Revista ALCONPAT
www.revistaalconpat.org
eISSN 2007-6835
Revista de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción

Redução do risco de corrosão de materiais cimentícios misturados com água do mar.

O. G. Aydoğan[1]*, S. S. Benam[2], N. Özyurt[3]
* Autor de Contato: olcay.aydogan@bogazici.edu.tr
DOI: https://doi.org/10.21041/ra.v15i2.815

Recebido: 02/12/2024 | Correções recebidas: 18/03/2025 | Aceito: 29/04/205 | Publicado: 01/05/2025

RESUMO

O objetivo deste estudo é reduzir a quantidade de cloretos livres que causam corrosão por meio da utilização de diferentes aglomerantes e alcançar o nível de cloretos livres permitido pelas normas pertinentes. O teor de cloretos foi determinado pelo método de fluorescência de raios X. Observou-se que a capacidade de fixação de cloretos aumentou à medida que a relação CaO/Al_2O_3 diminuiu até valores entre 4 e 6. Por outro lado, verificou-se que a capacidade de fixação de cloretos diminuiu ligeiramente com o aumento da relação $CaCO_3/Al_2O_3$ de 0 a 0.3-0.5, embora não tenha sido observado efeito significativo para valores superiores a 0.5. A maioria dos aglomerantes apresentou resultados abaixo do limite máximo de cloretos estabelecido pelas normas, o que representa uma excelente oportunidade para o uso de água do mar como água de mistura no concreto armado.

Palavras-chave: Água do mar; Fixação de cloretos; Cloretos livres; relação CaO/Al_2O_3; relação $CaCO_3/Al_2O_3$.

Citar como: Aydoğan, O. G., Benam, S. S., Özyurt, N. (2025), "*Redução do risco de corrosão de materiais cimentícios misturados com água do mar*.", Revista ALCONPAT, 15 (2), pp. 157 – 174, DOI: https://doi.org/10.21041/ra.v15i2.815

[1] M. Sc., Research Assistant, Civil Engineering Department, Boğaziçi University, Turkey.
[2] M. Sc., Research Assistant, Civil Engineering Department, Özyeğin University, Turkey.
[3] Prof., Civil Engineering Department, Boğaziçi University, Turkey.

Contribuição de cada autor
Olcay Gürabi Aydoğan: Conceituação, Análise formal, Investigação, Metodologia, Gerenciamento do projeto, Visualização, Redação do rascunho original. Shaghayegh Sadeghzadeh Benam: Investigação. Nilüfer Özyurt: Conceituação, Metodologia, Gerenciamento de Projetos, Supervisão, Redação-revisão e edição.

Licença Creative Commons
Copyright (2025) é propriedade dos autores. Este trabalho é um artigo de acesso aberto publicado sob os termos e condições de uma Licença Internacional Creative Commons Atribuição 4.0 (CC BY 4.0).

Discussões e correções pós-publicação
Qualquer discussão, incluindo a resposta dos autores, será publicada no primeiro número do ano 2026, desde que a informação seja recebida antes do fechamento do terceiro número do ano de 2025.

© 2025 ALCONPAT Internacional

Reduction of the risk of the corrosion of seawater mixed cement-based materials.

ABSTRACT

The objective of this study is to reduce the amount of free chloride that causes corrosion by employing different binders and to attain the free chloride level permitted by the relevant standards. The chloride content was determined by the X-ray fluorescence method. It was observed that the chloride binding capacity increased when the CaO/Al_2O_3 ratio decreased up to 4-6. On the other hand, it was determined that the chloride binding capacity decreased slightly when the $CaCO_3/Al_2O_3$ ratio increased from 0 to 0.3-0.5, though no significant effect was observed after 0.5. The majority of binders demonstrated results below the maximum chloride level determined by the standards, which is a great opportunity to use seawater as mixing water for reinforced concrete.

Keywords: Seawater; Chloride Binding; Free Chloride; CaO/Al_2O_3; and $CaCO_3/Al_2O_3$.

Reducción del riesgo de corrosión de materiales a base de cemento mezclados con agua de mar.

RESUMEN

El objetivo de este estudio es minimizar la cantidad de cloruros libres responsables de la corrosión mediante el empleo de diferentes conglomerantes, y alcanzar el nivel de cloruros libres permitido por las normas pertinentes. El contenido de cloruros se determinó utilizando el método de fluorescencia de rayos X. Se observó que la capacidad de fijación de cloruros aumentaba a medida que la relación CaO/Al_2O_3 disminuía hasta un valor comprendido entre 4 y 6. Por otro lado, se determinó que la capacidad de fijación de cloruros disminuía ligeramente al incrementar la relación $CaCO_3/Al_2O_3$ de 0 a 0.3-0.5, aunque no se evidenciaron efectos significativos para valores superiores a 0.5. La mayoría de los conglomerantes evaluados presentaron resultados por debajo del límite máximo de cloruros establecido por las normas, lo cual constituye una oportunidad importante para el uso de agua de mar como agua de mezcla en el hormigón armado.

Palabras clave: Agua de mar; Fijación de cloruros; Cloruros libres; CaO/Al_2O_3; $CaCO_3/Al_2O_3$.

Informações legais

Revista ALCONPAT é uma publicação trimestral da Associação Latino-Americana de Controle de Qualidade, Patologia e Recuperação de Construção, Internacional, A.C., Km. 6, antiga estrada para Progreso, Merida, Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Website: www.alconpat.org

Reserva de direitos de uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos concedidos pelo Instituto Nacional de Direitos Autorais. Editor responsável: Dr. Pedro Castro Borges. Responsável pela última atualização deste número, Unidade de Informática ALCONPAT, Eng. Elizabeth Sabido Maldonado.

As opiniões expressas pelos autores não refletem necessariamente a posição do editor.

A reprodução total ou parcial do conteúdo e das imagens da publicação é realizada de acordo com o código COPE e a licença CC BY 4.0 da Revista ALCONPAT.

1. INTRODUÇÃO

O uso de água em escala global aumentou 6 vezes no último século devido ao desenvolvimento industrial, rápido crescimento populacional, desenvolvimentos socioeconômicos e aumento do consumo inconsciente, e continua a aumentar em 1% a cada ano (UNESCO 2020) . Uma das indústrias onde a água é amplamente utilizada é a indústria da construção. Além da limpeza, cura e uso geral, uma quantidade significativa de água é consumida na produção de concreto. É relatado que $1{,}66*10^{10}$ m^3 de água doce, o que equivale a 18% do consumo anual global pela indústria, é utilizado anualmente para a produção de concreto (Miller, Horvath e Monteiro 2018) . A escassez global de água e o enorme consumo de água doce para a produção de concreto forçaram os cientistas a buscar águas de mistura alternativas. Acredita-se que uma das alternativas seja a água do mar. Os primeiros estudos surgiram na década de 1970, e alguns artigos foram publicados anualmente relacionados ao concreto misturado com água do mar até a década de 2010 (Nishida et al. 2015) ; no entanto, como resultado do rápido aumento na escassez global de água e na produção de concreto, o interesse no assunto aumentou drasticamente e centenas de estudos foram publicados nos últimos anos (Ebead et al. 2022) . As mudanças nas propriedades do estado fresco, resistência mecânica e microestrutura do concreto causadas pelo uso de água do mar como água de mistura foram estudadas em muitos artigos e são relativamente bem compreendidas. É afirmado nos estudos que o uso de água do mar como água de mistura reduz a trabalhabilidade do concreto e aumenta a resistência inicial ao acelerar as reações de hidratação; no entanto, efeitos menores são observados em idades posteriores (Aydoğan, Akca, et al. 2024; Ebead et al. 2022; Etxeberria e Gonzalez-Corominas 2018; Khatibmasjedi et al. 2020; Lim et al. 2015; Mohammed, Hamada e Yamaji 2004; Younis et al. 2018) . Como resultado dessas descobertas, acredita-se que a água do mar seja uma boa alternativa como água de mistura para concreto simples (Aydoğan, Akca, et al. 2024; Ebead et al. 2022) . No entanto, o uso de água do mar como água de mistura não é sugerido, até mesmo proibido na norma relacionada (EN 1008), para concreto armado. A alta concentração de cloreto aumenta o risco de corrosão do aço. Quando os íons cloreto acumulados na superfície da armadura e excedem o teor crítico de cloreto (C_{crit}), que pode ser descrito como teor crítico de cloreto livre, a corrosão do aço começa, a resistência da armadura é reduzida com a formação de corrosão, a expansão da área entre o concreto e a armadura reduz a adesão e a estrutura do elemento de concreto armado é deteriorada com fissuras no concreto (Angst et al. 2009; Neville 2011) . O principal método usado para prevenir a corrosão por ingresso externo de cloreto é diminuir a difusão de cloreto, reduzindo a permeabilidade do concreto. No entanto, com o uso de água do mar como água de mistura, os íons cloreto já estarão dentro no concreto. Outro método que aumenta a durabilidade do concreto contra íons cloreto no caso de ataques externos é ligar os íons cloreto livres dentro do concreto por meio de reações químicas.

