possibilidade da ocorrência das reacções alcali-agregado. Além disso não é um facto adquirido que todos os ligantes obtidos por activação alcalina sejam geopolimeros. Pelo que deve aplicar-se a designação geopolimero somente quando se esteja efectivamente em presença de um material de características geopoliméricas, um zeolito de características amorfas a semi-cristalinas.

Ao nível fenomenológico, alguns investigadores afirmam que existem dois modelos distintos de activação alcalina [12,13]:

No primeiro modelo, um bom exemplo é o da activação de escórias de alto forno, um material com uma elevada percentagem de óxido de cálcio, que ao ser activado com soluções alcalinas de baixa ou média concentração, origina produtos de reacção do tipo silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

No segundo modelo, o material composto quase exclusivamente por sílica e alumina, é activado por soluções alcalinas bastante concentradas originando-se uma reacção de polimerização que foi patenteada por Davidovits. Muito embora as investigações de Davidovits incidam em materiais ricos em alumina e sílica e sem cálcio, a verdade é que o cimento Pyrament é composto de 80% de cimento Portland (aleadamente devido somente ao baixo custo do cimento Portland) e 20% de materiais geopoliméricos activado com carbonato de potássio e tendo ácido cítrico como retardante. Também os cimentos geopoliméricos patenteados PZ-Geopoly® e Geopolycem® contêm na sua constituição 11% de CaO o que confirma a importância do cálcio na obtenção de ligantes activados alcalinamente. Na verdade investigações recentes mostram que a presença de uma determinada quantidade de cálcio, parece induzir acréscimos de resistência nos geopolimeros, pela formação de estruturas amorfas de Ca-Al-Si. Estes autores detectaram

a coexistência de gel geopolimérico e CSH (Figura 2), sugerindo que a formação destas duas fases explica a durabilidade dos ligantes utilizados na antiguidade.

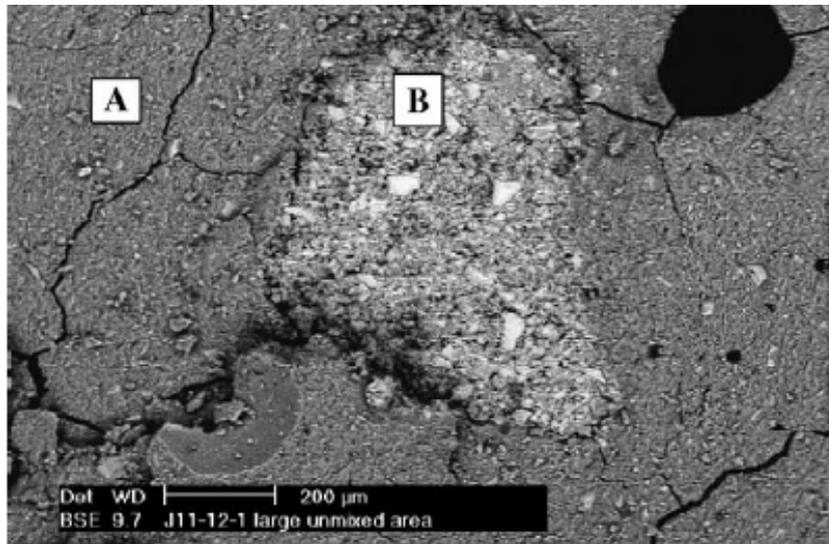


Figura 1 – Formação simultânea de gel geopolimérico (Zona A) e CSH (Zona B) [28]

Em termos de desempenho os ligantes geopoliméricos, apresentam elevadas resistências mecânica á compressão e á flexão, logo a partir do primeiro dia de cura, podendo atingir facilmente valores á compressão acima dos 100 MPa. Já quanto á resistência ao ataque dos ácidos, os ligantes geopoliméricos apresentam uma resistência muito que é comparativamente superior á do cimento portland. Davidovits [29] refere o caso de provetes imersos durante 4 semanas em solução de 5% de ácido sulfúrico, sendo que enquanto que os ligantes geopoliméricos apresentavam perdas de massa de aproximadamente 7%, os provetes de betões de cimento Portland apresentavam perdas de massa de quase 95%. O que de certa forma permite comprovar a estabilidade deste tipo de ligantes á acção do tempo e assim permitir compreender melhor a razão para a durabilidade dos ligantes milenares.

## 5. CONCLUSÕES

Os ligantes das construções antigas apresentam uma durabilidade notável que teve como resultado que conseguissem chegar até aos nossos dias. A explicação para esse facto dificilmente poderá ser conseguida através das explicações clássicas que se baseiam somente na utilização de ligantes à base de cal e pozolanas, porquanto estas não explicam o elevado teor de compostos zeolíticos detectados nesses ligantes. A teoria da activação alcalina, postula que as argamassas antigas são constituídas por um novo tipo de ligante, onde coexistem fases de silicato de cálcio com fases de aluminosilicatos alcalinos.

