

Estudo da Durabilidade do Cimento de Fosfato de Magnésio Contendo Pó de Retífica

Daniel Véras Ribeiro, José Augusto Marcondes Agnelli, Márcio Raymundo Morelli*

*Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar,
Rodovia Washington Luís, Km 235, 13565-905 São Carlos - SP, Brasil
e-mail: morelli@ufscar.br

Resumo: A crescente atividade industrial mundial e a ausência de programas eficazes de gestão de resíduos fazem com que cada vez mais resíduos sejam gerados sem que haja uma correta utilização ou disposição destes, proporcionando um passivo ambiental que compromete a qualidade de vida das futuras gerações. Uma boa parte destes resíduos é perigosa e contém elementos que podem prejudicar a saúde humana, bem como contaminar o solo e lençóis freáticos. Apesar dos resultados preliminares mostrarem a viabilidade técnica do uso do cimento de fosfato de magnésio tanto como material de construção quanto no tratamento de resíduos sólidos, é de fundamental importância a análise da durabilidade destes materiais. Tendo um método (ou material) competitivo, podemos amenizar a dificuldade em se introduzir novas tecnologias, principalmente no setor construtivo. Quando se trata de um material que contém adições de resíduos perigosos em sua composição, este problema é aumentado devido às várias experiências sem sucesso que estão associadas ao uso de resíduos. Isso se deve, principalmente, ao uso empírico destes materiais, sem nenhum controle ou estudo prévio de seu desempenho e durabilidade. No presente estudo, as amostras das composições de cimentos de fosfato de magnésio (pasta e argamassas) contendo pó de retífica foram analisadas após serem submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado, que foi realizado utilizando-se o equipamento Atlas Weather-Ometer, operando com lâmpada de xenônio, por um período de 1.200 horas (50 dias), o que equivale a 1 ano de envelhecimento natural. A seguir, as amostras foram avaliadas quanto à resistência mecânica e ensaios ambientais e tiveram os resultados comparados aos das amostras aos 28 dias e que não foram envelhecidas.

Palavras-chave: *cimento, MgO, envelhecimento, durabilidade, resíduo.*

1. Introdução

Por definição, cimento é um material de ligação desenvolvido a partir de um estado líquido ou plástico por reações químicas que podem gerar resistência e elasticidade a um corpo endurecido contendo grandes quantidades de *fillers*. De acordo com esta definição, três tipos de cimentos podem ser identificados. Cimentos hidráulicos, como o cimento Portland e cimentos de alumina, que apresentam reação (pega) por hidratação quando reagem com a água; cimentos por precipitação, que têm reação inicial (pega) devido às reações de trocas de íons. O terceiro tipo de cimento é um material desenvolvido por meio de reações entre um componente ácido e outro básico sendo, portanto, chamados de cimentos ácido-base. Os produtos de reação, usualmente um sal ou gel, formam uma matriz de cimento em que os *fillers* estão dispersos¹.

Este terceiro grupo de cimentos pertence à família das chamadas “chemically bonded ceramics” (CBPC’s), uma nova classe de materiais inorgânicos que possuem propriedades físico-químicas especiais que, ao contrário da maioria das cerâmicas avançadas, são obtidas processando o material à temperatura ambiente², podendo ser combinados com vários outros materiais para formar materiais compósitos e satisfazendo às necessidades de materiais de alto desempenho¹.

Se comparada aos cimentos hidráulicos em geral, onde suas reações de pega ocorrem também à temperatura ambiente, esta classe de cimentos possui propriedades superiores, tanto mecânicas quanto químicas, fruto de inovações no processamento, manipulação microestrutural e modificação composicional. Isso se deve principalmente ao seu tipo de ligação química, uma mistura majoritária de ligações iônica-covalentes, muito mais fortes que as forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio encontradas nos cimentos hidráulicos tradicionais².

Sorel (*apud* SHAND)³ anunciou, em 1867, a descoberta de um excelente cimento formado a partir da combinação de óxido de magnésio e uma solução de cloreto de sódio. As primeiras aplicações comerciais destes dois componentes foram descritas em patentes datadas de 1942 para se produzir rochas artificiais para trabalhos de arte.

No entanto, o estudo para o desenvolvimento destes materiais se iniciou apenas em 1951, quando Kingery⁴ reagiu vários óxidos inorgânicos com uma solução de ácido fosfórico. Desde então, um grande número de patentes têm sido registradas para reparo de rodovias, inertização de resíduos e produtos para a aplicação em bio-engenharia⁵. Uma inspeção nestas patentes⁶⁻¹⁰ mostra que todas usam a reação entre a magnésia e o ácido de fosfato de amônia como uma fonte primária para a pega rápida e propriedades de alta resistência da mistura. As variações nas patentes aumentaram a partir do uso de diferentes fontes de matérias-primas, materiais inertes para reduzir custo e retardantes para controlar a taxa de reação.

A reação entre a magnésia e o fosfato de amônio ácido é muito rápida e exotérmica e os materiais muitas vezes não podem ser usados naturalmente. Dessa forma, o uso de magnésia calcinada ou queimada a morte é sugerida. Os atuais materiais comerciais são formulados com material inerte barato como areia, cinza volante, dentre outros para controlar a taxa de reação ou tempo de pega e, ao mesmo tempo, gerar alta resistência inicial à compressão. Cimentos de fosfato para aplicações comerciais são geralmente baseados nas reações entre um óxido metálico e um sal ácido ou derivado de ácido fosfórico¹¹.

Tão logo estas matérias-primas são misturadas à temperatura ambiente, ocorrem reações exotérmicas que levam a formação de fases hidratadas de fosfato de amônio e magnésio insolúveis em água. O principal produto destas reações é uma fase cristalina, ligante,

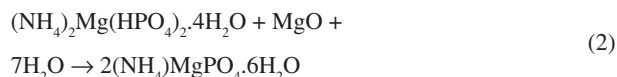
hexahidratada, chamada *struvita* ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), formada a partir da reação a seguir.



Outras fases, tais como a *dittmarita* ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), a *schertelita* [$(\text{NH}_4)_2\text{MgH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], e a *stercorita* [$\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] são comumente observadas durante a hidratação, enquanto a *hanaita* [$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_3(\text{HPO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$], a *newberita* [$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] e outros hidratados de fosfato adicionais são menos freqüentemente encontrados¹².

A *struvita* é uma fase termicamente estável, em ar, até a temperatura de 55 °C, onde a partir desta temperatura se decompõe tanto pela perda de moléculas de H_2O quanto pela de NH_3 de sua estrutura, formando assim um composto amorfo que quimicamente corresponde ao MgHPO_4 . Este composto, quando em presença de água, à temperatura ambiente, se rehidrata, formando novamente a fase de origem (*struvita*), como também outras fases amorfas e/ou cristalinas.

Tanto a *struvita* quanto a *dittmarita* são tanto quimicamente quanto estruturalmente parecidas e a transformação de uma na outra não ocasiona qualquer dano microestrutural à peça moldada¹³. A *dittmarita* é a fase dominante quando a reação é rápida e a *struvita* domina quando a reação é lenta¹³.



Dentre as diversas matérias-primas básicas utilizadas para a fabricação dos cimentos de fosfato de magnésio, destacam-se o MgO calcinado, a dolomita calcinada e os aluminatos de alcalinos e alcalinos terrosos. Dentre os componentes ácidos, destacam-se: 1) os fosfatos de metais alcalinos e de amônia, particularmente os fosfatos diácidos monobásicos; 2) as soluções de fosfato de amônia contendo ortofosfatos, pirofosfatos e polifosfatos entre eles os tripolifosfatos; e 3) os fosfatos de alumínio¹¹. Destes, o composto mais largamente utilizado é o monofosfato dihidrogênio amônia ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) também conhecido como ADP.

