

Liège, Belgique  
8-9 Novembre 2018

## ACTIVATION ALCALINE DU KAOLIN BRUT : DESCRIPTION PHYSICO-CHIMIQUE

EMMANUEL Emilie<sup>A</sup>, PARIS Michael<sup>A</sup>, DENELEE Dimitri<sup>A,B</sup>

A, Institut des matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP 44322 Nantes Cedex 3, France

B, IFSTTAR, GERS, EE, F-44344 Bouguenais, France

**Résumé** : Les matériaux alcali-activés sont identifiés comme matériaux alternatifs à l'utilisation de liants à base de ciment Portland (CP), connus pour leurs fortes émissions de CO<sub>2</sub> lors de leur production. La présente étude vise à décrire le comportement d'un kaolin à une activation alcaline sans activation thermique préalable. Ainsi, l'activation alcaline de kaolin brut à l'aide de silicate de sodium (Sil-Na) a été testée à basse température (40°C). L'évolution des systèmes est étudiée par diffraction des rayons X (DRX) et par RMN du solide pour différents temps de cure (7, 56 et 90 jours). L'activation alcaline du kaolin à basse température montre une faible réactivité mise en évidence par la faible dissolution de la kaolinite. La réalisation de prétraitements chimiques à base de NaOH à 5 et 10 M (pendant 1, 3 et 7 jours) accentue la réactivité du kaolin pendant l'activation alcaline. Il apparaît que les conditions de prétraitement permettent de modifier la réactivité du kaolin et des phases formées. En effet, le système (kaolin + Sil-Na) prétraité à 10M révèle la formation de zéolite de type Hydroxysodalite alors qu'à 5M d'autres phases zéolites sont formées. En particulier, après addition de solution de silicate de sodium et 90 jours de cure, le matériau ayant été prétraité à 5M pendant 1 jour montre la formation de Na-Faujasite et d'une phase semblable au géopolymère.

**Mots-clés** : activation alcaline, kaolin, prétraitement chimique, RMN du solide (<sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al), système géopolymère-zéolite.

---

## 1. INTRODUCTION

La production de liants à base de ciment Portland (CP) participe activement au réchauffement climatique de la terre du fait de ses émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. Les matériaux alcali-activés sont largement étudiés afin de substituer partiellement ou totalement les systèmes à base de CP et ainsi de diminuer les émissions globales de CO<sub>2</sub>. Depuis les années 70, l'étude des matériaux alcali-activés ont montré d'excellentes propriétés mécaniques et résistances au feu ou aux acides (Davidovits, 2011; Duxson et al., 2007, 2005a; Fernández-Jiménez et al., 2005; Palomo and Glasser, 1992; Provis, 2018; Rahier et al., 1996; Xu and Van Deventer, 2000).

Ces matériaux synthétisés par activation alcaline d'une source d'aluminosilicates se distinguent en deux classes selon que leurs compositions contiennent ou non du calcium. En présence de Ca, l'activation alcaline (e.g cendres volantes ou laitier de hauts fourneaux) conduit à la formation de phases cimentaires en compétition avec un gel NASH selon les conditions de synthèse (Garcia-Lodeiro et al., 2011). Au contraire, les systèmes sans Ca forment un réseau tridimensionnel, amorphe et totalement polymérisé dont l'archétype est le géopolymère obtenu par activation alcaline du métakaolin (Davidovits, 1991). Cependant, en considérant la demande croissante en CP (*environ 70% d'augmentation estimée entre 2006 et 2050*) (Schneider et al., 2011), la proportion mondiale de cendres volantes et laitier de hauts fourneaux est insuffisante pour remplacer une partie considérable des systèmes cimentaires. Il est alors aisé d'envisager des matériaux alcali-activés ou hybrides fabriqués à partir d'argile calcinée, voire même brute (Heath et al., 2014).

Récemment des études ont montré de bons résultats mécaniques obtenus suite à l'activation alcaline de kaolin brut, i.e, sans calcination préalable, afin de réduire l'impact environnemental provenant de la calcination du kaolin (Esaifan et al., 2015; Hounsi et al., 2014). Dans ce contexte, la compréhension des mécanismes physico-chimiques liés à l'activation alcaline de kaolin brut prend toute son importance. Notamment dans des systèmes alcali-activés où le kaolin est utilisé comme charge minérale. En effet, la réactivité du kaolin est souvent ignorée alors qu'elle pourrait apporter des éléments de compréhension dans des systèmes plus complexes (Liu et al., 2014; Robayo et al., 2016). Nous avons donc choisi pour cette étude le kaolin et nous nous sommes intéressés à l'activation alcaline du kaolin sans activation thermique préalable.

Dans la littérature, la réactivité du kaolin à une activation par une solution de silicates d'alcalins reste faible, les activations par des solutions concentrées d'hydroxydes de sodium ou de potassium ont montré la formation de zéolites. Les zéolites formées dépendent des conditions de synthèses. Ainsi l'activation par des solutions de NaOH de kaolinites de faible cristallinité ou thermiquement activées mènent à des zéolites de type Na-A (Gualtieri et al., 1997) métastables se transformant en Hydroxysodalite (HS) de formule  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ . Au contraire, le même type d'activation de kaolinites bien cristallisées mène directement à la formation de HS (Breck, 1974). Madani et al. (1990) ont également montré que l'activation du métakaolin à 90°C par des solutions de NaOH entraînait l'apparition de zéolite Na-A et de HS pour le kaolin, se transformant tous deux en Phillipsite ( $(\text{K},\text{Na})_2(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ ). Enfin, Bauer et al (1998) ont montré que l'activation de kaolinite par des solutions de KOH conduisait à la formation d'illite métastable préalablement à la formation de zéolites.

