



N° d'ordre 28/2017

## Faculté des Sciences et Techniques

### Centre Des Etudes Doctorales : Sciences Et Techniques De L'ingénieur

**THESE**

Présentée par

**Fouzia ALLALI**

Pour l'obtention de grade de

**DOCTEUR** en Sciences et Génie de la Matière, de la Terre et de la Vie

Spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux et des Procédés**

## **Caractérisation physico–chimique des enduits des monuments historiques et étude de nouveaux géomatériaux pour leur restauration.**

Soutenue le 17/07/2017 devant la commission d'examen composée de :

Nom et Prénom	Etablissement	
IJJAALI Mustapha	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Président
EL HAFIANE Youssef	Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges, France	Rapporteur
HANNACHE Hassan	Faculté des sciences Ben M'Sik de Casablanca	Rapporteur
El GHADRAOUI El Houssine	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Rapporteur
ROSSIGNOL Sylvie	Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges, France	Examineur
ZEROUALE Abdelaziz	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Examineur
IDRISSI KANDRI Nouredine	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Directeurs de thèse

**Année universitaire : 2016-2017**

## Remerciements

Ce travail a été mené au Laboratoire de la Chimie Appliquée (LCA) au sein de la Faculté des Sciences et Techniques de Fès (FSTF) grâce au soutien financier du Centre Nationale de la Recherche Scientifique et Technique du Maroc (CNRST). Que la famille du défunt Monsieur Driss ABOUTAJDINE, trouve ici mes sincères condoléances.

Je remercie vivement le professeur IJJALLI Mustapha Doyen de la FST d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.

Je remercie également le professeur EL HADRAMI El Mestafa vice Doyen chargé de la recherche scientifique et de la coopération de la FST et Directeur du Centre d'Etude Doctorale de m'avoir accueillie au sein de son centre.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mme Sylvie ROSSIGNOL et Mr Emmanuel JOUSSEIN qui m'ont ouvert les portes de leur laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), au Centre Européen de la Céramique (CEC) de Limoge (France).

J'adresse toute ma gratitude au professeur IDRISSI KANDRI Nouredine de m'avoir accueilli dans son équipe, pour le temps conséquent qu'il m'a accordé ainsi que pour ses qualités pédagogiques et scientifiques.

Je tiens à remercier les professeurs EL HAFIANE Youssef de ENSCI - SPCTS de Limoges, HANNACHE Hassane de la Faculté des Sciences de l'Université Ben M'SIK de Casablanca et EL GHADRAOUI El Houssine de la FST de Fès d'avoir accepté d'être rapporteurs et de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Madame ROSSIGNOL Sylvie professeur au laboratoire SPCTS de Limoges et Monsieur ZEROUALE Abdelaziz professeur à la FST de Fès d'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je témoigne aussi toute ma gratitude à Monsieur AZZOUZI, inspecteur des monuments historiques de Taza, et toutes les personnes qui m'ont aidé dans le choix des sites historiques et dans le prélèvement des échantillons.

Un grand merci pour leur sympathie et leur chaleureux accueil à mes collègues du laboratoire (SPCTS), particulièrement : Lamyaa, Najet, Amenni, William, Fabrice, Julie, Laitteicia et David.

Je garderai aussi un excellent souvenir de l'ensemble des moments passés avec mes collègues du Laboratoire LCA : Manal MONSIF, Asmae ISMAILI M'HAMDI, Fatine BENNANI, Yassine KHERBACH, Ismail MAAROUF, Latifa HAJJI et Salma BOURICHI.

Mes derniers et plus vifs remerciements s'adressent à toute ma famille et mes amis, sans qui je n'aurais pas été jusque-là et qui m'ont apporté le soutien affectif et moral dont j'avais besoin au cours de mes années de thèse.

# Table des matières

---

Introduction .....	1
Partie I : Synthèse bibliographique .....	4
Chapitre I : Aperçu sur les monuments historiques marocains et généralités sur les enduits	5
I. Types de monuments historiques.....	5
A. Tissus urbains anciens : Médinas .....	5
B. Architectures vernaculaires .....	5
C. Monuments religieux.....	6
D. Monuments militaires et défensifs .....	6
II. Matériaux et techniques de construction des monuments historiques.....	6
A. Pisé .....	6
B. Moellon.....	7
C. Brique en terre cuite traditionnelle .....	7
III. Généralités sur les enduits.....	8
A. Définition.....	8
B. Historique des enduits .....	8
C. Types d'enduit .....	9
1. Enduits à base de terre .....	9
2. Enduits à base de plâtre.....	9
3. Enduit à base de ciment .....	10
4. Enduits à base de chaux .....	10
D. Composition et mise en œuvre des enduits à base de chaux .....	15
1. Composition.....	15
2. Mise en œuvre.....	15
E. Types de dégradation des enduits historiques.....	16
1. Altérations physiques.....	16

2. Les altérations chimiques .....	18
3. Altérations biologiques .....	19
F. Enjeux de la restauration des monuments.....	20
1. Définition de la restauration.....	20
2. Chartes internationales de la restauration .....	20
3. Préservation du patrimoine architectural au Maroc .....	21
Chapitre II : Généralités sur les géopolymères .....	22
I. Définition .....	22
II. Précurseurs des géopolymères.....	23
A. Activateurs alcalins .....	23
1. Bases fortes minérales.....	23
2. Silicates alcalins.....	23
3. Carbonate de sodium.....	24
B. Sources d'aluminosilicate.....	24
III. Chimie des géopolymères .....	25
A. Structure des géopolymères.....	25
B. Mécanisme de la géopolymérisation .....	26
IV. Propriétés des géopolymères.....	28
A. Résistance mécanique.....	28
B. Durabilité .....	29
Chapitre III : Etat des lieux de la restauration de quelques monuments historiques marocains et intérêt de l'étude. ....	31
I. Vestiges étudiés .....	31
A. Muraille historique de Bab el Had de la ville de Rabat.....	31
B. Muraille historique de Bab Chaafa de la ville de Salé .....	32
C. Mausolée Moulay Idriss de la ville de Fès .....	33

D. Enceinte de la Medina de Taza.....	33
II. Restauration actuelle des enduits au Maroc .....	34
III. Intérêt de l'étude.....	35
Partie II : Partie Expérimentale .....	37
Chapitre I : Matériels et Méthodes .....	38
I. Echantillons d'enduits et précurseurs des géomatériaux .....	38
A. Enduits originaux et de restauration .....	38
B. Précurseurs utilisés pour l'élaboration des géomatériaux .....	41
II. Protocoles expérimentaux et nomenclatures des matériaux élaborés.....	42
A. Méthode de séparation liant-agrégats des enduits du mausolée Moulay Idriss, Fes .....	42
B. Géomatériaux obtenus par substitution du metakaolin dans un géopolymère par les matériaux traditionnels de restauration .....	44
1. Protocole d'élaboration.....	44
2. Nomenclature.....	45
C. Géomatériaux à base de la solution de silicate de sodium, du sable calcaire ou de chaux éteinte en présence d'additifs : $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{NaOH}$ ou $\text{AlO}(\text{OH})$ .....	46
1. Protocole d'élaboration.....	46
2. Nomenclatures des échantillons.....	47
III. Description des techniques de caractérisation.....	48
A. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	48
B. Diffraction aux rayons X .....	50
C. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD /ATG) .....	52
D. Fluorescence X.....	53
E. Résistance à la compression .....	54
F. Microscopie Électronique à Balayage.....	55
G. Dureté Vickers.....	57

Chapitre II : Résultats de caractérisation des enduits originaux et de restauration de quelques monuments historiques Marocains.....	59
I. Enduits de la muraille de Bab Elhad de la ville de Rabat.....	59
A. Fluorescence X.....	59
B. Diffraction aux Rayons X.....	60
C. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	61
D. Analyse thermique différentielle et gravimétrique ATD/ATG.....	62
E. Bilan des caractérisations physico-chimiques des enduits de la muraille de la ville de Rabat.....	63
II. Enduit de la muraille de Bab Chaafa de la ville de Salé.....	64
A. Fluorescence X.....	64
B. Diffraction aux rayons X.....	65
C. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	66
D. Analyse thermique différentielle et gravimétrique ATD/ATG.....	67
E. Analyse des matières premières utilisées pour l'élaboration de l'enduit de restauration par diffraction aux rayons X.....	68
1. Analyse de la chaux.....	69
2. Analyse du sable.....	69
3. Analyse de la terre rouge.....	70
F. Bilan d'analyse des enduits de la muraille de Bab Chaafa de Salé.....	71
III. Enduits du mausolée Moulay Driss de la ville de Fès.....	71
A. Fluorescence X.....	71
B. Diffraction aux rayons X.....	72
C. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	73
D. Analyse thermique différentielle et gravimétrique ATD/ATG.....	74
E. Caractérisation par DRX des fractions liant et agrégat contenus dans A <sub>3</sub> et B <sub>3</sub> .....	76

F. Bilan d'analyses des résultats de caractérisation des enduits du mausolée Moulay Idriss de Fès.....	79
IV. Enduits des murailles de l'enceinte de Taza .....	80
A. Fluorescence X.....	80
B. Diffraction aux rayons X .....	81
C. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier. ....	81
D. Analyse thermique gravimétrique et différentielle ATG/ATD .....	82
E. Bilan d'analyse des enduits de l'enceinte de Taza. ....	84
V. Conclusion.....	84
Chapitre III : Etude de la substitution du metakaolin par le sable calcaire et la chaux éteinte dans les matériaux géopolymères.....	86
Introduction .....	86
I. Etude de la substitution du Metakaolin par le sable calcaire .....	87
A. Cas d'utilisation de silicates de sodium ( $MK_{1-x}C_xSiNa$ ).....	87
1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	87
2. Diffraction aux rayons X .....	90
3. Résistance à la compression.....	91
B. Cas d'utilisation de silicate de potassium ( $MK_{1-x}C_xSiK$ ).....	92
1. Spectroscopie d'absorption infrarouge .....	92
2. Diffraction aux rayons X .....	97
3. Résistance à la compression.....	98
II. Etude de la substitution du Metakaolin par la chaux éteinte dans un géopolymère. ....	98
B. Cas d'utilisation du silicate de sodium ( $MK_{1-x}CH_xSiNa$ ) .....	98
1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	98
2. Diffraction aux rayons X .....	101
3. Résistance à la compression.....	102
C. Cas d'utilisation du silicate de potassium ( $MK_{1-x}CH_xSiK$ ).....	102

1.	Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	102
2.	Caractérisation par diffraction aux rayons X.....	105
3.	Résistance à la compression.....	106
III.	Conclusion.....	107
Chapitre IV : Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux à base de la solution de silicate de sodium et les précurseurs utilisés dans la restauration..... 108		
I.	Influence du Sable calcaire .....	108
A.	Cas de l'utilisation de carbonate de sodium $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ( $_{\text{NaC}}\text{SiNaC}$ ) .....	108
1.	Description de l'aspect des échantillons .....	108
2.	Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	108
3.	Caractérisation par diffraction aux rayons X.....	112
B.	Cas d'utilisation de la soude $\text{NaOH}$ ( $_{\text{Na}}\text{SiNaC}$ ).....	112
1.	Description de l'aspect des échantillons .....	112
2.	Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	113
3.	Caractérisation par diffraction aux rayons X.....	116
C.	Cas d'utilisation de la boehmite $\text{AlOOH}$ ( $_{\text{Al}}\text{SiNaC}$ ).....	117
1.	Description de l'aspect des échantillons .....	117
2.	Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	118
3.	Caractérisation par diffraction aux rayons X.....	120
II.	Cas de la chaux éteinte .....	121
A.	Cas d'utilisation des carbonates de sodium $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : $_{\text{NaC}}\text{SiNaCH}$ .....	121
1.	Description de l'aspect des échantillons .....	121
2.	Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	121
3.	Caractérisation par diffraction aux rayons X.....	125
B.	Cas d'utilisation de la soude $\text{NaOH}$ ( $_{\text{Na}}\text{SiNaCH}$ ).....	126
1.	Description de l'aspect des échantillons .....	126

2.	Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	126
3.	Caractérisation par diffraction aux rayons X.....	129
C.	Cas d'utilisation de la boehmite $\text{AlOOH}$ ( $\text{AlSiNa}_C$ ).....	130
1.	Description de l'aspect des échantillons.....	130
2.	Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	130
3.	Caractérisation par diffraction aux rayons X.....	134
D.	Conclusion.....	134
III.	Etude Préliminaire de l'adhérence d'un enduit de formulation $\text{AlSiNa}_C$ à une brique cuite traditionnelle.....	136
A.	Enduisage des briques cuites par la formulation $\text{AlSiNa}_C$ .....	136
B.	Microstructure par Microscope Electronique À Balayage (MEB).....	137
C.	Tests de dureté Vickers.....	139
	Conclusion générale et perspectives .....	140
	Références .....	143

# Liste des Figures :

---

Figure 1 : Mécanisme de carbonatation de la chaux éteinte .....	12
Figure 2 : Cycle de transformation de la chaux hydraulique naturelle. ....	13
Figure 3 : Photographie d'une fissuration du retrait d'un enduit à base de chaux. ....	17
Figure 4 : Photographie d'un exemple de cloquage d'un enduit.....	17
Figure 5 : Photographie d'un exemple de croûte noire sur enduit à base de chaux. ....	18
Figure 6 : Photographie d'un exemple d'efflorescence d'un enduit à base de chaux.....	19
Figure 7 : Coordination des centres de silicium décrite par la notation de Engelhardt.....	25
Figure 8 : Modèle d'un géopolymère basé sur le modèle de Barbosa et col et complété par de nouveaux éléments, proposé par Rowles et col.....	26
Figure 9 : Mécanisme de géopolymérisation proposé par Duxson et col. ....	27
Figure 10 : Contrainte à la rupture de matériaux géopolymères après 7 jours en fonction du rapport molaire Si/Al.....	29
Figure 11 : Effet du type de vieillissement sur la résistance à la compression d'un mortier géopolymère à base du métakaolin. ....	29
Figure 12 : Photographie d'une partie de la tranche de la muraille almohade entre Bab ER-Rouah et Bâb el Had de Rabat. ....	32
Figure 13 : Tranche de la muraille Al Mohades (Bab Chaâfa) de la ville de Salé en phase de restauration. ....	32
Figure 14 : Photographies du mausolée Moulay Idriss.....	33
Figure 15 : Photographie d'une tranche de l'enceinte de Taza avant l'intervention de restauration. ....	34
Figure 16 : Localisation des sites de prélèvement des échantillons E <sub>1</sub> , E <sub>2</sub> , E <sub>3</sub> et E <sub>r</sub> de l'enceinte de Taza. ....	39
Figure 17 : Photographies d'endroits de prélèvement d'enduits originaux E <sub>1</sub> , E <sub>2</sub> et E <sub>3</sub> . ....	40
Figure 18 : Schéma du protocole d'élaboration des géomatériaux. ....	45
Figure 19 : Protocole d'élaboration des matériaux consolidés. ....	47

Figure 20 : Domaine d'infrarouge dans le spectre électromagnétique.....	48
Figure 21 : Schéma d'interféromètre de Michelson et chemin optique dans le spectromètre IR à transformée de Fourier. ....	49
Figure 22 : Exemple des spectres FTIR du suivi infrarouge enregistré durant 800 min dans le cas de la formation d'un géopolymère à base de MK. ....	50
Figure 23 : Schéma du diffractomètre. ....	51
Figure 24: Dispositif ATD /ATG. ....	53
Figure 25 : Exemple d'un Spectre du rayonnement fluorescent d'un échantillon. ....	54
Figure 26 : Mesure d'une résistance en compression. ....	55
Figure 27 : Schéma du principe d'un microscope électronique à balayage. ....	56
Figure 28 : Illustration du principe de mesure de la dureté Vickers. ....	58
Figure 29 : Diffractogrammes de A <sub>1</sub> et B <sub>1</sub> . ....	60
Figure 30 : Spectres d'absorption infrarouge des enduits A <sub>1</sub> et B <sub>1</sub> .....	61
Figure 31 : Courbes d'analyse thermique des enduits A <sub>1</sub> et B <sub>1</sub> .....	62
Figure 32 : Diffractogrammes des deux enduits original A <sub>2</sub> et de restauration B <sub>2</sub> de la muraille de Bab Chaafa. ....	65
Figure 33 : Spectres infrarouge des échantillons A <sub>2</sub> et B <sub>2</sub> .....	66
Figure 34 : Courbes d'analyse thermique des enduits A <sub>2</sub> et B <sub>2</sub> . ....	67
Figure 35 : Diffractogramme de la chaux B <sub>2</sub> -CS. ....	69
Figure 36 : Diffractogrammes du sable B <sub>2</sub> -SS utilisé pour l'élaboration de l'enduit B <sub>2</sub> . ....	70
Figure 37 : Diffractogrammes de rayons X de la terre rouge B <sub>2</sub> -Trs utilisée pour l'élaboration de l'enduit de restauration. ....	70
Figure 38 : Diffractogrammes des deux enduits A <sub>3</sub> et B <sub>3</sub> . ....	72
Figure 39 : Spectres d'absorption infrarouge des enduits A <sub>3</sub> et B <sub>3</sub> .....	74
Figure 40 : Courbes d'analyse thermique d'enduits A <sub>3</sub> et B <sub>3</sub> .....	75
Figure 41 : Fractions d'agrégat de A <sub>3</sub> et de B <sub>3</sub> , avec A <sub>3</sub> G : agrégat de A <sub>3</sub> et B <sub>3</sub> G : agrégat de	76