Um estudo recente de Péra e colaboradores¹² sugere um mecanismo de formação destes materiais em que: tão logo a água é adicionada

à mistura sólida de ADP com MgO , ocorre a solubilização do ADP até um ponto de saturação quando, concomitantemente, se inicia a molhabilidade do MgO presente pelas moléculas de água. Durante este período, ocorre uma mudança brusca no pH da solução, ocasionando uma posterior dissociação do MgO presente a partir de uma reação ácido-base. A cristalização das fases hidratadas começa quando os íons Mg^{+2} dissociados em solução são complexados na forma de $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ e substituem as moléculas de H_2O adsorvidas na superfície do óxido básico. Ao contrário das moléculas de água que ocasionam a dissociação do MgO , os complexos do tipo $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ continuam adsorvidos à sua superfície, cobrindo-a progressivamente. Em seguida ocorre a complexação entre os íons PO_4^{3-} e NH_4^+ e os $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ antes adsorvidos, dando origem às fases hidratadas presentes no material. Wagh et al.⁵ propuseram que a cinética destas transformações é muito similar àquela de um processo sol-gel convencional de fabricação de cerâmicas e pode ser descrita de acordo com a Figura 1.

- Dissolução de óxidos e formação do Sols por hidrólise: quando óxidos metálicos são agitados em solução ácida, eles se dissolvem lentamente na solução, liberando seus próprios metais, que contém ânions (que contém oxigênio) e cátions (Figura 1a - dissolução). Os cátions reagem com moléculas de água e formam “aquosols”, carregados positivamente por hidrólise (Figura 1b - hidratação). A dissolução e a hidrólise são o passo de controle na formação de CBPC's;
- Reação ácido-base e formação do gel por condensação: os sols reagem com ânions de fosfato aquoso (Figura 1c) para formar os sais hidrofosfatos, enquanto os prótons e o oxigênio reagem para formar água. Os hidrofosfatos recém-formados formam uma rede de moléculas em solução aquosa que leva à formação de um gel (Figura 1d); e
- Saturação e cristalização do gel numa cerâmica: Quando essa reação se processa, introduz cada vez mais produtos de reação para o gel e ele engrossa. Quando está suficientemente grosso, o gel cristaliza em torno de um núcleo não-reativo de cada grão de óxido metálico dentro de uma rede cristalina bem conectada que cresce numa cerâmica monolítica (Figura 1e).

O passo de dissolução determina quais óxidos formarão uma cerâmica e quais não formarão, enquanto a hidratação determina a

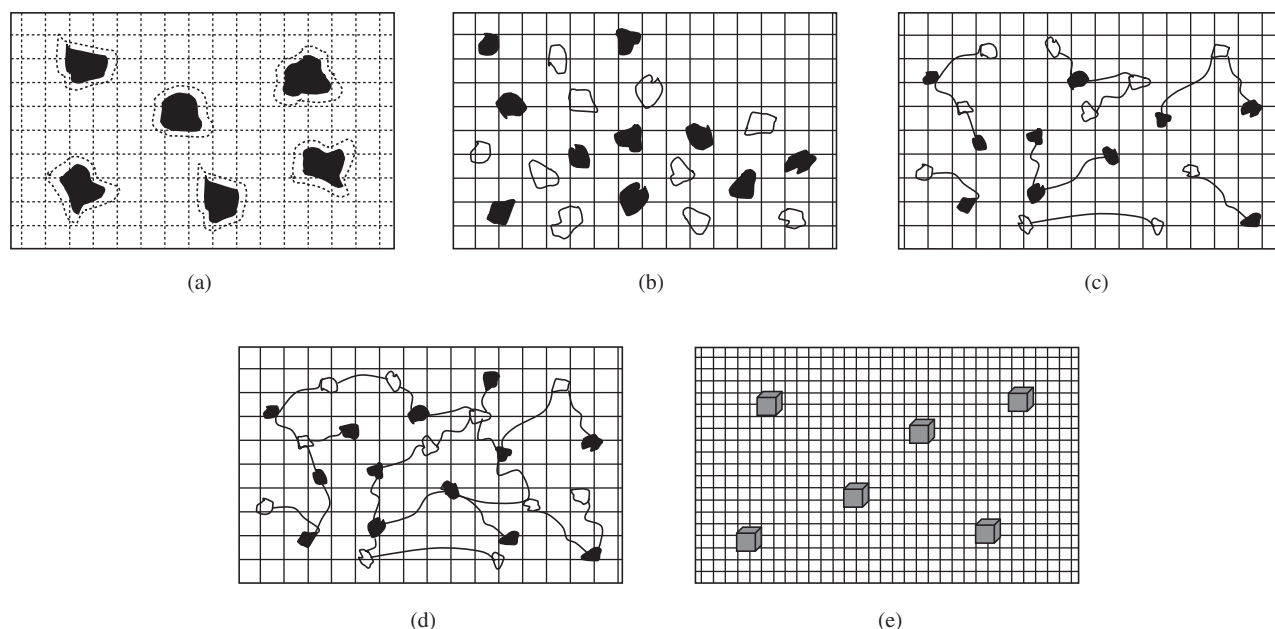


Figura 1. Representação esquemática da formação de CBPC's. a) Dissolução do óxido; b) formação dos aquosols; c) reação ácido-base e condensação; d) percolação e formação do gel; e e) cristalização e saturação.

faixa de pH em que a cerâmica será formada. A formação de uma cerâmica bem cristalizada ou um precipitado pobremente cristalizado dependerá de como (lentamente ou rapidamente) a solução dos óxidos ocorre numa solução ácida. A reação ácido-base é exotérmica e aquece a mistura. Além disso, os dois requisitos básicos para a formação de uma CBPC bem cristalizada são:

- 1) A solubilidade dos óxidos em solução deveria ser suficientemente alta para a formação de um gel saturado, mas, ao mesmo tempo, suficientemente lento para permitir a lenta cristalização do gel; e
- 2) A taxa de produção exotérmica de calor e, portanto, a taxa de dissolução dos óxidos deve ser suficientemente lenta para permitir que o gel de fosfato se cristalice lentamente numa rede cristalina bem ordenada sem interrupção e cresça numa cerâmica monolítica.

Portanto, estes dois requisitos impõem limites superiores e inferiores na solubilidade dos óxidos. Se a solubilidade dos óxidos é muito alta, obtém-se um precipitado, enquanto que, se é muito lento, os óxidos não reagirão⁵.

O uso de resíduos que não se baseie numa pesquisa científica cuidadosa pode resultar em problemas ambientais maiores que os gerados pelo próprio resíduo. Entre estes possíveis problemas estão os decorrentes da degradação das propriedades dos materiais que os contenham, com o passar do tempo.

Assim sendo, a avaliação dos materiais desta classe de cimentos contendo resíduos e com idades superiores às convencionais (3, 7, 28 e 90 dias) é de fundamental importância. As composições e as argamassas, com seus diversos teores de resíduo e areia (no caso das argamassas), foram submetidas ao envelhecimento artificial acelerado por radiação ultravioleta (UV), que simularam um envelhecimento de 1 ano.

2. Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram matérias-primas de pureza comercial e, quando necessário, matérias-primas de análise PA como ferramenta de auxílio na análise de formação das fases. Os principais materiais são: óxido de magnésio (MgO), monofosfato dihidrogênio amônia (ADP), tripolifosfato de sódio (STPP), ácido bórico, areia de construção e resíduo da indústria automotiva (registrado no CADRI – Certificado de aprovação de destinação de resíduos industriais – como Borra Metálica – Pó de Retífica). Vale ressaltar que o resíduo, na forma de um pó finamente dividido, é composto de material orgânico (elastômero, fenóis e outros) e inorgânico (componentes metálicos, fibra de vidro e óxidos diversos).

2.1. Óxido de magnésio (MgO)

No presente estudo, foi utilizado um óxido de magnésio comercial, calcinado a morte a uma temperatura de 1600 °C, de fabricação brasileira e com teor de MgO entre 88 e 93%. A magnésia calcinada a morte é produzida a temperaturas superiores a 1400 °C e é caracterizada por sua baixa reatividade química e alta resistência a escórias básicas. A composição química média pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do MgO obtida através da técnica de espectrometria por fluorescência de raios X.

