

## Géopolymérisation d'aluminosilicates. Influence des rapports Silice/Alumine

F. Zibouche<sup>1</sup>, N Boudissa<sup>1</sup>, A. Irekti<sup>1</sup>, M.T. Abadlia<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement, University M'Hamed Bougara - Boumerdès, Avenue de l'indépendance, 3500 Boumerdès, Algeria.

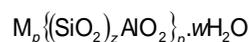
**Abstract-** La géopolymérisation étudiée repose sur la polycondensation de précurseurs solides silicoalumineux, (métakaolin) dans un environnement fortement alcalin. Des échantillons géopolymères Na-poly-sialate avec des rapports molaires différents de Si/Al, Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O sont préparés, pour suivre leur influence sur la polymérisation et la microstructure. Lors de la géopolymérisation, les solutions alcalines induisent une quantité d'atomes de Si et d'Al de l'aluminosilicate, forment des « geomonomers » dans les solutions pour former des réseaux rigides. Les résultats dans gamme des rapports étudiée donnent des résultats proches de ceux attendus. Ils indiquent un degré élevé de géopolymérisation. L'augmentation Si/Al, montre un recouvrement par un réseau continu de plus en plus dense, ce qui est confirmé par la résistance à la compression. Les résultats sont corrélés en privilégiant une approche multi-échelle du comportement du matériau par différentes techniques complémentaires (DRX, FTIR, MEB), caractérisant la microstructure.

**Keywords:** *Géopolymères, Métakaolin; Sodium silicate; 27Al and 29Si RMN MAS and IR spectroscopy.*

### I.Introduction

Cette dernière décennie a vu les efforts de la recherche dirigés vers le secteur des géopolymères. Ce sont des matériaux cimentaires, qui durcissent à des températures inférieures à 80 °C [1]. Comparé au ciment Portland, les géopolymères exigent moins de consommation d'énergie, n'ont presque pas d'émission de CO<sub>2</sub>, montrent une résistance élevée aux premiers âges, un faible retrait, basse perméabilité, un bon comportement au feu ainsi qu'une excellente résistance aux acides et durabilité. [2]. Ce sont des liants d'aluminosilicate tridimensionnels, libres de tout CaO, préparés par activation alcaline de métakaolin ou autre matière inorganique ayant des propriétés pouzzolaniques, (cendre volante et aluminosilicates de minéraux naturels) [3].

La nomenclature utilise trois oligomères linéaires appelées polysialates comme unité de base de formule empirique :



où  $p$  est le degré de polycondensation,  $z$  valant 1,2 ou 3 et  $w$  décrivant l'hydratation du composite. Les oligomères de polysialates sont décrits comme des chaînes et des anneaux de polymères avec des cations Si<sup>4+</sup> et Al<sup>3+</sup> en coordination IV avec des anions O<sup>2-</sup>. La structure de base porte une charge négative due à la substitution d'un cation Si<sup>4+</sup> par un cation Al<sup>3+</sup>. L'équilibre électronique est compensé par un cation alcalin (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) [4-6]. Cette nomenclature est basée sur deux observations : le caractère amorphe des géopolymères observés aux rayons X, et la coordination de tétraèdres du silicium et aluminium déterminée en RMN. Ces oligomères polysialates n'autorisent pas la formation de liaisons Al-O-Al. Ces oligomères sont présentées ci dessous :

---

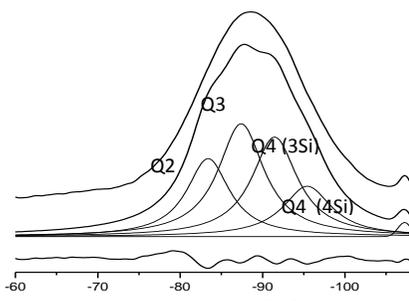
**Corresponding author:** ZIBOUCHE FATIMA  
E-mail: [zibouchefatima@yahoo.fr](mailto:zibouchefatima@yahoo.fr)  
Adress :URMPE, University M'Hamed Bougara - Boumerdes avenue de l'indépendance, 3500 Boumerdes, Algeria



d'échantillons géopolymériques de dimensions 6×1×1 cm pour chaque formulation sont évalués. Une force compressive croissante est appliquée. La force maximale appliquée par secteur croisé, est enregistrée et prise comme une mesure de la force mécanique du matériau évalué.

