

EXPANSIBILIDADE DE ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND COMO CONSEQUENCIA DAS REAÇÕES ALCALIS-SÍLICA (RAS) ASSOCIADAS AO USO DA LAMA VERMELHA

D.V. Ribeiro^{*1}, A.M.S. Silva², J.A. Labrincha³; M.R. Morelli⁴

^{*1} Departamento de Ciência e Tecnologia de Materiais - Universidade Federal da Bahia
Rua Aristides Novis, 02, Federação. 40210-630. Salvador/BA, Brasil. e-mail: verasribeiro@hotmail.com

² Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC)
Av. do Brasil, 101, 1700-066. Lisboa, Portugal. e-mail: ssilva@lnec.pt

³ Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro – Universidade de Aveiro & CICECO
Campus Universitário de Santiago, 3810-193. Aveiro, Portugal. e-mail: jal@ua.pt

⁴ Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos
Rod. Washington Luis, Km 235. 13565-905. São Carlos/SP, Brasil. e-mail: morelli@power.ufscar

RESUMO

A incorporação de resíduos industriais em matrizes cimentícias, com o objetivo de inertização, é uma alternativa de reutilização que tem sido bastante estudada nos últimos anos. No presente trabalho, estudou-se a lama vermelha, resíduo sólido gerado no processo de beneficiamento da bauxita e que, devido a seu elevado pH, é considerado “perigoso”. Apesar do uso deste resíduo ter sido reportada em trabalhos anteriores, algumas patologias podem estar associadas à sua utilização, devido à elevada concentração de íons alcalinos (principalmente o sódio), favorecendo as Reações Alcalis-Sílica (RAS) e às dificuldades de moldagem (reologia) devido à elevada finura deste resíduo. Apesar destes prováveis problemas provenientes do uso indiscriminado da lama vermelha como adição às argamassas e concretos, ainda são poucas as pesquisas que os contemplam, sendo este o foco do presente trabalho. A expansibilidade foi avaliada por meio do estudo das reações álcalis-sílica (RAS), de acordo com as normas ASTM C 1260-07 (“Standard test method for potencial alkali reactivity of aggregates – Mortar-bar method”) e NBR 11582 (“Cimento Portland – Determinação da expansibilidade de Le Chatelier”). Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios quanto ao comportamento das argamassas frente à RAS, apesar da elevada concentração de álcalis na lama vermelha.

PALAVRAS-CHAVE: Cimento, argamassas, lama vermelha, RAS, durabilidade, reologia.

13. INTRODUÇÃO

A produção mundial de bauxita em 2008 foi de cerca de 205 milhões de toneladas, e os principais países produtores foram Austrália, China, Brasil, Guiné, Índia e Jamaica. Ocupando a 3ª posição no ranking mundial em 2008, o Brasil produziu 26,6 milhões de toneladas de bauxita, possuindo também a terceira maior reserva de minério de bauxita do mundo (cerca de 3,5 bilhões de toneladas), concentrado principalmente no norte do país (estado do Pará) (IBRAM, 2010). Entre 0,3-1,0 tonelada de lama vermelha são gerados para cada tonelada de alumínio produzido. Cerca de 10,6 milhões de toneladas de lama vermelha cáustica são descartadas anualmente durante os últimos anos no Brasil, enquanto a geração mundial atinge mais de 117 milhões de toneladas/ano (Roskill Reports, 2010).

A lama vermelha é um resíduo sólido proveniente da indústria de beneficiamento da bauxita. É um material complexo, cuja composição química e mineralógica varia muito, dependendo da fonte de bauxita e dos parâmetros do processo tecnológico de produção. Baseado nos três diferentes tipos de produção da alumina, a lama vermelha pode ser classificada como lama vermelha Bayer, lama vermelha sinterizada ou lama vermelha proveniente dos dois métodos combinados. Devido ao fato de mais de 90% da alumina produzida em todo o mundo ser proveniente do processo Bayer, pesquisas que busquem alternativas a este tipo de resíduo têm particular importância.

Diversos estudos têm avaliado a utilização da lama vermelha diretamente como um componente do clínquer (Glasser, 1997; Singh *et al.*, 1997; Tsakiridis *et al.*, 2004), e a sua adição às formulações de argamassa e concreto também foi relatadas (Cabeza, *et al.*, 2003). De acordo com Singh *et al.* (1997) os cimentos baseados em compostos aluminíferos têm uma série de vantagens sobre o cimento Portland comum. Estas incluem a conservação de energia e a redução das emissões de CO₂, devido à temperatura mais baixa de clínquerização e formação de clínquers mais leves, capacidade de reutilizar resíduos industriais, características de boa resistência, boas propriedades anti-infiltração, boa resistência à corrosão e pega rápida.

