

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

O. G. Aydoğan<sup>1\*</sup> , S. S. Benam<sup>2</sup> , N. Özyurt<sup>3</sup> 

\*Autor de Contacto: [olcay.aydogan@bogazici.edu.tr](mailto:olcay.aydogan@bogazici.edu.tr)

DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v15i2.815>

Recibido: 02/12/2024 | Correcciones recibidas: 18/03/2025 | Aceptado: 29/04/2025 | Publicado: 01/05/2025

### 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  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{CaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  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;  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Citar como:** Aydoğan, O. G., Benam, S. S., Özyurt, N. (2025), “Reducción del riesgo de corrosión de materiales a base de cemento mezclados con agua de mar.”, Revista ALCONPAT, 15 (2), pp. 157 – 174, DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v15i2.815>

<sup>1</sup> M. Sc., Research Assistant, Civil Engineering Department, Boğaziçi University, Turkey.

<sup>2</sup> M. Sc., Research Assistant, Civil Engineering Department, Özyeğin University, Turkey.

<sup>3</sup> Prof., Civil Engineering Department, Boğaziçi University, Turkey.

### Contribución de cada autor

Olcay Gürabi Aydoğan: Conceptualización, Análisis formal, Investigación, Metodología, Administración de proyectos, Visualización, Redacción del borrador original. Shaghayegh Sadeghzadeh Benam: Investigación. Nilüfer Özyurt: Conceptualización, Metodología, Administración de proyectos, Supervisión, Redacción, revisión y edición.

### Licencia Creative Commons

Los derechos de autor (2025) son propiedad de los autores. Este trabajo es un artículo de acceso abierto publicado bajo los términos y condiciones de una licencia internacional Creative Commons Attribution 4.0 International License ([CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)).

### Discusiones y correcciones posteriores a la publicación

Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el primer número del año 2026 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del tercer número del año 2025.

## 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio decreased up to 4-6. On the other hand, it was determined that the chloride binding capacity decreased slightly when the CaCO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; and CaCO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Redução do risco de corrosão de materiais à base de cimento misturados com água do mar.

### 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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; CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CaCO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Información Legal

Revista ALCONPAT es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A. C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, [alconpat.int@gmail.com](mailto:alconpat.int@gmail.com), Página Web: [www.alconpat.org](http://www.alconpat.org)

Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor.

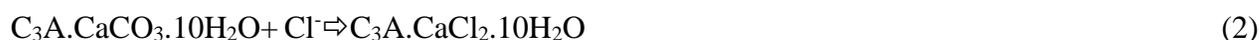
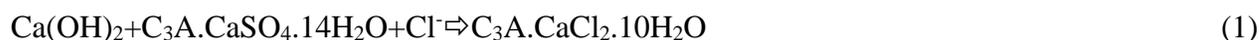
La reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación se realiza en apego al código COPE y a la licencia CC BY 4.0 de la Revista ALCONPAT.

## 1. INTRODUCCIÓN

El uso del agua a escala global ha aumentado 6 veces en el último siglo debido al desarrollo industrial, el rápido crecimiento poblacional, los desarrollos socioeconómicos y el aumento del consumo inconsciente, y sigue aumentando en un 1% cada año (UNESCO 2020). Una de las industrias donde el agua se utiliza ampliamente es la industria de la construcción. Además de la limpieza, curado y uso general, se consume una cantidad significativa de agua en la producción de concreto. Se informa que se utilizan anualmente  $1,66 \cdot 10^{10}$  m<sup>3</sup> de agua dulce, lo que equivale al 18% del consumo anual global de la industria, para la producción de concreto (Miller, Horvath y Monteiro 2018). La escasez global de agua y el enorme consumo de agua dulce para la producción de concreto han obligado a los científicos a buscar aguas de mezcla alternativas. Se cree que una de las alternativas es el agua de mar. Los primeros estudios surgieron en la década de 1970, y algunos artículos fueron publicados anualmente relacionados con el concreto mezclado con agua de mar hasta la década de 1970, y algunos artículos se han publicado anualmente relacionados con el concreto mezclado con agua de mar hasta la década de 2010 (Nishida et al. 2015); sin embargo, como resultado del rápido aumento en la escasez global de agua y en la producción de concreto, el interés en el tema ha crecido drásticamente y cientos de estudios se han publicado en los últimos años (Ebead et al. 2022). Los cambios en las propiedades del estado fresco, la resistencia mecánica y la microestructura del concreto causados por el uso de agua de mar como agua de mezcla han sido estudiados en muchos artículos y son relativamente bien comprendidos. Se afirma en los estudios que el uso de agua de mar como agua de mezcla reduce la trabajabilidad del concreto y aumenta la resistencia inicial al acelerar las reacciones de hidratación; sin embargo, se observan menores efectos en edades posteriores (Aydoğan, Akca, et al. 2024; Ebead et al. 2022; Etxeberria y Gonzalez-Corominas 2018; Khatibmasjedi et al. 2020; Lim et al. 2015; Mohammed, Hamada y Yamaji 2004; Younis et al. 2018). Como resultado de estos descubrimientos, se cree que el agua de mar es una buena alternativa como agua de mezcla para concreto simple (Aydoğan, Akca, et al. 2024; Ebead et al. 2022). Sin embargo, el uso de agua de mar como agua de mezcla no está sugerido, incluso está prohibido en la norma relacionada (EN 1008), para concreto armado. La alta concentración de cloruro aumenta el riesgo de corrosión del acero. Cuando los iones de cloruro se acumulan en la superficie de la armadura y superan el contenido crítico de cloruro (C crit), que puede describirse como el contenido crítico de cloruro libre, comienza la corrosión del acero, la resistencia de la armadura se reduce con la formación de corrosión, la expansión del área entre el concreto y la armadura reduce la adherencia y la estructura del elemento de concreto armado se deteriora con fisuras en el concreto (Angst et al. 2009; Neville 2011). El principal método utilizado para prevenir la corrosión por ingreso externo de cloruro es disminuir la difusión de cloruro, reduciendo la permeabilidad del concreto. Sin embargo, con el uso de agua de mar como agua de mezcla, los iones cloruro ya estarán dentro del concreto. Otro método que aumenta la durabilidad del concreto contra los iones cloruro en caso de ataques externos es enlazar los iones cloruro libres dentro del concreto a través de reacciones químicas.

