

Geopolímeros basados en cenizas volantes activadas por NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$: caracterización microestructural ^{29}Si y ^{27}Al de MAS NMR

Geopolymers based on fly ash activated with NaOH and $\text{Ca}(\text{OH})_2$: microstructural characterization by NMR-MAS ^{29}Si and ^{27}Al

Recibido: 04- 04 - 2016 Aceptado: 01-12-2016

Jherson Eveiro Díaz Rosero¹
Alexandre Silva de Vargas²
Denise Carpena Coitinho Dal Molin³
Angela Borges Masuero⁴
Rosane Aguiar Da Silva San Gil⁵
Ruby Mejía de Gutiérrez⁶

¹ Instructor Análisis de Materiales.
SENA-ASTIN. Cali-Colombia
Jediaz082@misena.edu.co

² Pós-Doutorando UFRGS. Prof.
Eng.a Civil e Arquitetura. Universidade
Feevale. Novo Hamburgo, Brasil
alexandrev@feevale.br

³ Prof.a Eng.a Civil. UFRGS. Porto Alegre, Brasil
00006726@ufrgs.br

⁴ Prof. a Eng.a Civil. UFRGS. Porto Alegre, Brasil
angela.masuero@ufrgs.br

⁵ Prof.a Química. UFRJ. Rio de Janeiro, Brasil
rsangil@iq.ufrj.br

⁶ Prof. a Eng.a de Materiais. Universidade Del
Valle. Cali, Colombia
rudeguti@hotmail.com

Resumen

En la tecnología de activación alcalina de las cenizas volantes, dependiendo de la combinación de activadores, las reacciones perjudiciales pueden provocar una disminución de la resistencia con la edad. Este estudio tuvo como objetivo evaluar la resistencia a la compresión de las cenizas volantes activadas por álcali a partir de soluciones combinadas de NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Se estudiaron tres relaciones molares de CaO/SiO_2 (C/S): 0.05 (M5), 0.15 (M15) y 0.25 (M25). Las resistencias de orden de 21 MPa (M15) y 19 MPa (M25) se alcanzaron a la edad de 7 días. Sin embargo, después de 28 y 91 días, las resistencias fueron 8 MPa y 7MPa, respectivamente. Las muestras M5 mostraron un comportamiento creciente de resistencia con la edad. Así, la caída en la resistencia ha condicionado las matrices C/S. En los espectros ^{29}Si MAS NMR de la muestra M25, Si ha disminuido las especies Q4 (3Al) y Q4 (2Al), las responsables de las propiedades mecánicas de las muestras activadas.

Palabras clave: activación alcalina, ceniza volante, nuclear magnética. resonancia

Introducción

Palomo., Grutzeck, Blanco, (1999) comentan que la activación alcalina, a menudo denominada geopolimerización, es un proceso químico que permite la transformación de estructuras vítreas (parcial o totalmente amorfa y / o metaestable) en un material compuesto bien compactado y cementado. Van Jaarsveld y van Deventer (1997) agregan que

para que tenga lugar la polimerización, se requiere un medio fuertemente alcalino para poder disolver una cierta cantidad de sílice y alúmina, así como para hidrolizar la superficie de las partículas de las materias primas. Este medio se puede lograr mediante el uso de soluciones alcalinas simples o combinadas llamadas activadores (NaOH, KOH, Na₂SiO₃, Ca(OH)₂, etc.).

Varios estudios han demostrado que las muestras activadas alcalinas muestran un excelente rendimiento mecánico a lo largo del tiempo (Jeon, Jeong, Eun, 2015; Peng, Dakhane y Neithalath, 2015; García-Lodeiro Fernández-Jiménez, y Palomo, 2013; Mingyu & Fumei, 2009; Creado; Fernández-Jiménez, García-Loderiro y Carcelan, 2012; Vargas, Dal Molin, y Vilela, 2011). Sin embargo, Vargas et al. (2014) encontraron que el aumento de la relación molar C/N en los activadores combinados de Ca(OH)₂ y NaOH influyó en la microestructura y la resistencia a la compresión de las muestras de cenizas volantes activadas por álcali: muestras preparadas con relaciones molares de C más altas / N (0.37 y 0.70) mostró la formación de dos geles.

