

Geopolymers: raw materials and influence of composition parameters: a review

Les géopolymères : matières premières et influence des paramètres de composition: a review

Article Info:

Article history: Received 2023-11-15 / Accepted 2023-12-31 / Available online 2023-12-31

doi: 10.18540/jcecv19iss11pp18838



Leila Zeghichi

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2886-0339>

Department of Civil Engineering, University of Biskra, Biskra 07000, Algeria

E-mail: leila.zeghichi@univ-biskra.dz

Saliha Benalia

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0446-0963>

Department of Civil Engineering, University of Djelfa, Djelfa 17000, Algeria

E-mail: s.benalia@univ-djelfa.dz

Boumediene Mehsas

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7069-5678>

Department of Civil Engineering, University of M'sila, 28000, Algeria

E-mail: boumediene.mehsas@univ-msila.dz

Résumé

La recherche des liants alternatifs aux ciments classiques polluants est devenue une nécessité vu leur impact sur l'environnement, Une des solutions réside dans le remplacement des ciments Portlands par une nouvelle génération de liants minéraux, connus sous le nom de géopolymères, qui ont des propriétés similaires à celles du ciment Portland. Ces liants sont obtenus par activation alcaline de matériaux siliceux ou aluminosilicates. Ce papier résume les articles publiés récemment qui mettent en évidence les différents ingrédients entrant dans la composition des liants géopolymères : matières minérales servant de source aluminosilicates et activateurs chimiques utilisés pour la synthèse des géopolymères. Les Paramètres influençant les propriétés des géopolymères tels que la concentration de la solution alcaline, Rapport Si/Al de précurseur et le Mode de cure (régime de durcissement) ainsi que les géopolymères hybrides, synthétisés à base d'un mélange de deux précurseurs aluminosilicates laitier/métakaolin sont détaillés dans la deuxième partie. Au total 78 études ont été examinées et discutées.

Mots clés: Source aluminosilicates. Activation alcaline. Mélange binaire.

Abstract

The search for alternative binders to conventional polluting cements has become a necessity given their impact on the environment. One of the solutions lies in the replacement of Portland cements with a new generation of mineral binders, known as geopolymers, which have properties similar to those of Portland cement. These binders are obtained by alkaline activation of siliceous or aluminosilicate materials. This paper summarizes the recently published articles which highlight the different ingredients used in the composition of geopolymer binders: mineral materials serving as aluminosilicate sources and chemical activators used for the synthesis of geopolymers. Parameters influencing the properties of geopolymers such as concentration of the alkaline solution, Si/Al precursor ratio and the curing mode (hardening regime) as well as the hybrid geopolymers, synthesized based on a mixture of two slag/metakaolin aluminosilicate precursors are detailed in the second part. A total of 78 studies were reviewed and discussed.

Keywords: Alumino-silicate source. Alkaline activation. Binary mixture.

1. Introduction

Dans le monde, on estime le CO₂ rejeté par l'industrie du ciment à un milliard de tonnes (la moitié vient de la calcination des CaCO₃ et l'autre moitié du combustible), selon le rapport de l'International Energy Agency (World Energy Outlook., 2018) le ciment pollue plus que tous les camions du monde, sa fabrication produit 7% des émissions mondiales de dioxyde de carbone, il est considéré comme étant le troisième plus gros émetteur de dioxyde de carbone sur la planète.

Les autres impacts environnementaux sont aussi considérables liés soit au ciment soit à la production du béton : une importante consommation de ressources naturelles (matière premières et énergie : 50 % des extractions de matériaux de la croûte terrestre sont dues à la production des matériaux de construction) (Guillaume., 2020).

Cette situation doit être prise au sérieux car le besoin de construction devient plus en plus important dans le développement de l'activité humaine. Il est essentiel de développer des matériaux qui émettent suffisamment peu de CO₂ et qui consomment moins de ressources naturelles : un nouveau ciment, dit ciment géopolymère, à faible impact environnemental, et moins coûteux en énergie, a été proposé dans le but de remplacer partiellement, ou entièrement les ciments Portland conventionnels. Les géopolymères ont l'avantage d'être formulés à partir d'une large gamme de minéraux aluminosilicatés, comme le kaolin « métakaolin », les laitiers des hauts fourneaux et les cendres volantes une fois activés par une solution alcaline « NaOH, Silicate de Sodium SiO₂/Na₂O, ...etc. » donnant naissance à un véritable liant amorphe, très dense, résistant et durable.

2. Définition

Le terme « géopolymère » a été inventé par le scientifique français Joseph Davidovits dans les années 1970 (Provis *et al.*, 2009). Il s'agit d'un matériau développé à l'origine comme alternative ininflammable aux polymères organiques thermodurcissables suite à une série d'incendies en Europe.

Les ciments géopolymères sont des matériaux polymères inorganiques qui font prise et qui durcissent à température ambiante comme les ciments Portland conventionnels (Davidovits., 2013). En revanche, ils possèdent des mécanismes de prise et de durcissement ainsi que des propriétés mécaniques et physico-chimiques différents par rapport à ceux des ciments Portland (Davidovits., 2008).

Les géopolymères sont obtenus à partir de l'activation des minéraux ou des sous-produits industriels tels que le laitier, les cendres volantes et le métakaolin qui contiennent essentiellement de la silice (SiO₂) et de l'alumine (Al₂O₃) (Provis *et al.*, 2014).

L'activation est assurée par une solution alcaline qui est souvent à base de silicate de sodium ou de potassium. Lorsque les matières premières aluminosilicates entrent en contact avec la solution alcaline, une matrice amorphe se forme à travers un processus chimique complexe, nommé « géopolymérisation » (Gharzouni *et al.*, 2015). Le mécanisme de prise et de durcissement des ciments Portland est différent de celui des géopolymères. Dans le cas des ciments Portland, le durcissement est principalement le résultat d'une hydratation du silicate de calcium C3S en silicate de calcium hydraté (C-S-H) et hydroxyde de calcium Ca(OH)₂. Quant aux géopolymères, la prise et le durcissement se font à travers une réaction de polycondensation où des chaînes macromoléculaires se forment à partir de petites molécules d'aluminates de silicates. (Hasnaoui., 2019)

3. Historique

Le ciment activé par les alcalis n'est pas nouveau. Les études (Barsoum *et al.*, 2006 ; Mackenzie *et al.*, 2011 ; Davidovits., 2006) indiquent que Les anciens Egyptiens ont utilisés l'activation et que les pyramides n'ont pas été construit par des pierres taillées mais avec des pierres réassemblées. Selon Davidovits (1994), ils étaient fabriqués par de natron, de chaux et de

kaolin de 5 à 10 %, ces compositions en présence de l'eau, donne une nouvelle colle appelé « géopolymère ». L'ancien béton syrien, romain ou jordanien présente le même aspect avec de grandes quantités d'alcalis. Cette technologie qui a conduit Glukhovsky (1965) à développer un ciment à base de laitier et d'autres déchets alcalins en réponse à la pénurie de ciment Portland dans l'ex-Union soviétique dans les années 1950.