L'étude des géopolymères par RMN MAS (Magic Angle Spinning) a été effectuée sur un spectromètre Bruker ASX 500 (11.7 T magnetic field) opérant à 130.31 MHz pour  $^{27}\text{Al}$  et 99.36 MHz pour  $^{29}\text{Si}$ . Les échantillons finement broyés et placés dans des rotors en zircone de 4mm, sont mis en rotation à des vitesses comprises entre 10 KHz pour le silicium (1800 accumulations) et 12 kHz pour l'aluminium  $^{27}\text{Al}$  (400 accumulations). Un pulse de  $\pi/2$  a été appliqué pour le noyau du  $^{29}\text{Si}$  de spin 1/2, tandis que pour celui du  $^{27}\text{Al}$  dont le spin est supérieure 1/2, le pulse appliqué est de  $\pi/12$  afin de n'exciter que la transition centrale. Le temps de pulse est de 2  $\mu\text{s}$  et 2s séparent les pulses successives.

Les spectres ont été traités avec le programme « dm20020918 », mis au point par Massiot. [10]. Ils sont modélisés, par des composantes Gaussiennes et/ou Lorentziennes. Les résonances du silicium en environnement tétraédrique sont interprétés en termes de contribution d'unités Q4(mAl) dont les caractéristiques sont reportés sur la figure1 qui présente un spectre RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  de géopolymère et le résultat de sa déconvolution qui met en évidence les quatre contributions distinctes comprises entre -88 et -110 ppm.



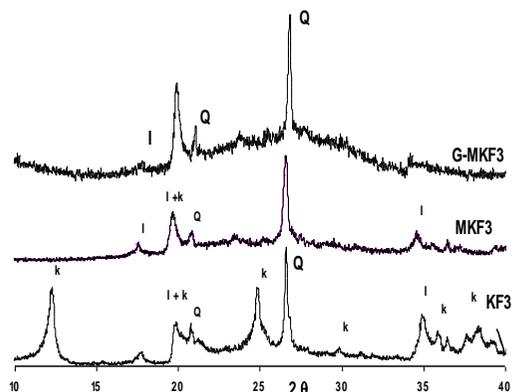
**Fig.1:** Exemple de décomposition d'un spectre  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS: géopolymère de Si/Al = 1.75.

### III. Résultats et discussions

#### III.1. Caractéristiques structurales

La calcination à 800 °C du kaolin implique une transformation de la kaolinite déshydratée, mais quelques sommets cristallisés sont détectés sur le diagramme XRD, en raison des phases d'illite ou de quartz comme phases secondaires, (fig2), qui n'ont pas été transformées à cette température. Les chaînes tétraédriques du métakaolin peuvent être considérées comme de la silice amorphe, dont la dissolution est accélérée à pH basique. [8].

Le diagramme XRD (fig2) des géopolymères G-MKF3 montre un halo caractéristique d'un matériau amorphe allant de 15 à 35° (2 $\theta$ ). Le déplacement de la position centrale 2 $\theta$  du halo (centré à 28°(2 $\theta$ )) observé par XRD en comparaison avec celui métakaolin déhydroxylé (centré à 22°(2 $\theta$ )) est la preuve de la dissolution [5-6], des espèces  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ , provenant du métakaolin, dans le milieu alcalin pendant la réaction géopolymérisation, détectés aussi dans les mesures de FTIR. Les pics de diffraction observés sur le spectre XRD, (17,13; 19,8; 21,12 et 26,77 2 $\theta$ (°)) pour chacun des géopolymères étudiés sont attribués aux phases secondaires du métakaolin qui n'ont pas réagis. [9].



**Fig.2 :** Spectre de diffraction X de KF3 (kaolin), MKF3 (métakaolin) et d'un G-MKF3 (géopolymère Si/Al=2). k : kaolinite, Q : quartz, I : illite.

### III. 2 Analyse par FTIR

La bande des liaisons Si-O, caractéristique de la silice amorphe du métakaolin, bande unique large est localisée vers  $1070\text{ cm}^{-1}$ . (Fig.3). Les bandes de  $\text{Si-O-Al}^{\text{V}}$  à  $803\text{ cm}^{-1}$ , et  $\text{Si-O-Al}^{\text{VI}}$  à  $570\text{ cm}^{-1}$ , semble indiquer une distorsion des couches tétraédriques et des couches octaédriques après calcination. Les intensités de ces bandes ont considérablement réduit ou disparu après la polymérisation. Cela montre que les Al coordonnés à (VI) changent en Al coordonnés à (IV) et participent à la structure.

