

# Geopolimeros com base em cinzas volantes activadas com naoh y $\text{Ca(OH)}_2$ : caracterização microestrutural por rnm-mas $^{29}\text{Si}$ y $^{27}\text{Al}$

## Geopolymers based on fly ash activated with naoh and $\text{Ca(OH)}_2$ : microstructural characterization by nmr-mas $^{29}\text{Si}$ Y $^{27}\text{Al}$

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

Jherson Eveiro Díaz Rosero<sup>1</sup>  
 Alexandre Silva de Vargas<sup>2</sup>  
 Denise Carpena Coitinho Dal Molin<sup>3</sup>  
 Angela Borges Masuero<sup>4</sup>  
 Rosane Aguiar Da Silva San Gil<sup>5</sup>  
 Ruby Mejía de Gutiérrez<sup>6</sup>

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

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

<sup>3</sup> Prof.a Eng.a Civil. UFRGS. Porto Alegre, Brasil  
 00006726@ufrgs.br

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

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

<sup>6</sup> Prof. a Eng.a de Materiais. Universidade Del Valle. Cali, Colômbia  
 rudeguti@hotmail.com

### Resumo

Na tecnologia de álcali-ativação de cinzas volantes, dependendo da combinação dos ativadores, reações deletérias poderão resultar em queda na resistência com a idade. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a resistência à compressão de cinzas volantes álcali-ativadas, a partir de soluções combinadas de NaOH e  $\text{Ca(OH)}_2$ . Três relações molares  $\text{CaO/SiO}_2$  (C/S) foram estudadas: 0.05 (M5), 0.15 (M15) e 0.25 (M25). Resistências da ordem de 21 MPa (M15) e 19 MPa (M25) foram atingidas na idade de 7 dias. Porém, aos 28 e 91 dias as resistências foram de 8 MPa e 7 MPa, respectivamente. As amostras M5 apresentaram comportamento ascendente da resistência com a idade. Assim, a queda na resistência está condicionada a relação C/S das matrizes. Nos espectros  $^{29}\text{Si}$  RMN da amostra M25 o Si apresenta diminuição das espécies Q4(3Al) e Q4(2Al), estes responsáveis pelas características mecânicas das amostras ativadas.

**Palavras chave:** álcali-ativação, cinza volante, resonancia magnética nuclear.

### Abstract

In fly-ash alkali-activation technology, depending on the combination of activators, deleterious reactions may result in a drop in resistance with age. This study aimed to evaluate the compressive strength of alkali-activated fly ash from combined solutions of NaOH and  $\text{Ca(OH)}_2$ . Three molar ratio  $\text{CaO/SiO}_2$  (C/S) were studied: 0.05 (M5), 0.15 (M15) e 0.25 (M25). Resistances order of 21 MPa (M15) and 19 MPa (M25) were reached at the age of 7 days. However, after 28 and 91 days, the resistances were 8 MPa and 7

MPa, respectively. The M5 samples showed rising behavior of resistance with age. Thus, the drop in resistance has conditioned the C/S matrices. In the <sup>29</sup>Si NMR spectra of the M25 sample Si has decreased species Q4 (3Al) and Q4 (2Al), those responsible for the mechanical properties of activated samples.

**Keywords:** Alkali-activation, fly ash, nuclear magnetic resonance.

## Introdução

Palomo., Grutzeck, Blanco.,(1999) comentam que a álcali-ativação, muitas vezes dita geopolimerização, é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (parcialmente ou totalmente amorfos e/ou metaestáveis) para um compósito bem compactado e cimentante. Van Jaarsveld & van Deventer, (1997) complementam que para ocorrer a polimerização é necessário um meio fortemente alcalino para ser possível dissolver certa quantidade de sílica e alumina, assim como hidrolisar a superfície das partículas das matérias-primas. Este meio pode ser conseguido através do uso de soluções alcalinas, de forma simples ou combinada, denominadas ativadoras (NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, etc).