Os íons cloreto podem ser encontrados no concreto em duas formas; que são cloreto livre e cloreto ligado ou combinado quimicamente. Somente o cloreto livre leva à corrosão (Angst et al. 2009; Rilem TC 178 2002; Zhao et al. 2021) . Portanto, reduzir o teor de cloreto livre e encorajar o teor de cloreto ligado ou combinado pode ser um método promissor para mitigar o risco de corrosão causado pelo cloreto (Martin-Perez et al. 2000; Wang et al. 2020) . Os cloretos livres podem ser ligados quimicamente ou fisicamente (Homayoonmehr et al. 2022; Zhao et al. 2021) . Os íons cloreto podem ser fisicamente adsorvidos pela superfície do CSH, que é chamado de cloreto fisicamente ligado (Homayoonmehr et al. 2022; Hu et al. 2018) . Além disso, componentes de alumina dos ligantes e alguns produtos de hidratação (principalmente fases de AFm) podem reagir com íons cloreto para formar o sal de Friedel (Homayoonmehr et al. 2022; Li, Farzadnia e Shi 2018; Wang et al. 2020; Zhao et al. 2021) . Como resultado, os íons cloreto livres são quimicamente ligados ao sal de Friedel. As possíveis reações químicas para a formação do sal de Friedel são as seguintes (Li et al. 2018):

$$Ca(OH)_2+C_3A.CaSO_4.14H_2O+Cl^- \Rightarrow C_3A.CaCl_2.10H_2O \quad (1)$$

$$C_3A.CaCO_3.10H_2O+ Cl^- \Rightarrow C_3A.CaCl_2.10H_2O \quad (2)$$

$$3Ca(OH)_2+CaCl_2+Al_2O_3+7H_2O^- \Rightarrow C_3A.CaCl_2.10H_2O \quad (3)$$

Como pode ser visto em (1) e (2), a presença de monosulfoaluminato ($C_3A.CaSO_4.14H_2O$) e monocarboaluminato ($C_3A.CaCO_3.10H_2O$) estimula a formação de sal de Friedel (Florea e Brouwers 2012; Guo et al . 2019; Homayoonmehr et al. 2022; Wang et al. 2020) . Além disso, mais conteúdo de alumina nos ligantes pode aumentar a capacidade de ligação de cloreto, como em (3) (Cheng et al. 2018; Li et al. 2018; Shi et al. 2015; Thomas et al. 2012) . Por outro lado, embora o teor de alumínio seja importante para a ligação de cloreto e a formação do sal de Friedel, foi afirmado que a razão CaO/Al_2O_3 é um parâmetro mais predominante (Gbozee et al. 2018; Wang et al. 2019). A razão CaO/Al_2O_3 ótima foi encontrada na faixa de 3 a 7 para maximizar a ligação de cloreto no caso do ataque externo de cloreto (Homayoonmehr et al. 2022; Wang et al. 2019). Portanto, ajustar o teor de alumina dos ligantes na faixa e/ou aumentar as fases AFm (como produtos de hidratação) pode permitir o uso de água do mar como água de mistura em concreto armado para fins estruturais. As seguintes misturas foram objeto deste estudo:

Substituição de cimento Portland por metacaulim (MK)*:* A produção de cimento é responsável por 5-7% das emissões globais de CO_2 devido ao processo de clinquerização e ao uso de combustíveis fósseis (He et al. 2019; Worrell et al. 2001) . Uma das melhores soluções para reduzir a contribuição da produção de cimento para a emissão global de CO_2 é diminuir o teor de clínquer no ligante usando adições minerais (Worrell et al. 2001) . O metacaulim é o material cimentício suplementar (SCM) mais utilizado, juntamente com a água do mar, devido ao seu maior teor de alumina. Menor porosidade e maiores propriedades mecânicas foram relatadas para o concreto com metacaulim devido ao efeito de preenchimento e atividade pozolânica do material (Li et al. 2015). Pesquisadores afirmaram que o uso de metacaulim para concreto de alto desempenho (SCM) aumentou a capacidade de ligação de cloretos e a formação de sais de Friedel (Li et al., 2015; Shi et al., 2015; Wang et al., 2020). Os estudos geralmente se concentram em baixas quantidades (<10%) de metacaulim em concreto amassados com água do mar. No escopo deste estudo, os concretos serão amassados ou produzidos com água do mar, utilizando 5%, 10%, 15% e 20% de substituição de cimento em massa por metacaulim.

Cimento misturado com metacaulim e calcário: Uma das adições minerais mais utilizadas é o calcário devido ao seu menor custo, alta disponibilidade e menor impacto ambiental. De fato, alguns cimentos, tipo CEM II, contêm até 35% de calcário (Lothenbach et al. 2008) . Embora alguns estudos tenham demonstrado que a resistência à compressão não é afetada pela adição de até 15% de calcário (Dhir et al. 2007; Livesey 1991), alguns pesquisadores afirmam que a resistência à compressão reduz gradualmente após um nível de substituição de 5 a 10% (Lollini, Redaelli e Bertolini 2014; Lothenbach et al. 2008). Estudos também mostraram que a adição de calcário aumenta a penetração de íons cloreto (Bentz 2006; Ghrici, Kenai e Said-Mansour 2007), no entanto, pode melhorar a formação da fase carboaluminato (Chen et al. 2023), que pode ligar/ combinar cloreto (como em (2)), quando usada junto com adições minerais ricas em alumina. Portanto, aumentar a fase carboaluminato usando metacaulim e calcário no sistema de cimento Portland pode ser um método promissor, ambiental e econômico para mitigar a corrosão causada por cloreto em estruturas de concreto armado empregando concretos amassados com água do mar. Dentro do escopo deste estudo, concretos produzidos com água do mar usando 5%, 10% e 15% de calcário em substituição ao cimento mais a adição de 15% de metacaulim, também em substituição

sorção cimento.

Substituição de cimento Portland por lama vermelha: A lama vermelha é um material residual da produção de alumínio. Aproximadamente 1-1,5 toneladas de lama vermelha são obtidas como resíduos de cada tonelada de produção de alumínio (Evans 2016; Wang et al. 2018) . Devido ao seu alto teor alcalino, metais pesados e produtos químicos perigosos, a lama vermelha causa sérios danos à vida natural na área onde é armazenada e ameaça a vida ao se misturar com as águas subterrâneas (Xue et al. 2016). No entanto, apenas 4% da lama vermelha foi usada em várias indústrias. Acredita-se que o uso de lama vermelha como adição mineral junto com cimento Portland fará contribuições muito importantes para o uso de lama vermelha em escala global em comparação com outros usos (Zhang et al. 2021) . No entanto, ao contrário das adições minerais conhecidas, a lama vermelha contém SiO_2 muito baixo. Nos estudos, embora a lama vermelha não tratada não tenha sido considerada uma pozolana por não atender a alguns requisitos, foi relatado que ela poderia causar reações pozolânicas secundárias (Díaz et al. 2015; Ribeiro, João António Labrincha e Morelli 2011). Além disso, o efeito de preenchimento da lama vermelha foi destacado (Ribeiro, João António Labrincha et al. 2011). Além disso, foi afirmado que a lama vermelha mitigou a corrosão causada pelo ataque externo de cloreto pela formação do sal de Friedel (Ribeiro, João Antonio Labrincha e Morelli 2011; Ribeiro, João António Labrincha et al. 2011). Portanto, a adição de lama vermelha pode ser uma boa alternativa para eliminar o efeito da corrosão de materiais à base de cimento misturados com água do mar. No âmbito deste estudo, concretos produzidos juntamente com água do mar usando 5%, 10%, 15% e 20% de substituição de cimento por lama vermelha.

Uso de cimento à base de aluminato de cálcio (CAC) e substituição de cimento aluminoso por calcário no sistema CAC: O CAC é bastante diferente do cimento Portland em termos das fases que contém. Embora os principais componentes do cimento Portland sejam C_3S e C_2S , o CAC contém uma alta quantidade de CA ($CaAl_2O_4$) (40-70%) (Kim, Son e Lee 2021). Devido às diferentes composições, os produtos formados como resultado da hidratação do CAC também são bastante diferentes. Os produtos de hidratação à temperatura ambiente são CAH_{10}, C_2AH_8 e AH_3. (Bizzozero 2014; Lapeyre et al. 2022). CAH_{10} e C_2AH_8 são fases metaestáveis. Por esta razão, elas se transformam na fase C_3AH_6 com o tempo e/ou alta temperatura. Como resultado dessas transformações, a porosidade do concreto aumenta e a resistência diminui (Neville 2011). Por outro lado, foi relatado que a adição de calcário previne as transformações de fase reagindo com CA para formar CO_3-AFm e consequentemente estabilizar a resistência a longo prazo (Kim et al. 2021; Luz e Pandolfelli 2012).