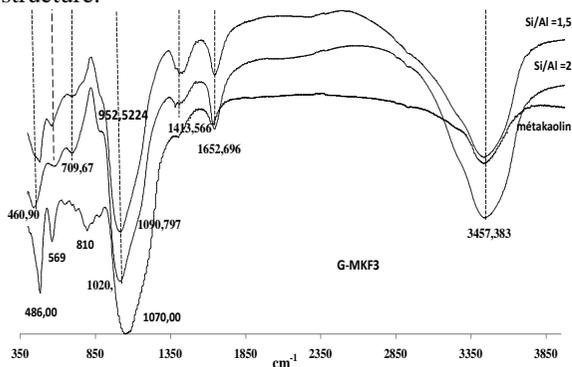


Fig.3: bandes de vibration FTIR du métakaolin et des géopolymères de Si/Al=1.5 et 2

Les spectres de la figure2 montrent aussi la géopolymérisation suivi par FTIR. Elle implique une restructuration de la matière, caractérisés par les d'unités Q4(2Al) et Q4(3Al) de Si. Les bandes localisées dans la gamme  $1100\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  sont dues aux liens  $\text{Si-O-M}$  [11] (où M = Si, Al, Na).

Les bandes de vibration à  $952,52\text{ cm}^{-1}$ , à  $1020,80$  et à  $1090,79\text{ cm}^{-1}$  sont l'empreinte digitale de matrice géopolymère. Elles sont assignées aux élongations asymétriques des liens Al-O et Si-O provenant de l'intérieur des tétraèdres individuels ou du quartz dans la matrice géopolymériques.

Les bandes à  $452\text{ cm}^{-1}$  résultent des vibrations d'élongation des ponts O-Si-O. Les bandes sur les spectres à  $3457$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$ , sont attribuées aux liens Si-O-H et à l'eau, respectivement.

### III.3. Morphologie- analyse MEB-EDX

La figure3 présente une surface de fracture de géopolymère de rapport Si/Al=2. L'analyse

quantitative EDX réalisées sur les éléments silicium et aluminium prélevée sur divers points de l'échantillon permet de suivre les modifications structurales induites, par une détermination quantitativement, des spéciations, de Si/Al et du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  dans la matrice géopolymère. Ces paramètres peuvent permettre la comparaison de l'ordre dans le réseau et étudier la polymérisation. Dans ces matrices géopolymériques, la formation de structure géopolymère est prépondérante, mais l'existence de zones possédant encore la structure du métakaolin reste vraisemblable. [9].

La figure4 illustre le degré de polymérisation des géopolymères obtenus par une comparaison du taux Si/Al=2 introduit et celui obtenu à partir de calculs après prélèvements quantitatifs par EDX en divers points du cliché du géopolymère. Compte tenu des incertitudes, l'étude des prélèvements du géopolymère de rapports Si/Al=2 donnent des résultats proches de ceux attendus. La figure4 montre aussi, des résultats relatifs au rapport Na/Al. Ils confirment un rapport constant proche de 1, ce qui indique une degré élevé de géopolymérisation. La polymérisation des espèces monomères en un réseau tridimensionnel s'opère lentement et s'accélère par chauffage. L'aluminium s'intègre aux polymères de silice en site tétraédrique et capte un alcalin. Cette polymérisation fixe le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  égal à 1

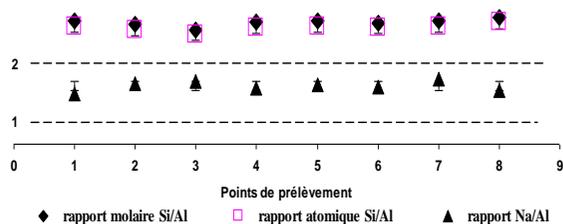


Fig.4. Rapports Si/Al et Na/Al dans les différents géopolymères

### III.4. Discussion

#### III.4.1. Analyse par XRD

Les figures 5 à 6, présentent des diagrammes XRD de géopolymères en fonction des différents rapports Si/Al de 1 à 2,3. Pour chaque composé, le diagramme de diffraction présente un halo de 15 à 35° (2θ) ainsi qu'un ensemble de pics de diffraction. Le halo est la signature de la partie amorphe des composites : la matrice est géopolymère.

