

# The role of metakaolin in the protection of concrete against the deleterious action of chlorides

## O papel do metacaulim na proteção dos concretos contra a ação deletéria de cloretos

C. P. FIGUEIREDO <sup>a</sup>  
cristiano.p.figueiredo@gmail.com

F. B. SANTOS <sup>b</sup>  
engfernandobs@gmail.com

O. CASCUDO <sup>b,c</sup>  
ocascudo@gmail.com

H. CARASEK <sup>b,c</sup>  
hcarasek@gmail.com

P. CACHIM <sup>a,e</sup>  
pcachim@ua.pt

A. VELOSA <sup>a,d</sup>  
avelosa@ua.pt

### Abstract

The objective of this study is to evaluate the protective capacity of concretes produced with metakaolin in relation to the transportation and penetration of chlorides. Thus, from a commercial concrete of  $f_{ck}$  equal to 30 MPa, more two other concretes were produced by replacing 10% of cement by metakaolin, by weight. In one of them, it was kept the same water/binder of the initial reference mix design ( $w/b = 0.60$ ), and in the other concrete the compressive strength remained fixed. In all three mixes, the same range of concrete consistency was maintained, with a slump equal to (100 + 10) mm. The front of chlorides in the cement matrix was evaluated by spraying a solution of silver nitrate, after an attack of 8 weekly cycles of wetting and drying using a solution containing chlorides. To obtain an indicative of the internal structure of the concretes, it was carried out the test of water absorption by immersion, which permitted an evaluation of the concrete open porosity, as well as it was performed the analysis of concrete samples by means of XRD and SEM. These studies aimed to verify the potential of metakaolin in fixing chlorides in the form of Friedel's salt, besides providing microstructural analysis of the concretes. It was concluded with this work that the incorporation of metakaolin decreases the diffusivity of chlorides to the extent that this mineral addition produces refinement of the concrete pore structure and also because it induces the formation of Friedel's salt, which becomes it an effective agent in preventing the corrosion of reinforcement in chloride-rich environments.

**Keywords:** metakaolin, concrete, chlorides, Friedel's salt, durability.

### Resumo

O objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de proteção de concretos produzidos com metacaulim em relação ao transporte e penetração de cloretos. Para tanto, a partir de um concreto comercial de  $f_{ck}$  igual a 30 MPa, foram produzidos mais dois concretos substituindo-se 10% da massa de cimento por metacaulim, a saber: em um dos concretos manteve-se a mesma relação água/aglomerante do traço inicial de referência ( $a/ag = 0,60$ ) e no outro manteve-se fixa a resistência à compressão. Em todas as três dosagens foi mantida a mesma faixa de consistência do concreto, com abatimento igual a (100 + 10) mm. A frente de cloretos na matriz cimentícia foi avaliada por meio da aspersão de solução de nitrato de prata, após ataque de 8 ciclos semanais de molhagem e secagem em solução contendo cloretos. Foram, então, realizadas avaliações da porosidade aberta, a partir do ensaio de absorção de água por imersão, para se ter um indicativo da estrutura interna dos concretos, assim como se procederam análises de DRX e MEV em amostras de concreto. Estes estudos objetivaram verificar as potencialidades do metacaulim na fixação de cloretos na forma de sal de Friedel, além de propiciar as análises microestruturais dos concretos. Concluiu-se com o trabalho que a incorporação de metacaulim diminui a difusividade de cloretos, na medida em que essa adição mineral produz refinamento da estrutura de poros do concreto e também porque ela induz à formação de sal de Friedel, o que a torna um agente eficaz na prevenção da corrosão das armaduras em ambientes ricos em cloretos.

**Palavras-chave:** metacaulim, concreto, cloretos, sal de Friedel, durabilidade.

<sup>a</sup> Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Aveiro, Portugal;

<sup>b</sup> Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Brasil;

<sup>c</sup> PPG-GECON - Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Brasil;

<sup>d</sup> GEOBIOTEC, Universidade de Aveiro, Portugal;

<sup>e</sup> LABEST, Universidade de Aveiro, Portugal.

## 1. Introdução

As preocupações ambientais causadas pela extração de matérias primas e emissão de  $\text{CO}_2$  na produção do cimento Portland levaram a pressões para a redução do consumo deste constituinte do concreto, conjugadas à necessidade de se aumentar a durabilidade [1]. Nesse contexto, surgem como alternativas as adições minerais, entre elas o metacaulim (MK), que pela primeira vez foi incorporado ao concreto em 1962 na barragem de Jupuí, no Brasil, sendo obtido pela calcinação de argilas ricas em caulinita a temperaturas entre  $650^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$  [2]. Trata-se de um material pozzolânico, altamente reativo [3, 4], cuja mineralogia sílico-aluminosa retrata tipicamente os seguintes constituintes e teores: 50%-55% de  $\text{SiO}_2$  e 40%-45% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Arikan *et al.* [5] afirmam que a principal vantagem no uso de MK em concretos e cimentos é a sua alta atividade pozzolânica, ou seja, a capacidade de reagir com o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  produzido durante o processo de hidratação do cimento Portland (CP), formando silicatos e aluminatos de cálcio hidratados. Por ser um material muito fino, 99,9% de partículas com tamanho menor que  $16\ \mu\text{m}$  e com um tamanho médio de aproximadamente  $3\ \mu\text{m}$ , tendo assim alta superfície específica, o metacaulim possui a capacidade de acelerar a reação pozzolânica [6, 7].

A incorporação no concreto de partículas “superfinas” de MK resulta num efeito de microfíler, melhorando assim o empacotamento da matriz cimentícia. Dessa forma, o emprego de MK em pastas de cimento leva a um refinamento da estrutura dos poros [5, 8].

A substituição parcial de CP por MK aumenta a resistência à compressão do concreto. Li e Ding [9] observaram que o ganho de resistência máximo acontece para uma substituição de 10%. Kim *et al.* [10], por sua vez, observaram que a melhoria nas propriedades mecânicas não variava muito para taxas entre 10% e 15%, mas que havia uma diminuição da resistência para taxas iguais a 20% ou superiores, o que denota haver uma faixa de substituição ótima. Nesse trabalho, os autores concluíram que o melhor teor de substituição foi igual a 10%, de forma a se obter uma boa relação entre o custo do metacaulim e a melhoria de desempenho alcançada. Uma informação adicional a agregar sobre os teores ótimos de substituição é trazida por Oliveira e Cascudo [11], e Galvão e Cascudo [12]. Segundo esses autores, o teor ótimo de uma adição mineral ao concreto (em substituição ao cimento) é definido pela sua finura, de modo que quanto mais fino o material menor o teor ótimo. De acordo com os citados estudos, os teores ótimos de diferentes metacaulins variaram numa faixa de 8% a 20%, sendo a finura do MK o aspecto determinante para a definição do teor ótimo.

No que tange à durabilidade das estruturas, a entrada de cloretos no concreto, que traz como consequência os graves problemas de corrosão das armaduras, ocorre, essencialmente, por três mecanismos de transporte: absorção, permeabilidade e difusão, podendo haver a combinação de dois desses mecanismos e, em situações específicas, até os três mecanismos [13-17]. Existe ainda um quarto mecanismo de transporte, a migração iônica [13, 14, 18-20], motivada por campos elétricos externos aplicados, no entanto esse mecanismo é bastante improvável em situações de serviço, sendo presente nos métodos acelerados de penetração de cloretos ou para determinação do coeficiente de difusão aparente em ensaios de migração [21].

A difusão é, então, tida como o principal processo de transporte de íons cloro para o interior do concreto. Porém, sua descrição baseada estritamente nas leis de Fick consiste em uma simplificação, já que o mecanismo real é muito mais complexo. Como discutido por Ollivier e Torrenti [21], a presença de outros íons na solução dos poros (íons de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ , etc.) interferem na velocidade de ingresso do

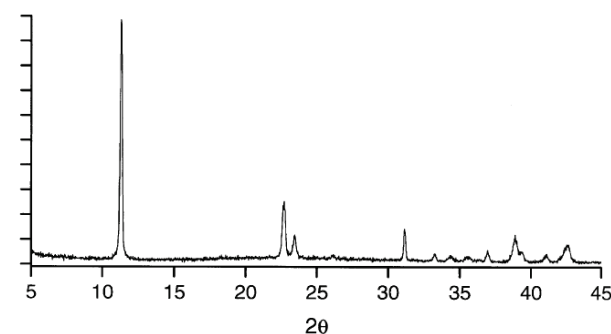
$\text{Cl}^-$ , acelerando ou retardando sua penetração (por mecanismos de repulsão ou atração entre cargas elétricas), o que altera as previsões baseadas em difusão pura, conforme as leis de Fick. Além disso, se o cobrimento for pouco espesso ou caso ele se apresente com elevada porosidade, permitindo com isso a ocorrência de processos de molhagem e secagem no concreto, a absorção capilar pode ser o mecanismo dominante [13, 22, 23], o que torna a modelagem do processo como um todo algo muito complexo.