Foi relatado que a resistência à corrosão e as propriedades de ligação de cloreto do concreto aluminoso CAC, são melhores do que aquelas produzidas com cimento Portland (Ann et al. 2010; Li et al. 2017). Além disso, a fase CO_3 -AFm (monocarboaluminato), que é um produto de hidratação quando o calcário é adicionado ao sistema CAC, pode ligar íons cloreto formando o sal de Friedel. Assim, é possível ligar íons cloreto sem afetar negativamente as propriedades mecânicas. Além disso, como o aditivo de calcário reduz a proporção de cimento, ele reduz o custo e contribui para a sustentabilidade ao reduzir as emissões de CO_2. Dentro do escopo deste estudo, materiais à base de CAC serão produzidos junto com água do mar usando 0%, 10% e 20% de substituição de cimento por calcário.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As composições químicas dos cimentos e adições minerais são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composições químicas dos ligantes (% em peso)

Óxidos	Cimento Portland	Metacaulim	Lama Vermelha	Calcário	Cimento Aluminoso
Al_2O_3	3,9	43,4	19,3	0,8	38,0
CaO	67,0	0,3	1,7	95,2	35,9
SiO_2	16,4	51,4	15,6	1,8	3,8
Fe_2O_3	3,6	1,2	45,3	0,4	18,6
SO_3	4,5	0,0	0,2	0,0	0,0

É reconhecido que as propriedades mineralógicas e as salinidades dos mares/oceanos do mundo apresentam considerável variação regional. Após a análise dos relatórios, determinou-se que a concentração média de cloreto nos mares do mundo é de cerca de 20 g/L (P. Li et al., 2021). Os constituintes da água do mar e da água doce empregados neste estudo estão ilustrados na Tabela 2.

Tabela 2. Constituintes das águas de amassamento (mg/L)

Compostos	Água doce	Água do mar
Cl^-	39	19712
Na^+	13	10205
K^+	2	409
Ca^+	54	402
Mg^+	6	1225
SO_4^{-2}	26	2743
CaCO3	162	6125

A relação água-aglomerante das misturas foi determinada em 0,45. Inicialmente, os ligantes foram combinados em um misturador por um minuto no estado seco. Posteriormente, a mistura manual foi conduzida por um minuto, após o qual a mistura foi misturada novamente no misturador por mais um minuto. Portanto, um ligante homogêneo foi obtido. As pastas de cimento foram produzidas seguindo as especificações da ASTM C305. Nos códigos das amostras, as letras FW e SW indicam o tipo de água da mistura, enquanto PC e CAC mostram o ligante principal. As letras MK, RM e LS indicam a mistura mineral e os números após esses códigos ilustram a taxa de substituição da mistura mineral em porcentagem em massa. Após a desmoldagem, as amostras foram curadas a 20 °C e 95% UR na câmara climática até o 28º dia.

O principal objetivo deste estudo foi aumentar a capacidade de ligação de cloreto de materiais à base de cimento em comparação com sistemas de cimento Portland puro para minimizar o efeito da corrosão do aço devida sorção uso de água do mar como água de amassamento. Portanto, a identificação dos teores de cloreto livre e combinado foi crucial. Para este propósito, amostras foram extraídas da superfície das pastas de cimento e pulverizadas. Cinco gramas de amostras em pó que passaram por uma peneira de 250 mícrons foram submetidas à análise de fluorescência de raios X (XRF) no 28º dia, obtendo-se assim os elementos e óxidos presentes. A quantidade de cloreto obtida desta maneira representou a quantidade total de cloreto presente nas amostras. A recomendação RILEM (Rilem TC 178, 2002) foi seguida para separar o cloreto livre da amostra. Assim, 5 gramas da amostra analisada por XRF foram despejados em 50 ml de água e misturados com um agitador magnético por três minutos. Posteriormente, a amostra em pó foi separada usando papel de filtro. Por este método, o cloreto livre na amostra foi completamente removido. Em seguida, o pó filtrado foi mantido em estufa a 36 °C por dois dias. Posteriormente, a análise por XRF foi repetida na amostra dessecada para determinar a quantidade de cloreto ligado. Apenas as amostras produzidas com água do mar foram submetidas à XRF. Para este experimento, foi testado

um espécime por mistura.
Para examinar o impacto da água de amassamento e dos ligantes no desempenho mecânico, foram realizados ensaios de resistência à compressão no 28º dia, de acordo com a norma ASTM C109. Três corpos de prova foram ensaiados e os valores médios foram calculados para cada mistura. Os detalhes dos corpos de prova para o programa experimental são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Detalhes dos espécimes relacionados aos experimentos

Testes	Número de espécimes testados para cada mistura	Tipo de espécime	Uma dimensão da amostra (mm)
XRF	1	Cubo (depois pulverizado)	50
Resistência à compressão	3	Cubo	50

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Cloreto combinado

*Substituição de cimento Portland por metacaulim:*As composições de óxido para o sistema de metacaulim são apresentadas na Tabela 4. Nesta tabela, "Antes" representa os resultados de FRX da amostra em pó antes de ser colocada em água, e "Depois" mostra os resultados de FRX da amostra com água do mar até seu estado seco. À medida que a taxa de substituição de cimento por metacaulim aumentou, houve uma diminuição correspondente no CaO e um aumento no SiO_2. O metacaulim, como uma pozolana reativa, contém baixo teor de CaO e alto teor de SiO_2, conforme evidenciado pelos dados apresentados na Tabela 1.

Tabela 4. Composições de óxidos para o sistema metacaulim MK (% em massa)

Amostra Código	Cl^-, combinado		Al_2O_3		CaO		SiO_2	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
Cimento Portland	0,8	0,4	3,2	3,3	68,4	69,3	15,8	16,2
MK5%	0,8	0,5	5,1	5,1	65,2	66,9	17,7	17,1
MK10%	0,8	0,6	7,0	7,1	62,2	63,7	19,1	18,5
MK15%	0,8	0,7	8,9	8,4	58,8	62,0	20,8	18,9
MK20%	0,8	0,7	10,5	10,0	56,1	58,2	22,2	21,3

A Figura 1 ilustra a porcentagem de ligação (reações químicas) de cloreto (relação cloreto combinadodo/cloreto total) para compósitos com adição de metacaulim. A capacidade de ligação de cloreto do compósito de cimento Portland puro foi de 49%. No entanto, esse valor aumentou gradualmente com a adição de metacaulim, atingindo um máximo de 86%, que foi aproximadamente 1,8 vezes maior que o do cimento Portland puro. Isso foi atribuído ao alto teor de alumina reativa do metacaulim. Como evidência, os resultados mostraram que o teor de Al_2O_3 aumentou de 3,2% para 10,5%. A EN 206 permite até 0,4% de teor de cloreto em massa de ligante para concreto armado. A Figura 2 ilustra a razão entre cloreto livre e massa de ligante presente nas amostras. Aqui, o teor de cloreto livre foi levado em consideração, porque ele leva à corrosão à base de cloreto, conforme mencionado na introdução. Pode-se observar que o compósito de cimento Portland, na ausência de quaisquer adições, apresentou um valor bem superior ao limite especificado. Em contraste, o MK5 apresentou um valor que estava próximo do limite mencionado

nas normas, enquanto o MK10, o MK15 e o MK20 demonstraram alta eficiência com valores abaixo do limite especificado.

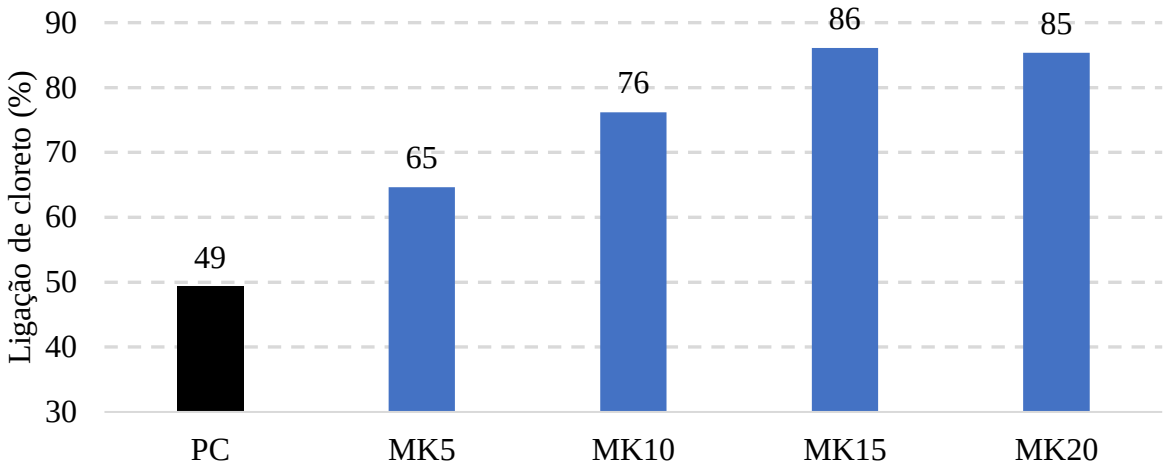


Figura 1. Ligação de cloreto para o sistema de metacaulim, MK (%)

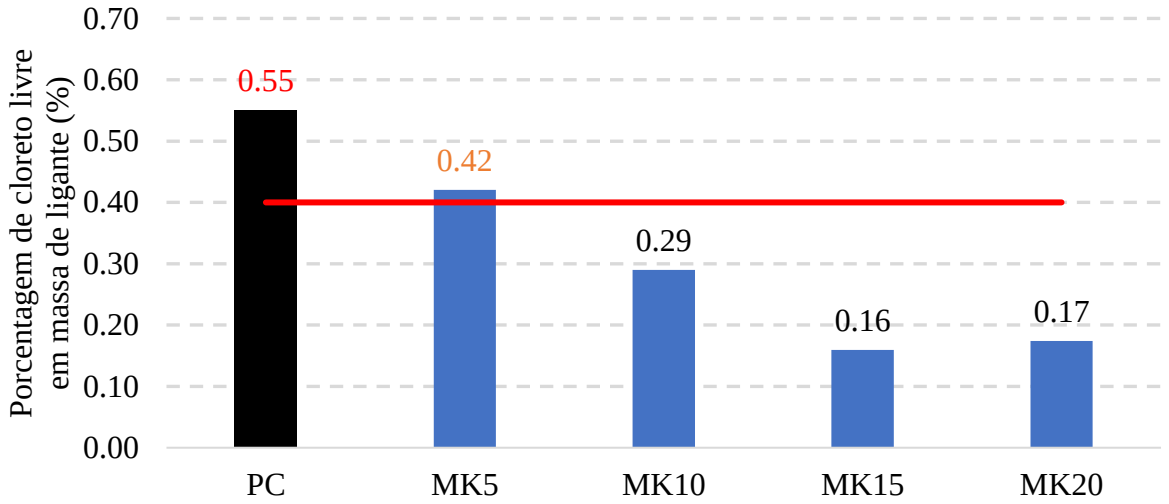


Figura 2. Porcentagem de cloreto livre em massa de ligante para o sistema com metacaulim, MK.

