

Estudo de Eventuais Patologias Associadas ao Uso da Lama Vermelha em Argamassas Colantes e de Revestimento

D.V. Ribeiro^{a*}, A.M.S. Silva^b, J.A. Labrincha^c, M.R. Morelli^a

^a*Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Rod. Washington Luis, Km 235, CEP 13566-550, São Carlos - SP, Brasil*

^b*Laboratório Nacional de Engenharia Civil – LNEC, Av. do Brasil, 101, CEP 1700-066, Lisboa, Portugal*

^c*Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro & CICECO, Campus Universitário de Santiago, CEP 3810-193, Aveiro, Portugal*

**e-mail: verasribeiro@hotmail.com*

Resumo: A lama vermelha é um resíduo sólido gerado no processo de beneficiamento da bauxita e, devido a seu elevado pH, é considerado “perigoso”. Sua incorporação em matrizes cimentícias, com o objetivo de inertização, apresenta-se como uma alternativa interessante de reutilização e tem sido bastante estudada nos últimos anos. No entanto, algumas patologias podem estar associadas à sua utilização, devido à elevada concentração de íons alcalinos (principalmente o sódio), favorecendo as Reações Álcali-Sílica (RAS) e à presença de compostos aluminossilicatos que facilitam a assimilação do dióxido de carbono, possibilitando a ocorrência da carbonatação nas argamassas, além das 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. Foram verificadas as propriedades reológicas das argamassas, utilizando um reômetro Viskomat NT Schleibinger Geräte, com o auxílio do modelo de Bingham, a profundidade de carbonatação dos corpos de prova envelhecidos artificialmente durante um ano em câmara saturada por gás carbônico, além da avaliação da RAS, de acordo com a norma ASTM C 1260-07 (Standard test method for potencial alkali reactivity of aggregates – Mortar-bar method). Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios quanto ao comportamento das argamassas frente à RAS, no entanto, as amostras apresentaram acentuada carbonatação quando foram adicionados mais de 20% de lama vermelha, tendo sofrido grande influência reológica e da presença dos aluminossilicatos.

Palavras-chave: *cimento, argamassas, lama vermelha, RAS, carbonatação, durabilidade, reologia.*

1. Introdução

A produção mundial de bauxita em 2008 foi de cerca de 205 milhões de t, 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 t de bauxita, possuindo também a terceira maior reserva de minério de bauxita do mundo (cerca de 3,5 bilhões de t), concentrado principalmente no Norte do país (Estado do Pará)¹. Entre 0,3-1,0 t de lama vermelha são gerados para cada tonelada de alumínio produzido. Cerca de 10,6 milhões de t de lama vermelha cáustica são descartadas anualmente durante os últimos anos no Brasil, enquanto a geração mundial atinge mais de 117 milhões de t/ano².

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 3 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.

A estocagem desta grande quantidade de resíduo alcalino (lama vermelha) é cara (entre 1 e 2% do preço da alumina), requer uma grande área de disposição (cerca de 1 km quadrados por cinco anos para uma fábrica que produza 1 milhão de t de alumina por ano) e

provoca uma série de problemas ambientais³. Assim, a utilização deste resíduo em matrizes cimentícias torna-se bastante atrativa pelo fato da elevada quantidade de cimento consumido em todo o mundo ser compatível com a geração também bastante elevada deste resíduo.

Matrizes alcalinas como as de cimento Portland (argamassas e concretos) são comumente usadas no acondicionamento de resíduos. Elas são baratas, mostram uma história amplamente documentada de segurança, e são provenientes de uma tecnologia facilmente acessível. A alcalinidade reduz a solubilidade de muitas espécies inorgânicas perigosas e inibe processos microbiológicos. Além disso, uma vez que essas matrizes necessitam de água para hidratação, eles podem facilmente incorporar resíduos úmidos⁴, tais como a lama vermelha. A lama vermelha foi escolhida para o presente trabalho, devido aos seus elevados teores de alumina e óxidos de ferro.

Diversos estudos têm avaliado a utilização da lama vermelha diretamente como um componente do clínquer^{3,5,6}, e a sua adição às formulações de argamassa e concreto também foi relatada⁷. De acordo com Singh et al.⁶ 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 aquosas⁸, como componente de materiais de construção, tais como tijolos⁹, cerâmicas e telhas¹⁰, esmaltes¹¹, como compósitos de base polimérica para substituir a madeira¹², cimentos ricos em ferro^{5,6}, etc. A utilização como material de construção comum tem sido sugerida como uma alternativa que garante altas taxas de consumo¹³.

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-Silica (RAS).

1.1. Reações Álcalis-Silica (RAS)

A degradação do concreto por ações químicas é um fenômeno extremamente complexo, envolvendo muitos parâmetros, nem sempre fáceis de serem isolados e que atuam em diferentes graus.

As Reações Álcalis-Agregado (RAA) são reações químicas que se desenvolvem entre constituintes reativos dos agregados e íons alcalinos e hidroxilos presentes na solução intersticial da pasta de cimento, podendo ter um efeito altamente prejudicial para as argamassas^{14,15}. Estas reações são de caráter fortemente expansivo, levando ao desenvolvimento de tensões internas no material e consequente fissuração, frequentemente acompanhadas do aparecimento de eflorescências e exsudações à superfície.

Apesar de dificilmente ser referida como causa primária do colapso, a fissuração gerada pela RAA pode favorecer outros processos de deterioração como a carbonatação, descolamento de revestimentos cerâmicos e a corrosão das armaduras, no caso do concreto armado¹⁵. Existem três tipos distintos de RAA: Reações Álcalis-Silica (RAS), reações álcalis-silicato e reações álcalis-carbonato.

A reação álcalis-silica é o tipo de reação álcalis-agregado mais comum e que tem recebido maior atenção. A RAS corresponde essencialmente a uma reação química entre certas formas de sílica reativa, possuindo estrutura mais ou menos desordenada e, por isso, instável num meio de elevado pH, e os íons alcalinos (Na^+ e K^+) e hidroxilos (OH^-) presentes na solução intersticial da pasta de cimento, produzindo um gel de silicato alcalino¹⁵.

A velocidade de reação dependerá da concentração dos hidróxidos alcalinos na solução intersticial. Os íons cálcio (Ca^{2+}), cuja fonte principal é a portlandita (hidróxido de cálcio) formada pelas reações de hidratação do cimento penetram rapidamente no gel, dando origem a geles de silicatos de cálcio, sódio e potássio. Estes geles são capazes de absorver moléculas de água e expandir, gerando forças expansivas^{15,16}.

As reações álcalis-silicato é um fenômeno mais complexo e tem sido pouco explorado. Supõe-se que o mecanismo de expansão seja semelhante à RAS, sendo, no entanto, mais lenta¹⁵. Frequentemente estes dois tipos de reações são englobados num mesmo termo genérico de Reações Álcalis-Silica (RAS).

A reação álcalis-carbonato é explicada por uma desdolomitização, ou seja, uma decomposição do carbonato duplo de cálcio e magnésio (dolomita) por ação da solução intersticial alcalina, a qual origina um enfraquecimento da ligação pasta de cimento-inerte. Não há a formação de geles expansivos e a expansão é atribuída à absorção de íons hidróxilos pelos minerais de argila¹⁵.

Assim, os fatores condicionantes da reação álcalis-agregado associados à velocidade da reação são^{17,18}:

- Temperatura, sendo maior a expansão quanto maior a temperatura;
- Umidade Elevada;
- Alcalinidade suficientemente elevada da solução intersticial;

- Existência de inertes reativos com concentrações dentro de uma faixa crítica e;
- Granulometria, sendo maior a força de expansão à medida que diminui a superfície específica do material.

A RAA só será perigosa quando coexistirem estas condições¹⁴⁻¹⁶. Assim sendo, devido à elevada concentração de íons Na^+ e OH^- no resíduo de bauxita, provenientes do uso da soda caustica no processo Bayer, as reações álcalis-agregado são foco de preocupação quanto à utilização deste material de elevado pH como aditivo ao cimento Portland em concretos e argamassas. Segundo diversos autores¹⁹, uma concentração de Na_2O superior a 0,6%¹⁴ ou entre 3 e 5 kg.m^{-3} é suficiente para uma RAA acentuada.

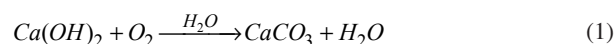
Os álcalis presentes no cimento Portland são expressos na forma de óxido de potássio (K_2O) e óxido de sódio (Na_2O). A quantidade de álcalis disponíveis no cimento Portland é expressa em equivalente alcalino em Na_2O ($\%\text{Na}_2\text{O} + 0,658.\%\text{K}_2\text{O}$) por apresentar melhor correlação com a expansão devida à reação álcali-agregado^{14,18}.