O uso apropriado de materiais pozzolânicos pode aumentar de forma significativa a durabilidade em longo prazo do concreto. Gruber *et al.* [24] verificaram uma redução da penetração de cloretos de 50% e 60% para substituições do cimento de 8% e 12%, respectivamente, por um metacaulim de alta reatividade. Carasek *et al.* [25] verificaram a capacidade do ensaio AASHTO T277, normalizado pela ASTM C 1202, de avaliar a capacidade de proteção de diferentes concretos expostos aos cloretos. Nesta pesquisa foram estudadas várias formulações de concreto, assim como várias adições minerais. Demonstrou-se que o MK, assim como outras adições minerais, é eficaz na redução da permeabilidade aos cloretos nos diferentes concretos analisados.

A difusão de cloretos através do concreto depende, principalmente, da microestrutura do concreto ou argamassa e da capacidade de fixação desses íons, sendo este um fator que reduz substancialmente a taxa de transporte dos cloretos [26-28]. Para misturas de cimento Portland comum, o principal mecanismo de fixação de cloretos é a formação de sal de Friedel e de complexos relacionados aos aluminatos [29]. O composto anidro do CP que reage quimicamente e mais rapidamente com os cloretos é o aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ). O produto dessa reação é conhecido como sal de Friedel (Fs) e a sua fórmula química é:  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Assim, um CP com um maior teor de  $\text{C}_3\text{A}$  é recomendado para garantir a integridade do aço do concreto armado exposto a ambientes ricos em cloretos [30].

Nas misturas com materiais cimentícios suplementares, como o MK, acredita-se que a capacidade de fixação é função do conteúdo de aluminatos [28]. Um estudo recente de Talero *et al.* [30] demonstrou que a formação de sal de Friedel de misturas de CP e pozzolana está principalmente relacionada com o teor de alumina reativa de cada pozzolana. Foi demonstrado que a taxa de formação de Fs devida à alumina reativa é muito maior do que aquela referente ao  $\text{C}_3\text{A}$ , estabelecendo-se, assim, Fs de formação rápida no primeiro caso, sendo de formação lenta o Fs resultante do  $\text{C}_3\text{A}$  do cimento. Nessa linha, Bothe *et al.* [31]

Figura 1 – Difratoograma de raios X de uma amostra de sal de Friedel, de acordo com Bothe *et al.* [31]



**Tabela 1 – Caracterizações químicas do cimento e do metacaulim obtidas por fluorescência de raio X (FRX)**

Constituintes	Cimento CP V-ARI RS (%)	Metacaulim (%)
SiO <sub>2</sub>	26,24	57,81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,57	34,97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,58	1,72
CaO	47,98	0,05
MgO	5,63	0,54
SO <sub>3</sub>	5,30	0,03
Perda ao fogo	1,36	1,88

prepararam uma série de pastas contendo sal de Friedel em equilíbrio com outros sólidos incluindo Al(OH)<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> e 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. A fase sólida extraída de uma das preparações mostrou, por meio de difração de raios X, ser uma fase pura Cl-AFm, como se pode ver no difratograma da Figura 1. Esses autores concluíram, então, que a formação de sal de Friedel em presença do C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> atua como um fixador do excesso de cloretos, corroborando assim os vários estudos citados. Além da ação química de fixação de cloretos na forma de sal de Friedel, o MK também produz um mecanismo físico de proteção, uma vez que contribui para um refinamento de poros da pasta de cimento endurecida do concreto. Com o refinamento, os poros tornam-se menos interconectados e mais tortuosos, o que dificulta a penetração de cloretos [21]. Isto se reflete em ganhos consideráveis em relação ao desempenho frente à corrosão das armaduras [32].

Posto o presente cenário, o objetivo geral deste trabalho é, então, compreender melhor o mecanismo global de proteção dado pela presença de MK no concreto, no tocante à ação de cloretos. Este objetivo pode ser dividido em etapas, começando por uma avaliação do papel do MK na penetração de Cl<sup>-</sup>, passando por uma avaliação da estrutura interna de concretos com MK e, por fim, verificando o

**Tabela 2 – Características físicas e atividade pozolânica dos aglomerantes utilizados**

	Cimento CP V-ARI RS	Metacaulim
Massa específica <sup>1</sup> (kg/dm <sup>3</sup> )	3,11	2,57
Área específica (m <sup>2</sup> /kg)	411 (Blaine) <sup>2</sup>	19 430 (BET)
Chapelle modificado <sup>3</sup>	-	907 mg Ca(OH) <sub>2</sub> /g

<sup>1</sup> ABNT NBR NM 23: 2001 (Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica);

<sup>2</sup> ABNT NBR NM 76: 1998 (Cimento Portland – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar);

<sup>3</sup> ABNT NBR 15895: 2010 (Mat. Pozolânicos: Determ. do teor de hidróxido de cálcio fixado – Mét. Chapelle modificado).

mecanismo de fixação de cloretos na forma de sal de Friedel.

Procura-se também analisar o efeito da presença do MK em concretos na mesma faixa de resistência, verificando de que forma a diminuição de aglomerante (ligante) e o aumento da relação água/aglomerante, compensada pela presença de MK, interferem em parâmetros de durabilidade associados aos cloretos.

## 2. Materiais e programa experimental

Para avaliar o efeito da presença de metacaulim no concreto quanto à ação dos cloretos, foi elaborado um programa experimental que envolveu a concepção de três diferentes concretos. Além do concreto de referência, sem substituição, foram preparadas mais duas misturas com substituição de 10% de cimento por metacaulim. Em uma delas aumentou-se a relação água/aglomerante (*a/ag*) na perspectiva de igualar a resistência mecânica com a mistura de referência e perceber o efeito da porosidade na progressão dos cloretos na matriz cimentícia (análise de misturas sob o mesmo patamar de resistência). Na outra mistura, manteve-se rigidamente a mesma relação *a/ag* do concreto de referência, o que significa um padrão de resistência mais elevado para o concreto com metacaulim.

### 2.1 Materiais

#### 2.1.1 Cimento

O cimento utilizado foi um CP V-ARI RS, caracterizado por conferir uma resistência elevada nos primeiros momentos de cura do concreto e por possuir resistência aos sulfatos; a caracterização química e física do cimento está apresentada nas Tabelas 1 e 2.

#### 2.1.2 Metacaulim

Foi utilizado MK de alta reatividade produzido pela empresa Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio Ltda. Este material é caracte-

**Tabela 3 – Propriedades físicas do MK e limites preconizados**

	Valor determinado	Limites NBR 15894 (33)
Finura <sup>1</sup> (resíduo na # 45 µm)	6,5%	< 10,0%
Massa específica <sup>2</sup> (kg/dm <sup>3</sup> ) – ME	2,57	-
Massa unitária (kg/dm <sup>3</sup> ) – MU	0,62	-

<sup>1</sup> ABNT NBR 15894-3: 2010 (Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 3: determinação da finura por meio da peneira 45 µm);

<sup>2</sup> ABNT NBR NM 23: 2001 (Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica).

Tabela 4 – Principais características dos agregados

Porcentagem utilizada no traço (%)	Material	Massa específica <sup>1,2</sup> (kg/dm <sup>3</sup> )	Massa unitária <sup>3</sup> (kg/dm <sup>3</sup> )	Módulo de finura <sup>4</sup>	D <sub>máx</sub> <sup>4</sup> (mm)	Material pulverulento <sup>5</sup> (%)	Natureza mineralógica/litológica
Areia 30%	Areia artificial	2,68	1,61	3,18	4,75	2,80	Resíduo de granulito
Areia 70%	Areia natural	2,68	1,55	1,74	1,18	0,60	Quartzosa
Brita 30%	Brita 0 (4,75/12,5)	2,60	1,41	5,86	12,5	1,40	Granulito
Brita 70%	Brita 1 (9,5/25)	2,62	1,40	6,96	25,0	0,60	Granulito

<sup>1</sup> ABNT NBR NM 52: 2009 (Agregado miúdo – Determinação da massa específica e massa específica aparente);

<sup>2</sup> ABNT NBR NM 53: 2009 (Agregado graúdo – Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água);

<sup>3</sup> ABNT NBR NM 45: 2006 (Agregados – Determinação da massa unitária e do volume de vazios);

<sup>4</sup> ABNT NBR NM 248: 2003 (Agregados – Determinação da composição granulométrica);

<sup>5</sup> ABNT NBR NM 46: 2003 (Agregados – Determinação do material fino que passa através da peneira 75 um, por lavagem).

terizado por conter um alto teor em alumina, ser bastante fino e ter elevada área específica, como se pode verificar nas Tabelas 1 a 3.