A busca por alternativas ambientalmente e economicamente viáveis de reciclagem incluem aplicações da lama vermelha como adsorvente para a remoção de cádmio, zinco e arsênio, flúor, chumbo e cromo em soluções aquosas (Amritphale *et al.*, 2007) como componente de materiais de construção, tais como tijolos (Amritphale e Patel, 1987), cerâmicas e telhas (Vincenzo *et al.*, 2000), esmaltes (Yalcin e Sevnic, 2000), como compósitos de base polimérica para substituir a madeira (Asokan *et al.*, 2005), cimentos ricos em ferro (Tsakiridis *et al.*, 2004; Singh *et al.*, 1997), etc. A utilização como material de construção comum tem sido sugerida como uma alternativa que garante altas taxas de consumo (Gordon *et al.*, 1996). No entanto, seu uso indevido pode causar sérias patologias em argamassas de revestimentos ou até mesmo descolamento do revestimento cerâmico devido ao processo expansivo, resultado da reação álcalis-sílica (RAS), o que será explorado no presente trabalho.

14. MATERIAIS E MÉTODOS

14.1. Materiais

Utilizou-se um cimento Portland CP-II 32 Z, da marca Itaú, comercialmente encontrado na cidade de São Carlos, São Paulo.

Por apresentar-se na forma pastosa, a lama vermelha, gerada pela ALCOA do Brasil, em Poços de Caldas (MG), e utilizada neste trabalho foi seca e, posteriormente, desaglomerada para que se tivesse à disposição um material pulverulento. O teor de líquido presente inicialmente no resíduo é de cerca de 40%. Isto significa que o teor de sólidos (apenas 60%) que foi utilizado neste estudo, na verdade, representa um aproveitamento de cerca de 1,67 vezes mais resíduo (100/60). O ideal, se verificada a efetividade da adição deste resíduo, é aproveitar a própria água constituinte como água de mistura da argamassa. Isto seria parte de uma nova etapa do projeto de pesquisa e desenvolvimento.

Para os ensaios de verificação da reação álcali-sílica (RAS) foi utilizada uma areia graduada, segundo a respectiva norma, e de alta reatividade, proveniente do rio Tejo, em Portugal, com o objetivo de tornar a análise mais efetiva.

14.2. Métodos

De acordo com Reis e Silva (1997), ainda não existe um método universalmente aceito para a avaliação da reatividade dos agregados aos inertes. Os dois métodos clássicos desenvolvidos nos Estados Unidos, as normas ASTM C 289 (“Standard test method for potencial alkali reactivity of aggregates – Chemical method”) e ASTM C 227 (“Standard test method for potencial alkali reactivity of aggregates – Mortar-bar method”) estão entre as mais utilizadas no mundo. No Brasil, o método mais comum para se avaliar a expansibilidade de um aglomerante é a norma NBR 11582 (“Cimento Portland – Determinação da expansibilidade de Le Chatelier”).

A norma ASTM C 1260-07 (“Standard test method for potencial alkali reactivity of aggregates – Mortar-bar method”) é baseada no método sul-africano e foi utilizada no presente estudo. Segundo esta norma, deve ser usada uma areia graduada e a argamassa deve ter o traço 1,00 : 2,25 : 0,47 (aglomerante : areia graduada : água). O aglomerante é composto apenas pelo cimento na amostra de referência (0%), que é substituído pela lama vermelha nos teores de 10%, 20% e 30% para as respectivas composições. Após a mistura das matérias-primas, são moldados três corpos de prova prismáticos (25x25x285 mm³) para cada composição (0%, 10%, 20% e 30%). Estes corpos de prova devem ser desmoldados 24 horas após a moldagem e terem o seu comprimento aferido.

A seguir, colocam-se os corpos de prova em recipiente com água, em estufa a $80 \pm 2^\circ\text{C}$, onde as amostras devem permanecer por mais 24 horas até nova medida do comprimento. Após esta medida, deve-se colocar os corpos de prova em solução de NaOH (1N) também em estufa a $80 \pm 2^\circ\text{C}$ e realizam-se medidas do comprimento a cada dois dias, até completarem-se 16 dias de ensaio (14 dias em NaOH). A expansão é calculada como o aumento percentual do comprimento ao longo do ensaio, sendo considerado para análise que:

- Expansões inferiores a 0,10% aos 16 dias são indicativas de comportamento inócuo, isto é, a expansão é desprezível;
- Expansões de mais de 0,20% aos 16 dias são indicativas de expansão potencialmente deletéria;
- Expansões entre 0,10% e 0,20% aos 16 dias são duvidosas. Para estes casos, é interessante continuar o ensaio até os 28 dias, com o objetivo de verificar se o limite de expansão igual 0,20% é ultrapassado.

