

Cimento Portland normal versus ligantes geopoliméricos: Durabilidade e desempenho ambiental

Ordinary Portland Cement versus geopolymeric binders: Durability and environmental performance

Fernando Pacheco Torgal¹, Said Jalali²

¹*Investigador na Secção de Construção Sustentável, Unidade C-TAC,
Escola de Engenharia, Universidade do Minho
torgal@civil.uminho.pt*

²*Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Civil,
Escola de Engenharia, Universidade do Minho
said@civil.uminho.pt*

RESUMO: A deterioração precoce de estruturas de betão armado à base de cimento portland normal (CPN), é um fenómeno actual com consequências significativas quer ao nível dos custos das operações de reabilitação dessas estruturas, quer mesmo em termos dos impactos ambientais associados a essas operações. Este material possui ainda a agravante de ser um material pouco “amigo do ambiente” pelo facto de na sua produção se gerarem significativas quantidades de CO₂. No presente artigo procede-se a uma revisão da literatura sobre a durabilidade e o comportamento ambiental dos ligantes geopoliméricos (GP), materiais alternativos ao CPN com maior durabilidade e melhor desempenho ambiental.

ABSTRACT: The early deterioration of reinforced concrete structures based on ordinary Portland cement (OPC) is a current phenomenon with significant consequences both in terms of the cost for the rehabilitation of these structures, or even in terms of environmental impacts associated with these operations. This material has the additional disadvantage of not being "environmentally friendly" because in its production significant amounts of CO₂ are emitted. The current manuscript reviews literature data on the durability and environmental performance of geopolymeric binders (GP). OPC alternative materials which possess higher durability and environmental performance.

1. INTRODUÇÃO

Aquilo que se sabe em termos da durabilidade de materiais ligantes, resulta do conhecimento acumulado ao longo de dezenas de anos relativo à análise de estruturas de betões á base de cimento Portland Normal (CPN), o ligante mais utilizado durante o século XX, quando sujeitas às mais diversas condições ambientais. Sabe-se hoje contudo que bastantes estruturas executadas com betões à base de cimento portland, apresentam uma vida útil relativamente curta, facto que condiciona bastante o seu uso.

São aliás inúmeros os casos de deterioração precoce de estruturas de betão armado. Gjorv [1] indica um estudo sobre pontes construídas na

Noruega após 1970 em que 25% apresentavam deterioração por corrosão de armaduras.

Bijen [2] salienta que ascedem a largas dezenas de biliões de dolares, as obras necessárias para reabilitar as infra-estruturas viárias de betão armado existentes nos Estados Unidos e que se encontram em estado de elevada degradação.

A vulnerabilidade do cimento portland fica a dever muito ao facto de possuir uma elevada quantidade de cal, facilmente susceptível de ataque químico, situação agravada pela incapacidade do cimento portland em conseguir uma boa aderência aos agregados o que induz níveis de permeabilidade relativamente elevados, facilitando o ingresso de água, gases e substancias agressivas, que provocam fenómenos de carbonatação e de corrosão das armaduras [3,4]. A (Figura 1).



Figura 1-Estrutura de betão de CPN em elevado estado de degradação

Este cenário é agravado pelo facto da produção de CPN implicar a emissão de quantidades significativas de CO_2 , quer através da descarbonização do calcário, quer devido ao consumo de combustíveis fósseis para produção de electricidade necessária ao processo produtivo.

Os ligantes GP, constituem a resposta da comunidade científica na busca por materiais ligantes alternativos ao cimento portland normal (CPN), os quais sejam mais duráveis e que possuam um melhor desempenho ambiental.

2. RESISTÊNCIA AO ATAQUE DE ÁCIDOS

Vários investigadores referem a resistência ao ataque por ácidos como uma das maiores vantagens dos ligantes GP sobre o CPN. Davidovits et al. [5] mencionam perdas de massa de 6 e 7% em ligantes activados alcalinamente imersos durante 4 semanas em soluções de 5% de ácido clorídrico e sulfúrico, sendo a perda para betões à base de cimento Portland de 78 e 95%.

Pinto [6] utilizando uma solução de 5% de ácido sulfúrico e um tempo de imersão de 30 dias, refere que betões GP à base de metacaulino perdem 2,32% da sua massa enquanto que betões correntes à base de cimento Portland apresentam uma perda de massa de 20,7%. Já a perda de resistência foi respectivamente de 13% e 80%.