El agregado fino utilizado fue arena de cuarzo de dimensiones estandarizadas en 4 tamaños de partículas 1.2, 0.6, 0.30 y 0.15 mm. La masa específica fue de 2,6 g/cm³. Las soluciones alcalinas se obtuvieron de la mezcla de NaOH y Ca(OH)₂. El primero con 97% de pureza y el segundo con 99% de pureza.

hasta la edad de ensayo Las muestras curadas a esta temperatura a las 8 h, 10 h, 12 h y 24 h mostraron un comportamiento ascendente (9.5 MPa, 17.5 MPa, 18.5 MPa y 21.4 MPa, respectivamente). La disminución de la resistencia se verificó desde la edad de 48 h (8,8 MPa), 7 días (6,1 MPa) y 28 días (5,0 MPa). Es decir, dependiendo de la combinación de los activadores de Ca(OH)₂ y NaOH para la activación de álcali de cenizas volantes, puede haber inestabilidad mecánica en estas muestras con el tiempo.

Por lo tanto, el objetivo principal de este trabajo fue evaluar la resistencia a la compresión de los morteros de ceniza volante activada por álcali, utilizando soluciones combinadas de NaOH y Ca(OH)₂ y realizar análisis con la ayuda de la espectroscopia MAS-NMR. ²⁹Si y ²⁷Al a las edades de 7, 28 y 91 días.

Experimental

Materiales

Las cenizas volantes (CV) utilizadas se generaron en una industria termoeléctrica ubicada en el sur de Brasil. CV pertenece a la Clase F (ASTM C618, 1998) - baja en calcio - predominantemente en la fase vítrea, con algunas inclusiones cristalinas de mullita, hemetita y cuarzo, según análisis de los espectros de XDR. La composición química de CV fue determinada con el auxilio do Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X y está presentada en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química de la CV determinada por análisis de XRF (% masa)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	K ₂ O	SO ₄	L.I (%)
63.09	24.02	1.15	6.85	0.22	1.77	0.81	1.75	0.34	0,02

Aluminosilicatos a lo largo del tiempo: uno masivo y otro esponjoso, que es responsable de la disminución de la resistencia de las muestras a medida que aumenta la edad. Las muestras preparadas con una relación C/N de 0.033 mostraron una mayor resistencia a la compresión con el aumento de la edad y solo se encontró un gel de aluminosilicatos. (Vargas, 2007) también había estudiado previamente el comportamiento de resistencia a la compresión de las muestras de cenizas volantes activadas por álcalis con activadores combinados de Ca(OH)₂ y NaOH cuando se curaron a una temperatura de 70 °C

Método

Las variables del proceso fueron la relación molar CaO/SiO₂ (C/S) y la edad. Se estudiaron tres relaciones C/S 0.05, 0.15 y 0.25. Estas matrices se identificarán como M5, M15 y M25, respectivamente. Pruebas de resistencia a la compresión se realizó en morteros de ceniza volante activada por álcali a las edades de 1, 7, 28 y 91. La caracterización microestructural se realizó en morteros a las edades de 1, 28 y 91 días usando espectroscopía ²⁹Si-NMR-MAS. y ²⁷Al MAS-NMR (Bruker, Avance 400 (9.4Tla)).

Para la caracterización microestructural, después de someter los morteros a las pruebas de resistencia a la compresión, se recolectaron los fragmentos y se molieron finamente (a través de un tamiz de malla de 200 μm).

Como constantes en el proceso se adoptaron:

- a.) la relación molar $\text{N}_2\text{O}/\text{SiO}$ (N/S) de 0.3;
- b.) La temperatura de curado de $80^\circ\text{C}/24\text{ h}$.

Durante el resto del tiempo de curado, las muestras se mantuvieron a temperatura ambiente;

- c.) la consistencia de $200\text{ mm} \pm 10\text{ mm}$ para morteros activados por álcalis. Por lo tanto, la relación

agua / ceniza volante fue diferente para cada rasgo, como se muestra en la tabla 2. Este índice se estableció como el estándar para el presente estudio, ya que los morteros con este índice no mostraron exudación excesiva en la preparación de muestras cilíndricas, como se muestra en la tabla 2.

