

Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente

C. G. S. Severo¹, D. L. Costa¹, I. M. T. Bezerra¹, R. R. Menezes^{2*}, G. A. Neves²

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande
CEP 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil

²Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande
CEP 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil

(Recebido em 07/07/2013; aceito em 07/07/2013)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

A ativação alcalina vem sendo muito explorada recentemente no desenvolvimento de materiais para os mais variados setores tecnológicos, com destaque para a indústria da construção civil e na reciclagem de resíduos industriais e minerais. Neste contexto o presente artigo tem como objetivo fazer uma revisão das principais características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente, de modo a difundir ainda mais seu uso e evidenciar suas potencialidades tecnológicas.

Palavras-chave: Ativação alcalina; geopolímero; revisão.

Abstract:

Alkaline activation has recently been very explored in the development of materials for various technological sectors, with emphasis on the building industry and in the recycling of industrial and minerals wastes. In this context, the present article aims to review the main characteristics, particularities and scientific principles of alkaline activated materials in order to further spread its use and demonstrate their potential technological.

Keywords: Alkaline activation; geopolymer; review.

1. Introdução

Ativação Alcalina é a reação de síntese dos geopolímeros, sendo definida, de modo geral como uma reação de hidratação de alumino-silicatos com substâncias alcalinas ou alcalino-terrosos, sendo uma vasta gama de materiais aluminosilicosos suscetíveis a esse tipo de reação.

Há uma grande variedade de nomenclaturas referente aos materiais ativados alcalinamente, tais como: cimento ativado alcalinamente, geopolímeros, cerâmica alcalina, geocimento, concreto de polímero inorgânico.

O pesquisador francês Davidovits foi o principal responsável por um aumento exponencial de pesquisas acerca dos geopolímeros quando, em 1972, na sequência de vários incêndios catastróficos ocorridos na França envolvendo plásticos orgânicos inflamáveis, ele começou a investigar novos materiais resistentes ao calor. Davidovits, juntamente com um grupo de pesquisadores, objetivaram desenvolver materiais inorgânicos não inflamáveis e resistentes ao fogo, chegando em um material silico-aluminoso ativado

alcalinamente, denominando pelo pesquisador de geopolímero.

Em 1979 Davidovits registou a patente acerca desse novo material e fundou o Geopolymer Institute. Desde então, o cientista francês desenvolveu várias pesquisas e solicitou diversos pedidos de patentes sobre o tema. No entanto, bem antes da década de 70 do século passado, mas especificamente na década de 1950 foram desenvolvidos materiais semelhantes na antiga União Soviética, que receberam o nome de cimentos de solo. A designação “solo” foi dada pelo fato de utilizarem para sua produção material natural e “cimento” pela sua capacidade ligante. Os “cimentos de solo” eram obtidos a partir de aluminosilicatos minerais moídos, misturados com resíduos industriais ricos em álcalis.

O ucraniano Glukhovsky foi o principal impulsionador destes estudos, alertando para o fato que os cimentos antigos desenvolvidos de forma similar e apresentavam elevada durabilidade.

De uma forma geral, dependendo da seleção de matérias-primas e condições de processamento, os materiais ativados alcalinamente podem exibir uma grande variedade de

*Email: romualdomenezes@dema.ufcg.edu.br (R. R. Menezes)

propriedades e características, incluindo elevada resistência à compressão, baixa retração, cura rápida ou lenta, resistência a ácidos, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica. Até o momento, trabalhos de pesquisa realizados mostram que é provável que este novo ligante tenha um enorme potencial para se tornar uma alternativa ao cimento Portland. Esta nova geração de materiais tem potencial de aplicação em vários setores industriais assim, este trabalho tem por objetivo abordar as principais características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente.

2. Mecanismo de Reação

O mecanismo de reação que dá origem aos materiais ativados trata-se de um processo químico complexo de dissolução alcalina e precipitação numa solução aquosa de um precursor, sendo responsável pelo endurecimento e propriedades dos álcali-ativados. Seu funcionamento tem sido alvo de estudos de muitos pesquisadores e algumas pequenas dúvidas ainda existem na literatura, mas o princípio geral esta muito bem definido [1-6].

Glukhovskiy [2] propôs um mecanismo geral de ativação alcalina em materiais constituídos fundamentalmente por sílica e alumina reativa, seu modelo é composto por um conjunto de reações de dissolução, coagulação, condensação e cristalização. O primeiro passo consiste em uma quebra das ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Si, que acontece quando o pH da solução alcalina aumenta, de modo que esses grupos são transformados em uma fase coloidal. Em seguida, ocorre a acumulação dos produtos das quebras de ligações, que simultaneamente interagem entre eles para formar uma estrutura coagulada, conduzindo a uma terceira fase com a geração de uma estrutura condensada e, com o tempo e a temperatura podendo desenvolver cristalização [2]. A Figura 1 ilustra este mecanismo até a etapa de condensação (não chegando a cristalização).

Outros autores defendem que a fase inicial do mecanismo de reação trata-se da dissolução de sílica, seguido pelas fases de transporte e policondensação [7,8]. No entanto, estas fases ocorrem quase simultaneamente [8]. Pesquisadores [4,10,11] acreditam que dois modelos de ativação alcalina podem ser estabelecidos, o primeiro é o caso da ativação de escória de alto forno (Si + Ca) com uma solução alcalina suave, tendo CSH (silicato de cálcio hidratado) como o principal produto de reação [2, 9-14]. No segundo modelo de ativação alcalina (Si + Al), o exemplo geral é a ativação alcalina do metacaulim em que, o produto final é caracterizado por um modelo polimérico e elevada resistência mecânica dando origem a um polímero amorfo. A ativação alcalina das cinzas volantes tem lugar através de um processo exotérmico de dissolução, durante o qual ocorre o colapso das ligações covalente Si-O-Si e Al-O-Al. Os produtos gerados devido à destruição das cinzas volantes começam a acumular por um período e, finalmente, ocorre a condensação produzindo uma estrutura pouco ordenada com alta resistência mecânica.

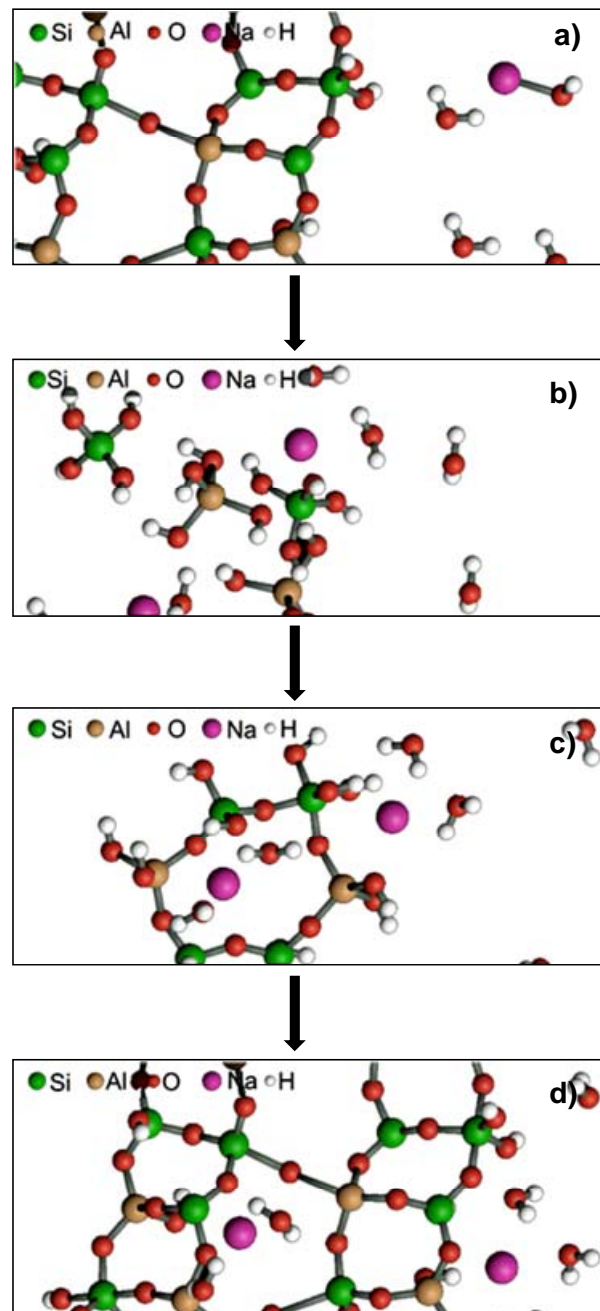
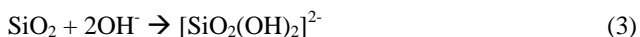


