
EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOMAGNETITA (Fe_3O_4) EM PASTAS DE CIMENTO PORTLAND SUJEITAS AO ATAQUE INTERNO POR SULFATOS (ISA)

Igor Miguel Pinkoski (Engenheiro Civil – Institutos LACTEC/PPGECC-UFPR);
igor.pinkoski@gmail.com.

Tassiane Apolinário de Oliveira (Engenheira Civil – Institutos LACTEC/PPGECC-UFPR)

Mariana D'Orey Gaivão Portella Bragança (Engenheira Ambiental – Institutos LACTEC/PPGECC-UFPR)

Kleber Franke Portella (Químico – Institutos LACTEC)

Isabela Cristina de Oliveira (Engenheira Civil – COPEL)

Bruna Godke (Engenheira Civil – COPEL)

Eduardo Pereira (Engenheiro Civil – UEPG)

Resumo: A vida útil de estruturas de concreto utilizadas na construção civil deve sempre ser prolongada, independentemente do ambiente em que estão contidas, mantendo as suas características, quando submetidas às solicitações mecânicas e frente aos agentes agressivos. Com uma grande presença de agentes que possibilitam a ocorrência de degradação, torna-se carente a interface de recuperação e manutenção dessas estruturas. As adições surgem como uma proposta para melhorar as propriedades do concreto e minimizar os efeitos nocivos aos quais as obras estão sujeitas. Nesta ocasião, foram testados seis traços diferentes de pastas de cimento, com e sem contaminação por pirita, com a adição de nanomagnetita em diferentes teores (de 0,5% a 1,0%) pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pelo ensaio de resistência à tração por compressão axial. Com o aumento do teor de nanomagnetita na mistura, foi possível verificar uma microestrutura mais densa assim como um incremento da resistência mecânica (de cerca de 50% aos 7 dias) e a mitigação dos efeitos de degradação causados pela presença do sulfeto mineral.

Palavras-chave: Durabilidade, óxido nanométrico, pirita.

THE EFFECT OF THE ADDITION OF NANOMAGNETITE (Fe_3O_4) IN PORTLAND CEMENT PASTES SUBJECT TO INTERNAL SULFATE ATTACK (ISA)

Abstract: The life cycle of concrete structures used on civil construction must be always extended, regardless of the environment in which they are contained, keeping their characteristics while maintaining its ones, when submitted to the mechanical requests and against the aggressive agents. With a large presence of agents that allow the occurrence of degradation, the retrieval and maintenance interface of these structures becomes lacking. The additions are a proposal to improve these properties of concrete and minimize the harmful effects to which the works are subject. At this occasion, different traces of cement paste were tested, with and without pyrite contamination, with the addition of nanomagnetite in different percentages by scanning electron microscopy (SEM) technique and tensile strength by axial compression test. By increasing nanomagnetite percentage in the mixture, it was possible to verify a denser microstructure, as well as an enhance of the mechanical resistance and the mitigation of the degradation effects caused by the contaminant.

Keywords: Durability, nanometric oxide, pyrite.

1. INTRODUÇÃO

As estruturas de concreto utilizadas em obras de construção civil demandam uma prolongada vida útil independente do ambiente onde estão inseridas. Para tal é necessário que o concreto mantenha suas características e propriedades estabelecidas em projeto, frente às solicitações mecânicas e aos agentes agressivos presentes no ambiente ao qual está exposto, que podem levar a deteriorações do material no âmbito químico, físico e até biológico (SILVA FILHO, 1994; NEVILLE, 1997; HOPPE FILHO et. al., 2015).

Em relação aos processos químicos de deterioração, destaca-se o ataque por sulfatos de origem interna, que têm sido frequentemente constatados em obras de países como a Espanha, Canadá e até mesmo no Brasil (VÁZQUEZ, 1997; VÁZQUEZ, 1999; CORRÊA, 2001; ARAÚJO, 2008; GOMIDES, 2009; RODRIGUES et. al., 2012). Esse mecanismo possui notável relevância ao se tratar da durabilidade de estruturas em concreto, devido à dificuldade em diagnosticá-lo e pela escassez de resultados sobre as circunstâncias iniciais que resultam na degradação do material (PEREIRA et. al., 2016).