Los morteros se prepararon con un guión de 1: 3 (ceniza volante: arena) y se moldearon en moldes cilíndricos con un diámetro de 5 cm y una altura de 10 cm. Cinco cilindros de cada muestra se probaron para la compresión en cada edad, con los valores experimentales son el promedio.

La tabla 2 resume las composiciones de las matrices

Tabla 2. Composiciones de mortero a base de cenizas volantes activadas con álcali de la mezcla de diferentes cantidades de NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Matriz	Morteros				Índice de consistencia (flowtable) (mm)
	C/S	N/S	C/N	agua/CV*	
M5	0.05		0.16	0.44	200
M15	0.15	0.30	0.50	0.54	190
M25	0.25		0.83	0.60	205

C = CaO ; N = Na_2O ; S = SiO_2

* relación utilizada para que el índice de consistencia del mortero permanezca dentro del límite de la metodología establecida ($200\text{ mm} \pm 10\text{ mm}$)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resistencia a la compresión de los morteros activados por álcali

El comportamiento de la resistencia a la compresión en el tiempo de los morteros activados por álcalis se muestra en la figura 1.

Sobre la base de los resultados de resistencia a la compresión promedio mostrados en la Figura 1, se encuentra que las matrices obtenidas de activadores combinados de NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ alcanzaron resistencias de 21.3 y 19.4 MPa, respectivamente para las matrices M15. y M25, a la edad de 7 días, mostrando un excelente rendimiento mecánico en edades tempranas. Además, durante este período

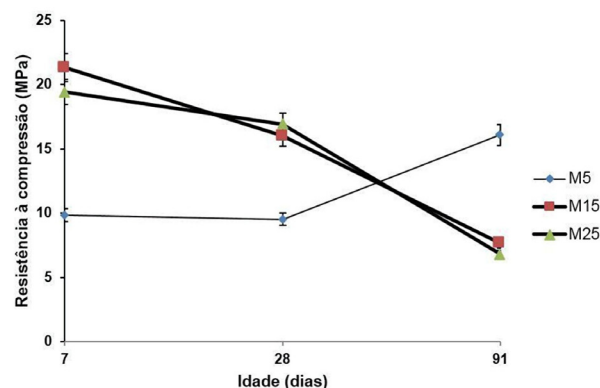


Figura 1. Comportamiento de la resistencia a la compresión en el tiempo de los morteros activados por álcalis a lo largo del tiempo.

se puede observar que los contenidos más altos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (mayor relación molar C/S) reproducen muestras con mayores resistencias. Sin embargo, se observó que a la edad de 28 días hubo un retroceso de la resistencia hasta la edad de 91 días para las muestras M15 y M25, alcanzando las resistencias de 7.6 MPa y 6.7 MPa, respectivamente.

Se puede observar un comportamiento distinto para las muestras M5, donde se observan resistencias más altas en edades más avanzadas, y no se observa disminución hasta la edad de 91 días.

Shi (1995) también encontró que las matrices basadas en cenizas volantes activadas por álcali con solución combinada de Ca(OH)₂ y Na₂SiO₃ mostraron una disminución en la resistencia a la compresión entre las edades de 90 y 180 días. Sin embargo, los autores no sugieren ningún mecanismo que pueda desencadenar tal disminución. Del mismo modo, Yip & Van Deventer. (2003) notaron una disminución en la resistencia en matrices activadas por álcali basadas en metacaolín (MK) y escoria de gránulos de alto horno (EGAF). Sin embargo, esta caída dependió de la relación MK / EGAF y del módulo de sílice (Ms) entre los activadores (Ms = SiO₂/Na₂O). Un ambiente más alcalino (Ms = 1.2) proporcionó una caída de resistencia en las matrices que presentaron 40% de EGAF. Para Ms = 2 (menor cantidad de Na₂O) también se produjo un retroceso, pero ahora para niveles de EGAF de 60%.