Figura 1. Figura ilustrativa do mecanismo de reação durante o processo de ativação alcalina de um silicoaluminato: a) precursores em contato com alcalis (em meio alcalino); b) dissolução; c) coagulação; d) condensação

O processo inicial da reação de ativação alcalina é governado pela dissolução de partículas sólidas de aluminossilicatos em solução alcalina. Levando em consideração apenas um balanço de carga e massa foi demonstrado que a dissolução e hidrólise de aluminossilicatos, após condições alcalinas podem ser esquematizadas segundo as reações apresentadas [15]:



Essas reações sugerem que moléculas de água e íons OH^- são consumidos em dissolução contínua. De acordo com as reações (1)–(3), a alcalinidade (concentração de $[\text{OH}^-]$) tem um importante influência sobre a taxa de dissolução da sílica (SiO_2) e da alumina (Al_2O_3), porém a temperatura e a reatividade da matéria prima em si também são fatores determinantes [16,17].

A relação da solubilidade da sílica e alumina pode ser verificada em estudo realizado por Mason [18], conforme Figura 2.

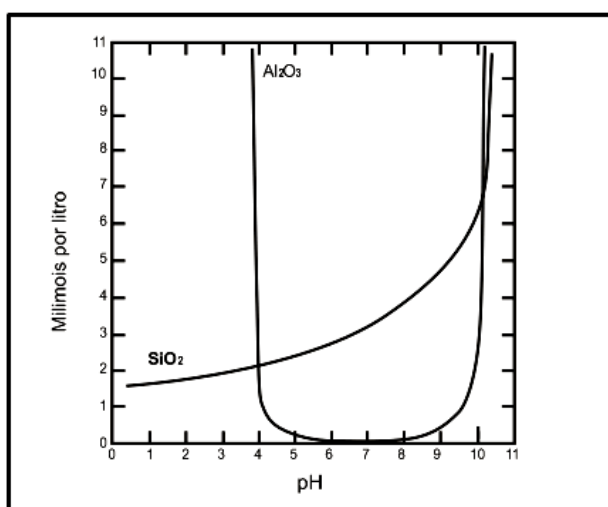


Figura 2. Solubilidade da sílica e da alumina em função do pH [18]

Observa-se que enquanto a sílica é altamente solúvel em meio básico, a alumina é solúvel nos extremos, tanto no meio ácido quanto no básico, apresentando baixa solubilidade em condições de pH neutro.

O ataque alcalino sobre a microestrutura resulta na liberação de espécies silicato e aluminato em solução, com Al em coordenação V ou VI sendo convertido para coordenação IV por dissolução [19]. Tem sido proposto que a liberação inicial de Al pode ser mais rápida do que a de Si [16]. O Al dissolvido pode reagir com qualquer silicato inicialmente fornecido pela solução ativadora, levando à formação de oligômeros aluminossilicato, e é por isso que o uso de soluções de silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$) como ativador favorece a formação de produtos que apresentem melhor propriedade mecânica do que aqueles formados apenas com hidróxido de sódio (NaOH) [20].

Estudos demonstraram claramente como as propriedades dos geopolímeros podem ser drasticamente afetadas por uma pequena alteração na quantidade de Si e Al disponível para a reação. Dependendo da composição e, especialmente, da reatividade das matérias primas, a quantidade de Si e Al disponível para a formação do geopolímero pode ser muito

diferente. Portanto, uma compreensão completa da reatividade de matérias primas em um meio alcalino é importante para decidir sobre as composições iniciais na síntese dos geopolímeros para alcançar as propriedades desejadas.

Estudos destacam que a quantidade de Al disponível na solução é responsável pelo tempo de reação [21-23] e o aumento das proporções molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,4-3,8 é em grande parte responsável pelos ganhos de propriedades mecânicas observados nesses estudos.

Após dissolução, ocorre a segunda etapa referente a condensação, que é geralmente uma reação de substituição nucleofílica, onde espécies $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ e $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ são ligadas umas as outras pela atração entre um dos grupos OH^- a partir de $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ e íons de Al do $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, resultando em um complexo intermediário. Os dois grupos OH^- do complexo intermediário condensam-se para formar uma espécie de aluminossilicato, liberando uma molécula de H_2O [24].

Finalmente a formação e o endurecimento do geopolímero dar-se como resultado da condensação entre espécies aluminatos e silicatos. Reações de condensação similares também ocorrem durante a síntese das zeólitas, no entanto, a condensação entre espécies aluminato e silicato ocorrem muito mais rapidamente do que reações de condensação entre espécies aluminato. Porém os mecanismos envolvidos ainda não são claramente entendidos [16].

Investigadores [25] acreditam que o mecanismo de nucleação envolve a ordenação das moléculas de água pelos cátions. Os cátions com menor dimensão promovem um sistema menos ordenado e mais condensado que os cátions de dimensões superiores. Estes autores [25] realizaram teste de evolução de calor em materiais baseados em metacaulim ativados com hidróxido de sódio, identificando vários picos de fase. Na Figura 3 pode-se observar os resultados deste teste. Inicialmente verifica-se a presença de um pico inicial que está relacionado à dissolução do metacaulim, seguido por um período de indução com uma pequena liberação de calor e, por fim outro pico exotérmico é identificado, estando este relacionado com a formação de estrutura final e influenciado pela concentração do ativador alcalino.

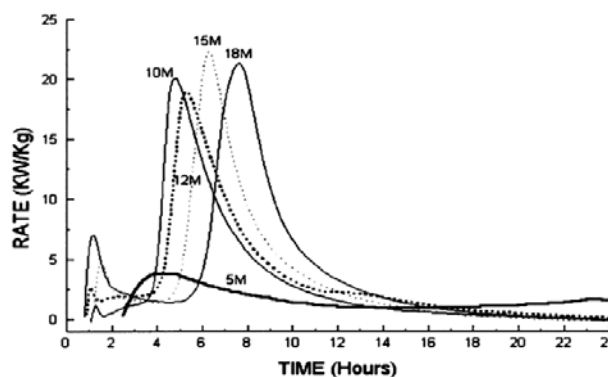


Figura 3. Estudo da evolução do calor em amostras de metacaulim ativadas com hidróxido de sódio [25]

3. Ativadores Alcalinos

O processo de ativação alcalina consiste na liberação dos elementos Al e Si no caso dos precursores caulíníficos e de Ca e Si nos precursores provenientes da escória de alto forno. Para formação e estabilização de uma nova estrutura é necessário um meio fortemente alcalino para que seja possível dissolver certa quantidade de sílica e alumina (SiO_2 e Al_2O_3), assim como hidrolisar a superfície das partículas das matérias primas, necessitando também da presença de um cátion na solução através dos chamados ativadores para o balanceamento de carga.

Os ativadores podem ser cátions ou hidróxidos de metal alcalino que têm um papel catalítico fundamental na reação [26]. Van Jaarsveld [27] afirmam que cátions de metais alcalinos controlam e afetam quase todas as fases da geopolimerização e em particular durante a fase gel, endurecimento e formação de cristais.

Teoricamente, qualquer cátion pode ser o elemento alcalino (M) em reações de ativação alcalina; porém a maioria dos estudos têm se concentrado no efeito de íons de sódio (Na^+) e potássio (K^+) [28,29]. A escolha do tipo de cátion de metal alcalino utilizado durante a síntese geopolimérica depende de muitos fatores, como o tipo de matérias primas, considerado o mais importante, bem como a aplicação prevista para os geopolímeros produzidos [27].