O desenvolvimento do ataque ocorre pela utilização de materiais contaminados, como os agregados, que podem conter sulfetos minerais em sua composição, sendo que o dissulfeto de ferro (FeS_2) ou pirita é o mais comum no território brasileiro, e ao haver a exposição do concreto a um ambiente com oxigênio e umidade, decorre a oxidação do

sulfeto presente, fornecendo ao meio íons sulfato e hidróxido de ferro que tendem a reduzir o pH do sistema criando um microclima superficial mais ácido na matriz cimentícia (CASANOVA; AGULLÓ; AGUADO, 1996; BRUNETAUD, KHELIFA, AL-MUKHTAR, 2012; PEREIRA, 2015). Os produtos liberados reagem com os compostos do cimento hidratado, gerando compostos com caráter expansivo, os quais ocasionam tensões internas no material, causando fissuração e degradação da estrutura, com redução nas propriedades mecânicas e perda da rigidez do concreto (WERITZ et. al., 2009; ÇULLU, ARSLAN, 2014; PEREIRA, 2015).

Pela carência de técnicas que auxiliem na recuperação de estruturas sujeitas a essa manifestação patológica e pela dificuldade da não utilização de agregados contendo algum tipo de contaminante, como os casos de construções em locais distantes dos grandes centros urbanos, é indispensável o estudo de alternativas que aprimorem o concreto com o objetivo de inibir ou, ao menos, impedir o avanço das reações deletérias provenientes do ataque por sulfatos de origem interna.

As adições em escala nanométrica, ao serem incorporadas em matriz cimentícia, criam uma melhor correlação entre o estado fresco e o endurecido, o que reflete no aperfeiçoamento da coesão, além de reduzir a permeabilidade e o aparecimento de fissuras nas idades iniciais (GLEIZE; PELISSER, 2007; SANCHEZ; SOBOLEV, 2010; PELISSER; GLEIZE; PETERSON, 2011; BRAGANÇA, 2014; LUCAS et. al., 2014). Em teores previamente determinados, a nanomagnetita (Fe_3O_4) causa um efeito combinado no interior do concreto; o efeito físico que refina os poros da matriz cimentícia, chamado de efeito filler; e o efeito químico, no qual o ferro disponibilizado pela adição substitui o alumínio na formação de etringita produzindo a Fe-etringita que acumula nos poros compactando a matriz (MÖSCHNER et. al., 2008), e o alumínio remanescente reage com o nano- Fe_3O_4 e com o hidróxido de cálcio da pasta de cimento formando uma fase hidratada do composto C_4AF (ferroaluminato tetracálcico), o qual é quimicamente estável e auxilia na melhora das propriedades dos materiais cimentícios e no aumento de sua durabilidade (LI; XIAO; OU, 2004; LI et. al., 2006; SAIS et. al., 2012; BEHFARNIA; SALEMI, 2013; BRAGANÇA, 2014; LI et. al., 2014; BRAGANÇA et. al., 2016).

Por viabilizarem a formação de um material mais resistente quimicamente, com uma microestrutura densificada e uniforme, ocasionando aumento na durabilidade das estruturas, o uso de adições em escala nanométrica em dosagem de materiais cimentícios apresenta um campo de estudo promissor para reduzir e mitigar o ataque por sulfatos de origem interna.

Baseado no exposto, o objetivo deste artigo foi avaliar a alteração de propriedades mecânicas e físico-químicas da matriz cimentícia proporcionada pelo efeito combinado do ataque por sulfatos pela presença de pirita com adição de nanomagnetita (Fe_3O_4). Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Programa de P&D ANEEL, projeto 6491-0301/2013.

2. DESCRIÇÃO DO MÉTODO

As amostras desta pesquisa foram definidas de forma a obter misturas sem e com contaminação por pirita, no teor de 5% de adição em relação ao aglomerante, e com a adição de nanomagnetita (nano- Fe_3O_4) nos teores de 0,5% e 1,0%, além do traço de referência sem contaminante e sem adição em escala nanométrica, resultando em um total de 6 traços diferentes de pasta de cimento, ensaiados nas idades de 7, 28 e 90 dias sendo que durante o período de ensaio as amostras foram armazenadas com imersão em meia altura em água destilada a 40 ± 2 °C.