Diversos trabalhos tem mostrado que amostras álcali-ativadas apresentam excelente desempenho mecânico ao longo do tempo (Jeon, Jeong, Eun, 2015; Peng, Dakhane, & Neithalath, 2015; García-Lodeiro Fernández-Jiménez, & Palomo, 2013; Mingyu & Fumei, 2009; Criado, Fernandez-Jimenez, Garcia-Loderiro & Carcelan, 2012; Vargas, Dal Molin, & Vilela, 2011). Entretanto, Vargas et al. (2014) verificaram que o aumento da relação molar C/N em ativadores combinados de Ca(OH)<sub>2</sub> e NaOH influenciou na microestrutura e na resistência à compressão de amostras à base de cinzas volantes alcali-ativadas: amostras preparadas com maiores relações molares C/N (0,37 e 0,70) apresentaram a formação de dois géis

aluminossilicato ao longo do tempo: um massivo e outro esponjoso, este responsável pela queda na resistência das amostras com o aumento da idade. Amostras preparadas com relação C/N de 0,033 apresentaram aumento da resistência à compressão com o aumento da idade e foi verificado apenas um gel aluminossilicato masivo. (Vargas, 2007) também haviam estudado em trabalho anterior o comportamento da resistência à compressão de amostras à base de cinzas volantes álcali-ativadas com ativadores combinados de Ca(OH)<sub>2</sub> e NaOH quando curadas à temperatura de 70°C até a idade de ensaio. Amostras curadas nesta temperatura nas idades de 8 h, 10 h, 12 h e 24 h apresentaram comportamento ascendente (9,5 MPa, 17,5 MPa, 18,5 MPa e 21,4 MPa, respectivamente). O decréscimo na resistência foi verificado a partir da idade de 48 h (8,8 MPa), 7 dias (6,1 MPa) e 28 dias (5,0 MPa). Ou seja, dependendo da combinação entre ativadores de Ca(OH)<sub>2</sub> e NaOH para a álcali-ativação de cinzas volantes, poderá haver instabilidade mecânica nestas amostras ao longo do tempo.

Portanto, este trabalho teve como objetivo principal avaliar a resistência à compressão de argamassas à base de cinzas volantes álcali-ativadas, utilizando para isso soluções combinadas de NaOH e Ca(OH)<sub>2</sub> e realizar análises com o auxílio espectroscopia de <sup>29</sup>Si RMN-MAS e <sup>27</sup>Al RMN-MAS nas idades de 7, 28 e 91 dias.

## Experimental

### Materiais

A cinza volante (CV) utilizada foi gerada em uma indústria termelétrica localizada na região sul do Brasil. A CV pertence a Class F (ASTM C618, 1998) -baixo ter de cálcio- predominantemente na fase vítrea, com algumas inclusões cristalinas de mulita, hematita e quartzo, conforme análise dos espectros de XDR. A composição química da CV foi determinada com o auxílio do Espectrômetro de Fluorescência de Raios X e está apresentada na tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química da CV determinada por análise de XRF (% massa).

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

L.I: lost ignition o perda ignição

O agregado miúdo utilizado foi areia quartzosa de dimensões padronizadas em 4 faixas granulométricas 1,2, 0,6, 0,30 e 0,15 mm. Massa específica foi de 2,6 g/cm<sup>3</sup>. As soluções alcalinas foram obtidas a partir da mistura do NaOH e do Ca(OH)<sub>2</sub>. O primeiro com pureza de 97% e o segundo com pureza de 99%.

### Método

As variáveis do processo foram a relação molar CaO/SiO<sub>2</sub> (C/S) e a idade. Três relações C/S foram estudadas 0,05, 0,15 e 0,25. Estas matrizes serão identificadas como M5, M15 e M25, respectivamente. Ensaios de resistência

à compressão foram realizados em argamassas à base de cinzas volantes álcali-ativadas nas idades de 1, 7, 28 e 91. A caracterização microestrutural foi realizada em argamassas nas idades de 1, 28 e 91 dias usando espectroscopia <sup>29</sup>Si MAS-NMR e <sup>27</sup>Al MAS-NMR (Bruker, Avance 400 (9,4Tesla)). Para a caracterização microestrutural, após as argamassas terem sido submetidas aos ensaios de resistência à compressão, foram coletados fragmentos e estes foram finamente moídos (passante na peneira de malha 200 µm).