Na síntese, dois tipos de ativadores são normalmente utilizados: soluções de hidróxidos alcalinos ou uma mistura de soluções de silicato alcalino e de hidróxido alcalino. A diferença entre estes dois ativadores é que o primeiro não adiciona sílica ao sistema, enquanto o segundo tem essa concentração elevada [30]. Na reação o Al é liberado antes do Si e por essa razão a variação na quantidade de sílica no ativador resultará em produtos com propriedades e estruturas distintas [30]. Os ativadores mais utilizados nas sínteses alcalinas são uma mistura de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio (NaOH ou KOH) com silicatos de sódio ($n\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$) [31-39].

Os ativadores a base de silicato promovem uma aceleração na reação geopolimérica, pelo fato da sílica presente iniciar a reação com a alumina livre na solução. O silicato favorece o processo de polimerização, levando a um produto de reação com mais Si e maior resistência mecânica [40].

Estudos realizados com soluções de metacaulim comprovaram que o grau de reação em misturas ativadas com silicato de sódio + solução de NaOH é maior do que nas misturas utilizando apenas NaOH [41,42]. Isto se deve ao fato da sílica do silicato de sódio reagir antes da sílica do metacaulim, deixando uma maior proporção de composto sem reagir (em comparação com a ativação com NaOH) [42].

Pinto [43] estudou a ativação alcalina de metacaulim e relatou que a utilização de uma solução alcalina com silicato sódio provoca um aumento da resistência mecânica, de 30 a 60 MPa em compressão e de 5 a 7 MPa na resistência à flexão. Fernandez-Jimenez & Palomo [44] relataram um aumento de 40-90 MPa depois de apenas um dia de cura, ao

utilizar solução de NaOH + silicato sódio como ativador alcalino, em vez de apenas NaOH.

Vargas [45] avaliaram o comportamento da resistência à compressão, ao longo do tempo, em amostras de argamassas à base de cinzas volantes utilizando como ativador alcalino uma solução combinada de NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. No entanto, o uso combinado de NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como solução ativadora para a cinza volante desencadeou reações deletérias na matriz endurecida e provocou o decréscimo da resistência à compressão ao longo do tempo. Esse decréscimo foi antecipado para aquelas amostras submetidas a cura térmica constante de 70°C até a data de ensaio.

Altan & Erdogan [46] investigaram o desenvolvimento da resistência de argamassas de escória álcali ativadas, com hidróxido de Na^+ e K^+ e silicato de sódio, em temperaturas elevada e ambiente. Foi verificado que para cura a temperatura ambiente, ambos os ativadores são necessários para a obtenção de uma elevada resistência. A concentração da solução de NaOH influencia diretamente na velocidade de ganho de resistência e na resistência final das misturas curadas a temperatura ambiente, uma vez que afeta a taxa e a quantidade de dissolução da escória. Para cura a 80°C , no entanto, o silicato de sódio é essencial e até mesmo suficiente, pois a solução de NaOH não é necessária para ganho de resistência, uma vez que a dissolução da escória é suficientemente elevada a esta temperatura. O KOH mostrou-se mais eficaz do que o NaOH a 80°C , mas no entanto, a mesma afirmação não pode ser feita para temperatura ambiente [46].

Wang [47] afirmam que a natureza do ativador influencia a resistência mecânica de argamassas a base de escória de alto forno alcalino ativadas, e que a quantidade ótima de Na_2O varia de 3% a 5,55% em massa de escória. Esses autores relataram que a utilização de um ativador alcalino com um módulo de sílica de 1-1,5 conduz a resistências mecânicas mais elevadas. Eles também observaram que o uso de silicato de sódio em pó leva a um menor desempenho quando comparada com a forma líquida.

Estudos [48,49] indicam que a resistência mecânica de geopolímeros produzidos com metacaulim e ativados com NaOH e silicato de sódio aumenta quando a relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ diminui.

Segundo Fernandez-Jimenez [50], os parâmetros mais relevantes que influenciam a resistência mecânica das argamassas de escória de alto forno álcali ativada são a natureza e a concentração do ativador alcalino, e a temperatura de cura. Esses autores também verificaram que a concentração ótima do ativador alcalino varia entre 3% e 5% de Na_2O de escória de alto forno em massa. Ultrapassando esse limite, misturas ineficientes com problemas de eflorescências serão obtidas.

A natureza e a concentração dos ativadores estão relacionadas com a estrutura e as propriedades mecânicas dos produtos originados na geopolimerização. A escolha do ativador deve basear-se nas características dos precursores de origem.

O tamanho do cátion é uma característica do ativador que afeta a morfologia da cinética da reação e formação do

geopolímero. O Na^+ tendo um tamanho menor que o que K^+ exibe formação de pares com menores oligômeros de silicato (tais como monômeros). Observa-se que quanto maior o tamanho do cátion, por exemplo, K^+ , mais favorecida é a formação de maiores oligômeros de silicato na qual o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ prefere se ligar. Por conseguinte, precursores ativados com KOH apresentam maior resistência à compressão em comparação com geopolímeros sintetizados a partir de soluções de NaOH [51]. O K^+ é aparentemente responsável por um maior grau de condensação quando comparado com o Na^+ , nas mesmas condições. Matrizes contendo K^+ exibem maior resistência à compressão e área de superfície específica e menor grau de cristalinidade. Uma vez que K^+ é mais básico, permite taxas mais elevadas de dissolução do silicato. Além disso, o fato de K^+ ter uma menor esfera de hidratação do que o Na^+ permite também reações de policondensação mais densas e íntimas, que aumentam a resistência mecânica final da matriz [52].

A adição de KOH tende a aumentar o grau de policondensação em soluções de silicato de metal alcalino, enquanto que o adição de NaOH pode aumentar a quantidade de monômeros de silicato. O fato do Na^+ e K^+ afetar o grau de policondensação de diferentes maneiras é refletido pelo fato de que tanto as reações de dissolução e ionização ocorrem em taxas diferentes [51].

4. Características de Cura

O processamento de materiais ativados alcalinamente requer um grande controle de parâmetros durante sua síntese. Tais fatores têm influência marcante nas propriedades químicas e mecânicas dos produtos obtidos. Temperatura, tempo e umidade durante esse processo são os principais fatores durante a fabricação de geopolímeros. Várias pesquisas vêm se dedicando ao estudo de tais fatores, percebendo-se, entretanto, que há uma grande dependência dos seus efeitos conforme o tipo de precursor utilizado.

Temperatura e tempo de cura

O efeito de diferentes temperaturas de cura sobre as propriedades dos geopolímeros é um fator que merece destaque durante a síntese destes materiais. Os geopolímeros são curados normalmente a temperatura ambiente, porém um aumento adequado de temperatura pode conduzir a uma melhora significativa de suas propriedades.

Diversos estudos realizados com geopolímeros obtidos a partir de cinzas volantes e solução ativadora de silicato de sódio e hidróxido de sódio, têm mostrado que as amostras quando curadas a 60°C são as que apresentam maiores valores de resistência à compressão quando comparadas as demais temperaturas de cura [10,53]. Quando a cura ocorre em temperaturas muito elevadas as amostras não apresentam umidade suficiente, a fim de desenvolver uma melhor resistência [53]. Além disso, inadequadas condições de cura podem acelerar a carbonatação, baixando os níveis de pH e resultando no retardamento da ativação das cinzas volantes, com a concomitante perda de água e persistência de um

elevado teor de alumínio nos géis formados. Sob estas condições, o produto final é granular, poroso e caracterizado por uma baixa resistência mecânica [40,54-56].

A influência da temperatura sob o comportamento mecânico de geopolímeros a base de metacaulim parece apresentar um perfil semelhante àqueles obtidos a partir de cinzas volantes. Em produtos obtidos utilizando uma mistura de hidróxido e silicato de sódio também foi possível obter uma temperatura de cura ideal de 60°C , na qual os produtos obtidos exibiram as melhores propriedades físicas e mecânicas [57]. Em testes com geopolímeros obtidos a partir de mistura de argila caulinitica e cinzas volantes utilizando o potássio como metal alcalino ativador o mesmo comportamento é verificado. A cura a 70°C parece aumentar substancialmente a resistência a compressão comparada a cura realizada a 30°C pelo mesmo período de tempo [28]. Estes resultados são semelhantes aos descritos para geopolímeros a base de cinzas vulcânicas ativadas com hidróxido de sódio, por Lemouagna [58] que observaram um aumento substancial da resistência a compressão quando a temperatura de cura foi aumentada de 40°C a 90°C .