Cimento com metacaulim e calcário: As composições de óxidos para o sistema metacaulim-calcário estão apresentadas na Tabela 5. Observou-se que as proporções de CaO, SiO_2 e Al_2O_3 mudaram em resposta à adição de metacaulim. No entanto, a substituição por calcário não teve impacto nessas proporções.

Tabela 5. Composições de óxidos para o sistema metacaulim-calcário (% em massa)

Amostra Código	**Cl^- combinado**		**Al_2O_3**		**CaO**		**SiO_2**	
	Antes	**Depois**	**Antes**	**Depois**	**Antes**	**Depois**	**Antes**	**Depois**
Cimento Portland	0,8	0,4	3.2	3.3	68,4	69,3	15.8	16.2
MK15 LS0	0,8	0,7	8.9	8.4	58,8	62,0	20,8	18,9
MK15 LS5	0,9	0,7	8.9	8.6	59,1	61,8	20,7	19.3
MK15 S10	0,9	0,7	9.1	8.4	59,0	62,9	20,8	18,5
MK15LS15	1.0	0,8	9.1	8.7	59,1	63,1	20.6	18.4

Conforme ilustrado na Figura 3, o aditivo de calcário apresentou uma ligeira redução na capacidade de ligação de cloreto em relação ao MK15. No entanto, quando o calcário foi utilizado, a capacidade média de ligação de cloreto foi de 79%, o que ainda é 1,6 vezes maior que a do cimento Portland puro. Além disso, o nível de substituição de calcário não apresentou efeito significativo na capacidade de ligação de cloreto. Por outro lado, verificou-se que, à medida que a quantidade de aditivo de calcário aumentava, maior teor de cloreto livre era detectado. No entanto, o teor de cloreto livre de todos os lotes no sistema MK LS foi inferior ao valor limite.

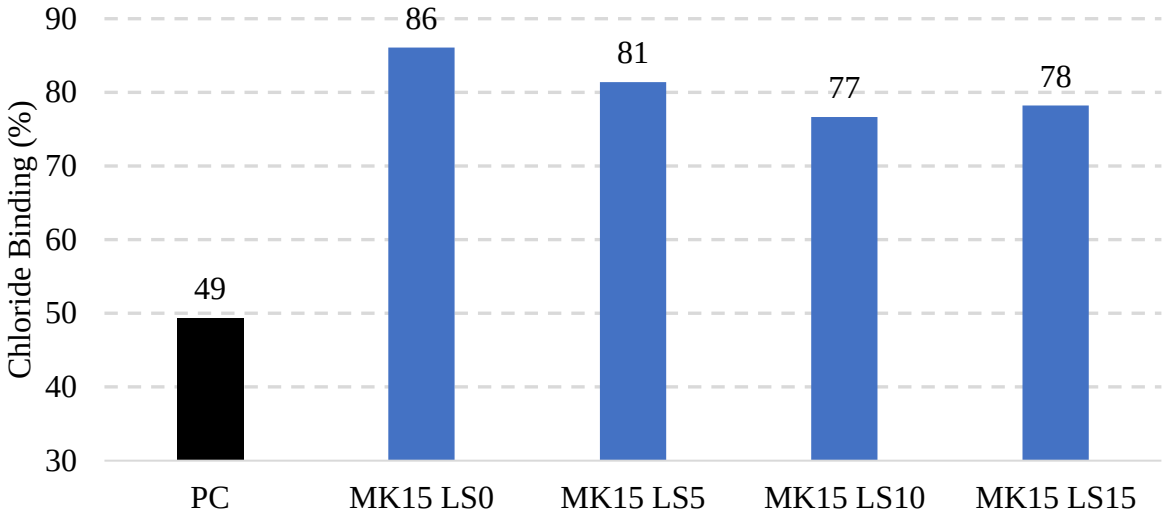


Figura 3. Ligação de cloreto para o sistema metacaulim-calcário, LS(%)

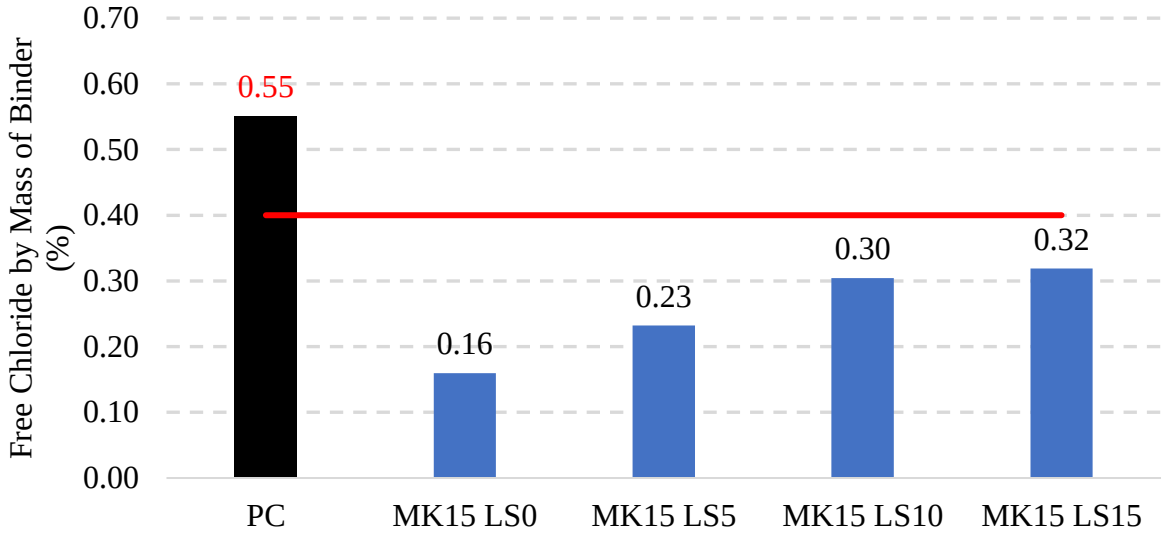


Figura 4. Porcentagem de cloreto livre em massa de ligante para o sistema metacaulim-calcário

Substituição de cimento Portland por lama vermelha: Conforme ilustrado na Tabela 6, embora o teor de SiO_2 não tenha sido afetado, o de CaO diminuiu com a utilização de lama vermelha. Embora a lama vermelha não atenda totalmente aos requisitos para classificação como um material pozolânico devido ao baixo teor de CaO e SiO_2, foi relatado que a lama vermelha causou reações secundárias (Díaz et al., 2015 ; Ribeiro et al., 2011b). Por outro lado, o teor de Al_2O_2 aumentou com a utilização de lama vermelha.

Tabela 6. Composições de óxidos para o sistema de lama vermelha (% em massa)

Amostra Código	Cl^- combinado		Al_2O_3		CaO		SiO_2	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
Cimento Potland	0,8	0,4	3.2	3.3	68,4	69,3	15.8	16.2
RM10	0,8	0,6	5.0	5.1	61,9	63,4	15,7	15,9
RM20	0,8	0,6	7.1	7.0	54,9	57,6	15.2	14,9
RM30	0,8	0,6	9.0	8.9	46,9	50,6	15.4	14.6

A utilização de lama vermelha aumentou gradualmente a capacidade de ligação de cloretos, como mostrado na Figura 5. A capacidade de ligação de cloretos atingiu 78% com a utilização de lama vermelha, aproximadamente 1,6 vezes a do cimento Portland puro. Isso foi atribuído ao maior teor de alumina da lama vermelha. Além disso, o teor de cloreto livre foi gradualmente reduzido pela adição de lama vermelha. Enquanto o teor de cloreto livre do RM10 ficou próximo do limite, os do RM20 e RM30 ficaram abaixo do limite de cloreto especificado, que é regido pela norma EN 206.