Como constantes no processo foram adotadas:

a.) a relação molar N<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> (N/S) de 0.3;

b.) a temperatura de cura de 80°C/24 h. Para o resto do tempo de cura, as amostras foram mantidas em temperatura ambiente;

c.) a consistência de 200 mm ± 10 mm para as argamassas álcali-ativadas. Desta forma, a relação água/cinza volante foi distinta para cada traço, conforme tabela 2. Esse índice foi estabelecido como padrão para o presente trabalho, pois as argamassas com esse índice não apresentaram exsudação excessiva na preparação das amostras cilíndricas, conforme tabela 2.

As argamassas foram preparadas com traço de 1:3 (cinza volante:areia) e lançadas em moldes cilíndricos de diâmetro de 5 cm e altura de 10 cm. Cinco cilindros de cada amostra foram ensaiados à compressão em cada idade, com os valores experimentais sendo a média.

A tabela 2 sumariza as composições das matrizes.

**Tabela 2.** Composições das argamassas à base de cinza volantes álcali-ativadas a partir da mistura de diferentes quantidades de NaOH e Ca(OH)<sub>2</sub>

Matriz	Argamassas			Índice de consistência (flow table) (mm)	
	C/S	N/S	C/N	água/CV*	Ø
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<sub>2</sub>O; S = SiO<sub>2</sub>

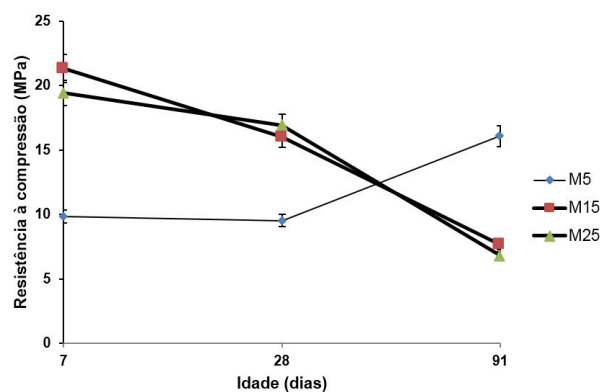
\* relação utilizada para que o índice de consistência das argamassas permanecesse dentro do limite estabelecido na metodologia (200 mm ± 10 mm)

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas

O comportamento da resistência à compressão, ao longo do tempo, das argamassas álcali-ativadas é apresentado na figura 1.

Com base nos resultados médios de resistência à compressão ilustrados na figura 1, é verificado que as matrizes obtidas a partir de ativadores combinados de NaOH e Ca(OH)<sub>2</sub> atingiram resistências de 21,3 e 19,4 MPa, respectivamente para as matrizes M15 e M25, na idade de 7 dias, mostrando o excelente desempenho mecânico em idades iniciais. Além disso, nesse período é



**Figura 1.** Comportamento da resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas ao longo do tempo.

possível observar que teores mais elevados de Ca(OH)<sub>2</sub> – maior relação molar C/S – reproduziram amostras com resistências mais elevadas. Entretanto, observa-se que na idade de 28 dias houve retrogressão da resistência até a idade de 91 dias para as amostras M15 e M25, atingindo as resistências de 7,6 MPa e 6,7 MPa, respectivamente.

Comportamento distinto pode ser observado para as amostras M5, em que se verificam resistências mais altas em idades mais avançadas, não sendo percebido qualquer declínio até a idade de 91 dias.

Shi (1995) também verificou que matrizes à base de cinzas volantes álcali-ativadas com solução combinada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  apresentaram queda na resistência à compressão entre as idades de 90 e 180 dias. Entretanto, os autores não sugerem qualquer mecanismo que pudesse desencadear tal declínio. Da mesma forma, Yip & Van Deventer. (2003) notaram queda na resistência em matrizes álcali-ativadas à base de metacaulim (MK) e escória granula de alto forno (EGAF). Porém, essa queda foi dependente da relação MK/EGAF e do módulo de sílica ( $M_s$ ) entre os ativadores ( $M_s = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ). Um ambiente mais alcalino ( $M_s = 1.2$ ) proporcionou queda de resistência nas matrizes que apresentavam 40% de EGAF. Para  $M_s = 2$  (menor quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) também ocorreu retrogressão, mas agora para teores de EGAF a partir de 60%.