Para a execução do ensaio de tração por compressão axial, foram moldados corpos de prova cilíndricos de dimensões $\varnothing 27,5 \times 55,0$ mm seguindo as recomendações da NBR 7222 (ABNT, 2011), da qual também foi retirada a equação para a interpretação dos resultados. Foram ensaiados três corpos de prova por amostra, resultando em 18 amostras por idade de análise. Tal procedimento teve sua realização em ambiente com temperatura controlada entre 18 e 22 °C e umidade relativa do ar superior a 50%.

A escolha do ensaio de tração por compressão diametral foi baseado nas características do ataque interno, uma vez que os compostos de ferro tendem a formar-se inicialmente na interface pasta/agregado e essa propriedade tende a ser um das primeiras a ser afetada pelas mudanças microestruturais, conforme apontado por Pereira (WERITZ et. al., 2009; BRUNETAUD; KHELIFA; AL-MUKHTAR, 2012; ÇULLU; ARSLAN, 2014; PEREIRA, 2015; PEREIRA et. al., 2016).

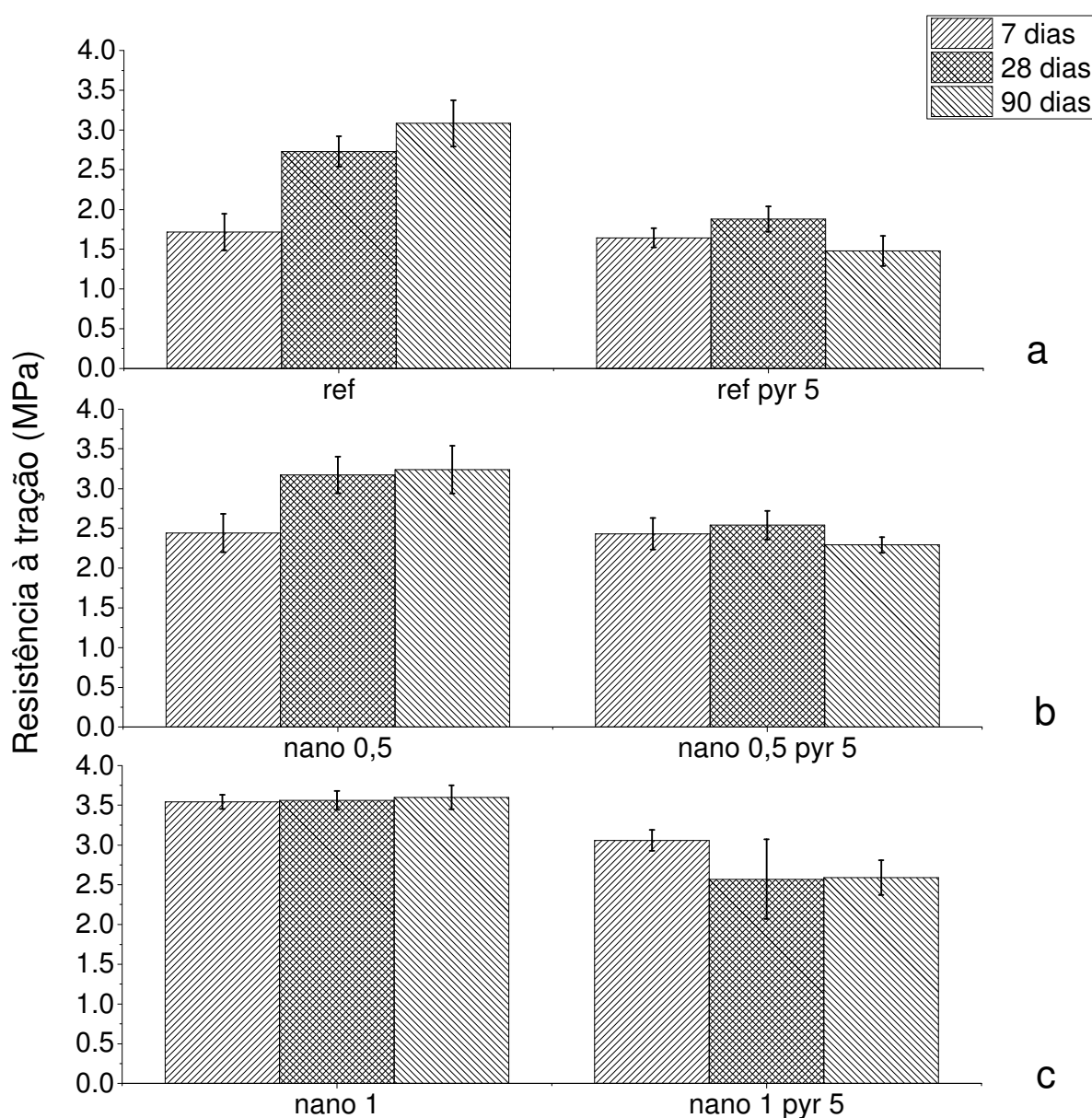
Os ensaios de resistência à tração axial por compressão diametral foram executados em uma prensa hidráulica de ensaio universal Shimadzu AG-I com capacidade máxima de 10 kN.