Los iones cloruro pueden encontrarse en el concreto en dos formas: cloruro libre y cloruro ligado o combinado químicamente. Solo el cloruro libre conduce a la corrosión (Angst et al. 2009; Rilem TC 178 2002; Zhao et al. 2021). Por lo tanto, reducir el contenido de cloruro libre y fomentar el contenido de cloruro ligado o combinado puede ser un método prometedor para mitigar el riesgo de corrosión causado por el cloruro (Martín-Pérez et al. 2000; Wang et al. 2020). Los cloruros libres pueden estar ligados químicamente o físicamente (Homayoonmehr et al. 2022; Zhao et al. 2021). Los iones cloruro pueden ser físicamente adsorbidos por la superficie del CSH, lo que se llama cloruro físicamente ligado (Homayoonmehr et al. 2022; Hu et al. 2018). Además, los componentes de alúmina de los ligantes y algunos productos de hidratación (principalmente fases de AFm) pueden reaccionar con iones cloruro para formar la sal de Friedel (Homayoonmehr et al. 2022; Li, Farzadnia y Shi 2018; Wang et al. 2020; Zhao et al. 2021). Como resultado, los iones

cloruro libres están químicamente ligados a la sal de Friedel. Las posibles reacciones químicas para la formación de la sal de Friedel son las siguientes (Li et al. 2018):



Como se puede ver en (1) y (2), la presencia de monosulfoaluminato ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) y monocarboaluminato ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) estimula la formación de sal de Friedel (Florea y Brouwers 2012; Guo et al. 2019; Homayoonmehr et al. 2022; Wang et al. 2020). Además, un mayor contenido de alúmina en los ligantes puede aumentar la capacidad de unión de cloruros, como se observa en (3) (Cheng et al. 2018; Li et al. 2018; Shi et al. 2015; Thomas et al. 2012). Por otro lado, aunque el contenido de aluminio es importante para la unión de cloruros y la formación de sal de Friedel, se ha afirmado que la relación  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  es un parámetro más predominante (Gbozee et al. 2018; Wang et al. 2019). La relación óptima  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se encontró en el rango de 3 a 7 para maximizar la unión de cloruros en el caso del ataque externo de cloruros (Homayoonmehr et al. 2022; Wang et al. 2019). Por lo tanto, ajustar el contenido de alúmina de los ligantes en el rango y/o aumentar las fases AFm (como productos de hidratación) puede permitir el uso de agua de mar como agua de mezcla en concreto armado para fines estructurales. Las siguientes mezclas fueron objeto de este estudio:

*Sustitución de cemento Portland por metacaolín (MK)*: La producción de cemento es responsable del 5-7% de las emisiones globales de  $\text{CO}_2$  debido al proceso de clinkerización y al uso de combustibles fósiles (He et al. 2019; Worrell et al. 2001). Una de las mejores soluciones para reducir la contribución de la producción de cemento a la emisión global de  $\text{CO}_2$  es disminuir el contenido de clinker en el aglomerante utilizando adiciones minerales (Worrell et al. 2001). El metacaolín es el material a base de cemento, suplementario (SCM) más utilizado, junto con el agua de mar, debido a su mayor contenido de alúmina. Se han reportado menor porosidad y mayores propiedades mecánicas para el concreto con metacaolín debido al efecto de llenado y a la actividad puzolánica del material (Li et al. 2015). Los investigadores afirmaron que el uso de metacaolín para concreto de alto rendimiento (SCM) aumentó la capacidad de unión de cloruros y la formación de sales de Friedel (Li et al., 2015; Shi et al., 2015; Wang et al., 2020). Los estudios generalmente se centran en bajas cantidades (<10%) de metacaolín en concreto amasado con agua de mar. En el alcance de este estudio, los concretos se amasarán o producirán con agua de mar, utilizando un 5%, 10%, 15% y 20% de reemplazo de cemento en masa por metacaolín.

*Cemento mezclado con metacaolín y caliza*: Una de las adiciones minerales más utilizadas es la caliza debido a su menor costo, alta disponibilidad y menor impacto ambiental. De hecho, algunos cementos, tipo CEM II, contienen hasta un 35% de caliza (Lothenbach et al. 2008). Aunque algunos estudios han demostrado que la resistencia a la compresión no se ve afectada por la adición de hasta un 15% de caliza (Dhir et al. 2007; Livesey 1991), algunos investigadores afirman que la resistencia a la compresión se reduce gradualmente después de un nivel de sustitución del 5 al 10% (Lollini, Redaelli y Bertolini 2014; Lothenbach et al. 2008). Estudios también han mostrado que la adición de caliza aumenta la penetración de iones cloruro (Bentz 2006; Ghrici, Kenai y Said-Mansour 2007), sin embargo, puede mejorar la formación de la fase carboaluminato (Chen et al. 2023), que puede unir/combinar cloruro (como en (2)), cuando se utiliza junto con adiciones minerales ricas en alúmina. Por lo tanto, aumentar la fase carboaluminato utilizando metacaolín y caliza en el sistema de cemento Portland puede ser un método prometedor, ambiental y económico para mitigar la corrosión causada por cloruros en estructuras de concreto armado empleando concretos amasados con agua de mar. Dentro del alcance de este estudio, concretos producidos con agua de

mar usando 5%, 10% y 15% de caliza en sustitución del cemento más la adición de 15% de metacaolín, también en sustitución sorción del cemento.

*Sustitución de cemento Portland por lodo rojo:* El lodo rojo es un material residual de la producción de aluminio. Aproximadamente 1-1,5 toneladas de lodo rojo se obtienen como residuos por cada tonelada de producción de aluminio (Evans 2016; Wang et al. 2018). Debido a su alto contenido alcalino, metales pesados y productos químicos peligrosos, el lodo rojo causa serios daños a la vida natural en el área donde se almacena y amenaza la vida al mezclarse con las aguas subterráneas (Xue et al. 2016). Sin embargo, solo se ha utilizado el 4% del lodo rojo en diversas industrias. Se cree que el uso de lodo rojo como adición mineral junto con cemento Portland hará contribuciones muy importantes al uso de lodo rojo a escala global en comparación con otros usos (Zhang et al. 2021). Sin embargo, a diferencia de las adiciones minerales conocidas, la lechada roja contiene muy bajo SiO<sub>2</sub>. En estudios, aunque la lechada roja sin tratar no fue considerada una puzolana por no cumplir con ciertos requisitos, se informó que podría causar reacciones puzolánicas secundarias (Díaz et al. 2015; Ribeiro, João António Labrincha y Morelli 2011). Además, se destacó el efecto de relleno de la lechada roja (Ribeiro, João António Labrincha et al. 2011). También se afirmó que la lechada roja mitigó la corrosión causada por el ataque externo de cloruro mediante la formación de la sal de Friedel (Ribeiro, João Antonio Labrincha y Morelli 2011; Ribeiro, João António Labrincha et al. 2011). Por lo tanto, la adición del lodo rojo puede ser una buena alternativa para eliminar el efecto de la corrosión de materiales a base de cemento mezclados con agua de mar. En el ámbito de este estudio, se produjeron concretos junto con agua de mar utilizando un 5%, 10%, 15% y 20% de sustitución de cemento por lodo rojo.

*Uso de cemento a base de aluminato de calcio (CAC) y sustitución de cemento aluminato por caliza en el sistema CAC:* El CAC es bastante diferente del cemento Portland en términos de las fases que contiene. Aunque los componentes principales del cemento Portland son C3S y C2S, el CAC contiene una alta cantidad de CA (CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (40-70%) (Kim, Son y Lee 2021). Debido a las diferentes composiciones, los productos formados como resultado de la hidratación del CAC también son bastante diferentes. Los productos de hidratación a temperatura ambiente son CAH<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> y AH<sub>3</sub>. (Bizzozero 2014; Lapeyre et al. 2022). CAH<sub>10</sub> y C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> son fases metaestables. Por esta razón, se transforman en la fase C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> con el tiempo y/o a altas temperaturas. Como resultado de estas transformaciones, la porosidad del concreto aumenta y la resistencia disminuye (Neville 2011). Por otro lado, se ha informado que la adición de caliza previene las transformaciones de fase al reaccionar con CA para formar CO<sub>3</sub>-AFm y, en consecuencia, estabiliza la resistencia a largo plazo. (Kim et al. 2021; Luz y Pandolfelli 2012).