Figure 42 : Photos de suspensions séchées de A <sub>3</sub> et de B <sub>3</sub> sur lame mince, avec A <sub>3</sub> L : liant de A <sub>3</sub> et B <sub>3</sub> L : liant de B <sub>3</sub> .	77
Figure 43 : Diffractogrammes des fractions liantes des enduit A <sub>3</sub> et B <sub>3</sub> .	78
Figure 44 : Diffractogrammes des agrégats de l'enduit original A <sub>3</sub> et de restauration B <sub>3</sub> .	79
Figure 45 : Diffractogrammes des enduits originaux E <sub>1</sub> , E <sub>2</sub> et E <sub>3</sub> et de restauration E <sub>r</sub> .	81
Figure 46 : Spectres d'absorption infrarouge des enduits E <sub>1</sub> , E <sub>2</sub> et E <sub>3</sub> et E <sub>r</sub> .	82
Figure 47 : Courbes d'analyse thermique des enduits originaux E <sub>1</sub> , E <sub>2</sub> et E <sub>3</sub> et de restauration E <sub>r</sub> .	83
Figure 48 : Spectres d'absorption infrarouge de la formulation MK <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> SiNa pour x=0.	87
Figure 49 : Spectres d'absorption infrarouge de la formulation MK <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> SiNa pour x=0,47.	88
Figure 50 : Spectres d'absorption infrarouges à t <sub>0</sub> et à t <sub>400min</sub> pour la formulation MK <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> SiNa.	89
Figure 51 : Courbes d'évolution de la position de la bande Si-O-M en fonction du temps pour la formulation MK <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> SiNa à différents taux de substitution x (0 ; 0,47 ; 0,65 et 1).	89
Figure 52 : Courbes d'évolution du rapport des intensités des bandes carbonates (I <sub>v1420</sub> /I <sub>v1390</sub> ) pour la formulation MK <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> SiNa à différents taux de substitution	90
Figure 53 : Diffractogramme du géomatériau MK <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> SiNa avec x=0,47.	91
Figure 54 : Variation de la résistance en compression de la composition MK <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> SiNa à différentes valeurs de x (0, 0,47, 0,65 et 1) à 7 jours et à 21 jours.	92
Figure 55 : Spectres d'absorption infrarouge de la formulation MK <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> SiK avec x=0.	93
Figure 56 : Spectres d'absorption infrarouge de la formulation MK <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> SiK pour x=0,32.	94
Figure 57 : Spectres d'absorption infrarouge à t <sub>0</sub> et à t= 400 min pour la formulation	95
Figure 58 : Courbes d'évolution de la position de la bande Si-O-M en fonction du temps pour la formulation MK <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> SiK à différents taux de substitution x (0, 0,32, 0,52 et 1).	96
Figure 59 : Courbes d'évolution du rapport d'intensités des bandes carbonates (I <sub>v1420</sub> /I <sub>v1390</sub> ) pour la formulation MK <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> SiNa à différents taux de substitution du métakaolin par le calcaire x (0,32, 0,52 et 1).	97
Figure 60 : Diffractogramme de formulation MK <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> SiK avec x=0,52.	97

Figure 61 : Variation de la résistance en compression de la formulation $MK_{1-x}C_x$ SiK à différentes valeurs de x (0; 0,32; 0,52 et 1) à 7 jours et à 21 jours. ....	98
Figure 62 : Spectres d'absorption infrarouge de la formulation $MK_{1-x}CH_x$ SiNa pour x=0,41. ....	99
Figure 63 : Spectres d'absorption infrarouge à $t_0$ et à $t_{400}$ pour la formulation.....	100
Figure 64 : Courbes d'évolution de la position de la bande Si-O-M en fonction du temps pour la formulation $MK_{1-x}CH_x$ SiNa à différents taux de substitution du métakaolin par la chaux éteinte (x =0, x=0,41, x=0,68 et x=1).....	101
Figure 65 : Diffractogramme de la formulation $MK_{1-x}(CH)_x$ SiNa avec x=0,41. ....	101
Figure 66 : Variation de la résistance en compression de la composition $MK_{1-x}CH_x$ SiNa à différentes valeurs de x (0 ; 0,41 ; 0,68 ; 1) à 7 jours et à 21 jours. ....	102
Figure 67 : Spectres d'absorption infrarouge de la formulation $MK_{1-x}CH_x$ SiK pour x=0,45. ....	103
Figure 68 : Spectres d'absorption infrarouge à $t_0$ et à $t_{400 \text{ min}}$ de la formulation.....	104
Figure 69 : Positions de la bande Si-O-M en fonction du temps pour la formulation $MK_{1-x}CH_x$ SiK à différents taux de substitution du métakaolin x (0; 0,45; 0,76 et 1).....	105
Figure 70 : Diffractogramme de la formulation $MK_{1-x}CH_x$ SiK avec X=0,45. ....	106
Figure 71 : Variation de la résistance en compression de la composition $MK_{1-x}CH_x$ SiK à différentes valeurs de x (0, 0,45, 0,76 et 1) à 7 jours et à 21 jours de vieillissement. ....	106
Figure 72 : Photographies des échantillons $NaC_{1-x}SiNaC_x$ à différents rapports molaires Si/(Ca+Na). ....	108
Figure 73 : Spectres d'absorption infrarouge des mélanges $NaC_{1-x}SiNaC_x$ pour différents rapports molaires Si/(Ca+Na).....	109
Figure 74 : Déplacement de la position de la bande Si-O-M en fonction du rapport molaire Si/(Ca+Na) pour les échantillons $NaC_{1-x}SiNaC_x$ .....	111
Figure 75 : Evolution du rapport d'intensités des bandes d'absorption des carbonates de calcium et de sodium $I_{1420}/I_{1390}$ en fonction du rapport molaire Si/(Ca+Na) pour $NaC_{1-x}SiNaC_x$ .....	111

Figure 76 : Diffractogrammes de la formulation $\text{Na}_c\text{SiNa}_c$ pour des rapports molaires Si/(Ca+Na) de 0,36 et de 0,68. ....	112
Figure 77 : Photographies des échantillons $\text{Na}_a\text{SiNa}_c$ à différents rapports molaires Si/(Ca+Na). ....	113
Figure 78 : Spectres infrarouge des mélanges $\text{Na}_a\text{SiNa}_c$ à différents rapports molaires Si/(Ca+Na). ....	114
Figure 79 : Déplacement de la position de la bande d'absorption Si-O-M en fonction du rapport molaire Si/(Ca+Na) pour les échantillons $\text{Na}_a\text{SiNa}_c$ . ....	115
Figure 80 : Courbe d'évolution du rapport d'intensités des bandes d'absorption des carbonates de calcium et de sodium $I_{\nu 1420}/I_{\nu 1390}$ en fonction du rapport molaire Si/ (Ca+Na) pour la composition $\text{Na}_a\text{SiNa}_c$ . ....	116
Figure 81 : Diffractogrammes des mélanges $\text{Na}_a\text{SiNa}_c$ pour les rapports molaires Si/Ca+Na de 0,36 et de 0,68. ....	117
Figure 82 : Photographies des échantillons $\text{Al}_i\text{SiNa}_c$ à différents rapports molaires Si/(Ca+Na+Al). ....	118
Figure 83 : Spectres d'absorption infrarouge des formulations $\text{Al}_i\text{SiNa}_c$ à différents rapports molaires Si/(Ca+Na+Al). ....	119
Figure 84 : Déplacement de la position de la bande d'absorption Si-O-M en fonction du rapport molaire Si/(Ca+Na+Al) pour les formulations $\text{Al}_i\text{SiNa}_c$ . ....	120
Figure 85 : Diffractogrammes des mélanges $\text{Al}_i\text{SiNa}_c$ pour les rapports molaires Si/(Ca+Na+Al) de 0,36 et de 0,68. ....	120
Figure 86 : Photographies des échantillons $(\text{Na}_c\text{SiNa}_{cH})$ à différents rapports molaires Si/(Ca+Na). ....	121
Figure 87 : Spectres d'absorption infrarouge des mélanges $\text{Na}_c\text{SiNa}_{cH}$ à différents rapports molaires Si/Ca+Na. ....	123
Figure 88 : Déplacement de la position de la bande d'absorption Si-O-M en fonction du rapport molaire Si/(Ca+Na) pour les échantillons $\text{Na}_c\text{SiNa}_{cH}$ . ....	124
Figure 89 : Évolution du rapport d'intensité des bandes d'absorption des carbonates de calcium et de sodium $I_{\nu 1420}/I_{\nu 1390}$ en fonction de Si/Ca+Na pour la formation $\text{Na}_c\text{SiNa}_{cH}$ . ....	125

Figure 90 : Diffractogrammes des échantillons $_{NaC}SiNa_{CH}$ pour des rapports molaires Si/Ca+Na de 0,36 et de 0,68.....	126
Figure 91 : Photographies des échantillons ( $_{Na}SiNa_{CH}$ ) à différents rapports Si/Ca+Na.....	126
Figure 92 : Spectres infrarouge des mélanges $_{Na}SiNa_{CH}$ à différents rapports molaires Si/(Ca+Na). .....	127
Figure 93 : Déplacement de la position de la bande d'absorption Si-O-M en fonction du rapport Si/(Ca+Na) pour les échantillons $_{Na}SiNa_{CH}$ . .....	128
Figure 94 : Diffractogrammes des formulations $_{Na}SiNa_{Ch}$ pour les rapports molaires Si/Ca+Na= 0,36 et 0,68. ....	129
Figure 95 : Photographies des échantillons ( $_{Al}SiNa_{CH}$ ) à différents rapports molaires Si/(Ca+Na+Al). .....	130
Figure 96 : Spectres infrarouge des échantillons $_{Al}SiNa_{CH}$ pour différents rapports molaires Si/(Ca+Na+Al). .....	132
Figure 97 : Déplacement de la position de la bande d'absorption Si-O-M en fonction du rapport molaire Si/(Ca+Na+Al) pour la composition $_{Al}SiNa_{CH}$ . .....	133
Figure 98 : Diffractogrammes des mélanges $_{Al}SiNa_{Ch}$ pour les rapports molaires Si/Ca+Na+Al de 0,36 et de 0,68. ....	134
Figure 99 : Photographies des enduits de formulation $_{Al}SiNa_{C}$ déposés sur des morceaux d'une brique cuite traditionnelle.....	137
Figure 100 : Images MEB des enduits appliqués sur la brique traditionnelle.....	138

# Liste des Tableaux :

---

Tableau 1 : Classification de la chaux.....	14
Tableau 2 : Classification des mortiers selon Gleize et ses collaborateurs.....	14
Tableau 3 : Sites culturels du Maroc inscrits sur la liste du patrimoine mondial .....	21
Tableau 4 : Indexation des échantillons d'enduits prélevés des sites historiques.....	41
Tableau 5 : Caractéristiques des matières premières utilisées pour l'élaboration des géomatériaux.....	42
Tableau 6 : Nomenclature des liants et des agrégats.....	44
Tableau 7 : Nomenclature des différents matériaux synthétisés.....	46
Tableau 8 : Différentes compositions de géomatériaux élaborés par substitution de Metakaolin, avec leurs différents rapports caractéristiques.....	46
Tableau 9 : Nomenclatures des échantillons élaborés.....	48
Tableau 10 : Composition chimique en pourcentage massique des échantillons A <sub>1</sub> et B <sub>1</sub> .....	59
Tableau 11 : Indexation des bandes infrarouge de A <sub>1</sub> et de B <sub>1</sub> .....	62
Tableau 12 : Résultats des pertes de masse pour les enduits selon la classification proposée par Bakolas, Moropoulou et leurs collaborateurs.....	63
Tableau 13 : Composition chimique en pourcentage massique des enduits A <sub>2</sub> et B <sub>2</sub> .....	64
Tableau 14: Indexation des bandes infrarouge des enduits A <sub>2</sub> et B <sub>2</sub> .....	67
Tableau 15 : Résultats de pertes de masse pour les enduits A <sub>2</sub> et B <sub>2</sub> selon la classification proposée par Bakolas, Moropoulou et leurs collaborateurs.....	68
Tableau 16 : Composition chimique en pourcentage massique des échantillons A <sub>3</sub> et B <sub>3</sub> .....	72
Tableau 17 : Indexation des Bandes infrarouge des enduits A <sub>3</sub> et B <sub>3</sub> .....	74
Tableau 18 : Pertes de masse pour A <sub>3</sub> et pour B <sub>3</sub> selon la classification proposée par Bakolas, Moropoulou et leurs collaborateurs.....	76
Tableau 19 : Composition chimique en pourcentages massiques des enduits E <sub>1</sub> , E <sub>2</sub> , E <sub>3</sub> et E <sub>r</sub> .....	80
Tableau 20 : Indexation des bandes d'absorption infrarouge des enduits E <sub>1</sub> , E <sub>2</sub> et E <sub>3</sub> et E <sub>r</sub> .....	82

Tableau 21 : Pertes de masse pour les enduits originaux E <sub>1</sub> , E <sub>2</sub> , E <sub>3</sub> et E <sub>r</sub> selon la classification proposée par Bakolas, Moropoulou et leurs collaborateurs. ....	84
Tableau 22 : Indexation des bandes infrarouge des mélanges réactifs $_{NaC}SiNaC$ . ....	110
Tableau 23 : Indexation des bandes infrarouge des mélanges réactifs $_{Na}SiNaC$ . ....	114
Tableau 24 : Indexation des bandes infrarouge des mélanges réactifs $_{Al}SiNaC$ . ....	119
Tableau 25 : Indexation des bandes d'absorption infrarouge des mélanges réactifs ( $_{NaC}SiNaCH$ ). ....	123
Tableau 26 : Indexation des bandes infrarouge des mélanges réactifs ( $_{Na}SiNaCH$ ). ....	128
Tableau 27 : Indexation des bandes infrarouge des mélanges réactifs ( $_{Al}SiNaCH$ ). ....	132

---

# Introduction générale

---

Le développement durable des villes devient un impératif majeur auquel la protection et la mise en valeur du patrimoine contribuent essentiellement. Son impact a été insuffisamment évalué, voire nié pendant longtemps. Cependant, les différents acteurs socio-économiques et politiques en sont de plus en plus conscients.

Le Maroc, riche par ses nombreux sites et monuments historiques de renommée internationale, est le premier pays d'accueil touristique en Afrique, il a accueilli 10,28 millions de touristes étrangers en 2014, ce qui a généré plus de 310 milliards de Dirhams de chiffre d'affaires, représentant environ 12% du PIB. D'ailleurs, une étude récente a montré que le patrimoine culturel et la qualité des sites historiques sont des éléments déterminants dans le choix de la destination touristique [1].

Bon nombre de monuments historiques marocains ont connu ces dernières décennies des dégradations graves surtout au niveau de leurs enduits, car ces derniers sont les couches protectrices et donc les premières affectées par les dégradations. Cet état déplorable a poussé les décideurs dans le domaine de la culture de mener plusieurs interventions de restauration sur bon nombre de sites historiques. La vision des restaurateurs chargés de ces travaux était de reproduire des enduits de remplacement similaires à ceux originaux.

Une restauration à l'identique nécessite le savoir-faire des anciens bâtisseurs et surtout des investigations scientifiques approfondies qui doivent précéder chaque intervention de restauration.