Para a avaliação da expansibilidade via agulhas de Le Chatelier (NBR 11582), prepara-se uma pasta com consistência normal, segundo a MB 3433 (“Determinação da água de consistência normal”), preenchendo-se o cilindro (30mm de diâmetro e 30mm de altura) de oito agulhas e deixando em cura imersa por 24 horas. Após as 24 horas iniciais, medem-se os afastamentos das extremidades das hastes e colocam-se, a seguir, quatro agulhas em cura a frio durante sete dias e as outras quatro em cura a quente, em água fervendo, até que não se verifiquem em duas medições consecutivas, variações de afastamento das extremidades das hastes. A expansibilidade a frio visa verificar a influência do MgO e a expansibilidade a quente visa verificar a influência do CaO. Os resultados apresentados são uma média dos valores observados.

15. RESULTADOS E DISCUSSÃO

15.1. Caracterização das Matérias-primas.

3.1.1. Cimento Portland e areia.

O cimento Portland utilizado tem área superficial específica de $0,93 \text{ m}^2/\text{g}$ e sua massa específica foi igual a $3,11 \text{ Kg}/\text{dm}^3$. A composição química do cimento utilizado é apresentada na Tabela I. A areia utilizada

apresentou área superficial específica de 0,68 m²/g e massa específica 2,70 Kg/dm³. De acordo com a norma brasileira NBR 7211, esta areia é classificada como “areia fina”.

Tabela I - Composição química do cimento Portland, obtida pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (em óxidos).

Composto	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	PF
Teor (%)	56,00	24,50	6,10	4,00	2,50	1,80	0,45	0,25	4,10

3.1.2. Lama vermelha.

A lama vermelha foi recebida como uma pasta, contendo cerca de 40% de água livre. No presente estudo, o material foi seco e moído e então utilizado como um material em pó. A composição química da lama vermelha utilizada é apresentada na Tabela II enquanto as principais características físicas mostradas na Tabela III. A alta concentração de compostos ferrosos dá ao resíduo da bauxita uma cor vermelha típica.

Uma característica que chama a atenção é a área superficial do resíduo de bauxita, bastante elevada, o que mostra ser este resíduo muito mais fino que o próprio cimento Portland e o elevado pH, próximo ao limite da norma NBR 10004. Verificaram-se ainda as fases presentes no resíduo. Estes resultados podem ser verificados no difratograma apresentado na Figura 1. Como esperado, o hidróxido de alumínio (Al(OH)₃), o carbonato de cálcio (CaCO₃), o SiO₂ e o óxido de ferro (Fe₂O₃) são os compostos predominantes. No entanto, quantidades relativas de muscovita e FeO(OH) são também relevantes. Além destes, uma fase complexa de sódio e alumínio, o carbonato silicato de sódio e alumínio (Na₅Al₃CSi₃O₁₅), foi identificada.

Tabela II - Composição química da lama vermelha, obtida pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (em óxidos), após correção da perda ao fogo (PF)

Composto	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	K ₂ O	MnO	TiO ₂	Outros	PF
Teor (%)	27,30	27,30	10,10	6,33	19,70	2,57	0,29	3,65	2,76	-

Tabela III - Resultados de caracterização física e de pH da lama vermelha seca e desaglomerada.

Grandeza	Resíduo de Bauxita
Área superficial específica	20,27 m ² /g
Massa unitária	0,63 kg/dm ³
Massa específica	2,90 kg/dm ³
pH (1 : 1)	12,04