Los autores sugieren que la matriz formada está compuesta por la coexistencia de gel de aluminosilicato y gel C-S-H, en mayor o menor cantidad de cada compuesto, que dependerá de las cantidades de los reactivos (materia prima + activadores). El gel C-S-H formado en tal sistema mostró tasas de Ca/Si considerablemente más bajas que las que se encuentran normalmente en el gel C-S-H formado en cemento Portland hidratado. Cuando los autores encontraron que el Ca⁺² precipita a lo largo de la región de interfaz entre esos geles, sugieren que la reactividad de estos precipitados a lo largo de esta región interfacial determina la durabilidad del material. Sin embargo, no hubo una explicación más consistente. Buckwald et al. (2007) también identificaron la coexistencia de los productos de ambas reacciones (C-S-H y aluminosilicatos) en la matriz formada por la activación alcalina de MK y EGAF. Sin embargo, como estos autores solo presentan la resistencia a la edad de 28 días, no fue posible verificar si hubo una disminución en la resistencia a la compresión de estas matrices. Del mismo modo, palomo. Fernández-Jiménez, Kovalchu, Ordoñez y Naranjo (2006) verificaron la coexistencia de C-S-H y N-A-S-H en matrices basadas en OPC y CV con distintos activadores de NaOH y vidrio de agua + NaOH. Las resistencias del orden de 36 MPa

se alcanzaron a la edad de 28 días, sin disminución de la resistencia hasta la fecha. La coexistencia de ambos geles se ha observado en otros trabajos (Yip, & Van Deventer 2003; Hail, Alonso, Blanco-Varela & Palomo, 2002).

Sobre la base de los resultados verificados en la figura 1, sumados a los presentados por YIP y otros (2014), el comportamiento mecánico de las matrices activadas por álcali que contienen Ca²⁺ (ya sea a partir del activador alcalino, por ejemplo, Ca(OH)₂ o CaCO₃, para nombrar las principales -O de la materia prima- EGAF, cemento Portland, alto CaO CV, entre otros) e iones alcalinos (Na⁺ o K⁺ - provenientes del activador alcalino) estarán condicionados a la cantidad de cada elemento en la matriz activada por álcali. Es decir, los morteros M5 (con bajo contenido de Ca²⁺) mostraron un comportamiento mecánico estable hasta la edad de 91 días. Por otro lado, aquellas matrices que contenían contenidos más altos de Ca⁺² (M15 y M25) presentaron retrogresión de resistencia en edades más avanzadas.

Por lo tanto, el uso combinado de soluciones alcalinas que contienen NaOH y Ca(OH)₂ para la activación alcalina de VC debe realizarse con precaución, ya que, dependiendo de los niveles adoptados, la estabilidad mecánica de los materiales activados por álcalis puede verse comprometida, como se encontró para las matrices M15 y M25.

Para investigar la posible causa de esta disminución en la resistencia a la compresión, el siguiente artículo mostrará los resultados de los análisis ²⁹Si NMR- MAS y ²⁷Al NMR-MAS.

Espectroscopia ²⁹Si MAS RMN

La figura 2 muestra los espectros de RMN MAS de ²⁹Si de muestras M5 y M25 a las edades de 7, 28 y 91 días.

Puertas et al. (2009) muestran que los picos que aparecen entre -66 y -73 ppm se asignan a unidades Q0; entre -74 y -78 ppm se asignan a unidades Q1; entre -83 y -88 ppm se asignan a unidades Q2; entre -95 y -100 ppm se asignan a unidades Q3; y entre -103 y -115 ppm se asignan a unidades Q4. Estas señales fueron detectadas en el presente trabajo. La señal cercana a -108 ± 1 ppm corresponde al cuarzo, que proviene de cenizas volantes y arena utilizada para la

preparación del mortero. Es interesante observar que las fases cristalinas de las cenizas volantes (mullita, cuarzo y hematita) se identificaron con la ayuda de DRX antes y después de la activación alcalina en trabajos anteriores (Vargas et al 2011 y 2014), corroborando con los resultados de RMN-MAS de ^{29}Si .