A Tabela 1 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos por Mustafa Al Bakri [53], Muñiz-Villarreal [57], Van Jaarsveld et al. [59] e Lemouagna [58].

Tabela 1. Valores de resistência a compressão para geopolímeros obtidos a partir de diferentes precursores e curados a diferentes temperaturas

Tipo de precursor	Temperatura de cura ($^\circ\text{C}$)	Resistência a compressão (MPa)
Cinzas volantes	25	22,9
	60	67,04
Metacaulim	25	7,03
	60	17,87
	90	13,13
Cinzas volantes + argila caulínica	30	15
	50	26
Cinzas vulcânicas	70	34
	40	23
	90	49

Estudo a cerca da influência da temperatura e do tempo de cura sobre a resistência de geopolímeros a base de caulins ativados com hidróxido e silicato de sódio, verificou que a cura à temperatura ambiente é inviável devido ao elevado tempo necessário para que ocorra o início da reação, já o aumento da temperatura favoreceu a dissolução de espécies reativas contribuindo para o ganho de resistência. O ótimo desenvolvimento microestrutural foi obtido a uma temperatura de 60°C e um período de cura de até 3 dias, na qual as amostras parecem apresentar mais gel geopolimérico, segundo os autores, experimentando maior crescimento e tornando-se mais densas e compactas [60].

Tempos de cura prolongados melhoraram o processo geopolimerização, porém elevadas temperaturas para períodos prolongados de tempo distorcem as reações, fazendo com que haja evaporação parcial de água com formação de

microcavidades que conduzem à fissura de amostras com maior período de cura [60]. Este fato também é suportado por outras pesquisas na qual os autores afirmam que a cura a elevadas temperaturas por períodos prolongados de tempo parecem enfraquecer a estrutura, sugerindo que pequenas quantidades de água estrutural precisa ser mantida a fim de reduzir fissuras e manter a integridade estrutural [59,61,62].

Umidade relativa durante a cura

O teor de umidade é essencial para o bom desenvolvimento da resistência dos geopolímeros. Pesquisas iniciais com respeito ao geopolímeros a base de cinzas volantes ativados com uma mistura de silicato e hidróxido de sódio foram curados a 80°C em um ambiente com umidade relativa controlada variando de 40-100%. Observou-se que ambas as condições oferecem elevados valores de resistência mecânica [63]. Posteriormente, pesquisas utilizando o mesmo precursor e solução ativadora, analisaram a influência da umidade relativa nos produtos formados. Para isso as amostras foram submetidas a duas condições de cura, com teor de umidade de 90% e de 40-50%. A Figura 4 apresenta os resultados de resistência a compressão das amostras curadas sob estas duas condições e submetidas a 85°C por períodos de cura de 12 horas, 7 dias e 30 dias [56].

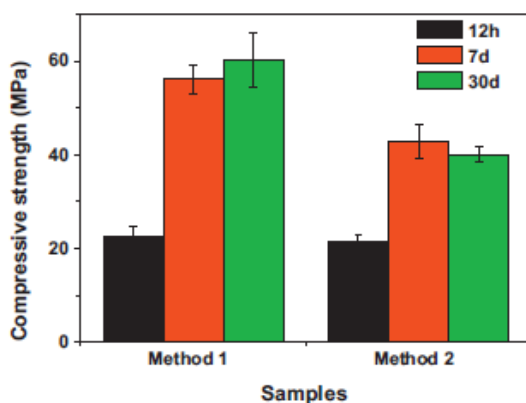


Figura 4. Resistência mecânica versus tempo de cura para os dois sistemas avaliados. Método 1 (90%umidade relativa) e Método 2 (40-50% de umidade relativa) [56]

De acordo com os resultados é possível perceber que os máximos valores de resistência mecânica são alcançados para as amostras curadas em ambientes com alta umidade relativa. A umidade relativa durante a cura inicial desempenha um papel extremamente importante na ativação alcalina de cinzas volantes, independentemente do ativador usado. Valores de umidade relativa de aproximadamente 40-50% favorecem a formação de bicarbonatos alcalinos e a perda de umidade do sistema. A diminuição do pH induzida pela carbonatação e escassez de água retarda a dissolução dos componentes vítreos nas cinzas volantes, com um efeito contrário sobre a cinética da reação [56].

Estudos a cerca do desenvolvimento da resistência a compressão de geopolímeros obtidos a partir de pozolanas naturais ativadas com silicato de sódio e hidróxido de sódio, têm mostrado que a realização de uma etapa de pré cura das amostras em uma atmosfera com umidade relativa de 95% a temperatura ambiente antes da aplicação de calor é benéfica para desenvolver uma maior resistência. Além disso, a etapa de pré cura aliada a aplicação de calor tanto para cura em pressões atmosféricas (temperaturas de até 100°C) quanto em pressões elevadas (cura em autoclave, temperaturas acima de 100°C) pode aumentar efetivamente a resistência à compressão do material, através da formação de mais gel aluminossilicato alcalino a partir do precursor, eliminando assim microfissuras estruturais [64].

Utilizando metacaulim como precursor, amostras curadas em um ambiente com umidade relativa de 50-65% apresentaram maiores valores de resistência mecânica quando comparadas as amostras curadas em ambiente com umidade relativa de 96% [65]. Outro estudo com geopolímeros a base de metacaulim ativados com silicato de sódio avaliaram a influência do controle da umidade relativa para amostras curadas a temperatura ambiente seguidas de aquecimentos entre 40-60°C. Foi observado que a cura das amostras na ausência de uma vedação rigorosa dos moldes, em um forno no qual a umidade relativa foi mantida entre 30-70% não oferece qualquer vantagem sobre a cura a temperatura ambiente seguida de um aquecimento suave (40-60°C) [66].

Desse modo, é possível perceber que uma cura adequada durante a síntese do geopolímero depende tanto do precursor como das condições utilizadas. Para alcançar um bom desempenho mecânico e durabilidade dos produtos formados faz-se necessário uma pesquisa a cerca destes parâmetros. Temperaturas de cura de 60°C parece ser a mais viável durante a cura, porém o tempo de exposição precisa ser controlado. A umidade relativa deve ser controlada principalmente no início da cura evitando assim a perda da integridade microestrutural do produto formado bem como o aparecimento de microfissuras.

5. Durabilidade

A durabilidade dos materiais é uma característica importante no desenvolvimento de um material. Ao produzir um novo material vislumbra-se que ele apresente características similares ou até mesmo superiores aos já desenvolvidos e principalmente que seja durável. O estudo de durabilidade tem se tornado parte fundamental no desenvolvimento dos materiais ativados alcalinamente.

Estudos sobre a durabilidade de materiais álcali ativados vêm se intensificando cada vez mais. A maior parte deles é realizada através da submissão dos materiais ativados alcalinamente a ambientes agressivos como, por exemplo, soluções de ácido sulfúrico e acético, água do mar, sulfatos, dentre outros, a ciclos de molhagem e secagem e a condições ambientais por longos períodos de tempo.

Por vezes a durabilidade de misturas ativadas alcalinamente é objeto de alguma controvérsia [67-85]. No entanto, tal como Duxson [69] destaca, a durabilidade é um

fator muito importante na determinação do sucesso dos novos materiais, tendo Provis [70] mencionado que amostras de geopolímeros após 30 anos de exposição em condições de serviço, apresentaram pouca degradação, significando que estes materiais resistem ao teste do tempo.

Pacheco-Torgal [71] fizeram uma revisão sobre a durabilidade de materiais ativados alcalinamente, levando em consideração a resistência ao ataque ácido, reação álcali-silica, resistência a altas temperaturas e ainda o aparecimento de eflorescências.

Com relação à resistência ao ataque ácido, [72] estudaram materiais álcali ativados imersos em concentração de 5% de ácido sulfúrico e clorídrico durante 4 semanas e observaram perda de massa de 7% e 8%. Eles ainda observaram que para as mesmas condições de exposição, o concreto de cimento Portland sofreu perda de massa entre 78% e 95%.

