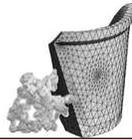




***Adição de metacaulino em betão - efeitos  
sobre a durabilidade***

**António Santos Silva**



**Seminário: Metacaulino em Portugal:  
Produção, Aplicação e Sustentabilidade  
Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011**

## Sumário da apresentação

- > 1 – Enquadramento (características dos MK;  
reactividade pozolânica)
  
- > 2 – Efeitos na durabilidade de betões
  - Carbonatação
  - Ingresso de cloretos
  - Ataque por sulfatos externos
  - Ataque por sulfatos internos
  - Reacção álcalis-sílica
  - Gelo-degelo
  
- > 3 - Conclusões

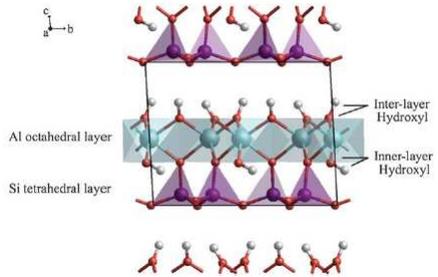


**Seminário: Metacaulino em Portugal:  
Produção, Aplicação e Sustentabilidade  
Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011**

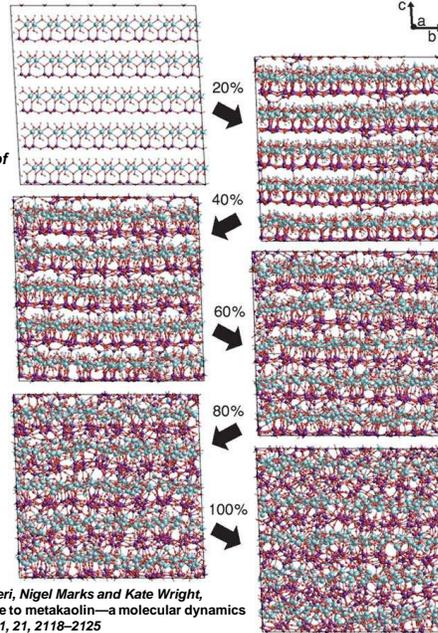
## Características do MK: obtenção

**Metacaulino:**  
material que resulta da calcinação de argilas caulínicas a temperaturas entre 600-900° C

Ambrose, J., Murat, M., Pera, J., *Investigations on synthetic binders obtained by middle-temperature thermal dissociation of clay minerals*, *Silicates Industriels*, 1986, 7 (8), 99–107



Shani Sperinck, Paolo Raiteri, Nigel Marks and Kate Wright, *Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin—a molecular dynamics study*, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 2118–2125



## Características do MK: composição química

**Metacaulino:**  
Material constituído principalmente por SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Khatib J.M, Wild S., <i>Pore size distribution of MK paste</i> , <i>Cement and Concrete Research</i> , 1996, Vol 26, 1545-1553	52	41	4,3				
Poon, et al., <i>Rate of pozzolanic reaction of MK in high-performance cement pastes</i> , <i>Cement and Concrete Research</i> , 2001, Vol 31, 1301-1306	53	44	0,4	0,02	0,05	0,02	
Gruber et al., <i>Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolins</i> , <i>Cement and Concrete Composites</i> , 2001, Vol 23, 479-484	52	45	0,6	0,05		0,02	0,02
Gameiro, A., Santos Silva, A., Veiga, R., Velosa, A., <i>Phase and microstructural characterization of lime-MK blended mixes</i> , In <i>Materials 2011 Symposium</i> , Minho University, 2011, 6 p	55	39	1,8	0,6		1	

## Características do MK: reactividade pozolânica



### Materiais pozolânicos:

- > Capacidade em reagir com o hidróxido de cálcio na presença de água
- > Quanto maior o valor de hidróxido de cálcio consumido pela pozolana maior é a sua reactividade.
- > Reactividade pozolânica deve-se:
  - o Composição química e mineralógica das pozolanas (quantidade de sílica e alumina amorfas).
  - o A superfície específica da pozolana (a reactividade é proporcional ao aumento desta propriedade).