En los espectros de muestra, los picos M5 y M25 se observan en aproximadamente -78, -81, -82 y -85 ppm de unidades Q1, Q2P, Q2 y Q2 (1Al), respectivamente, que corresponden a cadenas CSH (Jeon; Jun; Jeong & Eun, 2015; Richardson, Andersen, Jakobsen & Skibsted, 2005.) Formado como un producto que coexiste con el gel geopolimérico, donde Q2 corresponde al Sitetraédrico de la mitad de las cadenas, Q1 al tetraedro de Si del extremo de las cadenas, Q2P al Si que une las cadenas y Q2 (1Al) la resonancia causada por la incorporación de un átomo de Al en las cadenas. Según Puertas y Jiménez, (2003), la sustitución de Si por Al cambia la señal entre 3 o 5 ppm a valores positivos. Por lo tanto,

las señales entre -82 y -84 ppm se pueden describir como unidades Q2 (1Al). De hecho, la última señal se observa en muestras M5 de menor intensidad y en muestras M25 de mayor intensidad, especialmente en muestras de 28 días. Puertas y Jiménez (2003) explican ¿Qué signos en este rango se observaron en las pastas basadas en escorias activadas por cenizas volantes / álcalis debido a la formación de C-S-H? Según los autores, en estas estructuras lineales, los enlaces de sílice (unidades Q1 y Q2) están unidos en las capas centrales de Ca-O, en las cuales una porción significativa de los puentes tetraédricos de los enlaces lineales están ocupadas por las unidades Al (Q2 (1Al)). Las muestras de M25 tienen una mayor concentración de CaO (C/N 0.83), hay una mayor formación de estas unidades y, en consecuencia, una mayor intensidad de picos. La coexistencia de CSH y geles de aluminosilicato es informada por otros autores (García-Lodeiro, Fernández- Jiménez y Palomo, 2011).

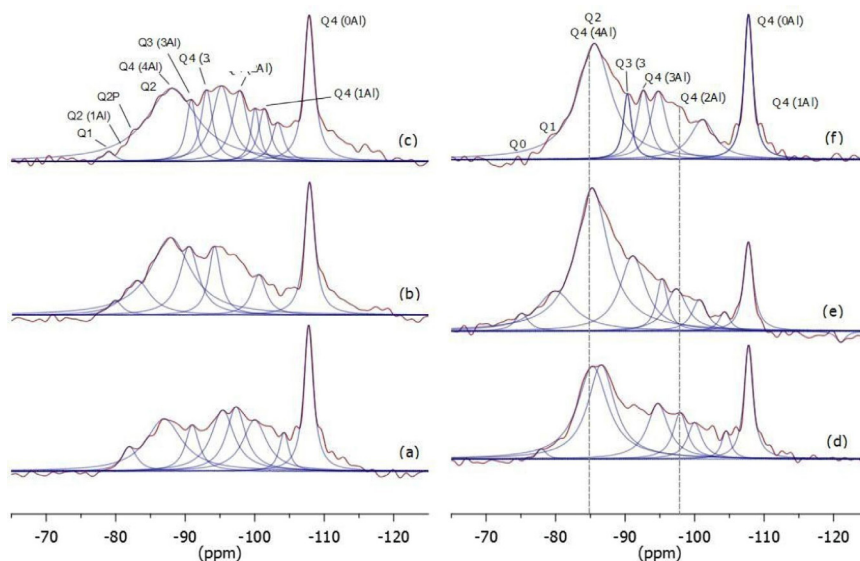


Figura 2. Espectros de ^{29}Si RMN de las pastas de cenizas volantes activadas por álcali: M5, envejecido: (a) 7 días; (b) 28 días y (c) 91 días; M25, envejecido: (d) 7 días; (e) 28 días y (f) 91 días.

En los espectros de la muestra M5, también se observan disminuciones en el área del pico Q4 (1Al) (-104 ppm) a medida que aumenta la edad de curado de las muestras, lo que puede atribuirse a la sustitución de Si + 4 por Al + 3 en el pico. La red de geopolímero, causando un cambio de los picos a zonas positivas con las señales Q4 (3Al) y Q4 (2Al) a -93 y -97 ppm, respectivamente, causando que la resistencia mecánica aumente a medida que aumenta

la edad de las muestras. que está de acuerdo con los resultados presentados por (Creado, Fernández-Jiménez, García-Loderiro, Carcelan Taboda, 2012).