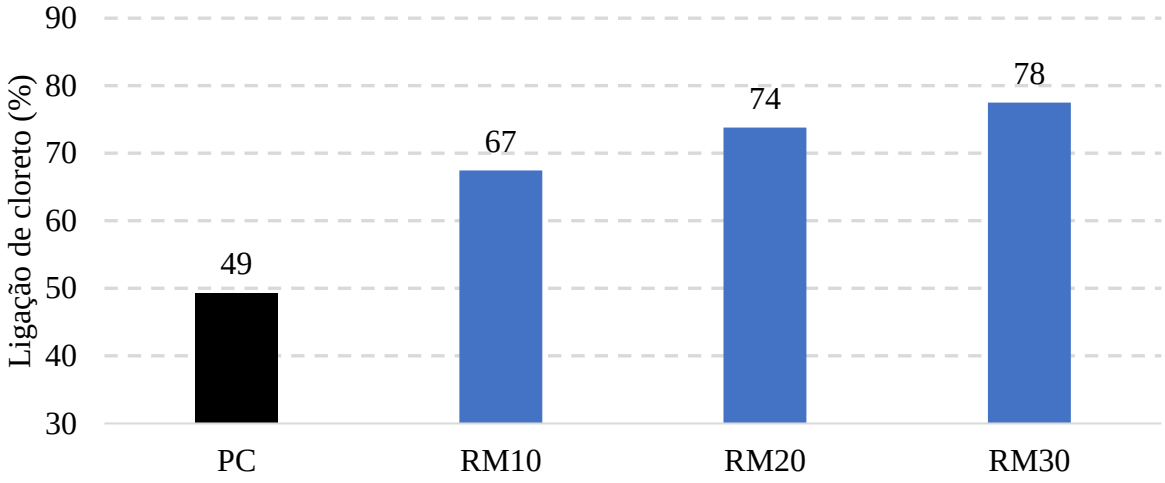


Figura 5. Ligação de cloreto para o sistema de lama vermelha (%)

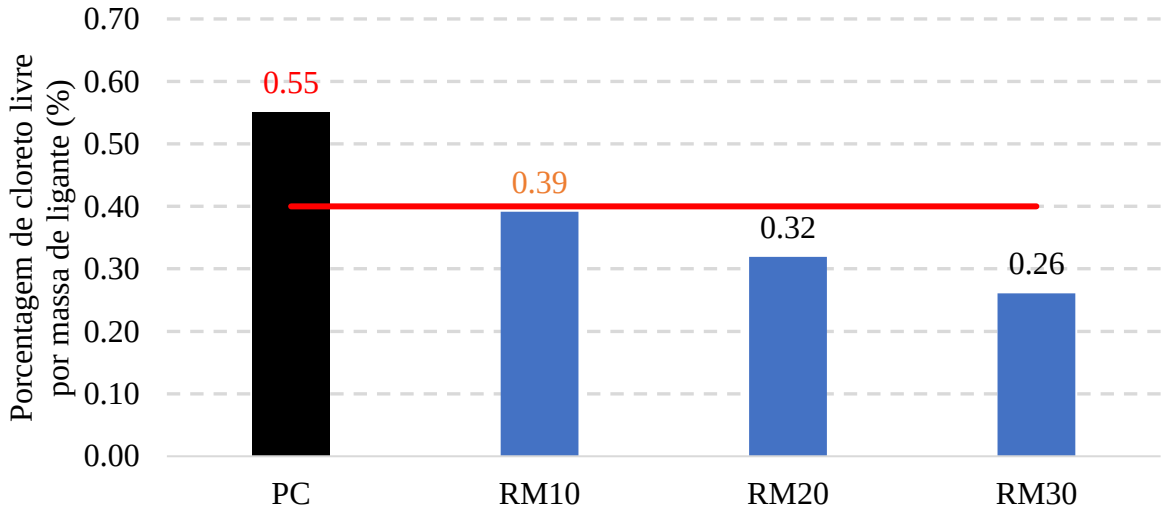


Figura 6. Porcentagem de cloreto livre por massa de ligante para o sistema de lama vermelha

Uso de cimento de aluminato de cálcio (CAC) e substituição de calcário no sistema CAC: Conforme mencionado na introdução, o CAC apresenta diferenças notáveis em relação ao cimento Portland em termos das fases que contém. Conforme demonstrado na Tabela 7, as proporções de CaO e SiO_2 foram significativamente reduzidas no sistema CAC em comparação com o sistema de cimento Portland. Por outro lado, o teor de Al_2O_2 foi igual a 10 vezes o da amostra produzida com cimento Portland. Além disso, à medida que a quantidade de calcário no sistema CAC aumentava, a concentração de SiO_2 era reduzida, enquanto a de CaO aumentava.

Tabela 7. Composições de óxidos para o sistema CAC (% em massa)

Amostra Código	**Cl^- combinado**		**Al_2O_3**		**CaO**		**SiO_2**	
	Antes	**Depois**	**Antes**	**Depois**	**Antes**	**Depois**	**Antes**	**Depois**
Cimento Portland	0,8	0,4	3.2	3.3	68,4	69,3	15.8	16.2
CAC	0,9	0,8	33,3	33,3	37.1	38,5	3.4	3.2
CAC LS10	1.0	0,8	33.1	31,9	39,8	40,8	3.2	3.0
CAC LS20	1.0	0,8	31,4	30,6	41,3|	44.1	2.8	2.6

Quando o CAC foi utilizado como ligante principal, a capacidade de combinação de cloreto atingiu até 81%, aproximadamente 1,7 vezes a do cimento Portland puro. Essa melhora se deveu ao maior teor de alumina do CAC. Além disso, a adição de calcário no sistema CAC não apresentou influência significativa, seja positiva ou negativa. Além disso, o teor de cloreto livre de todos os lotes no sistema CAC foi inferior ao valor limite.

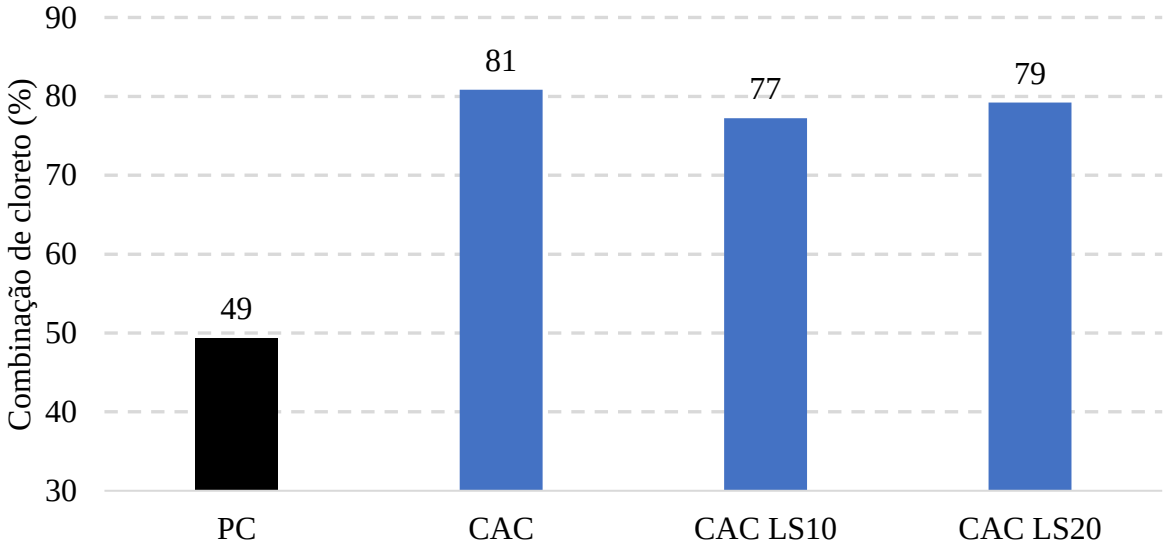


Figura 7. Combinação de cloreto para o sistema CAC (%)