Para ocorrer a RAA, o agregado deve conter formas de sílica capazes de reagir quimicamente com os íons hidroxila e os álcalis presentes na solução dos poros, tais como: vidro vulcânico, sílica amorfa, sílica microscritalina, tridimita, cristobalita, calcedônia, opala, quartzo e feldspato deformados¹⁸.

1.2. Carbonatação

O gás carbônico, ou dióxido de carbono, juntamente com o monóxido de carbono são normalmente originados da queima de combustíveis, como os hidrocarbonetos (gasolina, óleo) e carvão. Em temperaturas normalmente encontradas em atmosferas ambientais, eles não costumam ser corrosivos para os materiais metálicos, embora o gás carbônico forme com água o ácido carbônico (H_2CO_3), que é um ácido fraco. Entretanto, gás carbônico e umidade ocasionam a carbonatação da matriz cimentícia, responsável pela deterioração desse material, com perda de resistência²⁰.

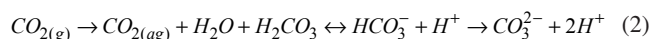
Matrizes cimentícias, quando expostas aos gases como o gás carbônico (CO_2), o dióxido de enxofre (SO_2) e o gás sulfídrico (H_2S), pode ter reduzido o pH da solução existente nos seus poros. A alta alcalinidade da solução intersticial existente, principalmente, à presença do hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, oriundo das reações de hidratação do cimento, também poderá ser reduzida. Tal perda de alcalinidade, em processo de neutralização, por ação, principalmente, do CO_2 (gás carbônico), que transforma os compostos do cimento em carbonatos, é um mecanismo chamado de carbonatação, segundo a reação principal (Equação 1):



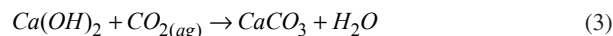
De acordo com os estudos de Soretz apud Helene²¹ as profundidades de carbonatação aumentam, inicialmente, com grande rapidez, prosseguindo mais lentamente e tendendo assintoticamente a uma profundidade máxima. Essa tendência à estabilização pode ser explicada pela hidratação crescente do cimento, que aumenta gradativamente a compacidade da matriz desde que haja água suficiente. Alia-se a isso, a ação dos produtos da transformação que também obstruem os poros superficiais, dificultando o acesso de CO_2 , presente no ar, ao interior do concreto.

A consequência da carbonatação é a redução da alcalinidade do concreto, devido à lixiviação dos compostos cimentícios, que reagem com os componentes ácidos da atmosfera, principalmente o dióxido de carbono (CO_2), resultando na formação de carbonatos e H_2O ²². Pelo fato do concreto ser um material poroso, o CO_2 presente no ar penetra com uma certa facilidade através dos poros, até o seu interior. Com isso, acontece a reação do CO_2 com o hidróxido de cálcio, provocando a carbonatação. Um modelo simples, proposto por Montenor et al.²³, considera a carbonatação um fenômeno caracterizado por 4 etapas:

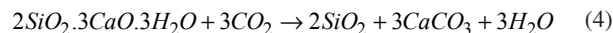
- 1ª Etapa: O $\text{CO}_2(\text{g})$ difunde para o interior do concreto, de acordo com a Equação 2:



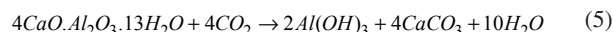
- 2ª Etapa: O CO_2 dissolvido na solução de poros do concreto reage com hidróxido de cálcio (Equação 3):



- 3ª Etapa: Reação com silicatos e aluminatos (Equações 4 e 5):



ou



- 4ª Etapa: o passo final do processo de carbonatação sempre produz carbonato de cálcio e água. Porém, o carbonato de cálcio tem uma solubilidade muito baixa e precipita dentro dos poros reduzindo a porosidade e formando uma barreira ao progresso da frente de carbonatação.

Tendo a relação água/cimento um papel preponderante na permeabilidade aos gases, é natural que tenha grande influência na velocidade de carbonatação. Pode-se observar que a profundidade de carbonatação de concretos com relação água/cimento iguais a 0,80, 0,60 e 0,45, em média, está na relação 4:2:1. A carbonatação pode ser cerca de 10 vezes mais intensa em ambientes climatizados do que em ambientes úmidos, devido à diminuição da permeabilidade do CO_2 no concreto por efeito da presença de água²².

Assim, há a necessidade de uma certa quantidade de água nos poros para que as reações de carbonatação ocorram. Desta forma, a melhor condição para a carbonatação é aquela apresentada na Figura 1, onde se observa a presença de um filme de umidade nas paredes capilares e livre acesso à entrada de CO_2 ^{22,24}.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

2.1.1. Cimento portland

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

2.1.2. Lama vermelha

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.

2.1.3. Areia

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de areia: a primeira, de rio, normalmente comercializada na cidade de São Carlos, SP. Para os ensaios de verificação da Reação Álcali-Silica (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.

2.2. Métodos

2.2.1. Caracterização das matérias-primas.

A caracterização dos materiais envolveu análises de difração de raio X (Rigaku Geirgflex ME 210GF2 Diffractometer, configurado com radiação $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 40 kV, corrente igual a 100 mA, e velocidade de varredura igual a 4°/min) e fluorescência de raio X (Philips PW1480 X ray Fluorescence Spectrometer), enquanto os parâmetros físicos tais como área superficial específica (estimada por BET, usando um equipamento Micrometrics Gemini 2370 V1.02) e a massa específica (Helium Pycnometer Accupyc 1330 V2.01 da Micrometrics) também foram determinados.

2.2.2. Dosagem e moldagem dos corpos-de-prova (CP's)

As matérias-primas envolvidas foram caracterizadas física e quimicamente e partiu-se, então, para a elaboração do traço (relação entre os componentes da mistura, em peso). Para tal, foram realizados vários testes, chegando-se ao "traço de referência" 1,0: 3,0: 0,6 (cimento: areia: água), e que foi utilizado nas moldagens dos corpos de prova de argamassa. Sobre este traço final, foi acrescida a quantidade de resíduo referente a cada composição. Vale ressaltar que este acréscimo foi adicional ou substitucional com relação à massa de cimento.

As matérias-primas foram misturadas mecanicamente em argamassadeira durante três minutos e, a seguir, as massas foram vertidas em moldes plásticos prismáticos com dimensões de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$. Após isso, foram vibradas por dois minutos, numa frequência de 60 Hz.

Após 24 horas os corpos de prova utilizados nos ensaios de carbonatação foram desmoldados e acondicionados para posterior análise. A cura foi imersa, com controle de temperatura e umidade ($20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e $70 \pm 5\%$) do ambiente. Todos os resultados apresentados são uma média de três determinações, com desvio padrão máximo de 5%.

2.2.3. Determinação de parâmetros reológicos

Argamassas de cimento com adição de lama vermelha foram produzidas de acordo com a norma NP EN 196-1, utilizando um traço de 1,0: 3,0: 0,6 (cimento + lama, areia, água).

As propriedades reológicas foram determinadas através de um reômetro Viskomat NT Schleibinger Geräte (Figura 2), aplicando uma velocidade de rotação de 150 rpm durante 45 minutos. A cada 15 minutos a velocidade era reduzida para zero, mantida por 30 segundos e então se aumentava novamente até 150 rpm.

O modelo tradicionalmente usado para determinar os parâmetros reológicos (tensão de escoamento e viscosidade plástica) das argamassas é o modelo de Bingham (Equação 6).



Figura 1. Representação esquemática da carbonatação parcial do concreto em estrutura porosa não saturada²².

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \gamma \quad (6)$$

onde τ (Pa) tensão de cisalhamento, τ_0 (Pa) tensão de escoamento, μ_p (Pa.s) viscosidade plástica and γ (s^{-1}) representa a taxa de cisalhamento.

Para reômetros que medem o torque (T) como função da velocidade (N), a equação de Bingham pode ser descrita da seguinte forma (Equação 7):

$$T = g + hN \quad (7)$$

onde “T” é o torque, “g” a tensão de escoamento e “h” representa a viscosidade plástica.

A cada 15 minutos a velocidade de rotação (N) é reduzida para zero. Nesse momento obtém-se a Figura 3a. Na curva de descida, que está destacada em vermelho, é aplicado o modelo de Bingham, de acordo com a Figura 3b. A tensão de escoamento (g) é representada pelo coeficiente linear, enquanto a viscosidade plástica (h) pelo coeficiente angular.