Seminário: Metacaulino em Portugal:  
Produção, Aplicação e Sustentabilidade  
Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011

## Características do MK: reactividade pozolânica



### Reactividade MK depende:

- > Características químicas (impurezas) e mineralógicas (grau de cristalinidade).
- > Processo térmico de obtenção: temperatura, duração, ...
- > Tratamento após calcinação: moagem, desaglomeração, ...
- > Morfologia das partículas: forma, grau de aglomeração, superfície específica, ...



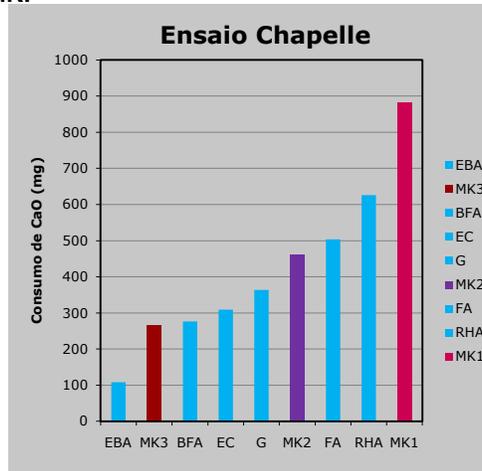
Seminário: Metacaulino em Portugal:  
Produção, Aplicação e Sustentabilidade  
Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011

## Características do MK: reactividade pozolânica



### Caracterização da Reactividade do MK:

- > Características químicas (impurezas) e mineralógicas (grau de cristalinidade).
- > Processo térmico de obtenção: temperatura, duração, ...
- > Tratamento após calcinação: moagem, desaglomeração, ...
- > Morfologia das partículas: forma, grau de aglomeração, superfície específica, ...



Pontes, J., Santos Silva, Faria, P., *Methods for measurement of pozzolanic reactivity*, In Materials 2011 Symposium, Minho University, 2011, 6 p

**Seminário: Metacaulino em Portugal: Produção, Aplicação e Sustentabilidade**  
Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011



## Características do MK: reactividade pozolânica



### Caracterização da Reactividade do MK:

- > As reacções que ocorrem entre o metacaulino ( $AS_2$ ) e o hidróxido de cálcio (CH), na presença de água, conduzem à formação de:
  - tobermorite (CSH),
  - Aluminato tetracálcio hidratado ( $C_4AH_{13}$ )
  - Aluminato tricálcico hidratado ( $C_3AH_6$ )
  - Stratlingite ( $C_2ASH_8$ )

#### Notação:

**C** – CaO  
**S** –  $SiO_2$   
**A** –  $Al_2O_3$   
**H** –  $H_2O$

Rafat Siddique and Juvas Klaus, *Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review*, Applied Clay Science 43 (2009) 392–400

**Seminário: Metacaulino em Portugal: Produção, Aplicação e Sustentabilidade**  
Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011



## Efeitos do MK na durabilidade de betões



- > A durabilidade do betão pode ser definida pela capacidade do material em manter as suas propriedades, nomeadamente em resistir às condições de serviço e de exposição
- > As degradações são normalmente induzidas pela acção de agentes agressivos presentes no meio exterior que penetram no betão e induzem reacções químicas de alteração



Seminário: Metacaulino em Portugal:  
Produção, Aplicação e Sustentabilidade  
Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011