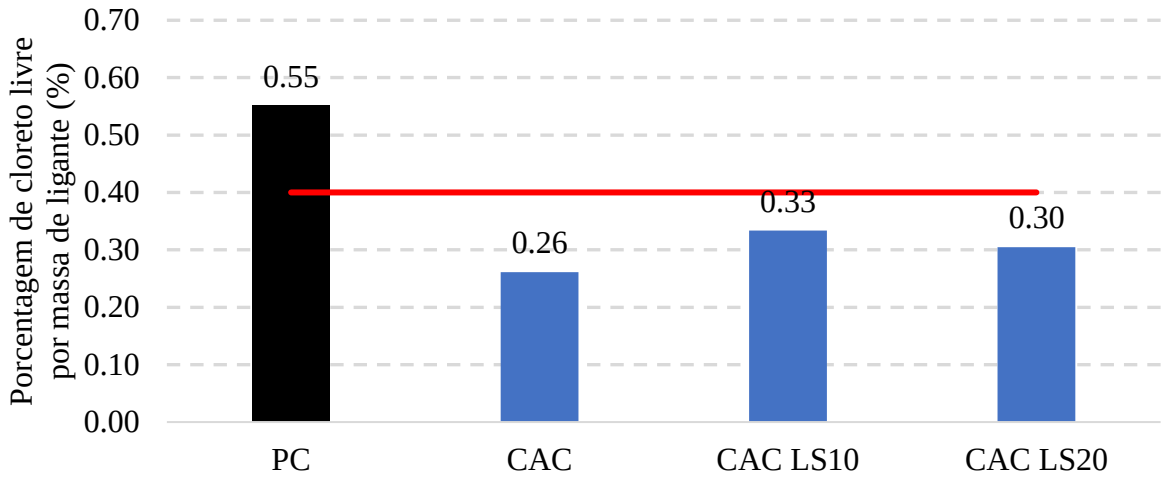
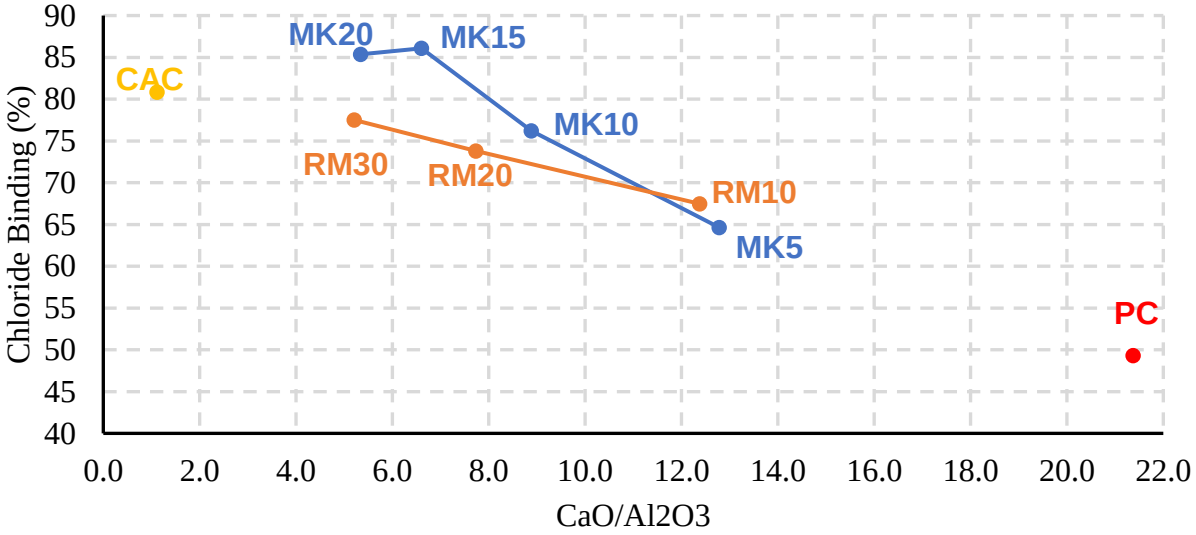
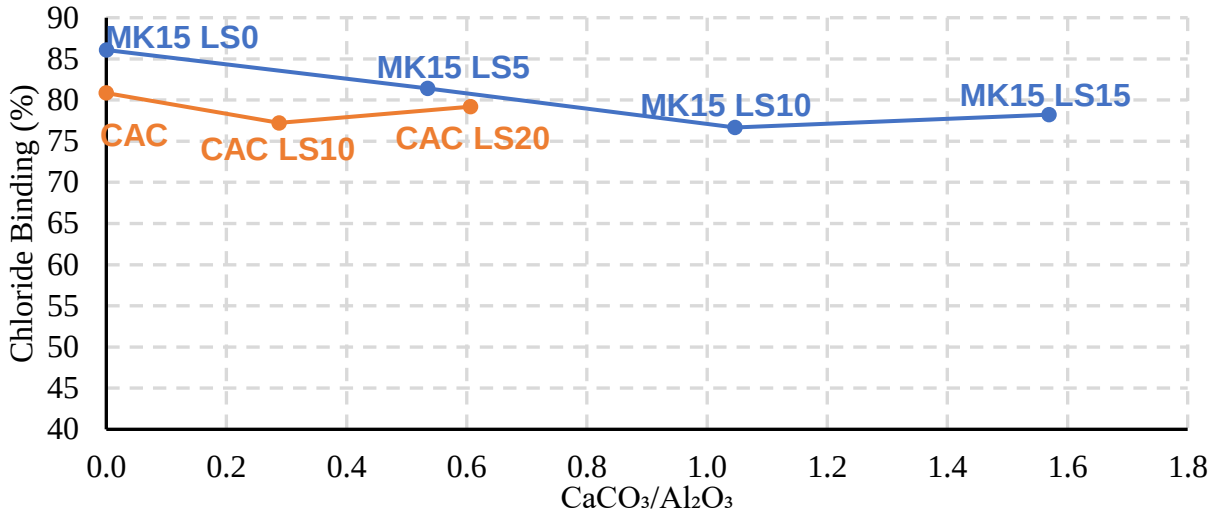


Figura 8. Porcentagem de cloreto livre por massa de ligante para o sistema CAC

Conforme afirmado anteriormente, estudos conduzidos no âmbito do ataque externo de cloreto indicaram que a capacidade de ligação de cloreto dependia da razão CaO/Al_2O_3. Foi relatado que a maior capacidade de ligação pode ser alcançada quando essa razão está entre 3 e 7 no caso de ataque externo de cloreto (Wang et al., 2019). A Figura 9a ilustra a capacidade de ligação de cloreto versus a razão CaO/Al_2O_3 para os sistemas de metacaulim, lama vermelha, cimento Portland e cimento de aluminato de cálcio. Embora a porcentagem de ligação de cloreto tenha mudado de sistema para sistema provavelmente devido ao teor de alumina reativa (Talero et al., 2011), foi observado que a capacidade de ligação de cloreto aumentou quando a razão CaO/Al_2O_3 diminuiu até 4-6. Por outro lado, está estabelecido que a fase CO_3-AFm tem o potencial de aumentar a capacidade de ligação de cloreto (H. Li et al., 2018; Zhu et al., 2022) . Foi relatado que a razão molar ótima de CO_2 para Al_2O_3 está entre 0,5 e 1, o que corresponde a aproximadamente 0,5 e 1 para $CaCO_3$ para Al_2O_3 em termos de razão de massa, para a maximização da fase CO_3-AFm (Matschei et al., 2007). A relação entre a razão $CaCO_3/Al_2O_3$ e a capacidade de ligação de cloreto para os sistemas MK LS e CAC LS é mostrada na Figura 9b. Foi observado que a capacidade de ligação de cloreto diminuiu ligeiramente quando a razão $CaCO_3/Al_2O_3$ aumentou de 0 para 0,3-0,5, embora nenhum efeito significativo tenha sido observado após 0,5.



(a)



(b)

Figura 9. Capacidade de combinação de cloreto versus a) razão CaO/Al_2O_3 e b) razão $CaCO_3/Al_2O_3$

3.2 Resistência à compressão

Os resultados dos ensaios a compressão com 28 dias são ilustrados na Figura 10. Primeiramente, observou-se que as amostras produzidas com água do mar apresentaram maior resistência do que as amostras produzidas com água doce, independentemente dos ligantes empregados. Isso foi atribuído às reações de hidratação aceleradas no meio de cloreto (Aydoğan, Dilber, et al., 2024; H. Li et al., 2018). Na maioria dos casos, o período de 28 dias é precoce para observar a atividade pozolânica dos aditivos minerais. No entanto, o uso de metacaulim como aditivo resultou em um aumento notável na resistência devido à sua alta área de superfície e estrutura reativa (Siddique & Khan, 2011; Wei & Gencturk, 2019) , exceto SW MK20, que apresentou um nível de resistência comparável ao SW PC. A taxa ótima de substituição de metacaulim para maximizar a resistência à compressão foi de 10%. A adição de calcário ao sistema MK resultou em uma redução na resistência à compressão, que foi atribuída à baixa atividade do calcário (Matschei et al., 2007; Neville, 2011) . No entanto, todos os lotes no sistema MK15 LS ainda exibiram maior resistência do que FW PC e até mesmo SW PC. Além disso, a taxa de substituição teve um impacto mínimo nos resultados observados. No sistema de lama vermelha, a utilização de lama vermelha e o aumento da taxa de substituição resultaram em uma redução gradual na resistência devido ao baixo teor de SiO_2 e à atividade pozolânica (Ribeiro et al., 2011b) . Como pode ser visto na Tabela 6, o teor de CaO foi reduzido e o teor de SiO_2 não foi afetado pela adição de lama vermelha. Como se sabe, esses óxidos estão ligados às propriedades de ligação do sistema de cimento Portland. Por outro lado, apenas a resistência à compressão do SW RM30 foi menor do que a do FW PC, o que significa que o uso de água do mar como água de mistura pode eliminar a redução de resistência causada pela adição de lama vermelha.

O uso de cimento de aluminato de cálcio aumentou significativamente a resistência à compressão em comparação ao cimento Portland, independentemente do tipo de água da mistura. Enquanto as resistências à compressão do FW PC e do SW PC foram de 47,7 e 58,7 MPa, as do FW CAC e do SW CAC foram de 66,3 e 83,5 MPa, respectivamente. Esse endurecimento rápido e alta resistência inicial são características dos cimentos de aluminato de cálcio (Scrivener et al., 2003) . A adição de calcário afetou a resistência à compressão do sistema baseado em CAC. Enquanto a taxa de substituição de 10% diminuiu a resistência em apenas 5%, o aumento da taxa de substituição para 20% resultou em uma redução de 27% na resistência. Por outro lado, a resistência do SW CAC LS20 ainda foi maior do que a do FW PC e até mesmo do SW PC.