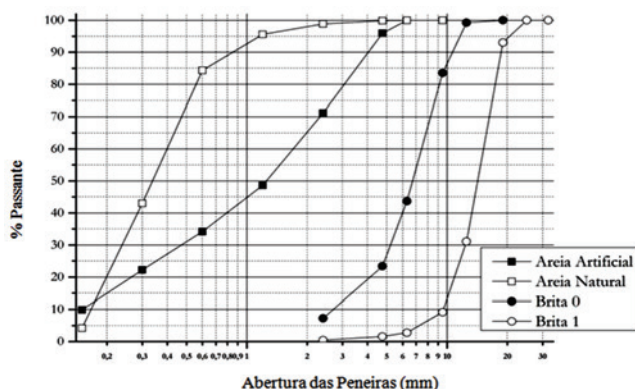
### 2.1.3 Agregados

Na Tabela 4 são apresentadas as principais características dos agregados utilizados. Na Figura 2 são sobrepostas as curvas da distribuição granulométrica para uma melhor visualização da distribuição de agregados nas misturas realizadas.

### 2.1.4 Aditivos plastificante e superplastificante

Para se manter o abatimento obtido pelo cone de Abrams dentro dos valores definidos foi usado um aditivo plastificante de pega retardada (PR) com alto poder de redução de água para concreto e acelerador de resistência (Sikament® 815). Foi também usado aditivo superplastificante à base de policarboxilato – SP-II N (Sika ViscoCret® 6500) para dispersar o MK antes de ser incluído na mistura e, assim, conseguir uma mistura homogênea. As características de densidade e pH dos aditivos utilizados encontram-se na Tabela 5.

Figura 2 – Curvas de distribuição granulométrica dos agregados empregados



### 2.1.5 Concretos estudados

O concreto de referência utilizado foi obtido de um traço comercial habitualmente produzido por uma empresa de serviço de concretagem da região metropolitana de Goiânia, no Centro Oeste do Brasil. Este traço de concreto foi formulado a partir do método de dosagem de concretos do IPT-EPUSP-IBRACON [34].

A formulação base ou de referência (Mref) era a de um concreto de  $f_{ck} = 30$  MPa, com relação a/c = 0,60 e abatimento do tronco de cone igual a (100±20) mm. A partir deste concreto base, foram obtidas duas novas formulações. A primeira (M1) apenas substituindo 10% de cimento por MK, em massa, e mantendo-se a mesma relação a/ag de Mref; e a segunda (M2) substituindo 10% de cimento por MK, em massa, mas aumentando a relação a/ag, de maneira a manter a resistência à compressão do concreto em valores similares à mistura de referência. Os detalhes das misturas estão representados na Tabela 6.

Para o estudo experimental, foram preparados corpos de prova cilíndricos de 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura. Ao final de 24 horas da moldagem, esses corpos de prova cilíndricos foram desmoldados, identificados e colocados dentro de tanques de água saturada com cal, de acordo com a ANBT NBR 9479: 2006 [35]. Os corpos de prova permaneceram nessas condições durante 27 dias, totalizando assim 28 dias de cura úmida, exceção feita aos corpos de prova destinados aos ensaios de resistência à com-

Tabela 5 – Caracterização dos aditivos\*

Aditivo	Densidade (kg/dm <sup>3</sup> )	pH
Plastificante – PR (Sikament® 815)	(1,22 ± 0,02)	(5,0 ± 1,0)
Superplastificante – SP-II N (Sika ViscoCret® 6500)	(1,08 ± 0,02)	(5,0 ± 1,0)

\* Dados de caracterização fornecidos pelo fabricante.



pressão aos 7 dias, que foram removidos do tanque de cura nesta idade, algumas horas antes do ensaio.

## 2.2 Métodos empregados

Foi realizada uma campanha experimental que permitiu conhecer o comportamento do concreto com metacaulim relativamente à presença de cloretos e também avaliar a influência desta pozolana no desempenho mecânico do concreto. Excetuando a avaliação da resistência à compressão, todas as demais análises foram realizadas após a idade de 90 dias. Entre 28 e 90 dias, os corpos de prova ficaram armazenados em ambiente de laboratório, protegidos de incidência solar, de ventos e de umidade externa.

Ressalta-se que para os ensaios de difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram reservados 4 corpos de prova no total, por tipo de concreto. Desse total, 2 corpos de prova foram submetidos ao ataque por cloretos e 2 não foram atacados, de modo que as amostras para esses dois ensaios (DRX e MEV) foram obtidas desses corpos de prova. Nas análises ao microscópio, foram obtidas amostras de duas formas diferentes: por fratura e por corte. No primeiro caso, as amostras foram reduzidas para volumes aproximadamente cúbicos com 1 cm de lado, com o cuidado de se preservar a face fraturada (face efetiva de análise, sobre a qual incidia o feixe de elétrons); no segundo caso, quando se procedeu ao mapeamento de elementos (como se comenta mais adiante, no subitem 2.2.4), as amostras eram cortadas (com as mesmas dimensões anteriores), e em seguida impregnadas e polidas, para análise do perfil de revestimento. Nas análises por DRX, as amostras eram extraídas de maneira similar às de microscopia, porém ao final elas eram pulverizadas (moídas), de modo que a análise se deu com as amostras na forma de pó.

### 2.2.1 Resistência à compressão

Foram realizados ensaios de resistência à compressão nas idades de 7, 28 e 90 dias, submetendo-se 3 corpos de prova cilíndricos de cada situação estudada à compressão axial, seguindo as prescrições de ensaio constantes na norma ABNT NBR 5739: 2007 [36].

### 2.2.2 Ataque de cloretos

Após 90 dias de uma cura inicial e padronizada, conforme comentado anteriormente, procedeu-se a um ataque de cloretos nas três séries de concreto em estudo. Foram designados 2 corpos de prova no total, por tipo de concreto, para esse ataque, com posterior análise da frente de cloretos (subitem 2.2.5) e investigação mine-

ralógica e da estrutura interna (pós ataque), por difratometria de raios X e por microscopia eletrônica de varredura (subitens 2.2.3 e 2.2.4). Esse ataque consistiu em submeter os corpos de prova ao contato com uma solução de 10% de cloreto de sódio, em massa, por meio da realização de 8 ciclos semanais de molhagem e secagem (ciclos constituídos de 3 dias de imersão, seguidos de 4 dias de secagem ao ar, em ambiente de laboratório, cuja umidade relativa do ar variou de 10% a 30% no período do ensaio).

### 2.2.3 Difratometria de raios X (DRX)

Dos corpos de prova cilíndricos, como comentado anteriormente, cortaram-se amostras menores, que foram posteriormente pulverizadas, com o cuidado de se separar os agregados graúdos da argamassa do concreto. Estas amostras foram então analisadas no Difratômetro de Raios X Philips X-Pert Pro, no Laboratório de Materiais do Departamento de Geociências, e no Difratômetro de Raios X Rigaku PMG-VH, com radiação  $\text{CuK}\alpha=1,5405 \text{ \AA}$ , no Laboratório de DRX do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, ambos na Universidade de Aveiro, em Portugal. Através desta técnica buscou-se detectar a presença de sal de Friedel, além dos produtos esperados de hidratação do cimento.

### 2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram observadas amostras por fratura e por corte. As amostras por corte foram impregnadas com resina epoxy Araldite®, tendo sido posteriormente polidas de forma a expor uma superfície regular, permitindo o mapeamento de elementos. Neste caso, as imagens foram produzidas empregando-se detectores de elétrons retroespalhados (detectores BSE - *Back-Scattered Electrons*). As amostras fraturadas, avaliadas por meio de sinais de elétrons secundários (SE - *Secondary Electrons*), foram analisadas no LABMIC/UFG - Brasil (Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução, da Universidade Federal de Goiás), por meio de um microscópio eletrônico de varredura JSM - 6610, da marca JEOL, equipado com EDS, modelo *NSS Spectral Imaging*, da marca *ThermoScientific*. As amostras polidas foram analisadas no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro no Laboratório de Microscopia - UA - Portugal, utilizando um microscópio eletrônico de varredura Hitachi SU-70.

Em ambas as análises ao MEV, eram fixadas 3 amostras por vez no porta amostras, sendo uma amostra de cada tipo de concreto. Como eram 2 corpos de prova por tipo de concreto (atacados ou não atacados), sempre se tinham 6 amostras analisadas ao MEV por tipo de concreto, tanto para amostras fraturadas, quanto para amostras polidas, e considerando o concreto atacado por cloretos ou não.