Gourley & Johnson [7] destacam os resultados apresentados o desempenho dos dois betões num ensaio cíclico de imersão em ácido sulfúrico ($\text{pH}=1$), conhecido como ensaio de Mississipi e no qual um betão corrente de CPN com uma vida útil de 50 anos perdeu 25% da sua massa ao fim de 80 ciclos, enquanto que um betão GP à base de escórias e utilizado no fabrico de manilhas necessitou de 1400 ciclos para perder a mesma massa, o que significa que terá em principio uma vida útil de 900 anos.

Mais recentemente Fernandez-Jimenez et al. [8], compararam o desempenho de ligantes GP e de betões correntes de CPN quando imersos em ácido clorídrico ($\text{pH}=1$), observando que enquanto os primeiros mantinham a sua integridade mesmo após 90 dias, os segundos se apresentavam já muito deteriorados após 56 dias de imersão.

Torgal et al. [9], compararam a resistência à imersão em ácidos de ligantes GP com betões correntes da classe de resistência C30/37, tendo observado que os últimos perdem grande parte da sua massa logo após 24 horas de imersão (Figura 2).

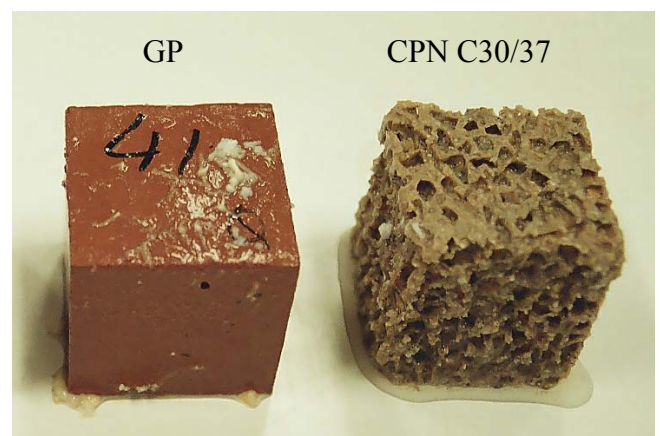


Figura 2-Provete de ligantes GP e provete de betão CPN C30/37 imersos em ácido nítrico.

Aspecto ao fim de apenas 24 horas [9]

3. RESISTÊNCIA A ALTAS TEMPERATURAS

Enquanto que os betões correntes à base de CPN apresentam um fraco desempenho quando sujeitos a uma fase térmica, iniciando a sua desintegração para temperaturas acima dos $300\text{ }^\circ\text{C}$, já os ligantes GP são termicamente mais estáveis.

Alguns autores confirmam a estabilidade térmica de ligantes obtidos pela cativação de

cinzas volantes, mesmo para temperaturas próximas de 1000 °C [10].

Bortnovsky et al. [11] investigaram o desenvolvimento de ligantes à base de metacaulinos e resíduos de xisto, tendo observado um bom desempenho mecânico dos novos ligantes quando sujeitos a uma fase térmica (Tabela 1).

Tabela 1: Percentagem de resistência residual de provetes à base de ligantes GP submetidas a um aumento de temperatura [11]

Amostra	Resistência residual à compressão (%)		
	T=600 °C	T=900 °C	T=1200 °C
H160	81	82	110
H110	88	76	122
K80	-	76	85

Os provetes GP apresentam ligeiras perdas de resistência no intervalo de temperaturas 600-1000 °C, apresentando no entanto e nalguns casos ganhos de resistência para 1200 °C.

Kong et al., [12], estudaram o desempenho térmico de ligantes GP à base de metacaulino, concluindo que a resistência residual após a fase térmica até aos 800 °C, é influenciada pela razão Si/Al do ligante. Os provetes em que a razão Si/Al se situava no intervalo 1,5-1,7 apresentavam uma maior resistência residual.

Riessen et al. [13] fazem referência a uma outra vantagem dos ligantes GP face aos betões de CPN, quando sujeitos a uma temperatura muito elevada e que tem que ver com o facto dos segundos poderem em algumas circunstâncias apresentar um comportamento explosivo “spalling”, algo que não sucede nos primeiros.