Dans cette étude, nous étudions tout d'abord l'activation directe du kaolin par une solution de silicates de sodium (Sil-Na). Puis, en adaptant en idée initialement proposée par MacKenzie et al. (2007) pour l'halloysite, nous réalisons un prétraitement du kaolin à l'aide de solutions de NaOH dans différentes conditions avant de réaliser l'activation alcaline par une solution de silicate de sodium. Les matériaux obtenus sont analysés par diffraction des rayons sur poudre (DRX) et par RMN de l'état solide de <sup>27</sup>Al et du <sup>29</sup>Si. Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence l'effet du prétraitement sur la réactivité du kaolin et sur les phases obtenues.

## 2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

### 2.1. La source alumino-silicatée : Le kaolin Speswhite

Le kaolin utilisé est le kaolin Speswhite® (Kspw) provenant de gisements au sud-ouest de l'Angleterre. La composition chimique du kaolin a été déterminée par analyse de fluorescence X et est

donnée dans le Tableau 1. Les principaux minéraux le composant sont la Kaolinite, la Muscovite et le Quartz. Les tailles des particules sont comprises entre 10 et 0,2  $\mu\text{m}$  avec un D50 de 0,7  $\mu\text{m}$ .

Les solutions de prétraitements sont des solutions aqueuses de NaOH à des concentrations de 5M et 10M. La solution industrielle de Sil-Na (Géosil® N° 34417) a été fournie par Wöllner. Le rapport massique  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  est de 1,70 et la teneur en matière sèche est de 44%.

Tableau 1 : Composition chimique du kaolin en pourcentage massique d'oxydes (Chemeda, 2015).

Composition chimique (%)								
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	LOI <sup>(1)</sup>
49,2	34,5	1,2	1,7	0,1	0,2	trace	trace	12,0

<sup>(1)</sup> LOI = Perte au feu à 1000°C

## 2.2. Synthèse

Le prétraitement du kaolin a été effectué par ajout d'une solution de NaOH à 5 ou 10M. Le kaolin prétraité est homogénéisé manuellement puis placé dans un réacteur fermé afin d'éviter la formation de carbonates. Les prétraitements sont réalisés à température ambiante et les durées de prétraitement considérées sont 1, 3 et 7 jours.

L'activation alcaline du kaolin (brut ou prétraité) par le Sil-Na est réalisée à température ambiante et homogénéisation manuelle.

Les échantillons sont ensuite placés en réacteurs fermés pour des temps de cures s'étalant de 7 à 90 jours à une température de 40°C. En fin de cure, les échantillons sont congelés à -22 ° C puis lyophilisés pendant 48h avant d'être broyés manuellement.

Le tableau 2 donne les ratios molaires des différents échantillons synthétisés.

Tableau 2 : Ratios molaires théoriques des différents échantillons synthétisés.

	Si/Al	Si/Na	Al/Na	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$
<b>Kaolin brut</b>	1,8	1,7	1	8
<b>Kaolin prétraité à 5M</b>	1,8	1,3	0,7	11
<b>Kaolin prétraité à 10M</b>	1,8	1	0,6	9

## 2.3. Méthodes d'analyses

Les diffractogrammes aux rayons X ont été obtenus avec un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance. La tension et le courant de service ont été fixés à 40 kV et 40 mA. Le diffractomètre est équipé d'un tube à anticathode de cuivre ( $\text{Cu-K}\alpha$  :  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Les diffractogrammes de poudres désorientées ont été enregistrés entre  $2^\circ 2\theta$  et  $60^\circ 2\theta$  avec un pas de  $0,017^\circ 2\theta$  et un temps de mesure de 1 seconde par pas.

Les spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  ont été réalisés sur un spectromètre Bruker Avance III 300 MHz en utilisant une sonde MAS 7mm. Les spectres ont été obtenus par excitation directe ( $\pi/2$  à un champ radiofréquence de 45 kHz) et acquis en rotation à l'angle magique à une fréquence de rotation de 5 kHz. Le temps de répétition entre 2 scans a été fixé à 60s.

Les spectres RMN du  $^{27}\text{Al}$  ont été réalisés sur un spectromètre Bruker Avance III 500 MHz en utilisant une sonde MAS 2,5mm. Les spectres ont été obtenus par excitation directe ( $\pi/14$  à un champ radiofréquence de 11 kHz) et acquis en rotation à l'angle magique à une fréquence de rotation de 30 kHz. Le temps de répétition entre 2 scans a été fixé à 1s.

Un découplage  $^1\text{H}$  (champ radiofréquence de 60 kHz) a été utilisé pendant l'acquisition des spectres  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$ . Les déplacements chimiques sont référencés par rapport au tétraméthylsilane pour le  $^{29}\text{Si}$  et une solution aqueuse de  $\text{AlNO}_3$  pour l' $^{27}\text{Al}$ .

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1 Activation Alcaline directe du kaolin

La Figure 1 montre les diffractogrammes du kaolin Speswhite avant et après activation alcaline au Sil-Na à 40°C pendant 7 jours. On peut observer la diminution de l'intensité des pics caractéristiques de la kaolinite et de la muscovite indiquant à la fois une dissolution partielle et une perte de cristallinité de ces phases. On observe également la présence de Thermonatrite ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) issue de la réaction du sodium avec le  $\text{CO}_2$  présent lors de la fermeture du réacteur.