Para os ensaios de microscopia eletrônica de varredura realizados nas amostras, em todas as idades foram utilizados corpos de prova nas dimensões $27,5 \times 7$ mm, obtidos a partir de redução de corpos de prova similares ao usados para o ensaio de tração por compressão diametral. Para as análises, em superfície de fratura, utilizou-se um microscópio FEG/SEM, Tescan, Mira 3, com detectores SE, BSE e microsonda analítica de raios X Oxford X-Maxn 50 (EDS), com metalização em ouro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de resistência à tração por compressão diametral, realizados segundo a NBR 7222 (ABNT, 2011), estão apresentados na Figura 1.

Figura 1 – Resistência média à tração por compressão diametral das pastas de cimento aos 7, 28 e 90 dias de envelhecimento em temperatura controlada.



Com base nos valores obtidos observou-se, para as pastas sem contaminação por pirita, um incremento na resistência com o avanço da idade de análise. Este comportamento foi atribuído à continuidade do processo de hidratação do cimento entre as idades de análise. Nas pastas contendo adição de nanomagnetita, esse aumento foi intensificado pelo efeito fíler do material que tende a gerar uma matriz cimentícia mais densa e pelo auxílio na formação de compostos mais estáveis e de maior grau de compactação, como o C₄AF (ferroaluminato tetracálcico hidratado) (LI; XIAO; OU, 2004; LI et. al., 2006; SAIS et. al., 2012; BEHFARNIA; SALEMI, 2013; BRAGANÇA, 2014; LI et. al., 2014; BRAGANÇA et. al., 2016).

Nas pastas contaminadas por pirita, houve um acréscimo nos valores de resistência até os 28 dias de análise, porém, após essa idade, as amostras apresentaram um comportamento diferenciado em relação às pastas sem contaminação, ocorrendo um decréscimo nos valores. Este comportamento foi atribuído ao início do processo de degradação decorrente do ataque por sulfatos de origem interna. Nas amostras, foi possível verificar a formação de manchas de tonalidade marrom na superfície dos corpos de prova, indicando o início do processo de oxidação da pirita (Figura 2), resultados similares foram indicados por diferentes autores (CASANOVA; AGULLÓ; AGUADO, 1996; HASPARYK et. al., 2003; PEREIRA et. al., 2016).

Figura 2 – Mancha de coloração marrom em corpo de prova contendo 5% de pirita aos 28 dias.

