

REVISTA IBRACON DE ESTRUTURAS E MATERIAIS IBRACON STRUCTURES AND MATERIALS JOURNAL

Effect of red mud addition on the corrosion parameters of reinforced concrete evaluated by electrochemical methods

Efeito da adição da lama vermelha na corrosibilidade do concreto armado avaliado por meio de técnicas eletroquímicas







D.V. RIBEIRO ª verasribeiro@hotmail.com

J.A. LABRINCHA [⊾] jal@ua.pt

M.R. MORELLI ° morelli@power.ufscar.br

Abstract

Red mud, the main waste generated in aluminum and alumina production from bauxite ore by the Bayer process, is considered "hazardous" due to its high pH. The high pH also provides greater protection of rebars, which is reflected in the low corrosion potential and high electrical resistivity (filler effect) of concrete. The corrosion potential was monitored by electrochemical measurements and the electrical resistivity was evaluated using sensors embedded in concrete test specimens. The results showed that the addition of red mud is beneficial to concrete, reducing its corrosion potential and increasing its electrical resistivity. Red mud proved to be a promising additive for concrete to inhibit the corrosion process.

Keywords: concrete, red mud, concrete, corrosion potential, electrical resistivity.

Resumo

A lama vermelha é um resíduo sólido gerado no processo de beneficiamento da bauxita e, devido a seu elevado pH, é considerado "perigoso". O elevado pH da lama vermelha proporciona uma maior proteção à armadura do concreto, o que é refletido no baixo potencial de corrosão da armadura e elevada resistividade elétrica (efeito filler) do concreto. O potencial de corrosão foi monitorado por medidas eletroquímicas e a resistividade elétrica foi avaliada com o uso de sensores embutidos nas amostras de concreto. Os resultados obtidos mostraram que a adição da lama vermelha é benéfica ao concreto, reduzindo o potencial de corrosão e aumentando a resistividade elétrica. Assim, a lama vermelha apresenta-se como uma promissora adição ao concreto armado, no intuito de inibir o processo corrosivo.

Palavras-chave: concreto, lama vermelha, concreto, potencial de corrosão, resistividade elétrica.

Received: 03 Dec 2010 • Accepted: 27 May 2012 • Available Online: 03 Aug 2012

^a Federal University of Bahia, Department of Materials Science and Technology, verasribeiro@hotmail.com,

Escola Politécnica - Rua Aristides Novis, 02, Federação, 40210-630. Salvador/BA, Brazil;

 ^b University of Aveiro & CICECO, Ceramics and Glass Engineering Dept., jal@ua.pt, Campus Universitário de Santiago, 3810-193. Aveiro, Portugal;
^c Federal University of São Carlos, Department of Materials Engineering, morelli@power.br, Rodovia Washington Luis, Km 235. 13566-550. São Carlos/SP, Brazil.

1. 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) [1]. 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 [2].

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 Mton de alumina por ano) e provoca uma série de problemas ambientais [3]. 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 úmidos [1], 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.

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 [4], como componente de materiais de construção, tais como tijolos [5], cerâmicas e telhas [6], esmaltes [7], como compósitos de base polimérica para substituir a madeira [8], cimentos ricos em ferro [9, 10], como um componente do clínquer [3, 9, 10], e a sua adição às formulações de argamassa e concreto também foi relatada [11]. A utilização como material de construção comum tem sido sugerida como uma alternativa que garante altas taxas de consumo [12].

A elevada alcalinidade da lama vermelha, inicialmente fator de preocupação ambiental, surge como principal trunfo na tentativa de utilizá-lo como inibidor de corrosão em concreto armado, mantendo sua passividade. Para avaliar esta possibilidade de utilização, neste trabalho, a armadura do concreto armado teve sua corrosibilidade verificada por meio da medida do potencial de corrosão e da resistividade elétrica.

Por meio da análise dos resultados, em comparação com amostras de referência (sem adição do resíduo), pretendeu-se determinar a viabilidade do resíduo como adição à matriz de cimento Portland, proporcionando uma destinação adequada e menos onerosa.