Class designation	Description of the environment	Informative examples where exposure classes may occur
<b>1 No risk of corrosion or attack</b>		
X0	For concrete without reinforcement or embedded metal: all exposures except where there is freeze/thaw, abrasion or chemical attack For concrete with reinforcement or embedded metal: very dry	Concrete inside buildings with very low air humidity
<b>2 Corrosion induced by carbonation</b>		
XC1	Dry or permanently wet	Concrete inside buildings with low air humidity Concrete permanently submerged in water
XC2	Wet, rarely dry	Concrete surfaces subject to long-term water contact Many foundations
XC3	Moderate humidity	Concrete inside buildings with moderate or high air humidity External concrete sheltered from rain
XC4	Cyclic wet and dry	Concrete surfaces subject to water contact, not within exposure class XC2
<b>3 Corrosion induced by chlorides</b>		
XD1	Moderate humidity	Concrete surfaces exposed to airborne chlorides Swimming pools
XD2	Wet, rarely dry	Concrete components exposed to industrial waters containing chlorides
XD3	Cyclic wet and dry	Parts of bridges exposed to spray containing chlorides Pavements Car park slabs
<b>4 Corrosion induced by chlorides from sea water</b>		
XS1	Exposed to airborne salt but not in direct contact with sea water	Structures near to or on the coast
XS2	Permanently submerged	Parts of marine structures
XS3	Tidal, splash and spray zones	Parts of marine structures
<b>5 Freeze/Thaw Attack</b>		
XF1	Moderate water saturation, without de-icing agent	Vertical concrete surfaces exposed to rain and freezing
XF2	Moderate water saturation, with de-icing agent	Vertical concrete surfaces of road structures exposed to freezing and airborne de-icing agents
XF3	High water saturation, without de-icing agents	Horizontal concrete surfaces exposed to rain and freezing
XF4	High water saturation with de-icing agents or sea water	Road and bridge decks exposed to de-icing agents Concrete surfaces exposed to direct spray containing de-icing agents and freezing Splash zone of marine structures exposed to freezing
<b>6. Chemical attack</b>		
XA1	Slightly aggressive chemical environment according to EN 206-1, Table 2	Natural soils and ground water
XA2	Moderately aggressive chemical environment according to EN 206-1, Table 2	Natural soils and ground water
XA3	Highly aggressive chemical environment according to EN 206-1, Table 2	Natural soils and ground water



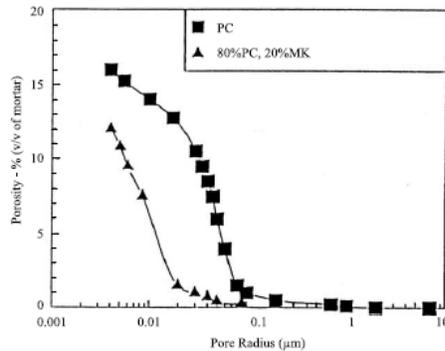
Na NP EN 206-1 estão referidas as acções ambientais aplicáveis ao betão em Portugal.



Seminário: Metacaulino em Portugal:  
Produção, Aplicação e Sustentabilidade  
Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011

## Efeitos do MK na durabilidade de betões

- > O MK provoca um substancial refinamento da estrutura porosa dos argamassas e betões.
- > Modifica significativamente as propriedades de transporte da água e as velocidades de difusão dos iões agressivos



B. B. Sabir et al., *Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review*, Cement and Concrete Composites, 23 (2001) 441-454

Seminário: Metacaulino em Portugal: Produção, Aplicação e Sustentabilidade Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011

## Efeitos do MK na carbonatação

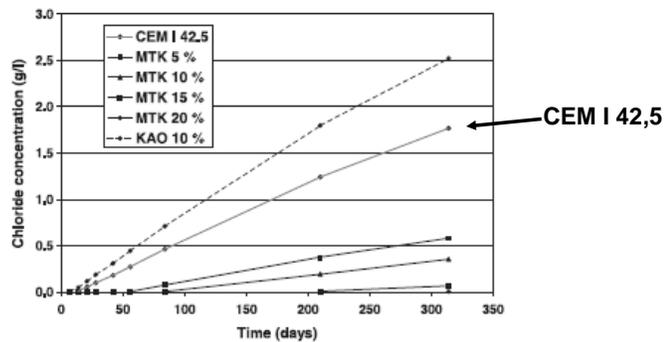
- > Batis et al. refere que betões com MK expostos a uma atmosfera rica em CO<sub>2</sub> após 8 meses não apresentam carbonatação significativa. Estudos posteriores têm confirmado estes resultados [Bai *et al.*, 2002; Rougeau *et al.*, 2004]
- > A resistência à carbonatação de betões com MK é devida a 2 factores:
  - menor porosidade de betões com MK.
  - menor teor de portlandite nos betões com MK devido à reacção pozolânica.