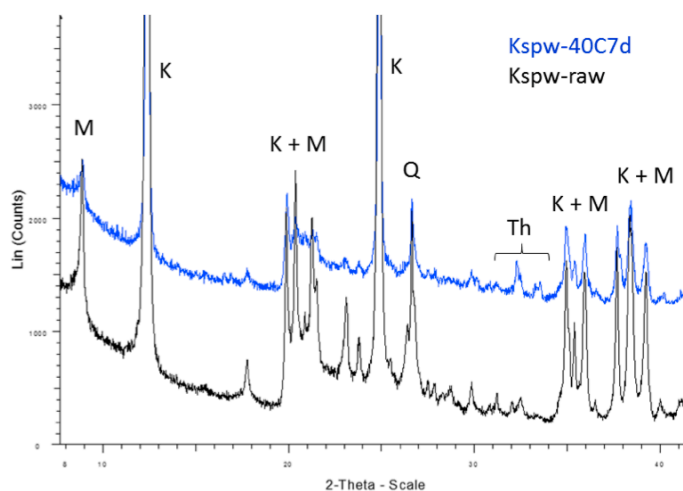


Figure 1: Diffractogrammes X du kaolin Speswhite brut et activé par du Sil-Na. K: kaolinite; M: Muscovite; Q: quartz; Th: Thermonatrite ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

La raie à 3 ppm du spectre RMN de  $^{27}\text{Al}$  du kaolin brut (Figure 2a) correspond à l'aluminium en coordinence octaédrique. Il est majoritairement dominé par l'aluminium de la kaolinite avec une plus faible contribution des couches octaédriques (couches O) de la muscovite. Le pic à 70 ppm est associé à l'aluminium en coordinence tétraédrique et correspond à l'aluminium des couches T de la muscovite et des substitutions du silicium en aluminium de la couche T de la kaolinite. Après activation alcaline par le Sil-Na, il apparaît un pic centré à 62 ppm correspondant également à des aluminiums en coordinence tétraédrique. Le kaolin étant la seule source d'aluminium dans le système, la faible intensité de ce pic démontre la faible dissolution du kaolin dans ces conditions d'activation.

La raie à -91,5 ppm du spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  (Figure 2b) est associée au silicium de la couche T de la kaolinite. Après activation, il apparaît deux signaux supplémentaires à -78 et -86 ppm. Un déplacement chimique de -78 ppm peut facilement être attribué à des espèces  $\text{Q}_1$  (Dans la nomenclature  $\text{Q}_n(\text{mAl})$ , n représente le nombre de liaisons Si-O-X avec X=Si ou Al et m représente le nombre d'Al substituant le Si dans la seconde sphère de coordination du Si central,  $0 \leq n \leq 4$  et  $0 \leq m \leq n$ ). De plus, en considérant la faible dissolution de la kaolinite, nous attribuons principalement la raie à -86 ppm à des espèces  $\text{Q}_2$ . Cependant, la présence d'un signal à 62 ppm en RMN du  $^{27}\text{Al}$  indique qu'une partie du signal  $^{29}\text{Si}$  à -86 ppm doit être attribuée à des espèces  $\text{Q}_4(4\text{Al})$ . Ces déplacements chimiques du  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  correspondent à ceux de l'HS. La formation de HS par activation avec une solution de silicate alcalin a déjà été observée par Berg et al. (1970). Puisque cette phase n'est pas détectée par DRX, il est possible qu'elle n'existe ici que sous forme de germes.

Ainsi, l'activation alcaline par une solution de silicate de sodium du kaolin Speswhite mène principalement à la formation de chaînes de silicates formées à partir de la solution de silicate même, indépendamment de la présence du kaolin et d'une faible quantité de HS provenant de la dissolution du kaolin.

Afin de favoriser la réactivité entre le kaolin et la solution d'activation, nous avons entrepris de prétraiter le kaolin à la soude avant son activation par la solution de Sil-Na. Toutefois, avant décrire les effets du prétraitement sur l'activation alcaline, nous allons tout d'abord décrire l'effet du prétraitement sur le kaolin avant l'ajout de Sil-Na.

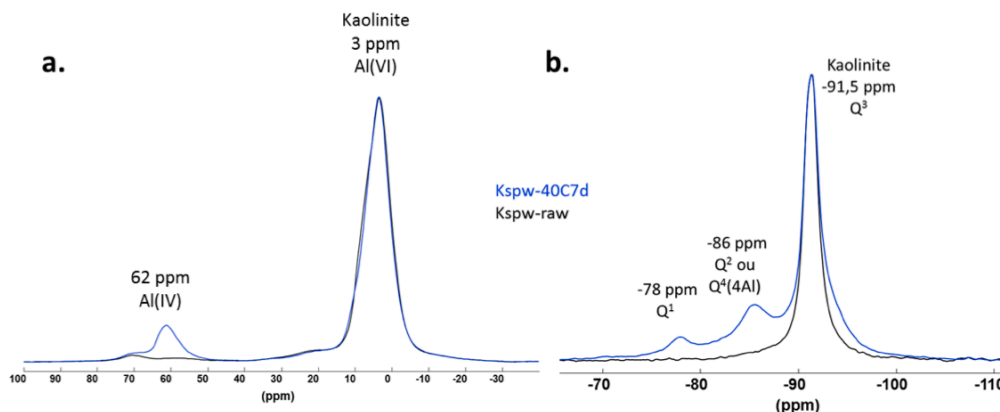


Figure 2: (a.) Spectres de RMN de  $^{27}\text{Al}$  du kaolin brut et du kaolin activé par du Sil-Na et après 7 jours de cure ; (b.) Spectres de RMN du  $^{29}\text{Si}$  du kaolin brut et du kaolin activé par du Sil-Na et après 7 jours de cure. Les spectres sont normalisés au signal de la kaolinite.