Constituinte	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MnO	PF
Teor (%)	90,48	3,76	2,78	2,49	0,35	0,14	0,35

Tabela 2. Composição química do monofosfato dihidrogênio amônia (ADP) obtida através da técnica de espectrometria por fluorescência de raios X.

Constituinte	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃
Teor (%)	91,38	0,17	0,10	0,42	2,31	0,41	2,58	1,66	0,90

O óxido de magnésio utilizado apresentou uma área superficial de 0,81 m²/g, massa unitária de 1,34 kg/dm³ e massa específica igual a 3,61 kg/dm³.

2.2. Monofosfato dihidrogênio amônia (ADP)

O monofosfato dihidrogênio amônia (NH₄H₂PO₄) ou ADP reage com o óxido de magnésio em presença da água numa reação ácido-base, sendo a fonte de ânions fosfato para a reação que, ao ocorrer, libera uma pequena quantidade de amônia para a atmosfera.

Recentes trabalhos mostram que quanto menor a quantidade de ADP, maior a quantidade de hidratos de fosfato que circundam os grãos de MgO e, conseqüentemente, a resistência da pasta de cimento de fosfato de magnésio¹⁴. A composição química é mostrada na Tabela 2.

O ADP utilizado apresentou uma área superficial de 0,68 m²/g, massa unitária de 0,79 kg/dm³ e massa específica igual a 1,87 kg/dm³.

2.3. Pó de retífica

A indústria automotiva gera uma grande quantidade e variedade de resíduos. Entre estes, está o pó de retífica, gerado durante o processo de produção de revestimentos de embreagem, durante a etapa de usinagem e que foi utilizado neste trabalho.

No Brasil, a geração deste resíduo pela maior indústria brasileira do setor já supera as 50 t/mês, de acordo com a Tabela 3.

O material apresenta-se bastante complexo, com morfologia variada devido aos seus diversos constituintes (fibras metálicas, fibras poliméricas e também fibra de vidro), como pode ser visto nas micrografias BSE, mostradas na Figura 2.

Como pode ser visto, a forma das partículas é bastante diversa. Por isso, a fração orgânica foi separada da fração inorgânica por sedimentação e observadas distintamente. A fração orgânica apresenta diversas formas, desde aproximadamente cúbica, totalmente indefinida (Figura 2a) ou até mesmo em forma de placa achatada (Figura 2b). A parte inorgânica tem a forma de bastões (Figuras 2c e 2d), que são as fibras de vidro (caracterizadas através de EDS), com diâmetro de cerca de 10 µm e comprimento bastante variado, atingindo valores superiores a 900 µm. Pode ser observado, também, que estes bastões são maciços, de acordo com a micrografia I.d, o que é de fundamental importância pois, se fosse vazados, alterariam completamente a quantidade de água necessária para a elaboração dos traços das composições.

Este resíduo, devido a seu elevado teor de chumbo, é classificado pela NBR 10.004 como resíduo Classe I (Perigoso). Os resultados dos ensaios de solubilização e lixiviação para os elementos com teores mais próximos aos limites para este material são apresentados na Tabela 4.

2.4. Ácido bórico

Retardantes químicos solúveis em água são necessários em misturas em larga escala. Assim, o ácido bórico (H₃BO₃) é usado com o propósito de retardar as reações de pega, melhorando as condições de trabalhabilidade, dando o tempo necessário para que as reações ocorram e fosfatos sejam formados de forma efetiva. O ácido bórico utilizado tinha um teor de H₃BO₃ de cerca de 99,5%.

Tabela 3. Geração de pó de retífica, proveniente da etapa de acabamento da produção de embreagens, no Brasil.

Ano	2003	2004	2005
Geração (t/mês)	41,49	47,85	50,17

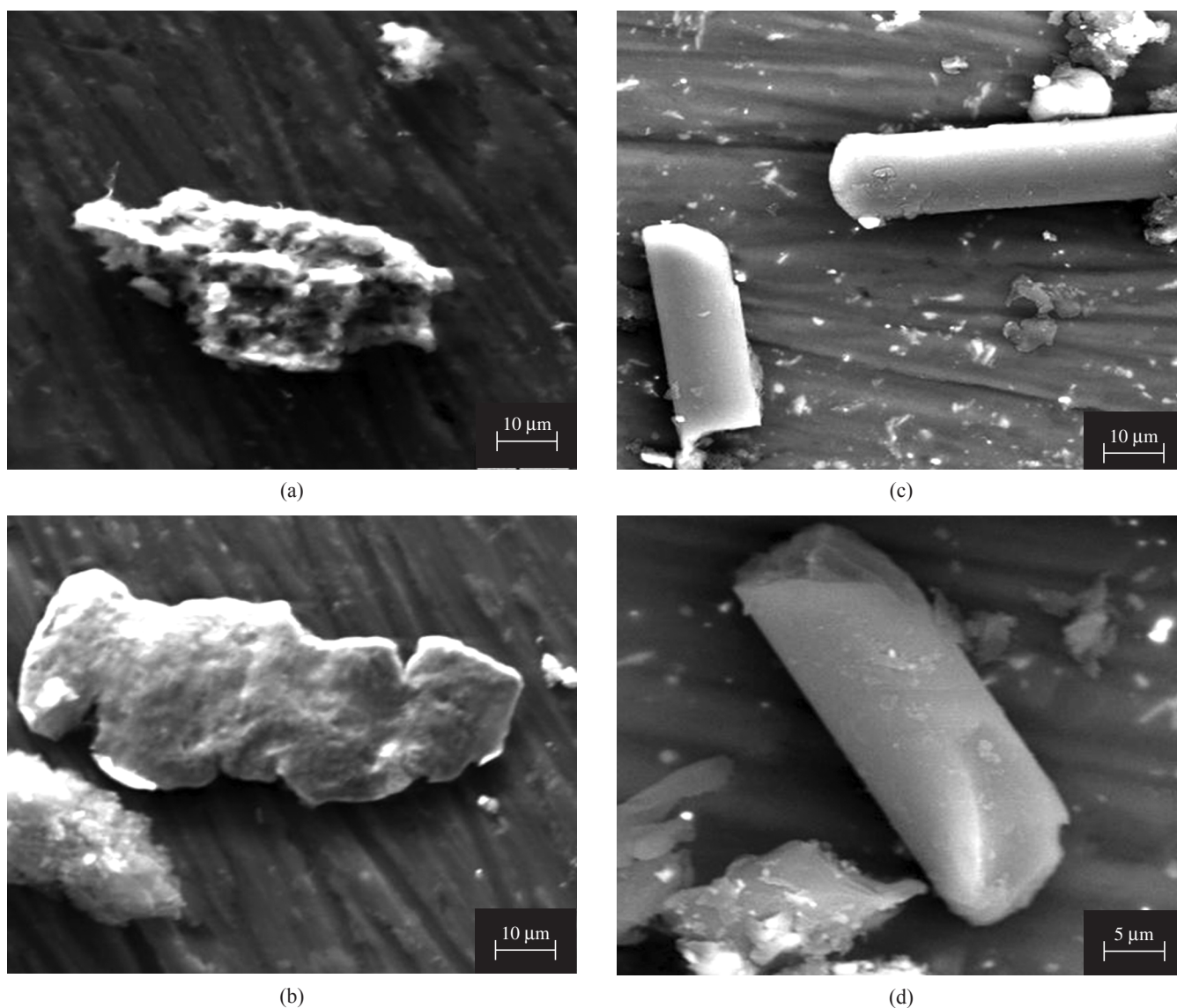


Figura 2. Micrografias do pó de retífica feitas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrando: a) e b) diferentes morfologias da fração orgânica; c) e d) morfologias da fração inorgânica.

Tabela 4. Resultados de solubilização e lixiviação do pó de retífica, segundo as NBR's 10.004, 10.005 e 10.006.