2.2.4. Profundidade de carbonatação

Após moldados, os corpos de prova prismáticos ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) foram colocados em uma câmara de carbonatação da empresa Quartzolit/Weber, em Aveiro, Portugal, com capacidade para 600 L e saturada com gás carbônico (Figura 4).

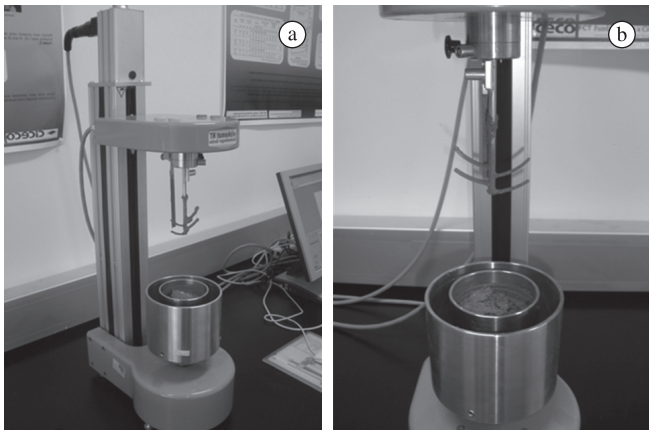


Figura 2. Reômetro Viskomat NT Schleibinger Geräte utilizado para a determinação das propriedades reológicas das argamassas com adição de lama vermelha.

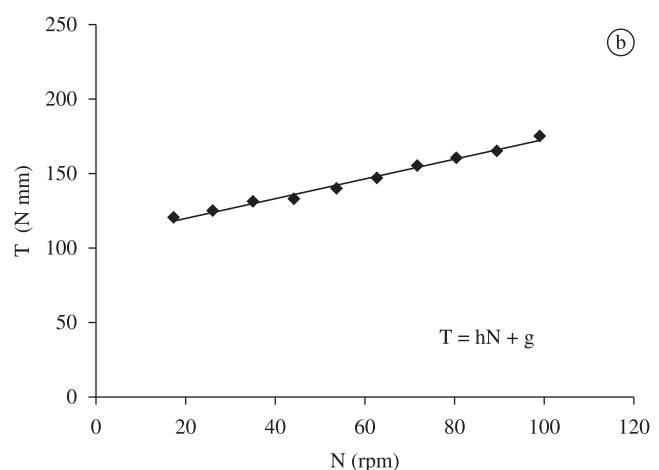
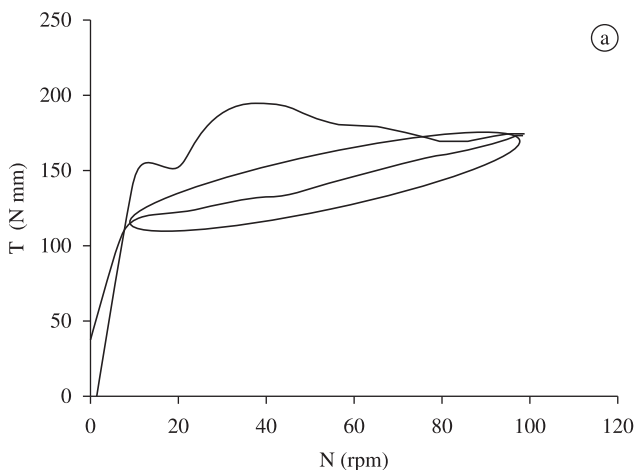


Figura 3. Modelo de Bingham, utilizado na determinação dos parâmetros reológicos (tensão de escoamento, g e viscosidade plástica, h) das argamassas.

Para a medida da profundidade de carbonatação, foi elaborada uma solução aquosa-alcóolica, contendo 1% do indicador fenolftaleína. Esta solução foi posta em frascos com spray para que fosse facilmente borrifada sobre a superfície dos corpos de prova, sendo possível a medida do grau de carbonatação pela reação concreto-solução. A fenolftaleína apresenta coloração róseo-avermelhada com valores de pH iguais ou superiores a 9,5, aproximadamente e incolor abaixo desse valor.

Foram efetuadas verificações do nível de carbonatação quando os corpos de prova atingiram as idades de 3, 7, 14, 28, 52, 91 e 180 dias e as amostras contendo resíduo foram comparadas às de referência. Para tal, as amostras foram rompidas sob uma tensão de flexão, visto que a serragem dos corpos de prova poderia mascarar resultados com a mistura entre as zonas carbonatadas e não carbonatadas.

2.2.5. Reação Álcali-Agregado (RAA)

De acordo com Reis e Silva¹⁵, 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.

O método químico, embora rápido, não é indicado para todos os tipos de inertes, principalmente os que contêm carbonatos, e não permite uma estimativa do potencial de expansão associado à reatividade do inerte¹⁵.

O método da barra de argamassa baseia-se na medida das expansões de barras de argamassas conservadas a 38 °C em ambiente úmido, sendo considerado internacionalmente mais seguro. No entanto, os resultados são obtidos apenas após seis meses de análise e, por isso, foram propostas algumas alterações para acelerar sua obtenção, conservando as amostras de argamassa em soluções alcalinas e aumentando a temperatura de ensaio. É o caso dos métodos de expansão acelerados, que utilizam uma solução de cloreto de sódio a 50 °C e dos métodos de expansão ultra-acelerados, como o ensaio sul-africano NBRI (*National Building Research Institute*) em que o ensaio é realizado a 80 °C e conservação em solução de hidróxido de sódio (NaOH).

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 ($25 \times 25 \times 285 \text{ mm}^3$) 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 $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, 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 $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e realizam-se medidas do comprimento a cada dois

dias, até completarem-se 16 dias de ensaio (14 dias em NaOH). As etapas deste procedimento podem ser visualizadas na Figura 5.

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 inócua, 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.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização das matérias-primas.

3.1.1. Cimento portland e areia

O cimento Portland utilizado tem área superficial específica de $0,93 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e sua massa específica foi igual a $3,11 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$. A areia utilizada apresentou área superficial específica de $0,68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e massa específica $2,70 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$. De acordo com a norma brasileira NBR 7211, esta areia é classificada como “areia fina”.

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 1 enquanto as principais características físicas mostradas na Tabela 2. 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.

Verificou-se ainda a distribuição do tamanho de partículas e as fases presentes no resíduo. Estes resultados podem ser verificados na Figura 6 e pelo difratograma da Figura 7.

Observa-se que o diâmetro médio de partículas (D_{50}) da lama vermelha é igual a $3,5 \mu\text{m}$. Como esperado, o hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), o carbonato de cálcio (CaCO_3), o SiO_2 e o óxido de ferro (Fe_2O_3) são os compostos predominantes. No entanto, quantidades relativas de muscovita e $\text{FeO}(\text{OH})$ são também relevantes. Além

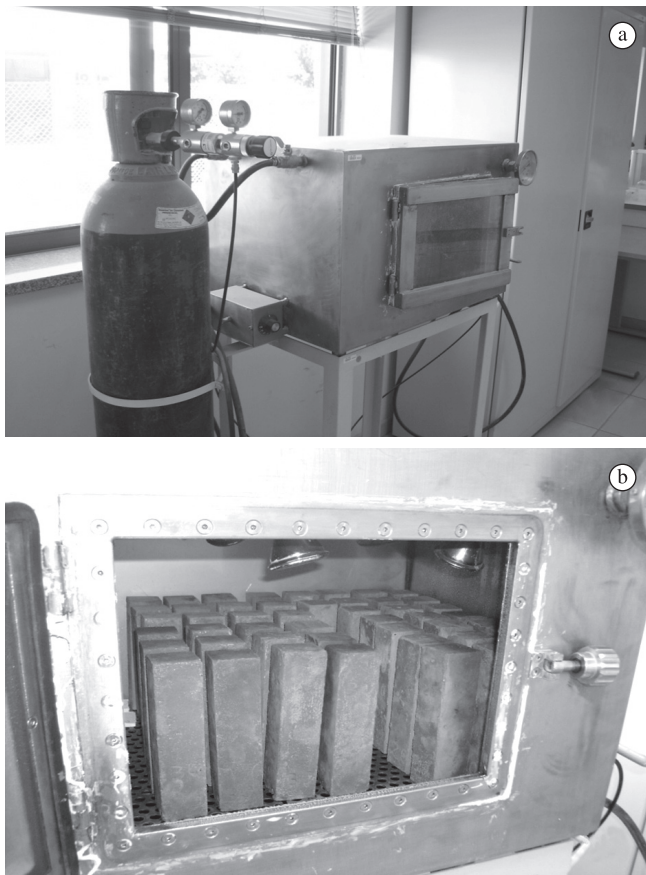


Figura 4. Câmara de carbonatação utilizada para acelerar o processo de carbonatação dos corpos de prova de concreto.