### 3.2 Effet du prétraitement chimique sur le kaolin

La Figure 3b montre les diffractogrammes du kaolin prétraité avec une solution de NaOH à 10M pendant 1, 3 et 7 jours. On observe la dissolution progressive de la kaolinite et de la muscovite. A 1 jour de prétraitement, apparaît également de la Natrite ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) dont la quantité décroît à 3 et 7 jours au profit de la Thermonatrite. Enfin, il apparaît, à 3 jours, de l'HS dont la proportion décroît à 7 jours.

Cette évolution est parfaitement en accord avec l'observation des spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  (Figure 4d) qui montrent l'apparition à 3 jours d'une raie à -86 ppm dont l'intensité diminue à 7 jours. De même, le signal RMN du  $^{27}\text{Al}$  à 63 ppm, associée à l'HS, est clairement visible à 3 et 7 jours de prétraitement. Ainsi, nous observons qu'en accord avec la littérature, l'activation de kaolinite bien cristallisée par une solution de NaOH à 10M mène à la formation directe de HS. Il est à noter que les signaux à -78 et -82 ppm laissent supposer l'existence d'une faible quantité de chaînes de silicates.

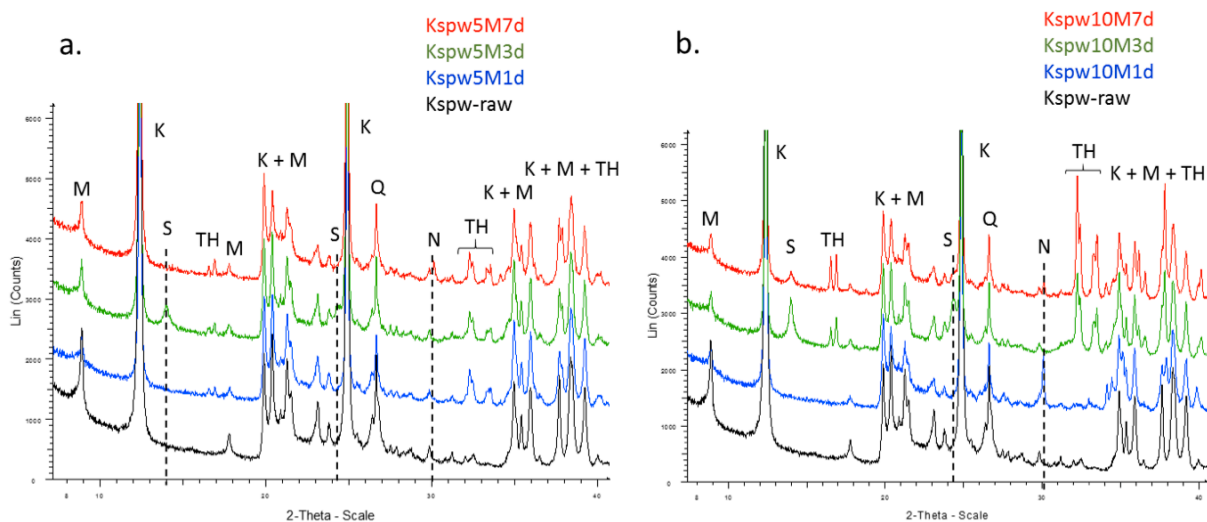


Figure 3 : Diffractogrammes X du kaolin prétraité avec une solution de NaOH à 5M (a) et à 10M (b) pendant 1, 3 et 7 jours. K: kaolinite; M: Muscovite; Q: quartz; S: Hydroxysodalite ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ); N : Natrite ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et Th: Thermonatrite ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Du point de vue de la DRX, l'effet du prétraitement à 5M est très similaire à celui observé à 10M. Les diffractogrammes (Figure 3a) montrent en effet la dissolution progressive de la kaolinite et de la muscovite, la formation de natrite puis thermonatrite. De même, il apparaît de l'HS à 3 jours de prétraitement qui, ici, n'est plus observable à 7 jours. Cependant, contrairement aux observations réalisées à 10M, cette évolution de la quantité de HS n'est pas observable sur les spectres RMN. Au

contraire, les spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  montrent des pics de même intensité à -86 ppm à 1 et 3 jours. De plus, ce pic subsiste à 7 jours de prétraitement alors que la DRX ne détecte plus de HS. Par RMN du  $^{27}\text{Al}$ , on observe une diminution progressive de l'intensité du pic à 62 ppm avec le temps de prétraitement. Cela indique que la quantité d'aluminium tétraédrique dans le système diminue progressivement au profit d'aluminium octaédrique. Ce changement de coordinence de l'aluminium pourrait s'expliquer par la formation d'Illite à partir du potassium libéré par la dissolution de la muscovite (Bauer et al., 1998). Malheureusement, les déplacements chimiques des raies du  $^{29}\text{Si}$  de la muscovite ( $\text{Q}_3(1\text{Al})$ ) et de l'HS ( $\text{Q}_4(4\text{Al})$ ) sont identiques (-86 ppm). Ainsi, la variation complexe des intensités des raies RMN peut s'expliquer par la compétition entre la formation d'Illite et de HS dont une partie de cette dernière pourrait être mal cristallisée ou sous forme de petites particules, ou en quantité trop faible pour être détectable par DRX.

Ainsi, le prétraitement du kaolin Speswhite avec une solution de NaOH à 5M montre une chimie beaucoup plus complexe et variée que le prétraitement à 10M. Ces différences influencent très fortement les effets de l'activation alcaline du kaolin prétraité que nous allons maintenant décrire.