Tabela 6 - Formulação dos concretos estudados

Concretos	Aglomerante (CP + MK) (kg/m <sup>3</sup> )	Cimento (kg/m <sup>3</sup> )	Traço unitário (massa) aglomerante:areia:pedra	a/ag
Mref (100% PC)	330,0	330,0	1 : 2,42 : 3,16	0,60
M1 (90%PC + 10%MK)	327,0	294,3	(0,9:0,1) : 2,44 : 3,18	0,60
M2 (90%PC + 10%MK)	288,0	259,2	(0,9:0,1) : 2,88 : 3,58	0,68

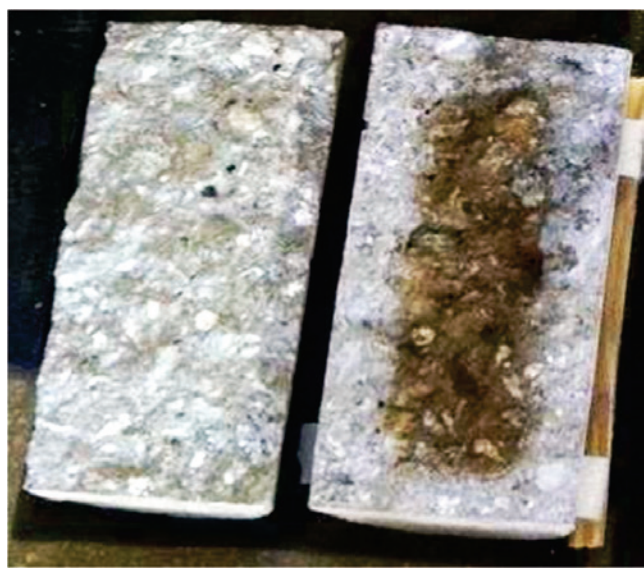
**2.2.5 Avaliação da frente de cloretos por meio da aspersão de indicador à base de nitrato de prata**

Após os oito ciclos de molhagem e secagem em solução contendo cloretos (na sequência de 90 dias de cura inicial), romperam-se os corpos de prova cilíndricos de concreto por compressão diametral, de acordo com a ABNT NBR 7222: 2010 [37]. Na face fraturada dos corpos de prova foi feita aspersão de solução de nitrato de prata (0,05 M). O nitrato de prata ao reagir com os cloretos presentes no concreto forma um composto esbranquiçado/prateado, decorrente da precipitação de cloreto de prata, contrastando assim com a zona não atacada, de coloração mais escura (Figura 3), o que permite mensurar a profundidade da frente de cloretos no concreto. Utilizando o programa informático ImageJ [38], foi possível, por meio da relação das dimensões da fotografia com a medida real, marcar uma distância de 30 mm a partir do topo do corpo de prova cilíndrico rompido, correspondendo ao local da primeira medida de penetração lateral e retirar-se mais 7 medidas (uma a cada 20 mm). Assim, tiraram-se medidas do avanço da frente de cloretos, representado pela área esbranquiçada, em 16 pontos das paredes laterais do cilindro (8 em cada lado). Foram analisados 2 corpos de prova cilíndricos para cada mistura, de modo que o valor final assumido como representativo da penetração da frente de cloretos resultou na média das medidas obtidas em 32 pontos para cada concreto.

**2.2.6 Índice de vazios (porosidade aberta)**

Foi analisado o índice de vazios de amostras retiradas dos

**Figura 3 – Resultado da aspersão de nitrato de prata no corpo de prova do concreto de referência (Mref) rompido por compressão diametral. A aspersão foi realizada na banda rompida do lado direito na figura, podendo-se perceber uma zona periférica mais clara típica da frente de cloretos e uma zona interior mais escura (no núcleo do corpo de prova) não atingida pelos cloretos**



cilindros para se obter uma indicação da estrutura porosa dos diferentes concretos. Este ensaio permite avaliar a porcentagem de poros abertos, ou seja, comunicáveis com o exterior, em relação à amostra considerada. Parte dos procedimentos empregados neste ensaio seguiu as recomendações da ABNT NBR 9778: 2009 [39], e foram empregados 3 corpos de prova cilíndricos de 10 cm de diâmetro por 20 cm de altura, na idade de 90 dias, para cada traço de concreto. A medição efetuada foi baseada no princípio de Arquimedes. O líquido usado foi a água. A porcentagem de poros abertos foi calculada segundo a seguinte expressão:

$$\Phi = \frac{W_{sat} - W_{seco}}{W_{sat} - W_{sub}} \times 100 (\%) \tag{1}$$

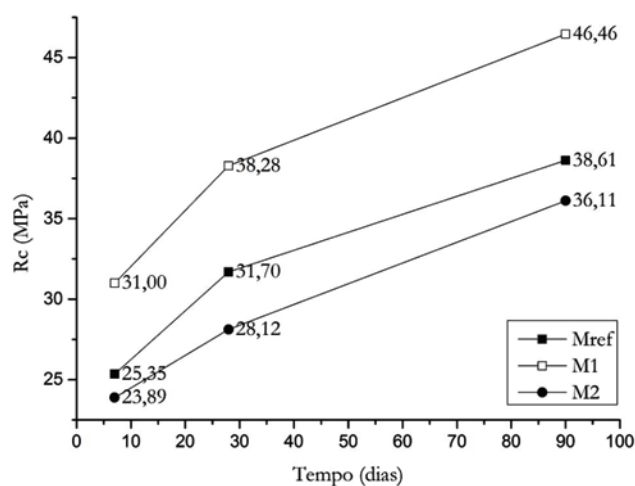
Na Equação 1,  $\Phi$  representa o índice de vazios (porosidade aberta),  $W_{sat}$  é a massa da amostra com os poros saturados,  $W_{seco}$  é a massa da amostra seca e  $W_{sub}$  é a massa da amostra submersa com os poros saturados.

**3. Resultados e discussão**

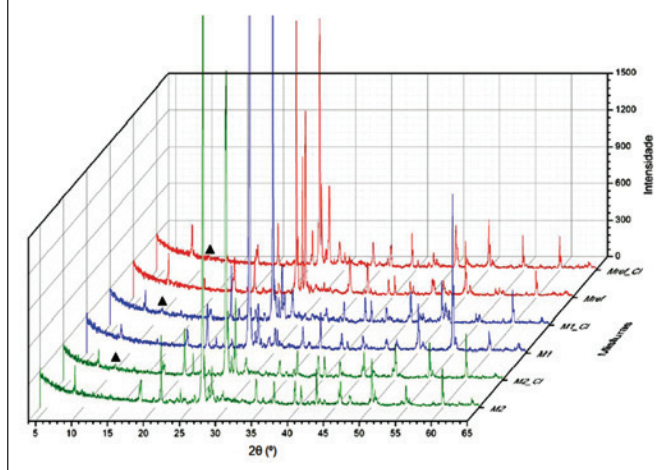
**3.1 Resistência à compressão**

A Figura 4 apresenta os valores médios da resistência à compressão ( $R_c$ ) aos 7, 28 e 90 dias. Confirma-se que a mistura com substituição de 10% do cimento por MK e com mesma relação a/ag atinge valores de resistência superiores aos da mistura de referência (Mref) para todas as idades. A mistura M2, apesar de não igualar os valores de resistência de Mref, consegue obter valores bastante próximos. Conseguiu-se assim obter um concreto na mesma faixa de resistência aumentando a relação a/ag. Esses dados permitem avaliar a taxa de crescimento da resistência das diversas misturas. Nos primeiros 7 dias, a mistura com

**Figura 4 – Resistência à compressão ( $R_c$ ) ao longo do tempo (valores médios aos 7, 28 e 90 dias)**



**Figura 5 – Difratomogramas de todas as misturas, para  $2\theta$  variando de  $4^\circ$  a  $65^\circ$ . Legenda:  $\blacktriangle$  = Sal de Friedel**

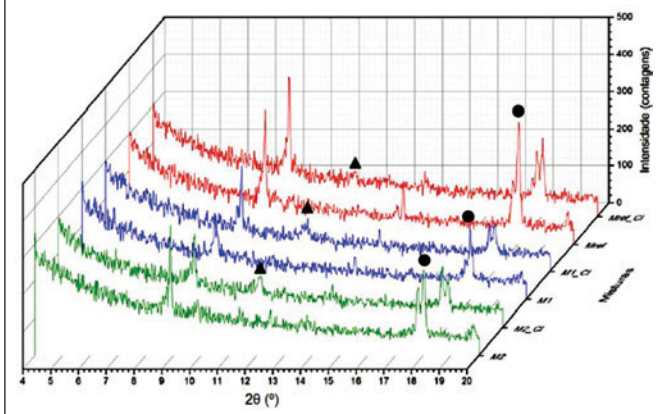


maior ganho de resistência, em termos médios, é M1. M2 tem um aumento de resistência mais lento, por diminuição do aglomerante. Em termos de resistência média, a mistura com maiores ganhos de crescimento é a mistura M1, provavelmente devido à hidratação do cimento conjugada com as reações pozolânicas do MK e ao seu efeito filer, densificador da microestrutura do concreto. A mistura M2 tem uma taxa de crescimento de resistência mais reduzida que Mref no primeiro segmento, dos 7 aos 28 dias. Esta taxa aumenta para o período dos 28 aos 90 dias, permitindo obter uma resistência próxima de Mref.