Ce travail vise à élaborer de nouveaux matériaux de restauration de nature proche à ceux originaux. Pour se faire, une caractérisation physico-chimique des enduits anciens a été faite et comparée avec celle des enduits de restauration. Par la suite, une étude de faisabilité des enduits de restauration à partir des précurseurs géopolymères et des matériaux traditionnels de restauration qui sont la chaux éteinte et le sable calcaire, réputés par leur performance comme agrégats d'enduits historiques. Pour atteindre cet objectif, dans un premier temps, il est nécessaire d'étudier les interactions qui se produisent entre les matériaux traditionnels de restauration (chaux éteinte et sable calcaire) et les précurseurs des géopolymères (solution alcaline, source alumino-silicatée, additifs...).

Ce mémoire est rédigé en deux parties, bibliographique et expérimentale.

La partie bibliographique s'articule autour de quatre chapitres, le premier est un aperçu général sur les monuments historiques au Maroc. Le deuxième est accordé aux enduits, surtout ceux à base de chaux, leur composition, les techniques de leur mise en œuvre, les différents types de pathologie qui sont derrière leur dégradation. Le troisième chapitre est dédié aux géopolymères, leur composition, leur structure et les principales propriétés qui les distinguent des autres matériaux de construction. Cette partie sera clôturée par une synthèse sur l'état de l'art des restaurations au Maroc.

Le premier chapitre de la partie expérimentale s'est attelé à l'étude des anciens enduits provenant de quatre vestiges historiques marocains et des enduits utilisés pour leur restauration. La caractérisation s'appuie sur les méthodes d'analyse physico-chimiques, principalement la fluorescence X, la spectroscopie d'absorption infrarouge, la diffraction aux rayons X et l'analyse thermique gravimétrique et différentielle ATD/ATG. Ces caractérisations ont été comparées pour les enduits anciens et ceux de restauration, l'analyse de ces caractérisations ont mis en évidence quelques causes de l'incompatibilité remarquée entre les enduits de restauration et les supports traditionnels.

Le deuxième chapitre de cette partie, concerne l'étude de l'effet de l'ajout de la chaux éteinte d'une part et du sable calcaire d'autre part (matériaux principaux utilisés pour l'élaboration des enduits anciens) sur deux géopolymères l'un à base de silicate de sodium et l'autre à base de silicate de potassium. Ainsi, le métakaolin a été substitué par le sable calcaire et par la chaux éteinte dans deux formulations du géopolymère. Les matériaux ainsi élaborés sont caractérisés au cours de leur consolidation par spectroscopie infrarouge (IRTF), après leur consolidation par diffraction aux rayons X (DRX), leur résistance en compression a été également évaluée après 7 et 28 jours de vieillissement.

Dans le dernier chapitre, une étude a été menée pour comprendre le comportement de l'ion calcium vis-à-vis d'une solution de silicate de sodium. Le calcium provient de la chaux éteinte ou du sable calcaire et ceci en présence de différents additifs, (NaOH), le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et la boehmite  $\text{AlOOH}$ . Différentes formulations ont été élaborées, les matériaux obtenus ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à l'état frais et par DRX après leur prise en masse. La formulation élaborée à base de calcaire, de la solution de silicate de sodium et de la boehmite a présenté des performances adéquates pouvant lui permettre

d'être envisagée comme enduit de restauration. L'application de cet enduit sélectionné montre une bonne adhérence avec les briques cuites traditionnelles.

On terminera ce mémoire par une conclusion générale résumant les différents résultats obtenus et les perspectives à suivre pour aboutir à des enduits de restauration.

## **Partie I : Synthèse bibliographique**

---

# **Chapitre I : Aperçu sur les monuments historiques marocains et généralités sur les enduits**

---

Le Maroc dispose d'un patrimoine architectural riche, varié, couvrant toutes les périodes historiques, de la préhistoire à l'époque islamique en passant par les périodes phénicienne, punique, mauritanienne et romaine. Les monuments historiques sont une composante principale de ce patrimoine culturel.

## **I. Types de monuments historiques**

### **A. Tissus urbains anciens : Médinas**

Les médinas sont parmi les composantes principales du patrimoine culturel des pays de l'Afrique du nord en général et du Maroc en particulier. La médina est une structure urbanistique traditionnelle constituée par des quartiers résidentiels, commerciaux et industriels liés par des ruelles de communication [2]. Ce tissu urbain est entouré par une enceinte qui protège la médina des envahisseurs. Le Maroc abrite une trentaine de ce genre de villes anciennes, qui sont encore vivantes et dynamiques, présentant une valeur historique et des spécificités architecturales et urbanistiques de dimension universelle (Médina de Fès, de Marrakech, de Tétouane, de Meknès, de Rabat et de Salé...).

### **B. Architectures vernaculaires**

Les monuments vernaculaires réfèrent aux créations architecturales traditionnelles caractéristiques et pittoresques de la société locale, au Maroc, la terre crue est le matériau le plus utilisé pour l'édification de ce patrimoine. Cette architecture se caractérise par son adaptation aux conditions climatiques de chaque région, sa fusion et son intégration au paysage environnant, la simplicité et l'ancienneté des procédures et des techniques architecturaux mis en œuvre. Cette architecture est répandue dans les zones arides et semi-arides du sud-est marocain, le matériau le plus utilisé pour son édification est la terre crue. Elle se trouve sous forme de Casbahs (Kasbah de ait ben Hadou), des Ksours (Ksours de Rissani) et de greniers collectifs (Innoumar d'Agadir).

### **C. Monuments religieux**

L'architecture religieuse constitue une grande partie du patrimoine architectural marocain. Le pays abrite des monuments religieux attestant la cohabitation entre les trois religions monothéistes. Mais vu que le pays est principalement marqué par l'Islam, c'est les mosquées, les Zaouiyas, les medersas et les mausolées qui constituent les composantes principales de ce type de patrimoine. Cette architecture est une symbiose de l'art oriental, maghrébin et hispano-mauresque. Parmi les chefs d'œuvres religieux résultant de ce brassage de civilisations, il peut être mentionné la mosquée de Hassan de Rabat, la medrssa Bou Inania et le mausolée Moulay Dris de Fes.

### **D. Monuments militaires et défensifs**

L'architecture militaire constitue également un potentiel important du patrimoine culturel marocain. Plusieurs fortifications et structures défensives (murs d'enceinte, tours, portes défensives) en pierre de taille sont issues de l'époque des périodes phénico-punique, maurétaniennes et romaines. La pierre a été utilisée pour l'édification de l'architecture militaire jusqu'à l'époque islamique. Les Almohades ont mené une révolution dans l'architecture militaire. Ils ont développé toutes sortes de maçonnerie de terre. Leurs murailles constituent un exemple de l'architecture en terre bien conservée (murailles de Rabat, de Marrakech, de Fès...).

## **II. Matériaux et techniques de construction des monuments historiques**

Les matériaux utilisés pour la construction des œuvres architecturales marocaines sont généralement des matériaux locaux, transformés et appliqués avec l'expérience et l'intelligence des maîtres artisans. Ainsi, on peut distinguer trois principales techniques de construction : le pisé, le moellon et la brique cuite.

### **A. Pisé**

Le pisé est une technique particulière pour monter un mur en terre crue : cette dernière est compactée (à l'aide d'un psoir) dans des coffrages larges (appelés banches) qui se superposent pour constituer la hauteur des murs. Cette technique permet d'utiliser la terre directement issue du site de construction, d'une granulométrie hétérogène, allant des cailloux

jusqu'aux éléments fins de l'argile. Pour améliorer la qualité du pisé, cette terre peut être mélangée avec des ajouts tels que la chaux et les fibres végétales. Des études menées par le laboratoire public d'essais et d'études (LPEE) faites sur des murailles en pisé dans différentes villes impériales ont montré que la terre destinée à la mise en œuvre du pisé est renforcée par différents pourcentages de chaux (Fès: 47%, Meknès: 46%, Rabat-Salé: 12%, Marrakech: 17%) [3].

## **B. Moellon**

Le moellon est défini comme étant une pierre de construction en calcaire, taillée partiellement ou totalement, destinée à la construction. En plus du calcaire, d'autres roches sont utilisées pour l'extraction du moellon (le granite, le grès, la pierre meulière, la marne, l'ardoise, le marbre). Le mortier assurant la liaison entre les pierres de moellon est un mélange de sable et de chaux.

## **C. Brique en terre cuite traditionnelle**

La brique en terre cuite traditionnelle est un matériau de construction très présent dans les monuments historiques marocains. Ce matériau est obtenu en portant à une température de frittage, une portion d'argile préalablement mise en forme. Les particules d'argile entrent en frittage et s'agglomèrent de manière à former une masse pierreuse. Après la cuisson, la brique conserve une certaine porosité lui conférant une certaine perméabilité à l'eau et au gaz.

### **III. Généralités sur les enduits**

Les monuments historiques marocains, construits en matériaux traditionnels sont sensibles aux agents atmosphériques (Pluie, vent, humidité ...). Leur protection par un enduit adéquat est primordiale pour améliorer leur longévité.

#### **A. Définition**

Selon le Centre Français de Ressources Textuelles et Lexicales, un enduit désigne une préparation de consistance fluide ou pâteuse qui s'applique sur certains objets pour les lisser, les protéger et /ou les décorer. Dans le domaine de construction, l'enduit désigne une couche de mortier appliquée sur la surface d'un mur, il est constitué souvent d'un liant (chaux, plâtre, ciment, terre, bitume,...) et de charges minérales dites agrégats comme le sable, fines de marbre ou le carbonate de calcium. Les enduits permettent le dressage, la protection, l'imperméabilisation à l'eau de pluie et aux intempéries et finalement la décoration du support.

#### **B. Historique des enduits**

Malgré leur exposition pendant des siècles aux facteurs de dégradation, quelques mortiers d'enduits historiques conservent leur état. En effet, dans plusieurs cas, ces mortiers antiques se comportent mieux que les enduits récents, soumis aux mêmes conditions d'altération et de vieillissement [4].

Le premier matériau utilisé pour fabriquer des mortiers d'enduit dans l'histoire est la terre argileuse mélangée à la paille ou à des morceaux de cannes. Cet enduit est encore utilisé jusqu'à nos jours [5].

Au cours de l'époque romaine, l'ajout d'additifs comme la pouzzolane et la brique pilée dans la composition du mortier a constitué une approche révolutionnaire de son époque. 2000 ans après, les enduits et cuvelages de leurs bains défient nos connaissances techniques actuelles [6]. Jusqu'au moyen âge, le chemin vers la maîtrise de l'enduisage s'est poursuivi à l'époque byzantine et à l'époque de l'âge d'or de l'islam, où il y avait une large utilisation d'enduits finis en plusieurs couches, et la maîtrise d'enduits d'étanchéité (aqueducs, citernes) [7].

Au début de la renaissance (14<sup>ème</sup> au 18<sup>ème</sup> siècle), plus précisément en 1756. Smeaton a découvert les propriétés hydrauliques d'un mortier obtenu à partir de la cuisson d'un mélange de calcaire et d'argile [8].

Avec l'invention du ciment au début du 19<sup>ème</sup> siècle, il y avait un recours à un enduit à base de ce nouveau matériau artificiel, vue sa facilité à mettre en œuvre, sa rapidité d'emploi et sa résistance. A partir des années 60, les enduiseurs en Europe ont remarqué l'incompatibilité du ciment avec les maçonneries. Ils ont été alors amenés à revoir la composition des enduits de restauration [9], conformément au principe d'authenticité défini par le traité de Venise [10].

### **C. Types d'enduit**

Le choix d'enduit dépend fortement de la nature du support à enduire, afin de garantir une bonne mise en œuvre et une bonne adhérence. De ce fait, il existe plusieurs variétés d'enduit selon les liants employés, notamment, les enduits en terre, en plâtre, à la chaux et à base de ciment.

#### ***1. Enduits à base de terre***

L'abondance des enduits à base de terre vient de l'accessibilité à ce matériau et de la facilité de ses techniques de mise en œuvre. Il est fréquemment renforcé de fibres organiques (végétaux et certains poils d'animaux) et inorganiques (terre maigre et sable). Les premiers ajouts avaient la fonction d'armature interne pour augmenter la compacité et l'adhésion à la structure, les deuxièmes sont utilisés pour réduire le retrait pendant la phase de dessèchement. Afin d'augmenter la cohésion de ces mélanges, des excréments d'animaux étaient ajoutés [11]. Ces enduits sont caractérisés surtout par leur bonne isolation thermique, Ils offrent aussi une bonne résistance dans la mesure où ils sont protégés par une toiture en élévation et un soubassement.

#### ***2. Enduits à base de plâtre***

Le plâtre provient du gypse de formule ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ), déshydraté par une cuisson modérée puis broyé et mélangé à l'eau, il forme une masse durcit par cristallisation. Sa préparation est comparable à celle de la chaux : le gypse est calciné dans des fours, puis refroidi et réduit en petits morceaux et en poudre.

L'enduit en plâtre constitue un mortier simple, pouvant être utilisé sans y ajouter de charge minérale et présente la caractéristique d'être façonné, puisqu'il conserve une certaine plasticité après sa mise en œuvre. Il est employé essentiellement en tant qu'enduit intérieur des murs et des plafonds. Ce type d'enduit a l'avantage de faire prise rapidement sans retrait, mais il est vulnérable en présence de forte humidité à des températures ambiantes (de 20 à 35°C).

### **3. Enduit à base de ciment**

Le ciment est une poudre minérale fine, découvert par Louis Vicat en 1818, il est obtenu par un processus de fabrication définie et bien précis. Mélangée à l'eau, cette poudre forme une pâte qui se fige et durcit, même sous l'eau. Les propriétés du ciment se différencient selon la composition et la finesse de la poudre. Les mortiers et enduits à base de ce liant sont les plus courants dans les constructions modernes, ils ont des prises très rapides et acquièrent de la résistance à grande vitesse. Ces propriétés intéressantes trouvent leur origine dans leurs compositions, tels que les silicates bicalciques ( $2\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ), les silicates tricalciques ( $3\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ), l'aluminate tricalcique ( $3\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et le ferroaluminate tétracalcique ( $4\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Toutefois ce type de mortier est fortement déconseillé dans les travaux de restauration des bâtiments anciens, car il colmate le support et emprisonne l'air et l'eau (humidité) à l'interface entre l'enduit et le support, empêchant ainsi le mur de respirer. Le ciment portland contient aussi des sels solubles qui contribuent à la dégradation des éléments de la maçonnerie.

### **4. Enduits à base de chaux**

La chaux est le liant le plus abondant dans les mortiers d'enduit à travers l'histoire. Elle est obtenue par la calcination d'une roche calcaire ( $\text{CaCO}_3$ ) à 990°C. La chaux obtenue par calcination est dite vive ( $\text{CaO}$ ). Elle devient éteinte ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) par hydratation, c'est ce qu'on utilise comme liant dans la construction. Sa réaction d'hydratation est exothermique (équation (1)).



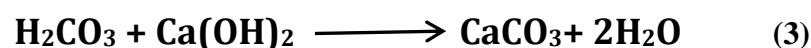
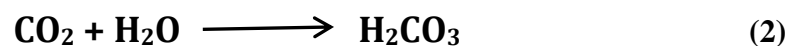
En fonction de la composition de la roche calcaire d'origine, on distingue généralement deux types de chaux, aérienne et hydraulique :

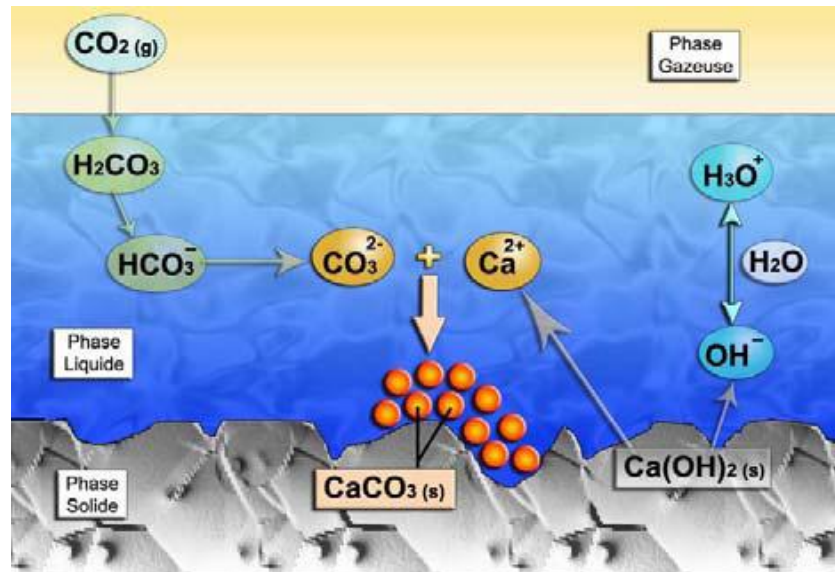
- **Chaux aérienne** : obtenue à partir d'un calcaire très pur, elle doit son nom à l'onctuosité qu'elle donne aux mortiers, lorsqu'elle est utilisée en construction, elle fait prise en se carbonatant en contact avec le gaz carbonique de l'air, d'où son appellation. La chaux aérienne se trouve en deux catégories :
  - ✓ Chaux calcique : obtenue à partir d'un calcaire calcique aérien (calcaire constitué majoritairement par la calcite  $\text{CaCO}_3$ ).
  - ✓ Chaux magnésienne : provient d'un calcaire magnésien contenant une quantité importante de carbonate de magnésium  $\text{MgCO}_3$  ou de la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
- **Chaux hydraulique** : obtenue à partir d'un calcaire contenant 15 à 20 % d'argile. Dans ce cas, il se forme au cours de la calcination de la roche calcaire des silicates et des aluminates de calcium en quantités suffisantes pour donner à ces chaux hydrauliques naturelles la propriété de faire prise sous l'eau.

a. Enduits à base de la chaux aérienne

L'enduit à base de chaux aérienne est destiné principalement pour être appliqué sur les supports anciens, parce qu'il est perméable à la vapeur et souple dans son application. Son inconvénient réside dans la lenteur de sa prise en masse (sa fixation sur le support de l'enduit se fait au-delà de deux semaines). Pendant ce laps de temps, l'enduit reste sensible à la chaleur, au gel et à l'humidité, Il ne convient pas pour les murs humides.