La comparaison entre les diagrammes indique que la diminution de la quantité de soude ajoutée lors de la synthèse n'influe pas sur la réaction de polycondensation entre la silice du métakaolin et la solution de silicate de sodium enrichie de la silice au delà du rapport Si/Al = 1.

Lorsque rapport Si/Al = 1, le rapport Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=0 modifie la structure du géopolymère obtenu. Le métakaolin réagit en présence de soude seulement, La diffraction indique la présence de phases cristallines : de quartz, de zéolithe la sodalite, de kaolinite et de l'illite sont observées dans ce cas. Il semblerait qu'il n'ait pas eu de géopolymérisation. L'attaque alcaline sur la structure de MK a entraîné la formation d'espèces silicates et aluminates dans la solution, avec des Al convertis des coordinations 5-et-6 par dissolution en coordination 4.

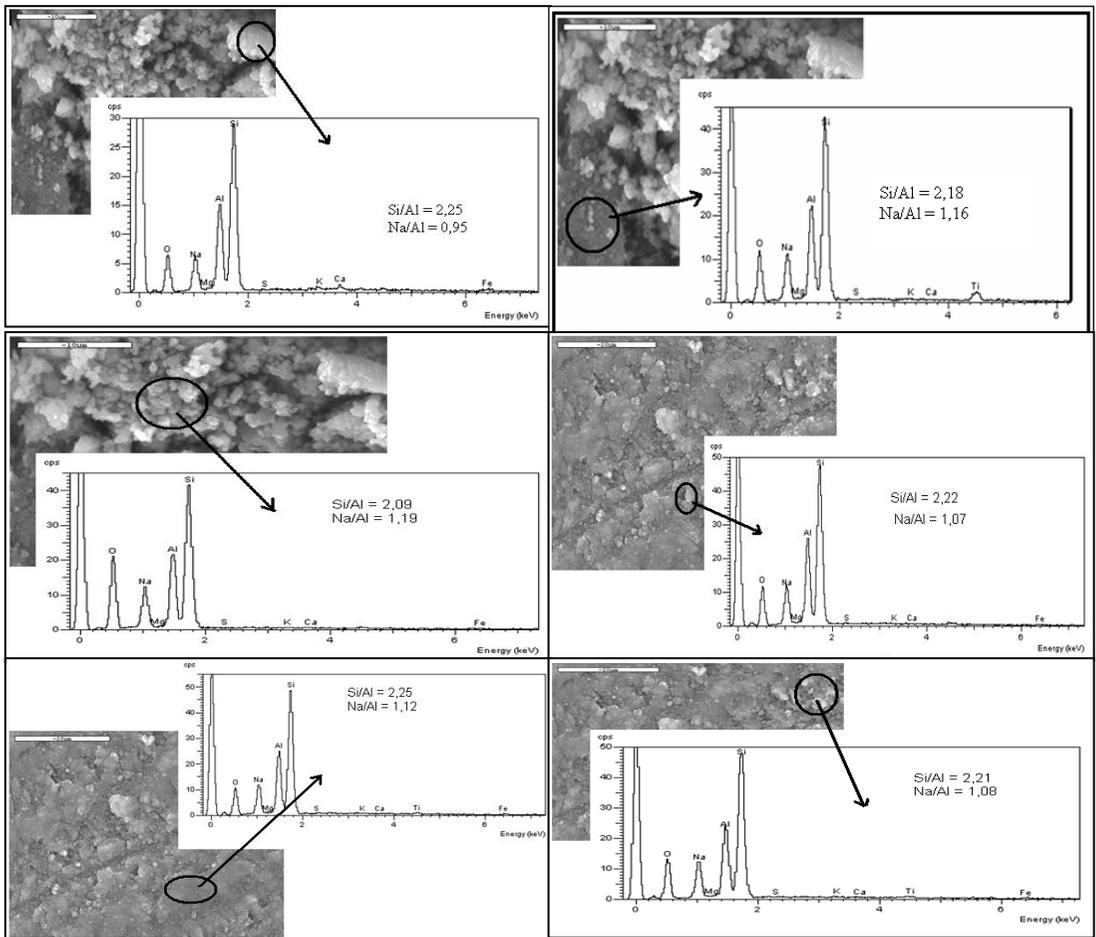


Fig.3. Micrographies illustrant des surfaces de fractures d'un géopolymère de rapport Si/Al=2