Percebe-se, desses resultados, o benefício da substituição de parte do cimento por MK em relação à resistência mecânica à compressão, podendo com uma substituição de 10% obterem-se ganhos de 20% de resistência. Aumentando a relação a/ag (M2), por diminuição do ligante, é possível, com a adição de MK, ter uma resistência

**Figura 6 – Espectros da difração de raios X dos concretos, restringindo-se  $2\theta$  até  $20^\circ$ .**

Legenda:  $\blacktriangle$  = Sal de Friedel e  $\bullet$  =  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Portlandita)



mecânica da mesma ordem de grandeza da resultante de uma formulação contendo apenas cimento Portland. A projeção realizada para a resistência de M2 foi próxima do desejado, embora tenha resultado em valores levemente inferiores em relação ao concreto de referência. Considerando, então, pequenas as diferenças de resistência à compressão entre M2 e Mref, podem-se considerar os resultados apresentados nos tópicos seguintes comparáveis sob o ponto de vista das propriedades entre concretos na mesma faixa de resistência, como foi intenção deste trabalho.

### 3.2 Difratometria de raios X

Os resultados seguintes refletem os dois ensaios de difração efetuados nas amostras das misturas em análise. Inicialmente realizaram-se ensaios com amostras não atacadas por cloretos (Mref, M1, M2) e com amostras atacadas por cloretos, denominadas Mref\_Ci, M1\_Ci e M2\_Ci. Em uma segunda fase, foi realizado um novo ensaio de difração de raios X, moendo-se apenas a parte externa das amostras retiradas dos corpos de prova cilíndricos, para se tentar obter um pico mais definido do Sal de Friedel e relacionar-se as intensidades deste pico entre as 3 amostras atacadas, podendo-se assim determinar e perceber se o MK é um agente potencializador da formação de Sal de Friedel ou não. Da literatura, segundo Bothe *et al.* [31] e Balonis *et al.* [40], sabe-se que o pico mais intenso do Sal de Friedel apresenta-se em  $2\theta = 11,39^\circ$ .

Os difratogramas apresentados nas Figura 5 e 6, correspondentes à primeira fase de análises, mostram a presença do pico principal do Sal de Friedel (Fs) nas amostras atacadas por cloretos (na Figura 6 restringiu-se a amplitude de variação de  $2\theta$  até um máximo de  $20^\circ$ , para melhor visualização do pico principal). Apesar de estar também presente nas amostras sem MK, o pico principal indicativo de Fs apresenta-se mais intenso nas amostras correspondentes às misturas M1 e M2, com metacaulim. Como discutido anteriormente, a precipitação de sal de Friedel tendo-se apenas o cimento Portland na composição do concreto é possível, mas, conforme demonstrado por Talero *et al.* [30], sua taxa de formação, bem como a relevância dos compostos precipitados é muito menor quando se compara a sistemas contendo MK. Isto se dá em função da reatividade muito maior da alumina reativa presente

**Figura 7 – Difratomogramas da periferia dos concretos atacados. Legenda:  $\blacktriangle$  = Sal de Friedel**

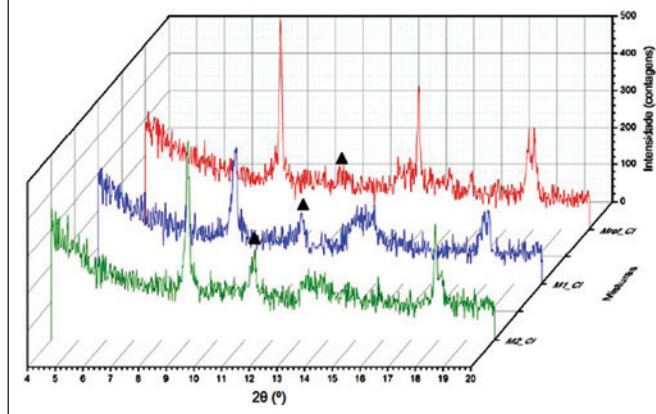
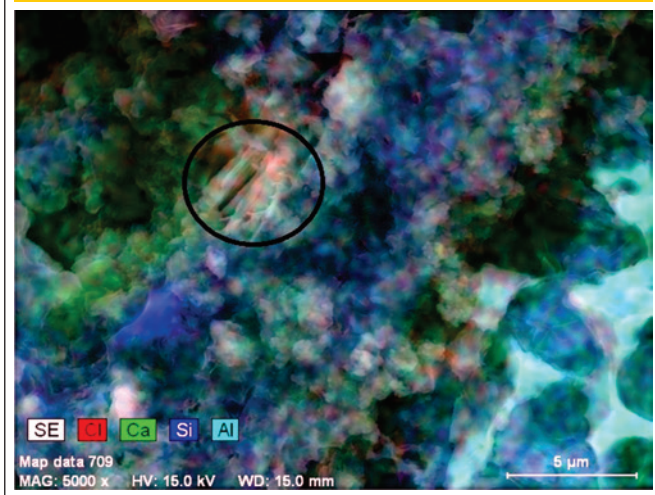




Figura 8 – Mapeamento de elementos de uma zona de Mref considerada



no MK em comparação ao  $C_3A$  do cimento, que é a fase que efetivamente reage com o  $Cl^-$  para produzir sal de Friedel. Quando os cloretos reagem com os aluminatos do cimento ( $C_3A$ ), precipita-se Fs de formação lenta, em menor escala, ao passo que a reação do  $Cl^-$  com a alumina reativa do MK produz Fs de formação rápida, de ocorrência muito mais relevante.

Numa segunda análise, onde foram usadas amostras de material proveniente de uma zona mais periférica dos corpos de prova, por isso mais atacada por cloretos, observaram-se picos ainda mais distintos e destacados para as amostras com metacaulim, ratificando, assim, a formação de complexos de cloroaluminatos cristalinos (Figura 7). Cabe salientar que a técnica de DRX é semi-quantitativa, o que significa que picos mais intensos e acentuados dão indicação não apenas da presença do composto em análise

(Fs), com maior segurança e precisão, mas também dão informação de sua ocorrência em maior quantidade e relevância nas amostras analisadas.

Inferre-se, assim, que a substituição de cimento por MK promove a formação de sal de Friedel quando da presença de cloretos. Isto acontece devido à elevada quantidade de alumina reativa presente no MK, que propicia a formação de aluminatos de cálcio, potencializando, dessa forma, a fixação de cloretos. Forma-se, assim, cloroaluminato de cálcio por troca iônica e substituição dos íons  $OH^-$  por íons  $Cl^-$ . Este resultado ressalta, portanto, um dos mecanismos importantes de proteção fornecidos ao concreto pelo metacaulim, no que tange ao transporte de cloretos, já que estes íons fixados quimicamente na forma de compostos estáveis precipitados na pasta de cimento são inócuos em relação ao ataque às armaduras no interior do concreto [13, 32].

### 3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Foram realizados mapeamentos de elementos para se determinar a presença de compostos de cloroaluminatos de cálcio e verificar a microestrutura da pasta cimentícia. Foram também obtidos espectros EDS. Na amostra retirada de Mref foi escolhida uma zona (Figura 8), onde foi possível observar uma grande concentração de Cl em conjunto com Al e Ca, podendo indicar a formação de cloroaluminato de cálcio hidratado.

Nas amostras referentes às misturas M1 e M2 foram observados vários cristais de NaCl. Isto pode indicar precipitação de cloretos sob esta forma. Em M1 não foi possível observar a formação de cloroaluminato. Em M2, além dos cristais de NaCl, existem concentrações de Cl que podem indicar alguma formação de complexos de elementos envolvendo os cloretos e os elementos presentes na matriz cimentícia.