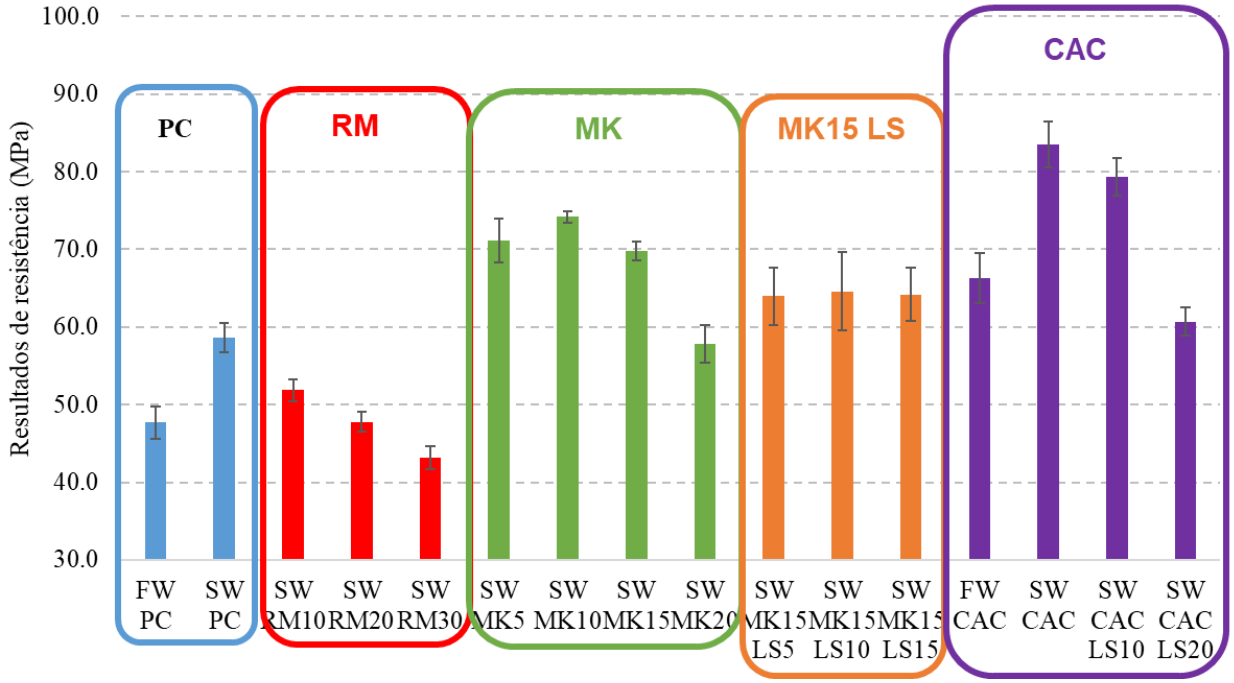


Figura 10. Resultados de resistência à compressão de pastas de cimento

4. CONCLUSÃO

O principal objetivo deste estudo foi desenvolver sistemas ligantes que minimizassem o risco de corrosão, reduzindo a concentração de cloreto livre quando a água do mar fosse utilizada como água de amassamento. Nesse contexto, foram utilizados sistemas ligantes de metacaulim, calcário, lama vermelha e CAC. Os resultados podem ser resumidos da seguinte forma:

1. A adição de **metacaulim r**esultou em um aumento de 75% na capacidade de ligação de cloreto em comparação com o sistema de cimento Portland puro, devido ao seu maior teor de alumina reativa. O MK5 apresentou um valor aproximadamente alinhado com o limite de cloreto livre, enquanto os MK10, MK15 e MK20 apresentaram valores abaixo do limite especificado, demonstrando a viabilidade do emprego de água do mar em concreto armado;
2. Apesar de uma ligeira redução na capacidade de ligação de cloreto resultante da adição de **calcário+ metacaulim**, a capacidade permaneceu 60% superior à do sistema de cimento Portland. O teor de cloreto livre de todos os lotes no sistema MK LS foi inferior ao valor limite;
3. Observou-se que a capacidade de ligação de cloreto aumentou proporcionalmente à taxa de substituição da **lama vermelha**, atingindo um valor 57% superior ao do sistema de cimento Portland. Enquanto o teor de cloreto livre do RM10 ficou próximo do limite, os do RM20 e RM30 ficaram abaixo do limite de cloreto especificado, regido pela norma EN 206.
4. Quando o **cimento aluminoso**, CAC foi utilizado como ligante principal, observou-se um aumento de 65% na capacidade de ligação de cloreto em comparação com o sistema de cimento Portland puro. A adição de **calcário** no sistema CAC não apresentou influência significativa na capacidade de ligação de cloreto. O teor de cloreto livre de todos os lotes no sistema CAC foi inferior ao valor limite;
5. Observou-se que a capacidade de ligação do cloreto aumentou quando a **razão CaO/Al_2O_3** diminuiu para 4-6. Por outro lado, observou-se que a capacidade de ligação do cloreto diminuiu ligeiramente quando a **razão $CaCO_3$ / Al_2O_3** aumentou de 0 para 0,3-0,5, embora nenhum efeito significativo tenha sido observado após 0,5.

Como resultado, espera-se que a maioria dos traços de concreto usados neste estudo minimizem, e até mesmo, eliminem o risco de corrosão do aço no concreto armado à base misturado com água do mar.

5. AGRADECIMENTOS

This study was funded by Boğaziçi University Scientific Research Projects Coordination Unit under project number 19975. Furthermore, we would like to express our gratitude to Akçansa, Çimsa, and Eti Alüminyum for their material contributions.
Este estudo foi financiado pela Unidade de Coordenação de Projetos de Pesquisa Científica da Universidade Bogazici sob o número de projeto 19975. Além disso, gostaríamos de expressar nossa gratidão a Akcansa, Cimsa e Eti Aluminyum por suas contribuições materiais.

6. REFERÊNCIAS

Angst, U., Elsener, B., Larsen, C. K., Vennesland, Ø. (2009). *Critical chloride content in reinforced concrete - A review.* Cement and Concrete Research, 39(12), 1122–1138. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.006

Ann, K. Y., Kim, T. S., Kim, J. H., Kim, S. H. (2010). *The resistance of high alumina cement against corrosion of steel in concrete.* Construction and Building Materials, 24(8), 1502–1510. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.01.022

Aydoğan, O. G., Akca, A. H., Bilici, S., Öztürk, H., Dilber, A. A., Özyurt, N. (2024). *Microstructural Examination of Black Seawater Mixed Sulfate-Resistant Cement Concrete.* Journal of Materials in Civil Engineering, 36(1). https://doi.org/10.1061/jmcee7.mteng-15962

Aydoğan, O. G., Dilber, A. A., Sepetçi, A., Tarhan, M., Özyurt, N. (2024). *Effect of Ion Concentration in the Mixing Water on Performance and Hydration Kinetics of Cement-Based Materials.* In: Ferrara, L., Muciaccia, G., Di Summa, D. (Eds) Proceedings of the RILEM Spring Convention and Conference 2024. RSCC 2024. RILEM Bookseries. https://doi.org/10.1007/978-3-031-70281-5_46

Bentz, D. P. (2006). *Modeling the influence of limestone filler on cement hydration using CEMHYD3D.* Cement and Concrete Composites, 28(2), 124–129.

Bizzozero, J. (2014). *Hydration and dimensional stability of calcium aluminate cement based systems.*

Chen, M., He, Y., Lü, L., Zhang, X. (2023). *Effect of High Content Limestone Powder on Microstructure and Mechanical Properties of Cement-based Materials.* Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition, 38(3), 557–566. https://doi.org/10.1007/s11595-023-2731-3

Cheng, S., Shui, Z., Sun, T., Huang, Y., Liu, K. (2018). *Effects of seawater and supplementary cementitious materials on the durability and microstructure of lightweight aggregate concrete.* Construction and Building Materials, 190, 1081–1090. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.178

Dhir, R. K., Limbachiya, M. C., McCarthy, M. J., Chaipanich, A. (2007). *Evaluation of Portland limestone cements for use in concrete construction.* Materials and Structures, 40, 459–473.

Díaz, B., Freire, L., Nóvoa, X. R., Pérez, M. C. (2015). *Chloride and CO2 transport in cement paste containing red mud.* Cement and Concrete Composites, 62, 178–186. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.02.011

Ebead, U., Lau, D., Lollini, F., Nanni, A., Suraneni, P., Yu, T. (2022). *A review of recent advances in the science and technology of seawater-mixed concrete*. Cement and Concrete Research, 152(December 2021), 106666. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106666

Etxeberria, M., & Gonzalez-Corominas, A. (2018). *Properties of Plain Concrete Produced Employing Recycled Aggregates and Sea Water.* International Journal of Civil Engineering, 16(9), 993–1003. https://doi.org/10.1007/s40999-017-0229-0

Evans, K. (2016). *The history, challenges, and new developments in the management and use of bauxite residue.* Journal of Sustainable Metallurgy, 2, 316–331.

Florea, M. V. A., Brouwers, H. J. H. (2012). *Chloride binding related to hydration products: Part I: Ordinary Portland Cement.* Cement and Concrete Research, 42(2), 282–290. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.016

Gbozee, M., Zheng, K., He, F., Zeng, X. (2018). *The influence of aluminum from metakaolin on chemical binding of chloride ions in hydrated cement pastes.* Applied Clay Science, 158(April), 186–194. https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.038

Ghrici, M., Kenai, S., Said-Mansour, M. (2007). *Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements.* Cement and Concrete Composites, 29(7), 542–549.