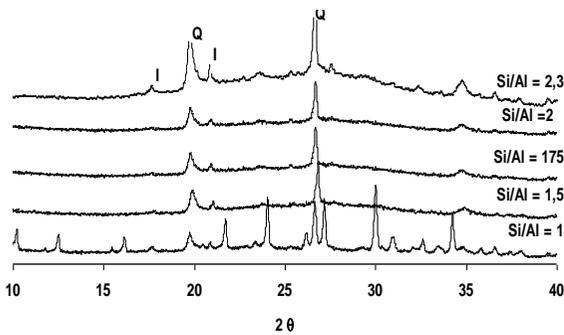


Fig.5. DRX des géopolymères purs en fonction du rapport Si/Al

Le Al dissous réagit avec n'importe quel silicate initialement fourni par la solution activateur. Il a permis la formation d'aluminosilicates oligomères. Ceci explique pourquoi les solutions de silicate de sodium d'utilisation (Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) comme l'activation ont une meilleure réactivité que l'hydroxyde de sodium (NaOH). Dès que le rapport Si/Al > 1, le dôme caractéristique des géopolymères entre 16 et 35° 2θ et les traces de kaolinite, d'illite et quartz sont également observées en plus de la zéolite.

Les interactions entre les minéraux, sources d'Al (kaolinite et illite du kaolin) et la phase de gel obtenu après dissolution pour former le géopolymère exige un temps suffisant du fait de leur faible dissolution, d'où leur basse réactivité. De ce fait, des réactions secondaires ont lieu, limitant la géopolymérisation.

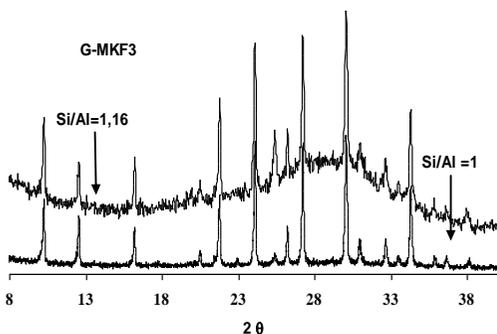


Fig.6. Spectres de géopolymères aux rapports Si/Al=1,08 et 1,16

La présence de silicate dans la solution activateur apparaît comme importante dans la géopolymérisation. Le sodium de la solution de silicate agit comme un liant activateur et dispersant, mais les connaissances sur l'étape de la dissolution intervenant dans la géopolymérisation ne sont pas encore clairement [12] établies.

Cependant, pour les rapports Si/Al >2, d'autres pics cristallins accentués apparaissent en plus de la phase amorphe.

### III.4.2. Analyse par RMN-MAS

L'analyse quantitative des éléments silicium et aluminium a permis d'étudier les modifications structurales induites par la variation du rapport Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>. Les contributions caractéristiques du silicium en environnement tétraédrique peuvent être décrites par les unités suivantes (par ordre d'abondance) :

- Les unités [13] Q4 qui caractérisent un Si en environnement tétraédrique où tous les oxygènes sont pontants. Cette contribution est divisée en deux catégories, les unités Q4-4Si qui se situent à -110 ppm et une autre Q4-3Si à -108 ppm. Ces deux contributions diffèrent par le second voisin des atomes de silicium, les unités Q4-4Si correspondent aux siliciums entourés exclusivement de Si et les unités Q4-3Si correspondent aux siliciums entourés par des siliciums et un autre élément (Na ou Al). [13] Quel que soit le géopolymère étudié, les unités Q4 constituent la contribution majoritaire.

- Les unités Q3 (-98,5 ppm) [14] caractérisent des siliciums en environnement tétraédrique liés à un oxygène non pontant (ramification de chaînes).

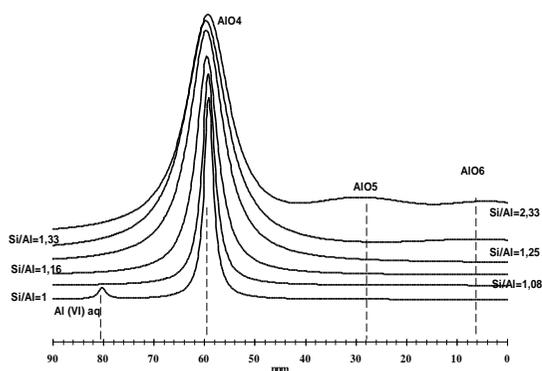
- Les unités Q2 (-89 ppm) [14] : contribution de ces unités caractéristiques de silicium en

environnement tétraédrique à deux oxygènes non pontants (milieu de chaîne).