Foi realizado o mapeamento de elementos na amostra M2, apresentado na Figura 9, onde se pode verificar a presença de NaCl e de cloro livre. Nas imagens da Figura 9, é marcada uma concentração mais elevada de Al e Cl na presença de cálcio, o que

Figura 9 – Mapeamento de elementos - Concreto M2

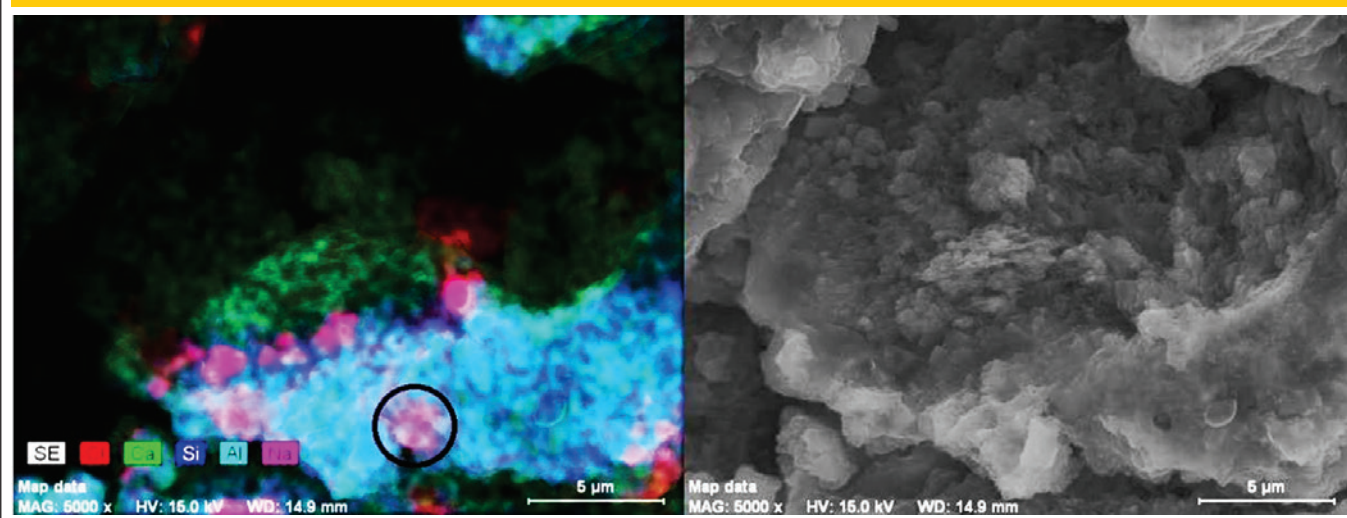
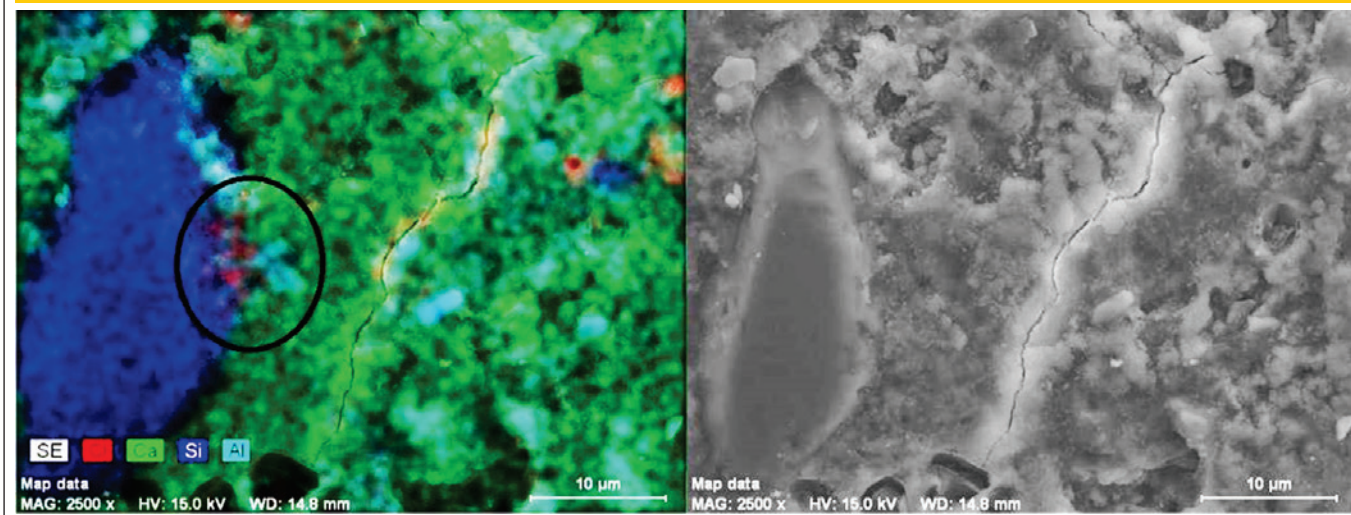




Figura 10 – Mapeamento de elementos - Concreto M2



pode indicar o início da formação de cloroaluminato, apresentando ainda um pouco de Na.

Realizou-se, na sequência, um novo mapeamento na amostra M2, apresentado na Figura 10, onde próximo a um agregado é possível verificar a presença de uma elevada concentração de Cl e Al, podendo indicar a formação de cloroaluminato.

As análises ao MEV e os respectivos espectros EDS apontam para uma fixação de clorretos sob a forma de sal de Friedel. Foram encontradas evidências mais destacadas em Mref da formação de

lamelas constituídas por Cl, Al e Ca. Nas outras amostras, apesar de não terem sido encontrados os mesmos elementos que em Mref, foram também observadas elevadas concentrações pontuais de cloro conjugado com concentrações de alumínio, além do cloro presente nas zonas mencionadas. Isto pode indicar o início da formação de fases envolvendo estes elementos, que pode ser sal de Friedel.

Apesar dessas evidências iniciais, pode-se dizer que os resultados de microscopia eletrônica de varredura deram indicações apenas prelimi-

Figura 11 – Aspecto microestrutural de uma região da interface pasta-agregado de uma amostra do concreto de referência (Mref), com relação a/c igual a 0,60, ressaltando uma zona de transição (ZT) não tão compacta, com vazios interfaciais

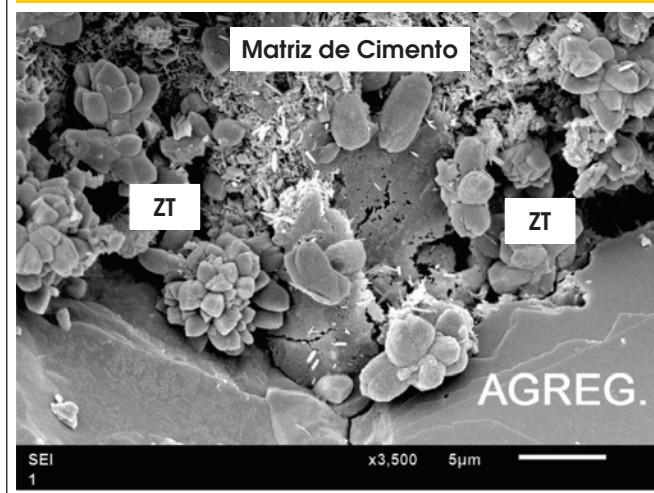


Figura 12 – Aspecto microestrutural de uma região da interface pasta-agregado de uma amostra do concreto com metacaulim e relação a/ag igual a 0,60 (M1), podendo-se notar uma notória densificação dessa zona de transição (ZT) em relação ao concreto de referência (Mref)

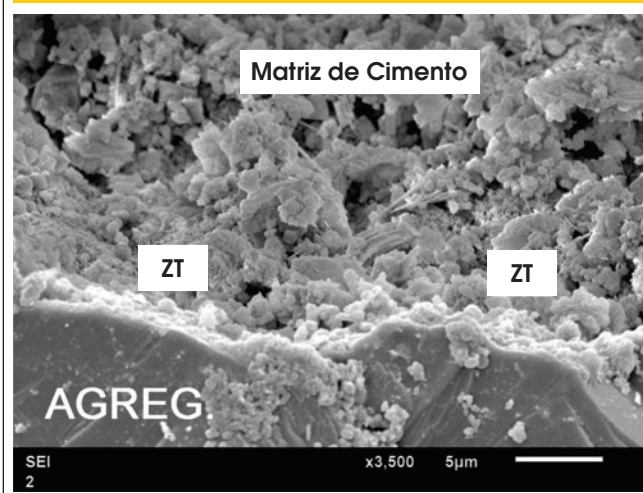
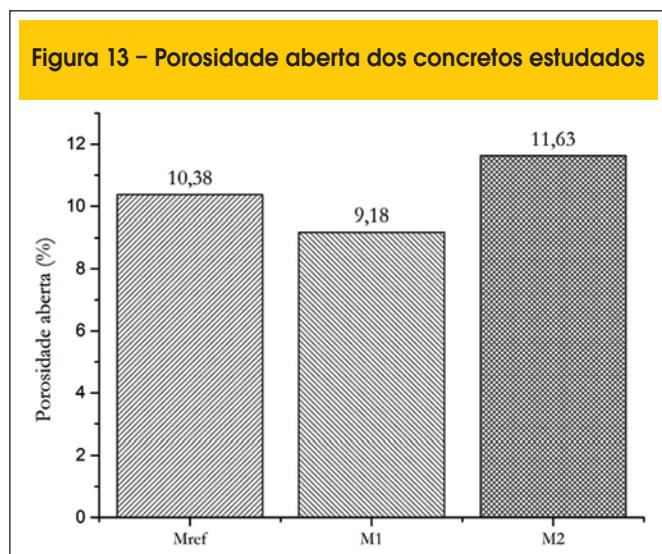


Figura 13 – Porosidade aberta dos concretos estudados



nares sobre o mecanismo de fixação de cloretos, não permitindo conclusões enfáticas sobre a questão. É preciso salientar que a expectativa de precipitação de cloroaluminatos de cálcio é relativamente restrita dentro do universo das amostras de concreto, que por sua vez são representações pequenas do volume de concreto de um corpo de prova. Isto significa que a técnica precisa ter alta sensibilidade para identificar os pequenos compostos precipitados, como foi o caso da DRX. De toda maneira, na análise microestrutural de amostras fraturadas (por meio de imagens obtidas de sinais SE), podem-se observar os efeitos positivos de densificação do concreto, notadamente na interface pasta-agregado (Figuras 11 e 12), ocasionados pela presença do MK, o que muito contribui para o desempenho global dos concretos, em especial no que se refere à durabilidade em ambientes marinhos.