#### 4. REFERÊNCIAS

- [1] Mehta, P.K. *Concrete in marine environment*. Elsevier Science Publishers, (1991) New York USA
- [2] Gjorv, O.E. *Steel corrosion in concrete structures exposed to Norwegian marine environment*. ACI Concrete International (1994) 35-39
- [3] Malinowsky, R. *Concretes and mortars in ancient aqueducts*. Concrete International 1 (1979) 66-76
- [4] Roy, D.M.; Langton, C. A. *Studies of ancient concretes as analogs of cementitious sealing materials for repository in Tuff*. L A- 11527-MS Los Alamos Nacional Laboratory 1989
- [5] Malinowsky, R. *Prehistory of concrete*. Concrete International 13 (1991) 62-68
- [6] Hazra, P.C.; Krishnaswamy, V.S. *Natural pozzolans in India, their utility, distribution and petrography*. Records of the geological survey of Índia 87 (1987) 675-706
- [7] Lea, F. M. *The chemistry of cement*. 3<sup>rd</sup> ed., (1970) London
- [8] Bogue, R. H. *The chemistry of Portland cement*. Reinhold Publication Corp., (1955) New York
- [9] Shi, Caijun; Day, Robert *Chemical activation of blended cements made with lime and natural pozzolans*. Cement and Concrete Research 23 (1993) 1389-1396
- [10] Baronio, G.; Binda, Luigia *Study of the pozzolanicity of some bricks and clays*. Construction and Building Materials 11 (1997) 41-46
- [11] Sabir, B. B. ; Wild, S.; Bai, J. *Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review*. Cement and Concrete Composites 23 (2001) 441- 454
- [12] Varela, Noel; Vieira, F.S. *Cimento: Uma matéria-prima essencial no fabrico de argamassas*. 1º Congresso Nacional de Argamassas de Construção, APFAC, Lisboa 2005
- [13] Alvarez, J.; Sequeira, C.; Costa, M. *Ensinamentos a retirar do passado histórico das argamassas*. 1º Congresso Nacional de Argamassas de Construção, APFAC, Lisboa 2005
- [14] Glukhovskiy, V. D. *Soil Silicates*. Gostroiizdat Publish (1959). Kiev, USSR
- [15] Contenson, H.; Courtois, L. *A propos des vases de chaux. Recherches sur leur fabrication et leur origine*. Paleorient 5 (1979) 177-182
- [16] Perinet, G.; Contenson, H.; Courtois, L. *Etude mineralogique de vaisselles blanches de Ras-Shamra et Tell Ramad (Syrie)*. Compte Rendu Acad. Sci. (1980) 143-144 Paris
- [17] Davidovits, J.; Courtois, L. *D.T.A. detection of intra-ceramic geopolymeric setting in archaeological ceramics and mortars*. Abstracts of papers 21st Symposium on Archaeometry, (1981) p.22 New York
- [18] Langton, C. A.; Roy, D.M. *Longevity of borehole and shaft sealing materials: characterization of ancient cement-based building materials: Scientific Basis For Nuclear Waste Management* 26 (1984) 543-549.
- [19] Roy, D.M.; Langton, C. A. *Studies of ancient concretes as analogs of cementitious sealing materials for repository in Tuff*. L A- 11527-MS Los Alamos Nacional Laboratory 1989
- [20] Campbell, D. H.; Folk, R. L. *The ancient Egyptian pyramids-concrete or rock*. Concrete International (1991) 29-44
- [21] Granizo, M. L. *Activation alcalina de metacaolin: Desarrollo de nuevos materiales cementantes*. Tesis Doctoral 1998 Universidad Autonoma de Madrid
- [22] Roy, Della M. *Alkali – activated cements. Opportunities and challenges*. Cement and Concrete Research 29 (1999) 249-254.
- [23] Purdon, A. O. *The action of alkalis on blast furnace slag*. Journal of the Society of Chemical Industry 59 (1940) 191-202

- [24] Feret, R. *Slags for the manufacture of cement*. Rev. Mater. Constr. Trav.(1939) [22]
- [25] Davidovits, J. *Inorganic polymers and methods of making them*. US Patent 4349386 (1982)
- [26] Davidovits, J. *Ancient and modern concretes: What is the real difference?* Concrete International 12 (1987) 23-25
- [27] Davidovits, J. *Geopolymer chemistry and sustainable development. The Poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry*. Proceedings of 2005 Geopolymere Conference.1 (2005) 9-15.
- [28] Yip, C. K.; Deventer, S. J. S. *Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder*. Journal of Materials Science 38 (2003) 3851-3860.
- [29] Davidovits, J. *Properties of geopolymers cements*. Proceedings of the First International Conference on alkaline cements and concretes. Scientific Research Institute on Binders and Materials Kiev, Ukraine. 131-149.