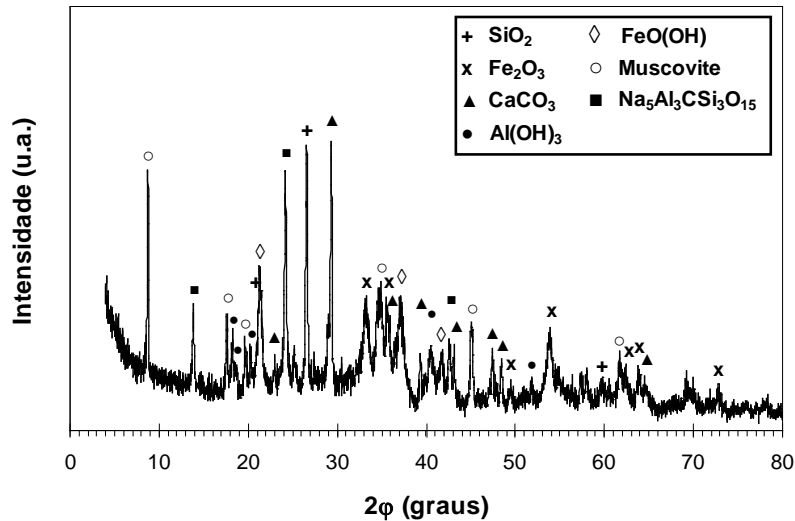


Figura 1 - Difratoograma de raios X da lama vermelha.

15.2. Reação Álcali-sílica (RAS).

Uma grande preocupação quando se pensa em utilizar a lama vermelha como adição em matrizes cimentícias é o fato de este resíduo apresentar um elevado teor de álcalis, principalmente o sódio. Como mostrado na revisão de literatura, a reação álcali-sílica é altamente prejudicial à estrutura do concreto. A reação entre os hidróxidos alcalinos solubilizados na fase líquida dos poros dos concretos e alguns agregados reativos é lenta e resulta em um gel que, ao se acumular em vazios da matriz e na interface pasta-agregado, na presença de água, se expande, exercendo pressão interna no material. Ao exceder a resistência à tração, a pressão interna pode promover fissurações. A reação álcali-agregado requer a atuação conjunta de água, agregado reativo e álcalis (Munhoz, 2008).

Assim, foram realizados testes para avaliar uma possível reação álcali-agregado. Escolheu-se o método das barras e o das agulhas de Le Chatelier por serem os mais aceitos internacionalmente. Para que os resultados provenientes do método das barras fossem realçados, utilizou-se uma areia de elevada reatividade. Assim, as amostras de referência (0%, sem resíduo) apresentaram uma expansão média igual a 0,30% já aos 14 dias, chegando a 0,47% aos 28 dias. Esta expansão da amostra de referência já é bastante acima do valor considerado “seguro” (0,10%) ou “duvidoso” (0,20%).

A adição da lama vermelha surpreendentemente reduziu a expansibilidade destas argamassas, provocada pela RAA. Para uma adição de 30%, inclusive, a expansão aos 28 dias ficou abaixo dos 0,20%. Observa-se na Figura 2 que nos instantes iniciais (primeiros cinco dias), a expansão dos corpos de prova contendo lama vermelha foi mais acentuada do que as amostras de referência. Aparentemente o Na^+ livre presente na lama vermelha foi consumido nestes primeiros instantes, na reação com o agregado reativo, favorecendo uma menor expansão nos momentos seguintes.

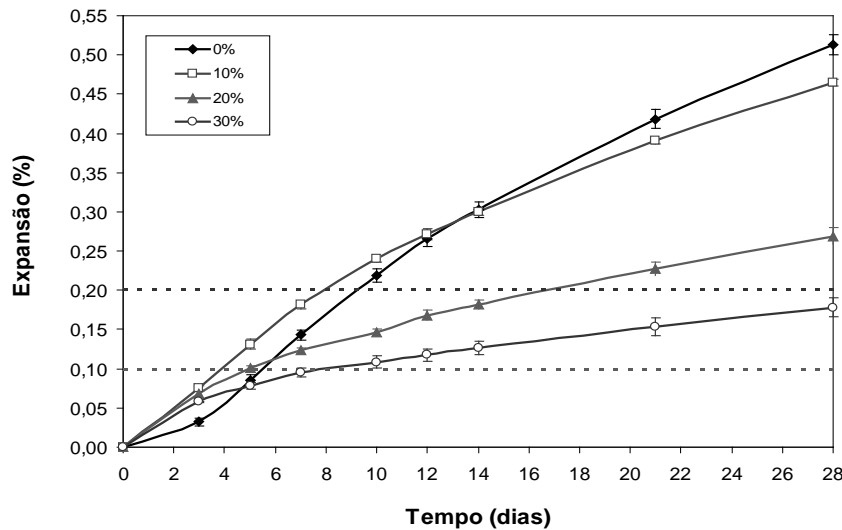


Figura 2 - Curvas de expansão das argamassas contendo lama vermelha como adição, para a verificação da reação alcalis-sílica, de acordo com a norma ASTM C 1260-07.