Os autores sugerem que a matriz formada é composta pela coexistência do gel aluminossilicato e do gel de C-S-H, em maior ou menor quantidade de cada composto, que dependerá das quantidades dos reagentes (matéria-prima + ativadores). O gel de C-S-H formado em tal sistema apresentou taxas de Ca/Si consideravelmente menores do que aquelas verificadas normalmente no gel de C-S-H formado no cimento Portland hidratado. Como os autores verificaram precipitados de  $\text{Ca}^{+2}$  ao longo da região de interface entre aqueles géis, eles sugerem que a reatividade desses precipitados, ao longo dessa região interfacial, é que determina a durabilidade do material. Porém, não houve uma explicação mais consistente. Buckwald et al. (2007) também identificaram a coexistência dos produtos de ambas reações (C-S-H e aluminossilicatos) na matriz formada pela álcali-ativação do MK e da EGAF. Porém, como estes autores apresentam apenas a resistência na idade de 28 dias, não foi possível constatar se houve ou não queda na resistência à compressão destas matrizes. Da mesma forma, Palomo, Fernández-Jiménez, Kovalchu, Ordoñez & Naranjo, (2006) verificaram a coexistência do C-S-H e do N-A-S-H em matrizes à base de OPC e CV com ativadores distintos de NaOH e water glass + NaOH. Resistências da ordem de 36 MPa foram alcançadas na idade de 28 dias, não havendo queda na resistência até esta data. A coexistência de ambos os géis foi observada em outros trabalhos (Yip, & Van Deventer 2003; Granizo, Alonso, Blanco-Varela & Palomo, 2002).

Com base nos resultados verificados na figura 1, somado aos apresentados por YIP et al.(2014), o

comportamento mecânico de matrizes álcali-ativadas que contenham  $\text{Ca}^{2+}$  (seja proveniente do ativador alcalino –por exemplo, o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou o  $\text{CaCO}_3$ , para citar os principais –ou seja proveniente da matéria-prima– EGAF, cimento Portland, CV com alto teor de CaO, entre outros) e íons alcalinos ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  -proveniente do ativador alcalino) estará condicionado à quantidade de cada elemento na matriz álcali-ativada. Ou seja, as argamassas M5 (com teores baixos de  $\text{Ca}^{2+}$ ) apresentaram comportamento mecânico estável até a idade de 91 dias. Por outro lado, aquelas matrizes que continham teores mais elevados de  $\text{Ca}^{+2}$  (M15 e M25) apresentaram retrogressão de resistência em idades mais avançadas.

Portanto, o uso combinado de soluções alcalinas contendo NaOH e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para a álcali-ativação da CV deve ser realizada de forma cautelosa, pois, dependendo dos teores adotados, a estabilidade mecânica dos materiais álcali-ativados poderá ser comprometida, como foi constatado para as matrizes M15 e M25.

Com o objetivo de investigar a possível causa desta queda na resistência à compressão, serão apresentados no item a seguir os resultados das análises de  $^{29}\text{Si}$  RMN-MAS e  $^{27}\text{Al}$  RMN-MAS.

## Espectroscopia $^{29}\text{Si}$ RMN-MAS

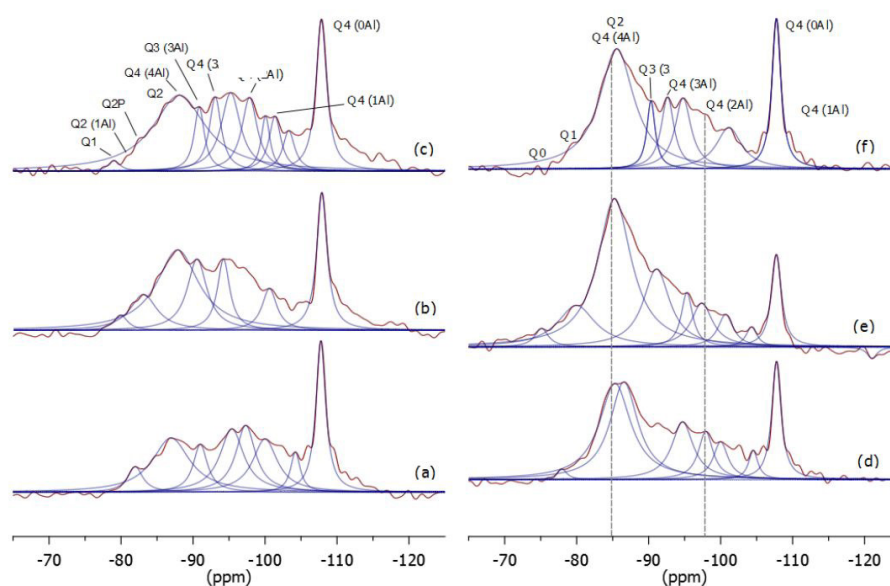
A Figura 2 apresenta os espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN- MAS das amostras M5 e M25 nas idades de 7, 28 and 91 dias.