4. RESISTÊNCIA AO GELO-DEGELO

Dolezal et al. [14], observaram a perda de 30% da resistência de ligantes GP à base de cinzas volantes, após 150 ciclos de gelo-degelo.

Outros autores, analisaram a resistência de ligantes GP à base de escórias e resíduos de xisto, quando submetidos a ciclos de gelo-degelo, apresentando aqueles um bom desempenho mecânico mesmo após 100 ciclos (Tabela 2).

Tabela 2 - Resistência à compressão após ciclos de gelo-degelo [11]

Amostra	Resistência aos 180 dias de cura (MPa)	Resistência a após 50 Ciclos (MPa)	Resistência a após 100 ciclos (MPa)
K80	91	82	75
H110	105	84	90
K125	88	79	89
H160	110	85	79

Contudo, Fernandez-Jimenez & Palomo [15], salientam que este desempenho não é linear, referindo que há casos na literatura de ligantes activados alcalinamente que apresentam um baixo desempenho quando submetidos a ciclos de gelo/degelo. A explicação para isso tem que ver com a porosidade e a microestrutura do ligante testado, a qual condiciona a resistência ao ciclos de gelo/degelo.

5. POSSIBILIDADE DE OCORRÊNCIA DE REACÇÕES ALCÁLI-AGREGADO

A reacção álcali-agregado é um processo químico que ocorre entre alguns minerais dos agregados, os iões alcalinos (Na^+ e K^+) e hidroxilos (OH^-) que estão dissolvidos na solução dos poros do betão. Os iões e hidroxilos podem ser provenientes do cimento, da água de amassadura, dos próprios agregados e materiais pozolânicos entre outros.

Alguns autores são, da opinião que a reacção em causa, não é apenas uma reacção entre os alcalis e os agregados mas necessita também da presença de iões de Ca^{2+} , os quais são fornecidos pela Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) da pasta de cimento [16,17].

Davidovits [18] refere análises comparativas entre o comportamento de ligantes GP e de CPN, quando sujeitos ao ensaio preconizado na ASTM C227 (ensaio de variação dimensional de barra de argamassa, contendo agregados cuja reactividade se pretende avaliar), tendo observado retracções no primeiro caso e expansões muito significativas no segundo, este autor não refere contudo se a composição do ligante GP contém cálcio.

Fernandez-Jimenez & Puertas [19] observaram expansões em ligantes GP mas indicam serem inferiores às obtidas com ligantes à base de cimento Portland.

Mais recentemente outros autores analisaram a expansão de provetes de ligantes GP de acordo com um ensaio de expansão acelerado previsto na

ASTM C1260-94, obtendo valores de expansão admissíveis inferiores a 0,1% [20].

Segundo Fernandez-Jimenez & Palomo [15], a ausência de expansões nos ligantes GP pode ficar a dever-se ao facto destes materiais não terem cálcio na sua composição.

6. EMISSÕES DE CARBONO

A produção de CPN implica a emissão de CO₂ através da descarbonização do calcário (CaCO₃), quando incinerado conjuntamente com materiais siliciosos a aproximadamente a 1450 °C, de acordo com a reacção [21]:



De acordo com a equação 1, a produção de 1 ton. de cimento gera 1 ton. de CO₂ de origem química, a que acrescem 0,39 ton. de CO₂ por ton. de cimento devidos ao uso de combustíveis fósseis para a produção de electricidade necessária ao fabrico do cimento, o que equivale a afirmar simplificadaamente que durante a produção de 1 ton. de cimento se produz igualmente 1 ton. de CO₂.

A produção de CPN a nível mundial era somente de 1200 milhões de toneladas anuais no início do Séc. XX, actualmente é já de 2600 milhões de toneladas anuais, sendo que as projecções apontam para que esse valor possa duplicar nos próximos 40 anos [22].

Tendo em conta que actualmente a produção de CPN representa 5% das emissões de CO₂ a nível mundial, uma tal subida de produção implica um aumento drástico das referidas emissões, o que significa um comportamento radicalmente oposto ao preconizado pelo protocolo de Quioto, no qual se defende a redução de emissões relativamente ao ano base de 1990.

E muito embora o consumo de energia para a produção de clínquer já tenha atingido um patamar em termos das melhores práticas nos 3GJ/ton. de clínquer [23], parece também ter-se atingido um limite em termos de rácio clínquer/cimento.