Pinto [43] estudou a durabilidade de concretos obtidos por ativação alcalina de metacaulim com silicato de sódio e hidróxido de sódio (15M) e do concreto de cimento Portland imersos em solução de 5% de ácido sulfúrico durante 30 dias e observou que apresentaram perda de massa de 2,32% e 20,7%. Ao analisar o comportamento mecânico destes materiais verificou redução de 13% na resistência dos concretos álcalis ativados e 80% para o concreto de cimento Portland. Ele ainda analisou a durabilidade desses concretos através da imersão em soluções de ácido clorídrico, nítrico e sulfúrico a 10%, e os concretos álcalis ativados apresentaram perda de massa de 12%, 11% e 7% e os de cimento Portland apresentaram perda de massa de 18%, 17% e 56%, respectivamente.

Palomo e colaboradores [73] estudaram a durabilidade de misturas alcalino ativadas com base de metacaulim e ativadas com NaOH e silicato de sódio através da imersão das amostras em ácido sulfúrico (pH=7) e sulfato de sódio (pH=6) durante o período de 90 dias. Eles observaram diminuição da resistência à flexão entre 7 e 28 dias de imersão, ocorrendo posteriormente aumento na resistência entre 28 e 56 dias, tornando a diminuir entre 56 e 90 dias, mas após 90 dias observaram apenas aumento na resistência. Esse comportamento indica que o processo de reação ainda continua ocorrendo, provavelmente pela formação de precipitados zeolíticos (faujasite) diminuindo assim a porosidade e aumentando consequentemente a resistência. Afirmam ainda que a diminuição na resistência mecânica é decorrente da permanência das partículas de sódio em uma condição solúvel na estrutura do material endurecido, sendo então lixiviadas quando entram em contato com uma solução, ocasionando desta forma o aumento da porosidade.

Fernandez-Jimenez [74] estudaram a durabilidade de pastas de cinzas volantes álcali-ativadas com a utilização de dois tipos de ativadores: hidróxido de sódio (8M) e 15% silicato de sódio + 85% (12,5M) hidróxido de sódio sob diferentes condições, submetendo-as a ambientes agressivos como, água deionizada, água do mar, sulfato de sódio e soluções ácidas por períodos de 7, 28 56, 90, 180 e 360 dias. A Figura 5 mostra a resistência à compressão das argamassas estudadas. Assim como em outros estudos, as argamassas produzidas com a mistura de silicato de sódio e NaOH

apresentaram maior valor de resistência do que as produzidas com solução de apenas NaOH. Os resultados também mostram que os materiais não deterioraram significativamente embora a resistência mecânica tenha variado nas idades iniciais. Verificaram que o material estudado apresentou desempenho satisfatório em ambientes agressivos e degradação distintamente diferente a das pastas de cimento Portland.

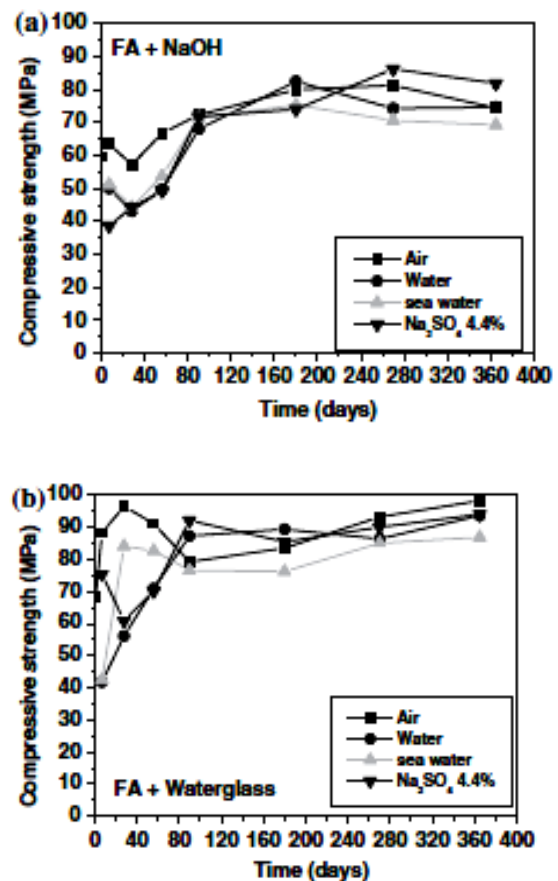


Figura 5. Resistência a compressão de (a) argamassa de cinza ativadas com NaOH (8 M) e (b) argamassas ativadas com solução de 15% de silicato de sódio + 85% (12,5 M) NaOH [74]

Temujin [75] estudaram a durabilidade de pastas geopoliméricas de cinzas volantes ativadas com NaOH e silicato de sódio imersas em soluções ácidas e alcalinas. As pastas geopoliméricas foram calcinadas a 600°C e a 1000°C por 6 horas. Observaram a interferência da temperatura de calcinação, de 600°C, nas amostras preparadas, resultando na diminuição da resistência à compressão devido ao surgimento de fissuras e perda de água estrutural. Além disso, verificaram que a resistência a soluções ácidas e alcalinas depende fortemente da composição mineralógica do geopolímero calcinado. A cristalização parcial das partículas de cinza volante que não reage no geopolímero diminui sua

solubilidade em soluções ácidas e alcalinas, indicando que a resistência a estas soluções depende do conteúdo e quantidade de material amorfo. Os compostos cristalinos são mais resistentes ao ataque químico do que os amorfos.

O estudo da durabilidade de concreto geopolimérico a base de cinza volante ativadas com combinação de hidróxido de sódio e silicato de sódio foi estudado por Olivia e colaboradores [76], através de ciclos de molhagem e secagem em água do mar. Esses pesquisadores verificaram que quando o concreto foi submetido a repetidos ciclos de molhagem em água salgada e secagem em alta temperatura, eles apresentaram significativa perda de massa e degradação da superfície, mas os ciclos de molhagem e secagem aumentaram a resistência a compressão quando comparado aos valores obtidos para o concreto de cimento Portland.

Pastas de escória de alto forno ativadas alcalinamente com hidróxido de sódio e silicato de sódio foram investigadas por El-Didamony [77], avaliando a durabilidade de pastas imersas em água do mar por 1, 3, 6, 9 e 12 meses. Os resultados indicaram boa durabilidade em água do mar, tendo a resistência aumentado gradualmente com o tempo de imersão de até 12 meses. Observaram também que as pastas de cimento resistente à sulfato apresentaram aumento da resistência até 6 meses com posterior diminuição até 12 meses, sendo o aumento da resistência devido a contínua ativação pela água do mar formando mais silicato de cálcio hidratado (CSH) e a diminuição da resistência das pastas de cimento resistente a sulfato após 6 meses é devido principalmente a presença de alita e belita que libera Ca(OH)_2 formando etringita.

No que se refere aos estudos de resistência a altas temperaturas, alguns autores [78-80], verificaram em seus estudos que materiais obtidos por ativação alcalina apresentam estabilidade térmica quando submetidos a elevadas temperaturas. Kong e colaboradores [81] estudaram o desempenho térmico de amostras obtidas pela ativação alcalina do metacaulim e concluíram que a resistência residual após a fase térmica até 800°C é influenciada pela razão Si/Al da amostra. As amostras em que a razão Si/Al se situava no intervalo 1,5 – 1,7, apresentaram maior resistência residual. E para resistência ao fogo relatos de Krivenko & Guziy [82] e também Perná [83] indicam que os materiais álcali ativados apresentaram bom desempenho quando submetidos a elevadas temperaturas.

Outro fenômeno a ser analisado é o surgimento de eflorescências. De acordo com Pacheco-Torgal [71] as misturas ativadas alcalinamente são propensas à formação de eflorescência. Skvara [86,87] afirmam que a ligação entre os íons de sódio (Na^+) e a estrutura do material aluminossilicato é fraca, explicando o comportamento de lixiviação, pois a presença da água enfraquece as ligações de sódio nos geopolímeros.

Alguns autores, [88,89] afirmam que as eflorescências do sódio são maiores quando os materiais álcali ativados são curados em temperatura ambiente e minimizadas quando estes materiais são curados em elevadas temperaturas, o que significa que o sódio lixiviado pode ser um sinal de geopolimerização insuficiente.