Para la muestra M25 el comportamiento fue diferente. Entre 7 días (d), 28 días (e) y 91 días (f) se detectó un cambio importante en el espectro. A la edad de 7 días, las señales a -104 ppm (Q4 (1Al)) y a -97 ppm (Q4 (2Al)) están bien definidas.

Entre 7 y 28 días se produce una disminución en la intensidad de estas señales. Finalmente, a la edad de 91 días, las señales de -104 ppm y -97 ppm ya no se detectan en el espectro de la muestra M25, lo que indica que se están produciendo reacciones que desestabilizan los enlaces Q4. Esto muestra que el ambiente activado con álcali que contiene una mayor concentración de calcio (mayor relación C/N) está interfiriendo con la desestabilización de la matriz de geopolímero, lo que conduce a una disminución en la resistencia a la compresión de las muestras de M25 entre 7 días (19.47 MPa), 28 días (16.9 MPa) y 91 días (6.70 MPa). Las estructuras Q4 (2Al) son principalmente responsables de las propiedades mecánicas de los geopolímeros y son estas estructuras las que se están modificando a lo largo del tiempo en muestras con relaciones C/N más altas.

La señal también se observa alrededor de -86 y -88 ppm. Esta señal está asociada a la formación de tecnosolicados rico en aluminio con predominio de unidades de silicio Q4 (4Al) (Fernández- Jiménez, Palomo, Sobrados y Sanz, 2006). Esta señal está presente en ambas muestras M5 y M25.

Las señales de alrededor de -88 y -90 ppm se

detectan en todas las edades para las muestras M5. Sin embargo, para las muestras de M25, la señal se detecta a una intensidad mayor a la edad de 28 días y hay una reducción de esta intensidad a la edad de 91 días. Según Puertas y Jiménez (2003), este pico se asocia con unidades Q4 (3Al) que se refieren a la formación de un gel de aluminosilicato amorfo a partir de la activación alcalina de las cenizas volantes. Este importante cambio en el espectro de muestras de M25 indica que se están produciendo cambios internos en el material que llevan a una caída en la resistencia.

Por lo tanto, la disminución en la resistencia de las muestras M15 y M25 (mayores relaciones C/N) fue causada principalmente por la desestabilización de las unidades Q4 (2Al) y Q4 (3Al) a lo largo del tiempo. Estas unidades son las principales responsables de las propiedades mecánicas de las matrices activadas por álcali.

Espectroscopia ²⁷Al MAS-RMN.

La figura 3 muestra los 27 espectros de RMN-MAS de Al. Muestras M5 y M25 a los 7, 28 y 91 años.