En 1970, le professeur Davidovits a développé un cadre général pour comprendre les mécanismes chimiques et a déposé le terme géopolymère ainsi que de nombreux brevets entre 1972 et 1996 (Davidovits., 1991 ; Davidovits., 1995 ; Davidovits., 1996 ; Davidovits., 1985). Cela a conduit au développement de l'intérêt pour les applications industrielles des géopolymères.

A partir des années 80 Lone Star Industries Inc présente un mélange de ciment Portland et de géopolymère appelé Pyrament® qui a été utilisé dans les bases militaires américaines (Davidovits., 1991).

4. Matières premières employées pour l'élaboration des géopolymères

La synthèse d'une matrice géopolymère nécessite deux constituants fondamentaux : la matière première aluminosilicate et la solution d'activation alcaline. Depuis l'invention des matériaux alcali activés, les recherches sur les précurseurs aluminosilicates ainsi que sur les solutions d'activation sont considérablement développées en particulier durant les deux dernières décennies où plusieurs combinaisons des matières premières et des activateurs alcalins ont été proposées en se basant généralement sur leur disponibilité et sur leur performance (Davidovits., 1991 ; Davidovits., 1995).

4.1 Types de matières premières alumino-silicates

La kaolinite et la métakaolinite sont les premiers matériaux utilisés comme sources d'alumino-silicate pour la synthèse de géopolymères (Delatte *et al.*, 1993). Xu *et al* (Xu *et al.*, 2000) ont montré qu'il existe un grand nombre de matériaux alumino-silicatés naturels qui peuvent être utilisés pour synthétiser des matériaux géopolymères tels que le pyroxène, la sodalite, le pyroxène, l'andalousite, l'illite et l'anorthite (Mackenzie *et al.*, 2005 ; Buchwald *et al.*, 2009 ; Xu *et al.*, 2000). D'autres matériaux riches en (SiO_2) et (Al_2O_3) peuvent également être utilisés pour formuler des matériaux géopolymères tels que les scories volcaniques, les cendres volantes, les pouzzolanes et les Laitiers (Henon., 2012 ; Lemougna *et al.*, 2011).

En revanche, les recherches sur les géopolymères à base du métakaolin/Laitier restent marginales en comparaison avec les matériaux formulés avec les cendres volantes. En effet, une analyse statistique sur 125 formulations rapportées dans des travaux récents a révélé que plus de 65% parmi les 125 mélanges sont formulés entièrement à base de cendres volantes, tandis que 10% sont synthétisés avec le métakaolin et 6% avec le laitier (Ma *et al.*, 2018 ; Ng *et al.*, 2018) figure 1.

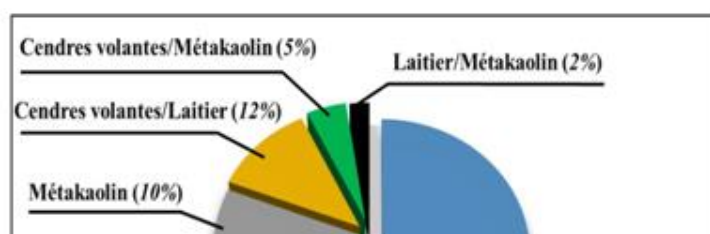
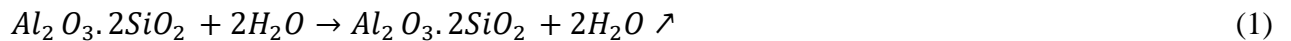


Figure 1 - Utilisation des matières premières aluminosilicates dans des travaux récents.
(Ma *et al.*, 2018 ; Ng *et al.*, 2018)

Métakaolin: Le métakaolin est un matériau pouzzolanique obtenu par la calcination de l'argile kaolinite à des températures comprises entre 500 et 900 °C (Cheng *et al.*, 2003), en fonction de la pureté et l'ordre/désordre de l'argile de départ. Cette température est suffisamment élevée pour éliminer l'eau liée à la structure argileuse, mais pas assez pour conduire à la formation de mullite (Granizo *et al.*, 2000 ; Zhang *et al.*, 2009). Le kaolin peut être extrait directement des gisements naturels, ou obtenu en tant que composant de résidus miniers ou de déchets de l'industrie du papier. De plus, il est disponible partout dans le monde (Sposito., 2008). Le processus de calcination est important pour la production de matières pouzzolaniques hautement réactives. L'eau est extraite de l'argile kaolinite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) et la structure du matériau s'effondre, ce qui résulte en un aluminosilicate amorphe ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) appelé métakaolin ou métakaolinite. Ce processus, nommé déshydroxylation, peut se traduire par l'équation proposée par Ilić *et al.* (2010) :



Les principaux paramètres qui influent de manière significative sur le processus de déshydroxylation sont la température, la durée et la vitesse de chauffage, la vitesse de refroidissement et les conditions ambiantes. La perte de masse résultant de la déshydroxylation de la kaolinite pure (39,5% Al_2O_3 , 46,5% SiO_2 et 14% H_2O) à l'atmosphère ambiante est d'environ 14% (Ilić *et al.*, 2010).

La réactivité du métakaolin dépend de sa finesse, sa pureté et sa cristallinité, caractéristiques pour lesquelles la température de calcination joue un rôle prépondérant. Il est largement accepté que les particules du métakaolin doivent être inférieures à 5 μm , avec une taille de grain d'argile de l'ordre de 20 nm (Li *et al.*, 2010).