Puertas et al. (2009) mostram que os picos que aparecem entre -66 e -73 ppm são atribuídos a unidades Q0; entre -74 e -78 ppm são atribuídos a unidades Q1; entre -83e -88 ppm são atribuídos a unidades Q2; entre -95 e -100 ppm são atribuídos a unidades Q3; e entre -103 e -115 ppm são atribuídos a unidades Q4. Estes sinais foram detectados no presente trabalho. O sinal próximo a  $-108 \pm 1$  ppm corresponde ao quartzo, este proveniente tanto da cinza volante quanto da areia utilizada para o preparo das argamassas. É interessante comentar que fases cristalinas da cinza volante (mulita, quartzo e hematita) foram identificadas com o auxílio de DRX antes e depois da álcali-ativação em prévios trabalhos (Vargas et al. 2011 e 2014), corroborando com os resultados de  $^{29}\text{Si}$  RMN.

Nos espectros das amostras M5 e M25 são observados picos a aproximadamente -78, -81, -82 e -85 ppm de unidades Q1, Q2P, Q2 e Q2(1Al), respectivamente, que correspondem a cadeias de C-S-H (Jeon; Jun; Jeong & Eun, 2015; Richardson, Andersen, Jakobsen

& Skibsted, 2005.) formado como produto coexistente com o gel geopolimérico, onde Q2 corresponde ao Si tetraédrico do meio das cadeias, Q1 a tetraedros de Si do final das cadeias, Q2P ao Si que se encontra como ponte entre as cadeias e Q2(1Al) a ressonância ocasionada pela incorporação de um átomo de Al nas cadeias. De acordo com Puertas & Jiménez, (2003) a substituição do Si pelo Al muda o sinal entre 3 or 5 ppm para valores positivos. Assim sinais entre -82 e -84 ppm podem ser descritos como unidades Q2(1Al). De fato este último sinal é observado nas amostras M5, em menor intensidade, e nas amostras M25, em maior intensidade principalmente nas amostras com idade de 28 dias. Puertas & Jiménez, (2003) explicam

que sinais neste intervalo foram observados em pastas à base de cinza volante/escória álcali-ativados devido a formação de C-S-H. Segundo os autores, nestas estruturas lineares as ligações da sílica (unidades Q1 e Q2) são ligadas nas camadas centrais de Ca-O, nas quais uma importante parcela das pontes tetraédricas das ligações lineares são ocupadas pelas unidades Al (Q2(1Al)). Como as amostras M25 possuem maior concentração de CaO (C/N 0,83) há maior formação destas unidades e conseqüentemente a maior intensidade dos picos. A coexistência dos geis C-S-H e aluminossilicato é relatada por outros autores (García-Lodeiro, Fernández-Jiménez & Palomo, 2011).



**Figura 2.** Espectros de NMR <sup>29</sup>Si das pastas à base de cinza volante álcali-ativadas: M5, com idades de: (a) 7 dia; (b) 28 dias e (c) 91 dias; M25, com idades de: (d) 7 dia; (e) 28 dias e (f) 91 dias.

Nos espectros da amostra M5 também são observadas diminuições das áreas dos picos Q4(1Al) (-104 ppm) na medida em que a idade de cura das amostras aumenta, a qual pode ser atribuída a substituição do Si<sup>4+</sup> pelo Al<sup>3+</sup> na rede tridimensional do geopolímero, ocasionando um deslocamento dos picos para posições com sinais Q4(3Al) e Q4(2Al) em -93 e -97 ppm, respectivamente, ocasionando o aumento de resistência mecânica na medida que a idade das amostras aumenta, o que está de acordo com os resultados apresentados por (Criado, Fernandez-Jimenez, Garcia-Lodeiro, Carcelan Taboda, 2012).