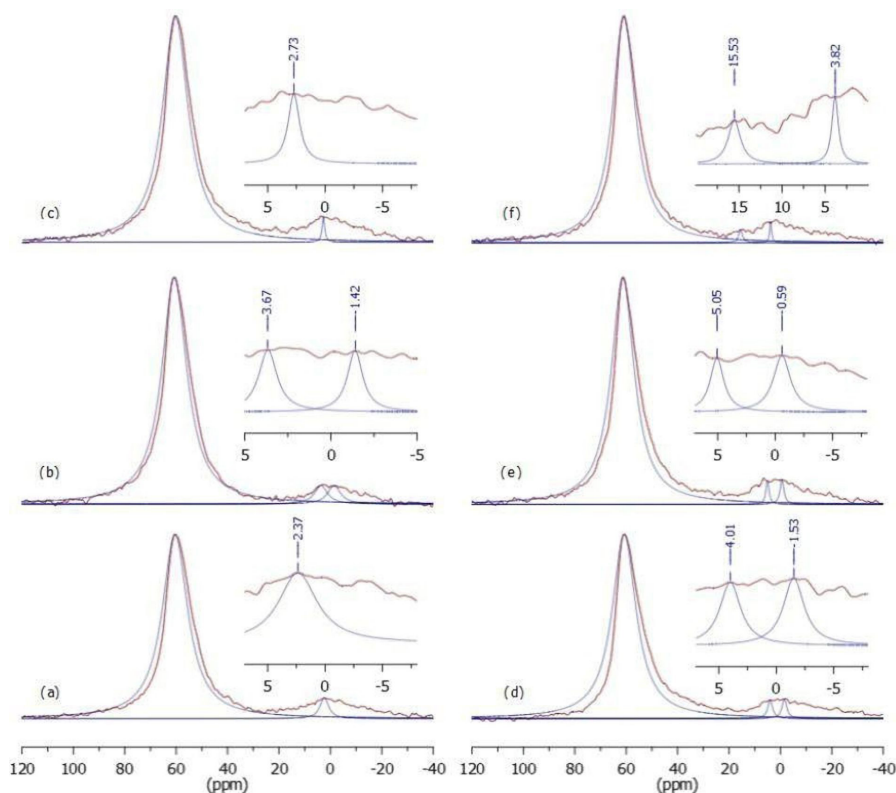


Figura 3. Espectros de ²⁷Al RMN de pastas basadas en cenizas volantes activadas por álcali: M5, envejecido: (a) 7 días; (b) 28 días y (c) 91 días; M25, envejecido: (d) 7 días; (e) 28 días y (f) 91 días.

Estos espectros muestran que los desplazamientos químicos observados para los sitios de Al en la coordinación octaédrica (AlO) se mantuvieron en su máximo en el rango de -2 a 5 ppm, excepto en la muestra M25 91 días, que presentó una segunda señal con baja intensidad alrededor de 15 ppm. En todas las muestras, la señal octaédrica de Al era bastante amplia, lo que sugiere distintas sustituciones en la segunda esfera de coordinación de Al. Por otra parte, la señal correspondiente a los sitios tetraédricos de Al (AlT) permaneció en la región de desplazamiento producto químico esperado, entre 60-62 ppm. Aunque las diferencias en el porcentaje de aluminio en las coordenadas octaédrica y tetraédrica no variaron significativamente, se observó una ligera disminución en el contenido octaédrico de Al para la muestra M25 a medida que aumentaba la edad.

Por lo tanto, en base a los 27 espectros de MAS-RMN de Al, se observó que no había un cambio constante entre los espectros M5 y M25, independientemente de la edad, a diferencia del observado para espectros de ^{29}Si MAS-RMN. Es decir, la caída en la resistencia de las muestras de M25 de los 28 días de edad está relacionada con los sitios de silicio y no con el aluminio.

Conclusiones

Los resultados de resistencia a la compresión indicaron que el comportamiento mecánico de las muestras de cenizas volantes activadas con álcali a lo largo del tiempo se condicionó a la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en soluciones activadoras combinadas con NaOH. Para concentraciones bajas de Ca (OH) 2 - relación molar C/S = 0.05 (muestras M5) - el comportamiento de resistencia fue hasta la edad analizada (91 días). Sin embargo, para muestras obtenidas con concentraciones más altas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (C/S 0.15 y 0.25 - muestras M15 y M25, respectivamente), aunque las resistencias a la compresión eran de alrededor de 20 MPa a la edad de 7 años. días, alcanzaron alrededor de 7 MPa a la edad de 91 días, mostrando inestabilidad mecánica a lo largo del tiempo.

Con la ayuda de ^{29}Si -RMN, se observó que cuando se usaban pequeñas cantidades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se formaban mayores cantidades de Q4 (2Al) y Q4 (3Al) a lo largo del tiempo. De acuerdo con el comportamiento mecánico descrito anteriormente en los espectros de

^{27}Al MAS NMR, no hubo cambios constantes entre los espectros M5 y M25, independientemente de la edad. Es decir, la caída en la resistencia de las muestras de M25 de los 28 días de edad está relacionada con los sitios de silicio y no de aluminio.