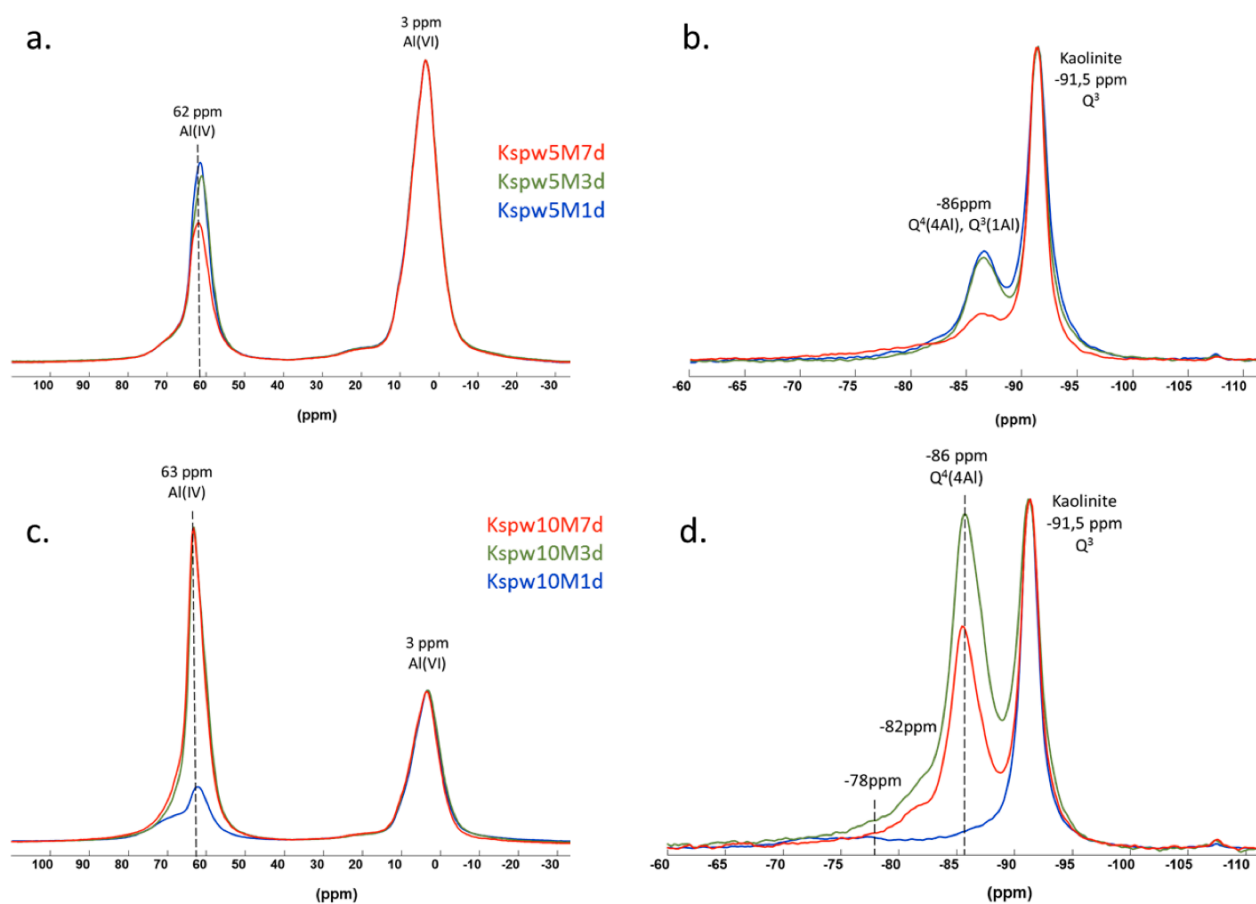


Figure 4: Spectres de RMN de  $^{27}\text{Al}$  et de  $^{29}\text{Si}$  de kaolin prétraité à 5 M (a,b) et 10 M (c,d) pendant 1, 3 et 7 jours. Les spectres sont normalisés au signal de la kaolinite.

### 3.3 Activation alcaline du kaolin prétraité à 5 et 10 M

La Figure 5 montre les diffractogrammes du kaolin prétraité à 10 M pendant 3 jours et activé par du Sil-Na à 7, 56 et 90 jours de cure. A 7 jours, il se forme des silicates de sodium hydratés (PDF 71-0657) de formule  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  qui ne sont plus observés pour les temps de cure plus longs. On observe également que la quantité de HS augmente nettement entre 7 et 56 jours de cure puis se stabilise. On observe le comportement opposé pour la kaolinite et la muscovite qui se dissolvent clairement jusqu'à 56 jours.