Parâmetros	Solubilizado		Lixiviado		Amostra Bruta	
	Resultado (mg/L)	VMP (mg/L)	Resultado (mg/L)	VMP (mg/L)	Resultado (mg/L)	VMP (mg/L)
Bário	0,3	0,7	0,1	70	6385	#
Cádmio	<0,002	0,005	<0,002	0,5	<0,02	#
Chumbo	<0,01	0,01	7,8	1,0	<0,2	1000
Cobre	0,09	2	x	#	131000	#
Selênio	<0,01	0,01	<0,01	1	<0,5	100
Sódio	340	200	x	#	x	#
Zinco	0,1	5	x	#	15600	#
Ferro	<0,002	0,3	x	#	x	#
Cianetos	0,4	0,07	x	#	3,2	1000
Cloretos	24,9	250	x	#	x	#
Fenóis	1,6	0,01	x	#	2,4	10
Fluoretos	<0,01	1,5	<0,01	150	x	#
Nitratos	0,1	10	x	#	x	#
Sulfatos	250,1	250	x	#	x	#
Surfactantes	0,5	0,5	x	#	x	#

VMP = Valor máximo permitido; # = ausência de limite pela NBR 10004; e x = não solicitado pela NBR 10.004..

Quando o MgO contendo ácido bórico é misturado em uma solução de fosfato, a *lunebergita* $[Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O]$ é formada nos grãos de MgO e os cobre. Isto impede os grãos de dissolverem em uma solução ácida⁵. Subseqüentemente, quando o pH aumenta, o cobrimento lentamente dissolve-se na solução e expõe os grãos numa solução ácida. Então, devido à dissolução do MgO ser retardada, a taxa de dissolução é reduzida, dando tempo suficiente para que a mistura forme uma cerâmica monolítica¹⁵.

2.5. Tripolifosfato de sódio (STPP)

A incorporação do tripolifosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$), ou simplesmente STPP, à mistura de fosfato de magnésio tem um efeito benéfico. Ele age como um retardante, aumentando o tempo de reação e reduzindo a taxa de consumo de ADP. A presença de STPP também aumenta a trabalhabilidade das argamassas e contribui para a formação da fase *schertelita* $[(NH_4)_2Mg(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O]$. As características defloculantes dos íons tripolifosfatos sugerem que eles têm um papel significativo no aumento da compactação da mistura úmida, reduzindo a porosidade do material endurecido¹⁶.

Além disso, Abdelrazig et al.¹⁷ observaram em seus estudos que a incorporação de STPP em argamassas proporciona um aumento na resistência à compressão e uma diminuição no volume total de poros em argamassas. A composição química do tripolifosfato de sódio utilizado pode ser observada na Tabela 5.

2.6. Areia

Areia, geologicamente, é um sedimento clástico inconsolidado, de grãos em geral quartzosos de diâmetros entre 0,06 e 2,0 mm. Considerada como material de construção, areia é o agregado miúdo e precisa ter grãos formados de material consistente, não necessariamente quartzosos. A areia pode ser de rio, de cava, de britagem, de escória ou de praias e dunas (não utilizada no Brasil devido à sua elevada finura e teor de cloreto de sódio)¹⁸.

Neste trabalho foi utilizada uma areia de rio, normalmente comercializada na cidade de São Carlos, São Paulo. A distribuição do tamanho de partículas desta areia é mostrada na Figura 3.

A NBR 7211 classifica as areias em quatro faixas, denominadas muito fina, fina, média e grossa. Ainda na Figura 3, podemos ver os limites inferior e superior que caracterizam uma areia como “fina” (faixa 2). Como se pode perceber, todas as porções da areia utilizada se colocam dentro da faixa em questão. O módulo de finura foi igual a 2,19 e a dimensão máxima característica foi de 2,40 mm.

A areia utilizada apresentou uma área superficial de 0,68 m²/g, massa unitária de 1,58 kg/dm³ e massa específica igual a 2,70 kg/dm³. A composição química é mostrada nas Tabela 6.

A análise da composição química da areia para a produção de argamassas é de fundamental importância pelo fato de que uma areia contendo minerais com alto teor de CaO (calcário), como o CaCO₃, não é muito indicada para o uso. A principal razão pode ser o fato de que um componente chave das CBPC's, o monofosfato dihidrogênio amônia (ADP) pode reagir facilmente com o CaCO₃ ou com os íons Ca²⁺¹⁹. Se este teor for elevado na areia, haverá uma competição na reação e o MgO pode não reagir satisfatoriamente.

A areia utilizada na produção das argamassas apresenta um teor de CaO de apenas 0,20% (Tabela 6), valor considerado baixo e,

portanto, não influenciará nas reações de formação destes materiais compostos

3. Métodos

3.1. Dosagem e moldagem dos corpos-de-prova (CP's)

As matérias-primas foram caracterizadas física e quimicamente e, a seguir, foi elaborado o traço (relação entre os componentes da mistura, em peso). Para tal, foram realizados vários testes, chegando-se ao “traço de referência” 1,0 : 0,75 : 0,10 : 0,30 : 0,50 (MgO : ADP : ácido bórico : STPP : H₂O) para as composições e 1,0 : 0,75 : 0,10 : 0,30 : 0,5 (ou 1,0); 0,50 (MgO : ADP : ácido bórico : STPP : areia : H₂O) para as argamassas, e que foi utilizado nas moldagens dos corpos-de-prova. Sobre este traço final, foi adicionada a quantidade de resíduo referente a cada composição (0 a 40% em massa, com relação à de MgO).

As matérias-primas foram misturadas mecanicamente em argamassadeira durante 3 minutos e, a seguir, as massas foram vertidas em moldes plásticos cilíndricos com 30 mm de diâmetro por 48,5 mm de altura para as composições e 50 mm de diâmetro por 100 mm de altura para as argamassas. Após isso, foram vibradas por 60 segundos, numa frequência de 40 Hz.

Foram utilizados moldes plásticos devido à elevada aderência do cimento de fosfato de magnésio a metais. Duas horas após a moldagem, os corpos-de-prova foram desmoldados e guardados para posterior análise. A cura foi ao ar, com controle de temperatura e umidade (20 ± 1 °C e 70 ± 5%, respectivamente).

3.2. Envelhecimento artificial acelerado por radiação ultravioleta (UV)

O ensaio de envelhecimento acelerado foi realizado utilizando-se o equipamento Atlas Weather-Ometer, operando com lâmpada de xenônio. O equipamento possui carrossel rotativo e controles automáticos da temperatura e umidade relativa no interior da câmara de envelhecimento. Este aparelho, que utiliza lâmpada de xenônio com

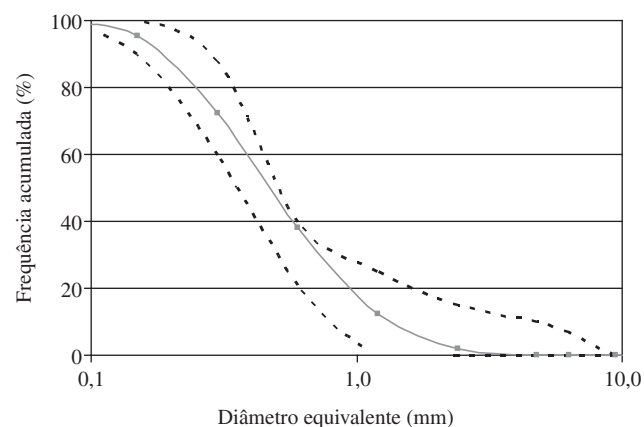


Figura 3. Distribuição granulométrica da areia utilizada na produção das argamassas e limites que a classificam como “areia fina – faixa 2”, segundo a NBR 7211.

Tabela 5. Composição química do STPP obtida pela técnica de espectrometria por fluorescência de raios X.

Constituinte	P ₂ O ₅	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MnO
Teor (%)	59,52	39,56	0,06	0,13	0,33	<0,01	0,07	0,34	<0,01

Tabela 6. Composição química da areia utilizada na produção das argamassas obtida pela técnica de espectrometria por fluorescência de raios X.