### 3.4 Índice de vazios (porosidade aberta)

Os resultados do ensaio da determinação da porosidade aberta (Figura 13) indicam uma menor porosidade de M1 em relação a Mref. O concreto M2 tem um maior índice de vazios em comparação a M1 e a Mref.

O menor valor de porosidade de M1 pode ser atribuído à presença de MK e ao seu efeito densificador da pasta, como visto nas análises ao MEV (Figura 12). Os resultados estão de acordo com o esperado: uma maior compactidade e menor porosidade aberta do concreto M1 devidas à substituição de CP por MK, e uma maior porosidade do concreto de relação a/ag mais elevada, o M2.

Como consequência da menor porosidade (caso do concreto M1), a entrada de cloretos na pasta cimentícia é dificultada, como se discute na análise da frente de cloretos, apresentada no item 3.5. A medida da porosidade aberta obtida do ensaio de absorção de água por imersão é um resultado limitado, pois ele se atém a um dado absoluto do índice de vazios do concreto. Este parâmetro representa parcialmente a resistência dos concretos em relação à penetração de cloretos. Em grandes diferenças de porosidade entre dois concretos, pode-se concluir sobre a maior ou menor capacidade em resistir à ação dos cloretos. Contudo, em diferenças menores, não se pode tirar conclusões. No caso em questão, o concreto M2 possui maior porosidade aberta do que o concreto M1, como mostrado na Figura 13, mas a diferença é pequena em relação ao concreto Mref.

Ao se analisar, porém, a penetração de cloretos (item 3.5), a frente de íons Cl<sup>-</sup> do concreto de referência foi mais pronunciada do que a do concreto M2. Portanto, além do dado da porosidade total (como determinada neste item), importa também conhecer a distribuição do tamanho de poros, percebendo se houve refinamento de poros. Um volume maior de microporos (poros de dimensões inferiores a 50 nm) em detrimento dos macroporos (iguais ou superiores a 50 nm), mesmo que isso signifique um maior volume total de poros, caracteriza um sistema com maior refinamento de poros, o que sempre é desejável em termos de durabilidade. Refinamento maior implica, em geral, poros menos interconectados e mais tortuosos [21], o que na prática significa uma pasta de cimento menos permeável ao transporte de cloretos. Isto pode, em parte, explicar porque a penetração de cloretos foi menor no concreto M2 do que em Mref, apesar da porosidade aberta de M2 ser maior que a de Mref, o que se consegue por meio de análises através de porosimetria por intrusão de mercúrio ou de porosimetria por adsorção de nitrogênio.

### 3.5 Análise da frente de cloretos

A aspersão de nitrato de prata fornece um resultado visual, facilmente mensurável, onde se pode obter uma indicação da profundidade do avanço da frente de cloretos. Na Tabela 7 são apresentados os valores médios da penetração da frente de cloretos pela face externa dos cilindros.

Com esses resultados, fica demonstrada a melhor performance dos concretos contendo metacaulim. No primeiro caso, com MK em substituição ao cimento e a mesma relação a/ag (M1) em relação ao concreto contendo apenas cimento Portland (Mref), observou-se uma redução da penetração de 20%.

A mistura M2, apesar da maior relação a/ag (o que resultou em maior porosidade aberta) e apesar dos menores teores de cimento e de aglomerantes totais, também conseguiu apresentar uma maior resistência ao ataque de cloretos em relação ao concreto de referência, com penetração cerca de 10% inferior. Verifica-se, para este ensaio, que a diminuição de ligante, quando compensada por uma substituição de cimento por MK, não significa uma redução da resistência relativamente ao avanço dos cloretos pela estrutura do concreto. Isto se deve ao efeito densificador que o MK tem no concreto quando presente em adição ou em substituição ao cimento, como comentado no item 3.3 e ilustrado na Figura 12; e, ainda, como se demonstrou nos resultados de DRX (item 3.2), devido ao fato do MK potencializar a formação de Sal de Friedel e consequente fixação de cloretos quando da sua propagação pela matriz cimentícia. Estes dois fatores permitem evitar ou atrasar a propagação de íons cloreto e, assim, impedir que estes cheguem à armadura no interior do concreto, causando a sua despassivação.

Tabela 7 – Penetração de cloretos avaliada pelo nitrato de prata

a/ag	Concreto	Média do ataque lateral (mm)
0,60	Mref	28,7
0,60	M1	22,7
0,68	M2	26,1



## 4. Conclusões

Do presente trabalho, as seguintes conclusões podem ser listadas:

- A partir de ensaio acelerado de molhagem e secagem em solução contendo cloretos, ficou evidente a menor penetração da frente de cloretos em concretos contendo metacaulim, especialmente quando se manteve a mesma relação a/ag do concreto de referência de  $f_{ck}$  igual a 30 MPa.
- As análises ao MEV e os respectivos espectros EDS dão indícios da fixação de cloretos sob a forma de sal de Friedel. Foram encontradas evidências mais destacadas em Mref da formação de camadas constituídas por Cl, Al e Ca, mas também nas amostras com metacaulim foram observadas elevadas concentrações pontuais de cloro conjugado com concentrações de alumínio, o que pode indicar o início da formação de sal de Friedel.
- Nas análises por DRX, ficou mais claro o mecanismo de fixação de cloretos na forma de clooroaluminato de cálcio hidratado, tendo-se observado picos mais acentuados de sal de Friedel nos concretos com metacaulim, notadamente em análises realizadas nas camadas superficiais dos concretos.
- As determinações de índices de vazios dos concretos ressaltam a redução de porosidade aberta do concreto com metacaulim na mesma relação a/ag (M1) em comparação ao concreto de referência (Mref), fato que ficou claro nas análises microestruturais das amostras fraturadas, que mostraram uma microestrutura mais densa e mais compacta para esse concreto M1. Neste caso, a redução de porosidade se soma ao mecanismo de fixação de cloretos na forma de sal de Friedel para explicar o melhor desempenho desse concreto em face do ataque por cloretos.
- Em relação ao concreto M2, apesar de sua maior relação a/ag e da maior porosidade aberta em relação a Mref, os resultados após 8 ciclos de ataque em solução a 10% de NaCl mostraram uma resistência à penetração de Cl<sup>-</sup> superior em relação a Mref (penetração média da frente de cloretos em M2 cerca de 10% inferior a Mref). Isto se deve em princípio à ação de fixação de cloretos (sal de Friedel), como verificado nos ensaios de DRX, mas provavelmente há um efeito em termos de refinamento de poros.

Como considerações finais ao presente trabalho, pode-se afirmar em relação a concretos de resistência usual de mercado, com  $f_{ck}$  igual a 30 MPa, que a utilização de metacaulim como substituto parcial do cimento demonstra um potencial muito bom na proteção desses concretos contra a ação dos cloretos, já que permite o refinamento da estrutura da matriz cimentícia e a fixação dos íons cloreto sob a forma de Sal de Friedel. Conjugando estes dois mecanismos pode-se conseguir retardar o início da corrosão das armaduras, aumentando assim a vida útil das estruturas.

O uso de metacaulim permite também diminuir a quantidade de aglomerante no concreto mantendo a resistência mecânica e o desempenho quanto à proteção das armaduras relativamente aos cloretos causadores da despassivação. Conclui-se, assim, que para concretos na mesma faixa de resistência, o uso de metacaulim traz benefícios no que se refere ao aumento da durabilidade. É possível, dessa forma, tornar o concreto um material economicamente e ambientalmente mais sustentável, por redução no consumo de cimento Portland. Evidentemente que os benefícios são ainda maiores ao concreto quando a incorporação do metacaulim ocorre, por substituição parcial do cimento, mantendo-se fixa a relação a/ag. Neste caso, verifica-se uma efetiva redução de po-

rosidade, com aumento na resistência, o que significa menores taxas de transporte dos cloretos no interior do concreto.

## 5. Agradecimentos

Os autores agradecem às empresas Concrecon e Metacaulim do Brasil, assim como aos laboratórios LABMIC (da Universidade Federal de Goiás) e Carlos Campos (Goiânia – Brasil). Também agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia de Portugal pelo financiamento do projeto METACAL PTDC/ECM/100431/2008.