Se informó que la resistencia a la corrosión y las propiedades de unión de cloruro del concreto aluminoso CAC son mejores que las producidas con cemento Portland (Ann et al. 2010; Li et al. 2017). Además, la fase CO<sub>3</sub>-AFm (monocarboaluminato), que es un producto de hidratación cuando se añade caliza al sistema CAC, puede unir ioni cloruro formando la sal de Friedel. Así, es posible unir iones cloruro sin afectar negativamente las propiedades mecánicas. Además, como el aditivo de caliza reduce la proporción de cemento, disminuye el costo y contribuye a la sostenibilidad al reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>. Dentro del alcance de este estudio, se producirán materiales a base de CAC junto con agua de mar utilizando un 0%, 10% y 20% de sustitución de cemento por caliza.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Las composiciones químicas de los cementos y adiciones minerales se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Composiciones químicas de los ligantes (% en peso)

Óxidos	Cemento Portland	Metacaolín	Lodo Rojo	Caliza	Cemento Aluminoso
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9	43,4	19,3	0,8	38,0
CaO	67,0	0,3	1,7	95,2	35,9
SiO <sub>2</sub>	16,4	51,4	15,6	1,8	3,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6	1,2	45,3	0,4	18,6
SO <sub>3</sub>	4,5	0,0	0,2	0,0	0,0

Se reconoce que las propiedades mineralógicas y las salinidades de los mares/oceanos del mundo presentan una considerable variación regional. Tras el análisis de los informes, se determinó que la concentración media de cloruro en los mares del mundo es de aproximadamente 20 g/L (P. Li et al., 2021). Los constituyentes del agua de mar y del agua dulce utilizados en este estudio se ilustran en la Tabla 2.

Tabla 2. Constituyentes de las aguas de amasado (mg/L)

Compuestos	Agua dulce	Agua de mar
Cl <sup>-</sup>	39	19712
Na <sup>+</sup>	13	10205
K <sup>+</sup>	2	409
Ca <sup>+</sup>	54	402
Mg <sup>+</sup>	6	1225
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	26	2743
CaCO <sub>3</sub>	162	6125

La relación agua-aglomerante de las mezclas se determinó en 0,45. Inicialmente, los ligantes se combinaron en una mezcladora durante un minuto en estado seco. Posteriormente, se realizó la mezcla manual durante un minuto, después de lo cual la mezcla se mezcló nuevamente en la mezcladora por un minuto más. Por lo tanto, se obtuvo un aglomerante homogéneo. Las pastas de cemento se produjeron siguiendo las especificaciones de la ASTM C305. En los códigos de las muestras, las letras FW y SW indican el tipo de agua de la mezcla, mientras que PC y CAC muestran el aglomerante principal. Las letras MK, RM y LS indican la mezcla mineral y los números que siguen a estos códigos ilustran la tasa de sustitución de la mezcla mineral en porcentaje en masa. Tras el desencofrado, las muestras fueron curadas a 20 °C y 95% de HR en la cámara climática hasta el día 28.

El objetivo principal de este estudio fue aumentar la capacidad de unión de cloruros en materiales a base de cemento en comparación con sistemas de cemento Portland puro para minimizar el efecto de la corrosión del acero debido a la sorción del uso de agua de mar como agua de amasado. Por lo tanto, la identificación de los niveles de cloruro libre y combinado fue crucial. Para este propósito, se extrajeron muestras de la superficie de las pastas de cemento y se pulverizaron. Cinco gramos de muestras en polvo que pasaron a través de un tamiz de 250 micrones se sometieron a análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) en el día 28, obteniendo así los elementos y óxidos presentes. La cantidad de cloruro obtenida de esta manera representó la cantidad total de cloruro presente en las muestras. Se siguió la recomendación RILEM (Rilem TC 178, 2002) para separar el cloruro libre de la muestra. Así, 5 gramos de la muestra analizada por XRF se vertieron en 50 ml de agua y se mezclaron con un agitador magnético durante tres minutos. Posteriormente, la muestra en polvo fue separada utilizando papel de filtro. Con este método, el cloruro libre en la muestra fue completamente eliminado. A continuación, el polvo filtrado se mantuvo en estufa a 36 °C durante dos días. Posteriormente, el análisis por XRF se repitió en la muestra deshidratada para

determinar la cantidad de cloruro unido. Solo las muestras producidas con agua de mar fueron sometidas a XRF. Para este experimento, se probó un espécimen por mezcla.

Para examinar el impacto del agua de amasado y de los ligantes en el desempeño mecánico, se realizaron ensayos de resistencia a la compresión en el 28° día, de acuerdo con la norma ASTM C109. Se ensayaron tres cuerpos de prueba y se calcularon los valores promedio para cada mezcla. Los detalles de los cuerpos de prueba para el programa experimental se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Detalles de los especímenes relacionados a los experimentos

Ensayos	Número de especímenes ensayados para cada mezcla	Tipo de espécimen	Una dimensión de la muestra (mm)
XRF	1	Cubo (luego pulverizado)	50
Resistencia a la compresión	3	Cubo	50

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 3.1 Cloruro combinado

Sustitución de cemento Portland por metacaolín: Las composiciones de óxido para el sistema de metacaolín se presentan en la Tabla 4. En esta tabla, "Antes" representa los resultados de FRX de la muestra en polvo antes de ser colocada en agua, y "Después" muestra los resultados de FRX de la muestra con agua de mar hasta su estado seco. A medida que la tasa de sustitución de cemento por metacaolín aumentó, hubo una disminución correspondiente en CaO y un aumento en SiO<sub>2</sub>. El metacaolín, como una puzolana reactiva, contiene bajo contenido de CaO y alto contenido de SiO<sub>2</sub>, como lo evidencian los datos presentados en la Tabla 1.

Tabla 4. Composiciones de óxidos para el sistema metacaolín MK (% en peso)

Muestra Código	Cl <sup>-</sup> , combinado		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaO		SiO <sub>2</sub>	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
Cemento 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

La Figura 1 ilustra el porcentaje de enlace (reacciones químicas) de cloruro (relación cloruro combinado/cloruro total) para compuestos con adición de metacaolín. La capacidad de enlace de cloruro del compuesto de cemento Portland puro fue del 49%. Sin embargo, este valor aumentó gradualmente con la adición de metacaolín, alcanzando un máximo del 86%, que fue aproximadamente 1,8 veces mayor que el del cemento Portland puro. Esto se atribuyó al alto contenido de alúmina reactiva del metacaolín. Como evidencia, los resultados mostraron que el contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentó del 3,2% al 10,5%. La EN 206 permite hasta el 0,4% de contenido de cloruro en masa de aglomerante para hormigón armado. La Figura 2 ilustra la razón entre cloruro libre y masa de aglomerante presente en las muestras. Aquí, el contenido de cloruro libre se tuvo en cuenta, ya que conduce a la corrosión por cloruro, como se mencionó en la introducción. Se puede observar que el compuesto de cemento Portland, en ausencia de cualquier adición, presentó

un valor muy superior al límite especificado. En contraste, el MK5 presentó un valor que estaba cerca del límite mencionado en las normas, mientras que el MK10, el MK15 y el MK20 demostraron alta eficiencia con valores por debajo del límite especificado.