O maior produtor mundial de cimento refere ter baixado as emissões de carbono dos seus cimentos de 0,767 ton. de CO₂ por ton. de cimento em 1990 para 0,685 ton. de CO₂ por ton. de cimento [24].

Actualmente a industria cimenteira, produz cimentos aditivados com subprodutos de características cimenticias, como as escórias e as

cinzas volantes, como forma de reduzir quer o nível de emissões quer mesmo o seu custo.

Gielen [25] refere que os cimentos com cinzas volantes (25% de substituição) são responsáveis por um nível de emissões de carbono de 0,67 ton. de CO₂ por ton. de cimento. Este valor é no entanto manifestamente insuficiente para a obtenção de reduções substanciais nas emissões de carbono geradas pela indústria do cimento, sendo mais provável que a solução possa passar pelo desenvolvimento de materiais “mais amigos do ambiente”.

A questão das emissões de carbono dos ligantes GP é um assunto que tem sido objecto de alguma controvérsia.

Davidovits [26], foi o primeiro autor a pronunciar-se (de forma muito assertiva até), sobre as baixas emissões dos ligantes GP de 0,184 ton. de CO₂ por tonelada de ligante, quando comparadas com as do CPN (melhoria de 370%), o referido valor deve no entanto ser encarado com algumas reservas, pois as emissões devidas ao activador silicato de potássio parecem ser exageradamente baixas.

Duxon et al. [27] refere que muito embora as emissões de CO₂ geradas durante a produção de Na₂O, ascendam a 1 ton./1ton, ainda assim a síntese dos ligantes obtidos por activação alcalina parecem implicar reduções substanciais relativamente ao CPN.

Segundo aquele autor as reduções podem variar entre 50 a 100%, sendo maiores para as matérias-primas que não necessitam de tratamento térmico como as cinzas volantes e menores para os ligantes à base de metacaulino, estes valores são no entanto muito diferentes dos referidos por Davidovits [28].

Os resultados obtidos reflectem a influência das diversas quantidades de activador utilizadas em diferentes composições de ligante, saindo beneficiadas as composições em que essas quantidades são minimizados.

Além disso na perspectiva de Duxson et al. [27], as reduções de emissões referidas devem ser encaradas como conservadoras, na medida em que é legítimo considerar o Na₂O como um sub-produto gerado na produção de cloro, material utilizado pela indústria de plásticos na produção de PVC e outros materiais e podendo por isso alocar-se a esta indústria, total ou parcialmente as suas emissões de CO₂.

Duxson & Van Deventer [29], referem uma auditoria independente efectuada na Austrália pela

Zeobond Pty Ltd, durante a qual se compararam as emissões de dióxido carbono em ligantes activados alcalinamente, com as emissões de cimento portland composto de baixas emissões (0,67 ton./ton.), observando-se ainda assim reduções de CO₂ de aproximadamente 80%.

Weil et al. [30] estudaram a análise do ciclo de vida dos ligantes obtidos por activação alcalina, referindo que são o hidróxido de sódio mas mais fundamentalmente o silicato de sódio, os materiais responsáveis pela quase totalidade das emissões de CO₂ dos ligantes activados alcalinamente.

Estas autoras compararam betões de CPN e betões à base de ligantes activados alcalinamente, (projectados para a mesma classe de exposição ambiental e logo a mesma durabilidade) e obtiveram valores de emissões 70% inferiores para os últimos, o que comprova os resultados obtidos por autores e já atrás referidos.

7. REAPROVEITAMENTO DE SUB-PRODUTOS INDUSTRIAIS E DE RESÍDUOS DE MINAS

Enquanto que a produção de CPN implica forçosamente a extracção de matérias-primas não renováveis (argilas e calcários), sendo que a incorporação de sub-produtos industriais como as cinzas volantes e escórias no seu fabrico, se processa a níveis pouco significativos, já os ligantes obtidos por activação alcalina podem ser sintetizados unicamente a partir da mistura dos activadores com subprodutos industriais (cinzas e escórias) ou mesmo resíduos minerais aluminosilicatados. Estes ligantes constituem assim uma forma bastante eficaz para o escoamento de subprodutos industriais e de resíduos minerais.