Le processus de durcissement de la chaux, appelé carbonatation, est le résultat de la réaction entre l'anhydrite carbonique ( $\text{CO}_2$ ) contenu dans l'air et la chaux éteinte. Le mécanisme détaillé (Figure 1) permet d'indiquer la présence de deux réactions chimiques (équation (2) et (3)).



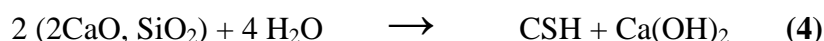


**Figure 1** : Mécanisme de carbonatation de la chaux éteinte [12].

La vitesse de prise de ce type d'enduit dépend des conditions environnementales, de la perméabilité du mortier et de l'épaisseur de l'enduit. Cette chaux a besoin donc de l'accès à l'air et à l'humidité pour sa prise. La lenteur de la carbonatation peut être un avantage étant donné que la chaux libre en se transformant en carbonate de calcium, plus volumineux, peut colmater les fissures qui se développent durant le durcissement du mortier. Généralement, la concentration en  $\text{CO}_2$  de l'air est faible, elle est en moyenne de 0,3 % dans les villes. Pour favoriser l'ajout supplémentaire du gaz carbonique, les romains utilisaient avec la chaux des mélanges de figes, de mouts de raisins, du sucre etc., qui par fermentation alcoolique produisent du gaz carbonique.

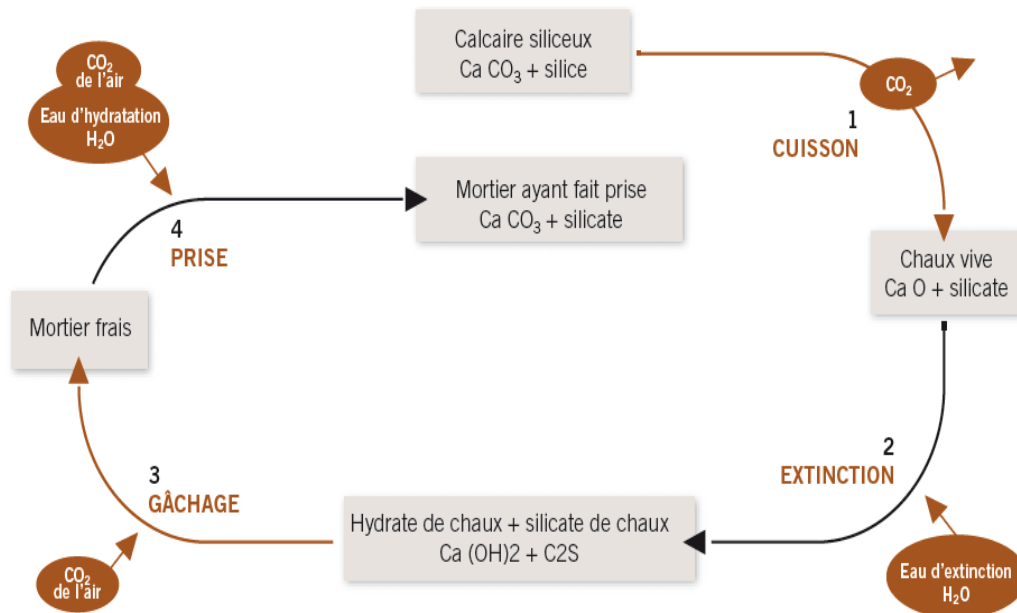
#### a. Enduits à base de chaux hydraulique naturelle

La chaux hydraulique naturelle est obtenue par la cuisson d'un calcaire argileux (10 à 20 % d'argile) à une température de 1030 °C. Lors de la cuisson, la chaux se combine avec la silice et l'alumine contenus dans l'argile pour former des silicates et aluminates de calcium. Sa prise se fait au contact de l'eau, elle se caractérise par une première prise hydraulique, puis une deuxième prise aérienne (recarbonatation au contact de l'air). La première prise s'explique essentiellement par le comportement des silicates de calcium en présence d'eau. Au moment du gâchage, le silicate de calcium fournit un silicate de calcium hydraté (CSH) et à nouveau de la chaux éteinte qui vient s'ajouter à celle déjà présente suite à l'extinction.



Les silicates de calcium hydratés ne sont pas des cristaux et ne sont pas solubles dans l'eau. Ils sont sous forme d'un gel, dont l'enchevêtrement autour de la chaux et des agrégats explique le durcissement.

La chaux hydraulique naturelle retrouve son état initial (calcaire siliceux) en passant par un cycle de quatre étapes (Figure 2).



**Figure 2 :** Cycle de transformation de la chaux hydraulique naturelle.

L'évolution des résistances des mortiers à base de chaux hydraulique est beaucoup plus importante que celle des mortiers à base de chaux aérienne. Les Mortiers à base de chaux hydraulique sont généralement instables dans le temps et non reproductibles [13]. Ils sont à fort risque d'efflorescence compte tenu de leur teneur en sels solubles.

Les chaux hydrauliques ont été traditionnellement classifiées (Tableau 1) en tant que faiblement, modérément ou éminemment hydrauliques, selon l'évolution de leur résistance lors de leur prise en masse dans l'eau. Les normes européennes classifient les chaux hydrauliques à partir de deux indices, l'indice d'hydraulicité de vicat HI (équation (4)) et l'indice de cimentation [14] (équation (5)), définis comme le rapport entre les pourcentages massiques des différents composants de l'argile et ceux des constituants du calcaire.

$$\text{HI} = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3 + \% \text{SiO}_2}{\% \text{CaO} + \% \text{MgO}} \quad (5)$$

$$CI = \frac{1,1 \% Al_2O_3 + 0,7\% Fe_2O_3 + 2,3\% SiO_2}{\% CaO + 1,4\% MgO} \quad (6)$$

Ces deux indices permettent de différencier entre les chaux hydrauliques naturelles et les chaux hydrauliques avec des ajouts pouzzolaniques [13], Plus ces indices sont élevés plus l'hydraulicité du liant est importante [15].

**Tableau 1 :** Classification de la chaux [16,17]

Indice de cimentation (CI)	Indice de Vicat (HI)	Proportion d'argile dans la pierre calcaire	Type de chaux
0,3 à 0,5	0 à 0,1	0 à 5	aérienne
	0,1 à 0,16	5 à 8	faiblement hydraulique
0,5 à 0,7	0,16 à 0,30	8 à 15	moyennement hydraulique
	0,30 à 0,40	15 à 20	hydraulique
0,7 à 1,1	0,40 à 0,50	20 à 30	éminemment hydraulique

Une autre classification proposée par Gleize et ses collaborateurs (Tableau 2) a également été adaptée pour évaluer le caractère hydraulique ou aérien des enduits. Cette classification repose sur le calcul du rapport du pourcentage du gaz carbonique dégagé entre 600 et 800 ° C par le processus de décarbonatation par rapport au pourcentage d'eau hydraulique évaporée (perte entre 400 et 600 °C).

**Tableau 2 :** Classification des mortiers selon Gleize et ses collaborateurs [18].

Type de chaux du mortier	Eau hydraulique (perte entre 400 et 600 °C en % massique)	Rapport massique CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O
Aérien	< 4%	> 10
Hydraulique intermédiaire	Entre 4 et 6%	Entre 4 et 9
Fortement hydraulique	Entre 6 et 10%	<4%

## **D. Composition et mise en œuvre des enduits à base de chaux**

### ***1. Composition***

Généralement un enduit est composé de trois constituants principaux : une charge minérale (avec ou sans additifs) un liant qui sert à rassembler les grains de la charge minérale utilisée et un diluant (généralement de l'eau) permettant le mélange intime de tous les constituants.

La teneur du liant utilisé doit être adaptée pour combler tous les vides existants entre les granulats (charge minérale) utilisés dans la confection du mortier d'enduit. Il dépend non seulement de la granulométrie des différents composants, mais également de la nature du support et de l'enduit à appliquer.

Historiquement, les dosages des liants varient d'un pays à l'autre et selon les agrégats disponibles et la nature du support à enduire. D'après les résultats de quelques recherches effectuées sur des enduits des sites historiques et archéologiques, plusieurs formulations ont été adoptées pour concevoir des enduits répondant aux attentes des artisans. La majorité des résultats obtenus ont révélé un rapport liant/agrégats de 1/3 pour les mortiers à base de chaux aérienne ou hydraulique et de 1/4 pour les mortiers pouzzolaniques [19, 20, 21, 22, 23, 24]. Ce ratio atteint pour certaines analyses la valeur 1/1, ceci a été expliqué par la présence de morceaux de chaux et d'autres granulats carbonatés.

### ***2. Mise en œuvre***

L'enduit est destiné pour recouvrir et protéger parfaitement le support. Il peut être appliqué sous forme de mono-, di- ou tri-couche, le plus souvent l'enduit est appliqué en trois couches :

- Une première couche (inférieure) dite gobetis d'une épaisseur de 10 mm qui s'accroche directement sur le support. Elle est destinée pour combler les creux et les aspérités.
- Une deuxième couche (corps d'enduit) plus épaisse (15 à 20 mm), elle joue le rôle de régulateur des variations dimensionnelles, thermiques et hygrométriques.

- Une troisième couche, essentiellement de finition, d'une épaisseur inférieure à 10 mm. Elle s'applique après séchage du corps d'enduit et permet de former en surface une peau plus dure que les précédentes et donne à la façade sa texture et sa couleur finale.

Des délais séparant l'application des trois couches sont nécessaires pour garantir à chaque fois, un maximum de retrait du mortier. Ils sont généralement de 48 heures entre la première et la deuxième couche et de 4 à 7 jours, selon la nature du liant, entre le corps d'enduit et la couche de finition [25]. Cette dernière peut se faire différemment selon l'aspect désiré, elle peut être frottée à l'éponge, talochée, lissée à la truelle, grattée à la taloche, jetée à la truelle ou projetée au balai.

## **E. Types de dégradation des enduits historiques**

Classiquement, les altérations et les dégradations des enduits peuvent se regrouper en trois catégories principales : physiques, chimiques et biologiques.

### ***1. Altérations physiques***

Ces types d'altération se résultent d'une déformation de l'enduit sans en modifier sa composition minéralogique. Il est manifesté par deux principaux types : la fissuration du retrait et le cloquage.

#### **a. Fissuration du retrait**

La fissuration du retrait se manifeste par des ouvertures linéaires plus ou moins régulières (Figure 3). Ce type d'altération dépend fortement de l'hydraulicité des liants : plus le liant est hydraulique plus l'enduit risque d'avoir des fissures trop raides, favorisant ainsi la transformation de ces fissures en un réseau appelé faïençage. L'enduit subit un retrait plus rapide en surface qu'en profondeur surtout s'il a été taloché ou lissé.

Les ouvertures liées à ce type d'altération sont caractérisés par leur amplitude et leur rapidité à se développer. L'amplitude est fonction du type et de l'apport en liant, de la compacité et de la quantité d'eau. Le développement des fissures est fonction de la cure de l'enduit (température, vent et hygrométrie).



**Figure 3 :** Photographie d'une fissuration du retrait d'un enduit à base de chaux.

b. Cloquage

Cette pathologie se manifeste par un décollement en plaque de l'enduit (Figure 4). Les deux causes principales de cette dégradation sont l'asphyxie du support et/ou le faible accrochage. En fait, la couverture d'un support par un enduit imperméable à l'air, emprisonne l'eau provenant de l'ascension capillaire de la pluie ou des échanges de vapeur qui se font invariablement de l'intérieur vers l'extérieur. L'eau ne pouvant pas s'évacuer, comprime l'air contenu dans les pores du support et ne peut plus s'échapper. Si l'enduit est suffisamment adhérent, la pression exercée par l'eau sur l'air se transmettra intégralement à l'interface entre l'enduit et le support, causant directement un cloquage [26]. De même, la non prise en compte de précautions particulières quant à la préparation du support peuvent compromettre l'adhérence de l'enduit, qui se fait surtout par accrochage macro mécanique par les joints et plus faiblement par les pores [27].



**Figure 4 :** Photographie d'un exemple de cloquage d'un enduit.

## 2. Les altérations chimiques

Les altérations chimiques se manifestent par la transformation de quelques composants de l'enduit (départ ou dépôt de certain éléments) lorsqu'il est en contact avec le complexe support/ sol/ air. On cite deux principaux types de ces altérations, les croûtes noires et les efflorescences.

### b. Croûtes noires

Les croûtes noires représentent une altération répandue sur la plupart des monuments historiques spécialement dans les milieux urbains (Figure 5). La pollution atmosphérique est la cause principale de ces dépôts noirs. Ils sont produits par la réaction entre l'anhydride sulfureux contenu dans l'air et les particules de carbonates de calcium ou des poussières silicatées. Ces produits d'altération, sédimentés sous forme de cristaux de calcite sont déposés par ruissèlement d'eau de pluie, ce type d'altération ne peut être détaché du mur que par micro-sablage ou par nettoyage au laser.

Ces encroûtements ne se développent que dans les parties humides abritant des lessivages où s'évaporent des solutions qui transitent à travers l'enduit ou le support [28]. Ils sont donc bien développés dans les toitures et peuvent recouvrir de grandes surfaces et atteindre l'enduit en profondeur.



**Figure 5 :** Photographie d'un exemple de croûte noire sur enduit à base de chaux.

### c. Efflorescences

Les efflorescences (Figure 6) apparaissent lorsque les sels solubles dans l'eau migrent vers la surface extérieure par transmission de la vapeur, faisant apparaître une couche de sel à la surface [29]. La composition chimique des sels solubles est diversifiée [30], elle peut

contenir un mélange de carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), de sulfures, de sulfates ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ), de chlorures et d'autres sels.



**Figure 6 :** Photographie d'un exemple d'efflorescence d'un enduit à base de chaux.

Les efflorescences peuvent avoir différentes morphologies (duveteuses, pulvérulentes, croûtes, pustules, etc.). Elles n'entraînent pas des dommages mécaniques majeurs, mais elles peuvent engendrer un effritement superficiel de l'enduit. En revanche, si la cristallisation des sels, à cause de la nature poreuse des enduits, se produit à l'interface support-enduit, elle peut provoquer des pressions importantes pouvant entraîner la dégradation du support.

### ***3. Altérations biologiques***

Ce type d'altération est toujours lié à la présence d'eau à proximité de l'enduit. Dans cet environnement humide, des microorganismes comme les lichens, les algues et les champignons peuvent facilement coloniser les matériaux de construction, causant ainsi par la suite des taches irréversibles et inesthétiques [31,32]. La bio-détérioration est appelée aussi salissures vertes. Ces dernières peuvent prendre différentes teintes selon la nature des microorganismes qui les composent. Il existe des salissures de couleurs verte et noire, de la famille des lichens qui se développent à l'extérieur et étendent leur croissance sur plusieurs millimètres à l'intérieur du matériau et le décomposent sur une certaine épaisseur grâce à la production d'acides organiques. Le développement des champignons et des lichens peut être destructeur, car il fragilise localement l'enduit de façon mécanique par la croissance de leurs tailles incrustées dans l'enduit [33].