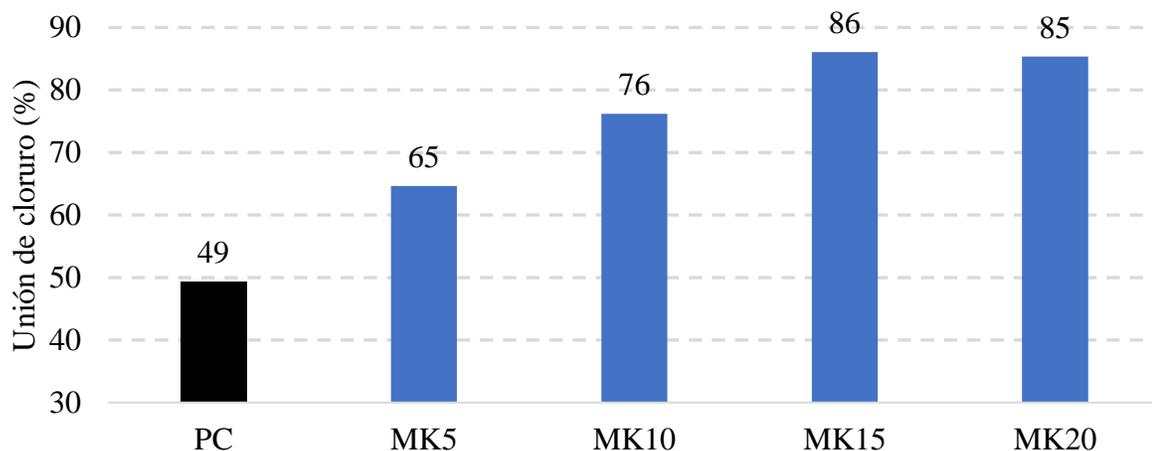


Figura 1. Vínculo de cloruro para el sistema de metacaolín, MK (%)

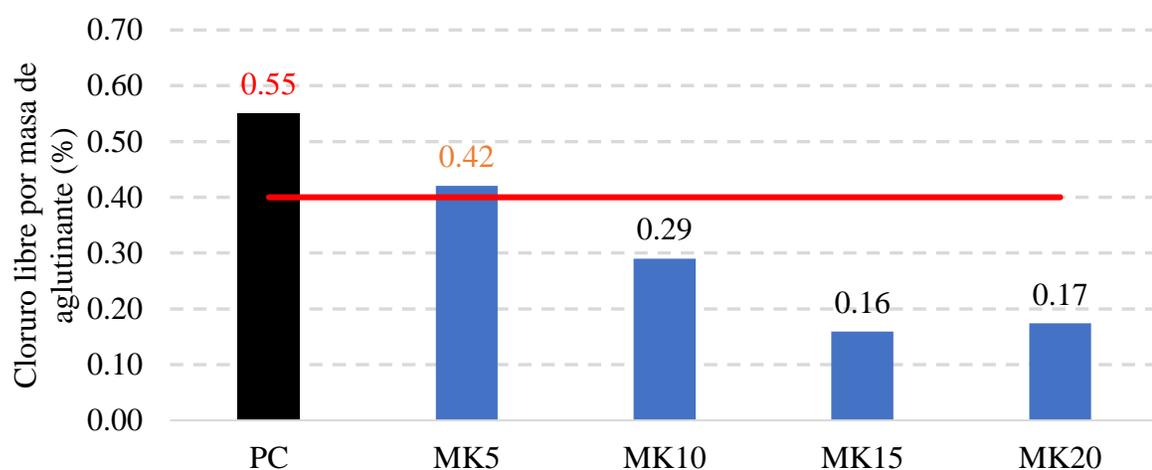


Figura 2. Porcentaje de cloruro libre en masa de aglutinante para el sistema con metacaolín, MK.

*Cemento con metacaolín y caliza:* Las composiciones de óxidos para el sistema metacaolín-caliza se presentan en la Tabla 5. Se observó que las proporciones de CaO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cambiaron en respuesta a la adición de metacaolín. Sin embargo, la sustitución por caliza no tuvo impacto en estas proporciones.

Tabla 5. Composiciones de óxidos para el sistema metacaolín-caliza (% en peso)

Muestra Código	Cl <sup>-</sup> combinado		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaO		SiO <sub>2</sub>	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
Cemento 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

Como se ilustra en la Figura 3, el aditivo de caliza mostró una ligera reducción en la capacidad de unión de cloruro en comparación con el MK15. Sin embargo, cuando se utilizó la caliza, la capacidad media de unión de cloruro fue del 79%, lo que todavía es 1,6 veces mayor que la del cemento Portland puro. Además, el nivel de sustitución de caliza no mostró un efecto significativo en la capacidad de unión de cloruro. Por otro lado, se observó que a medida que aumentaba la cantidad de aditivo de caliza, se detectaba un mayor contenido de cloruro libre. Sin embargo, el contenido de cloruro libre de todos los lotes en el sistema MK LS fue inferior al valor límite.

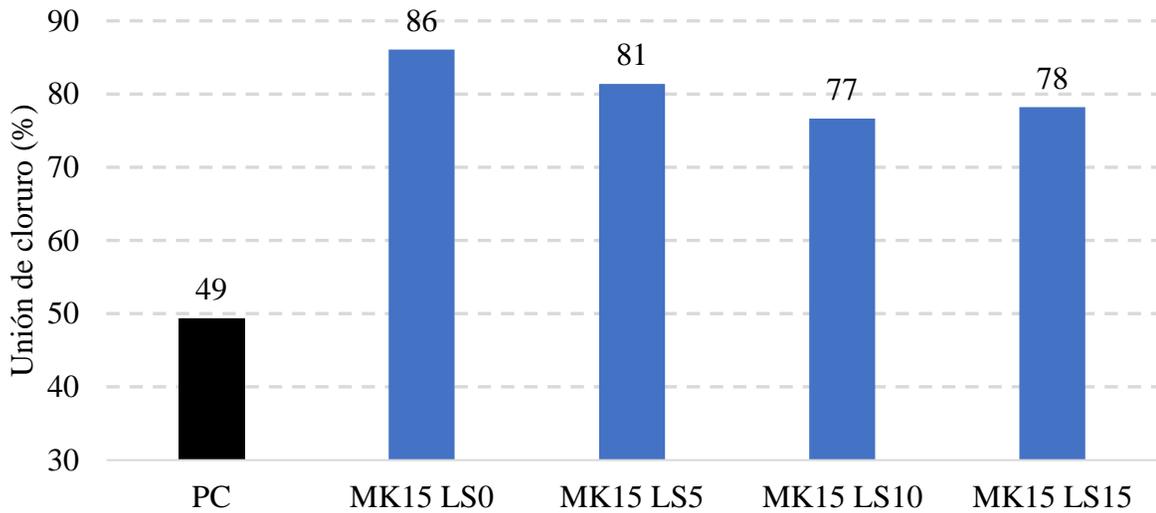


Figura 3. Enlace de cloruro para el sistema metacaolín-calcáreo, LS(%)