### Etude des spectres $^{27}\text{Al}$ RMN-MAS

La figure7 présente les spectres expérimentaux  $^{27}\text{Al}$  RMN-MAS obtenu pour des géopolymères de différents rapports  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . Les modèles fittés ont mis en évidence 3 contributions [15] qui sont, par ordre d'abondance :

- $\text{AlO}_4$  (56 ppm) caractéristique des aluminiums en environnement tétraédrique qui sont formateurs de réseau. Cette composante est largement majoritaire quel que soit le géopolymère étudié (fig.2).
- $\text{AlO}_6$  (15,4 ppm) caractéristique des aluminiums en site octaédrique, jouant le rôle de modificateurs de réseau.
- $\text{AlO}_5$  (34,3 ppm) : cette composante est minoritaire pour chacun des géopolymères purs étudiés (fig.2).



**Fig.7.** Spectres de géopolymères  $^{27}\text{Al}$  RMN-MAS à des rapports Si/Al, entre 1.5 et 2.3.

La bande dominante située à 59 ppm, est caractéristique de l'espèce  $\text{Al(IV)}$ . Elle ne varie pas significativement pour les différents rapports Si/Al. Ceci confirme le fait que la géopolymérisation transforme les Al de configurations octaédriques en Al tétraédriques conformément aux travaux antérieurs. A forts taux de Si/Al, on observe des bandes larges à 28

ppm et 2 ppm qui sont dues respectivement aux espèces  $\text{Al(V)}$  et  $\text{Al(VI)}$ . La présence de ces bandes montre qu'à des taux élevés de Si/Al, la dissolution du métakaolin n'est plus totale. Les résultats montrent aussi que lorsque la quantité de silice est élevée, le taux de la réaction ayant lieu diminue. Ce qui est en accord avec des travaux antérieurs, [9] disant qu'une grande quantité de silice freine la géopolymérisation.

### Etude des spectres $^{29}\text{Si}$ RMN-MAS

Les résultats inscrits sur la figure8 montrent l'influence du rapport Si/Al compris entre 1,5 et 2,3. Les spectres décomposés ont montrés l'évolution des unités en  $\text{Q}^4(4\text{Al})$ ,  $\text{Q}^4(3\text{Al})$ ,  $\text{Q}^4(2\text{Al})$ ,  $\text{Q}^4(1\text{Al})$  et  $\text{Q}^4(0\text{Al})$ , pour les différents géopolymères. Le quartz garde son état cristallin. Lors de ces décompositions, les déplacements chimiques se sont décalés de quelques ppm vers les hauts champs en fonction du rapport Si/Al, ce qui est en accord avec des études antérieures, [16]. Le centre de gravité des bandes de résonance des spectres du  $^{29}\text{Si}$  RMN-MAS de ces géopolymères évoluent de -85 à -95 ppm vers les hauts champs lorsque le rapport Si/Al croit. Cela est attribué au remplacement de l'aluminium comme premier voisin par d'autres noyaux de silicium.

Pour des taux Si/Al proche de 1, les spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS présentent une bande large vers les -85 ppm, caractéristique des géopolymères, mais également un pic intense à -89 ppm caractéristique de zéolites. (Figure8 et 9). Comparée à celle des géopolymères, l'intensité de la bande des zéolites diminue lorsque le rapport Si/Al augmente. Un taux Si/Al=1,33 montre une nette baisse de présence des zéolites. Au niveau des décompositions, les taux Si/Al mesurés diffèrent et sont supérieures de plus de 20% pour les rapports 1,16 et 1,25 mais seulement de 8% pour le rapport 1,33.

Comme indiqué dans la Figure8, l'augmentation du Si/Al dans ces spécimens aboutit à des déplacements de résonance dans les spectres

$^{29}\text{Si}$  RMN-MAS changeant pour de plus basses fréquences (plus de déplacements chimiques négatifs), attribués au remplacement d'aluminium. La résonance du silicium [16] est devenue de plus en plus asymétrique (cf Figures 11-12) à mesure que le rapport Si/Al augmente ainsi que celui de la largeur à mi hauteur FWHM. Des résonances relativement symétriques de spécimens ayant un Si/Al proche de l'unité, sont attendues pour deux distributions entièrement aléatoires des liaisons [17] Al-O-Al ou Si-O-Si. La croissance observée à plus haut rapport Si/Al est typique de résonances comprenant de larges composantes multiples