## **F. Enjeux de la restauration des monuments.**

### ***1. Définition de la restauration***

La restauration est l'action de remettre en place un état précédent qui a été altéré. Dans le dictionnaire de l'architecture et de l'urbanisme, elle est définie comme étant « l'action entreprise pour rendre une œuvre d'art détériorée ou endommagée, compréhensible avec un minimum de perte d'intégrité esthétique et historique ». Selon le Conseil International des Monuments et des Sites, la restauration est une opération qui doit garder un caractère exceptionnel. Elle a pour but de conserver et de révéler les valeurs esthétiques et historiques du monument en se basant sur le respect de la substance ancienne et de documents authentiques. La restauration devrait être toujours précédée et accompagnée d'une étude archéologique et historique du monument [34].

### ***2. Chartes internationales de la restauration***

Dans presque toutes les civilisations anciennes, il y avait la notion de restauration. Ils ont tous réhabilité ce qu'ils ont hérité de leurs ancêtres ou ce qu'ils ont trouvé sur les terres qui ont occupés. Le texte du roi Nabonide qui a régné Babylone (6<sup>ème</sup> siècle avant J.C) montre que ce roi s'est basé sur des recherches archéologiques pour reconstruire à l'antique le temple de l'Ebabbar, fondé par son ancêtre le roi Hammurabi (8<sup>ème</sup> siècle avant J.C) [35].

Le terme « restauration scientifique » n'a connu le jour qu'au début du 20<sup>ème</sup> siècle [36]. Dès lors, une succession de chartes internationales ont conduit à des définitions plus précises et ont établi la réglementation du travail de restauration tel qu'elle est à nos jours. La première réglementation est la «Charte d'Athènes» pour la restauration des monuments historiques, adoptée lors du premier Congrès International des Architectes et Techniciens des Monuments Historiques en 1931 [37]. Cette charte a mis l'accent également sur l'importance de la collaboration entre les archéologues et architectes pour mieux conserver les monuments historiques. Sept résolutions furent présentées lors de ce congrès d'Athènes et appelées « Carta del Restauo ». La cinquième résolution autorisait l'utilisation des techniques et matériaux modernes pour les travaux de restauration. Après ce congrès, le ciment portland a été introduit massivement dans la conservation des monuments historiques.

Les nouveaux matériaux ont provoqué de graves dommages sur les monuments restaurés. Ainsi, le 2<sup>ème</sup> congrès international des architectes et techniciens des monuments historiques réunit à Venise en 1964 avait comme objectif de revoir les principes de la Charte

d'Athènes. Cette charte se fonde sur le respect de la substance ancienne et des documents authentiques [38].

La charte de Cracovie en 2000 est la dernière concernant la restauration-conservation [39], elle a pour but de compléter et d'améliorer les chartes précédentes. Cette charte adopte comme principe le respect d'authenticité, d'intégrité et d'identité des monuments. D'autre part, elle nuance clairement la position des Chartes précédentes quant aux matériaux et techniques modernes: «tout nouveau matériau, toute nouvelle technologie doivent être rigoureusement testés, comparés et maîtrisés avant application» et doit ensuite faire l'objet d'un suivi permanent.

### 3. *Préservation du patrimoine architectural au Maroc*

Historiquement, le Maroc est l'un des pays qui a donné une forte attention à son patrimoine au nom de l'intérêt général et ce depuis longtemps. Cette prise de conscience a commencé avec le Dahir chérifien du 29 novembre 1912 relatif à la conservation des monuments historiques et des inscriptions historiques. Depuis lors, La législation marocaine a connu, une évolution notable matérialisée par différentes modifications du texte de loi dont les principaux sont : le Dahir du 13 février 1914, le Dahir du 21 juillet 1945, le Dahir du 25 décembre 1980 et le Dahir du 8 juin 2006.

En plus des lois nationales qui gèrent le patrimoine culturel, le Maroc a signé la convention du 28 octobre 1975 pour la protection du patrimoine mondial culturel et naturel. En 1995, le Maroc a été élu membre du comité du patrimoine mondial et en 1996, membre du bureau du patrimoine mondial. Il compte neuf monuments et sites archéologiques inscrits sur la liste du patrimoine mondial de l'UNESCO (Tableau 3).

**Tableau 3 :** Sites culturels du Maroc inscrits sur la liste du patrimoine mondial

Bien architectural classé	Date d'inscription
Médina de Fès	1981
Médina de Marrakech	1985
Ksar Aït Ben Haddou	1987
Ville historique de Meknès	1996
Site archéologique de Volubilis	1997
Médina de Tétouan	1997
Médina d'Essaouira (Mogador)	2001
La cité portugaise de Mazagan (El Jadida)	2004
La ville de Rabat (ville moderne et historique)	2012

## Chapitre II : Généralités sur les géopolymères

---

Afin de réduire l'émission en CO<sub>2</sub> que l'industrie du ciment classique dégage (ciment portland) et afin d'obtenir un matériau avec des propriétés structurelles encore meilleures, fabriqué à une température moins élevée (750° contre 1450° pour le ciment portland). Le chimiste Joseph Davidovits a inventé de nouveaux matériaux, appelés géopolymères en 1979.

Cette génération de matériaux est aujourd'hui en plein développement et trouve déjà des applications dans plusieurs domaines industriels, notamment en :

- Génie civil : à partir du ciment américain PYRAMENT, de nouveaux ciments géopolymères ont été inventés, ayant une prise rapide et de haute performance. Ce matériau est utilisé pour la construction des pistes d'atterrissage en béton [40].
- Aérospatiale : dans ce domaine, les géopolymères sont utilisés comme matériaux réfractaires.
- Automobile : les géopolymères sont utilisés pour la protection thermique des voitures de courses.
- Médecine : des biomatériaux à base de géopolymères sont utilisés pour le comblement osseux [41].
- Restauration-conservation : récemment des bâtiments anciens en Europe où la sécurité au feu présente un souci principal, ont été restaurés par des géopolymères [42, 43, 44]. Ces derniers ont prouvé une bonne efficacité dans la restauration des œuvres d'art en céramique (sculpture de terracotta dans la République Tchèque) [45].

### I. Définition

Un géopolymère est un composé chimique minéral qui définit toute une classe de matériaux obtenus par activation à température ambiante d'une poudre d'aluminosilicates, ferro-silico-aluminates ou alumino-phosphates par une solution alcaline [46, 47, 48]. Sa structure est peut être décrite par une forme tridimensionnelle, similaire à celle des polymères organiques, composée de tétraèdres SiO<sub>4</sub> et MAIO<sub>4</sub> (où M est un cation monovalent, typiquement alcalin Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup>). Sa formulation chimique est de la forme [48] :



Avec :  $z$  est le rapport molaire Si/Al,  $M^+$  est le cation monovalent,  $n$  est le degré de polymérisation et  $w$  est la quantité molaire d'eau.

## II. Précurseurs des géopolymères

### A. Activateurs alcalins

Un activateur alcalin fort est primordial pour que la réaction de géopolymérisation s'effectue. Il a pour rôle l'accélération de la dissolution de la source d'aluminosilicate, favorisant la formation d'hydrates stables à faible solubilité et d'une structure compacte avec ces hydrates. Le comportement du matériau activé dépend fortement des propriétés physiques et chimiques des activateurs alcalins.

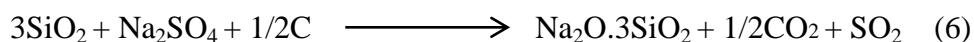
#### 1. Bases fortes minérales

Une solution d'hydroxyde alcalin comme l'hydroxyde de potassium (KOH) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH), vue son coût et sa disponibilité, est considérée comme la solution d'activation la plus simple et la plus couramment utilisée.

#### 2. Silicates alcalins

Les activateurs les plus utilisés en géopolymérisation sont généralement les silicates alcalins. Les silicates de sodium sont les plus abondants et accessibles, présentant un intérêt économique majeur par rapport à d'autres activateurs.

Le silicate de sodium existe sous deux états, solide et liquide. Pour l'activation alcaline, le silicate de sodium est souvent utilisé sous forme de solution de silicate de sodium (ou verre soluble). Sa préparation consiste à dissoudre les silicates de sodium cristallins sous pression à des températures comprises entre 140 et 160°C. Préalablement les silicates cristallins sont préparés à partir de carbonate ou de sulfate de sodium et de sable de silice fusionnés à une température de 1400°C (équations (6) et (7))



A de fortes concentrations, les solutions de silicate de sodium (SiNa) sont considérées comme une dispersion colloïdale de particules de silicate (entre 1 et 5 nm) dans une phase aqueuse alcaline [49].

### **3. Carbonate de sodium**

En raison de ses propriétés basiques, le carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est aussi utilisé pour l'activation alcaline, surtout des laitiers [50]. C'est un composé chimique présent sous forme de poudre blanche (sel) anhydride pure. Le carbonate de sodium peut être issu de gisements naturels ou obtenu par le procédé industriel Solvay à partir du chlorure de sodium et de la craie. Le carbonate de sodium a une densité de 2,5 et une solubilité dans l'eau de 300 g/l à 20°C. Il peut se trouver sous forme de carbonate de sodium monohydrate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$ ) heptahydrate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ ) et décahydrate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ ). La formation de chaque hydrate dépend de la concentration de la solution du carbonate de sodium et de la température de préparation.

### **B. Sources d'aluminosilicate**

Les sources d'aluminosilicate utilisées pour la géopolymérisation sont nombreuses. Le matériau le plus étudié est le métakaolin [51], vu sa simplicité chimique et étant donné que le mécanisme de géopolymérisation est supposé identique quel que soit la source d'aluminosilicate utilisé ([52];[53]).

Le Metakaolin est obtenu par amorphisation d'argiles kaolinitiques entre 500 et 800 °C [54]. La metakaolinite est une bonne source d'alumine et de silice. Elle a une bonne réactivité au contact de solutions alcalines et c'est la source la plus utilisée pour mieux comprendre le mécanisme de géopolymérisation [55]. La grande réactivité du métakaolin est liée à l'état de désorganisation de son réseau cristallin. Les propriétés pouzzolaniques de la metakaolinite dépendent de plusieurs autres facteurs et en particulier:

- la cristallinité : une kaolinite bien cristallisée donne après amorphisation une metakaolinite moins réactive [56].

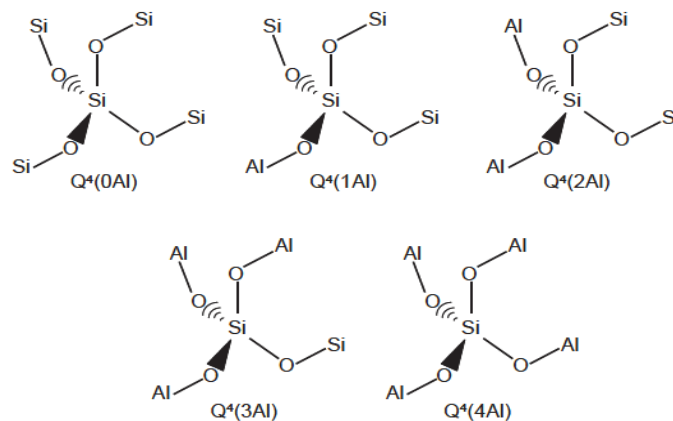
- la température de calcination : une température de calcination autour de 700 °C conduit à un metakaolin très réactif ([57], [58], [59]).

- la granulométrie: les particules de petites tailles confèrent une grande surface spécifique et par conséquent une grande réactivité ([60], [61]).

### III. Chimie des géopolymères

#### A. Structure des géopolymères

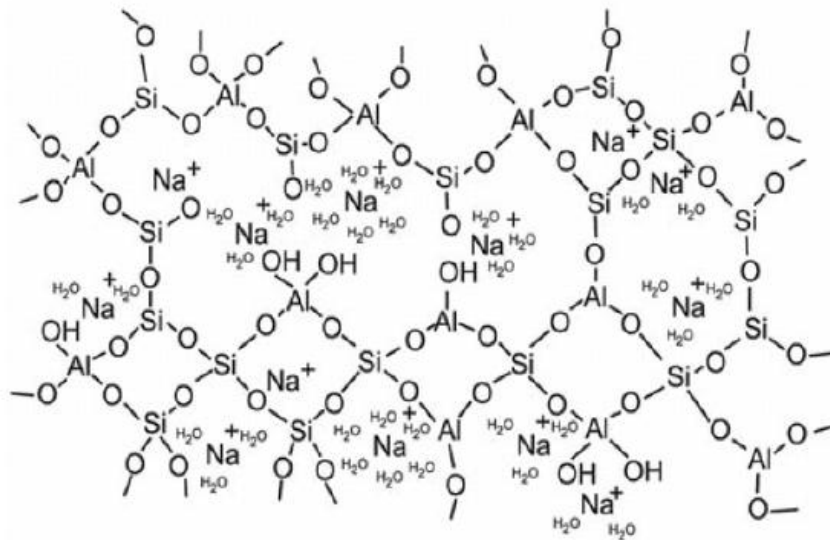
Etant donné la nature amorphe des géopolymères, c'est la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) qui permet de décrire plus précisément la structure de ces matériaux. Pour faciliter la description des structures alumino-silicatées, Engelhardt et col [62] introduisent la notation suivante :  $Q^n(mAl)$ , où  $n$  est le nombre de coordination de l'atome central de silicium,  $m$  le nombre d'atomes d'aluminium voisins avec ( $0 \leq m \leq n \leq 4$ ). La Figure 7 illustre cette notation pour  $n = 4$ , qui est la coordinence généralement observée pour le silicium au sein des géopolymères.



**Figure 7** : Coordination des centres de silicium décrite par la notation de Engelhardt [62].

Barbosa et col [63] ont proposé un nouveau modèle décrivant la structure des géopolymères, basé sur la RMN du silicium. Ce modèle décrit la structure d'ordre à courte distance des géopolymères. La structure contient des tétraèdres d'aluminium et de silicium répartis aléatoirement formant des cavités de taille suffisante pour recevoir les cations alcalins. Cette disposition conduit à des atomes de silicium en  $Q^4(2Al)$  et en  $Q^4(3Al)$ , mais avec une prédominance de ce dernier. Toutefois, ce modèle suggère que le cation  $Na^+$  est présent uniquement sous forme hydratée [63].

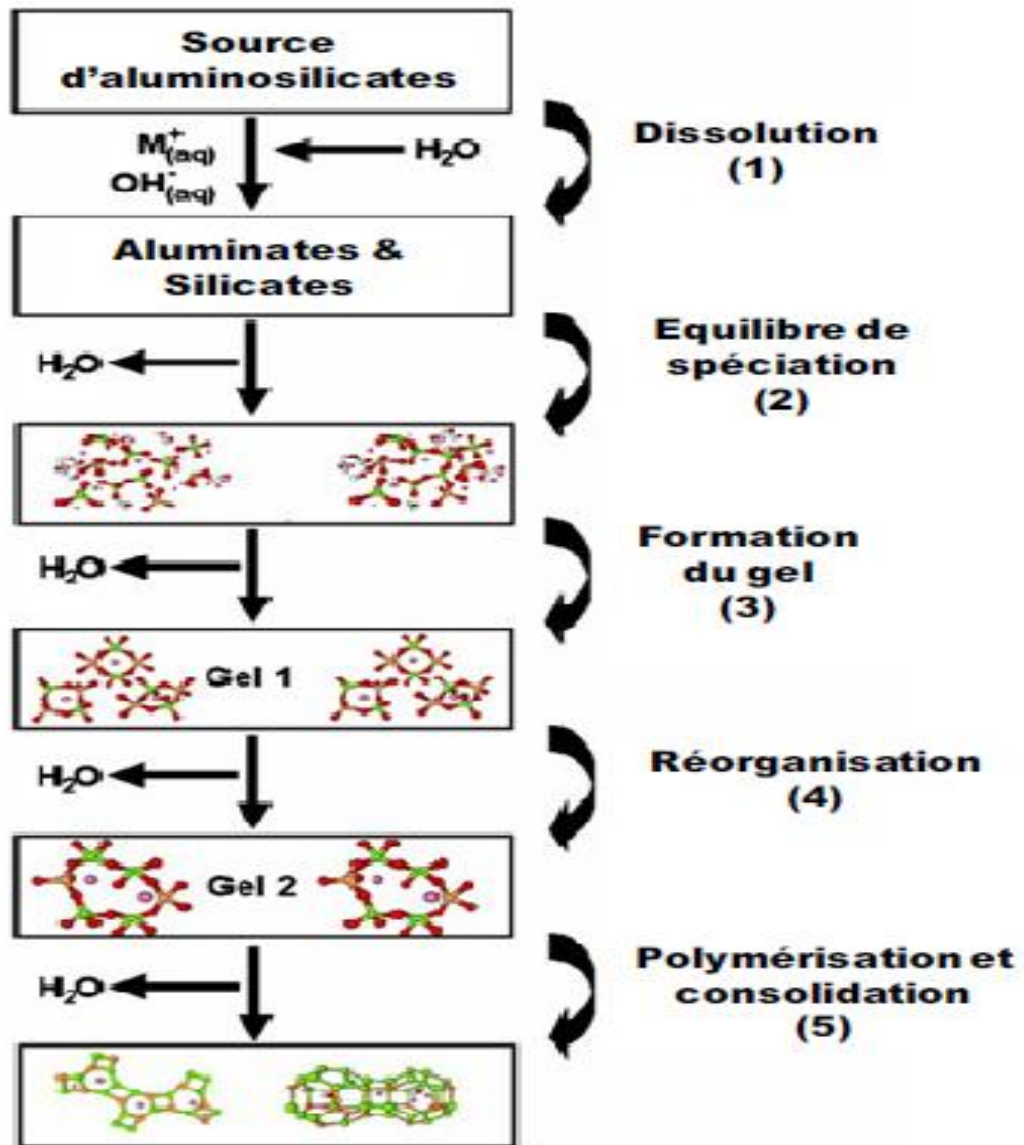
Rowles et col [64] ont proposé un modèle plus complet, basé sur la RMN de l'Aluminium, du Silicium et du Sodium (Figure 8). Dans ce modèle, le sodium est présent sous une forme hydratée dans les cavités du géopolymère mais aussi sous une forme moins hydratée comme compensateur de charge, pouvant intervenir en tant que formateur ou modificateur du réseau polymérique.