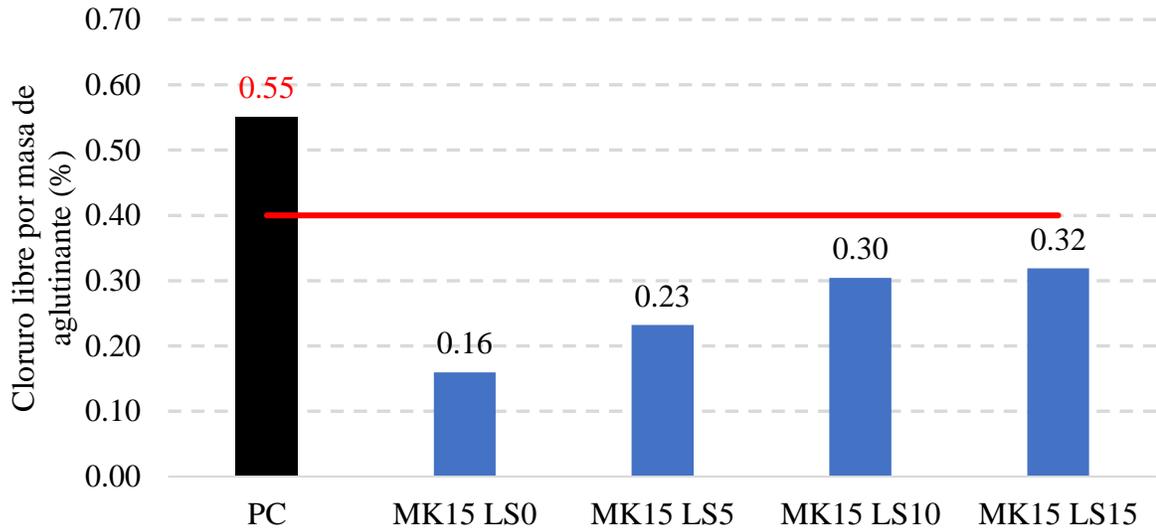


Figura 4. Porcentaje de cloruro libre en peso de aglutinante para el sistema metacaolín-calcáreo.

*Sustitución de cemento Portland por lodo rojo:* Como se ilustra en la Tabla 6, aunque el contenido de SiO<sub>2</sub> no se vio afectado, el de CaO disminuyó con la utilización de lodo rojo. Aunque el lodo rojo no cumple totalmente con los requisitos para clasificarlo como un material puzolánico debido al bajo contenido de CaO y SiO<sub>2</sub>, se ha informado que el lodo rojo causó reacciones secundarias (Díaz et al., 2015; Ribeiro et al., 2011b). Por otro lado, el contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentó con la utilización de lodo rojo.

Tabla 6. Composiciones de óxidos para el sistema de lodo rojo (% en peso)

Muestra Código	Cl <sup>-</sup> combinado		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaO		SiO <sub>2</sub>	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
Cemento 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

La utilización de lodo rojo aumentó gradualmente la capacidad de unión de cloruros, como se muestra en la Figura 5. La capacidad de unión de cloruros alcanzó el 78% con la utilización de lodo rojo, aproximadamente 1.6 veces más que la del cemento Portland puro. Esto se atribuyó al mayor contenido de alúmina del lodo rojo. Además, el contenido de cloruro libre se redujo gradualmente con la adición de lodo rojo. Mientras que el contenido de cloruro libre del RM10 estuvo cerca del límite, los del RM20 y RM30 se mantuvieron por debajo del límite de cloruro especificado, que está regido por la norma EN 206.

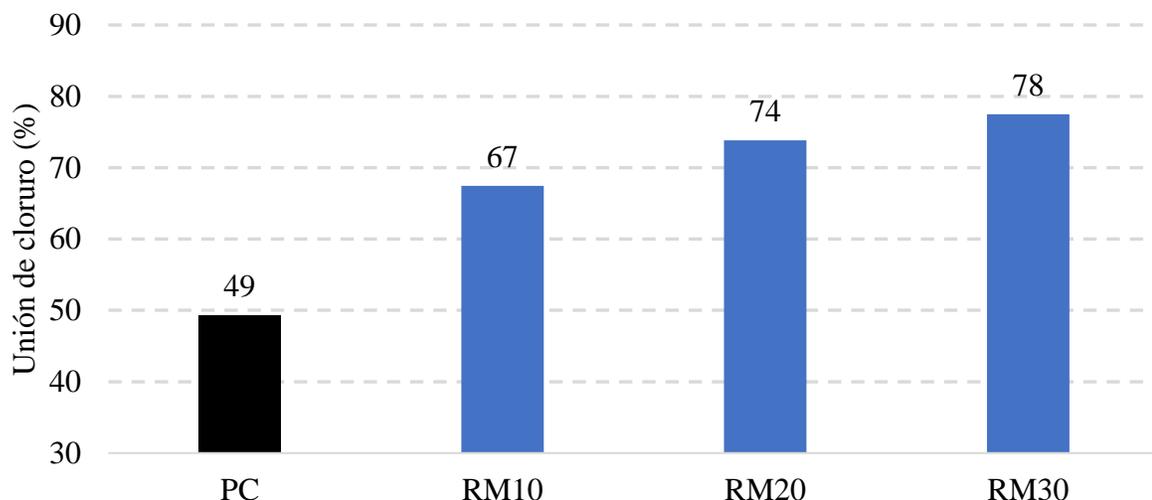


Figura 5. Vínculo de cloruro para el sistema de lodo rojo (%)

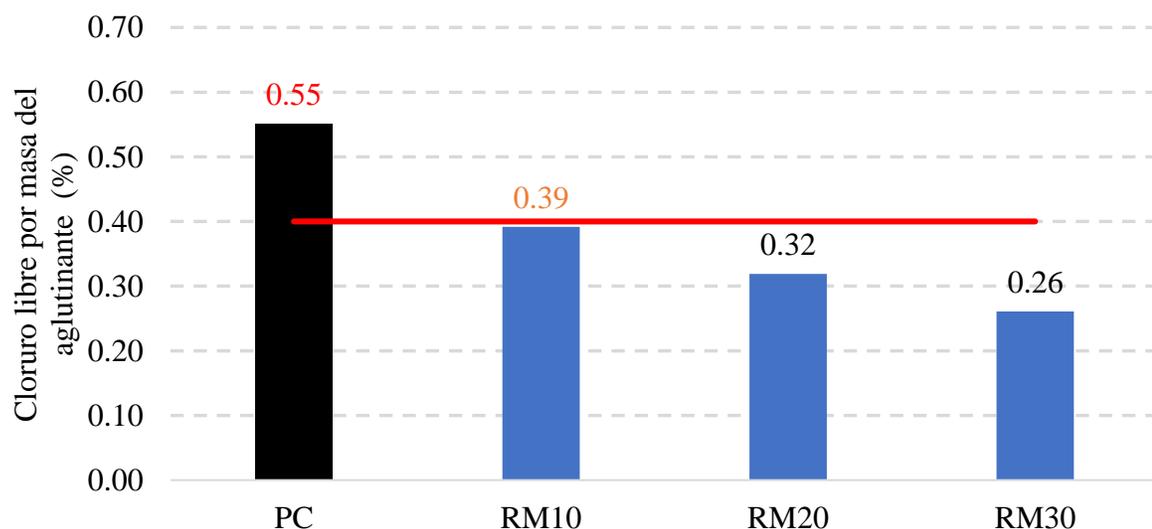


Figura 6. Porcentaje de cloruro libre por masa de ligante para el sistema de lodo rojo.