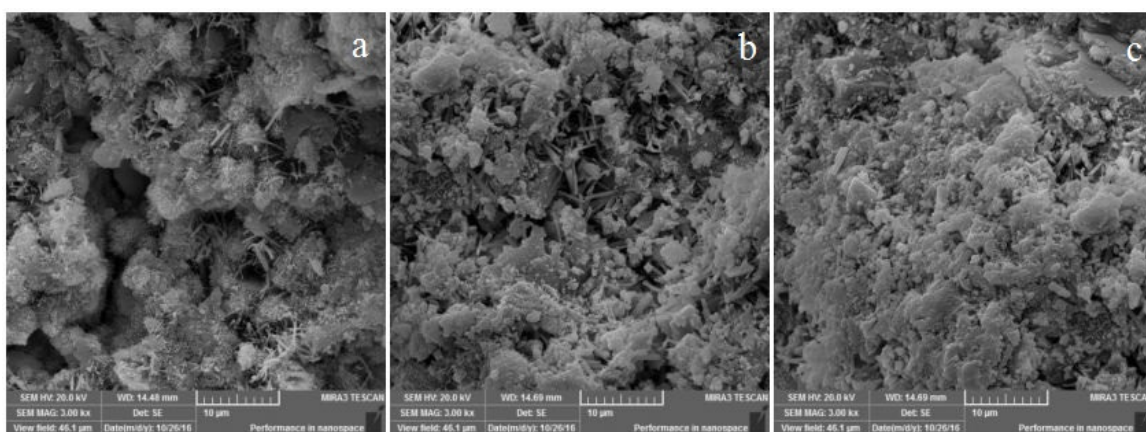


Ao combinar a contaminação por pirita com a adição de nanomagnetita verificou-se o mesmo comportamento observado nas amostras apenas com contaminação por pirita, no

decorrer da análise. No entanto, a queda constatada entre as idades de 28 e 90 dias foi atenuada, indicando o potencial de mitigação do ataque por sulfatos pela utilização da nanomagnetita na composição do material cimentício.

A análise por microscopia eletrônica de varredura com análise química por EDS possibilitou uma comparação entre a matriz cimentícia da pasta de referência com as pastas contendo adição de nanomagnetita, conforme apresentado na Figura 3.

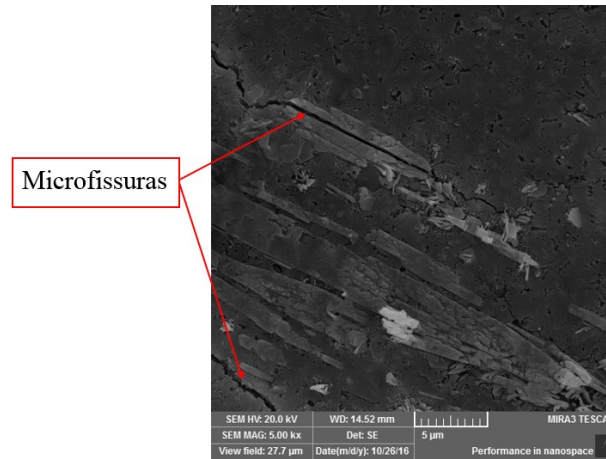
Figura 3 – Micrografias das pastas de cimento estudadas. (a) Traço de referência; (b) Traço com 0,5% de nanomagnetita; (c) Traço com 1,0% de adição de nanomagnetita.



Analisando a Figura 3, foi possível perceber o efeito da adição de nanomaterial na matriz cimentícia, a qual proporcionou uma densificação da matriz cimentícia e a criação de um material mais homogêneo e compacto em relação à amostra com traço de referência e correspondente a porcentagem de nanomaterial adicionado à pasta de cimento. O resultado observado, microestruturalmente, corrobora com os valores de resistência à tração encontrados para as amostras e apresentados na Figura 1, nos quais se verificou crescimento à medida que se aumentou a porcentagem de nanomagnetita acrescentada na pasta de cimento.

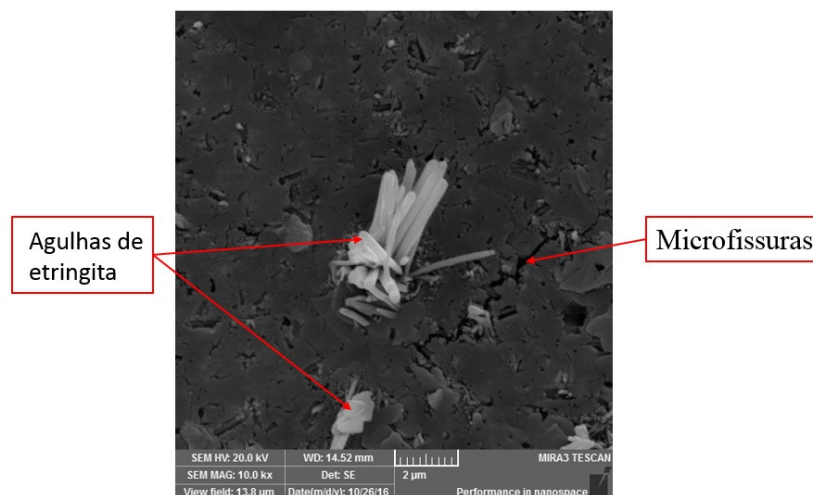
Os óxidos e hidróxidos formados no processo de oxidação da pirita resultaram em um aumento de volume no interior da matriz cimentícia, que provocou tensões internas e consequentes microfissuras na amostra analisada (Figura 4).