A nível mundial a produção de cinzas volantes ascende a quase 800 milhões de ton./ano sendo que somente uma pequena parte desse volume é reaproveitado.

Segundo Rostami & Brendley [31], só os Estados Unidos produzem anualmente quase 100 milhões de toneladas de cinzas volantes, dos quais mais de 50% é levada a aterro, pelo que segundo estes autores o seu reaproveitamento em ligantes activados alcalinamente, teria óbvios benefícios não só ambientais como também económicos.

Em Portugal este problema não se coloca, porquanto o volume de cinzas volantes da ordem de 0,5 milhões de ton./ano não chega sequer para

satisfazer a procura da indústria cimenteira (a produção de escórias é ainda menor).

Contudo, em Portugal os resíduos de minas e pedreiras assumem uma dimensão preocupante, porquanto representam a maioria dos resíduos industriais produzidos no nosso país, representando 57% dos 30 milhões de toneladas de resíduos industriais produzidas anualmente (Figura 3).

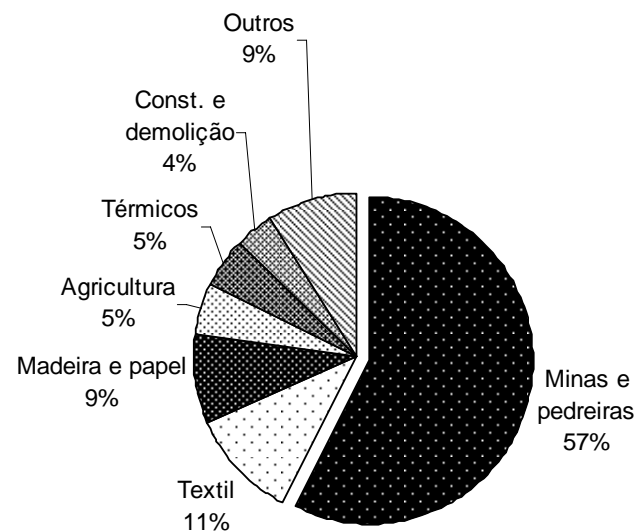


Figura 3 – Tipologia dos resíduos industriais em Portugal [32]

Estes resíduos padecem além disso da desvantagem de estarem depositados em aterros por todo o território Português, o que faz com que se constituam como um entrave à preservação da biodiversidade naquele país.

Além disso, este problema é agravado porque as zonas de maior concentração de biodiversidade coincidem com locais onde actualmente se levam a cabo actividades de mineração. Este facto é especialmente grave em Portugal, onde o ritmo de extinção de espécies é muito superior à média paleontológica.

Para inverter esta tendência torna-se necessário afectar uma parte significativa do território daquele país a zonas de protecção, sendo que o reaproveitamento dos resíduos de minas e pedreiras em ligantes GP, com a consequente redução das áreas ocupadas por este tipo de resíduos constitui um contributo ambiental de relevo..

Torgal [33] estudou o reaproveitamento de lamas residuais das Minas da Panasqueira em ligantes activados alcalinamente.

Estas minas que se encontram ainda em actividade e que geraram ao longo do séc.20 largas centenas de milhares de toneladas de lamas residuais, que se encontram depositadas num lago de superfície considerável.



Figura 4 – Lago de lamas residuais das Minas da Panasqueira [33]

No âmbito das referidas investigações foi possível sintetizar um ligante activado alcalinamente, com elevadas resistências iniciais, baixa absorção e elevada durabilidade [34,35,9].

Quanto ao comportamento ambiental do novo ligante, a classificação da sua toxicidade revela que o material poderá em principio ser considerado como inerte [36].

O reaproveitamento de resíduos de minas e pedreiras em ligantes GP, constitui assim uma outra vantagem ambiental destes materiais face ao CPN.

8. IMOBILIZAÇÃO DE RESÍDUOS TÓXICOS E RADIOACTIVOS

Uma outra vantagem ambiental dos ligantes GP face ao CPN, tem que ver com o seu elevado potencial no sentido da imobilização de resíduos tóxicos e radioactivos.

Jaarsveld et al. [37] referem que a utilização de ligantes GP fornece bons resultados na imobilização de metais pesados de lamas de minas, com reduções da concentração do lixiviado relativamente à concentração inicial de respectivamente Fe(99%), Cu (99%), As(95%), sendo no entanto essa imobilização menos eficiente para o Ti(65%), Ni(40%), Zn(40%).