## 6. Referências bibliográficas

- [01] SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*, v.23, p. 441-54, 2001.
- [02] PERA J. Metakaolin and calcined clays. *Cement and Concrete Composites*, v.23, 2001.
- [03] POON, C. S.; LAM, L.; KOU, S. C.; WONG Y. L.; WONG, R. Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes. *Cement and Concrete Research*, v. 31, p. 1301-6, 2001.
- [04] MANSOUR, S. M.; ABADLIA, M. T.; BEKKOUR, K.; MESSAOUDENE, I. Improvement of rheological behaviour of cement pastes by incorporating metakaolin. *European Journal of Scientific Research*, v. 42, 2010.
- [05] ARIKAN, M.; SOBOLEV, K.; ERTÜN, T.; YEGINOBALI, A.; TURKER, P. Properties of blended cements with thermally activated kaolin. *Construction and Building Materials*, v. 23, p. 62-70, 2009.
- [06] SIDDIQUE, R.; KLAUS, J. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science*, v.43, p. 392-400, 2009.
- [07] CACHIM, P.; VELOSA, A.; ROCHA, F. Effect of Portuguese metakaolin on hydraulic lime concrete using different curing conditions. *Construction and Building Materials*, v. 24, p. 71-8, 2010.
- [08] KHATIB, J. M.; WILD, S. Pore size distribution of metakaolin paste. *Cement and Concrete Research*, v. 26, p. 1545-53, 1996.
- [09] LI, Z.; DING, Z. Property improvement of Portland cement by incorporating with metakaolin and slag. *Cement and Concrete Research*, v. 33, p. 579-84, 2003.
- [10] KIM, H-S.; LEE S-H.; MOON H-Y. Strength properties and durability aspects of high strength concrete using Korean metakaolin. *Construction and Building Materials*, v. 21, p. 1229-37, 2007.
- [11] OLIVEIRA, A. M.; CASCUDO, O. Influência do teor de metacaulim na capacidade de proteção da armadura no concreto sujeito à corrosão. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON STRUCTURAL DEFECTS AND REPAIRS, 4., Aveiro, 2008. Anais. Aveiro (Portugal): CINPAR, 2008.
- [12] GALVÃO, S. P.; CASCUDO, O. Avaliação do desempenho de argamassas estruturais de reparo com relação à propriedade de aderência em substratos de concreto saturado superfície seca. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 47., Olinda, 2005. Anais. São Paulo: IBRACON, 2005. v. 7, p. 113-125.
- [13] CASCUDO, O. O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas electroquímicas. 1. ed. São Paulo, Pini; Goiânia, Editora UFG, 1997. 237 p.



- [14] RIBEIRO, D. V.; SALES, A.; SOUZA, C. A. C.; ALMEIDA, F. C. R.; CUNHA, M. P. T.; LOURENÇO, M. Z.; HELENE, P. Corrosão em estruturas de concreto armado: Teoria, controle e métodos de análise. 1. ed. Rio de Janeiro, Elsevier Brasil, 2013. 244 p.
- [15] SONG, H. W.; SARASWATHY, V.; MURALIDHARAN, S.; LEE, C. H.; THANGAVEL, K. Corrosion performance of steel in composite concrete system admixed with chloride and various alkaline nitrites. *Corrosion Engineering, Science & Technology*, v. 44, p. 408-15, 2009.
- [16] MALHEIRO, R.; MEIRA, G.; LIMA, M.; PERAZZO, N. Influence of mortar rendering on chloride penetration into concrete structures. *Cement and Concrete Composites*, v. 33, p. 233-9, 2011.
- [17] McPOLIN, D.; BASHEER, P.; LONG, A. E.; GRATTAN, K. T. V.; SUN, T. Obtaining progressive chloride profiles in cementitious materials. *Construction and Building Materials*, v. 19, p. 666-73, 2005.
- [18] RIBEIRO, D. V.; LABRINCHA, J. A.; MORELLI, M. R. Chloride diffusivity in red mud-ordinary Portland cement concrete determined by migration tests. *Materials Research*, v. 14, p. 227-34, 2011. São Carlos - Impresso.
- [19] RIBEIRO, D. V.; LABRINCHA, J. A.; MORELLI, M. R. Effect of red mud addition on the corrosion parameters of reinforced concrete evaluated by electrochemical methods.. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 5, p. 451-9, 2012.
- [20] RIBEIRO, D. V.; LABRINCHA, J. A.; MORELLI, M. R. Effect of the addition of red mud on the corrosion parameters of reinforced concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 42, p. 124-33, 2011.
- [21] OLLIVIER, J-P.; TORRENTI, J-M. La structure poreuse des betons et les proprietes de transfert. In: OLLIVIER, J-P.; VICHOT, A., eds. *La durabilité des bétons*. 1. ed.. Paris, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2008. 868 p.
- [22] SONG, H-W.; LEE, C-H.; ANN, K. Y. Factors influencing chloride transport in concrete structures exposed to marine environments. *Cement and Concrete Composites*, v. 30, p. 113-21, 2008.
- [23] JAIN, J.; NEITHALATH, N. Electrical impedance analysis based quantification of microstructural changes in concretes due to non-steady state chloride migration. *Materials Chemistry and Physics*, v. 129, p. 569-79, 2011.
- [24] GRUBER, K. A.; RAMLOCHAN, T.; BODDY, A.; HOOTON, R. D.; THOMAS, M. D. A. Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin. *Cement and Concrete Composites*, v. 23, p. 479-84, 2001.
- [25] CARASEK, H.; CASCUDO, O.; FERREIRA, R. B.; YSSORCHE-CUBAYNES M-P.; OLLIVIER, J-P. L'essai AASHTO T 277 et la protection des bétons contre la corrosion des armatures. *European Journal of Environmental and Civil Engineering - EJECE*, v. 15, p. 49-75, 2011.
- [26] BAI, J.; WILD, S.; SABIR, B. B. Chloride ingress and strength loss in concrete with different PC-PFA-MK binder compositions exposed to synthetic seawater. *Cement and Concrete Research*, v. 33, p. 353-62, 2003.
- [27] HOSSAIN, K. M. A.; LACHEMI, M. Corrosion resistance and chloride diffusivity of volcanic ash blended cement mortar. *Cement and Concrete Research*, v. 34, p. 695-702, 2004.
- [28] ZIBARA, H.; HOOTON, R. D.; THOMAS, M. D. A.; STANISH, K. Influence of the C/S and C/A ratios of hydration products on the chloride ion binding capacity of lime-SF and lime-MK mixtures. *Cement and Concrete Research*, v. 38, p. 422-6, 2008.
- [29] SAIKIA, N.; KATO, S.; KOJIMA, T. Thermogravimetric investigation on the chloride binding behaviour of MK-lime paste. *Thermochim Acta*, v. 444, p. 16-25, 2006.
- [30] TALERO, R.; TRUSILEWICZ, L.; DELGADO, A.; PEDRAJAS, C.; LANNEGRAND, R.; RAHHAL, V. Comparative and semi-quantitative XRD analysis of Friedel's salt originating from pozzolan and Portland cement. *Construction and Building Materials*, v. 25, p. 2370-80, 2011.
- [31] BOTHE, J. V.; BROWN, P. W.; PHREEQ, C. Modeling of Friedel's salt equilibria at 23±1 °C. *Cement and Concrete Research*, v. 34, p. 1057-63, 2004.
- [32] BATIS, G.; PANTAZOPOULOU, P.; TSIVILIS, S.; BADOGLANNIS, E. The effect of metakaolin on the corrosion behavior of cement mortars. *Cement and Concrete Composites*, v. 27, p. 125-30, 2005.
- [33] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 15894-1. Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta; Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2010.
- [34] TUTIKIAN, B.; HELENE, P. Dosagem dos concretos de cimento Portland. In: ISAIA, G. C., ed. *Concreto: Ciência e Tecnologia*. 1. ed. São Paulo, IBRACON, 2011. v. 1, cap. 12, p. 415-51.
- [35] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 9479. Argamassa e concreto - Câmaras úmidas e tanques para cura de corpos de prova; especificação. Rio de Janeiro, 2006.
- [36] \_\_\_\_\_. NBR 5739. Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos de concreto; método de ensaio. Rio de Janeiro, 2007.
- [37] \_\_\_\_\_. NBR 7222. Argamassas e concreto – determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos; método de ensaio. Rio de Janeiro, 2010.
- [38] RASBAND, W. S. ImageJ. U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2012.
- [39] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 9778. Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica; método de ensaio. Rio de Janeiro, 2009.
- [40] BALONIS, M.; LOUTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; GLASSER, F. P. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. *Cement and Concrete Research*, v. 40, n. 7, p. 1009-22, 2010.