Figura 5. a) Aparelho para medida do comprimento dos corpos de prova, b) amostras em água a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e c) amostras em solução de NaOH (1N).

Tabela 1. Composição química da lama vermelha, obtida pela técnica de espectrometria de fluorescência de raio X (em óxidos).

Composto	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	K ₂ O	MnO	TiO ₂	Outros	PF
Teor (%)	19,87	19,87	7,35	4,61	14,34	1,87	0,21	2,66	2,02	27,20
Após correção da perda ao fogo (PF)										
Teor (%)	27,30	27,30	10,10	6,33	19,70	2,57	0,29	3,65	2,76	-

Tabela 2. 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 ⁻¹
Massa unitária	0,63 kg.dm ⁻³
Massa específica	2,90 kg.dm ⁻³
pH (1: 1)	12,04

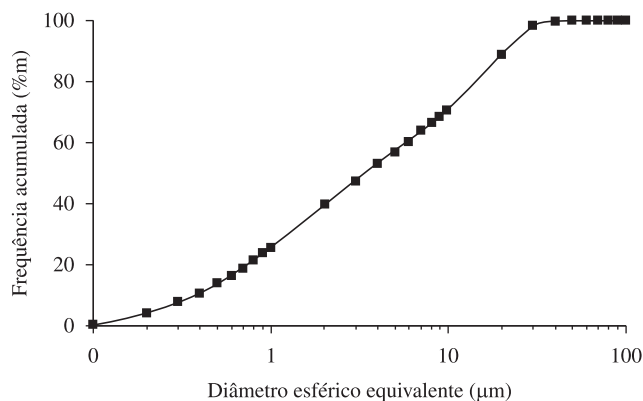


Figura 6. Distribuição do tamanho de partículas da lama vermelha seca e desaglomerada (resultado médio de cinco determinações).

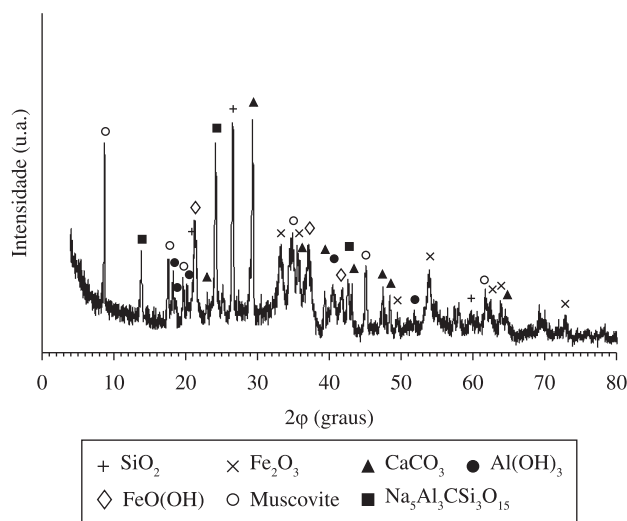


Figura 7. Difratograma de raio X da lama vermelha.

destes, uma fase complexa de sódio e alumínio, o carbonato silicato de sódio e alumínio, (Na₃Al₃CSi₃O₁₅) foi identificada.

Com o objetivo de verificar a forma das partículas da lama vermelha após desaglomeração, utilizou-se em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). As micrografias são mostradas na Figura 8.

Como podemos observar nas micrografias da Figura 8, o resíduo de bauxita apresenta uma estrutura floculada, associada a placas. É uma estrutura que favorece a adição às matrizes cerâmicas por ser semelhante à encontrada no cimento Portland.

3.2. Determinação de parâmetros reológicos.

Devido ao fato da lama vermelha ser extremamente fina e eventualmente apresentar propriedades pozolônicas, sua presença em misturas cimentícias as torna menos fluídas e dificultam a moldagem dos corpos de prova (em laboratório) ou o espalhamento uniforme da pasta (argamassa de revestimento). Com o objetivo de se observar esta influência, utilizou-se o Modelo de Bingham, determinando-se a tensão de escoamento (g) e a viscosidade plástica (h) das misturas.

Como pode ser observado na Figura 9, não foi possível efetuar a medição para a argamassa com adição de 30% de lama vermelha, pois estas ficaram muito rígidas, acima da capacidade de torque do aparelho (reômetro) utilizado.

De uma forma geral, como esperado, há um aumento da tensão de escoamento (g) e uma diminuição da viscosidade plástica (h) com o passar do tempo, devido à hidratação do cimento e à menor quantidade de água livre na mistura, como pode ser visto na Figura 10. Este comportamento é mais evidente à medida que se adiciona maior quantidade da lama vermelha, podendo ser reflexo de uma atividade cimentícia da lama vermelha ou simplesmente um efeito físico da presença de um material mais fino e que “sequestra” a água da mistura. Acredita-se que, nos instantes iniciais, o fator físico é mais preponderante, tornando menos importante com o passar do tempo, quando a hidratação do cimento se torna mais efetiva. Este comportamento está de acordo com o obtido por Tsakiridis et al.⁵, que observaram um aumento da consistência nas misturas que continham lama vermelha.

3.3. Profundidade de carbonatação.

Um aspecto negativo da adição da lama vermelha é que, devido às dificuldades de moldagem, existe um ligeiro aumento da porosidade total do concreto, aumentando a permeabilidade. Além disso, diversos estudos^{25,26} mostram que, devido às suas características químicas, associadas à acentuada alcalinidade, a lama vermelha apresenta uma elevada capacidade de “sequestrar” o dióxido de carbono (5,3 g de CO₂ para cada 100 g de lama vermelha), formando produtos de reação termodinamicamente estáveis.

No presente trabalho, utilizaram-se dois corpos de prova para cada uma das idades (3, 7, 14, 28, 52, 91 e 180 dias), que estiveram submetidos a um ambiente saturado por CO₂. Os corpos de prova foram rompidos por flexão e à sua superfície de fratura foi borrifada uma solução aquo-alcóolica de fenolftaleína que, ao reagir com a amostra, apresenta coloração róseo-avermelhada para valores de pH iguais ou superiores a 9,5 e incolor abaixo desse valor. Assim, a região carbonatada apresenta-se incolor.

Nas Figuras 11 e 12, pode-se observar a evolução da frente carbonatada ao longo destes seis meses de estudo acelerado. Não foram constatadas alterações significativas nos testes aos três dias e, por isso, seus resultados não são apresentados. Em todas as figuras, as amostras estão em ordem crescente de teor de lama vermelha. Assim, da esquerda para a direita: amostra de referência (0%), 10, 20 e 30% de adição.