Referencias

- Andersen, M. D.; Jakobsen, H.J.; Skibsted, J.(2014). Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: a high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation". *Inorg. Chem.* n° 42, pp 2280-2287.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7215. (1996). Cimento Portland—determinação da resistência à compressão", Rio de Janeiro The effects of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers.
- ASTM C618. (1998). Standard Specification for Coal Fly ash and Raw or Calcined Original Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete". In: Annual Book of ASTM, n° 04.02.
- Criado, M., Fernandez-Jimenez, A.; Garcia-Loderiro, I. Carcelan Taboda, V. (2012). Effect of relative humidity on the reaction products of alkali activated fly ash. *Journal of the European Ceramic Society*, n° 32, pp. 2799-2807.
- Fernández-Jiménez, A. Palomo, A, I. Sobrados I, &. Sanz, J. (2006) The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes". *Microporous and Mesoporous Materials*, n° 91, pp. 111-119.
- García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., & Palomo, A. (2011) .Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, *Cement and Concrete Research*, n° 41; pp. 923-931.

- García-Lodeiro, Fernández-Jiménez, A., & Palomo, A. (2013). Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends, *Cement and Concrete Research*, n° 52; pp. 112-122.
- Granizo, M.L. Alonso, S., Blanco-Varela & Palomo, A. (2002). Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction". *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, n° 85 (1), pp 225–231.
- Jeon, D.; Jun, Y.; Jeong, Y; Eun Oh, J. (2015). Microstructural and strength improvements through the use of Na₂CO₃ in a cementless Ca(OH)₂-activated Class F fly ash system. *Cement and Concrete Research*, 2015, n° 67, pp. 215-225.
- Mingyu, H. Xiaomin, Z & Fumei, L (2009). Alkaliactivated fly ash-based geopolymer with zeolite or bewntonite as additives". *Cement & Concrete Composites*, n° 31, pp. 762-768.
- Palomo, A.C., Grutzeck, M.W., Blanco, T (1999). Alkali-activated Fly Ashes. A Cement for Future". *Cement and Concrete Research*, n° 29, pp. 1323-1329.
- Palomo, A. Fernández-Jiménez, A., Kovalchu, G. Ordoñez, M & Naranjo, C (2006). OPC–fly ash cementitious systems. Study of gel binders formed during alkaline hydration". *J. Mater. Sci*, n° 42, pp 2958–2966.
- Peng, Z., Vance, K., Dakhane, A., & Neithalath, N (2015). Microstructural and ²⁹Si MAS NMR spectroscopic evaluations of alkali cationic effects on fly ash activation, *Cement and Concrete Composites*, n° 57, pp. 34-43.
- Puertas, F.& Jiménez, A.F. (2003). Mineralogical and microstructural characterisation of alkaliactivated ash/slag pastes. *Cement and Concrete composites*, n° 25, pp 287-292.
- Richardson, I. G., R., Groves G.W. & Dobson C.M. (1993) . et al, "Location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ²⁹Si and ²⁷Al NMR and EELS". *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, n°, pp 2285–2288.
- Shi, C. (1995). Acelaration of the reactivity of fly ash by chemical activation". *Cement and Concrete Research*, n° 25, pp 15-21.
- Van Jaarsveld, J. G. S. & van Deventer (1997). The potential use of Geopolymeric materials to immobilise toxic metals: part I. Theory and applications". *Minerals Engineering*, n° 10, pp. 659-669.
- Vargas, A.S.; Dal Molin, D.C.C.; Vilela, A.C.F.; Jalali, S. & Gomes, J.C. (2007). Cinzas volantes álcali-ativadas com solução combinada de NaOH e Ca(OH)₂". *Matéria*, n° 12, pp. 462-469.
- Vargas, A.S Denise C.C. Dal Molin, Â B., . Vilela, ACF. Castro-Gomes, j. & M. de Gutierrez, R (2014). Strength development of alkaliactivated fly ash produced with combined NaOH and Ca(OH)₂ activators". *Cement & Concrete Composites*, n° 53, pp. 341-349.
- Vargas, AS., Dal Molin, Â B.& Vilela, ACF (2011). *Cement & Concrete Composites*, n° 33, pp. 653-660.
- Yip, C. K., (2003). Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *Journal of Materials Science*, 2003, n 38, pp. 3851-3860.
- Yip, C. K. & Van Deventer, J. S. J. (2003). Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder". *Journal of Materials Science*, n 38, pp 3851-3860.