Constituinte	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PF
Teor (%)	95,33	1,91	0,64	0,20	0,15	0,91	0,32	0,47

fonte de emissão da energia, responsável pelo envelhecimento artificial acelerado das amostras estudadas, é comprovadamente eficiente na reprodução das condições de envelhecimento natural.

A correlação estimada é a de que 1200 horas (50 dias) de exposição artificial acelerada equivalha a aproximadamente um ano de envelhecimento natural. As condições de ensaio são apresentadas na Tabela 7.

3.3. Resistência mecânica

O limite de resistência à compressão axial (R_c) é calculado pela carga máxima suportada pelo corpo-de-prova (CP), dividida pela sua seção original. O atrito existente entre as placas da máquina de ensaios e as extremidades dos CP's de seção uniforme produz tensões que tendem a retardar o escoamento nas regiões próximas aos contatos, produzindo um gradiente de tensões ao longo do comprimento do CP. É por esta razão que a base de medida para a deformação no ensaio de compressão deve ser tomada sempre fora dessas regiões.

Os resultados de limite de resistência à compressão axial apresentados foram uma média de 3 valores obtidos para cada uma das idades das composições e das argamassas (3, 7 e 28 dias após a moldagem), utilizando uma máquina de ensaios universal Instron modelo 5500R a uma taxa de carregamento de 1,5 mm/min. Os valores que diferiram mais de 5% da média foram descartados e substituídos pelos obtidos por meio de novos CP's.

3.4. Lixiviação/solubilização

A NBR 10004 classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente. A periculosidade do resíduo é analisada em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, que podem apresentar riscos à saúde pública ou ao meio ambiente. A classificação dos resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e características e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. De acordo com a NBR 10004/2004, os resíduos sólidos podem ser classificados como:

- Classe I – perigosos: são aqueles que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade, apresentam riscos à saúde ou ao meio ambiente; e
- Classe II – não perigosos:
 - a) não inertes: são aqueles que podem apresentar características de combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade, sem se enquadrarem na classe I; e
 - b) inertes: são aqueles que, por suas características intrínsecas, não oferecem riscos à saúde e que não apresentam constituintes solúveis em água em concentrações superiores aos padrões de potabilidade.

A NBR 10005 fixa os requisitos exigíveis e método para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, visando diferenciar os

resíduos classificados pela NBR 10004 como classe I - perigosos e classe II – não perigosos. Lixiviação é o processo para a determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator. A NBR 10006 fixa os requisitos exigíveis e método para a obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos classificados pela NBR 10004 como classe II (a) não inertes e II (b) inertes.

4. Resultados e Discussão

As composições e as argamassas, com seus diversos teores de resíduo e areia (no caso das argamassas), foram submetidas ao envelhecimento artificial acelerado por radiação ultravioleta (UV), que simularam um envelhecimento de 1 ano.

As composições e argamassas foram submetidas aos ensaios com a idade de 120 dias e 7 dias, respectivamente. A escolha das idades dos corpos-de-prova foi meramente operacional, visto que os resultados devem ser comparativos.

A disposição dos corpos-de-prova na máquina de envelhecimento pode ser vista na Figura 4.

Após 50 dias (1200 horas) sofrendo envelhecimento artificial, os corpos-de-prova foram retirados, sendo realizados ensaios de resistência mecânica (compressão axial) para se avaliar a durabilidade dos mesmos. Visualmente, foram observadas alterações na coloração dos corpos-de-prova submetidos ao envelhecimento, que ficaram esbranquiçados, semelhantes a artefatos de cimento Portland com elevadas idades. Estas alterações podem ser vistas na Figura 5, onde os corpos-de-prova de aparência mais esbranquiçadas (na frente) foram submetidos ao envelhecimento.

Com os resultados de resistência mecânica observados para as composições envelhecidas, observou-se que houve uma redução da resistência que varia entre cerca de 78% (composições contendo 10% de pó de retífica) a 14% (composições contendo 40% de resíduo), como pode ser observado na Figura 6. A amostra de referência teve uma queda de cerca de 50% na resistência.

Assim, pode-se verificar que a presença do resíduo, além de não degradar as propriedades do cimento de fosfato de magnésio, ajuda a manter valores consideráveis de resistência para esse material, o que mostra mais uma vez a viabilidade técnica da utilização deste resíduo.

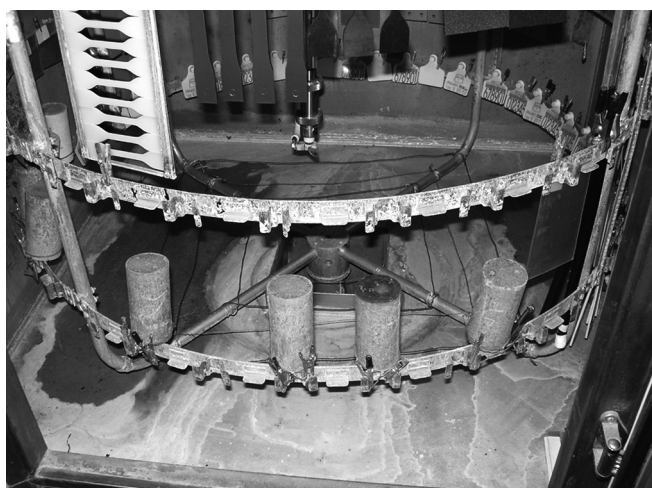
Para as argamassas, houve um decréscimo nos valores de resistência à compressão entre os 28 dias e 1 ano de idade, que girou em torno de 17% para as argamassas com teor 0,5 de areia e 25% para as argamassas com teor 1,0 de areia, independentemente do teor de resíduo, como pode ser observado na Figura 7.

Este comportamento foi observado em estudos anteriores, quando Seehra et al.²⁰ verificaram que a durabilidade depende muito das condições de cura estarem secas ou úmidas. Durante dois anos de investigação sob condição seca, não houve evidência de regressão na resistência para um produto comercial endurecido. No entanto, sob condições úmidas com água presente ou elevada umidade (como ocorreu neste trabalho), houve uma regressão da resistência, mas que ainda era satisfatória em termos absolutos. Essa regressão pode ser atribuída ao fato de que hidratos de fosfato, principalmente a struvita, são altamente solúveis em água.

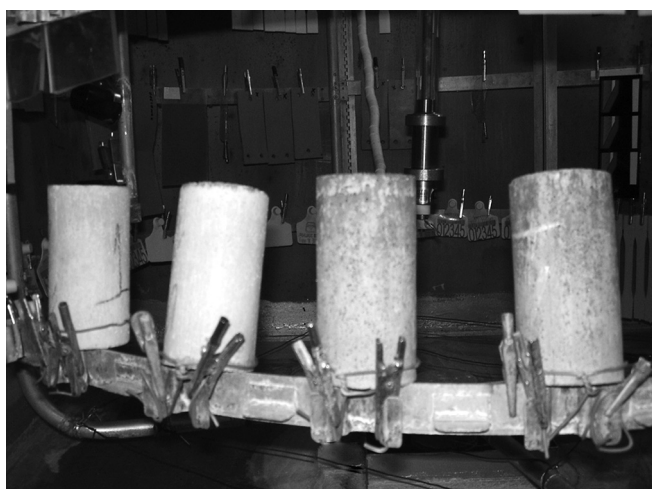
Este comportamento é bastante interessante, visto que, as argamassas que não continham resíduo em sua composição também experimentaram esta diminuição na resistência (16,6 e 24,3%), sendo inclusive na mesma magnitude das argamassas com resíduo. Assim, não podemos associar esta perda de desempenho à presença do resíduo, o que mostra mais uma vez a efetividade do encapsulamento deste material na matriz de cimento de fosfato de magnésio. Este fenômeno pode, então, estar associado com uma perda excessiva de água, inclusive com a degradação da struvita, e um conseqüente

Tabela 7. Condições de ensaio de envelhecimento acelerado.