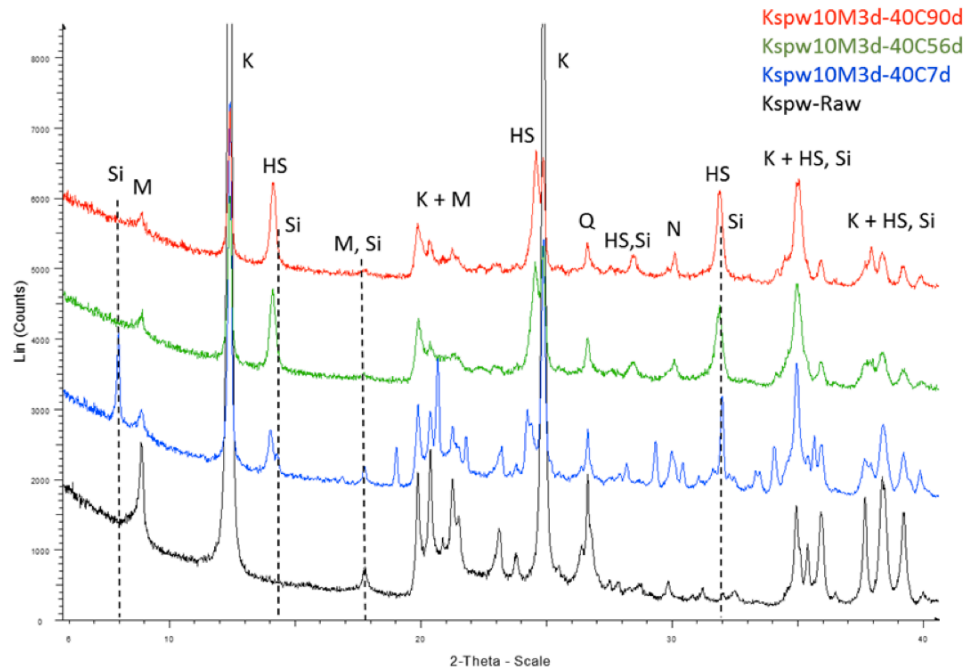


Figure 5: Diffractogrammes X du kaolin prétraité à 10 M pendant 3 jours et activé par du Sil-Na après 7, 56 et 90 jours de cure. K: kaolinite, M; muscovite, Q: Quartz, HS: hydroxysodalite, Si: silicate de sodium

L'augmentation de l'intensité de la raie à 63 ppm des spectres RMN de  $^{27}\text{Al}$  (Figure 6a) montre que la kaolinite continue à se dissoudre et confirme l'évolution de la quantité de HS observée par DRX. Les spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  montrent une diminution importante du signal à -86 ppm et l'apparition d'un signal à -70 ppm associé à des espèces  $\text{Q}_0$ . Il est probable que l'ajout de la solution de silicate de sodium ait entraîné une dissolution partielle de l'HS qui se reforme avant 56 jours. Les spectres du  $^{29}\text{Si}$  montrent également l'apparition des signaux intenses à -77 et -84 ppm respectivement attribués aux espèces  $\text{Q}_1$  et  $\text{Q}_2$  prouvant la formation de chaînes de silicates à 56 jours de cure. L'intensité de ces raies et l'absence de signal en diffraction démontrent que ces chaînes appartiennent à des phases très mal cristallisées.

Ce comportement est très similaire à celui obtenu par activation directe du kaolin brut. En effet, l'activation alcaline par le Sil-Na du kaolin Speswhite avait alors principalement mené à la formation de chaînes de silicates formées à partir de la solution de silicate même et d'une faible quantité de HS. Il apparaît ici, que la formation d'HS initiée lors du prétraitement n'a pas permis de modifier le mécanisme réactionnel puisqu'on obtient également la formation de chaînes de silicates.

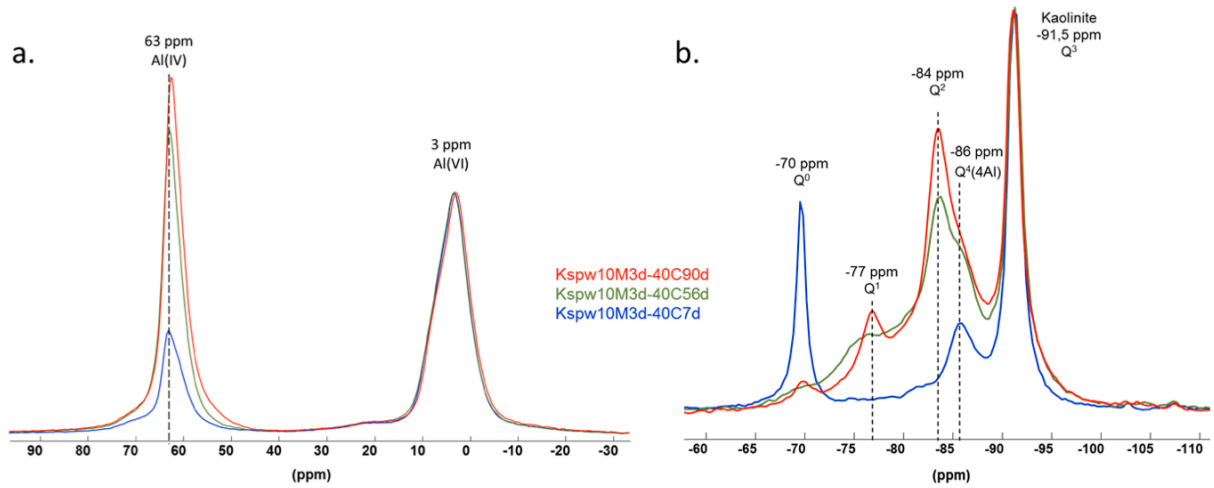


Figure 6: Spectres de RMN de  $^{27}\text{Al}$  (a) et de  $^{29}\text{Si}$  (b) du kaolin prétraité à 10 M pendant 3 jours et activé par du Sil-Na après 7, 56 et 90 jours de cure. Les spectres sont normalisés au signal de la kaolinite.

Le traitement par une solution de NaOH à 5M offre une réactivité après l'activation au Sil-Na très différente de celle obtenue par le traitement à 10M. En effet, la Figure 7 montre les diffractogrammes du kaolin prétraité à 5M pendant 1 et 7 jours et activé par du Sil-Na après 90 jours de cure. A 7 jours de prétraitement, on observe la présence de Phillipsite qui pourrait provenir de la transformation de l'HS (Madani et al., 1990). Les raies à -102, -97 et -87 ppm des spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  (figure 8b) peuvent être attribuées sans ambiguïté aux sites  $\text{Q}_4(1\text{Al})$ ,  $\text{Q}_4(2\text{Al})$ ,  $\text{Q}_4(4\text{Al})$  de la Phillipsite, le site  $\text{Q}_4(3\text{Al})$  étant masqué par le signal de la kaolinite. Les intensités de ces signaux confirment la présence d'une quantité importante de Phillipsite  $((\text{K},\text{Na})_2(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ . De plus, les raies à -78 et -84 ppm montrent également la présence de chaînes de silicates.