Uso de cemento de aluminato de calcio (CAC) y sustitución de piedra caliza en el sistema CAC: Como se mencionó en la introducción, el CAC presenta diferencias notables en comparación con el cemento Portland en términos de las fases que contiene. Como se demostró en la Tabla 7, las proporciones de CaO y SiO<sub>2</sub> se redujeron significativamente en el sistema CAC en comparación con el sistema de cemento Portland. Por otro lado, el contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue 10 veces mayor que el de la muestra producida con cemento Portland. Además, a medida que la cantidad de piedra caliza en el sistema CAC aumentaba, la concentración de SiO<sub>2</sub> se reducía, mientras que la de CaO aumentaba.

Tabla 7. Composiciones de óxidos para el sistema CAC (% en peso)

Muestra Código	Cl <sup>-</sup> combinado		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaO		SiO <sub>2</sub>	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
Cemento 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

Cuando el CAC se utilizó como ligante principal, la capacidad de combinación de cloruro alcanzó hasta un 81%, aproximadamente 1,7 veces la del cemento Portland puro. Esta mejora se debió al mayor contenido de alúmina del CAC. Además, la adición de calcio en el sistema CAC no mostró una influencia significativa, ya sea positiva o negativa. Asimismo, el contenido de cloruro libre de todos los lotes en el sistema CAC fue inferior al valor límite.

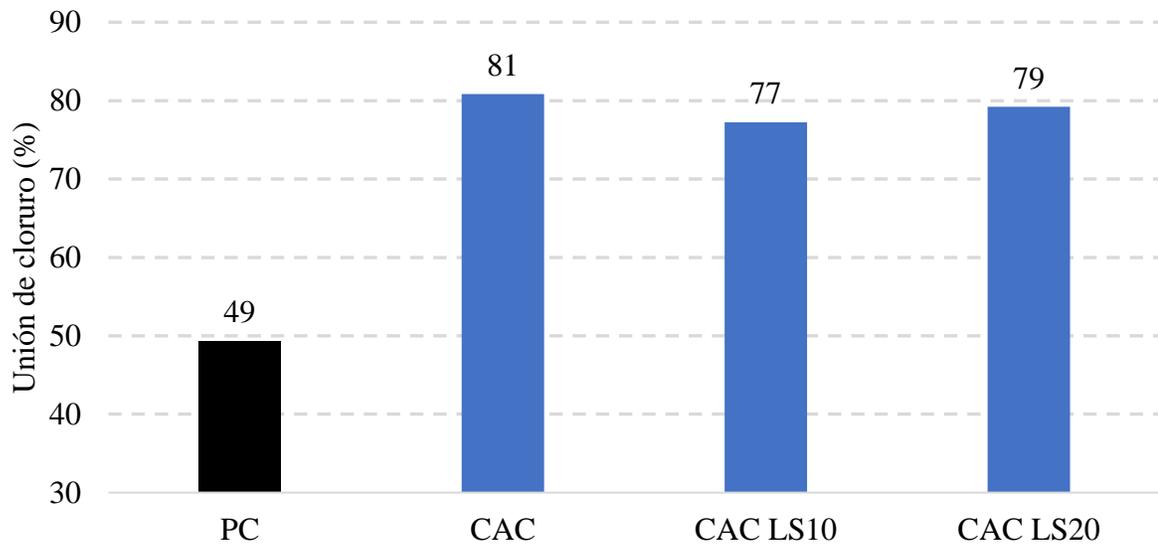


Figura 7. Combinación de cloruros para el sistema CAC (%)

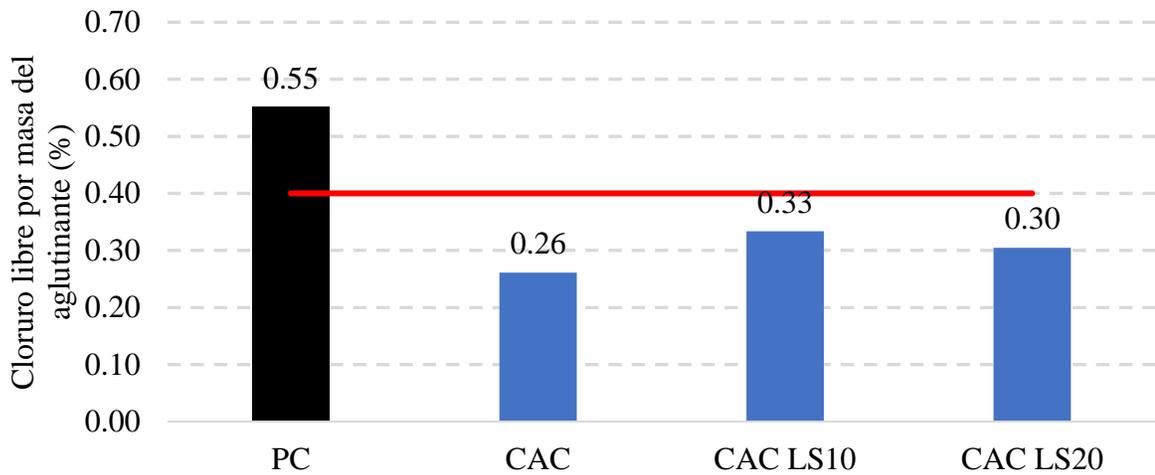
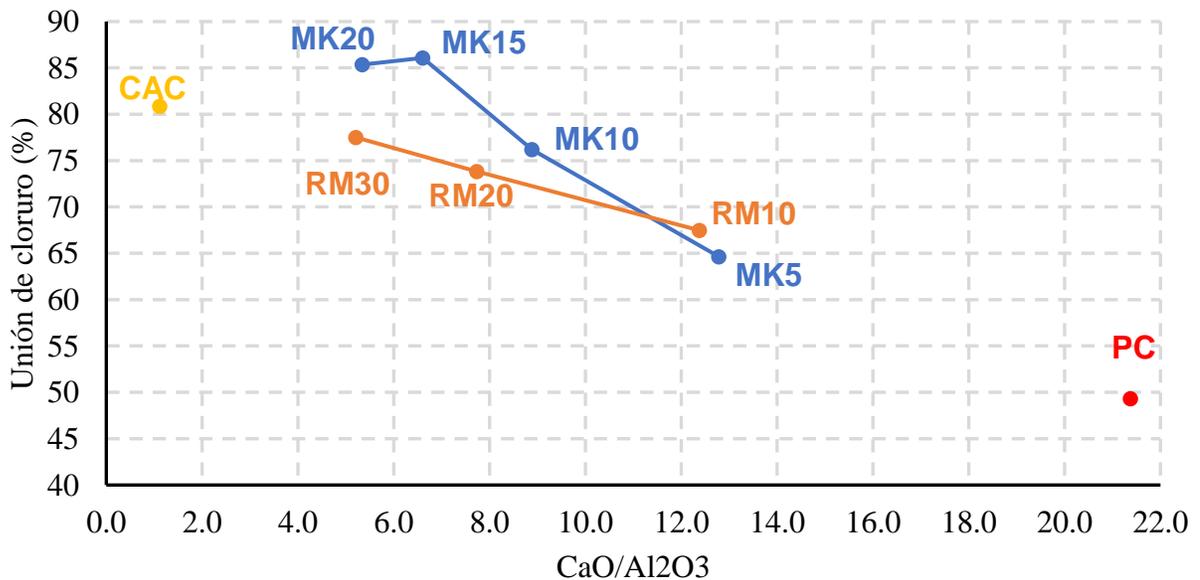