Hermann e al. [38] mostram que é possível com recurso a ligantes GP, obter um elevado grau de imobilização de resíduos contendo metais tóxicos, hidrocarbonetos e elementos radioactivos, obtendo-se um produto final com a necessária resistência, química e durabilidade ao longo do tempo, sendo bastante mais barato que a imobilização através do conhecido processo de vitrificação (Figura 5).



Figura 5 – “big bags” contendo resíduos radioactivos imobilizados em ligantes GP [38]

Palomo & Palácios [39] estudaram a capacidade de imobilização de crómio e do chumbo em ligantes GP à base de cinzas volantes, tendo concluído que apresentam uma boa capacidade para imobilizar este metal com reduções de resistência bastante pequenas, mas não são contudo capazes de imobilizar de forma eficiente o crómio pelo facto daquele metal perturbar o mecanismo de geopolimerização anulando a formação de resistência, devido à formação de $\text{Na}_2\text{OCrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que é um composto muito solúvel.

Quian et al. [40] analisaram a imobilização de iões de mercúrio Hg^{2+} , defendendo a existência de um mecanismo de encapsulamento devido à menor permeabilidade deste ligante, por via de uma estrutura mais compacta e a um mecanismo de fixação química por incorporação do mercúrio na estrutura de CSH em substituição do Ca^+ .

Phair et al. [41] relatam a maior capacidade de imobilização do ião chumbo (Pb) relativamente ao cobre (Cu) em ligantes GP à base de cinzas volantes, devido à formação de precipitados maiores por parte do Pb, concluindo que a

imobilização do Pb e Cu envolve para além de um mecanismo de encapsulação mas também a formação de novas e insolúveis fases com a alumina e a sílica.

Vinsova et al. [42] salientam o bom desempenho dos ligantes GP na immobilização de chumbo, cádmio e cromo, sendo essa immobilização menos eficaz no caso do arsénico.

Para Provis [43] os ligantes GP tem evidenciado bons desempenhos em termos da immobilização de resíduos tóxicos, salientando no entanto que os resultados são no entanto melhores relativamente a resíduos tóxicos à base de catiões (carga eléctrica positiva). Este autor sugere por isso que cada resíduo específico deva merecer uma análise prévia sobre quais as melhores condições de immobilização.

Vance & Perera [44] analisam a gravidade do problema dos resíduos nucleares e a possibilidade da sua immobilização com recurso a ligantes GP. Estes autores referem que existem actualmente 440 reactores nucleares em funcionamento, sendo que durante o processo de fissão são gerados aproximadamente 12000 ton./ano de resíduos radioactivos, os quais possuem períodos de vida que vão de milhares até milhões de anos. Este elevado volume de resíduos torna impraticável a sua immobilização com recurso à vitrificação, a melhor tecnologia existente para o efeito. Consequentemente, tem sido levadas a cabo investigações relativas à possibilidade de immobilização deste tipo de resíduos com betões de CPN e ligantes GP, sendo que os últimos apresentam desempenhos muito mais favoráveis para o efeito.

9. CONCLUSÕES

A comunidade científica tem tentado ao longo dos anos desenvolver novos ligantes que sejam mais dáveis e mais “amigos do ambiente” que o CPN. Os ligantes GP caracterizam-se por apresentarem uma durabilidade superior em termos da resistência aos ácidos, da resistência a altas temperaturas, da resistência ao gelo-degelo e também em termos da possibilidade de ocorrência de reacções do tipo alcali-agregado.

Relativamente ao desempenho ambiental dos ligantes GP, estes materiais são responsáveis por menores emissões de CO₂, permitem o reaproveitamento de quantidades significativas de sub-produtos industriais e de resíduos de minas e

pedreiras e possuem ainda elevado potencial para imobilizar resíduos tóxicos e radioactivos.