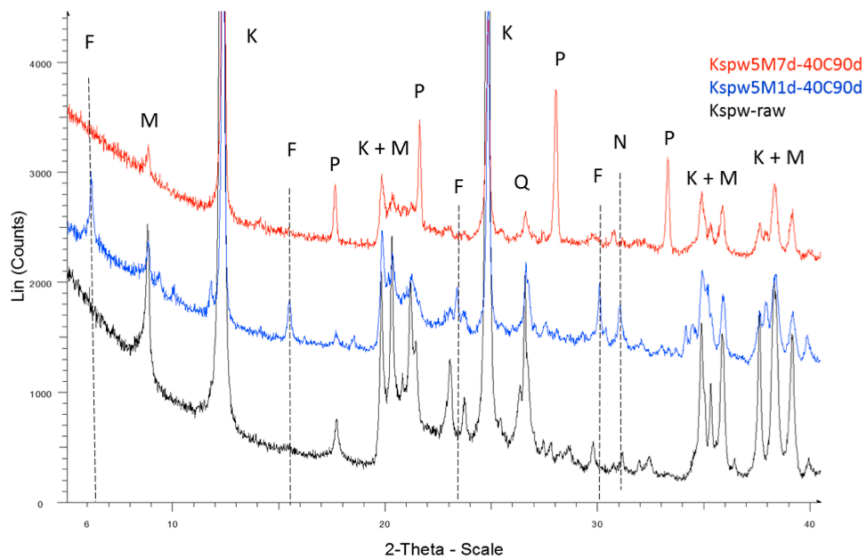


Figure 7: Diffractogrammes X du kaolin prétraité à 5M pendant 1 et 7 jours et activés par du Sil-Na après 90 jours de cure. K : Kaolinite; M : Muscovite; Q : Quartz; F : Faujasite-Na de type X  $(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_8)$ ; P : Phillipsite  $((\text{K},\text{Na})_2(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ .

Le diffractogramme du kaolin prétraité à 5M pendant 1 jour et activé par du Sil-Na après 90 jours de cure ne montre pas la présence de Phillipsite mais d'une autre zéolite, la Na-Faujasite de formule  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$ . A la différence de l'HS pour lequel le rapport Si/Al est égal à 1, ceux de la Phillipsite et de la Na-Faujasite sont supérieurs à 1. Il semblerait donc que, dans ces conditions particulières (prétraitement à 5M), les espèces silicates de la solution de silicates aient réagi avec l'aluminium et le silicium libérés par la dissolution du kaolin. Ce comportement contraste fortement



avec ceux observés pour les autres conditions expérimentales où le kaolin n'avait montré que peu de réactivité avec la solution de silicates de sodium.

En complément du signal de la kaolinite à -91 ppm et du pic à -86 ppm déjà observable lors du prétraitement, le spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  (Figure 8b) montre un large et intense signal s'étalant de -70 à -100 ppm. Le spectre RMN de l' $^{27}\text{Al}$  montre pour sa part un signal symétrique à 59 ppm. Ce signal et le signal large obtenu en RMN du  $^{29}\text{Si}$  sont similaires aux signatures RMN du géopolymère obtenu à partir de métakaolin. Ainsi, il semblerait que le prétraitement du kaolin pendant 1 jour avec une solution de NaOH à 5M avant activation alcaline par une solution de silicate de sodium permettent la formation d'une phase géopolymère après 90 jours de cure à 40°C. D'après la position du barycentre du signal RMN du  $^{29}\text{Si}$ , on peut évaluer le rapport Si/Al pour cette phase à ~1,5 (Duxson et al., 2005b).

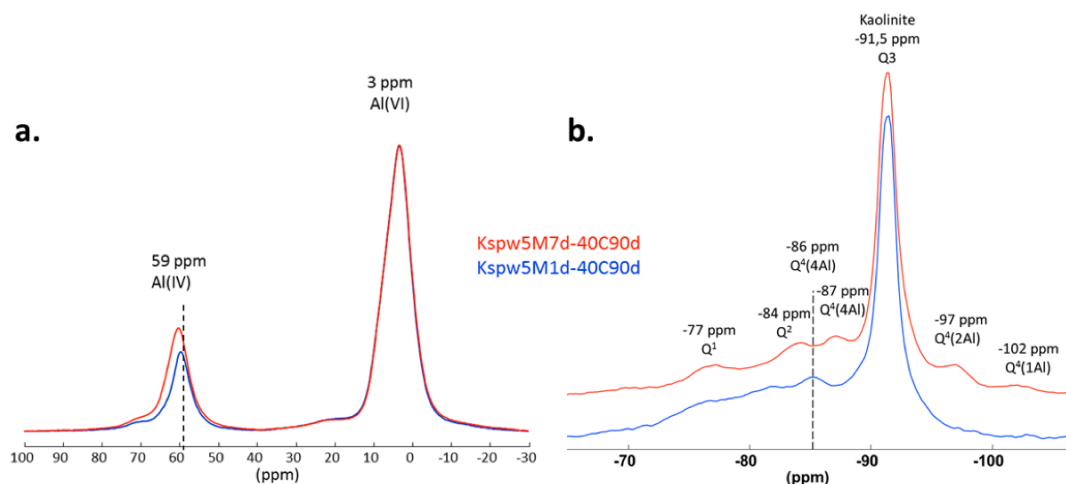


Figure 8 : Spectres de RMN de  $^{27}\text{Al}$  (a) et de  $^{29}\text{Si}$  (b) du kaolin prétraité à 5M pendant 1 et 7 jours et activé par du Sil-Na après 90 jours de cure. Les spectres sont normalisés au signal de la kaolinite.