Aparelho	Atlas Weather-Ometer modelo 65 XW-WR1.
Fonte de radiação	Lâmpada de xenônio de 6500 W, com filtros interno e externo de boro.
Controle	Irradiância de 0,35 W/m ² a 340 nm.
Ciclo de envelhecimento	102 minutos de insolação e 18 minutos de insolação e simulação de chuva.
Metodologia do ensaio	Norma ASTM G-155-00



(a)



(b)

Figura 4. Disposição dos corpos-de-prova de a) argamassa; e b) composições na máquina de envelhecimento artificial acelerado.

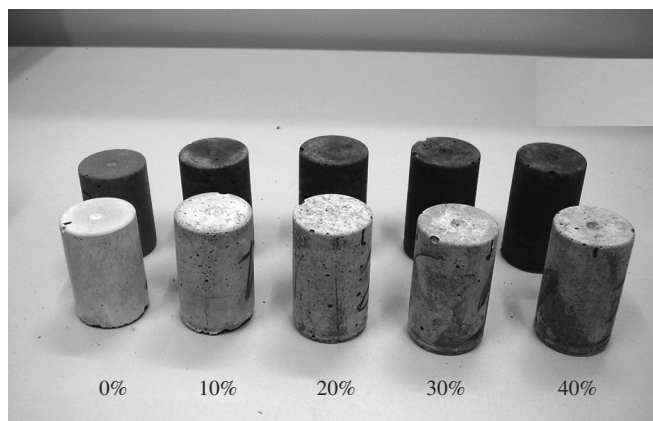


Figura 5. Alterações no aspecto das composições de cimento de fosfato de magnésio quando submetidas ao envelhecimento artificial acelerado por radiação ultravioleta (UV).

aumento da porosidade. Apesar deste decréscimo na resistência, seu comportamento em função do teor de resíduo não foi alterado, visto

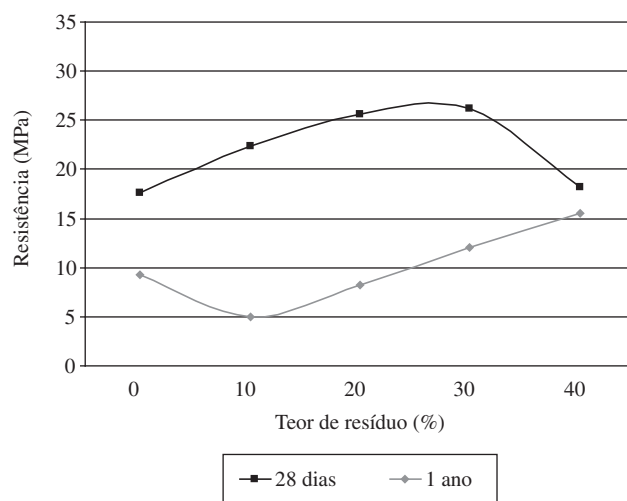


Figura 6. Variação dos valores de resistência à compressão axial das composições de cimento de fosfato de magnésio, envelhecidas artificialmente por um período equivalente a um 1 ano, contendo pó de retífica.

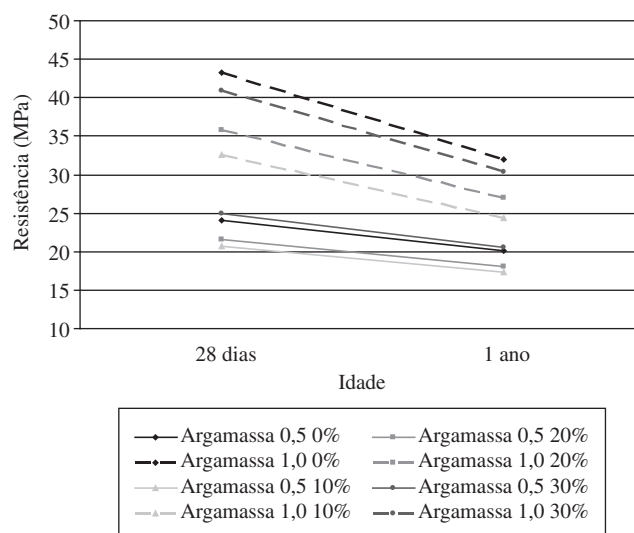


Figura 7. Variação dos valores de resistência à compressão axial das argamassas de cimento de fosfato de magnésio envelhecidas artificialmente por um período equivalente a um 1 ano, contendo pó de retífica.

que ocorreu na mesma magnitude para todas as misturas, como pode ser visto na Figura 8.

Deve-se ressaltar a elevada perda de massa tanto nas argamassas (com teores 0,5 e 1,0 de areia) quanto nas composições, que chegou a $10 \pm 1\%$ e $19 \pm 1\%$, respectivamente. Este fato associa-se ao aumento da porosidade e queda da resistência mecânica. A redução de volume dos corpos-de-prova foi desprezível, não atingindo 1% para as argamassas e chegando a, no máximo, 2,32% para as composições de cimento.

A perda de massa e de volume dos corpos-de-prova, após serem submetidos ao envelhecimento artificial, são apresentados na Tabela 8.

Outro fator importante a ser observado no tocante à durabilidade foi o fato do aparecimento de efflorescências na superfície dos corpos-de-prova das composições, que estavam em cura em um ambiente de elevada umidade ($UR = 70 \pm 5\%$). As efflorescências apareceram em todos os corpos-de-prova das composições de cimento, inde-

pendentemente do teor de resíduo adicionado, como pode ser visto na Figura 9a. O pó foi coletado cuidadosamente da superfície dos corpos-de-prova para que pudesse ser analisado (Figura 9b).

As florescências podem ser divididas em dois grandes grupos: subflorescências (criptoflorescências) e eflorescências. As subflorescências são florescências não visíveis, porque os depósitos salinos se formaram sob a superfície da peça, enquanto que nas eflorescências os depósitos salinos se formam na superfície dos produtos cerâmicos, resultantes da migração e posterior evaporação de soluções aquosas salinizadas²¹.

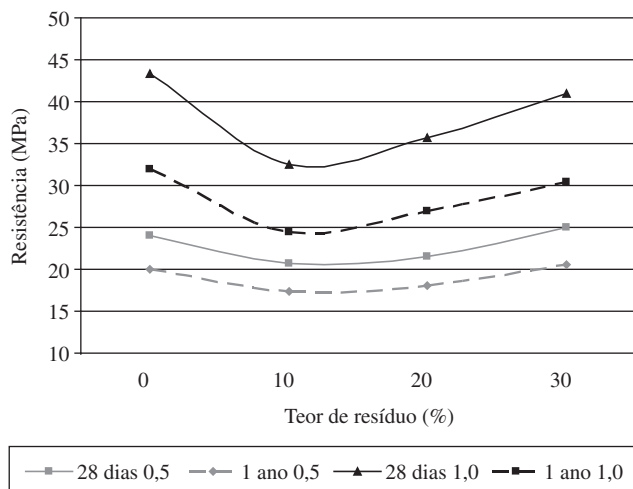


Figura 8. Variação dos valores de resistência à compressão axial das argamassas de cimento de fosfato de magnésio envelhecidas artificialmente por um período equivalente a um 1 ano, em função do teor de resíduo adicionado, em comparação às amostras com 28 dias.

As eflorescências podem se apresentar como depósitos pulverulentos, ou incrustações com alterações de cor da superfície dos revestimentos, nos tons esbranquiçado, acinzentado, esverdeado, amarelado ou pretos²² e trazem em si um problema mais de ordem estética do que estrutural. No entanto, por se tratar de um fenômeno complexo e com reflexos econômicos, preocupa fabricantes e construtores.

As eflorescências de cor branca e pulverulentas podem se apresentar sobre a massa na forma de um véu (como observado na Figura 9a).