Kani [90] em seus estudos verificaram a possibilidade de redução das eflorescências, seja pela adição de misturas ricas em alumina ou pela cura hidrotérmica à temperatura de 65°C ou superior. Eles ainda verificaram que a utilização de 8% de cimento aluminato de cálcio reduz consideravelmente a mobilidade dos álcalis levando a menores eflorescências. Muito embora que a utilização de misturas a base de cálcio reduzem a resistência a ácidos e aumenta a possibilidade de ocorrência de reações álcali agregado.

De acordo com Bernal [91] a presença de metacaulim em materiais álcali-ativados com alta concentração de ativador beneficia a resistência a compressão nas primeiras idades. O mesmo comportamento foi observado para a resistência à flexão, devido a reação de dissolução do metacaulim ser favorecida em reações altamente alcalinas. Eles ainda afirmam que o aumento no conteúdo de metacaulim em altas concentrações de ativador diminui a permeabilidade da água e de cloretos dos materiais ativados.

Juntamente com o desenvolvimento de eflorescências e sub-eflorescências ocorre o processo de carbonatação, que consiste na formação de carbonatos de metais alcalinos. Esse processo pode provocar a degradação dos corpos e conseqüentemente diminuição da sua resistência.

O processo de carbonatação ocorre mais rapidamente quando os materiais ativados alcalinamente são expostos a elevadas concentrações de CO_2 , conduzindo conseqüentemente a uma redução na resistência à compressão e ao aumento da permeabilidade, no entanto, não existe uma relação linear entre a profundidade de carbonatação e a porosidade total, indicando que a difusão do CO_2 não é o único parâmetro para controlar a carbonatação destes materiais.

Ainda existe pouco conhecimento sobre os mecanismos dos processos de carbonatação em materiais alcalino ativados, no entanto, sabe-se que existe uma forte dependência do tipo de ativador utilizado [92] e das condições de ativação [93,94]

Bernal [91] faz uma correlação entre a profundidade de carbonatação e as propriedades macroscópicas de engenharia: resistência à compressão (Figura 6A) e o volume total de poro (Figura 6B) para formulações contendo 0%, 10% e 20% de metacaulim em substituição a escória de alto forno para as razões de Si/Al de 4,4, 4,0 e 3,6 respectivamente.

Analisando a Figura 6A observa-se diminuição na resistência à compressão com o avanço do processo de carbonatação, e esta diminuição parece continuar de forma aproximadamente linear. Indicando que a resistência residual parece depender predominantemente das regiões remanescentes não carbonatadas. As regiões carbonatadas contribuem pouco para a resistência, embora esta resistência pareça ser muito menor em amostras com 20% de metacaulim do que nas outras amostras. Para 0% e 10% de metacaulim, as amostras apresentaram resistência pós-carbonatação estimada em cerca de 20 MPa por extrapolação. A grande perda de resistência nas amostras com 20% de metacaulim acontece relativamente a aplicação destes materiais num senso pratico, se o processo de dano estrutural é considerado para reproduzir o que é observado sob condições de uso devido ao teste de carbonatação acelerada.

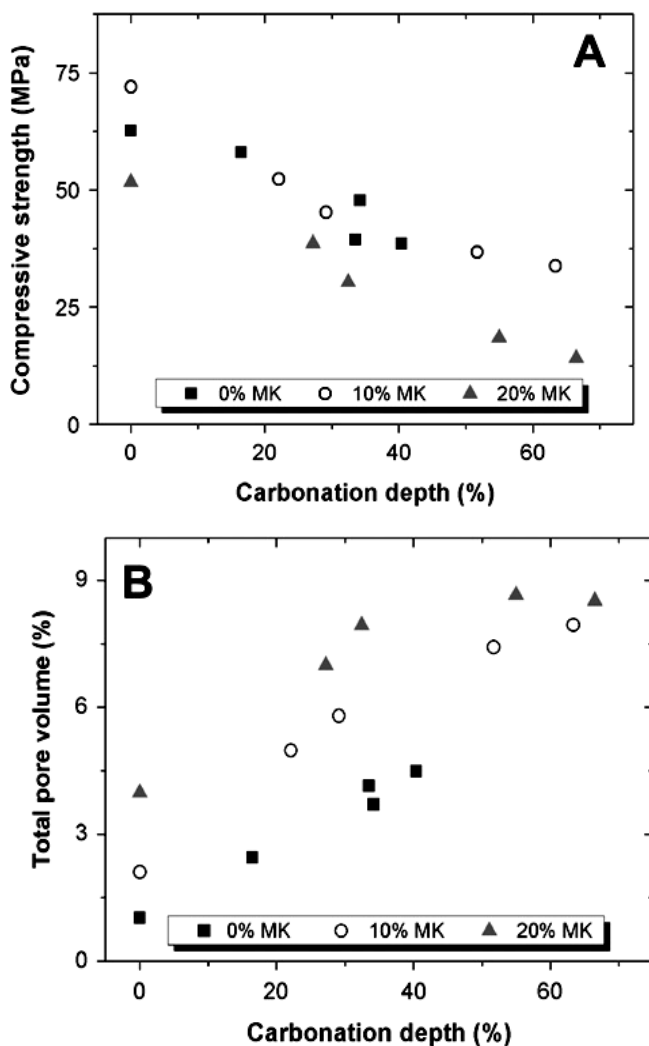


Figura 6. Relação entre a profundidade de carbonatação e resistência à compressão (A) e volume total de poros pós-carbonatação de concretos álcali ativados, como uma função do conteúdo de metacaulim incorporado na amostra [91]

No entanto, em contraste a isso, a relação entre volume de poro e a carbonatação (Figura 6B) é muito mais semelhante entre as amostras com 10% e 20% de metacaulim do que nas amostras com apenas escória de alto forno, mostrando que a porosidade não é o único parâmetro de controle da resistência de amostras carbonatadas. Deve haver um efeito complicante devido à química do gel da amostra, que determina o nível residual de resistência após carbonatação acelerada. A rápida carbonatação interrompe o desenvolvimento do processo de reação do gel, passando a carbonatação para dentro da amostra, e isto explica a maior perda de resistência das amostras com 20% de metacaulim do que nas outras amostras testadas.

6. Considerações Finais

Os materiais ativados alcalinamente apresentam um vasto potencial tecnológico, com aplicação em diversos segmentos, particularmente na construção civil. Os seus mecanismos de reação podem ser agrupados em dois tipos, um para materiais ricos em (Si + Ca) tendo como produto de reação o CSH e o outro para os compostos por (Si + Al) cujo produto final é um polímero inorgânico e amorfo de elevada resistência. As etapas do processo de ativação alcalina já são bem conhecidos na literatura, sendo a dissolução, coagulação, condensação e endurecimento da estrutura.

No entanto, alguns pontos ainda geram debates, como as relações Si:Al:Metal alcalino. Nesse sentido, o papel dos cátions alcalinos no desenvolvimento das fases do material ativado alcalinamente é muito importante, controlando várias características do produto final, como resistência, durabilidade, propensão a eflorescência, resistência química, etc. As condições de cura é outro fator que deve ser cuidadosamente definido para a obtenção de materiais com elevado desempenho mecânico, devido sua grande influência em todo o processo de ativação. De forma geral, observa-se que o sucesso no desenvolvimento de materiais ativados alcalinamente, muito conhecidos como geopolímeros, depende do estudo sistemático aplicado ao precursor e o tipo de ativador utilizado e que a condição de cura deve ser projetada especificamente para o sistema analisado a fim de obter as melhores características física, mecânicas e de durabilidade do material.