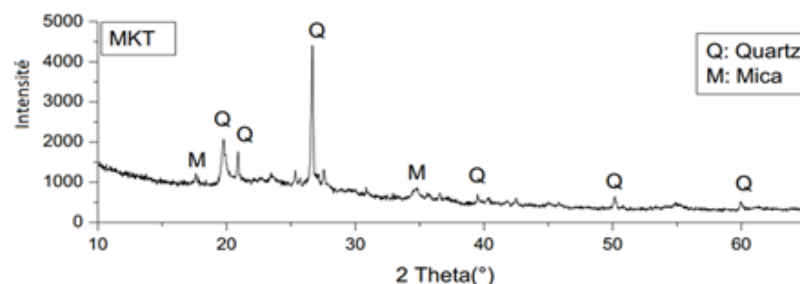


Figure 2 - Diffractogramme de rayons X de la poudre du métakaolin.
(Mehsas *et al.*, 2021)

Laitier granulé: Le Laitier est un sous-produit minéral non métallique issu de l'élaboration de la fonte dans un haut fourneau. Il s'agit de la gangue stérile du minerai de fer à laquelle

s'ajoutent les cendres du coke (Schmidt *et al.*, 1981). Il est composé principalement de calcium, de silicate et d'alumine, ce qui lui permet d'être largement employé dans la production des matériaux de construction y compris les géopolymères.

La valorisation du Laitier dans le domaine de la construction offre une très bonne solution environnementale et économique, puisque pour chaque tonne de fonte produite, 200 à 400 kg de laitier sont générés. La composition chimique du Laitier est assez uniforme, il contient principalement de la chaux, la silice, et de l'alumine associées à la magnésie, au soufre et à certains oxydes, comme l'oxyde de fer et l'oxyde de manganèse (Siddique *et al.*, 2018).

La réaction de laitier durant la géopolymérisation est dominée par les petites particules. En effet, les particules de taille supérieure à 20 μm ne réagissent que lentement, tandis que les particules de moins de 2 μm réagissent complètement en moins de 24 h.

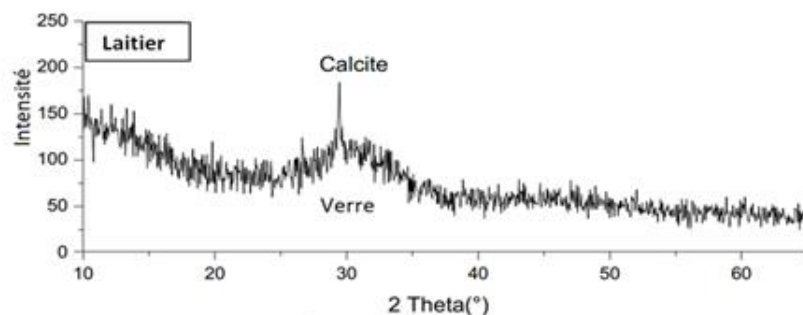


Figure 3 - Diffractogramme de rayon x de la poudre du laitier granulé (Mehsas *et al.*, 2022)

Cendres volantes: Les industrielles et dans les chaudières de centrales électriques au charbon. Les C V sont constituées d'une phase vitreuse et quelques phases cristallines telles que le quartz (5-13%), la mullite (8-14%) et la magnétite (3-10%) (Fernández-Jiménez *et al.*, 2003). Leur pourcentage relativement élevé en phases cristallines diminue fortement leur réactivité lorsqu'elles sont employées pour la formulation d'une matrice géopolymère, ce qui nécessite souvent un traitement thermique pour améliorer la géopolymérisation et assurer des propriétés convenables.

Les particules des cendres volantes peuvent être arrondies, irrégulières ou angulaires, mais elles sont généralement sphériques ; quelques particules sont solides mais la plupart d'entre elles sont creuses et peuvent contenir de plus petites particules.

Selon la norme américaine ASTM C618 (ASTM, 2005), on distingue deux classes de cendres volantes : Classe C et Classe F. Cette classification se base sur la composition chimique ; Pour la formulation des géopolymères, les C V de classe F sont les plus favorisées grâce à leur pourcentage important en matières aluminosilicates.

La figure 1 montre que la majorité des matériaux géopolymères proposés dans la littérature sont synthétisés avec un seul type de ces trois matières premières (Priyadharshini *et al.*, 2017 ; Pacheco-Torgal *et al.*, 2011).

En revanche, peu de travaux ont été menés sur les combinaisons binaires de matières premières telles que laitier/métakaolin (Huseien *et al.*, 2018 ; Borges *et al.*, 2016), ce qui nécessite plus de recherche afin de mieux comprendre le comportement de ces nouveaux matériaux.

Poudre de verre: La poudre de verre peut être considérée comme précurseur. Redden *et al.* (2014) ont montré que l'absence d'aluminium dans la poudre de verre forme un gel de silicate de sodium au cours du durcissement, par contre le gel N-A-S-H est formé lorsqu'on remplace 50% de poudre de verre par la cendre volante. La structure du gel de silicate de sodium devient faible dans les conditions de durcissement humide ; ce problème est connu par le problème de lixiviation des alcalis. Ces résultats sont confirmés par Cyr *et al.* (2012) qui ont montré que la cure humide a un effet négatif sur la durabilité des géopolymères à base de poudre de verre.

4.2 Solution alcaline

Les activateurs alcalins sont nécessaires pour que la réaction de géopolymérisation se produise. Ils accélèrent la dissolution de la source d'aluminosilicate tout en aidant à la formation d'hydrates et à la création d'une structure plus compacte. Les propriétés physiques et chimiques des activateurs influencent grandement le comportement du matériau activé.

Les solutions alcalines appelées également solutions activatrices utilisées pour la synthèse des géopolymères, sont des mélanges d'hydroxydes alcalins (NaOH ou KOH) avec le silicate de sodium ou de potassium (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3).

Des travaux de Davidovits ont montré que la réaction de géopolymérisation est plus rapide lorsque la solution alcaline contient le silicate de sodium ou de potassium comparée à celle contenant l'hydroxyde alcalin seulement (Davidovits., 1991). De même l'utilisation d'une solution d'hydroxyde de sodium favorise la géopolymérisation et améliore la résistance à la compression des géopolymères comparée à l'hydroxyde de potassium (Davidovits., 1991 ; Xu *et al.*, 2000).

Parmi tous ces activateurs, l'hydroxyde de sodium et les solutions de silicate de sodium sont les plus souvent utilisés dans la littérature. Les activateurs alcalins de potassium sont rarement utilisés puisqu'elles ne sont pas assez disponibles dans le marché d'une part, et leur prix relativement élevé d'autre part.

Hydroxyde de sodium: Il est obtenu après refroidissement de la soude caustique fondue, à partir de laquelle toute l'eau est évaporée dans des fûts métalliques. Il existe dans le marché sous plusieurs formes solides ou solubles. Le NaOH solide est caractérisé par une densité de 2,13 à 20°C avec une solubilité maximale d'environ 53%. La dilution de NaOH est une réaction exothermique où il convient de prendre des précautions particulières durant la préparation. Généralement, les solutions d'activation sont préparées 24 heures avant leur utilisation dans la formulation des liants géopolymères pour éviter tous les problèmes liés au dégagement de chaleur.