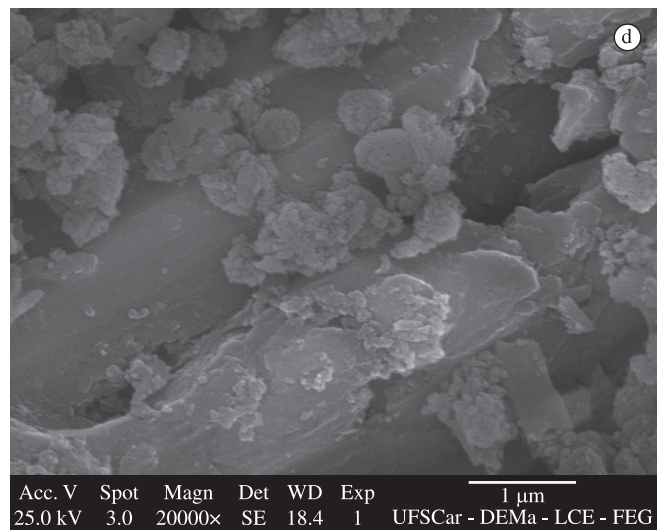
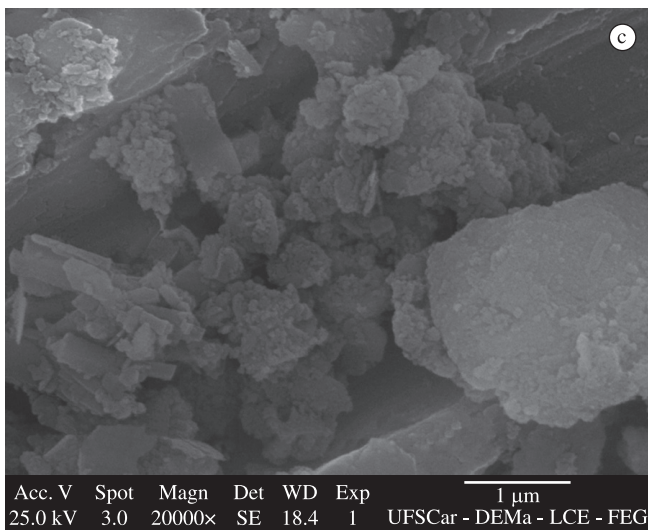
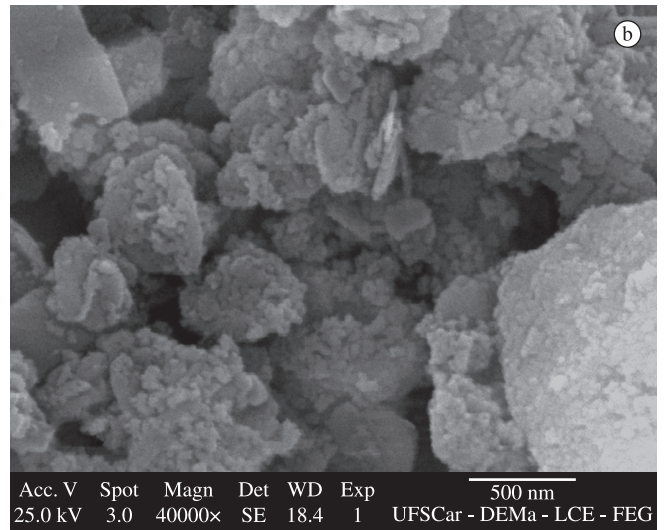
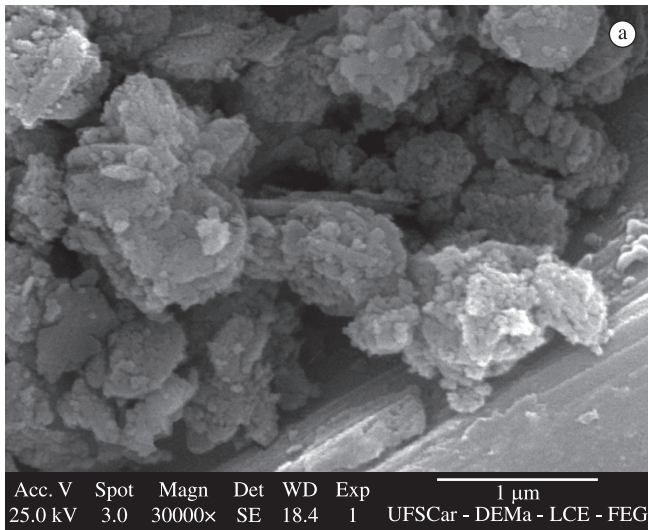


Figura 8. Micrografias do resíduo de bauxita obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrando sua estrutura de flocos misturada a placas soltas.

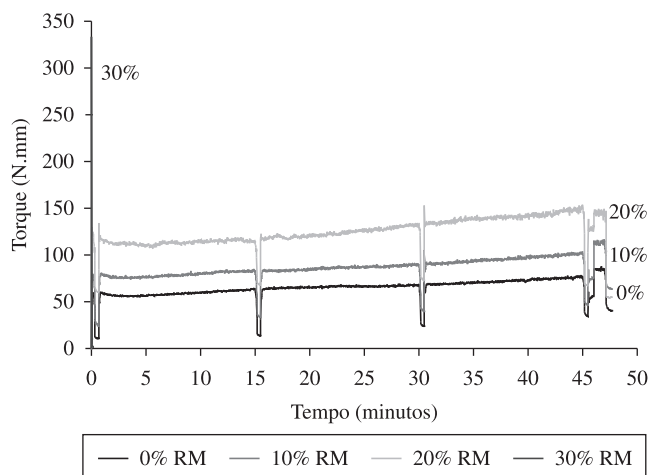


Figura 9. Reologia das argamassas de cimento Portland contendo lama vermelha como adição, expressa em função do torque medido utilizando-se o reômetro.

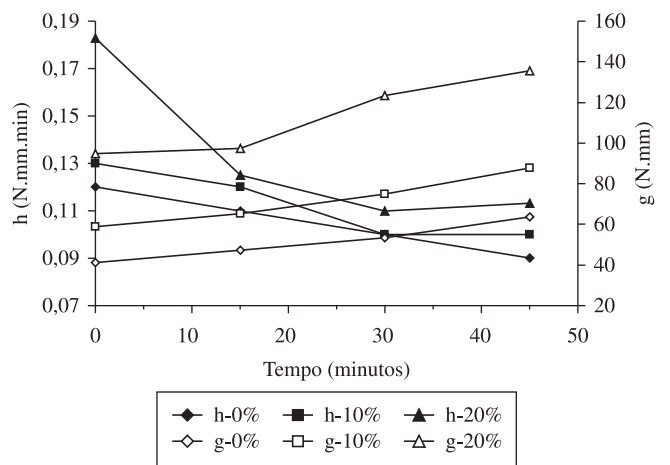


Figura 10. Valores de viscosidade plástica (h) e da tensão de escoamento (g) das argamassas contendo diversos teores de lama vermelha, obtidos a partir do Modelo de Bingham.

Observa-se que a adição da lama vermelha é prejudicial ao concreto no tocante à carbonatação. A porosidade e, principalmente, a capacidade da lama vermelha em assimilar o dióxido de carbono se sobrepõem ao seu elevado pH como fator que possa influenciar este comportamento. Bertos et al.²⁶ utilizaram a equação de Steinhour para mensurar a capacidade teórica máxima de assimilação do CO₂, em função da composição química do material, expressa pela Equação 8:

$$CO_2(\%) = 0,785(CaO - 0,7SO_3) + 1,09Na_2O + 0,93K_2O \quad (8)$$

Para a lama vermelha utilizada nesta pesquisa, este valor é igual a 18,4% de CO₂ absorvido. O fator positivo desta reação é o fato de se formarem compostos carbonatados, que apresentam maiores capacidades de fixação dos metais presentes neste resíduo^{25,27}.

Nas medidas iniciais (até os 28 dias, Figura 11) este fenômeno não é tão evidente, havendo uma pequena diferença entre as amostras. No entanto, com um maior tempo de exposição ao ambiente saturado por CO₂, as diferenças vão ficando cada vez mais claras, sendo que a sucessiva adição da lama vermelha gera um efeito mais pronunciado nas amostras. Aos 180 dias, a amostra contendo 30%

de lama vermelha apresenta-se quase que completamente carbonatada (Figura 12c).

Os resultados visuais da carbonatação podem ser confirmados ao serem analisados os resultados de resistência à flexão a que foram submetidos os corpos de prova antes da aspersão da fenolftaleína. Estes resultados são apresentados na Figura 13.

Até os 28 dias não há um efeito significativo da carbonatação. No entanto, a partir da medida aos 52 dias, o efeito da carbonatação fica mais evidente nas amostras contendo 20% e, principalmente, 30% de resíduo adicionado, com uma desaceleração do ganho de resistência e até uma estabilização para as amostras contendo 30%. Já as amostras contendo 0 e 10% continuam a ganhar resistência até os 63 e 91 dias, respectivamente.

Este ganho de resistência em amostras submetidas à carbonatação havia sido observado por outros pesquisadores, que relacionaram este fenômeno à redução na porosidade durante o processo de carbonatação, com a transformação do Ca(OH)₂ em CaCO₃^{26,28-30}. No entanto, quando essa carbonatação é muito acentuada (como para a adição de 20 e 30%), há a formação de uma rede de poros mais grosseiros, devido à decomposição do gel C-S-H na pasta de cimento^{27,29}.