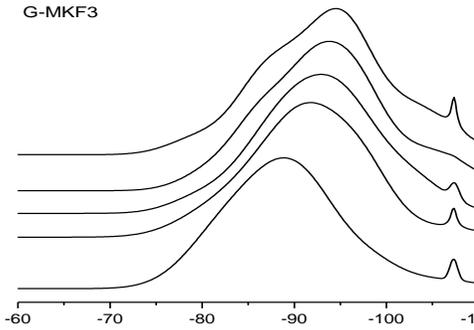


Fig.8. Spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN-MAS des géopolymères à des rapports Si/Al, entre 1.5 et 2.3.

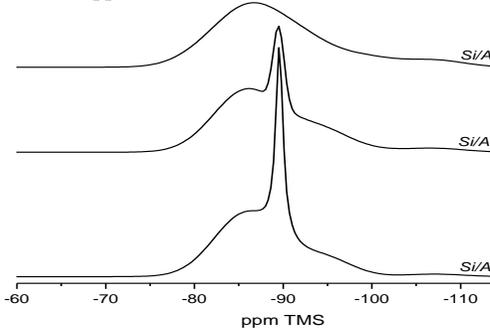


Fig. 9. Spectres  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR des géopolymères à des rapports Si/Al entre 1.16 et 1.33.

La Fig.10 montre l'influence des rapports Si/Al des différentes solutions alcalines sur la résistance à la compression des géopolymères synthétisés. On peut voir que la résistance à la

compression augmente avec les proportions Si/Al de 1.16 à 1.95 en donnant des géopolymères de plus en plus denses. Une petite diminution est toutefois observée sur les échantillons au-delà de Si/Al = 1.95.

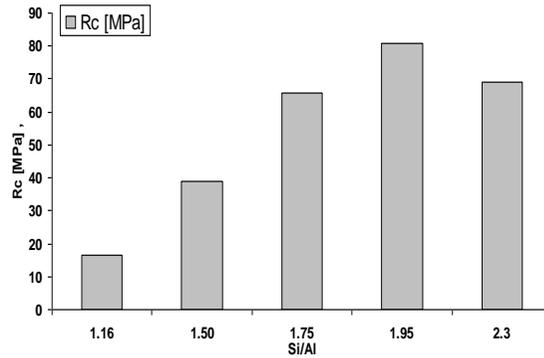
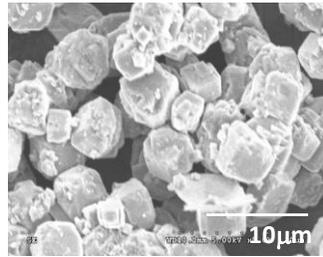
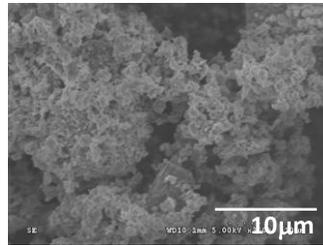


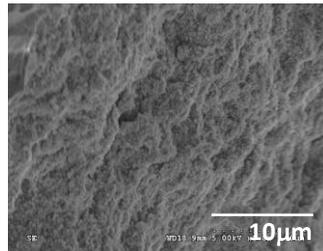
Fig.10. Résistance à la compression en fonction des différents rapports



Si/Al=1



Si/Al=1,2



Si/Al=1,7

Fig.11. Surfaces de fractures de géopolymères aux rapports Si/Al = 1-1.25 et 1.75

Ces résultats expliquent pourquoi le recouvrement par un réseau continu de plus en plus dense de la microstructure est observé en fonction de l'augmentation Si/Al comme illustré par la figure 11. Ils sont aussi en accord avec ceux de RMN MAS où l'on a un déplacement vers les hauts champs des pics montrant plus d'unités  $Q^4(4Al)$  et  $Q^4(3Al)$ , caractéristiques de la matrice géopolymère