Silicate de sodium: Le silicate de sodium est obtenu en faisant fondre le sable primaire et le carbonate de sodium à une température comprise entre 1350 et 1450 °C. Le mélange obtenu est ensuite dissous dans un autoclave à une température de 140 à 160 °C sous une pression de vapeur appropriée. La dissolution du silicate de sodium solide est une réaction endothermique influencée par plusieurs paramètres comme le rapport eau sur solide, la température, la taille des particules, les additifs et la présence d'impuretés.

Le silicate de sodium est le nom générique d'une série de composés de formule $\text{SiO}_2 \cdot n\text{Na}_2\text{O}$ où « n » représente le rapport molaire.

Carbonate de sodium: Le carbonate de sodium est un sel d'acide carbonique de sodium dont la formule est $2\text{Na}_2\text{CO}_3$. On le trouve sous forme de poudre aux propriétés anhydrides qui contient environ 99% de (Na_2CO_3). Le Na_2CO_3 peut être dérivé des cendres d'algues ou de plantes ou aussi des gisements de natron. Il peut également être créé en chauffant du carbonate de sodium au-delà de 100°C. Il a une solubilité dans l'eau de 300 g par litre à 20°C et une densité de 2,5 g/cm³. Le carbonate de sodium peut également se présenter sous forme hydraté ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

La température et la molarité de la solution du carbonate de sodium influent sur la formation des hydrates. L'augmentation de la température augmente la solubilité qui diminue progressivement après une température de 35,4 °C.

Le $2\text{Na}_2\text{CO}_3$ est souvent utilisé pour l'activation alcaline du laitier (mais son activation des cendres volantes est moins efficace. (Davidovits., 1991)

5. Mélange binaire laitier /métakaolin

Les géopolymères hybrides, synthétisés à base d'un mélange de deux précurseurs aluminosilicates tels que laitier/cendres volantes et laitier/métakaolin, ont été développés afin de

répondre à trois problématiques majeures liées à l'utilisation d'un seul type de matière première aluminosilicate (Hasnaoui., 2019) :

- Les problèmes de durabilité liés à l'activation alcaline du laitier (efflorescence, lixiviation...);
- La faible réactivité des cendres volantes, nécessitant souvent un traitement thermique ;
- La grande demande en eau du métakaolin à cause de sa finesse élevée, ce qui pose des problèmes rhéologiques.

Parmi toutes les combinaisons binaires des précurseurs, le système laitier/métakaolin a montré une bonne efficacité en matière de propriétés rhéologiques, de performance mécanique et de durabilité (Benalia.,2023) L'activation d'un mélange laitier/métakaolin résulte en une matrice géopolymère formée essentiellement de la coexistence de deux gels : l'aluminosilicate de calcium (sodium) hydraté C-(N)-A-S-H et le silicate de calcium hydraté C-S-H. La formation de ces deux gels dépend de l'alcalinité de la solution d'activation alcaline et du rapport Laitier/Métakaolin (Yip *et al.*, 2003). En effet, dans des conditions d'alcalinité élevée, l'activation du laitier est entravée par la formation rapide des produits de réaction à la surface de ses particules d'une part, et par la faible solubilité des ions Ca^{2+} d'autre part, ce qui conduit à une dissolution réduite du Ca et qui tend à former du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ au lieu de gels de type C-S-H. Ces systèmes sont caractérisés par la formation d'un gel d'aluminosilicate par l'activation du métakaolin, tandis que le calcium précipite souvent sous forme de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Par ailleurs, dans des conditions d'alcalinité faible (solutions avec un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ supérieur à 2,0), la dissolution des espèces de calcium provenant du laitier est favorisée par la formation de gels de type C-S-H dès le début du processus de réaction. Dans ce cas, le composant aluminosilicate réagit plus tard pour former un gel à teneur élevée en Al, conduisant à la coexistence de gels de type C-(N)-A-S-H et C-S-H. (Hasnaoui., 2019)

La phase N-A-S-H formée dans des conditions d'alcalinité élevée est le principal facteur contribuant à la résistance mécanique, tandis que, dans le cas d'une faible alcalinité, la présence du gel C-S-H, formé par l'activation du laitier, contribue de manière significative à la performance du liant notamment quand la coexistence des gels C-S-H et N-A-S-H est obtenue (Yip *et al.*, 2008). Ces dernières conclusions sont en cohérence avec celles obtenus par Buchwald *et al.* (2007), qui ont montré que lorsque les deux gels coexistent, le géopolymère formé présente un degré de réticulation plus faible lié à l'interaction entre les deux systèmes. Du fait de cette interaction un supplément d'aluminium est incorporé au gel C-S-H conduisant à une augmentation des longueurs des chaînes géopolymères dans la matrice.

La cinétique de la réaction dans les liants synthétisés par un mélange de laitier et de métakaolin est liée à l'alcalinité de la solution ainsi qu'au rapport entre les deux précurseurs. Il a été montré que l'augmentation de l'alcalinité de la solution ainsi que le pourcentage du laitier dans le mélange accélère la prise des liants géopolymères (Hasnaoui., 2019 ; Bernal *et al.*, 2011 ; Bernal *et al.*, 2012). Une faible réactivité a été également observée dans les systèmes laitier/métakaolin avec des teneurs élevées en métakaolin lors de l'utilisation de KOH comme activateur (Cheng *et al.*, 2003).

Le rapport laitier/métakaolin optimal pour la formulation des liants géopolymères varie significativement en fonction des propriétés physico-chimiques des précurseurs aluminosilicates utilisés, de la nature de l'activateur et des besoins techniques (rhéologie et performances mécaniques demandées). Yunsheng *et al.* (2007) ont identifié une résistance optimale pour un rapport Laitier/Métakaolin égal à 1, tandis que Bernal *et al.* (2010 ; 2013) ont trouvé qu'une teneur plus élevée en métakaolin nécessite l'augmentation du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de la solution alcaline. Les travaux de Mehsas (2022) ont montré que l'augmentation du pourcentage du métakaolin de 50 à 80% entraîne une amélioration des propriétés mécaniques. Le passage de 50 à 80% du métakaolin conduit à une augmentation de la résistance à la compression d'ordre de 22.77% pour les mélanges de Solution/Poudre =2/3 et d'ordre de 5,88 % pour les mélanges de S/P=1/2.