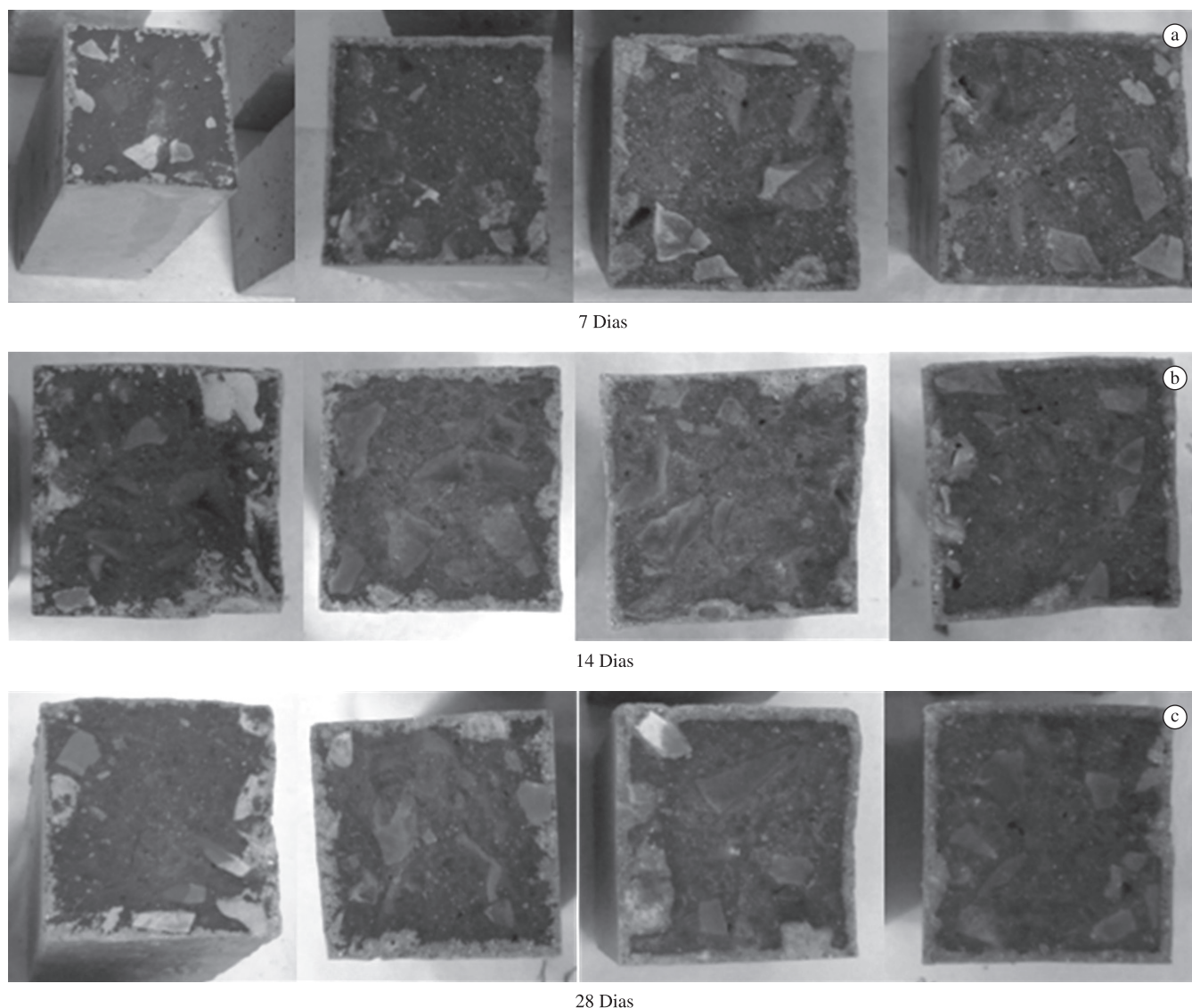
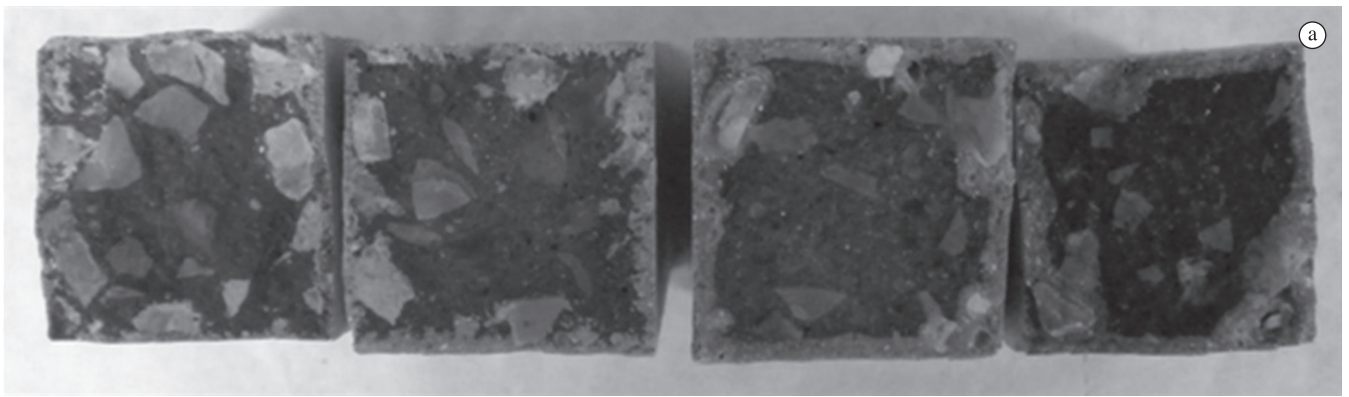
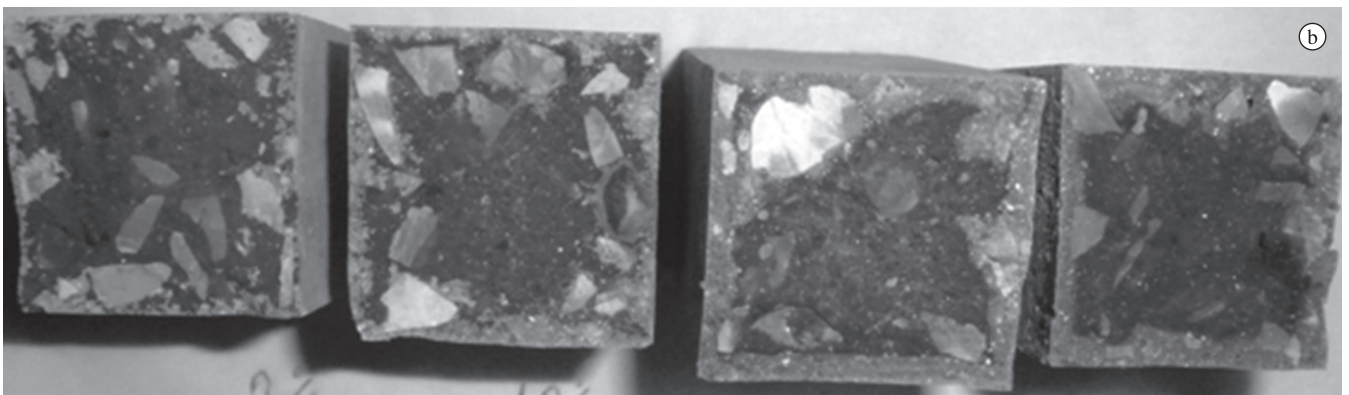


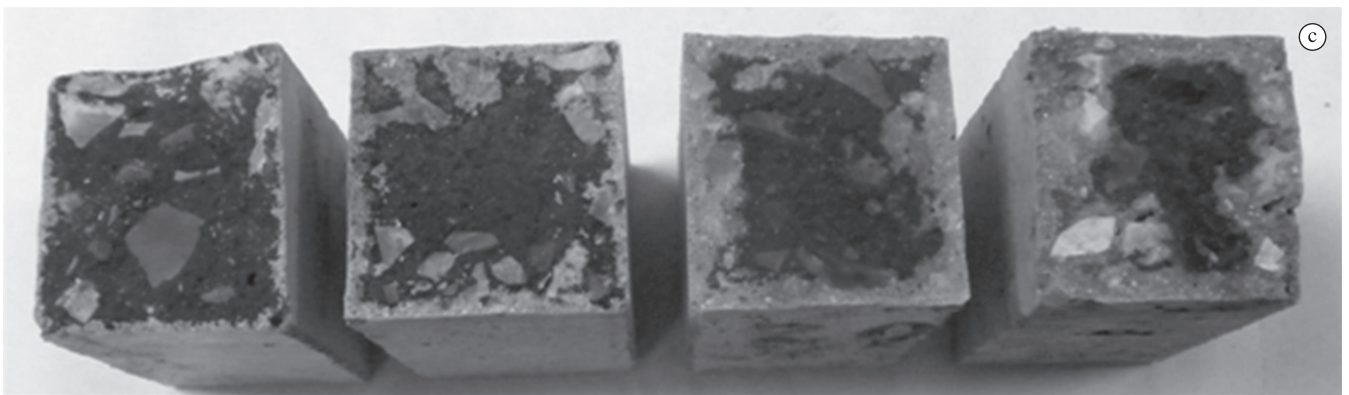
Figura 11. Verificação da região carbonatada do concreto, indicada pela reação da fenolftaleína aos a) 7 dias, b) 14 dias e c) 28 dias. Da esquerda para a direita, em cada uma das fotos: 0, 10, 20 e 30% de adição da lama vermelha.