Figura 8. Porcentaje de cloruro libre por peso de ligante para el sistema CAC

Como se afirmó anteriormente, los estudios realizados en el ámbito del ataque externo de cloruro indicaron que la capacidad de unión del cloruro dependía de la razón  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se informó que la mayor capacidad de unión se puede alcanzar cuando esta razón está entre 3 y 7 en el caso del ataque externo de cloruro (Wang et al., 2019). La Figura 9a ilustra la capacidad de unión del cloruro frente a la razón  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  para los sistemas de metacaolín, lodo rojo, cemento Portland y cemento de aluminato de calcio. Aunque el porcentaje de unión del cloruro ha cambiado de sistema a sistema probablemente debido al contenido de alúmina reactiva (Talero et al., 2011), se observó que la capacidad de unión del cloruro aumentó cuando la razón  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  disminuyó hasta 4-6. Por otro lado, se establece que la fase  $\text{CO}_3\text{-AFm}$  tiene el potencial de aumentar la capacidad de unión del cloruro (H. Li et al., 2018; Zhu et al., 2022). Se ha informado que la razón molar óptima de  $\text{CO}_2$  para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  está entre 0,5 y 1, lo que corresponde aproximadamente a 0,5 y 1 para  $\text{CaCO}_3$  para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en términos de razón de masa, para maximizar la fase  $\text{CO}_3\text{-AFm}$  (Matschei et al., 2007). La relación entre la razón  $\text{CaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  y la capacidad de enlace de cloruro para los sistemas MK LS y CAC LS se muestra en la Figura 9b. Se observó que la capacidad de enlace de cloruro disminuyó ligeramente cuando la razón  $\text{CaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  aumentó de 0 a 0,3-0,5, aunque no se observó ningún efecto significativo después de 0,5.



(a)

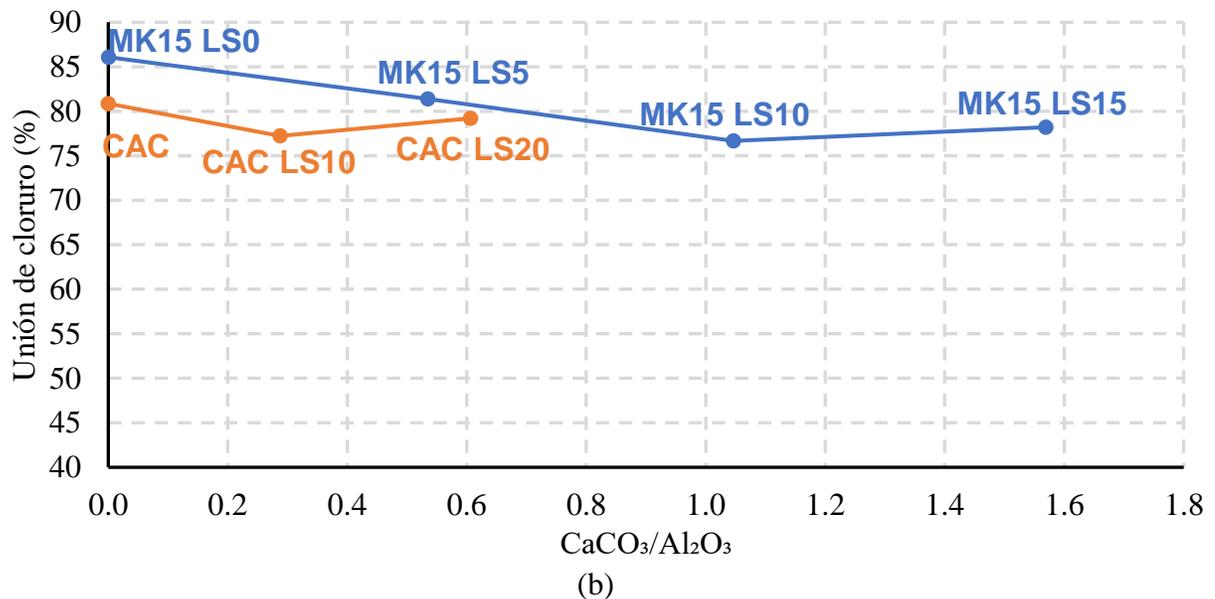


Figura 9. Capacidad de combinación de cloruro frente a a) razón  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y b) razón  $\text{CaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

### 3.2 Resistencia a la compresión

Los resultados de los ensayos a compresión a los 28 días se ilustran en la Figura 10. En primer lugar, se observó que las muestras producidas con agua de mar presentaron mayor resistencia que las muestras producidas con agua dulce, independientemente de los ligantes empleados. Esto se atribuyó a las reacciones de hidratación aceleradas en medio de cloruro (Aydoğan, Dilber, et al., 2024; H. Li et al., 2018). En la mayoría de los casos, el período de 28 días es prematuro para observar la actividad pozoalánica de los aditivos minerales. Sin embargo, el uso de metacaolín como aditivo resultó en un aumento notable en la resistencia debido a su alta área de superficie y estructura reactiva (Siddique & Khan, 2011; Wei & Gencturk, 2019), excepto SW MK20, que presentó un nivel de resistencia comparable al SW PC. La tasa óptima de sustitución de metacaolín para maximizar la resistencia a compresión fue del 10%. La adición de caliza al sistema MK resultó en una reducción de la resistencia a compresión, que se atribuyó a la baja actividad de la caliza. (Matschei et al., 2007; Neville, 2011) Sin embargo, todos los lotes en el sistema MK15 LS todavía mostraron mayor resistencia que el FW PC e incluso el SW PC. Además, la tasa de sustitución tuvo un impacto mínimo en los resultados observados. En el sistema de lodo rojo, el uso de lodo rojo y el aumento de la tasa de sustitución resultaron en una reducción gradual de la resistencia debido al bajo contenido de  $\text{SiO}_2$  y a la actividad puzolánica (Ribeiro et al., 2011b). Como se puede ver en la Tabla 6, el contenido de  $\text{CaO}$  fue reducido y el contenido de  $\text{SiO}_2$  no fue afectado por la adición de lodo rojo. Como se sabe, estos óxidos están ligados a las propiedades de unión del sistema de cemento Portland. Por otro lado, solo la resistencia a la compresión del SW RM30 fue menor que la del FW PC, lo que significa que el uso de agua de mar como agua de mezclado puede eliminar la reducción de resistencia causada por la adición de lodo rojo.