Para a amostra M25 o comportamento foi distinto. Entre 7 dias (d), 28 dias (e) e 91 dias (f) foi detectada uma importante mudança no espectro. Observa-se que na idade de 7 dias os sinais a -104 ppm (Q4(1Al)) e a -97 ppm (Q4(2Al)) apresentam-se bem definidos. Entre 7 e 28 dias

ocorre uma diminuição na intensidade destes sinais. Por fim, na idade de 91 dias os sinais -104 ppm e -97 ppm não são mais detectados no espectro da amostra M25, o que indica que estão ocorrendo reações que desestabilizam as ligações das unidades Q4. Isto mostra que o ambiente álcali-ativado contendo maior concentração de cálcio (maior relação C/N) está interferindo na desestabilização da matriz geopolimérica, o que conduz a queda na resistência à compressão das amostras M25 entre 7 dias (19,47 MPa), 28 dias (16,9 MPa) e 91 dias (6,70 MPa). Estruturas Q4(2Al) são as principais responsáveis pelas propriedades mecânicas dos geopolímeros e são essas estruturas que estão sofrendo modificação ao longo do tempo nas amostras com maiores relações C/N.

Observa-se também sinal ao redor de -86 e -88 ppm. Este sinal está associado a formação de tecnossilicatos

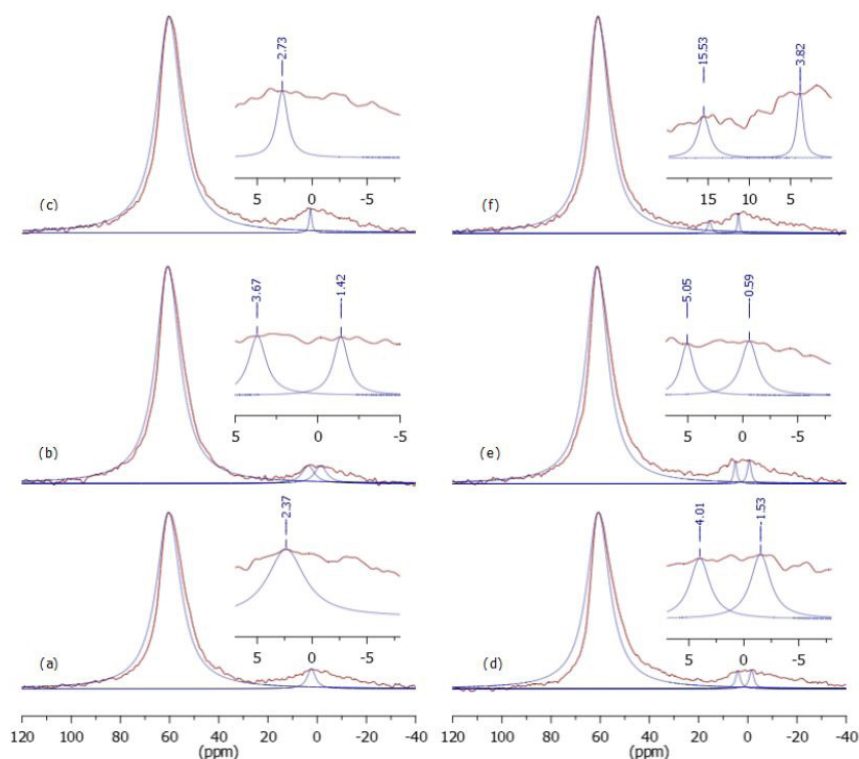
ricos em alumínio com predominância de unidades de silício Q4(4Al) (Fernández-Jiménez, Palomo, Sobrados & Sanz, 2006). Este sinal está presente tanto nas amostras M5 quanto nas amostras M25.