52 Dias



91 Dias



180 Dias

Figura 12. Continuação da verificação da região carbonatada do concreto, indicada pela reação da fenolftaleína aos a) 52 dias, b) 91 dias e c) 180 dias. Da esquerda para a direita, em cada uma das fotos: 0, 10, 20 e 30% de adição da lama vermelha.

Na Figura 14 pode ser visualizado o efeito desta carbonatação excessiva nas amostras contendo 30% de lama vermelha. Na Figura 14a podemos ver uma rede de poros extremamente grosseira e um aspecto degradado da matriz. Na Figura 14b é mostrada uma região de interface da zona carbonatada com a não carbonatada. Observa-se uma nítida diferença na microestrutura, com uma região não carbonatada mais íntegra e densa, ao contrário da região carbonatada, extremamente porosa, e com formação de gels em seus poros.

3.4. Reação Álcalis-Agregado (RAA).

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 álcalis-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 álcalis¹⁸.

Assim, foram realizados testes para avaliar uma possível reação álcalis-agregado. Escolheu-se o método das barras por ser o mais aceito internacionalmente. Foram moldados três corpos de prova para cada teor e o resultado apresentado na Figura 15 é uma média dos valores obtidos.

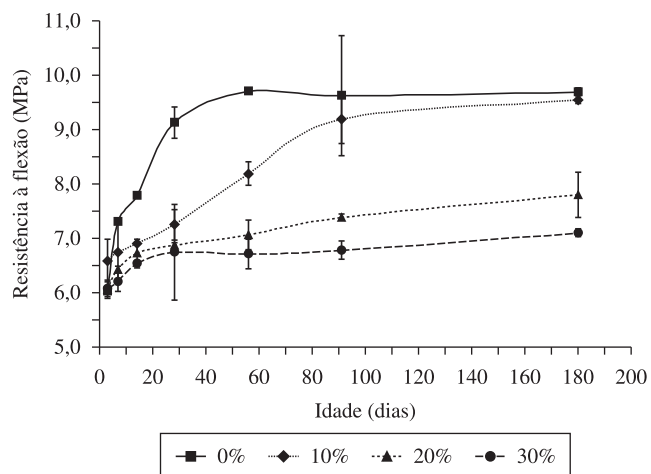


Figura 13. Resistência à flexão dos corpos de prova de concreto contendo diversos teores de lama vermelha adicionados, submetidos a um ambiente saturado de CO_2 , em função da idade.

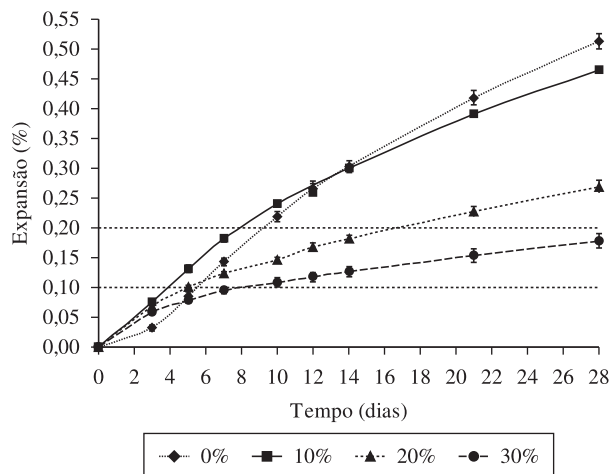


Figura 15. Curvas de expansão das argamassas contendo lama vermelha como adição, para a verificação da reação alcalis-silica, de acordo com a norma ASTM C 1260-07.

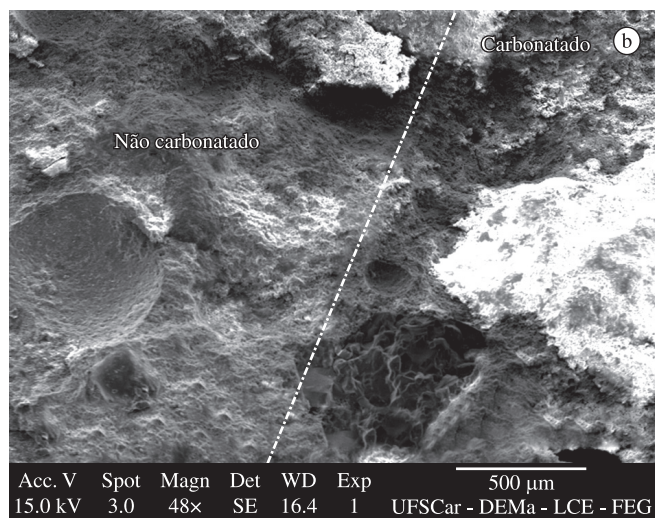
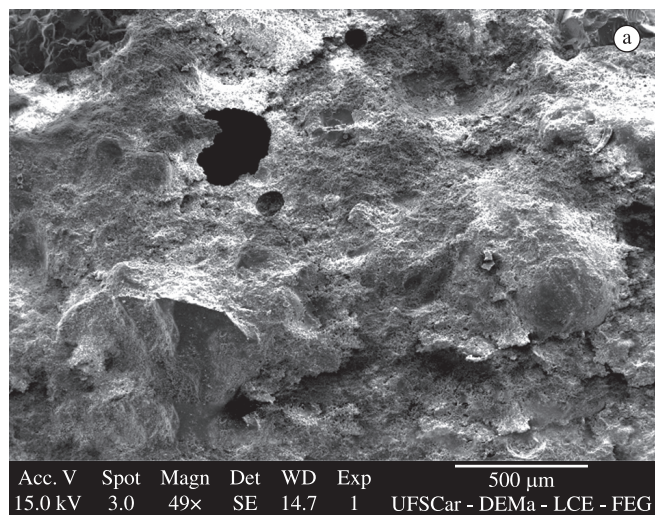


Figura 14. Micrografias a) da amostra carbonatada de concreto e b) da região interfacial da zona carbonatada com a não carbonatada de concreto contendo 30% de adição da lama vermelha.

Para que os resultados 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 15 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.

Alguns autores^{18,31} já demonstraram que entre as alternativas para reduzir a reação álcalis-silica 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 RAA. 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.

Esta expansão pouco pronunciada é também observada por meio de microscopia ótica. Como pode ser observado na Figura 16, não se verificam grandes diferenças entre as espessuras dos geles formados entre a pasta e o agregado nas Figuras 16a e b (sem resíduo) e as observadas nas Figuras 16c e d (contendo 20% de resíduo)

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 RAA, como demonstram os estudos de Bleszynskisnd et al.³² e Shehata et al.³³. 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 Munhoz¹⁸.