Dessa forma, buscou-se uma alternativa para dois grandes problemas atuais: a corrosão em concreto armado, que consome



milhões de dólares da sociedade com a manutenção e a revitalização de estruturas, e o passivo ambiental provocado pela disposição de resíduos sólidos industriais, uma das maiores questões a serem resolvidas neste século.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

O concreto foi produzido com um cimento CP II Z-32. Este cimento apresenta pozolanas em sua composição, sendo um dos mais vendidos no estado de São Paulo, Brasil. O agregado graúdo (brita) utilizado foi proveniente de rocha granítica e o agregado miúdo foi uma areia de rio disponível comercialmente em São Carlos, SP. A lama vermelha utilizada foi proveniente da ALCOA do Brasil, em Poços de Caldas. É constituída basicamente por 60% de partículas sólidas, tendo sido coletada imediatamente após a produção de alumina, em seu processo de digestão (Processo Bayer).

2.2 Métodos

2.2.1 Caracterização das Matérias primas e Dosagem do Concreto

A caracterização dos materiais envolveram a difração de raios-X, DRX, (Difratômetro Rigaku Geirgeflex ME 210GF2) e análise de fluorescência por raios-X, FRX, (Philips PW1480 X-ray Fluorescence Spectrometer, enquanto os parâmetros físicos tais como área superficial específica (estimados por BET, usando um equipamento Micrometrics Gemini 2370 V1.02) e peso específico (Picnômetro a Hélio Accupyc 1330 V2.01 da Micrometrics) também foram determinados.

O traço do concreto utilizado neste estudo foi de 1,0 : 1,5 : 1,3 : 0,5 (cimento : areia : brita : água). O teor de argamassa foi de 75% e o consumo de cimento igual a 526 kg/m³. Após a mistura em betoneira, foi usada mesa vibratória para uma melhor compactação. Concretos contendo distintos teores de lama vermelha adicionados (10, 20 e 30% em relação à massa de cimento) foram preparados e analisados.

Para as medidas do potencial de corrosão foram moldados corpos de prova prismáticos (50x70x90 mm³) e as barras de aço foram inseridas no momento da moldagem. Para o teste de resistividade elétrica foram moldados grandes blocos de concreto de 200x200x100 mm³, aos quais foram imbutidos sensores.

Todos os corpos de prova foram desmoldados após 24 horas e colocados em cura úmida (umidade superior a 95%) durante 28 dias. Um mínimo de quatro corpos de prova foi testado em cada determinação.

2.2.2 Potencial de Corrosão

As barras de aço foram pesadas em uma balança analítica com precisão de 0,01g. Em seguida, fez-se a delimitação com fita isolante da área na barra a ser exposta ao ataque do agente agressivo (cerca de 15,83 cm²), como pode ser visto nas Figuras 1a e 1b. As barras foram posicionadas de forma que a área exposta estivesse localizada na região central dos corpos de prova como pode ser visto na Figura 1d.

A verificação do potencial de corrosão consiste, basicamente, em

um ensaio acelerado de corrosão pela ação de cloretos. A célula eletroquímica utilizada para as medidas do potencial de corrosão foi composta pelo eletrodo de trabalho, a barra de aço do corpo de prova prismático e o eletrodo de calomelano saturado, utilizado como eletrodo de referência.

Antes da realização das medidas, os corpos de prova tinham a face de leitura pré-umidificada por meio do seu posicionamento durante um minuto sobre uma esponja molhada. O umedecimento destas esponjas era feito com uma solução condutora, contendo 5 mL de detergente neutro para um litro de água potável, de acordo com a ASTM C-876/91 (*"Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete"*). A solução apresentou uma condutividade de 0,15 \pm 0,02 mS/cm. Para a realização das medidas, o eletrodo de referência era posicionado sobre a barra que estava sendo analisada, aproximadamente no centro da área de exposição da mesma. O contato entre o eletrodo de referência e o corpo de prova foi feito por meio de uma esponja umedecida.

O ensaio de corrosão foi iniciado após 63 dias. quando os corpos de prova apresentaram constância de massa (variação de 1,0 g em leituras consecutivas de 24 h) e quando o potencial de corrosão medido indicou a formação do filme passivo na superfície das barras de aço utilizadas (E_{cor} > -0,124 V). Este valor de referência corresponde a uma possibilidade inferior a 10% de ocorrência da corrosão, segundo a ASTM C 876/91, para o eletrodo de calomelano saturado, utilizado neste trabalho.

Em outros trabalhos [13, 14], achou-se necessário definir uma idade específica, ou idade de referência, a partir da qual foram iniciados os procedimentos dos ensaios acelerados de corrosão. Estes autores atrelaram a idade de referência à estabilização do processo de hidratação do cimento e definiram a idade de 63 dias [14] e 80 dias [13] como suficientes para que a estrutura das pastas analisadas apresentasse estrutura física relativamente desenvolvida e grau de hidratação significativamente elevado.