Referências

- [1] Davidovits, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*, v. 37, p. 1633 – 1656, 1991.
- [2] Glukhovskiy, V. D., Rostovskaja, G. S., Rumyna, G. V. High strength slag-alkaline cements. 7th International Congress Chemical Cement, Vol.3, Paris, Theme 5, 164 – 168, 1980.
- [3] Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer J. S. J., Lorenzen, L. Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerised fly ash. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 29, p. 283 – 291, 1998.
- [4] Palomo, A., Grutzeck, M. W., Blanco, M. T. Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. *Cement Concrete Research*, v. 29, p. 1323 – 1329, 1999.
- [5] Rahier, H., Van Mele, B., Biesemans, M., Wastiels, J., Wu, X. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. *Journal of Materials Science*, v. 31, p. 71 – 79, 1996.
- [6] Krivenko, P. V. Alkaline cements. First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, VIPOL Stock Company, 1994.
- [7] Davidovits J. Geopolymer chemistry and properties. In: *Proceedings of 1988 geopolymer conference*, Vol. 1, 25 – 48, 1988.
- [8] Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. The effect of the alkali metal activator on the properties of fly-ash

- based geopolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 38, p. 3932 – 3941, 1999.
- [9] Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A., Criado, M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and Concrete Research*, v. 35, p. 1204 – 1209, 2005.
- [10] Hardjito, D., Wallah, S. E., Sumajouw, D. M. J., Rangan, B. V. On the development of fly ash based geopolymer concrete. *ACI Materials Journal*, v. 101, p. 467 – 472, 2004.
- [11] Malolepszy, J. The hydration and the properties of alkali activated slag cementitious materials. *Ceramika*, v. 53, p. 7 – 125, 1989.
- [12] Puertas, F. Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro. *Materiales de Construcción*, v. 45, p. 53 – 64, 1995.
- [13] Teoreanu, I., Puri, A. The activation of blast furnace slags by sodium silicate. *Silicatetechnik*, v. 6, p. 209 – 216, 1975.
- [14] Roy, D. M. Alkali-activated cements opportunities and challenges. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 249 – 254, 1999.
- [15] Rahier, H., Simons, W., Van Mele, B., Wastiels, Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers. *Journal of Material Science*, v. 42, p. 2982 – 2996, 2007.
- [16] Sagoe-Crentsil, K., Weng, L. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems. *Journal of Material Science*, v. 42, p. 3007 – 3014, 2007.
- [17] Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 1189 – 1200, 1999.
- [18] Mason, B. Principles of geochemistry. 3. Ed. New York: Wiley, 1966.
- [19] Duxson, P., Lukey, G.C., Separovic, F., Van Deventer, J.S.J. Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 832 – 839, 2005.
- [20] Duxson, P., Mallicoat, S. W., Lukey, G. C., Kriven, W. M., Van Deventer, J. S. J. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin based geopolymers. *Colloids and Surfaces A*, v. 292, p. 8 – 20, 2007.
- [21] Provis, J. L., Van Deventer, J. S. J. Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry. *Chemical Engineering Science*, v. 62, p. 2309 – 2317, 2007.
- [22] Provis, J. L., Van Deventer, J. S. J. Geopolymerisation kinetics. 2. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry. *Chemical Engineering Science*, v. 62, p. 2318 – 2329, 2007.
- [23] De Silva, P., Sagoe-Crentsil, K., Sirivivatnanon, V. Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂. *Cement and Concrete Research*, v. 37, p. 512 – 518, 2007.
- [24] Weng, L., Sagoe-Crentsil, K., Brown, T., Song, S. Effects of aluminates on the formation of geopolymers. *Materials Science and Engineering: B*, v. 117, p. 163 – 168, 2005.
- [25] Alonso, S., Palomo A. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures. *Cement and Concrete Research*, v. 31, p. 25 – 30, 2001.
- [26] Bankowski, P., Zou, L., Hodges, R. Using inorganic polymer to reduce leach rates of metals from brown coal fly ash. *Minerals Engineering*, v. 17, p. 159 – 166, 2004.
- [27] Van Jaarsveld, J. G. S., Lukey, G. C., Van Deventer, J. S. J. The stabilization of mine tailings by reactive geopolymerisation. *Publications of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, v. 5, p. 363 – 371, 2000.
- [28] Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 1189 – 1200, 1999.
- [29] Xu, H., Van Deventer, J. S. J. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal Mineral Processing*, v. 59, p. 247–266, 2000.
- [30] Weng, L., Sagoe-Crentsil, K. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I — low Si/Al ratio systems, *Journal of Material Science*, v. 42, p. 2997 – 3006, 2007.
- [31] Barbosa, V. F., MacKenzie, K. J., Thaumaturgo C. Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and sílica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 2, p. 309 – 317, 2000.
- [32] Davidovits, J. Chemistry of geopolymeric systems. Terminology. In: Proceedings of 99 geopolymer conference, vol. 1., 9 – 40, 1999.
- [33] Palomo, A., Grutzeck, M. W., Blanco, M. T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 1323 – 1329, 1999.
- [34] Fernandez-Jimenez, A., Palomo, J., Puertas, F. Alkali activated slag mortars. Mechanical strength behaviour. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 1313 – 1321, 1999.
- [35] Swanepoel, J. C., Strydom, C. A. Utilization of fly ash in a geopolymeric material. *Applied Geochemistry*, v. 17, p. 1143 – 1148, 2002.
- [36] Xu, H., Van Deventer, J. S. J., Jannie, S. J. Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering*, v. 15, p. 1131 – 1139, 2002.
- [37] Brough, A. R., Atkinson, A. Sodium silicate-based alkali-activated slag mortars. Part I. Strength, hydration and microstructure. *Cement and Concrete Research*, v. 32, p. 865 – 879, 2002.
- [38] Escalante-Garcia, J. I., Mendez-Nodell, J., Gorokhovskiy, A. V., Fraire-Luna, P. E., Mancha-

- Molinar, H., Mendoza-Suarez, G. Reactivity and mechanical properties of alkali activated blast furnace slag. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 41, p. 451 – 458, 2002.
- [39] Hardjito, D., Wallah, S. E., Sumajouw, D. M. J., Rangan, B. V. Properties of geopolymer concrete with fly ash source material: effect of mixture composition. In: *Seventh CANMET/ACI international conference on recent advances in concrete technology*, Las Vegas, USA, 2002.
- [40] Criado, M., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A. Alkali activation of fly ashes. Part I: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Journal of Cement and Concrete Composition*, v. 84, p. 2048 – 2054, 2005.
- [41] Granizo, M. L., Blanco, M. T., Puertas, F., Palomo, A. Alkaline activation of metakaolin: influence of synthesis parameters. In: *Proceeding of the Tenth International Congress on Chemistry of Cement*, Göteborg, vol 3, p 3ii113, 1997.
- [42] Granizo, M. L., Blanco, M. T., Ramirez, S. M. Alkali activation of metakaolins: parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties. *Journal of Material Science*, v. 42, p. 2934-2943, 2007.
- [43] Pinto, A. T. Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina de metacaulino. Universidade do Minho (2004). Tese de doutorado.
- [44] Fernandez-Jiménez, A., Palomo, A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel*, v. 82, p. 2259 – 2265, 2003.
- [45] Vargas, A. S., Dal Molin, D. C. C., Vilela, A. C. F., Jalali, S., Gomes, J. C. Cinzas Volantes alcalis-ativadas com solução combinada de Na(OH) e Ca(OH)₂. *Revista Matéria*, v. 12, p. 462 – 469, 2007.
- [46] Altan, E., Erdogan, S. T. Alkali activation of a slag at ambient and elevated temperatures. *Cement and Concrete Composites*, v. 34, p. 131 – 139, 2012.
- [47] Wang, S-D., Scrivener, K. L., Pratt, P. L. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research*, v. 24, p. 1033 – 1043, 1994.
- [48] Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J., Lorenzen, L. The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part I. Theory and applications. *Minerals Engineering*, v. 10, p. 659 – 669, 1997.
- [49] Kirschner, A. V., Harmuth, H. Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials. *Ceramics Silikáty*, v. 48, p. 117 – 120, 2004.
- [50] Fernandez-Jimenez, A., Palomo, J., Puertas, F. Alkali activated slag mortars. Mechanical strength behaviour. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 1313 – 1321, 1999.
- [51] Phair, J. W., Van Deventer, J. S. J. Characterisation of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 41, p. 4242 – 4251, 2002.
- [52] Phair, J. W., Van Deventer, J. S. J. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Minerals Engineering*, v. 14, p. 289–304, 2001.
- [53] Mustafa Al Bakri, A. M., Kamarudin, H., BinHussain, M., Khairul Nizar, I., Zarina, Y., Rafiza, A. R. The effect of curing temperature on physical and chemical properties of geopolymers. *Physics Procedia*, v. 22, p. 286 – 291, 2011.
- [54] Kovalchuk, G., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. Alkali-activated fly ash: effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development-Part II. *Fuel*, v. 86, p. 315 – 322, 2007.
- [55] Criado, M., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. Alkali activation of fly ashes. Part III. Effect of curing conditions on reaction and its graphical description. *Fuel*, v. 89, p. 3185 – 92, 2010.
- [56] Criado, M., Fernández Jiméñez, A., Sobrados, I., Palomo, A., Sanz, J. Effect of relative humidity on the reaction products of alkali activated fly ash. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, p. 2799 – 2807, 2012.
- [57] Muñiz-Villarreal, M. S., Manzano-Ramírez, A., Sampieri-Bulbarela, S., Ramón Gasca-Tirado, J., Reyes-Araiza, J. L., Rubio-Ávalos, J. C., Pérez-Bueno, J. J., Apatiga, L. M., Zaldivar-Cadena, A., Amigó-Borrás, V. The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. *Materials Letters*, v. 65, p. 995 – 998, 2011.
- [58] Lemougna, P. N., MacKenzie, K. J. D., Chinje Melo, U. F. Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymers) for structural and refractory applications from volcanic ash. *Ceramics International*, v. 37, p. 3011 – 3018, 2011.
- [59] Van Jaarsveld, J., Van Deventer, J. S. J., Lukey, G. C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash - and kaolinite - based geopolymers. *Chemical Engineering Journal*, v. 89, p. 63 – 73, 2002.
- [60] Heah, C. Y., Kamarudin, H., Mustafa Al Bakri, A. M., BinHussain, M., Luqman, M., Khairul Nizar, I., Ruzaidi, C. M., Liew, Y. M. Effect of curing profile on kaolin-based geopolymers. *Physics Procedia*, v. 22, p. 305 – 311, 2011.
- [61] Khalil, M. Y., Merz, E. Immobilisation of intermediate-level wastes in geopolymers. *Journal of Nuclear Materials*, v. 211, p. 141 – 148, 1994.
- [62] Komnitsas, K., Zaharaki, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering*, v. 20, p. 1261 – 1277, 2007.
- [63] Feng, D., Mikuni, A., Hirano, Y., Komatsu, R., Ikeda, K. Preparation of geopolymeric materials from fly ash filler by steam curing with special reference to binder products. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 113, p. 82 – 86, 2005.
- [64] Kani, E. N., Allahverdi, A. Effects of curing time and temperature on strength development of inorganic polymeric binder based on natural pozzolan. *Journal of*