Guo, Y., Zhang, T., Tian, W., Wei, J., Yu, Q. (2019). *Physically and chemically bound chlorides in hydrated cement pastes: a comparison study of the effects of silica fume and metakaolin.* Journal of Materials Science, 54(3), 2152–2169. https://doi.org/10.1007/s10853-018-2953-5

He, Z., Zhu, X., Wang, J., Mu, M., Wang, Y. (2019). *Comparison of CO2 emissions from OPC and recycled cement production.* Construction and Building Materials, 211, 965–973.

Homayoonmehr, R., Ramezanianpour, A. A., Moodi, F., Ramezanianpour, A. M., Gevaudan, J. P. (2022). *A Review on the Effect of Metakaolin on the Chloride Binding of Concrete, Mortar, and Paste Specimens.* Sustainability (Switzerland), 14(22), 1–21. https://doi.org/10.3390/su142215022

Hu, X., Shi, C., Yuan, Q., Zhang, J., Schutter, G. De. (2018). *Influences of chloride immersion on zeta potential and chloride concentration index of cement-based materials.* Cement and Concrete Research, 106, 49–56.

Khatibmasjedi, M., Ramanathan, S., Suraneni, P., Nanni, A. (2020). *Compressive strength development of seawater-mixed concrete subject to different curing regimes.* ACI Materials Journal, 117(5), 3–12. https://doi.org/10.14359/51725973

Kim, H., Son, H. M., Lee, H. K. (2021). *Review on recent advances in securing the long-term durability of calcium aluminate cement (cac)-based systems.* Functional Composites and Structures, 3(3). https://doi.org/10.1088/2631-6331/ac1913

Lapeyre, J., Ponduru, S. A., Okoronkwo, M., Ma, H., Kumar, A. (2022). *Hydration of high-alumina calcium aluminate cements with carbonate and sulfate additives.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 147(10), 5575–5587. https://doi.org/10.1007/s10973-021-10939-4

Li, G., Zhang, A., Song, Z., Shi, C., Wang, Y., Zhang, J. (2017). *Study on the resistance to seawater corrosion of the cementitious systems containing ordinary Portland cement or/and calcium aluminate cement.* Construction and Building Materials, 157, 852–859. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.175

Li, H., Farzadnia, N., Shi, C. (2018). *The role of seawater in interaction of slag and silica fume with cement in low water-to-binder ratio pastes at the early age of hydration.* Construction and Building Materials, 185, 508–518. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.091

Li, P., Li, W., Sun, Z., Shen, L., Sheng, D. (2021). *Development of sustainable concrete incorporating seawater: A critical review on cement hydration, microstructure and mechanical strength.* Cement and Concrete Composites, 121(May), 104100. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104100

Li, Q., Geng, H., Shui, Z., Huang, Y. (2015). *Effect of metakaolin addition and seawater mixing on the properties and hydration of concrete.* Applied Clay Science, 115, 51–60. https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.043

Lim, E. D., Roxas, C. L., Gallardo, R., Nishida, T., Otsuki, N. (2015). *Strength and corrosion behavior of mortar mixed and/or cured with seawater with various fly ash replacement ratios.* Asian Journal of Civil Engineering, 16(6), 835–849.
Livesey, P. (1991). *Performances of limestone-filled cements.* Swamy RN, Blended Cements in Construction. London.
Lollini, F., Redaelli, E., Bertolini, L. (2014). *Effects of portland cement replacement with limestone on the properties of hardened concrete.* Cement and Concrete Composites, 46, 32–40. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.10.016
Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E., Scrivener, K. (2008). *Influence of limestone on the hydration of Portland cements.* Cement and Concrete Research, 38(6), 848–860. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.002
Luz, A. P., Pandolfelli, V. C. (2012). *CaCO 3 addition effect on the hydration and mechanical strength evolution of calcium aluminate cement for endodontic applications.* Ceramics International, 38(2), 1417–1425. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.09.021
Martin-Perez, B., Zibara, H., Hooton, R. D., Thomas, M. D. A. (2000). *A study of the effect of chloride binding on service life predictions.* Cement and Concrete Research, 30(8), 1215–1223.
Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F. P. (2007). *The role of calcium carbonate in cement hydration.* Cement and Concrete Research, 37(4), 551–558. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.10.013
Miller, S. A., Horvath, A., Monteiro, P. J. M. (2018). *Impacts of booming concrete production on water resources worldwide.* Nature Sustainability, 1(1), 69–76. https://doi.org/10.1038/s41893-017-0009-5
Mohammed, T. U., Hamada, H., Yamaji, T. (2004). *Performance of seawater-mixed concrete in the tidal environment.* Cement and Concrete Research, 34(4), 593–601. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.09.020
Neville, A. M. (2011). *Properties of Concrete.*
Nishida, T., Ph, D., Otsuki, N., Ph, D., Asce, M., Ohara, H. (2015). *Some Considerations for Applicability of Seawater as Mixing Water in Concrete.* Journal of Materials in Civil Engineering, 27(7). https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001006.
Ribeiro, D. V., Labrincha, J. A., Morelli, M. R. (2011a). *Chloride diffusivity in red mud-ordinary portland cement concrete determined by migration tests.* Materials Research, 14(2), 227–234. https://doi.org/10.1590/S1516-14392011005000026
Ribeiro, D. V., Labrincha, J. A., Morelli, M. R. (2011b). *Potential use of natural red mud as pozzolan for Portland cement.* Materials Research, 14(1), 60–66. https://doi.org/10.1590/S1516-14392011005000001
Rilem TC 178. (2002). *Analysis of water soluable chloride in concrete.* Materials and Structures, 35(November 2002), 586–588.
Scrivener, K. L., Newman, J., Choo, B. S. (2003). *Calcium aluminate cements.* Advanced concrete technology.
Shi, Z., Shui, Z., Li, Q., Geng, H. (2015). *Combined effect of metakaolin and sea water on performance and microstructures of concrete.* Construction and Building Materials, 74, 57–64. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.023
Siddique, R., Khan, M. I. (2011). *Supplementary Cementing Materials.*
Talero, R., Trusilewicz, L., Delgado, A., Pedrajas, C., Lannegrand, R., Rahhal, V., Mejía, R., Delvasto, S. (2011). *Comparative and semi-quantitative XRD analysis of Friedel ' s salt originating from pozzolan and Portland cement.* Construction and Building Materials, 25(5), 2370–2380. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.11.037

Thomas, M. D. A., Hooton, R. D., Scott, A., Zibara, H. (2012). *The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste.* Cement and Concrete Research, 42(1), 1–7. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.001

UNESCO. (2020). *United nations world water development report 2020: water and climate change.*https://aquadocs.org/handle/1834/42227%0Ahttps://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000372985/PDF/372985eng.pdf.multi

Wang, Y., Shui, Z., Gao, X., Huang, Y., Yu, R., Song, Q. (2020). *Chloride binding capacity and phase modification of alumina compound blended cement paste under chloride attack.* Cement and Concrete Composites, 108(March 2019), 103537. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103537

Wang, Y., Shui, Z., Gao, X., Yu, R., Huang, Y., Cheng, S. (2019). *Understanding the chloride binding and diffusion behaviors of marine concrete based on Portland limestone cement-alumina enriched pozzolans.* Construction and Building Materials, 198, 207–217. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.270

Wang, Y., Zhang, T., Lyu, G., Guo, F., Zhang, W., Zhang, Y. (2018). *Recovery of alkali and alumina from bauxite residue (red mud) and complete reuse of the treated residue.* Journal of Cleaner Production, 188, 456–465.

Wei, J., Gencturk, B. (2019). *Hydration of ternary Portland cement blends containing metakaolin and sodium bentonite.* Cement and Concrete Research, 123(May 2017), 105772. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.017

Worrell, E., Price, L., Martin, N., Hendriks, C., Meida, L. O. (2001). *Carbon Dioxide Emissions from the Global Cement Industry.* Annual Review of Energy and the Environment, 26, 303–329.

Xue, S., Zhu, F., Kong, X., Wu, C., Huang, L., Huang, N., Hartley, W. (2016). *A review of the characterization and revegetation of bauxite residues (Red mud)le.* Environmental Science and Pollution Research, 23, 1120–1132.

Younis, A., Ebead, U., Suraneni, P., Nanni, A. (2018). *Fresh and hardened properties of seawater-mixed concrete.* Construction and Building Materials, 190, 276–286. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.126

Zhang, J., Zhang, N., Li, C., Zhang, Y. (2021). *Strength development mechanism of a marine binding material with red mud and seawater.* Construction and Building Materials, 303(August), 124428. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124428

Zhao, Y., Hu, X., Shi, C., Yuan, Q., Zhu, D. (2021). *Determination of free chloride in seawater cement paste with low water-binder ratio.* Cement and Concrete Composites, 124(August), 104217. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104217

Zhu, Z., Wang, Z., Xu, L., Peng, X., Zhou, Y., Wu, K. (2022). *Phase-dependent study of chloride binding capacity and its relation to the properties of CAC.* Journal of Building Engineering, 46(September 2021), 103718. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103718