Após atingir o "potencial de segurança", os corpos de prova foram submetidos a semi-ciclos de imersão parcial em solução com 3% de cloreto de sódio (NaCI) com duração de dois dias e posteriores semi-ciclos de secagem em estufa ventilada a 50°C com duração de 5 dias. Durante o semi-ciclo de imersão parcial, o nível da solução de imersão foi mantido em uma altura correspondente à metade da área exposta da barra. Nesta condição, o ingresso de cloretos ocorre inicialmente por absorção capilar, já que os corpos de prova apresentam-se inicialmente secos, e por difusão após a saturação dos poros, e é acelerado devido à evaporação da água através da parte exposta do concreto. De acordo com MCCARTER apud SANTOS [13], em um material poroso, há uma relação entre a força de sucção capilar e o grau de saturação. Assim, quando existe uma região exposta e seca, as forças de sucção serão maiores e irão resultar em um movimento da água no interior do concreto mais rápido.

A concentração de 3% de NaCl foi adotada por ser uma concentração próxima à apresentada pela água do mar, além de ser a concentração crítica. A concentração da solução de imersão era medida antes de iniciar cada semi-ciclo de umedecimento e ajustada sempre que necessário. Além disso, esta solução utilizada foi trocada por uma nova com a mesma concentração a cada quatro ciclos. Ao final de cada semi-ciclo foram medidos o potencial de corrosão (E_{cor}) e a massa dos corpos de prova. O potencial de corrosão foi utilizado como um indicativo da condição de passivação das barras e a variação de massa dos corpos de prova após cada semi-

Figura 2 – (A) Esquema do aparato utilizado no ensaio de resistividade elétrica do concreto; (B) sonda utilizada e; (C) medição da corrente elétrica



-ciclo fez-se necessária para a avaliação do grau de saturação dos poros dos concretos analisados.

Por meio da análise dos resultados obtidos de potencial de corrosão (E_{cor}), observou-se se a barra apresenta-se em estado ativo (E_{cor} < - 0,274 V) ou passivo (E_{cor} > - 0,124 V) de corrosão, utilizando como referência o eletrodo de calomelano saturado. O ensaio foi finalizado no momento em que 2 ciclos completos e consecutivos apresentassem valores de potencial de corrosão abaixo do valor crítico (E_{cor} < - 0,274 V).

Após a finalização do ensaio, as barras foram extraídas dos corpos de prova, limpas de acordo com a ASTM G-1/03 e pesadas para observar a perda de massa e comparar com o valor verificado antes do início do ensaio. Assim, a taxa de corrosão (TC) pode ser calculada, de acordo com a equação (1).



Sendo K = constante (para TC(mm/ano), K=8,76.10⁷; para TC(g/ m².ano), K = 8,76.10⁷.D); W = perda de massa (g); A = área de exposição (cm²); T = tempo de exposição (h); D = densidade (para o aço CA-50, D = 7,85 g/cm³). No presente estudo, A = 15,83 cm² e T = 4320 horas (180 dias).

2.2.3 Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica do concreto foi calculada a partir dos valores da corrente elétrica (I) que atravessa os corpos de prova. O sistema, representado esquematicamente na Figura 2, consiste, em traços gerais, de duas sondas cilíndricas, cada uma delas com dois eletrodos (que correspondem, cada um deles, a um nível de medição), em aço inox (anéis/anilhas) e espaçadas entre si, de modo a ficarem a diferentes profundidades da camada de recobrimento. O espaçamento entre os anéis de aço é constituído por anéis em polietileno de alta densidade (PEAD). Anéis de aço e de PEAD são enroscados num suporte oco que permite a passagem de cabos de ligação elétrica com uma caixa de terminais ou de leitura, sendo completamente fixos e isolados através do enchimento da zona oca com resina epoxídica.

As sondas utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela empresa portuguesa *lcorr*, especializada em estudos de corrosão. As duas sondas do sistema devem ser colocadas a uma distância de 10 cm entre si.