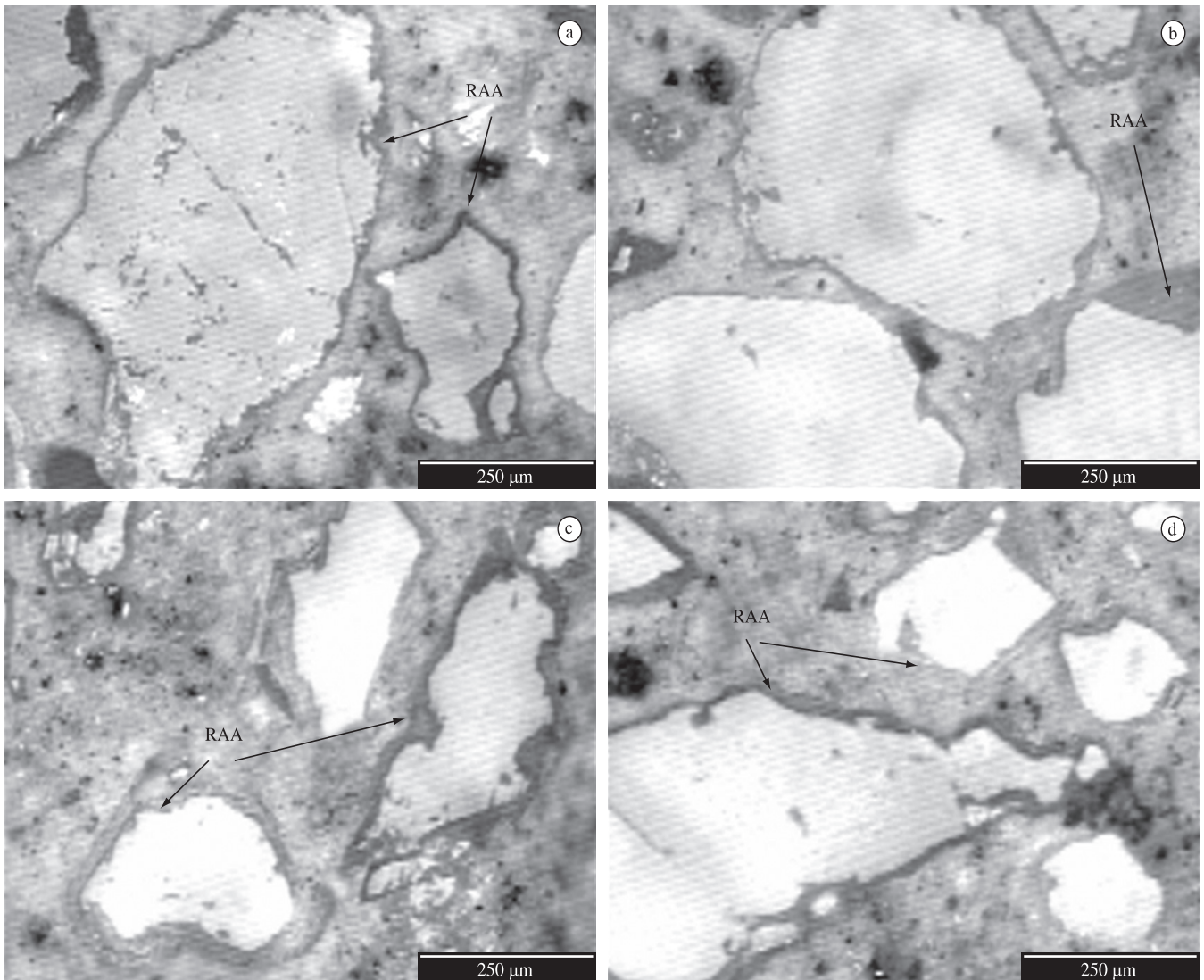


Figura 16. Micrografias óticas de amostras das argamassas de cimento Portland: a) e b) sem a presença de resíduo (0%) e c) e d) contendo 20% de resíduo como adição.

Resultados semelhantes aos apresentados na Figura 15 haviam sido obtidos por Garcia-Lodeiro et al.³¹ que, ao adicionarem cinzas volantes (material pozolânico) ao concreto, observaram uma expansão menor em comparação às amostras de referência. Coincidentemente, os estudos de Munhoz¹⁸ 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%.

4. Conclusões

Após a análise dos resultados apresentados, pode-se concluir que:

- A adição da lama vermelha provoca uma diminuição da tensão de escoamento (g) e um aumento da viscosidade plástica (h) das argamassas, devido à hidratação do cimento e à menor quantidade de água livre na mistura (elevada finura do material);
- A avaliação da carbonatação em corpos de prova de concreto apenas torna-se viável e reproduzível com a utilização de câmara de carbonatação, devido ao lento processo que leva a este fenômeno;

- A adição da lama vermelha apresentou-se prejudicial ao concreto no tocante à carbonatação. A porosidade e, principalmente, a capacidade da lama vermelha em assimilar o dióxido de carbono se sobrepõem ao seu elevado pH como fator que possa influenciar este comportamento;
- Por formar fases carbonatadas com maior facilidade, o concreto contendo lama vermelha apresenta maior capacidade de fixação dos metais presentes neste resíduo;
- A redução na porosidade durante o processo de carbonatação, com a transformação do Ca(OH)_2 em CaCO_3 pode ser responsável pelo ganho acentuado de resistência das amostras de referência e contendo 10% de adição da lama vermelha mesmo após os 28 dias;
- Quando o processo de carbonatação é muito acentuado (como para a adição de 20 e 30% de lama vermelha), há a formação de uma rede de poros mais grosseiros, devido à decomposição do gel C-S-H na pasta de cimento, tendo como consequência menores valores de resistência à flexão;
- Contrariamente ao esperado, a lama vermelha não aumenta a reação álcali-agregado (RAA). Este fenômeno pode estar associado a um efeito de diluição do teor de cimento, pois o cálcio é fundamental no mecanismo da RAA.

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.

Referências

1. BRAZILIAN MINING ASSOCIATION - IBRAM. **Bauxita**. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00000033.pdf>>. Acesso em: 15 maio 2009.
2. ROSKILL REPORTS. **The Economics of Bauxite & Alumina**. Disponível em: <<http://www.roskill.co.uk/index.html>>. Acesso em: 20 jul. 2010.
3. SINGH, M.; UPADHAYAY, S. N.; PRASAD, P. M. Preparation of special cements from red mud. **Waste Management**, v. 16, n. 8, p. 665-670, 1996.
4. GLASSER, F. P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 52, n. 2-3, p. 151-170, 1997.
5. 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**, v. 116, n. 1-2, p. 103-110, 2004.
6. SINGH, M.; UPADHAYAY, S. N.; PRASAD, P. M. Preparation of iron rich cement from red mud. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 7, p. 1037-1046, 1997.
7. CABEZA, A. et al. Red mud as a corrosion inhibitor for reinforced concrete. **The Journal of Corrosion Science and Engineering**, v. 6, n. 32, p. 1-4, 2003.
8. AMRITPHALE, S. S. et al. A novel process for making radiopaque materials using bauxite—Red mud. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 4, p. 1945-1951, 2007.
9. AMRITPHALE, S. S.; PATEL, M. Utilisation of red mud, fly ash for manufacturing bricks with pyrophyllite. **Silicates Ind**, v. 2, n. 3, p. 31-35, 1987.
10. VINCENZO, M. S. et al. Bauxite red mud in the ceramic industry. Part 2: production of clay based ceramics. **Journal of the European Ceramic**, v. 20, n. 3, p. 245-252, 2000.
11. YALCIN, N.; SEVNIC, V. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. **Ceramics International**, v. 26, n. 5, p. 485-493, 2000.
12. ASOKAN, P.; SAXEAN, M.; ASOLEKAR, S. R. Coal combustion residues—environmental implications and recycling potentials. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 43, n. 3, p. 239-262, 2005.
13. GORDON, J. N.; PINNOCK, W. R.; MOORE, M. M. A preliminary investigation of strength development in Jamaican red mud Composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 18, n. 6, p. 371-379, 1996.
14. MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: PINI, 1994. 249 p.
15. REIS, M. O. B.; SILVA, A. M. S. **Reações álcali-silica: recomendações gerais para prevenir a deterioração do betão**. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1997. 27 p. Boletim Técnico, ITCM 23.
16. SICHIERI, P. E. et al. **Materiais de construção 1**. São Carlos: Editora USP, 2008. 271 p.
17. ANDRIOLO, F. R. Observação de estruturas de concreto: validade quanto à ocorrência da reação alkali-agregado. In: SIMPÓSIO SOBRE REATIVIDADE ÁLCALI-AGREGADO EM ESTRUTURAS DE CONCRETO, 1997. Goiânia. **Proceedings...** Goiânia: IBRACON, 1997. 14 p.
18. MUNHOZ, F. A. C. **Efeito de adições ativas na mitigação das reações álcali-silica e álcali-silicato**. 2008. 166 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil)-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
19. RIVARD, P. et al. Decrease of pore solution alkalinity in concrete tested for alkali-silica reaction. **Materials and Structures**, v. 40, n. 9, p. 909-921, 2007.
20. GENTIL, V. **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 353 p.
21. HELENE, P. R. L. **Corrosão em armaduras para concreto armado**. 4. ed. São Paulo: PINI, 1999. 47 p.
22. FREIRE, K. R. R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto**. 192 f. Dissertação (Mestrado em Estruturas)-Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2005.
23. MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. Corrosion behaviour of rebars in fly ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides. **Cement and Concrete Composites**, v. 24, n. 1, p. 45-53, 2002.
24. CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto**. 2. ed. Goiânia: PINI; UFG, 1997. 237 p.
25. YADAV, V. S. et al. Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1-3, p. 1044-1050, 2010.
26. BERTOS, M. F. et al. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 193-205, 2004.
27. MALVIYA, R.; CHAUDHARY, R. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 267-276, 2006.
28. GONEN, T.; YAZICIOGLU, S. The influence of compaction pores on sorptivity and carbonation of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 21, n. 5, p. 1040-1045, 2007.
29. SONG, H. W.; KWON, S. J. Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 6, p. 909-915, 2007.
30. ROY, S. K.; POH, K. B.; NORTHWOOD, D. O. Durability of concrete accelerated carbonation and weathering studies. **Building and Environment**, v. 34, n. 5, p. 597-606, 1999.
31. GARCÍA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkali-aggregate reaction in activated fly ash systems. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 2, p. 175-183, 2007.
32. 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**, v. 7, n. 2, p. 766-778, 1998.
33. 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**, v. 30, n. 7, p. 1063-1072, 2000.