#### IV. Conclusion

Ce travail présente les résultats de synthèse de géopolymères obtenus par un processus d'activation alcaline d'un métakaolin. La nature amorphe des échantillons a été examinée via XRD. Elle a révélé la dissolution de matières premières signifiant la présence d'espèce de  $SiO_4$  et  $AlO_4$  dans le solide. Des modifications dans la structure de la matière première sont observées suite à cette activation alcaline. Des bandes dues à des vibrations caractéristiques de liaisons assignées à des ponts oxygène : Si-O-Si et Si-O-Al, sont observées par spectroscopie FTIR. Ces ponts constituent des unités structurelles de base, formant des chaînes tétraédriques de géopolymères. De plus, l'effet significatif des phases secondaires de la matière première sur les spectres a été établi. Les spectres d'analyse par RMN MAS de  $^{29}Si$  et  $^{27}Al$ , des géopolymères ont fournis des informations concernant la coordination des deux atomes dans les structures, confirmant la géopolymérisation. L'analyse quantitative EDX réalisées sur les éléments silicium et aluminium prélevée sur divers points de l'échantillon a permis de suivre les modifications structurales induites lors de la polymérisation. Le degré de polymérisation des géopolymères obtenus par une comparaison du taux Si/Al introduit a été trouvé proche celui obtenu à partir de calculs après prélèvements quantitatifs par EDX en divers points du cliché des géopolymères. Les rapports Si/Al et ceux relatifs au rapport Na/Al (rapport constant proche de 1), donnent des résultats proches de ceux attendus. Ils indiquent un degré élevé de géopolymérisation. L'analyse microscopique a montré que

l'augmentation Si/Al, montre un recouvrement par un réseau continu de plus en plus dense, en fonction du rapport Si/Al, ce qui est corrélé par la résistance à la compression.

#### Références

- [1] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Luckey, A. Palomo and J.S.J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *J Mater Sci* **42** (9) (2007), pp. 2917–2933.
- [2] Duxson, J.L. Provis and G.C. Lukey, The role of inorganic polymer technology in the development of green concrete, *Cem. Concr. Res.* **37** (12) (2007), pp. 1590–1597.
- [3] H. Xu and J.S.J. Van Deventer, Geopolymerisation of multiple minerals, *Miner Eng* **15** (12) (2002), pp. 1131–1139.
- [4] Davidovits J. Properties of geopolymer cements. In: First international conference of alkaline cements and concretes, Kiev, 1994. p. 131–49.
- [5] L. Weng and K. Sagoe-Crentsil, Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: part I—low Si/Al ratio systems, *J Mater Sci* **42** (9) (2007), pp. 2997–3006.
- [6] K. Sagoe-Crentsil and L. Weng, Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: part II—low Si /Al ratio systems, *J Mater Sci* **42** (9) (2007), pp. 3007–3014.
- [7] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, M.A.G. Aranda and A. Palomo, An XRD study of the effect of the  $SiO_2/Na_2O$  ratio on the alkali activation of fly ash, *Cem Concr Res* **37** (5) (2007), pp. 671–679.
- [8] P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil and V. Sirivivatnanon, Kinetics of geopolymerization: role of  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$ , *Cem Concr Res* **37** (4) (2007), pp. 512–518.
- [9] F. Zibouche, H. Kerdjoudj, J.B. d'Espinose de Lacaillerie, H. Van Damme. Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals. 2009. Vol 43, Issue 3-4, Mars 2009, Applied Clay Science
- [10] Massiot D., Fayon F., Capron M. King I., Lee Calve S., Alonso B., Modelling one- and two-dimensional Solid State NMR spectra, *Mag. Res. Chem.* (40), 2002, 70
- [11] J. Davidovits, Scientific tools, X-rays, FTIR, NMR, Geopolymers Chemical Applications (2008), pp. 61–76.
- [12] Phair, J.W., Van Deventer, J.S.J., 2002. Effect of the silicate activator pH on the

- microstructural characteristics of waste-based geopolymers. *International Journal of Mineral Processing* 66 (1–4), 121–143.
- [13] DUPREE R., et al., Magic angle spinning NMR of alkali aluminosilicate glasses, *J. Of Non-Chrys. Solids* (112), 1989, 111
- [14] arbosa, V.F.F., et al., 2000. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Material* 2 (4), 309–317.
- [15] Belkebir A., et al., Structural characterisation of glassy phases in the system Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by MAS and solution NMR, EXAFS and vibrational spectroscopy, *Spec. Acta Part A* (55), 1999, 1323
- [16] PETER DUXSON, et al (2005). “<sup>29</sup>Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels”. *Langmuir* 2005,21,3028-3036.
- [17] Sing, P.S., Bastove, T., Trig, M., 2005. Structural studies of geopolymers by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS-NMR. *Journal of Materials Science* 40, 3951–3961.