6. Paramètres influençant les propriétés des géopolymères

Les propriétés des différents constituants du géopolymère et la composition chimique du géopolymère influent sur les propriétés mécaniques et thermiques du géopolymère. La réaction de géopolymérisation est très sensible aux paramètres suivants :

- Caractéristiques de la matière première (distribution de granulométrie, degré decristallisation, ... etc.) ;
- Nature de l'activateur alcalin : hydroxyde de sodium / potassium, silicate de sodium/potassium, ...etc.) ;
- Rapports Si / Al ;
- Rapport Solution/Précurseur ;
- Conditions de durcissement (température, degré d'humidité, temps et conditions dedurcissement, ...etc.).

6.1 Concentration ou molarité de la solution alcaline

La concentration d'hydroxyde alcalin affecte significativement les propriétés physiques et mécaniques des géo-matériaux. La solution alcaline favorise la solubilité et la dissolution des aluminosilicates et accélère également la vitesse de réaction de géopolymérisation (Yao *et al.*, 2009). La concentration alcaline détermine le nombre d'ions nécessaires pour le processus de dissolution. En général, l'augmentation de la concentration de NaOH dans la gamme de 4M – 12M augmente par conséquent la résistance des matériaux géopolymères.

Selon l'analyse par DRX, la phase amorphe augmente avec l'augmentation de la concentration de NaOH (Wang *et al.*, 2005). La cinétique de la réaction augmente également avec l'augmentation de la concentration en hydroxyde alcalin. Pendant la réaction, l'ion Na^+ et l'ion OH^- sont couplés ; Lorsque la teneur en sodium est faible, il y aura à la fois insuffisance de OH^- pour dissoudre complètement Si^{4+} et Al^{3+} à partir des sources d'aluminosilicates et insuffisance en Na^+ pour permettre une réaction de géopolymérisation complète, ce qui réduit la résistance à la compression du géopolymère (Rowles *et al.*, 2003).

Néanmoins, plusieurs chercheurs ont montré que la haute alcalinité est néfaste pour les propriétés mécaniques des matériaux géopolymères. En effet, la résistance des géopolymères augmente avec l'augmentation de la concentration de NaOH puis elle diminue après une concentration optimale, Zuhua *et al.* (2009) ont trouvé que la concentration optimale de NaOH pour fabriquer des géopolymères à base de métakaolin est de 9M. Au-dessus de cette valeur, la réaction de polymérisation n'est pas favorisée. La concentration élevée de NaOH conduit à une solution d'activation très visqueuse qui perturbe la dissolution des ions Si *et al* à partir de la source d'aluminosilicate. Cette viscosité élevée permet la précipitation prématurée des gels de géopolymère et la détérioration des propriétés mécaniques du produit final à cause du matériau résiduel (He *et al.*, 2013). D'autre part, pour une gamme de concentration de NaOH légèrement plus élevé (10M – 18M), Alonso *et al.*, (2001) ont montré que l'augmentation de la concentration de NaOH est responsable de la diminution du taux de polycondensation. Dans ces conditions l'augmentation de la concentration retarde le processus de polymérisation puisqu'une grande quantité d'ions a été dissoute provoquant ainsi la saturation et limite le contact entre les espèces polymérisées et les structures coagulées formées (Alonso *et al.*, 2001). Il est aussi important de noter que la concentration alcaline doit être suffisante pour équilibrer les charges de réseau géopolymérique et ne pas avoir un excès en cation alcalin qui provoque la carbonatation (Barbosa *et al.*, 2000). Les teneurs en Si, Al et Na affectent de manière significative les propriétés finales des géopolymères. Même si la plupart des chercheurs ont varié la composition du mélange, les matériaux géopolymères restent toujours influencés par les différentes phases réactives des sources d'aluminosilicate.

6.2 Rapport Si/Al de précurseur

La silice et l'alumine sont les principaux précurseurs de la réaction de géopolymérisation, et le rapport Si/Al est le facteur fondamental qui affecte le plus les propriétés du géopolymère. Le

rapport en masse de silice (SiO_2) par rapport à l'alumine (Al_2O_3) dans le précurseur devrait être de préférence dans la plage de 2,0 à 3,5 pour obtenir un bon liant, soit des rapports molaires Si/Al compris entre 1,733 à 3,033. Les rapports molaires Si/Al dans le béton géopolymère produit par Hardjito *et al.*, (2005) sont d'environ 1,779 et 1,883.

6.3 Mode de cure ou régime de durcissement des matériaux géopolymères

Les géopolymères sont généralement durcis à la température ambiante ou à une température légèrement élevée après la synthèse. Couramment, un durcissement adéquat est nécessaire pour obtenir une meilleure performance mécanique durable (Komnitsas *et al.*, 2016). Davidovits (1982) a proposé une température de durcissement entre 60°C et 95°C . À 75°C , la formation des géopolymères s'achève presque après 4 heures de durcissement et arrive à une Résistance satisfaisante de 39,8 MPa, sans traitement supplémentaire (Khale *et al.*, 2007). L'augmentation de la température est bénéfique pour accélérer la dissolution des espèces de silice et d'alumine à partir d'une source d'aluminosilicate et en facilitant le processus de condensation et le durcissement de la matrice de géopolymère (Rashad., 2013). Une température de durcissement élevée contribue à une forte résistance mécanique précoce, mais elle risque de la réduire à long terme (Rahier *et al.*, 2007).

Selon Yao *et al.* (2009), le durcissement des matériaux géopolymères à la température ambiante est très lent tandis que le durcissement à 50°C n'améliore pas les performances mécaniques. Ceci est probablement dû à la structuration rapide du géopolymère sur la surface des particules qui empêche la dissolution supplémentaire des aluminosilicates. Rovnanik (2010) a montré qu'une température de durcissement élevée entraînait une formation de gros pores et agit négativement sur la résistance des géopolymères puisque le durcissement à 60°C et à 80°C conduit à des produits de haute résistance qui diminue après 28 jours. Au contraire, les géopolymères traités à 20°C ou 40°C présentent des performances mécaniques meilleures durant les 28 jours.

Le durcissement à haute température présente des mauvaises conséquences sur les propriétés finales des matériaux géopolymères. La température de durcissement élevée engendre la vaporisation rapide de l'eau de mélange qui empêche le développement de la performance mécanique recherchée. L'élévation de la température conduit certainement à l'amplification de la tendance à la fissuration dans les produits géopolymères.