Através deste sistema de monitoramento, a resistividade/condutividade iônica do concreto a cada profundidade da camada de recobrimento pode ser determinada através da técnica dos dois eletrodos. Neste método aplica-se uma corrente alternada entre os eletrodos de aço inoxidável, determinando-se a resistividade através da medição da resistência (DE/DI, lei de Ohm) e de um parâmetro que depende da geometria e distância entre os dois eletrodos (A/L). Assim, a resistividade (r) é calculada de acordo com a equação (2):

$$\rho = \frac{V \cdot A}{I \cdot L}$$
(2)

Que, no caso de eletrodos circulares, é equivalente a:

$$\rho = \frac{2\pi \cdot V \cdot L}{I} \tag{3}$$

Sendo; p a resistividade elétrica do concreto (Ω .cm); V a tensão aplicada no corpo de prova; I a intensidade de corrente medida, que o atravessava; A a área da face do corpo de prova em contato com os eletrodos (cm²) e; L a distância entre os eletrodos (cm). Como parâmetro de avaliação dos valores obtidos, serão utilizadas as faixas de valores propostas pelo boletim europeu CE - COST 509 ("Corrosion and protection of metals in contact with concrete"), por serem mais rigorosas em relação às sugeridas pela norma CEB-192 na Tabela 1.

Tabela 1 – Probabilidade de ocorrência de corrosão da armadura em função do potencial, tendo como referência diversos tipos de eletrodo						
Tipo de	Probabilidade de ocorrer a corrosão					
eletrodo	< 10%	10% - 90%	> 90%			
ENH°	> 0,118 V	(0,118 V) -(-0,032 V)	< -0.032 V			
Cu/CuSO ₄ ,Cu ₂ +	0.000.14	(0.000) 0	0.050.1/			
(ASTM C 876)	> -0,200 V	(-0,200 V) – (-0,350 V)	< -0.350 V			
Hg,Hg ₂ Cl ₂ /KCl	× 0104V		. 0.074.)/			
(solução saturada) [⊳]	> -U, 124 V	(-0,124 v) - (-0,274 v)	< -0.2/4 V			
Ag,AgCI/KCI (1M)	> -0,104 V	(-0,104 V) – (-0,254 V)	< -0.254 V			
° Eletrodo Normal de Hidrogênio	, padrão.					

^b Eletrodo de calomelano saturado, utilizado neste projeto.

Tabela 2 - Composição Química da lama vermelha, estimada por fluorescência de raios-X (FRX)										
Componente		Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	K ₂ O	MnO	TiO ₂	Outros	Pf [∝]
Teor (p %)	19,87	19,85	7,35	4,61	14,34	1,87	0,21	2,66	1,01	27.20
°PF = perda ao fogo										

Resultados e discussões 3.

3.1 Caracterização das Matérias-primas

O cimento Portland utilizado apresentou área superficial específica igual a 0,93 m²/g e massa específica igual a 3,11 kg/dm3. A areia



apresentou área superficial específica igual a 0,68 m²/g e massa específica igual a 2,70 Kg/dm³ e de acordo com a norma NBR 7211, é classificada como areia fina. A brita teve massa específica igual a 2,74 Kg/dm³ e Dimensão Máxima Característica igual a 19 mm.

A lama vermelha foi recebida como uma pasta, contendo cerca de 40% de água livre. No presente estudo, o material foi seco, triturado e moído sendo, então, usado como um aditivo em pó. Após a confirmação das vantagens do uso da lama vermelha, recomenda-se aproveitar a água presente na lama "in natura" como parte da água de mistura.

A área superficial da lama vermelha é igual a 20,27 m²/g, a massa específica é igual a 2,90 kg/dm³ e o pH bastante elevado (12,95), acima dos limite da NBR 10004, o que classifica a lama vermelha como um resíduo perigoso.

A Tabela 2 apresenta a composição química da lama vermelha, enquanto a Figura 3 mostra o spectrum de difração. Como era esperado, o hidróxido de alumínio (Al(OH)₂), o carbonato de cálcio (CaCO₃) e o óxido de ferro (Fe₂O₃) são os componentes dominantes, mas as quantidades relativas do SiO₂ da muscovita e do FeO(OH) são também relevantes. Alguns destes óxidos também foram detectados por DRX, que também identificou o hidróxido de alumínio e uma fase complexa Na₅Al₃CSi₃O₁₅.