Figura 4 – Micrografia de poro da pasta de cimento com 5% de pirita aos 28 dias.



Na sequência do ataque de origem interna, os compostos cristalinos de formato acicular identificados por análise química por EDS, como a etringita, começaram a se formar, preferencialmente nos espaços vazios ocasionados pelas microfissuras observadas (Figura 5).

Figura 5 – Micrografia da pasta de cimento com 5% de pirita aos 28 dias com formação de cristais de etringita nas fissuras.

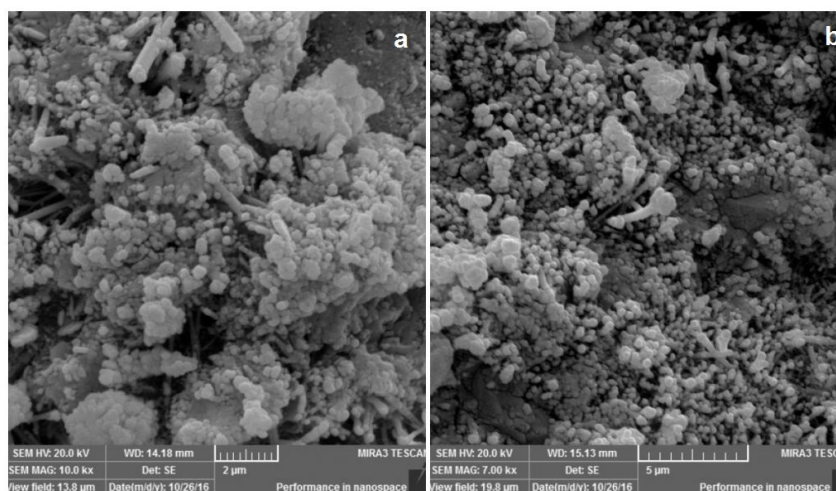


O preenchimento dos poros e vazios pelos cristais de etringita esclarece o aumento nos valores de resistência à tração observada na pasta de cimento contendo pirita entre as duas primeiras idades de envelhecimento. Porém, como esse composto possui caráter expansivo, à medida que os volumes dos vazios não tiverem espaço suficiente para comportar os cristais de etringita, haverá uma expansão das fissuras já existentes até levar

a perda das propriedades mecânicas, como observado no decréscimo dos valores de resistência à tração aos 90 dias, e perda da rigidez da pasta de cimento hidratada (WERITZ et. al., 2009; BRUNETAUD; KHELIFA; AL-MUKHTAR, 2012; ÇULLU, ARSLAN, 2014; PEREIRA, 2015).

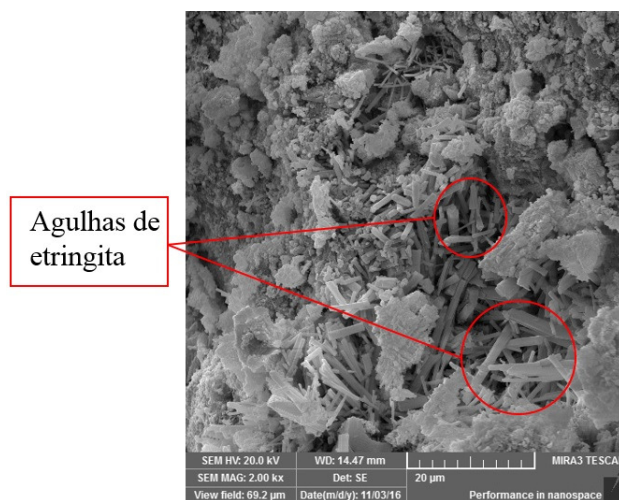
A análise por microscopia eletrônica das pastas de cimento contendo pirita e adição de nanomagnetita mostrou microestruturas mais homogêneas com o refinamento dos poros da matriz, provocado pelo efeito fíler das partículas esféricas na ordem de 0,1 μm concomitantemente com a formação de compostos mais estáveis, como a fase hidratada do C_4AF (ferroaluminato tetracálcico) (Figura 6).