G. Batis, P. Pantazopoulou, S. Tsvilis, E. Badogiannis., *The effect of metakaolin on the corrosion behavior of cement mortars*, Cement and Concrete Composites, 27 (2005) 125–130

Seminário: Metacaulino em Portugal: Produção, Aplicação e Sustentabilidade Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011

## Efeitos do MK na difusão de cloretos

- > Vários trabalhos evidenciam uma grande diminuição da penetração de cloretos em betões com incorporação de MK, factor relacionado com o refinamento da estrutura porosa



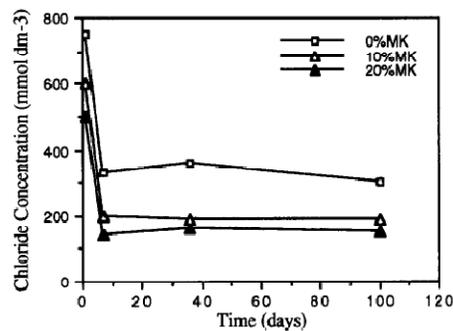
Luc Courard, Anne Darimont, Marleen Schouterden, Fabrice Ferauche, Xavier Willem, Robert Degeimbre, *Durability of mortars modified with metakaolin*, Cement and Concrete Research 33 (2003) 1473–1479



**Seminário: Metacaulino em Portugal:**  
Produção, Aplicação e Sustentabilidade  
Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011

## Efeitos do MK na fixação de cloretos

- > Além diminuição da penetração de iões cloreto, betões com MK têm maior capacidade na fixação de iões  $\text{Cl}^-$



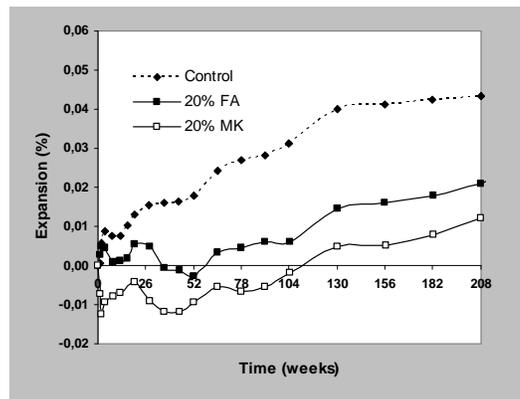
N. J. Coleman and C.L. Page, *Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing metakaolin*, Cement and Concrete Research 27 (1997) 147–154



**Seminário: Metacaulino em Portugal:**  
Produção, Aplicação e Sustentabilidade  
Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011

## Efeitos do MK na RAS

> Betões com MK têm um efeito inibidor na reacção expansiva



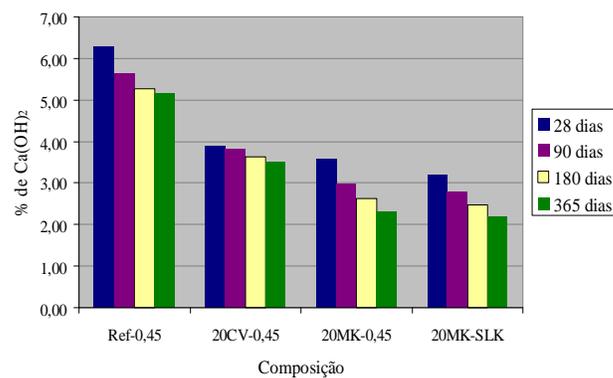
Santos Silva, A.; Ribeiro, A.B.; Jalali, S. and Divet, L.; 2006, "The use of fly ash and metakaolin for the prevention of alkali-silica reaction and delayed ettringite formation in concrete" International RILEM Workshop on Performance Based Evaluation and Indicators for Concrete Durability, 19-21 March, 2006, Madrid, Spain.



**Seminário: Metacaulino em Portugal: Produção, Aplicação e Sustentabilidade**  
Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011

## Efeitos do MK na RAS

> O mecanismo inibidor está relacionado essencialmente com o consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$



SANTOS SILVA, A., 2005, "Degradação do betão por reacções álcali-silica. Utilização de cinzas volantes e metacaulino para a sua prevenção", LNEC e Universidade do Minho, Guimarães.