El uso de cemento de aluminato de calcio aumentó significativamente la resistencia a la compresión en comparación con el cemento Portland, independientemente del tipo de agua de la mezcla. Mientras que las resistencias a la compresión del FW PC y del SW PC fueron de 47,7 y 58,7 MPa, las del FW CAC y del SW CAC fueron de 66,3 y 83,5 MPa, respectivamente. Este endurecimiento rápido y alta resistencia inicial son características de los cementos de aluminato de calcio (Scrivener et al., 2003). La adición de caliza afectó la resistencia a la compresión del sistema basado en CAC. Mientras que la tasa de sustitución del 10% redujo la resistencia en solo un 5%, el aumento de la tasa de sustitución al 20% resultó en una reducción del 27% en la resistencia. Por otro lado, la resistencia del SW CAC LS20 aún fue mayor que la del FW PC e incluso que la del SW PC.

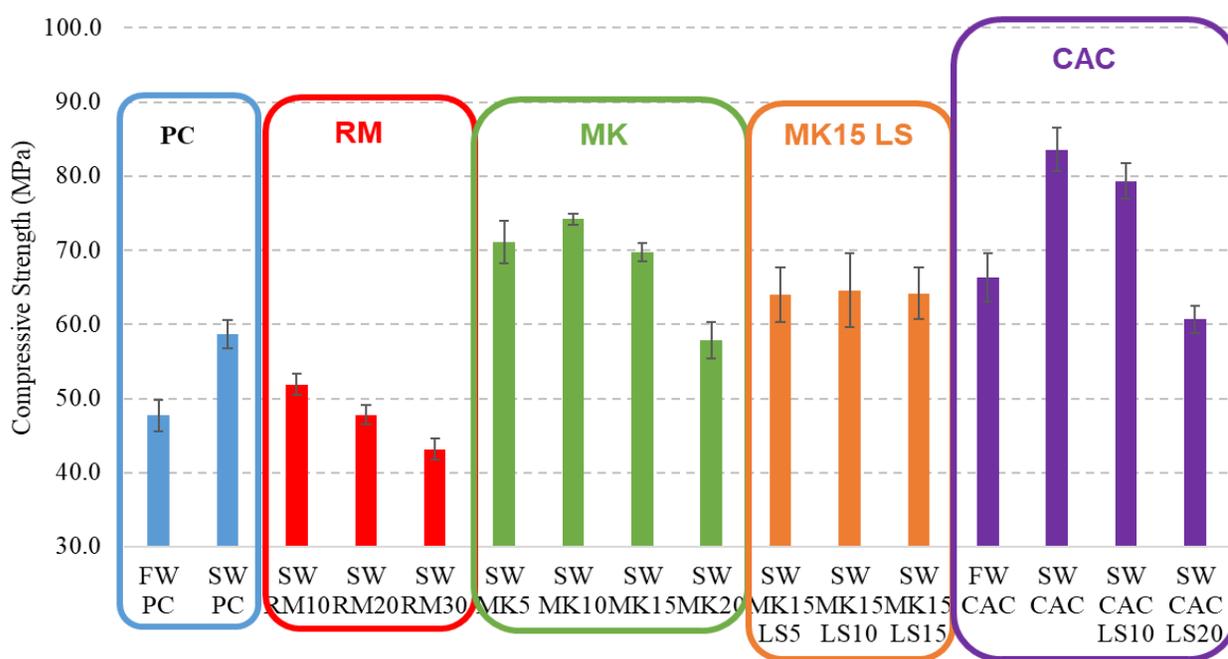


Figura 10. Resultados de resistencia a la compresión de mezclas de cemento

#### 4. CONCLUSIÓN

El objetivo principal de este estudio fue desarrollar sistemas aglutinantes que minimizaran el riesgo de corrosión, reduciendo la concentración de cloruro libre cuando se utilizara agua de mar como agua de amasado. En este contexto, se utilizaron sistemas aglutinantes de metacaolín, piedra caliza, lodo rojo y CAC. Los resultados se pueden resumir de la siguiente manera:

1. La adición de metacaolín resultó en un aumento del 75% en la capacidad de unión de cloruro en comparación con el sistema de cemento Portland puro, debido a su mayor contenido de alúmina reactiva. El MK5 presentó un valor aproximadamente alineado con el límite de cloruro libre, mientras que los MK10, MK15 y MK20 mostraron valores por debajo del límite especificado, demostrando la viabilidad del uso de agua de mar en concreto armado.;
2. A pesar de una ligera reducción en la capacidad de unión de cloruro resultado de la adición de caliza + metacaolín, la capacidad permaneció un 60% superior a la del sistema de cemento Portland. El contenido de cloruro libre de todos los lotes en el sistema MK LS fue inferior al valor límite;
3. Se observó que la capacidad de enlace de cloruro aumentó proporcionalmente a la tasa de sustitución de la tierra roja, alcanzando un valor 57% superior al del sistema de cemento Portland. Mientras que el contenido de cloruro libre del RM10 estuvo cerca del límite, los del RM20 y RM30 quedaron por debajo del límite de cloruro especificado, regido por la norma EN 206.
4. Cuando el cemento aluminoso, CAC fue utilizado como ligante principal, se observó un aumento del 65% en la capacidad de unión de cloruro en comparación con el sistema de cemento Portland puro. La adición de caliza al sistema CAC no mostró una influencia significativa en la capacidad de unión de cloruro. El contenido de cloruro libre de todos los lotes en el sistema CAC fue inferior al valor límite.;
5. Se observó que la capacidad de unión del cloruro aumentó cuando la relación  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  disminuyó a 4-6. Por otro lado, se observó que la capacidad de unión del cloruro disminuyó ligeramente cuando la relación  $\text{CaCO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$  aumentó de 0 a 0,3-0,5, aunque no se observó ningún efecto significativo después de 0,5.

Como resultado, se espera que la mayoría de los aditivos de concreto utilizados en este estudio minimicen, e incluso, eliminen el riesgo de corrosión del acero en el concreto armado mezclado con agua de mar.

## AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue financiado por la Unidad de Coordinación de Proyectos de Investigación Científica de la Universidad Bogazici bajo el número de proyecto 19975. Además, nos gustaría expresar nuestra gratitud a Akcansa, Cimsa y Eti Aluminyum por sus contribuciones materiales.

## 5. REFERENCIAS

- 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](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 CO<sub>2</sub> 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>
- Ghrichi, 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 CO<sub>2</sub> emissions from OPC and recycled cement production*. Construction and Building Materials, 211, 965–973.
- Homayoonmehr, R., Ramezaniapour, A. A., Moodi, F., Ramezaniapour, 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<sub>3</sub> 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](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 soluble 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.jobbe.2021.103718>