**Figure 8 :** Modèle d'un géopolymère basé sur le modèle de Barbosa et col [63] et complété par de nouveaux éléments, proposé par Rowles et col [64].

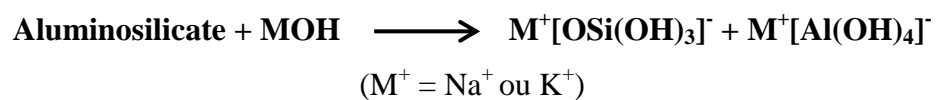
## B. Mécanisme de la géopolymérisation

La rapidité de la réaction de la géopolymérisation rend son mécanisme très complexe à étudier. Cependant, la majorité des chercheurs dans ce domaine le décrit comme un mécanisme de dissolution, suivi d'une polycondensation sous forme de gel [65]. En 1950, Glukhovsky a proposé un modèle plus détaillé pour décrire l'activation alcaline des matériaux silico-alumineux réactifs [66]. Ce modèle est la succession de trois processus : destruction/coagulation, coagulation/condensation et condensation/cristallisation. Ce modèle a été mieux développé par la suite, en se basant sur les connaissances acquises sur le mécanisme de la formation des zéolites, afin de définir un cadre général de la réaction de géopolymérisation dans son ensemble [67, 68, 69, 70, 71]. La Figure 9 présente une schématisation résumant les réactions de géopolymérisation proposées par Duxson et ses collaborateurs [72].



**Figure 9** : Mécanisme de géopolymérisation proposé par Duxson et col [72].

La géopolymérisation débute par la **dissolution (1)** du matériau aluminosilicate, c'est-à-dire la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al pour former des précurseurs réactifs  $[SiO(OH)_3]^-$  et  $[Al(OH)_4]^-$  dans la solution, ce qui se traduit par l'équation suivante :



Ces espèces ( $[SiO(OH)_3]^-$  et  $[Al(OH)_4]^-$ ) passées en solution, sont ensuite incorporées dans la phase aqueuse, qui contient le silicium déjà présent dans la solution d'activation. Il se

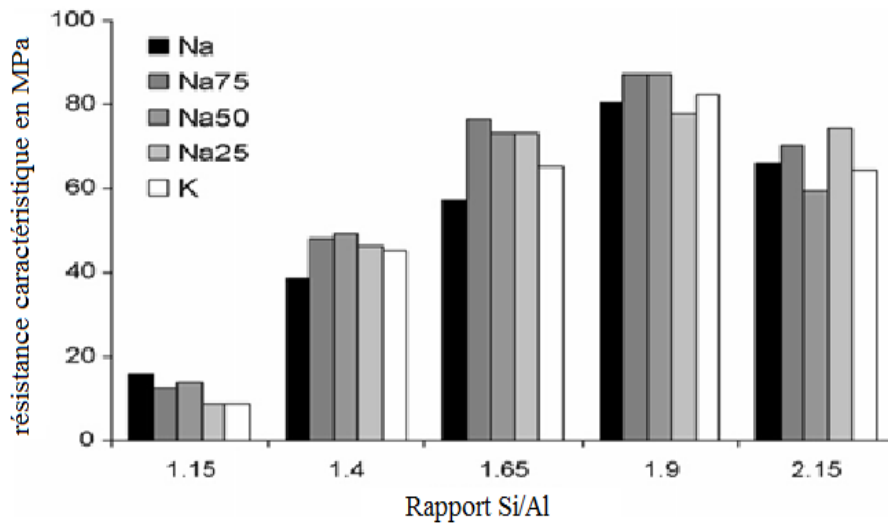
forme alors un mélange de silicates, d'aluminates et d'aluminosilicates, **l'équilibre de spéciation (2)** a lieu alors entre les différentes espèces. Pour des valeurs de pH élevées, la dissolution des aluminosilicates amorphes est très rapide, donnant une solution d'aluminosilicates sursaturée. Cette solution concentrée abouti à la **formation d'un gel (3)** constitué d'un large réseau d'oligomères condensés. Le système poursuit sa cinétique de réaction par un réarrangement et par une **réorganisation (4)**, augmentant la connectivité du réseau du gel et formant ainsi un réseau tridimensionnel d'aluminosilicates **(5)**.

## **IV. Propriétés des géopolymères**

Depuis leur invention dans les années 1970, les géopolymères ont présenté une résistance à la compression, un temps de prise en masse et une durabilité meilleurs que ceux des ciments conventionnels. Cependant, la diversité des sources aluminosilicatés utilisés pour leur élaboration offre des matériaux possédant des propriétés physiques et chimiques variables.

### **A. Résistance mécanique**

La résistance mécanique des géopolymères varie en fonction des matières premières et des méthodes de leur préparation ([73], [74], [75], [76]). Généralement, les géopolymères ont des résistances à la compression très élevées au jeune âge. Elles atteignent son maximum après 7 jours, comparé à 28 jours pour le ciment Portland. Duxson et ses collaborateurs ont montré que le cation utilisé ainsi que le rapport Si/Al influent directement sur la résistance mécanique [80]. Une étude comparative menée entre un géopolymère à base de potassium et un autre à base de sodium (Figure 10) montre que pour un rapport molaire Si/Al compris entre 1,4 et 1,9, la résistance en compression est plus importante pour le géopolymère à base de potassium [77]. La diminution de la résistance en compression des matériaux présentant un fort rapport Si/Al (2,15) est liée à la présence d'espèces n'ayant pas réagi [78].

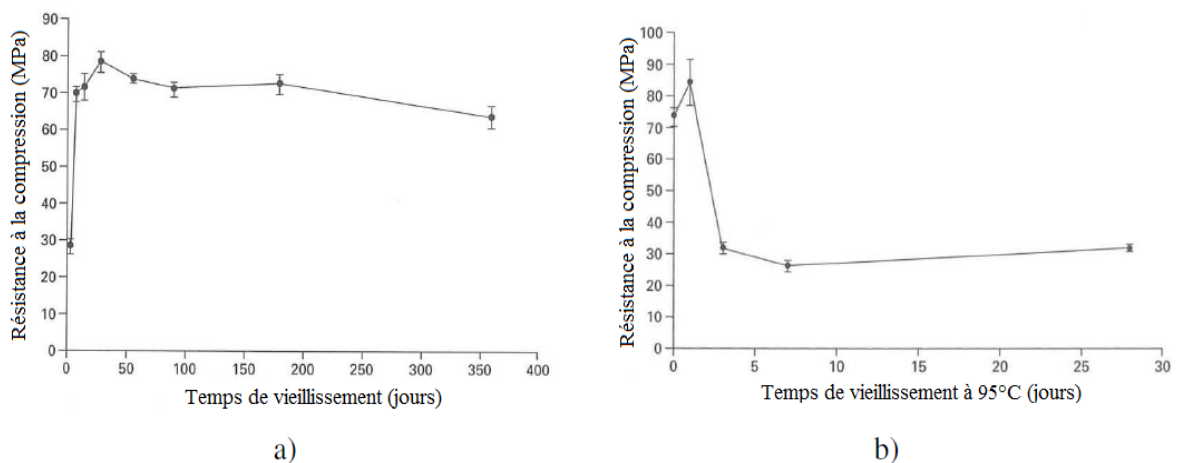


**Figure 10 :** Contrainte à la rupture de matériaux géopolymères après 7 jours en fonction du rapport molaire Si/Al [77,79].

### B. Durabilité

La durabilité d'un géopolymère peut être évaluée par quatre propriétés déterminantes : sa stabilité mécanique et volumique, sa densité, sa Résistance au feu et sa résistance aux attaques acides.

**Stabilité mécanique et volumique :** Il a été constaté qu'à long terme, les géopolymères à base de métakaolin présentent une chute de résistance en compression [80]. Ce phénomène est clairement marqué lors d'un vieillissement accéléré à 95°C (Figure 11).



**Figure 11 :** Effet du type de vieillissement sur la résistance à la compression d'un mortier géopolymère à base du métakaolin [80].

(a) Vieillissement naturel et (b) vieillissement accéléré à 95 ° C.

La diminution de la résistance à la compression est due à la modification de la microstructure du géopolymère au cours du temps. Le gel géopolymérique amorphe peut se convertir à des phases cristallines de type zéolite, qui sont plus stable thermodynamiquement. Cette cristallisation induit une réorganisation microstructurale, ce qui entraîne une densification du liant et l'apparition de larges pores. Dans le cas des géopolymères à base de cendres volantes, même s'il y a formation de zéolites, ceci n'engendre pas de chutes de résistance, car la cinétique de réaction en présence des cendres volantes est très lente que dans le cas du métakaolin, ce qui fait que la formation des zéolites se fait avant la formation complète du gel géopolymère.

**Densité/perméabilité :** Ces deux paramètres sont influencés par l'effet de cure (en particulier la température), Sindhunata et ses collaborateurs relient l'augmentation du nombre de mésopores dans les géopolymères à l'augmentation de la température [81]. D'autres études effectués par Duxson [82] ont montré que la distribution des pores et leur volumes est étroitement liée au rapport molaire Si/Al. En effet, l'augmentation du rapport molaire Si/Al engendre une augmentation du volume de pores.

**Résistance au feu :** Plusieurs études sur les géopolymères ont montré que ces derniers peuvent être utilisés à de haute températures [83,84]. Des géopolymères ont été testés à des températures élevées, ainsi ils ont subi un retrait, ce dernier est remarqué au début de la montée en température. Une évaporation de l'eau a lieu également à une température proche de la transition vitreuse  $T_g$  suite à des modifications structurales dans le matériau.

**Résistance aux attaques acides :** Les géopolymères ont montré dès leur invention une bonne résistance aux attaques acides [85,86]. Cette propriété présente un point fort pour l'application de ces matériaux dans des domaines tels que le bâtiment et le nucléaire [87]. Cette caractéristique était démontrée sur la base d'une étude de la perte de masse de ces matériaux lors de leur immersion en milieu acide. Plus récemment, des chercheurs se sont intéressés à l'étude de la profondeur de corrosion et ils ont contredit les études antérieures. De plus, les géopolymères sont en partie constitués d'éléments alcalins qui sont des espèces passant rapidement en solution. De récents travaux ont montré qu'après une dizaine de minutes de l'immersion du géopolymère dans le milieu acide, la solution se stabilise à un pH de 10, qui est la valeur naturelle d'un géopolymère [88].

## **Chapitre III : Etat des lieux de la restauration de quelques monuments historiques marocains et intérêt de l'étude.**

---

### **I. Vestiges étudiés**

Conscient de la nécessité de la sauvegarde et de la conservation de son patrimoine culturel, le Maroc a lancé ces dernières années de grands chantiers de restauration et de réhabilitation de nombreux sites historiques. Cette action nous a orientées vers le choix de trois sites en cours de restauration aux dates de prélèvement des échantillons. Ce sont la muraille de Bab Chaafa de la ville de Salé, le Mausolée Moulay Idriss de la ville de Fès et la totalité de l'enceinte de la ville de Taza. La muraille de Bab el Had de la ville de Rabat a fait également l'objet de notre étude, mais cette dernière a été restaurée en 2005.

#### **A. Muraille historique de Bab el Had de la ville de Rabat**

L'enceinte de la ville de Rabat a été construite par les Almohades à la fin du XII<sup>ème</sup> siècle, elle protège les faces sud et ouest de la ville. Elle est d'une longueur de plus de cinq kilomètres, d'une largeur de plus de deux mètres et d'une hauteur moyenne d'environ huit mètres, enfermant ainsi une superficie de près de quatre cent vingt hectares.

Le rempart sujet de notre étude est celui de l'ouest, plus précisément, le tronçon situé entre "Bab Errouah" et "Bab el Had" (Figure 12). Cette muraille est construite en pisé d'une grande solidité, riche en chaux. La dernière action de restauration entreprise sur cette muraille remonte à l'année 2005 par la préfecture et le Conseil de la ville de Rabat.



**Figure 12** : Photographie d'une partie de la tranche de la muraille almohade entre Bab ER-Rouah et Bâb el Had de Rabat.

### **B. Muraille historique de Bab Chaafa de la ville de Salé**

Les remparts de la ville de Salé s'étendent sur un périmètre de 4,5 Km et délimitent une superficie de quatre-vingt-dix hectares. Etant des remparts almohades, ils sont construits en pisé d'excellente qualité contenant un tier de chaux [89].

La muraille "Bab Chaafa" présente un bon exemple des tranches de l'enceinte almohades de Salé les mieux conservées, pourtant, elle a connue quelques dégradations au niveau de son enduit. Sa restauration a été entreprise par le ministère de la culture en 2012 (Figure 13).



**Figure 13** : Tranche de la muraille Al Mohades (Bab Chaâfa) de la ville de Salé en phase de restauration.

### C. Mausolée Moulay Idriss de la ville de Fès

Le mausolée de Moulay Idriss (Figure 14) abrite le tombeau d'Idriss II, fondateur de la ville de Fès, il compte parmi les chefs d'œuvre les plus marquants de la Médina de Fès profilant en plein cœur de la médina. Il a été édifié en IX<sup>ème</sup> siècle et il a connu de nombreux aménagements, restaurations et agrandissements, surtout sous le règne des Mérinides, des Wattassides, des Saadiens et des Alaouites laissant ainsi leurs empreintes sur cet édifice. Sa superficie est de 2548 m<sup>2</sup>.



**Figure 14 :** Photographies du mausolée Moulay Idriss.

L'exposition de l'édifice aux différents facteurs de dégradation a engendré un haut risque d'effondrement. Des travaux de restauration à l'identique ont été lancés en 2011. L'intervention a porté sur le Zellige, le plâtre, la ferronnerie, le bronze, le bois, les éléments de maçonnerie, les mortiers et enduits intérieurs et extérieurs et les peintures décoratives.

### D. Enceinte de la Medina de Taza

L'enceinte de la médina de Taza (Figure 15) a été construite au XII<sup>ème</sup> siècle, elle se caractérise par l'hétérogénéité des matériaux de construction utilisés pour son édification. Des remparts sont construits en pisé ou en moellon de type travertin et d'autres en briques cuites.



**Figure 15** : Photographie d'une tranche de l'enceinte de Taza avant l'intervention de restauration.

## **II. Restauration actuelle des enduits au Maroc**

Les premières restaurations entreprises au Maroc, remontent à la période de protectorat, le général Lyautey a créé un service, intitulé « beaux-arts ». Ce service avait comme mission la protection des antiquités et des monuments historiques au Maroc [90]. Généralement, le patrimoine architectural marocain n'a été pendant longtemps étudié que par les disciplines d'archéologie, d'ethnologie, d'anthropologie, d'histoire et d'histoire de l'art. La quasi-totalité des conservateurs de nos monuments historiques relèvent de ces disciplines. Alors que, la sauvegarde des monuments suppose une démarche interdisciplinaire entre les sciences humaines et les sciences techniques, physiques, chimiques, biologiques et minéralogiques. Alors, avant de remplacer n'importe quel matériau, il faut préalablement déterminer son genre, son origine géographique, son ancien mode de mise en œuvre, pour que l'enduit candidat au remplacement ait les mêmes caractéristiques.