3.2 Potencial de Corrosão

Por meio dos resultados de potencial de corrosão foi possível analisar a duração do período de iniciação das barras analisadas, isto



é, o momento em que o potencial foi inferior a -274 mV (probabilidade de corrosão superior a 90%, tendo o eletrodo de calomelano saturado como referência). Resultados obtidos por BAUER apud SANTOS [13] mostram que, na maioria dos casos, a avaliação da duração da fase de iniciação da corrosão por meio de tal parâmetro eletroquímico coincide com as avaliações feitas utilizando parâmetros eletroquímicos mais precisos, tal como a intensidade de corrosão (i_{corr}).

A Figura 16 apresenta os resultados de potencial de corrosão. Vale lembrar que, durante os primeiros 63 dias, os corpos de prova não foram submetidos a ciclos de secagem e umedecimento em solução de NaCl, até que se atingisse o "potencial de segurança", igual a -124 mV, e que os testes foram interrompidos quando atingido o "potencial de insegurança" (-274 mV), em duas medidas





Figure 6 – Taxa de corrosão das barras de aço

consecutivas para o estado seco. Os valores apresentados são uma média dos seis valores obtidos para cada composição. Não foram colocadas as barras de erros nos gráficos, pois estas barras os tornariam bastante confusos e de difícil visualização. Mas, pode-se afirmar que os resultados foram altamente reprodutíveis, com variação inferior a 6% para todos os teores.

Como uma característica do procedimento de ensaio adotado, nota-se que o potencial de corrosão das barras mostrou variação durante todo o ensaio, com valores mais negativos ou menos, em função do semi-ciclo ao qual o corpo de prova foi submetido.

Os valores de potencial de corrosão menos negativos são verificados após os ciclos de secagem, pois, devido à redução do volume de eletrólito, ocorre o aumento das concentrações das substâncias dissolvidas e, de acordo com a Equação de Nernst, o potencial de equilíbrio aumenta com o aumento da atividade, isto



IBRACON Structures and Materials Journal • 2012 • vol. 5 • nº 4

é, das concentrações efetivas das substâncias oxidadas. Estudos desenvolvidos por SANTOS [13] confirmam esse comportamento e mostram uma correlação inversamente proporcional entre o potencial de corrosão e o teor de umidade do concreto, significando que o aumento do teor de umidade implica na diminuição do potencial de corrosão medido nas barras.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 4, verifica-se que a amplitude entre as medidas do potencial de corrosão dos corpos de prova nos estados úmido e seco é mais acentuada nas amostras de referência (0%), que, por possuírem uma maior rede de poros capilares, apresentam maior capacidade de absorção da solução contendo NaCl (sucção capilar) e uma maior dificuldade em perder esta umidade (menor porosidade total), em comparação às demais amostras.

Como descrito anteriormente, os testes foram interrompidos quando o "potencial de insegurança" foi atingido para amostras no estado seco. Para uma melhor visualização destes resultados é apresentada a Figura 5. Como pode ser observado, a despassivação das barras em corpos de prova de concreto armado contendo lama vermelha ocorreu posteriormente às das amostras padrão, para todos os teores de adição, sendo o dobro do tempo para as amostras contendo 10% e dimuindo com a adição sucessiva da lama vermelha. Estes resultados apontam apenas para o início do processo corrosivo sem, contudo, dar informações quantitativas do fenômeno. Apesar de atingirem o fim do ensaio mais cedo, os corpos de prova que atingiram o potencial de risco continuaram sendo submetidos aos ciclos de secagem e umedecimento até completarem 180 dias, tempo em que os últimos corpos de prova (10%) atingiram este potencial. Assim, foi possível calcular a taxa de corrosão para todas as amostras, de acordo com a equação (A), mostrada anteriormente. Os resultados são apresentados na Figura 6.

De acordo com estes resultados, quanto maior o teor de lama vermelha adicionado, menor a taxa de corrosão verificada, atingindo uma estabilização entre os 20% e 30% adicionados. Isto deixa claro que não existe uma relação entre o tempo de despassivação da armadura e as taxa de corrosão, isto é, a barra pode iniciar o processo corrosivo mais cedo, mas, a partir deste momento, apresentar taxa menor.

Este comportamento pode ter ocorrido devido a três fatores isolados ou à combinação entre eles: i) o aumento da alcalinidade na região próxima à interface aço/concreto, e/ou ii) uma maior fixação dos íons cloreto devido à presença dos aluminossilicatos de sódio, fazendo com que estes não estejam livres e disponíveis para iniciar o processo de corrosão, conforme discutido para os resultados do ensaio de migração de cloretos e/ou iii) segundo MCCARTER apud SANTOS [13], poros mais largos (existentes nos corpos de prova contendo lama vermelha) perdem água mais facilmente do que os poros pequenos e tortuosos, presentes na amostra de referência. Na literatura especializada ocorrem controvérsias na justificativa dos fenômenos que envolvem os resultados obtidos pelo potencial de corrosão. No entanto, parece ponto comum o entendimento de que esta técnica isoladamente é insuficiente e deve estar sempre acompanhada de alguma técnica que determine quantitativamente a cinética de corrosão das barras [15, 16].