Os sais solúveis que dão origem às eflorescências podem ter várias origens, dentre elas as matérias-primas, a água ou o ambiente²¹. Entre estes sais solúveis estão, principalmente, os formados por metais alcalinos e alcalinos terrosos, tais como os sulfatos e carbonatos de sódio e potássio, o MgO , $MgCO_3$, MgF_2 , CaO , $CaCO_3$, CaF_2 e CaI . Os metais alcalinos terrosos, ao regirem com a água, liberam H_2 e formam hidróxidos dos metais. Além disso, é bom lembrar que os silicatos são insolúveis, logo este tipo de elemento não é agente causador de eflorescências²².

A solução aquosa é formada no interior dos corpos pelo contato entre a água e sais solúveis presentes no material, ou é oriunda de fontes externas e movimenta-se de uma parte a outra da estrutura através da rede capilar do material. Assim, as condições necessárias para que ocorra a formação destes depósitos em alvenarias e concretos são a coexistência de: 1) água; 2) sais solúveis em água; e 3) condições ambientais e de estrutura que proporcionem a percolação e evaporação da água (pressão hidrostática)²³⁻²⁵. A evaporação da solução aquosa de sais pode ocorrer na superfície ou em regiões próximas a esta, apenas quando existe um gradiente de umidade entre a atmosfera ambiente e o material que favoreça este fenômeno²¹.

O pó foi avaliado por difração de raios X (DRX), para que se verificassem os compostos efetivamente presentes nas eflorescências. O difratograma obtido pode ser visto na Figura 10.

Tabela 8. Perda de massa (ΔM) e de volume (ΔV) das composições e argamassas de cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica, após submetidas ao envelhecimento artificial acelerado, por um período equivalente a 1 ano, em porcentagem.

Misturas	0%		10%		20%		30%		40%	
	ΔM (%)	ΔV (%)	ΔM (%)	ΔV (%)	ΔM (%)	ΔV (%)	ΔM (%)	ΔV (%)	ΔM (%)	ΔV (%)
Composições	19,9	2,10	19,8	2,32	19,0	1,01	18,7	1,02	18,2	1,34
Argamassas 0,5	9,5	0,88	10,3	0,65	11,0	0,70	9,4	0,84	-	-
Argamassas 1,0	9,5	0,52	11,3	0,66	10,0	0,60	10,1	0,54	-	-

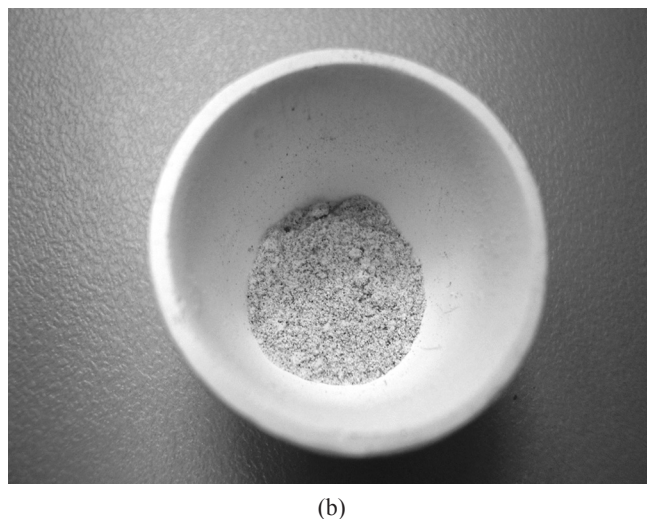
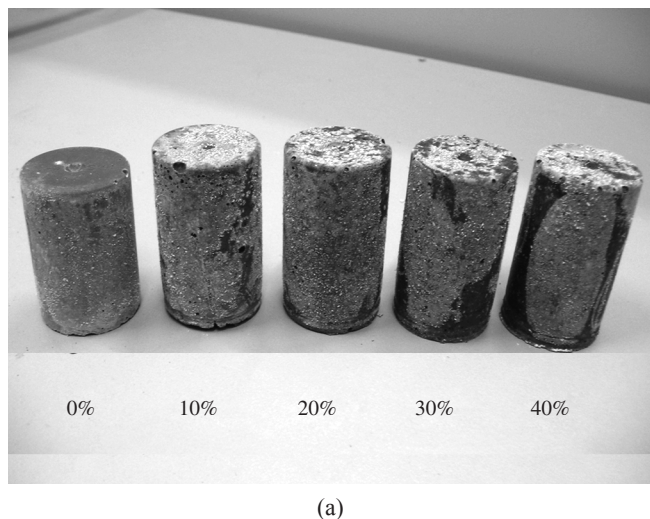


Figura 9. Fotografias de: a) corpos-de-prova das composições aos 28 dias de idade que apresentaram eflorescências em suas superfícies; e b) pó das eflorescências raspado da superfície dos corpos-de-prova.

Como se pode ver na Figura 10, os principais compostos observados nas eflorescências encontradas na superfície dos corpos-de-prova são formados por metais alcalinos e alcalinos terrosos, como era previsto. Os compostos observados foram: o fosfato de sódio (Na_3PO_4), o fosfito hidrogênio de sódio hidratado ($\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), o óxido de magnésio não reagido (MgO), o carbonato hidrogênio de sódio [$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$], o fosfato de magnésio [$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$] e o carbonato de sódio-cálcio [Natrofairchildite, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$].

A formação destes compostos, que caracterizam as eflorescências, pode ser evitada por um rigoroso controle de umidade durante o processo de cura (baixa umidade) e maior densificação do material, fazendo com que haja uma menor porosidade, a fim de evitar a percolação dos sais solúveis.

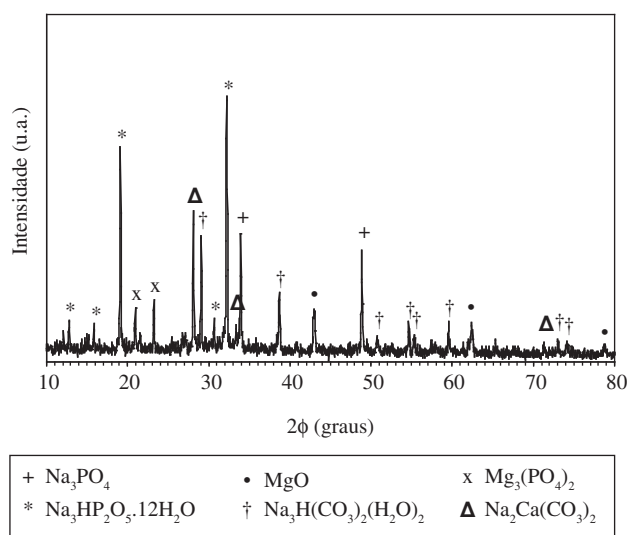


Figura 10. Difratograma do pó das eflorescências, obtido a partir da superfície dos corpos-de-prova das composições de cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica.

Para finalizar a análise da durabilidade do cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica, amostras de argamassas contendo 20 e 30% de resíduo, submetidas ao envelhecimento artificial, foram analisadas ambientalmente para que fosse verificada a influência do tempo no encapsulamento dos elementos perigosos.

Os resultados comparativos podem ser vistos na Tabela 9. São apresentados apenas os resultados dos extratos solubilizados, visto que a lixiviação apresentou resultados que estavam bastante abaixo dos limites máximos permitidos.

Ao se comparar os resultados obtidos para as amostras com 28 dias de idade com os obtidos nas amostras envelhecidas por um período equivalente a 1 ano, observa-se que a grande maioria dos elementos perigosos presentes mantêm-se em concentrações bastante semelhantes e, inclusive, têm esses índices diminuídos em alguns casos (cobre, cromo, sódio, zinco e ferro). Esta diminuição foi bastante significativa para o cobre que, inclusive, saiu do grupo dos elementos com concentrações acima da permitida. Apenas os cianetos tiveram suas concentrações no extrato solubilizado aumentadas com o passar do tempo, permanecendo, assim, acima da concentração tolerável. Por não apresentarem nenhum elemento com concentração acima do valor máximo permitido (VMP) nos extratos lixiviados, as argamassas de cimento de fosfato de magnésio podem ser classificadas, assim, como classe IIa (não perigoso não inerte).