#### 4. CONCLUSION

L'activation alcaline de kaolin brut à basse température conduit à la formation de chaînes de silicates issus principalement des espèces silicates de la solution d'activation et d'une faible quantité d'HS. La présence de ces chaînes indique une faible réactivité entre les espèces dissoutes du kaolin et les silicates de la solution d'activation. Le même mécanisme se produit lorsque le kaolin est prétraité à 10M pendant 3 jours avant l'activation alcaline. Lors de ces prétraitements à 10M, il se forme en outre une importante quantité de HS qui persiste après l'ajout de Sil-Na. Au contraire, la quantité de HS à 5M est faible, et l'activation alcaline entraîne l'apparition de Phillipsite ou de Na- Faujasite. De plus, dans le cas du kaolin prétraité à 5M pendant 1 jour, une phase géopolymère est également identifiée par RMN de l' $^{27}\text{Al}$  et du  $^{29}\text{Si}$ . Il en résulte que sous certaines conditions de prétraitement, la réactivité du kaolin et de la solution d'activation soit amélioré et mène à la formation de la phase géopolymère. Cette étude a mis en évidence la différence de réactivité obtenue lors de l'activation alcaline de kaolin prétraité chimiquement. Il est donc possible d'activer le kaolin sans prétraitement thermique préalable. Pour la suite de l'étude d'autres types de kaolins seront étudiés afin de valider l'effet des prétraitements chimiques à 5 et 10 M lors de l'activation alcaline.

#### 5. RÉFÉRENCES

Bauer, A., Velde, B., Berger, G., 1998. Kaolinite transformation in high molar KOH solutions. Appl. Geochem. 13, 619–629.

- Berg, L.G., Demidenko, B., Remiznikova, V.A., Nizamov, M.S., 1970. Unfired finishing building materials based on kaolin. *Stroit. Mater.* 10.
- Breck, D.W., 1974. *Zeolite molecular sieves.*, John Wiley & Sons, New York. ed.
- Chemeda, Y., 2015. Effect of hydrated lime on kaolinite surface properties and its rheological behaviour. Université de Nantes.
- Davidovits, J., 2011. *Geopolymer Chemistry & Applications*, 3rd ed.
- Davidovits, J., 1991. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *J Therm Anal* 37, 1633–1656.
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., van Deventer, J.S.J., 2007. Geopolymer technology: the current state of the art. *J. Mater. Sci.* 42, 2917–2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>
- Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., Mallicoat, S.W., Kriven, W.M., van Deventer, J.S.J., 2005a. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 269, 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>
- Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., Separovic, F., van Deventer, J.S.J., 2005b. <sup>29</sup>Si NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels. *Langmuir* 21, 3028–3036. <https://doi.org/10.1021/la047336x>
- Esaifan, M., Rahier, H., Barhoum, A., Khoury, H., Hourani, M., Wastiels, J., 2015. Development of inorganic polymer by alkali-activation of untreated kaolinitic clay: Reaction stoichiometry, strength and dimensional stability. *Constr. Build. Mater.* 91, 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.04.034>
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Criado, M., 2005. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cem. Concr. Res.* 35, 1204–1209. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.08.021>
- García-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., Macphee, D.E., 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. *Cem. Concr. Res.* 41, 923–931. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.05.006>
- Gualtieri, A., Norby, P., Artioli, G., Hanson, J., 1997. Kinetics of formation of zeolite Na-A [LTA] from natural kaolinites. *Phys. Chem. Miner.* 24, 191–199.
- Heath, A., Paine, K., McManus, M., 2014. Minimising the global warming potential of clay based geopolymers. *J. Clean. Prod.* 78, 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.046>
- Hounsi, A.D., Lecomte-Nana, G., Djétéli, G., Blanchart, P., Alowanou, D., Kpelou, P., Napo, K., Tchangbédji, G., Praisler, M., 2014. How does Na, K alkali metal concentration change the early age structural characteristic of kaolin-based geopolymers. *Ceram. Int.* 40, 8953–8962. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.052>
- Liu, Q., Tong, T., Liu, S., Yang, D., Yu, Q., 2014. Investigation of using hybrid recycled powder from demolished concrete solids and clay bricks as a pozzolanic supplement for cement. *Constr. Build. Mater.* 73, 754–763. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.066>
- MacKenzie, K.J.D., Brew, D.R.M., Fletcher, R.A., Vagana, R., 2007. Formation of aluminosilicate geopolymers from 1:1 layer-lattice minerals pre-treated by various methods: a comparative study. *J. Mater. Sci.* 42, 4667–4674. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0173-x>
- Madani, A., Aznar, A., Sanz, J., Serratosa, J.M., 1990. Silicon-29 and aluminum-27 NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites: influence of thermal preactivation. *J. Phys. Chem.* 94, 760–765.
- Palomo, A., Glasser, F.P., 1992. Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin. *Br. Ceram. Trans. J.* 91, 107–112.
- Provis, J.L., 2018. Alkali-Activation of Calcined Clays – Past, Present and Future, in: Martirena, F., Favier, A., Scrivener, K. (Eds.), *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 372–376. [https://doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9\\_60](https://doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9_60)
- Rahier, H., MELE, B.V., BIESEMANS, M., WASTIELS, J., WU, X., 1996. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses 9.
- Robayo, R.A., Mulford, A., Munera, J., Mejía de Gutiérrez, R., 2016. Alternative cements based on alkali-activated red clay brick waste. *Constr. Build. Mater.* 128, 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.023>
- Schneider, M., Romer, M., Tschudin, M., Bolio, H., 2011. Sustainable cement production—present and future. *Cem. Concr. Res.* 41, 642–650. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.019>
- Xu, H., Van Deventer, J.S.J., 2000. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *Int. J. Miner. Process.* 59, 247–266.