REFERÊNCIAS

1. Gjorv, O.E. - *Steel corrosion in concrete structures exposed to Norwegian marine environment*. ACI Concrete International, p.35-39, 1994.
2. Bijen, J. - *The durability of engineering structures. Design, repair and maintenance*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, London, 2003.
3. Glasser, F.; Marchand, J.; Samson, E. - *Durability of concrete. Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions*. Cement and Concrete Research Vol. 38, p.226-246, 2008.
4. Bentur, A.; Mitchell, D. - *Material performance lessons*. Cement and Concrete Research Vol. 38, p.259-272, 2008.
5. Davidovits, J.; Comrie, D. C.; Paterson, J.H.; Ritcey, D.J. - *Geopolymeric concretes for environmental protection*. ACI Concrete International Vol.12, p.30-40, 1990.
6. Pinto, A. - *Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina de metacaolino*. Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, 2004.
7. Gourley, J.; Johnson, G. - *Developments in geopolymer precast concrete*. In proceedings of Geopolymer 2005 World Congress, Geopolymer Green Chemistry and Sustainable Development Solutions, 139-143. S. Quentin, France, 2005.
8. Fernandez-Jimenez, A.; Garcia-Lodeiro, I.; Palomo, A. - *Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials*. Journal of Materials Science Vol.42, p.3055-3065, 2007.
9. Torgal, F. P.; Castro Gomes, J. P.; Jalali, S. - *Alkali-activated tungsten mine waste mud binder versus OPC concrete. Acid and abrasion resistance*. Alkali activated materials- research, production and utilization 3rd Conference, p.693-700, ISBN 978-80-867-42-19-9. Edited by Agentura Action, Praga, República Checa, 2007.
10. Pawlasova, S.; Skavara, F. - *High-temperature properties of geopolymer materials*. Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference, p.523-524, ISBN 978-80-867-42-19-9. Edited by Agentura Action, Praga, República Checa, 2007.

11. 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, p.83-96, ISBN 978-80-867-42-19-9. Edited by Agentura Action, Praga, República Checa, 2007.
12. Kong, D.; Sanjayan, J.; Sagoe-Cretensil, K. - *Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures*. Journal of Materials Science Vol. 43, p.824-831, 2008.
13. Riessen, A.; Rickard, W.; Sanjayan, J. - *Thermal properties of geopolymers*. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, ISBN -13: 978 1 84569 449 4, Ed. J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, p.315-342, 2009.
14. Dolezal, J.; Skvara, F.; Svoboda, P.; Sulc, R.; Kopecky, L.; Pavlasova, S.; Myskova, L.; Lucuk, M.; Dvoracek, K. - *Concrete based on fly ash geopolymers*. Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference, p.185-197, ISBN 978-80-867-42-19-9. Edited by Agentura Action, Praga, República Checa, 2007.
15. Fernandez-Jimenez, A.; Palomo, A. - *Chemical durability of geopolymers*. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, ISBN -13: 978 1 84569 449 4, Ed. J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, p.165-193, 2009.
16. Chatterji, S.; Thaulow, N.; Jensen, A. - *Studies of alkali-silica reactions: Part. 6. Practical implications of a proposed reaction mechanism*. Cement and Concrete Research Vol.18, p.363 – 366, 1988.
17. Davies, D.; Oberholster, R. - *Alkali-silica reaction products and their development*. Cement and Concrete Research Vol.18, p.621 – 635, 1988.
18. Davidovits, J., *Geopolymers: Inorganic polymeric new materials*. Journal of Thermal Analysis Vol.37, p.1633-1656, 1991.
19. Fernandez-Jimenez, A.; Puertas, F. - *The alkali-silica reaction in alkali-activated slag mortars with reactive aggregate*. Cement and Concrete Research Vol.32, p.1019-1024, 2002.
20. Garcia-Lodeiro, I.; Palomo, A.; Fernandez-Jimenez, A. - *The alkali aggregate reactions in alkali activated fly ash mortars*. Cement and Concrete Research Vol. 37, p.175-183, 2007.
21. Gartner, E. - *Industrially interesting approaches to low-CO₂ cements*. Cement and Concrete Research Vol.34, p.1489-1498, 2004.
22. Taylor, M.; Gielen, D. - *Energy efficiency and CO₂ emissions from the global cement industry*. International Energy Agency, 2006.
23. Torgal, F. P.; Jalali, S. - *Contributo do material betão para a sustentabilidade da industria da construção*. Revista de Betão Pronto. APEB, p.37-42, 2008.
24. Lafarge - *Sustainability report*, 2003.
25. Gielen, D. - *Technology Characterisation for Ceramic and Inorganic Materials*. Input Data for Western European MARKAL. ECN-C-97-064. Materials Technologies for CO₂ emission reduction, 1997.
26. Davidovits, J.; Comrie, D. C.; Paterson, J.H.; Ritcey, D.J. - *Geopolymeric concretes for environmental protection*. ACI Concrete International Vol.12, p.30-40, 1990.
27. Duxson, P.; Provis, J.; Luckey, G.; Van Deventer, J. - *The role of inorganic polymer technology in the development of "Green Concrete"*. Cement and Concrete Research Vol.37, p.1590-1597, 2007.
28. Davidovits, J. - *Geopolymeric reactions in the economic future of cements and concretes: World-wide mitigation of carbon dioxide emission*. Proceedings of 1999 Geopolymer Conference p.111- 121, 1999.
29. Duxson, P.; Van Deventer, J. - *Commercialization of geopolymers for construction – opportunities and obstacles*. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, ISBN -13: 978 1 84569 449 4, Ed. J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, 379-400, 2009.
30. Weil, M.; Dombrowski, K.; Buchawald, A. - *Life-cycle analysis of geopolymers*. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, ISBN -13: 978 1 84569 449 4, Ed. J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, 194-210, 2009.
31. Rostami, H.; Brendley, W. - *Alkali ash material: A novel fly ash-based cement*.