Alguns autores (Munhoz, 2008; García-Lodeiro *et al.*, 2007) já demonstraram que entre as alternativas para reduzir a reação álcalis-sílica está a adição de materiais pozolânicos ativos. Assim a reatividade da lama com o cimento pode ter sido mais relevante positivamente do que a elevada presença de álcalis, que contribui negativamente. Possivelmente, o fato de a lama vermelha ser rica em sódio é pouco relevante neste ensaio, já que a solução de contato (NaOH 1N) fornece sódio em quantidade mais que suficiente para a RAS. Assim, as amostras têm expansão superior ao limite dos 0,10% aos 14 dias, pois a quantidade de álcalis do material pode ser mobilizada para o ataque de sílica reativa nas primeiras 48 horas antes da argamassa ser imersa na soda.

A diminuição da expansão com adição sucessiva da lama vermelha pode ter ocorrido devido a um efeito de diluição do teor de cimento, pois o cálcio é fundamental no mecanismo da RAS, como demonstram os estudos de Bleszynskisnd *et al.* (1998) e Shehata *et al.* (2000). A minimização da expansão, relacionada à redução do teor de hidróxido de cálcio na argamassa, que diminuiu com o aumento do teor de adições pozolânicas ativas no cimento, foi verificada em extensivo estudo realizado por Munhoz (2008). Resultados semelhantes aos apresentados haviam sido obtidos por García-Lodeiro *et al.* (2007) que, ao adicionarem cinzas volantes (material pozolânico) ao concreto, observaram uma expansão menor em comparação às amostras de referência. Coincidentemente, os estudos de Munhoz (2008) mostram que o teor mínimo de adição de pozolana ativa para que a reação álcali-agregado seja mitigada é entre 10% e 15%. No presente estudo foi observado que este valor é de cerca de 20%.

Além do método das barras, buscou-se avaliar as possíveis reações expansivas, resultantes da utilização da lama vermelha, por meio do método de expansibilidade de Le Chatelier. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3. Como dito anteriormente, a expansibilidade a frio tem como objetivo verificar a influência do MgO e a expansibilidade a quente visa verificar a influência do CaO. Assim, ao contrário do esperado para o método das barras, a substituição do cimento Portland pela lama vermelha tende a reduzir a expansibilidade de Le Chatelier, uma vez que os teores de MgO (não detectado) e CaO (4,6 %) neste resíduo são razoavelmente inferiores aos encontrados no cimento Portland (4% e 56%, respectivamente), como foi mostrado nas Tabelas I e II.

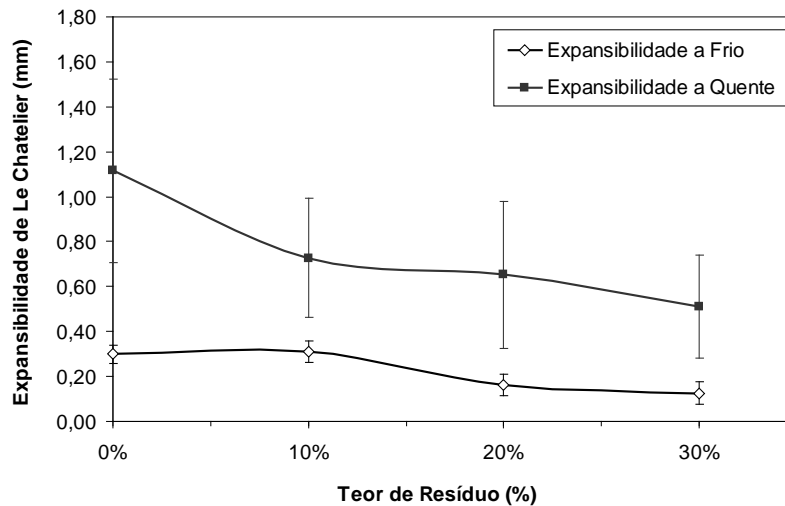


Figura 3 – Expansibilidade de pastas de cimento Portland contendo diversos teores de lama vermelha, obtidos por meio das agulhas de Le Chatelier, de acordo com a norma NBR 11582.