Estes resultados mostram a efetividade do encapsulamento do pó de retífica na matriz de cimento de fosfato de magnésio mesmo quando adicionada a areia (para as argamassas), que diminui a quantidade de hidratos disponíveis para envolver o resíduo.

5. Conclusões

Após a análise dos resultados de variação da resistência, perda de massa e volume, análise do surgimento das eflorescências e, principalmente, a partir da análise ambiental (lixiviação/solubilização), pode-se concluir que:

- A presença do resíduo, além de não degradar as propriedades do cimento de fosfato de magnésio, ajuda a manter valores consideráveis de resistência para as composições de cimento de fosfato de magnésio;

Tabela 9. Comparação entre os ensaios de solubilização das argamassas de cimento de fosfato de magnésio, em função do teor de resíduo adicionado com 28 dias e 1 ano de idade.

Parâmetros	Extrato Solubilizado				VMP (mg/L)
	Resultado (mg/L)				
	20% - 28 dias	20% - 1 ano	30% - 28 dias	30% - 1 ano	
Alumínio	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,2
Arsênio	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
Bário	0,005	0,005	0,006	0,01	0,7
Cádmio	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,005
Chumbo	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
Cobre	4,5	<0,003	4,8	0,04	2
Cromo Total	0,04	<0,006	0,04	<0,006	0,05
Manganês	0,01	0,01	0,06	0,02	0,1
Prata	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	0,05
Sódio	156,2	113	162,7	147,7	200
Zinco	0,8	0,005	0,7	0,6	5
Ferro	0,2	0,01	0,2	<0,002	0,3
Cianetos	0,3	0,8	0,5	1,1	0,07
Cloretos	1,9	2,4	4,3	3,8	250
Fenóis	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
Nitratos	1	2	2,2	1,7	10
Sulfatos	270,1	269,4	256,1	302,7	250
Surfactantes	0,2	0,3	0,2	0,3	0,5

- Para as argamassas, há uma diminuição nos valores de resistência à compressão entre os 28 dias e 1 ano, que girou em torno de 17% para as argamassas com teor 0,5 de areia e 25% para as argamassas com teor 1,0 de areia, independentemente do teor de resíduo. Assim, conclui-se que a presença do resíduo não está associada a esta perda de desempenho;
- Os principais compostos observados nas eflorescências encontradas na superfície dos corpos-de-prova são formados por metais alcalinos e alcalinos terrosos. A formação destes compostos, que caracterizam as eflorescências, pode ser evitada por um rigoroso controle de umidade durante o processo de cura (baixa umidade) e maior densificação do material, fazendo com que haja uma menor porosidade, a fim de evitar a percolação dos sais solúveis;
- Depois de envelhecidas, a grande maioria dos elementos perigosos presentes mantém-se em concentrações bastante semelhantes e, inclusive, têm esses índices diminuídos em alguns casos (cobre, cromo, sódio, zinco e ferro). Apenas os cianetos tiveram suas concentrações no extrato solubilizado aumentadas com o passar do tempo, permanecendo, assim, acima da concentração tolerável; e
- A argamassa de cimento de fosfato de magnésio é um material confiável na retenção de elementos perigosos por razoáveis períodos de tempo.

6. Agradecimentos

FAPESP – Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado De São Paulo.

PPGCEM-UFSCar – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

ZF SACHS do Brasil Ltda.

Referências

1. Sarkar, A. K. Phosphate cement-based fast-setting binders. **Ceramic Bulletin**, v. 69, n. 2, p. 234-237, 1990.
2. Roy, D. New strong cement materials: Chemically bonded ceramics. **Science**, v. 235, p. 651-658, 1987.
3. Sorel, A. In: SHAND, M. A. Magnesia cements. **Premier Chemicals**. Disponível em: <<http://premierchemicals.com/corner/articles/cements.html>> Acesso em 07 out. 2005.
4. Kingery, W. Fundamental studies of phosphate bonding in refractories, II. Cold Setting Properties. **Journal of American Ceramic Society**, v. 33, n. 8, p. 239-250, 1951.
5. Wagh, A. S.; Singh, D.; Jeong, S. Y. Chemically bonded phosphate ceramics: I, A dissolution model of formation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 11, p. 1838-1844, 2003.
6. UNIVERSITY OF CHICAGO (Chicago, USA). **Method of waste stabilization via chemically bonded phosphate ceramics**. WAGH, A.S.; SINGH D.; JEONG S.Y. US Patent nº 5.830.815, 03 nov., 1998.
7. _____. **Phosphate bonded structural products from high volume wastes**. WAGH, A.S.; SINGH D. US Patent nº 5.846.894, 08 dez., 1998.
8. _____. **Method for producing chemically bonded phosphate ceramics and for stabilizing contaminants encapsulated therein utilizing reducing agents**. WAGH, A.S.; SINGH D.; JEONG S.Y. US Patent nº 6.133.498, 17 out., 2000.
9. _____. **Chemically bonded phosphate ceramics**. WAGH, A.S. et al. US Patent nº 6.518.212, 11 fev., 2003.
10. _____. **Formation of Chemically Bonded Ceramics with magnesium dihydrogen phosphate binder**. WAGH, A.S.; JEONG S.Y. US Patent nº 6.776.837, 17 ago., 2004.
11. SARKAR, A. K. Phosphate cement-based fast-setting binders. **Ceramic Bulletin**, v. 69, n. 2, p. 234-237, 1990.
12. Soudée, E.; Péra, J. Mechanism of setting reaction in magnesia – phosphate cements. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 2, p. 315-321, 2000.
13. Sarkar, A. K. Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining of magnesium ammonium phosphate cement systems. **Journal of Materials Science**, v. 26, n. 12, p. 2514-2518, 1991.
14. Yang, Q.; Wu, X. Factors influencing properties of phosphate cement – based binder for rapid repair of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 3, p. 389-396, 1999.
15. ARGONNE NATIONAL LABORATORY, **Chemically Bonded Phosphate Ceramics: Cementing de Gap between ceramics, cements and polymers**. Disponível em: <<http://www.techtransfer.anl.gov/techtour/ceramicrete-pubs.html>>. Acesso em 15 dez. 2005.
16. Hall, D. A.; El-Jazairi, B.; Stevens, R. The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia – phosphate cement mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 3, p. 455-465, 2001.
17. Abdelrazig, B. E. I.; Sharp, J. H.; El-Jazairi, B. The Chemical composition of mortars made from magnesia – phosphate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 18, n. 3, p. 415-425, 1998.
18. Bauer, L. A. F. **Materiais de Construção 1**, 5ª Edição. Editora LTC. Rio de Janeiro, 1994, 435 p.
19. Yang, Q. et al. Properties and applications of magnesia-phosphate cement mortar for rapid repair of concrete. **Cement & Concrete Composites Journal**, v. 30, n. 11, p. 1807-1813, 2000.
20. Seehra, S. S.; Gupta, S.; Kumar, S. Rapid setting magnesium phosphate for quick repair of concrete pavements – Characterisation and durability aspects. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 2, p. 254-266, 1993.
21. Menezes, R. R. et al. Sais solúveis e eflorescências em blocos cerâmicos e outros materiais de construção – revisão. **Cerâmica**, v. 52, n. 1, p. 37-49, 2006.
22. Souza, G. F. Eflorescências nas argamassas de revestimento. In: II SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS. **Anais do II Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas**, Salvador, UFBA, 1997, p. 344-356.
23. Bauer, L. A. F. **Materiais de Construção 1**, 5ª Edição. Editora LTC. Rio de Janeiro, 1994, 435 p.
24. Uemoto, K. L. Patologia: Danos causados por eflorescências. In: **Tecnologia das Edificações**. Editora PINI, São Paulo, 1988, p. 561-564.
25. Neves, C. et al. Influência de cloretos e sulfatos solúveis nas propriedades das argamassas In: II SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS. **Anais do II Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas**, Salvador, UFBA, 1997, p. 208-215.