Le développement de la structure ou des réseaux des géopolymères varie aussi avec la durée du durcissement. Davidovits (1982) a conclu qu'une durée de 72 h à une température de 65°C semble être la durée optimale (Tashima *et al.*, 2013).

Plusieurs méthodes de durcissement ont été envisagées telles que le traitement par autoclave ou hydrothermal saturé à la vapeur ont été étudiées par Kani *et al.* (2009). Le traitement hydrothermal s'effectue à une température plus basse et un temps plus court que le durcissement en autoclave. Le traitement à l'autoclave à 210°C pendant 30 h augmente la résistance des géopolymères à (108,7 MPa) après 7 jours de durcissement sans formation de microfissures structurelles. Le pré-durcissement à 75°C pendant 3h suivies par durcissement à température ambiante pour 28 jours est recommandé pour produire des géopolymères à base de métakaolin de haute résistance mécanique de (51.06 MPa) (Rashad., 2013). Un long pré-durcissement dans une atmosphère humide est aussi avantageux pour le développement de la résistance des matériaux (Kani *et al.*, 2009). Un régime de durcissement approprié doit être appliqué pour la dissolution appropriée et la condensation des espèces de silice et d'alumine.

Table 1 – Résistance à la compression pour diverses pâtes et mortiers géopolymères.

Référence	Type	Précurseur de base	Résistance à la compression en	Rapport Solution/Précurseur	Température et temps
-----------	------	--------------------	--------------------------------	-----------------------------	----------------------

			MPa		de cure
Duan et al. (2015)	Pâte	MK/CV	77,00	0,50	40C°/72h
Yan et al. (2017)	Pâte	MK/CV	52,00	0,45	20C°/24h
Sharmin et al. (2017)	Mortier	L/MK	47,90	0,50	65C°/24h
Hasnaoui (2019)	Mortier	MK/Grog en Céramique	97,00	0,80	22C°/24h
Benalia (2023)	Mortier	L	50,00	0,54	20C°/7j
Benalia (2023)	Mortier	L/MK	36,80	0,54	20C°/7j
Rovnanik (2010)	Mortier	MK	62,00	0,82	40C°(2h) en suite 20C°/7j
Hasnaoui (2019)	Mortier	L/MK	56,50	0,50	20C°/28j

7. Conclusion

- De la revue de la littérature, les géopolymères ont l'avantage d'être formulés à partir d'une large gamme de minéraux aluminosilicatés, comme le métakaolin, les laitiers des hauts fourneaux et les cendres volantes. Les minéraux argileux sont aujourd'hui largement utilisés à travers le monde en raison de leurs propriétés physico-chimiques spécifiques telles que leur surface spécifique, leur capacité d'échange et d'absorption ionique.
- Les géopolymères par sont des "gels" d'aluminosilicates amorphes, très denses obtenus par attaque d'une solution alcaline sur un minerai contenant de l'alumine et éventuellement de la silice.
- Les géopolymères sont influencés par les caractéristiques de la matière première, le type d'activateur et des conditions de durcissement.

Références

- Alonso, S., Palomo, A. (2001). Alkaline Activation of Metakaolin And Calciumhydroxide Mixtures: Influence of Temperature, Activator Concentration and Solidsratio. *The Journal of Materials Letters*, 47(1–2), 55–62. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00212-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00212-3)
- ASTM. (2005). 618 Standard Specifications.
- Balaguer, P. A. (2014). *Élaboration de nouveaux liants minéraux pour la formulation de bétons écologiques et durables*. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Canada.
- Barbosa, V. F. F., Mackenzie, K. J. D., & Thaumaturgo, C. (2000). Synthesis And characterisation of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina And Silica: Sodium Polysialate Polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, 2(4), 309–317. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00041-6](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00041-6)
- Barsoum, M.W., Ganguly, A., & Hug, G. (2006). Microstructural Evidence of Reconstituted Limestone Blocks in the Great Pyramids of Egypt. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(12), 3788–3796. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01308x>
- Benalia, S., (2023). *Elaboration et caractérisation des mortiers a base du géopolymère*. Thèse doctorat, Université de Djelfa. Algérie.
- Bernal, S. A., de Gutierrez, R. M., Provis, J. L., & Rose, V. (2010). Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags. *Journal of Cement and Concrete Research*, 40(6), 898–907. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.02.003>
- Bernal, S. A., de Gutiérrez, R. M., & Provis, J. L. (2012). Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends. *The Journal of Construction and Building Materials*, 33, 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.01.017>