Esta expectativa foi confirmada pelos resultados obtidos, que mostram uma evidente redução da expansibilidade para as duas condições de ensaio. Como esperado, a expansibilidade a frio é muito baixa, uma vez que tanto a lama vermelha quanto o cimento apresentam baixos teores de MgO e a expansibilidade a quente apresenta uma queda acentuada de 1,12% (referência) para 0,51% (30% de lama vermelha), o que reflete a diferença considerável nos teores de CaO entre o cimento Portland e o resíduo (56,0% contra 4,6%). Assim, podemos observar que as reações expansivas dos álcalis presentes na lama vermelha (Na^+ e Ca^+) não comprometem o uso deste resíduo em substituição parcial do cimento Portland para aplicações secundárias.

16. CONCLUSÕES

Após a análise dos resultados apresentados, pode-se concluir que, contrariamente ao esperado, a lama vermelha não aumenta a reação álcalis-sílica (RAS). Este fenômeno pode estar associado a um efeito de diluição do teor de cimento, pois o cálcio é fundamental no mecanismo da RAS. Além disso, a presença da lama vermelha proporciona uma redução na expansibilidade proveniente da reação com o MgO e o CaO para as duas condições de ensaio (a frio e a quente) e estas reações expansivas dos álcalis presentes na lama vermelha (Na^+ e Ca^+) não comprometem o uso deste resíduo em substituição parcial do cimento Portland para aplicações secundárias.

AGRADECIMENTOS

CNPq — Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

PPGCEM / UFSCar — Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

UA/DECV – Universidade de Aveiro / Departamento de Cerâmica e Vidro – Projeto FCT-PTDC/CTM/65243/2006.

* Este projeto não teve suporte financeiro da ALCOA do Brasil.

17. REFERÊNCIAS

- Amritphale, S.S. & Patel, M. Utilisation of red mud, fly ash for manufacturing bricks with pyrophyllite. *Silicates Ind*, 2: 3, p. 31-35, 1987.
- Amritphale, S.S.; Anshul, A.; Chandra, N.N. & Ramakrishnan, N.A novel process for making radiopaque materials using bauxite—Red mud. *Journal of the European Ceramic Society*. 27: 4, p. 1945-1951, 2007.
- Bleszynskisnd, R.F. & Thomas, M.D.A. Microstructural studies of alkali–silica reaction in Fly-ash Concrete immersed in alkaline solutions. *Advanced Cement Based Materials*. 7: 2, p. 766–778, 1998.
- Cabeza, M.; Collazo, A.; Novoa, X.R. & Pérez, M.C. Red mud as a corrosion inhibitor for reinforced concrete. *The Journal of Corrosion Science and Engineering*, 6: 32, p. 1-4, 2003.
- García-Lodeiro, I.; Palomo & A.; Fernández-Jiménez, A. Alkali–aggregate reaction in activated fly ash systems. *Cement and Concrete Research*, 37: 2, p. 175–183, 2007.
- Glasser, F.P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. *Journal of Hazardous Materials*, 52: 2-3, p. 151-170, 1997.
- Gordon, J.N.; Pinnock, W.R. & Moore, M.M. A preliminary investigation of strength development in Jamaican red mud Composites. *Cement and Concrete Composites*, 18: 6, p. 371-379, 1996.
- IBRAM – Brazilian Mining Association. Bauxita. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00000033.pdf>>. Acesso em: 15 mai. 2010.
- Munhoz, F.A.C. Efeito de adições ativas na mitigação das reações álcali-sílica e álcali-silicato. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 166 p., 2008.
- Reis, M.O.B. & Silva, A.M.S. Reações álcalis-sílica: recomendações gerais para prevenir a deterioração do betão. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1997, 27 p. (Boletim Técnico. ITCM 23).
- Roskill Reports. The Economics of Bauxite & Alumina. Disponível em: <<http://www.roskill.co.uk/index.html>>. Acesso em: 20 jul. 2010.
- Shehata, M.H. & Thomas, M.D.A. The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to alkali–silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 30: 7, p. 1063–1072, 2000.
- Singh, M.; Upadhayay, S.N. & Prasad, P.M. Preparation of iron rich cement from red mud. *Cement and Concrete Research*, 27: 7, p. 1037-1046, 1997.
- Tsakiridis, P.E.; Agatzini-Leonardou, S. & Oustadakis, P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. *Journal of Hazardous Material*, 116: 1-2, p. 103-110, 2004.
- Vincenzo, M.S.; Renz, C.; Stefano, M. & Giovanni, C. Bauxite red mud in the ceramic industry. Part 2: production of clay based ceramics. *Journal of the European Ceramic*, 20: 3, p. 245–252, 2000.
- Yalcin, N. & Sevníc, V. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. *Ceramics International*, 26: 5, p. 485-493, 2000.