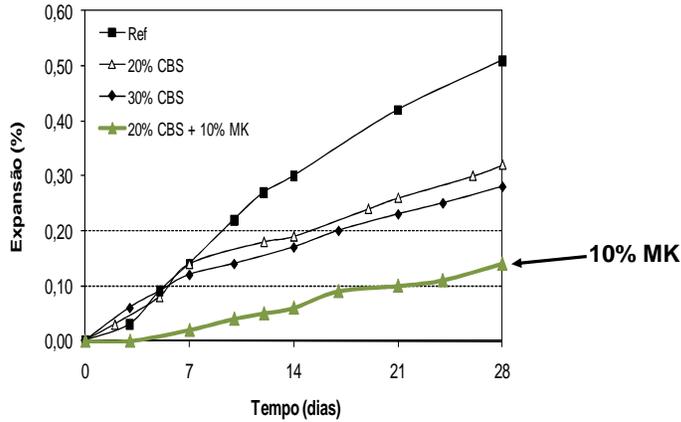


**Seminário: Metacaulino em Portugal: Produção, Aplicação e Sustentabilidade**  
Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011

## Efeitos do MK na RAS

> Em combinação com outros subprodutos (cinzas de biomassa)

...

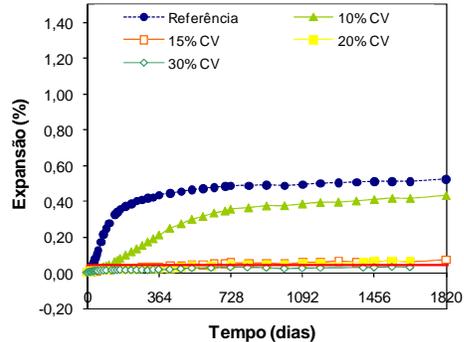
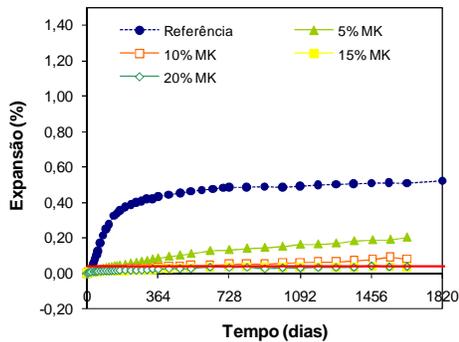


Esteves et al., 2011, *Use of biomass fly ash for mitigation of alkali-silica reaction of cement mortars*, Construction & Building Materials, accepted for publication

Seminário: Metacaulino em Portugal: Produção, Aplicação e Sustentabilidade Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011

## Efeitos do MK no ataque por sulfatos: DEF

> A diminuição dos efeitos da DEF parecem estar associados aos teor em  $Al_2O_3$  das pozzolanas

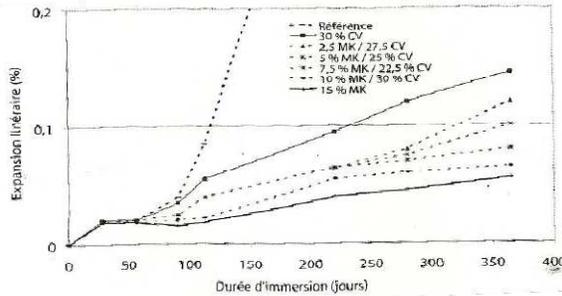


Santos Silva et al., 2011, *INHIBITION OF ASR AND DEF: EVALUATION OF THE MICROSTRUCTURE OF CONCRETE MIXES WITH POZZOLANIC ADDITIONS*, 13th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, 14-18 June 2011, Ljubljana, Slovenia

Seminário: Metacaulino em Portugal: Produção, Aplicação e Sustentabilidade Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011

## Efeitos do MK no ataque por sulfatos externos

- > Formação de taumasite (T baixas)
- > Formação de etringite e gesso



Expansão de argamassas, com diferentes teores de substituição, imersas em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