La réfection des enduits est le travail le plus fréquemment entrepris dans les chantiers de restauration au Maroc. C'est l'enduit qui donne à l'ouvrage son aspect final. Il présente une importance fondamentale dans la communication du monument tel qu'il a été créé. D'où l'importance d'appliquer un enduit approprié pour garantir une bonne lisibilité d'ouvrage.

Les experts de la restauration exigent sept règles pour réussir toute intervention sur les enduits [91] :

- Bonne adhérence au support pour éviter tout décollement
- Coefficient de dilatation proche de celui de son support

- Etanchéité à l'eau : protéger la maçonnerie des infiltrations d'eau de pluie tout en conservant les échanges gazeux à travers la paroi.
- Perméabilité à la vapeur d'eau venant de l'intérieur du bâtiment et à l'eau qui aurait pénétrée dans la maçonnerie par des fissures.
- Réversibilité : c'est une notion capitale en restauration qui consiste à assurer une élimination totale de l'enduit, sans engendrer des dommages dans le support de maçonnerie en cas de besoin.
- Aspect satisfaisant : la couleur et la texture doivent être identiques à celles de départ, avec un état de surface régulier, exempt de cloquage ou de fissure.
- Résistance mécanique : elle doit être inférieure à celle du support, car un enduit très dur "s'arrache" d'un support fragile par destruction ou décohésion de la surface du support.

Au Maroc plusieurs tentatives de restauration pendant les dernières décennies ont été menées. Or d'après une enquête sur le terrain, il est à constater que dans la plupart des cas, ces interventions n'ont pas toujours respecté les normes exigées pour la restauration. Dans plusieurs monuments restaurés récemment, il a été remarqué un ensemble d'inadéquates interventions qui ont malheureusement influencé la stabilité de l'œuvre architecturale. Parmi les dangereux cas rencontrés c'est l'utilisation des matériaux modernes (ciment portland) incompatibles avec les matériaux de construction traditionnels (pisé, brique cuite...). Ces derniers sont souples et poreux ; ils assurent une régulation de l'humidité, alors que les enduits en ciment sont des matériaux rigides, imperméables et ayant une résistance élevée, ce qui est contradictoire aux exigences de la restauration.

Avec la naissance de la culture de restauration à l'identique, on assiste à une prise de conscience progressive des avantages techniques et esthétiques de l'emploi de la chaux aérienne et du sable dans les enduits.

### **III. Intérêt de l'étude**

Les vestiges choisis et bien d'autres sont réputés pour la qualité de leurs enduits de finition ayant protégés ces édifices pendant des siècles. Ils sont une signature visible des dynasties et cachent le secret de leur pérennité.

Les restaurateurs de ces vestiges ont essayé à refaire des enduits de restauration à l'identique, en utilisant des matériaux traditionnels utilisé historiquement dans l'élaboration des enduits. Mais aucune étude physico-chimique n'a été réalisée au préalable pour déterminer la nature des composantes des enduits originaux. L'objectif de cet étude est de mener une caractérisation physico-chimique de ces enduits pour remonter à l'origine des matières premières et aux recettes utilisées pour leur élaboration. Les enduis de restauration seront également caractérisés puis comparés à ceux originaux.

Généralement, il est délicat d'élaborer un enduit de restauration à l'identique, même en utilisant des matières premières de même nature et de même provenance. Ceci peut être dû à quatre causes principales :

- L'ignorance des techniques traditionnelles liées à la préparation des enduits à base de chaux.
- L'association de deux logiques opposées: d'une part celle des règles de restauration qui nécessite le respect des techniques, de la minutie, du temps et d'autre part, la motivation de réaliser le travail le plus vite possible pour des raisons économiques.
- Les conservateurs-restaurateurs chargés des interventions de restauration ne sont pas suffisamment formés pour appliquer les exigences définis par les experts de la restauration.
- La diversité des dosages des mortiers d'enduits d'un chantier à l'autre et voire au sein d'un même chantier, selon l'artisan.

Dans une optique innovante, et pour remédier au problème de conservation-restauration des enduits historiques, notre choix s'est porté sur les matériaux géopolymères pour l'élaboration des enduits de restauration tout en introduisant les matériaux traditionnels de restauration, qui sont la chaux aérienne et le sable calcaire.

## **Partie II : Partie Expérimentale**

---

# Chapitre I : Matériels et Méthodes

---

## I. Echantillons d'enduits et précurseurs des géomatériaux

### A. Enduits originaux et de restauration

Les procédés d'échantillonnage adoptés par les spécialistes de la restauration [92] ont été minutieusement suivis (choix de l'emplacement de l'échantillon, de sa taille, de sa forme et de sa représentativité). Une quantité minimale de 400 grammes est jugée suffisante pour assurer les objectifs de la caractérisation et permettre éventuellement les confirmations des résultats. La prise d'échantillon est d'autant plus délicate, car elle concerne des prélèvements ayant une valeur historique. Le prélèvement des échantillons a été réalisé à l'aide d'un burin et d'une palette. Les prélèvements sont effectués sur des hauteurs supérieures à 50 cm du sol, pour éviter les zones affectées par l'ascension capillaire de l'eau.

Sur la muraille Almohade de la ville de Rabat, l'échantillonnage a été effectué sur la tranche de la muraille située entre Bab Er-Rouah et Bab el Had, deux échantillons ont été collectés, un enduit original noté **A<sub>1</sub>** prélevé d'une partie de muraille non restaurée et un enduit de restauration noté **B<sub>1</sub>** prélevé de la tranche de muraille restaurée.

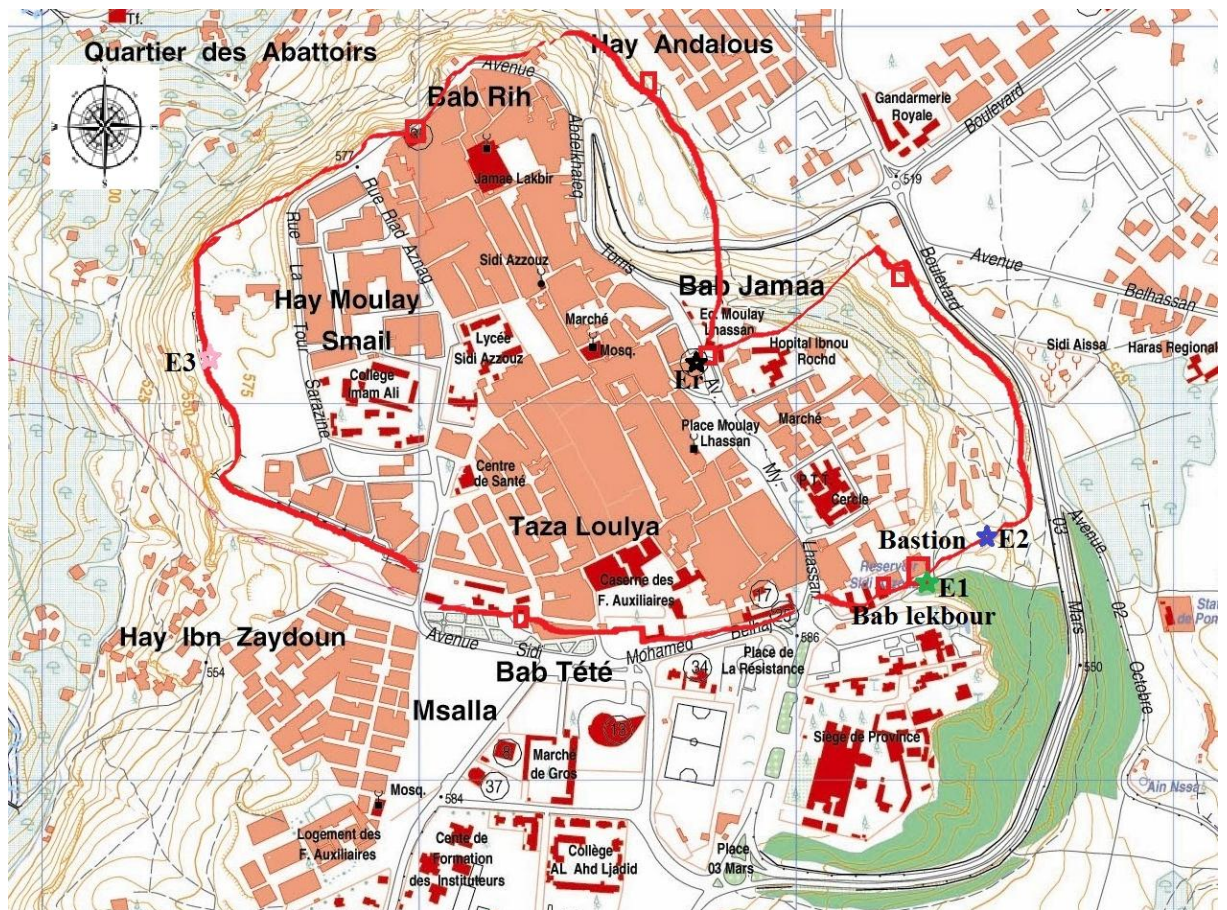
Sur la muraille de Bab Chaafa de la ville de Salé, deux échantillons d'enduit ont été collectés. L'enduit original noté **A<sub>2</sub>** est prélevé directement sur la muraille avant le commencement de l'intervention de restauration, et celui de restauration **B<sub>2</sub>** est échantillonné à partir du mélange conçu pour la restauration de la muraille avant son application.

Nous avons également prélevées les matières premières utilisées dans l'enduit prévu pour la restauration. Il s'agit de La chaux notée **B<sub>2</sub>-CS**, du Sable noté **B<sub>2</sub>-SS** et de la terre rouge notée **B<sub>2</sub>-TrS**.

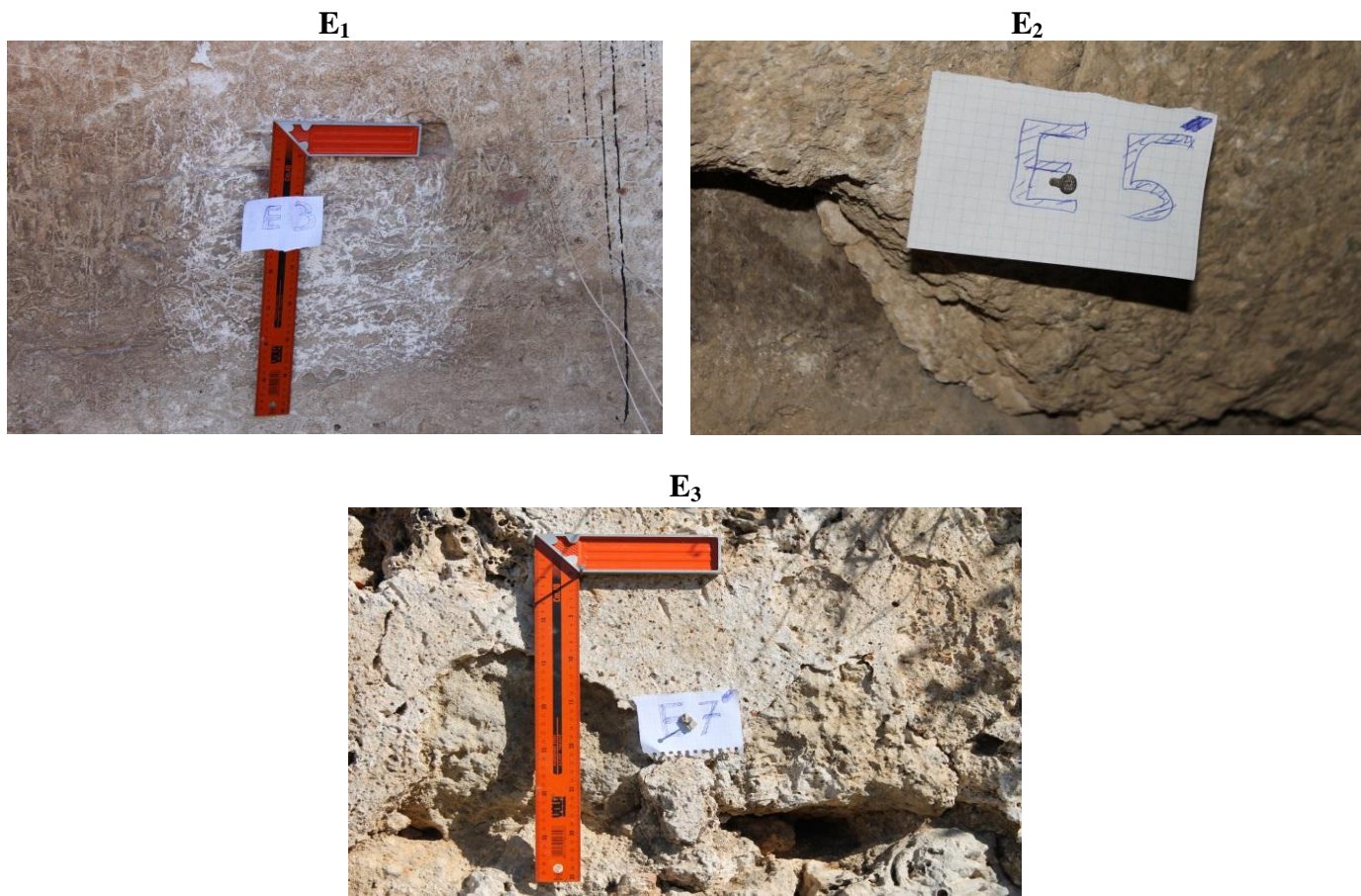
Concernant le Mausolée Moulay Idriss de la ville de Fès, l'échantillonnage a compris un enduit original de la façade ouest extérieure noté **A<sub>3</sub>** et un enduit de restauration de la même façade noté **B<sub>3</sub>**.

Sur la ville de Taza, l'intervention de restauration a concerné presque la totalité de l'enceinte de son médina. Le prélèvement des échantillons originaux notés **E<sub>1</sub>**, **E<sub>2</sub>** et **E<sub>3</sub>** a été

effectué sur trois endroits de l'enceinte, différenciés par les types de matériaux de construction. L'enduit  $E_1$  est prélevé du bastion près de Bab Iakbour, édifié en terre cuite, l'enduit  $E_2$  est collecté d'une muraille construite en pisé à côté du bastion et l'enduit  $E_3$  est échantillonné d'une muraille construite en travertin à côté de la tour sarrasine. L'enduit de restauration noté  $E_r$  est prélevé d'une muraille restaurée près de Bab Jamaa. Les différents sites de prélèvement sont localisés sur la carte de la médina de Taza (Figure 16).



**Figure 16** : Localisation des sites de prélèvement des échantillons  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  et  $E_r$  de l'enceinte de Taza.



**Figure 17** : Photographies d'endroits de prélèvement d'enduits originaux E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> et E<sub>3</sub>.

L'ensemble des échantillons d'enduit collectés, leur provenance et leurs notations sont regroupés dans le Tableau 4.

**Tableau 4 :** Indexation des échantillons d'enduits prélevés des sites historiques.

Désignation	Type d'échantillon	Provenance	Ville	
A <sub>1</sub>	Enduit original	Tranche de la muraille située entre Bab Er-Rouah et Bab el Had de l'enceinte Almohades de Rabat	Rabat	
B <sub>1</sub>	Enduit de restauration			
A <sub>2</sub>	Enduit original	Tranche de la muraille située à proximité de Bab Chaafa de l'enceinte Almohade de Salé	Salé	
B <sub>2</sub>	Enduit de restauration			
B <sub>2</sub> -CS	Chaux de restauration	Site de restauration de la muraille de Bab Chaafa de Salé		
B <sub>2</sub> -SS	Sable de restauration			
B <sub>2</sub> -TrS	Argile de restauration			
A <sub>3</sub>	Enduit original			Façade ouest extérieure du mausolée Moulay Idriss de Fès
B <sub>3</sub>	Enduit de restauration			
E <sub>1</sub>	Enduit original	Facade extérieure du bastion appelé (Albastioun) près de Bab lakbour de l'enceinte historique de Taza	Taza	
E <sub>2</sub>	Enduit original	Tranche de muraille en pisé située à côté du bastion (Al Bastion) de l'enceinte historique de Taza		
E <sub>3</sub>	Enduit original	Tranche de Muraille construite en travertin à côté de la tour sarrasine de l'enceinte historique de Taza		
E <sub>r</sub>	Enduit de restauration	Tranche de muraille restaurée près de Bab Jamaa de l'enceinte historique de Taza		

### B. Précurseurs utilisés pour l'élaboration des géomatériaux

Les matières premières utilisées pour l'élaboration des géomatériaux sont de deux types : les précurseurs des géopolymères (solution de silicate alcalin, une base et une source aluminosilicaté) et les matériaux traditionnellement utilisé pour la restauration (sable calcaire et chaux éteinte). Les caractéristiques de l'ensemble de ces matières premières sont répertoriées dans le Tableau 5.