- Materials Science, v. 44, p. 3088 – 3097, 2009.
- [65] Pinto, A. T., Fernandes, P., Jalali, S. Geopolymer manufacture and application – Main problems when using concrete technology. Geopolymer International Conference, 28–29, Melbourne-Australia, 2002.
- [66] Perera, D. S., Uchida, O., Vance, E. R., Finnie, K. S. Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers. *Journal of Materials Science*, v. 42, p. 3099 – 3106, 2007.
- [67] Sakultch, A. R. Reinforced geopolymer composites for enhanced material greenness and Durability. *Sustainable Cities and Society*, v. 1, p. 195 – 210, 2011.
- [68] Zhao, Q., Nair, B., Rahimian, T., & Balaguru, P. Novel geopolymer based composites with enhanced ductility. *Journal of Materials Science*, v. 42, p. 3131 – 3137, 2007.
- [69] Duxson, P., Provis, J., Luckey, G., Van Deventer, J. The role of inorganic polymer technology in the development of “Green Concrete”. *Cement Concrete Research*, v. 37, p. 1590 – 1597, 2007.
- [70] Provis, J. L., Muntingh, Y., Lloyd, R. R., Xu, H., Keyte, L. M., Lorenzen, L. Will geopolymers stand the test of time? *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, v. 28, p. 235 – 248, 2008.
- [71] Pacheco-Torgal, F., Abdollahnejad, Z., Camões, A. F., Jamshidi, M., Ding, Y. Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue? *Construction and Building Materials*, v. 30, p. 400 – 405, 2012.
- [72] Davidovits, J., Comrie, D. C., Paterson, J. H., Ritcey, D. J. Geopolymeric concretes for environmental protection. *ACI Concrete International*, v. 12, p. 30 – 40, 1990.
- [73] Palomo, A., Blanco-Varela, M. T., Granizo, M. L., Puertas, F., Vasquez, T., Grutzeck, M. W. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cement Concrete Research*, v. 29, p. 997 – 1004, 1999.
- [74] Fernandez-Jimenez, A., Garcia-Lodeiro, I., Palomo, A. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. *Journal Material Science*, v. 42, p. 3055 – 3065, 2007.
- [75] Temuujin, J., Minjigmaa, A., Lee, M., Chen-Tan, N., Van Riessen, A. Characterisation of class F fly ash geopolymer pastes immersed in acid and alkaline solutions. *Cement & Concrete Composites*, v. 33, p. 1086–1091, 2011.
- [76] Olivia, M., Nikraz, H. Properties of fly ash geopolymer concrete designed by Taguchi method. *Materials and Design*, v. 36, p. 191–198, 2012.
- [77] El-Didamony, H., Amer, A. A., Ela-ziz, H. A. Properties and durability of alkali-activated slag pastes immersed in sea water. *Ceramics International*, v. 38, p. 3773–3780, 2012.
- [78] Pawlasova, S., Skavara, F. High-temperature properties of geopolymer materials. *Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference*, 523 – 524, 2007.
- [79] Bortnovsky, O., Dvorakova, K., Roubicek, P., Bousek, J., Prudkova, Z., Baxa, P. Development, properties and production of geopolymers based on secondary raw materials. *Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference*, v. 83 – 96, 2007.
- [80] Riessen, A., Rickard, W., Sanjayan, J. Thermal properties of geopolymers. In *Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications*, v. 315 – 342, 2009.
- [81] Kong, D., Sanjayan, J., Sagoe-Cretensil, K. Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures. *Journal of Materials Science*, v. 43, p. 824 – 831, 2008.
- [82] Krivenko, P., Guziy, S. Fire resistant alkaline portland cements. *Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference*, 333 – 347, 2007.
- [83] Perná, I., Hanzlicek, T., Straka, P., Steinerova, M. Utilization of fluidized bed ashes in thermal resistance applications. *Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference*, 527 – 537, 2007.
- [84] Fernandez-Jimenez, A., Puertas, F. The alkali-silica reaction in alkali-activated slag mortars with reactive aggregate. *Cement and Concrete Research*, v. 32, p. 1019 – 1024, 2002.
- [85] Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A. Chemical durability of geopolymers. In *Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications*, 165 – 193, 2009.
- [86] Skvara, F., Kopecky, L., Smilauer, V., Alberovska, L., Bittner, Z. Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash. *Journal Hazardous Materials*, v. 168, p. 711 – 720, 2008.
- [87] Skvara, F., Kopecky, L., Smilauer, V., Alberovska, L., Vinsova, L. Aluminosilicate polymers – influence of elevated temperatures, efflorescence. *Ceramics-Silikaty*, v. 53, p. 276 – 282, 2009.
- [88] Pacheco-Torgal, F., Jalali, S. Influence of sodium carbonate addition on the thermal reactivity of tungsten mine waste mud based binders. *Construction and Building Materials*, v. 24, p. 56 – 60, 2010.
- [89] Temuujin, J., Van Riessen, A., Williams, R. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, p. 82 – 88, 2009.
- [90] Kani, E., Allahverdi, A., Provis, J. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. *Cement Concrete Composites*, v. 34, p. 25 – 33, 2011.
- [91] Bernal, S. A., Mejía de Gutiérrez, R., Provis, J. L. Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends. *Construction and Building Materials*, v. 33, p. 99 – 108, 2012.

- [92] Puertas, F., Palacios, M., Vázquez, T. Carbonation process of alkali-activated slag mortars. *Journal Material Science*, v. 41, p. 3071 – 3082, 2006.
- [93] Palacios, M., Puertas, F. Effect of carbonation on alkali-activated slag paste. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, p. 3211 – 3221, 2006.
- [94] Bernal, S. A., Mejía de Gutiérrez, R., Rose, V., Provis, J. L. Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags. *Cement Concrete Research*, v. 40, p. 898 – 907, 2010.