Figura 6 – Micrografia da pasta de cimento: a) com 5% de pirita e 0,5% de adição de nanomagnetita aos 28 dias de envelhecimento; b) com 5% de pirita e 1% de adição de nanomagnetita aos 28 dias de envelhecimento.



Nos poros remanescentes houve a formação de cristais aciculares correspondentes quimicamente a etringita (Figura 7). No entanto não foi possível a visualização da formação desse composto em quantidades significativas como observado na amostra sem adição de nanomagnetita. Além disso, nas amostras analisadas não ficou evidente na superfície dos corpos de prova manchas de tonalidade marrom referentes aos produtos de oxidação da pirita.

Figura 7 – Micrografia da pasta de cimento com 5% de pirita e 0,5% de adição de nanomagnetita aos 90 dias.



Pelos resultados obtidos, a adição de nanomagnetita mostrou potencial para mitigar os avanços do ataque por sulfatos de origem interna, formando um material microestruturalmente mais uniforme e chegando a manter um teor de estabilidade nos valores de resistência à tração da amostra com contaminação entre os 28 e 90 dias de envelhecimento.

4. CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES FINAIS

O traço com contaminação por pirita apresentou indícios dos efeitos do ataque interno por sulfatos já nas primeiras idades de análise, visto que a presença desse sulfeto mineral altera a microestrutura e resulta na formação de compostos expansivos em seu interior, tal como a etringita.

Com relação a adição de nanomagnetita, conforme houve acréscimo na porcentagem deste material na mistura, verificou-se o aumento na resistência à tração além de uma microestrutura mais homogênea. Sendo assim, pelas mudanças físico-químicas causadas, a adição em escala nanométrica permitiu a mitigação dos efeitos de degradação provenientes da presença da pirita.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, ao CNPQ-PIBITI e à Fundação Araucária pela cessão de bolsas de iniciação científica. Ao Departamento do curso de Engenharia Civil e aos laboratórios multiusuários

(C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. À Carbonífera de Cambuí e aos Institutos LACTEC. À infraestrutura e apoio em recursos humanos e financiamento à COPEL GeT, através do projeto P&D 6491-0301/2013, à ANEEL, ao CNPq Lei 8010/90, a LI 14/344508-1 DI 14/2190047-7.

REFERÊNCIAS

ARAUJO, G. S. **La reacción sulfática de origen interno en presas de hormigón**. 2008. 217 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto e Argamassa – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos**. NBR 7222. Rio de Janeiro, 2011.

BEHFARNIA, K.; SALEMI, N. The effects of nano-silica and nano-alumina on frost resistance of normal concrete, **Construction and Building Materials**, n. 48, p. 580 – 584, 2013.

BRAGANÇA, M. D. G. P. **Avaliação e monitoramento dos mecanismos de deterioração do concreto exposto aos íons cloreto e sulfato e o efeito da adição de Nano-Fe₃O₄ por espectroscopia de impedância eletroquímica**. 2014. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; RIBEIRO, B. E.; BRAMBILLA, K. J. C.; ALBERTI, E. L. The utilization of nanoaditions to enhance the durability of concrete applied to hydraulic structures, **Espaço Energia**, n. 24, p. 26 – 34, 2016.

BRUNETAUD, X.; KHELIFA, M. R.; AL-MUKHTAR, M. Size effect of concrete samples on the kinetics of external sulfate attack, **Cement and Concrete Composites**, n. 34, p. 370 – 376, 2012.

CASANOVA, I.; AGULLÓ, L.; AGUADO, A. Aggregate expansivity due to sulfide oxidation – I. Reactions system and rate model, **Cement and Concrete Research**, n. 26, p. 993 – 998, 1996.

CORRÊA, M. F. **Sistema de recuperação do maciço da barragem do rio Descoberto**. Monografia – Universidade de Brasília, Brasília, 2001.

ÇULLU, M.; ARSLAN, M. The effects of chemical attacks on physical and mechanical properties of concrete produced under cold weather conditions, **Construction and Building Materials**, n. 57, p. 53 – 60, 2014.

GLEIZE, P. J. P.; PELISSER, F. Natureza da coesão do C-S-H e efeito de aditivos orgânicos na sua nanoestrutura. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 49º, 2007, Bento Gonçalves.