Sinais ao redor de -88 e -90 ppm são detectados em todas as idades para as amostras M5. Entretanto, para as amostras M25 o sinal é detectado em maior intensidade na idade de 28 dias e há uma redução desta intensidade para a idade de 91 dias. Segundo Puertas & Jiménez (2003) este pico está associado a unidades Q4(3Al) referente a formação de um gel aluminossilicato amorfo a partir da álcali-ativação da cinza volante. Esta mudança importante no espectro das amostras M25 indica que mudanças internas no material estão ocorrendo conduzindo a queda na resistência.

Portanto, a queda na resistência das amostras M15 e M25 (maiores relações C/N) foi ocasionada principalmente pela desestabilização das unidades Q4(2Al) e Q4(3Al), ao longo do tempo. Estas unidades são as principais responsáveis pelas propriedades mecânicas das matrizes álcali-ativadas.

### Espectroscopia $^{27}\text{Al}$ RMN-MAS.

A Figura 3 apresenta os espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN-MAS das amostras M5 e M25 nas idades de 7, 28 and 91 dias.



**Figura 3.** Espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN das pastas à base de cinza volante álcali-ativadas: M5, com idades de: (a) 7 dia; (b) 28 dias e (c) 91 dias; M25, com idades de: (d) 7 dia; (e) 28 dias e (f) 91 dias.

Estes espectros apresentam que deslocamentos químicos observados para os sítios de Al em coordenação octaédrica (AIO) mantiveram-se com máximos na faixa de -2 a 5 ppm, exceto para a amostra M25 91 dias, que apresentou um segundo sinal com baixa intensidade em torno de 15 ppm. Em todas as amostras o sinal de Al octaédrico apresentou-se bastante alargado, o que sugere substituições distintas na segunda esfera de coordenação do Al. Por outro lado o sinal correspondente aos sítios de Al tetraédrico (AIT) mantiveram-se na região de deslocamento

químico esperada, entre 60-62 ppm. Embora as diferenças de porcentagem de alumínio nas coordenações octaédrica e tetraédrica não tenham variado significativamente, observou-se para a amostra M25 uma discreta diminuição no teor de Al octaédrico com o aumento da idade.

Portanto, com base nos espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN-MAS, observou-se que não houve mudança consistente entre os espectros das amostras M5 e M25, independente da idade, diferentemente do que foi observado para os espectros

do <sup>29</sup>Si RMN-MAS. Ou seja, a queda na resistências das amostras M25 a partir da idade de 28 dias está relacionada aos sítios de silício e não do Alumínio.

## Conclusões

Os resultados de resistência à compressão indicaram que o comportamento mecânico das amostras à base de cinzas volantes álcali-ativadas, ao longo do tempo, esteve condicionada a concentração de Ca(OH)<sub>2</sub> nas soluções ativadoras combinadas com o NaOH. Para baixas concentrações de Ca(OH)<sub>2</sub> -relação molar C/S = 0,05 (amostras M5)- o comportamento da resistência foi ascendente até a idade analisada (91 dias). Entretanto, para as amostras obtidas com maiores concentrações de Ca(OH)<sub>2</sub> (C/S 0,15 e 0,25 -amostras M15 e M25, respectivamente), apesar das resistências à compressão serem da ordem de 20 MPa na idade de 7 dias, estas atingiram em torno de 7 MPa na idade de 91 dias, mostrando uma instabilidade mecânica, ao longo do tempo.

Com o auxílio do <sup>29</sup>Si RMN-MAS foi observado que quando pequenas quantidade de Ca(OH)<sub>2</sub> foram utilizadas, houve a formação de maiores quantidades de Q4(2Al) e de Q4(3Al), ao longo do tempo, o que esta de acordo com o comportamento mecânico descrito acima. Nos espectros de <sup>27</sup>Al MAS RMN, não houve mudança consistente entre os espectros das amostras M5 e M25, independente da idade. Ou seja, a queda na resistência das amostras M25 a partir da idade de 28 dias está relacionada aos sítios de silício e não do Alumínio.

## Referências

- 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 <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>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 Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 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 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 Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in a cementless Ca(OH)<sub>2</sub>-activated Class F fly ash system. *Cement and Concrete Research*, 2015, n° 67, pp. 215-225.
- Mingyu, H. Xiaomin, Z & Fumei, L (2009). Alkali-activated 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  $^{29}\text{Si}$  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 alkali-activated 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  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  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  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ". *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 alkali-activated fly ash produced with combined NaOH and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  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.