3.3 Resistividade elétrica

A resistividade elétrica é uma propriedade muito utilizada para monitoramento de estruturas de concreto armado pelo fato de ser um método não-destrutivo e poder ser monitorada externamente, com a presença de eletrodos embutidos. Esta propriedade é fundamentalmente relacionada à permeabilidade de fluidos e à difusividade de íons através dos poros do concreto.

Diversos autores [13, 17, 18, 19, 20] verificaram que a resistividade elétrica está relacionada às características microestruturais da matriz de cimento, tais como porosidade total, distribuição do tamanho de poros e conectividade dos poros, além da condutividade da solução aquosa presente no seu interior. Neste estudo foram utilizados três corpos de prova para cada teor de adição de lama vermelha, que proporcionaram seis resultados (cada corpo de prova oferecia duas medidas distintas, visto que os eletrodos possobilitam duas profundidades de medidas).

A Figura 7 apresenta o perfil de evolução da resistividade elétrica média dos corpos de prova de referência (0%) e contendo lama vermelha como adição (10%, 20% e 30%). Os corpos de prova foram mantidos em câmara úmida até os 28 dias (linha vertical escura no gráfico) e as linhas pontilhadas representam as faixas de risco de corrosão: alto (< 10 K Ω .cm), moderado (10 a 50 K Ω .cm), baixo (50 a 100 K Ω .cm) e insignificante (> 100 K Ω .cm), segundo a COST 509.

A resistividade elétrica aumentou com o passar do tempo, para todas as amostras, devido à maior hidratação da pasta e redução na concentração de fluídos nos poros do concreto, com a crescente secagem dos corpos de prova, tornando-os menos condutivos. De acordo com estudos de ANDRADE [21] e SANTOS [13], a condução da corrente elétrica através do concreto ocorre por meio de poros contínuos e microfissuras preenchidos com água e presentes na matriz.

O comportamento dos corpos de prova parece ser bem diferente com relação ao grau de umidade. Quando mantido em câmara úmida (até os 28 dias), os corpos de prova contendo lama vermelha apresentam-se mais resistivos em comparação às amostras de referência (0%). Este efeito continua se refletindo nos primeiros dias após a retirada destes da câmara úmida.

Com a secagem dos corpos de prova, o aumento da resistividade da amostra de referência é bastante acentuado, superando as amostras contendo lama vermelha entre os 40 e 80 dias de idade.

Tabela 3 – Condutividade equivalente (λ₀) de íons em solução aquosa com concentração infinita a 25 °C (ADAMSON apud SHI (16))							
lon	Na⁺	K⁺	Ca²+	So ₄ ²⁻	OH [.]	Cl	
$\lambda_0 (\mathbf{m}^{-1} \mathbf{\Omega}^{-1})$	0,00501	0,00735	0,00595	0,00798	0,0198	0,00763	

Este efeito pode ser explicado pela elevada concentração iônica da lama vermelha que, com a diminuição da umidade, torna-se mais acentuada e atuante em comparação às amostras de referência. Comportamento semelhante foi observado por WHITING & NAGI [18].

As condutividades elétricas de íons em solução aquosa normalmente encontrados nos poros do concreto foram determinadas por ADAMSON apud SHI [16] e estes valores são apresentados na Tabela 3. Como se pode observar, os íons Na⁺, OH⁻, Ca²⁺ e K⁺, presentes na lama vermelha, têm elevada condutividade, contribuindo para uma menor resistividade do concreto na medida que este perde umidade.

Outro fator a ser considerado é a maior porosidade do concreto contendo lama vermelha, fator que influi consideravelmente para uma menor resistividade.

Apesar de apresentar valores de resistividade elétrica inferiores aos da amostra de referência, o concreto contendo lama vermelha apresentou valores bastante superiores ao limite que considera uma baixa probabilidade de corrosão (> 50 K Ω .cm). Logo, se a presença da lama vermelha não dificulta a ocorrência da corrosão, também não pode ser considerada prejudicial.