GOMIDES, M. J. **Investigação de agregados contendo sulfetos e seus efeitos sobre a durabilidade do concreto.** 2009. 281 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

HASPARYK, N. P.; NASCIMENTO, J. F. F.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M.; ANDRADE, W. P. Estudos de laboratório com concretos contendo agregados obtidos a partir de rocha com sulfetos. In: REUNIÓN TÉCNICA DE LA AATH – SEMINARIO SOBRE HORMIGONES ESPECIALES, 15°, 2003, Santa Fé.

HOPPE FILHO, J.; SOUZA, D. J.; MEDEIROS, M. H. F.; PEREIRA, E.; PORTELLA, K. F. **Ataque de matrizes cimentícias por sulfato de sódio: adições minerais como agentes mitigadores,** Cerâmica, n. 61, p. 168 – 177, 2015.

LI, H.; XIAO, H.; GUAN, X.; WANG, Z.; YU, L. Chloride diffusion in concrete containing nano-TiO₂ under coupled effect of scouring, **Composites**, n. 56, p. 698 – 704, 2014.

LI, H.; XIAO, H.; OU, J. A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials, **Cement and Concrete Research**, n. 34, p. 435 – 438, 2004.

LI, Z.; WANG, H.; HE, S.; LU, Y.; WANG, M. Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite, **Materials Letters**, n. 60, p. 356 – 359, 2006.

LUCAS, S.; CUNHA, S.; SENFF, L.; PAIVA, H.; AGUIAR, J. L. B.; LABRINCHA, J. A.; FERREIRA, V. M. Novos materiais de construção com tecnologias avançadas. In: CONGRESSO LUSO-BRASILEIRO DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO, 2014, Guimarães.

MÖSCHNER, G.; LOTHENBACH, B.; ROSE, J.; ULRICH, A.; FIGI, R.; KRETZSCHMAR, R. Solubility of Fe-ettringite (Ca₆ [Fe (OH)₆]₂ (SO₄)₃ · 26H₂O), **Geochimica et Cosmochimica Acta**, n. 72, p. 1 – 18, 2008.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto.** 2. ed. São Paulo: PINI, 1997.

PELISSER, F.; GLEIZE, P. J. P.; PETERSON, M. Síntese de complexos de silicato de cálcio hidratado/polímeros, **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, n. 4, p. 695 – 708, 2011.

PEREIRA, E. **Investigação e monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concretos nas primeiras idades.** 2015. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

PEREIRA, E.; PORTELLA, F. K.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; OCHILISKI, L. M.; OLIVEIRA, I. C. Oxidação da pirita e seus efeitos em argamassas de cimento Portland sujeitas ao ataque por sulfatos de origem interna, **Revista Matéria**, n. 21, p. 342 – 354, 2016.

RODRIGUES, A.; DUCHESNE, J.; FOUNIER, B.; DURAND, B.; RIVARD, P.; SHEHATA, M. Mineralogical and chemical assessment of concrete damaged by the oxidation of sulfide-bearing aggregates: Importance of thaumasite formation on reaction mechanisms, **Cement and Concrete Research**, n. 42, p. 1336 – 1347, 2012.

SAIS, A.; ZEIDAN, M.; BASSOUNI, M.; TIAN, Y. Properties of concrete incorporating nano-silica, **Construction and Building Materials**, n. 36, p. 838 – 844, 2012.

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete - a review. **Construction and Building Materials**, n. 24, p. 2060 – 2071, 2010.

SILVA FILHO, L. C. P. **Durabilidade do concreto à ação de sulfatos: análise do efeito da permeação de água e da adição de microssílica**. 1994. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.

VÁZQUEZ, E. Informe sobre el comportamiento de materiales en el proyecto de la presa de Irapé. **Relatório Técnico de Consultoria**, 1997.

VÁZQUEZ, E. Informe sobre la influencia de La presencia de piritita y de sus procesos degradativos en los materiales de construcción. **Relatório Técnico de Consultoria**, 1999.

WERITZ, F.; TAFFE, A.; SCHAURICH, D.; WILSCH, G. Detailed depth profiles of sulfate ingress into concrete measured with laser induced breakdown spectroscopy, **Construction and Building Materials**, n. 23, p. 275 – 283, 2009.