- Bernal, S. A., Provis, J. L., Rose, V., & De Gutierrez, R. M. (2011). Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. *The Journal of Cement and Concrete Composites*, 33(1), 46 – 54. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.09.004>
- Bernal, S. A., Provis, J. L., Rose, V., & De Gutierrez, R. M. (2013). High-resolution X-ray diffraction and fluorescence microscopy characterization of alkali-activated slag-metakaolin binders. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(6), 1951 – 1957. <https://doi.org/10.1111/jace.12247>
- Borges, P. H. R., Banthia, N., Alcamand, H. A., Vasconcelos, W. L., & Nunes, E. H. M. (2016). Performance of Blended Metakaolin/Blastfurnace Slag Alkali-Activated Mortars. *The Journal of Cement and Concrete Composites*, 71, 42–52. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.04.008>
- Buchwald, A., Hilbig, H., & Kaps, C. (2007). Alkali-activated metakaolin-slag blends-performance and structure in dependence of their composition. *Journal of Materials Science & Technology*, 42(9), 3024 – 3032. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0525-6>
- Buchwald, A., Hohmann, M., Posern, K., & Brendler, E. (2009). The Suitability of thermally Activated Illite/Smectite Clay As Raw Material For Geopolymer Binders. *Journal of Applied Clay Science*, 46 (3), 300 – 304. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.08.026>
- Cheng, T. W., Chiu, J. P. (2003). Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Journal of Minerals Engineering*, 16(3), 205 – 210, [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00008-6)
- Cyr, M., Idir, R., & Poinot, T. (2012). Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet. *Journal of Materials Science & Technology*, 47(6), 2782 – 2797. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6107-2>
- Davidovits, J. (1982). *Mineral Polymers And Methods of Making Them*. In United States.
- Davidovits, J., Sawyer, J. L. (1985). Early high-strength mineral polymer. WO1985003699A1,
- Davidovits, J. (1991). Geopolymers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 37(8), 1633 – 1656, <https://doi.org/10.1007/BF01912193>
- Davidovits, J. (1994). *Properties of Geopolymer cements. in Proceedings First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*. Scientific Research Institute on Binders and Materials, Kiev, URSS, 131-149.
- Davidovits, J. (1995). Ciment geopolymere et procedes d'obtention. WO1995013995 A.
- Davidovits, J. (1996). Method for obtaining a geopolymer binder allowing to stabilize, solidify and consolidate toxic or waste materials. EP0500845 B1.
- Davidovits, J. (2006). *La nouvelle histoire des Pyramides d'Egypte*. Jean-Cyrille Godefroy, Paris, France.
- Davidovits, J. (2008). *Geopolymer, Chemistry and Applications*. Geopolymer Institute, Saint-Quentin, France. 2nd edition.
- Davidovits, J. (2013). Geopolymer cement. *A Rev. Geopolymer InstituteLibrary, Tech. Pap.*, 21, 1–11. www.geopolymer.org
- Delatte, J., Facy, G. (1993). Des Bétons Uniques Aux Géopolymères. *Arts Et Métiers magazine*, 180, 8-16.
- Duan, P., Yan, C., Zhou, W., Luo, W., & Shen, C. (2015). An investigation of the microstructure and durability of a fluidized bed fly ash–metakaolin geopolymer after heat and acid exposure. *Materials and Design*, 74, 125–137. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.03.009>
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2003). Characterisation of Fly Ashes. Potential Reactivity Asalkaline Cements. *Journal of Fuel*, 82(18), 2259–2265. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00194-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00194-7)
- Gharzouni, A., Joussein, E., Sobrados, I., Sanz, J., Baklouti, S., Samet, B., & Rossignol, S. (2015). Monitoring The Structural Evolution During Geopolymer Formation By²⁷Al NMR. *Developments in Strategic Ceramic Materials*. Eng. Sci. Proceedings, 36, 37. <https://doi.org/10.1002/9781119211747.ch4>
- Glukhovskiy, V.D. (1965). *Soil silicates. Their properties, technology and manufacturing and*

- fields of application*. Thèse doctorat, Civil Engineering Institute, Kiev, URSS.
- Granizo, M. L., Blanco-Varela, M. T., & Palomo, A. (2000). Influence of The Starting Kaolin Onalkali-Activated Materials Based On Metakaolin. Study of The Reaction Parameters By Isothermal conduction Calorimetry. *Journal of Materials Science & Technology*, 35(24), 6309 – 6315. <https://doi.org/10.1023/A:1026790924882>
- Guillaume, B. (2020). La fabrique écologique : le béton mis aux défis des enjeux environnementaux. <https://www.lafabriqueecologique.fr/2009>. (Consulté en mars 2022).
- Hardjito, D. Rangan, B. V. (2005). Development and Properties of Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete. Research Report GC 1 Faculty of Engineering Curtin University of Technology Perth, Australia.
- Hasnaoui, A., (2019). *Optimisation d'un géopolymère à base de laitier et de métakaolin pour la réalisation d'un béton de structure*. Thèse doctorat, Université de Cergy-Pontoise. France.
- He, J., Jie, Y., Zhang, J., Yu, Y., & Zhang, G. (2013). Synthesis and Characterization of red Mud And Rice Husk Ash-Based Geopolymer Composites. *The Journal of Cement and Concrete Composites*, 37(1), 108 – 118. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.11.010>
- Henon, J. (2012). *Elaboration Des Matériaux Poreux Géopolymères A Porosité Multi-Echelle Et contrôlée*. Thèse De Doctorat, université De Limoges. France.
- Huseien, G. F., Mirza, J., Ismail, M., Ghoshal, S. K., & Ariffin, M. A. M. (2018). Effect of Metakaolin replaced Granulated Blast Furnace Slag On Fresh And Early Strength Properties of Geopolymer mortar. *Ain Shams Engineering Journal*, 9(4), 1557–1566. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2016.11.011>
- Ilić, B. R., Mitrović, A. A., & Miličić, L. R. (2010). Thermal Treatment of Kaolin Clay To Obtain metakaolin. *The Journal Hemijska industrija*, 64(4), 351–356. <https://doi.org/10.2298/HEMIND100322014I>
- International Energy Agency (IEA). World Energy Outlook 2018. IEA, Paris, France, (2018). <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2018>, pp 88. (Consulté en mars 2022).
- Kani, E. N., Allahverdi, A. (2009). Effects of Curing Time And Temperature On strength Development of Inorganic Polymeric Binder Based On Natural Pozzolan. *Journal of Materials Science & Technology*, 44(12), 3088 – 3097, <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3411-1>
- Khale, D., Chaudhary, R. (2007). Mechanism of Geopolymerization And Factors influencing Its Development: A Review. *Journal of Materials Science*, 42(3), 729–746, <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0401-4>
- Komnitsas, K., Zaharaki, D. (2007). Geopolymerisation: A Review and Prospects For the Minerals Industry. *Journal of Minerals Engineering*, 20(14), 1261–1277. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.011>
- Lemougna, N.P., Mackenzie, D.J.K., & Melo, C.U.F. (2011). Synthesis And Thermal properties of Inorganic Polymers (Geopolymer) For Structural And Refractory Applications From volcanic ash. *Ceramics International*, 37(8), 3011–3018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.002>
- Li, C., Sun, H., & Li, L. (2010). A Review: The Comparison Between Alkali-Activated Slag (Si+ Ca) And Metakaolin (Si+ Al) Cements. *Journal of Cement and Concrete Research*, 40(9), 1341–1349. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.020>
- Ma, C. K., Awang, A. Z., & Omar, W. (2018). Structural And Material Performance Of Geopolymer concrete: A Review. *The Journal of Construction and Building Materials*, 186, 90–102. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.111>
- Mackenzie, K.J.D., Brew, D.R.M., Fletcher, R.A., Nicholson, C. L., Vagana, R., & Chmucker, M. (2005). Towards an Understanding of Synthesis Mechanisms of geopolymer Materials. Proceeding of the 4th International Conference on Geopolymers, 41- 44. St. Quentin, France.