O efeito observado esteve relacionado com o consumo de portlandite e pela diminuição da permeabilidade aos iões  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Bai J., Sabir J.J., Kinuthia J.M., Wild, S., 2002, *Metakaolin – Pulverized fuel ash – Portland cement binders and their role in mortar and concrete*, Proceedings of the Dundee Conference 2002, 159-173

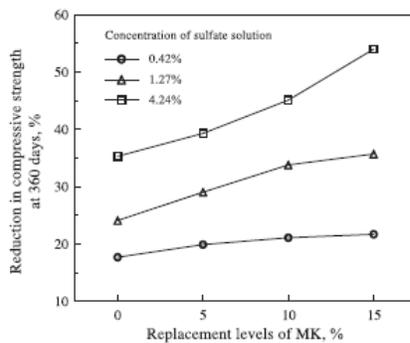
B. B. Sabir et al., *Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review*, Cement and Concrete Composites, 23 (2001) 441-454



**Seminário: Metacaulino em Portugal: Produção, Aplicação e Sustentabilidade Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011**

## Efeitos do MK no ataque por sulfatos externos

- > baixa resistência ao ataque por sulfato de magnésio



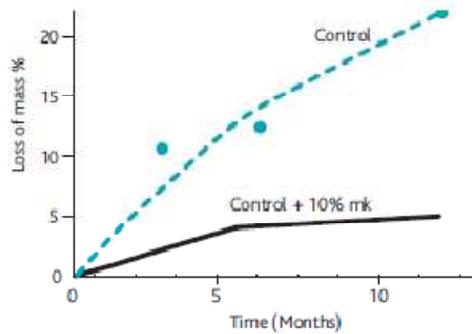
Expansão em presença de  $\text{MgSO}_4$  está relacionada com a substituição do ião cálcio pelo magnésio nos gel CSH, com formação de geles MSH que não apresentam propriedades ligantes

S.T. Lee, H.Y. Moon, R.D. Hooton, J.P. Kim, 2005, *Effect of solution concentrations and replacement levels of metakolin on the resistance of mortars exposed to magnesium sulfate solutions*, Cement and Concrete Research, 35, 1314-1323



**Seminário: Metacaulino em Portugal: Produção, Aplicação e Sustentabilidade Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011**

## Efeitos do MK no ataque a ácidos orgânicos



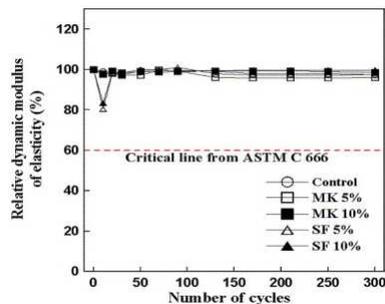
S.J. Martin, 1997, *Metakaolin and its contribution to the acid resistance of concrete*, Proc. Int. Symposium Concrete for a sustainable Agriculture, Stavanger, p. 21-29

Seminário: Metacaulino em Portugal: Produção, Aplicação e Sustentabilidade Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011

## Efeitos do MK na imobilização de resíduos perigosos

- > Efectivo na inertização de metais pesados (Cr, Pb, Cd)
- > Efectivo na retenção de sulfatos e cloretos das cinzas de RSU, quando estas são usadas em substituição da areia em argamassas [Pera et al., 1998]

## Efeitos do MK na resistência ao gelo-degelo



- > Efectivo comparável ao da sílica de fumo [Kim et al., Construction and Building Materials, 21, 1229-1237]

Seminário: Metacaulino em Portugal: Produção, Aplicação e Sustentabilidade Universidade de Aveiro – 8 de Junho 2011

## Conclusões

- > Os desenvolvimentos mais importantes na indústria do betão nos últimos anos estão relacionados com a utilização de subprodutos industriais e naturais
- > O MK é um material com grande potencial produtivo em Portugal embora com pouca visibilidade e utilização
- > Os resultados apresentados evidenciam que se trata dum material com efectivas características pozolânicas e com grande potencial em termos da melhoria da durabilidade de materiais de base cimentícia (ou mesmo dos ligantes aéreos)