Outro fator positivo de análise é o fato dos corpos de prova com presença da lama vermelha apresentarem maior resistividade em ambiente úmido, situação mais propícia à corrosão. Infelizmente não foram realizadas medidas em corpos de prova úmidos durante todo o período, com o objetivo de se verificar se este comportamento seria mantido.

4. Conclusões

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

- A resistividade elétrica é um bom indicativo da possibilidade de penetração de íons cloreto. Assim, quanto maior a resistividade do concreto, menor a penetração de íons cloreto e, conseqüentemente, menor a probabilidade de ocorrer corrosão;
- O grau de saturação (umidade) das amostras de concreto contendo lama vermelha parece influenciar consideravelmente nos resultados de resistividade elétrica;
- Os corpos de prova de concreto com presença da lama vermelha apresentam maior resistividade em ambiente úmido, situação mais propícia à corrosão;
- Não é possível avaliar a evolução do processo corrosivo por meio da técnica do potencial de corrosão, que nos indica apenas quais as possibilidades de ocorrência da corrosão e, por isso, deve ser utlizada como uma técnica complementar;
- A amplitude entre as medidas do potencial de corrosão dos corpos de prova nos estados úmido e seco é mais acentuada nas amostras de referência (0%), que, por possuírem uma maior rede de poros capilares, apresentam maior capacidade de absorção da solução contendo NaCl (sucção capilar) e uma maior dificuldade em perder esta umidade (menor porosidade total) em comparação às amostras contendo lama vermelha;
- A presença da lama vermelha retarda o processo de despassivação das barras.

5. 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.

6. Referências bibliográficas

[01] IBRAM – Brazilian Mining Associa-

tion. Bauxita. Disponível em: <www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00000033.pdf>. Acesso em: 15 out. 2010.

- [02] ROSKILL REPORTS. The Economics of Bauxite & Alumina. Disponível em: <www.roskill.co.uk/index.html>. Acesso em: 20 nov. 2010.
- [03] 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.
- [04] 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.
- [05] 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.
- [06] 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, v. 20, n. 3, p. 245–252, 2000.
- [07] YALCIN, N.; SEVNIC, V. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. Ceramics International, v. 26, n. 5, p. 485-493, 2000.
- [08] 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.
- [09] 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.
- [10] 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.
- [11] CABEZA, 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.
- [12] 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.
- [13] SANTOS, L. Avaliação da resistividade elétrica do concreto como parâmetro para a previsão da iniciação da corrosão induzida por cloretos em estruturas de concreto. 161p. Dissertação (Mestrado em estruturas), Departamento de Estruturas, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

D.V. RIBEIRO | J.A. LABRINCHA | M.R. MORELLI

- BAUER, E. Avaliação comparativa da influência da adição de escória de alto-forno na corrosão das armaduras através de técnicas eletroquímicas. 1995.
 236p. Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995
- [15] MIRANDA, J.M; et al. Limitations and advantages of electrochemical chloride removal in corroded reinforced concrete structures. Cement and Concrete Research, v. 37, n. 4, p. 596–603, 2007.
- [16] SHI, C. Effect of mixing proportions of concrete on its electrical conductivity and the rapid chloride permeability test (ASTM C1202 or ASSHTO T277) results. Cement and Concrete Research, v. 34, n. 3, p. 537–545, 2004.
- [17] POLDER, R.B. Test methods for on site measurement of resistivity of concrete - a RILEM TC-154 technical recommendation. Construction and Building Materials, v. 15, n. 2-3, p. 125-131, 2001.
- [18] WHITING, D.A.; NAGI, M.A. Electrical Resistivity of Concrete – A Literature Review. Illinois, USA: Portland Cement Association, 2003. 57p. (R&D Serial No. 2457)
- [19] BASHEER, P.A.M.; et al. Monitoring electrical resistance of concretes containing alternative cementitious materials to assess their resistance to chloride penetration. Cement & Concrete Composites, v. 24, n. 5, p. 437-449, 2002.
- [20] MCCARTER, W.J.; STARRS, G.; CHRISP, T.M. Electrical conductivity, diffusion, and permeability of Portland cement-based mortars. Cement and Concrete Research, v. 30, n. 9, p. 1395-1400, 2000.
- [21] ANDRADE, C. Calculation of diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements. Cement and Concrete Research, v.23, n. 3, p. 724-742, 1993.