- Mackenzie, K.J.D., Smith, M.E., Wong, A. J.V., Barry, B., & Barsoum, M.W. (2011). Were the casing stones of Senefru's Bent Pyramid in Dahshour cast or carved?: Multinuclear NMR evidence. *Materials Letters*, 65(2), 350 – 352, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.10.035>
- Mehsas, B., Siline, M., & Zeghichi, L. (2021). Development of supplementary cementitious materials from Algerian kaolin: elaboration of metakaolin and assessment of pozzolanicity. *The Journal of Innovative Infrastructure Solutions*, 6(2), 1–12, <https://doi.org/10.1007/s41062-020-00444-2>
- Mehsas, B. (2022). *Etude des propriétés des matériaux géopolymères étuvés*. Thèse doctorat, Université de M'sila. Algérie.
- Mehsas, B., Siline, M., & Zeghichi, L. (2022). The effect of using low reactive metakaolin on performances of geopolymer binder. *The Journal of Innovative Infrastructure Solutions*, 7(3), 233, <https://doi.org/10.1007/s41062-022-00833-9>
- Ng, C., Alengaram, U. J., Wong, L. S., Mo, K. H., Jumaat, M. Z., & Ramesh, S. (2018). A Review On microstructural Study And Compressive Strength of Geopolymer Mortar, Paste And Concrete. *The Journal of Construction and Building Materials*, 186, 550–576. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.075>
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., & Jalali, S. (2008). Alkali-Activated Binders: A Review. Part 2. About Materials And Binders Manufacture. *The Journal of Construction and Building Materials*, 22(7), 1315–1322. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.03.019>
- Pacheco-Torgal, F., Moura, D., Ding, Y., & Jalali, S. (2011). Composition, Strength And Workability of Alkali-Activated Metakaolin Based Mortars. *The Journal of Construction and Building Materials*, 25(9), 3732–3745. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.017>
- Priyadharshini, P., Ramamurthy, K., & Robinson, R. G. (2017). Excavated Soil Waste As Fineaggregate In Fly Ash Based Geopolymer Mortar. *Journal of Applied Clay Science*, 146, 81–91. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.038>
- Provis, J. L., Bernal, S. A. (2014). Geopolymers and related alkali-activated materials. *Journal of The Annual Review of Materials Research*, 44, 299–327. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113515>
- Provis, J. L., Van Deventer, J. S. J. (2009). Geopolymers: structures, processing properties and industrial applications. *Elsevier, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering*.
- Rahier, H., Wastiels, J., Biesemans, M., Willem, R., Van Assche, G., & Vanmele, B. (2007). Reaction Mechanism, Kinetics and High Temperature Transformations of geopolymers. *Journal of Materials Science & Technology*, 42(9), 2982–2996. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0568-8>
- Rashad, A. M. (2013). Alkali-Activated Metakaolin: A Short Guide For Civil Engineer-Anoverview. *The Journal of Construction and Building Materials*, 41, 751–765. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.030>
- Rashad, A. M. (2013). Metakaolin As Cementitious Material: History, Scours, Production and Composition-A Comprehensive Overview. *The Journal of Construction and Building Materials*, 41, 303–318. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.001>
- Redden, R., Neithalath, N. (2014). Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders. *The Journal of Cement and Concrete Composites*, 45, 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.011>
- Rowles, M., O'Connor, B. (2003). Chemical Optimisation of The Compressive strength of Aluminosilicate Geopolymers Synthesised By Sodium Silicate Activation of metakaolinite. *Journal of Materials Chemistry*, 13(5), 1161–1165. <https://doi.org/10.1039/b212629j>
- Rovnanik, P. (2010). Effect of Curing Temperature on The Development of Hard structure of Metakaolin-Based Geopolymer. *The Journal of Construction and Building Materials*, 24(7), 1176–1183. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023>

- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, United Kingdom.
- Schmidt, K.H. Romey, I. (1981). *Kohle-Erdöl-Erdgas: Chemie Und Technik*. Vogel.
- Siddique, R., Cachim, P. (2018). *Waste and Supplementary Cementitious Materials In Concrete: Characterisation, Properties And Applications*. Woodhead Publishing.
- Sharmin, A. *et al.* (2017). Influence of source materials and the role of oxide composition on the performance of ternary blended sustainable geopolymer mortar. *The Journal of Construction and Building Materials*, 144, 608–623. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.178>
- Tashima, M. M., Soriano, L., Borrachero, M. V., Monzó, J., & Payá, J. (2013). Effect of curing Time On microstructure And Mechanical Strength Development of Alkaliactivated Binders Based On Vitreous Calcium Aluminosilicate (VCAS). *The Journal of Bulletin of Materials Science*, 36(2), 245–249. <https://doi.org/10.1007/s12034-013-0466-z>
- Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J., & Lukey, G.C. (2002). The Effect of Composition And Temperature On The Properties of Fly Ash And Kaolinite-Based geopolymers. *Chemical Engineering Journal*, 89(1-3), 63–73. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00025-6](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00025-6)
- Wang, H., Li, H., & Yan, F. (2005). Synthesis And Mechanical Properties of metakaolinite-Based Geopolymer Colloids Surfaces Aphysicochem. *The Journal of Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 268(1–3), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.01.016>
- Xu, H., Van Deventer, J.S.J. (2000). The Geopolymerisation of Alumino Silicate Minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 59(3), 247–266. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5)
- Yip, C. K., Van Deventer, J. S. J. (2003). Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *Journal of Materials Science & Technology*, 38, 3851–3860. <https://doi.org/10.1023/A:1025904905176>
- Yip, C. K., Lukey, G. C., Provi, s J. L., & Van Deventer, J. S. J. (2008). Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. *Journal of Cement and Concrete Research*, 38(4), 554–564. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.001>
- Yao, X., Zhang, Z., Zhua, H., & Chena, Y. (2009). Geopolymerization Process of Alkali–Metakaolinite Characterized By Isothermal Calorimetry. *Journal of Thermochimica Acta*, 493(1-2), 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.04.002>
- Yan, B., Duan, P., & Ren, D. (2017). Mechanical strength, surface abrasion resistance and microstructure of fly ash-metakaolin-sepiolite geopolymer composites. *Journal of Ceramics International*. 43 (1, Part B), 1052–1060. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.039>
- Yunsheng, Z., Wei, S., Qianli, C., & Lin, C. (2007). Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-3), 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.033>
- Zhang, Z., Yao, X., Zhu, H., Hua, S., & Chen, Y. (2009). Activating Process of Geopolymer Sourcematerial: Kaolinite. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 24(1), 132–136. <https://doi.org/10.1007/s11595-009-1132-6>
- Zuhua, Z., Xiao, Y., Huajun, Z., & Yue, C. (2009). Role of Water In The Synthesis of calcined Kaolin-Based Geopolymer. *Journal of Applied Clay Science*, 43(2), 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.09.003>