- Environment Science Technology Vol. 37, p.3454-3457, 2003.
32. Torgal, F. P.; Castro Gomes, J. P.; Jalali, S. - *Tendências no Desenvolvimento Sustentável: Investigação sobre o desenvolvimento de ligantes de baixas emissões a partir de resíduos de minas*. Engenharias 2005, p.281-285, Universidade da Beira Interior. Covilhã, Portugal, 2005.
33. Torgal, F. P. - *Desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira*. Dissertação de Doutoramento, Universidade da Beira Interior, 2007.
34. Torgal, F. P.; Castro Gomes, J. P.; Jalali, S. - *Investigations about the effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders*. Cement and Concrete Research Vol. 37, p.933-941, 2007
35. Torgal, F. P.; Castro Gomes, J. P.; Jalali, S. - *Properties of tungsten mine waste geopolymeric binder*. Construction and Building Materials Vol.22, p.1201-1211, 2008.
36. Torgal, F. P.; Castro Gomes, J. P.; Jalali, S., *Utilization of mining wastes to produce geopolymers*. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, ISBN - 13: 978 1 84569 449 4, Ed. J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, p.267-293, 2009.
37. Jaarsveld, J. G. S.; Deventer, J. S. J.; Lorenzen, L. - *The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications*. Minerals Engineering Vol.10, p.659-669, 1997.
38. Hermann, E.; Kunze, C.; Gatzweiler, R.; Kiebig, G.; Davidovits, J. - *Solidification of various radioactive residues by geopolymer with special emphasis on long term stability*. In Proceedings of 1999 Geopolymere Conference, p.211-228, 1999.
39. Palomo, A.; Palacios, M. - *Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes Part II. Stabilisation of chromium and lead*. Cement and Concrete research Vol.33, p.289-295, 2003.
40. Qian, G.; Sun, D.; Tay, J. - *Characterization of mercury and zinc-doped alkali-activated slag matrix. Part I. Mercury*. Cement and Concrete Research Vol.33, p.1251-1256, 2003.
41. Phair, J. W.; Smith, J. D.; Deventer, J. S. J. - *Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly ash based geopolymers*. Applied Geochemistry Vol.19, p.423-434, 2004.
42. Vinsova, H.; Jedinakova-Krizova; Gric, L.; Sussmilch, J. - *Immobilization of toxic contaminants into aluminosilicate matrixes*. In Proceedings of the 2007- Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference, p.735-736, ISBN 978-80-867-42-19-9. Edited by Agentura Action, Praga, República Checa, 2007.
43. Provis, J. - *Immobilisation of toxic wastes in geopolymers*. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, ISBN - 13: 978 1 84569 449 4, Ed. J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, p.421-440, 2009.
44. Vance, e.; Perera, D. - *Geopolymers for nuclear waste immobilisation*. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, ISBN -13: 978 1 84569 449 4, Ed. J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, p.401-420, 2009.