**Tableau 5 :** Caractéristiques des matières premières utilisées pour l'élaboration des géomatériaux.

<b>Matière première</b>	<b>Provenance</b>	<b>Composition (% massique)</b>	<b>Pureté</b>
Sable calcaire (CaCO <sub>3</sub> )	Chantier de restauration du Mausolée Moulay Idriss, Fès	84,9 CaO ; 6,42 SiO <sub>2</sub> ; 4,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 1,4 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–
Métakaolin M1000	Imerys, Limoges, France	55 SiO <sub>2</sub> ; 40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 0,8(K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O) ; 1,4 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 1,5 TiO; 0,3(CaO+MgO)	–
Hydroxyde de Calcium (Ca(OH) <sub>2</sub> )	Laboratoire SPCTS	95 Ca(OH) <sub>2</sub> ; 5 Ca(CO) <sub>3</sub>	95 %
Silicate de Sodium (39T) SiNa	Woellner	27,5 SiO <sub>2</sub> ; 8,3 Na <sub>2</sub> O ; 64,2 H <sub>2</sub> O	–
Silicate de potassium SiK (VP 4980)	Woellner	16,4 SiO <sub>2</sub> ; 7,6 K <sub>2</sub> O ; 76 H <sub>2</sub> O	–
Hydroxyde de Sodium (NaOH)	Alfa Aesar	–	98%
Hydroxyde de Potassium (KOH)	Alfa Aesar	–	85,2%
Carbonate Sodium (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Laboratoire (SPCTS)	–	–
Boehmite (AlOOH)	SASOL	98,4 AlOOH ; 1,6 H <sub>2</sub> O	99%

SPCTS : Science des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface-limoges, France.

## **II. Protocoles expérimentaux et nomenclatures des matériaux élaborés**

Dans cette partie, on décrit les protocoles expérimentaux adoptés pour la préparation d'une part, des échantillons d'enduit originaux et de restauration et d'une autre part les protocoles suivis pour l'élaboration des différents géomatériaux étudiés.

### **A. Méthode de séparation liant-agrégats des enduits du mausolée Moulay Idriss, Fes**

Les enduits prélevés des différents sites historiques choisis ont subi un broyage doux avec un mortier à agate avant leur analyse par les méthodes physico-chimiques de caractérisation. Les enduits du Moulay Idriss de Fès ont subi un traitement spécifique pour séparer le liant de l'agrégat.

Les sources bibliographiques citent deux méthodes principales pour séparer le liant des agrégats dans un enduit à base de chaux [93, 94, 95, 96].

La première méthode est une séparation mécanique qui consiste à broyer soigneusement l'enduit avec un mortier en agate puis le tamiser par un tamis de 63  $\mu\text{m}$ , la fraction passante à travers le tamis est considérée comme fraction liante et celle retenue est considérée comme agrégat. Cette méthode est limitée par le fait que lors du broyage, il y a la possibilité d'écraser des grains de l'agrégat et ceci peut falsifier le calcul du rapport liant/agrégat et les analyses effectuées sur les deux fractions.

La deuxième méthode consiste à émerger une quantité d'enduit entier dans une solution d'acide diluée (généralement du HCl 2M) pour dissoudre les carbonates, constituant la phase liante dans un enduit à base de chaux. L'utilisation de cette méthode est limitée pour les enduits ayant des agrégats constitués entièrement d'un sable siliceux.

Nos enduits risquent de contenir un sable calcaire ou dolomitique ou des grains de quartz qui peuvent être écrasés par la méthode mécanique. Nous avons alors opté pour une nouvelle méthode de séparation, dite séparation mécanique sous l'eau.

- Description de la méthode de séparation mécanique sous l'eau

Cette méthode consiste à immerger une quantité d'enduit dans l'eau pendant 12 heures pour dissocier les constituants sans les écraser. On effectue ensuite un tamisage sous l'eau à l'aide d'un tamis d'ouverture de maille de 63  $\mu\text{m}$ .

La fraction passante est considérée comme liant, alors que le résidu est essentiellement du granulat.

La solution contenant la fraction liante est laissée décanter, ensuite le surnageant est éliminé. Des gouttelettes du décantât ont été prises par des micropipettes et étalées sur une lame mince, puis séchées à l'air libre en vue de les caractériser par DRX.

Les deux fractions, liant et agrégat sont séchées à 100°C pour éliminer l'eau adsorbée. Les masses des deux entités ont été prises pour avoir le rapport liant/agrégat des deux enduits.

La nomenclature suivante (Tableau 6) est adaptée pour désigner les échantillons obtenus par cette séparation :

**Tableau 6** : Nomenclature des liants et des agrégats.

Enduit	Liant	Agrégat
Original A <sub>3</sub>	A <sub>3</sub> L	A <sub>3</sub> G
De restauration B <sub>3</sub>	B <sub>3</sub> L	B <sub>3</sub> G

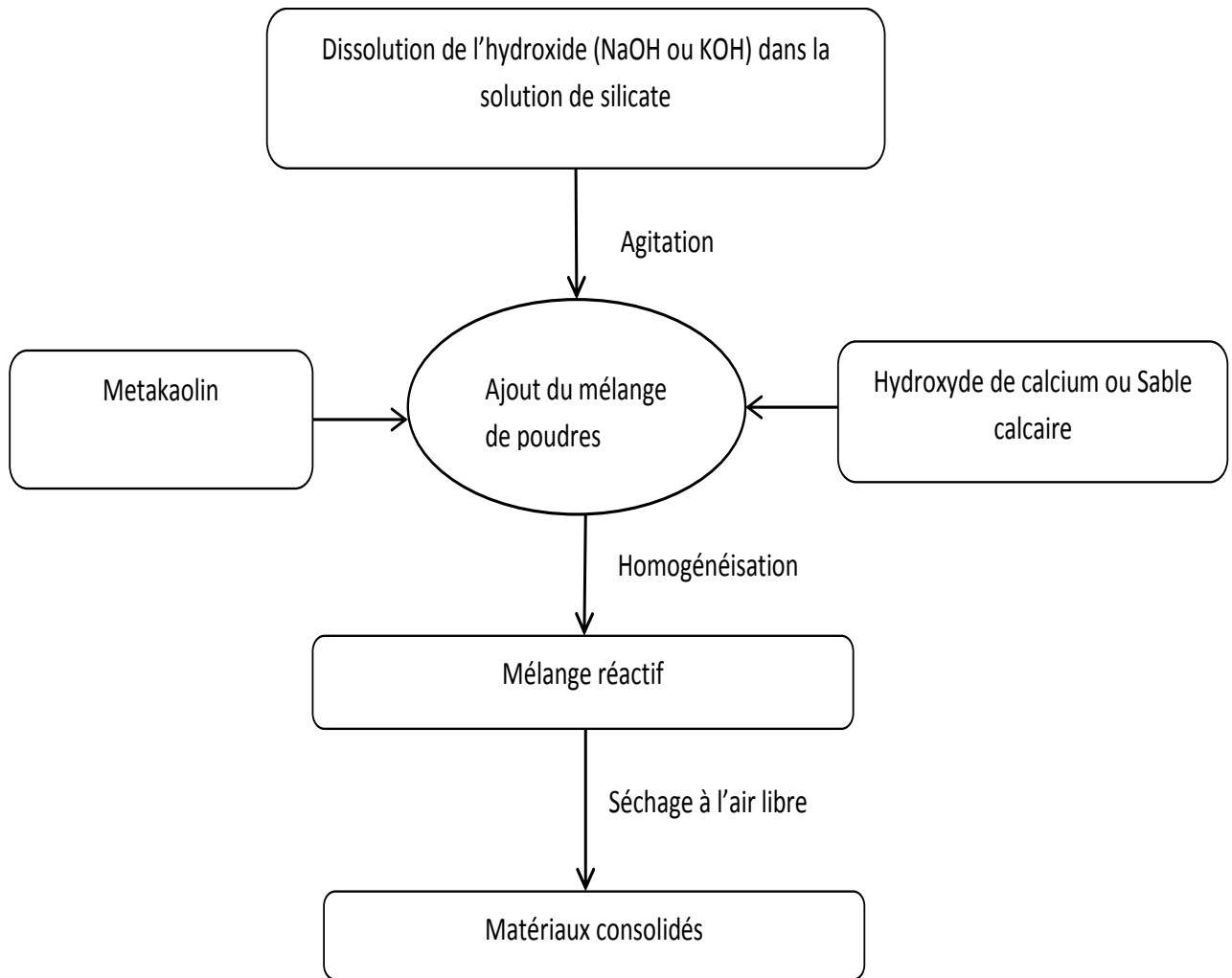
## **B. Géomatériaux obtenus par substitution du metakaolin dans un géopolymère par les matériaux traditionnels de restauration**

### ***1. Protocole d'élaboration***

Les différents géomatériaux sont élaborés à partir de deux formulations du géopolymère contenant du métakaolin, une solution de silicate alcalin (SiNa ou SiK) et une base forte (NaOH ou KOH). Dans ces formulations, le métakaolin est substitué partiellement par un sable calcaire ou par une chaux éteinte. Les solutions de silicate de sodium (SiNa) et de potassium (SiK) sont utilisées en gardant un rapport Si / M constant de = 1,7 avec (M = Na ou K). Le protocole adopté se fait en deux étapes (Figure 18) :

- Préparation des solutions alcalines par dissolution de la base minérale dans une solution de silicate ( NaOH dans SiNa et KOH dans SiK).
- Préparation des mélanges

La solution alcaline préparée est ajoutée au mélange du métakaolin et de la matière de substitution (sable calcaire ou chaux éteinte). On fait varier les pourcentages de substitution du metakaolin par la source de calcium pour avoir des rapports Ca/Si croissants pour chaque type de composition. Le mélange réactif a été homogénéisé, puis placé dans un moule étanche ouvert à l'air ambiant (25 ° C, 40% d'humidité relative).



**Figure 18** : Schéma du protocole d'élaboration des géomatériaux.

## 2. Nomenclature

La nomenclature utilisée pour les matériaux obtenus est choisie en symbolisant le métakaolin par **MK**, le sable calcaire par **C**, la chaux par **CH**, la solution de silicate de sodium par **SiNa**, la solution de silicate de potassium **SiK** et le taux de substitution par **x**. la nomenclature générale est présenté dans le Tableau 7.

**Tableau 7 :** Nomenclature des différents matériaux synthésés.

Nomenclature	Composition
MK <sub>1-x</sub> (C) <sub>x</sub> SiNa	Metakaolin + Sable calcaire + Silicate de sodium
MK <sub>1-x</sub> (C) <sub>x</sub> SiK	Metakaolin + Sable calcaire+ Silicate de potassium
MK <sub>1-x</sub> (CH) <sub>x</sub> SiNa	Metakaolin + Chaux éteinte+ Silicate de Sodium
MK <sub>1-x</sub> (CH) <sub>x</sub> SiK	Metakaolin + Chaux éteinte+ Silicate de potassium

Les taux de substitution du métakaolin (x) ainsi que les différents rapports (Si/Ca et Si/Ca+Na+Al) caractéristiques aux géomatériaux élaborés sont présentés dans le Tableau 8.

**Tableau 8 :** Différentes compositions de géomatériaux élaborés par substitution de Metakaolin, avec leurs différents rapports caractéristiques.

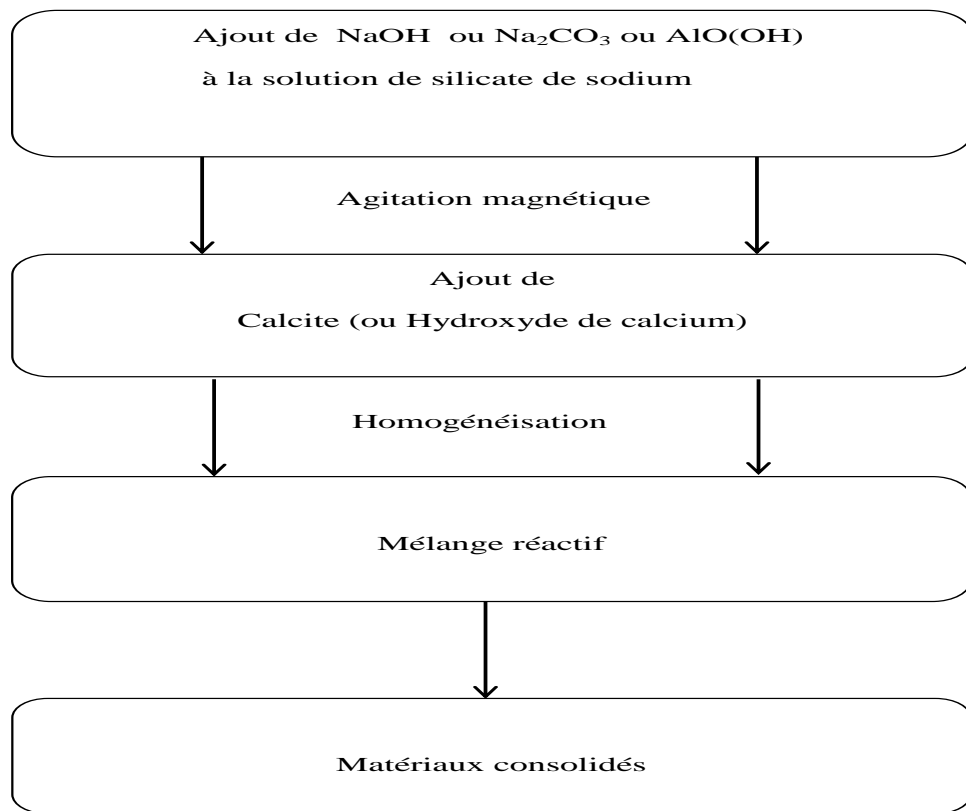
	Substitution par le sable calcaire			Substitution par la chaux éteinte		
	x	Si/Ca	Si/Ca+Na+Al	x	Si/Ca	Si/Ca+Na+Al
Composition à base de SiNa	0 (Réf)	-	1,10	0 Réf	-	1,10
	0,47	1,10	0,54	0,41	1,10	0,54
	0,65	0,64	0,40	0,68	0,64	0,40
	1	0,23	0,19	1	0,13	0,11
	x	Si/Ca	Si/Ca+K+Al	x	Si/Ca	Si/Ca+K+Al
Composition à base de SiK	0 (Réf)	-	0,91	Réf (x=0)	-	0,91
	0,33	2,05	0,61	0,45	1,07	0,47
	0,52	1,09	0,48	0,76	0,43	0,27
	1	0,3	0,21	1	0,6	0,46

**C. Géomatériaux à base de la solution de silicate de sodium, du sable calcaire ou de chaux éteinte en présence d'additifs : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH ou AlO(OH)**

**1. Protocole d'élaboration**

Ces géomatériaux sont préparés en mélangeant sous agitation, dans un bécher en téflon, l'additif (l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium ou la boehmite) avec la

solution de silicate de sodium et la source du calcium (sable calcaire ou chaux éteinte). Le mélange est placé par la suite dans un flacon de 15 ml, laissé à l'air libre (Figure 19).



**Figure 19 :** Protocole d'élaboration des matériaux consolidés.

Sur la même masse d'une solution de silicate de sodium, on ajoute différentes quantités de la source de calcium (sable calcaire ou chaux éteinte). La quantité de l'additif à ajouter est déterminée de façon à avoir un nombre de mol de Na (ou de Al) identique à celui de Ca provenant de la source de calcium. Les différents mélanges réactifs obtenus présentent un rapport molaire Si/Ca+Na ou Si/Ca+Na+Al allant de 0,36 à 0,98.

## **2. Nomenclatures des échantillons**

La nomenclature adoptée pour désigner les différents mélanges est sous forme de  $x\text{SiNa}_y$ , avec X réfère à l'additif (**Na<sub>c</sub>** pour Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, **Na** pour NaOH et **Al** pour AlO(OH)) et Y désigne la source de calcium (**CH** pour la chaux éteinte et **C** pour le sable calcaire) (Tableau 9).

**Tableau 9 :** Nomenclatures des échantillons élaborés.

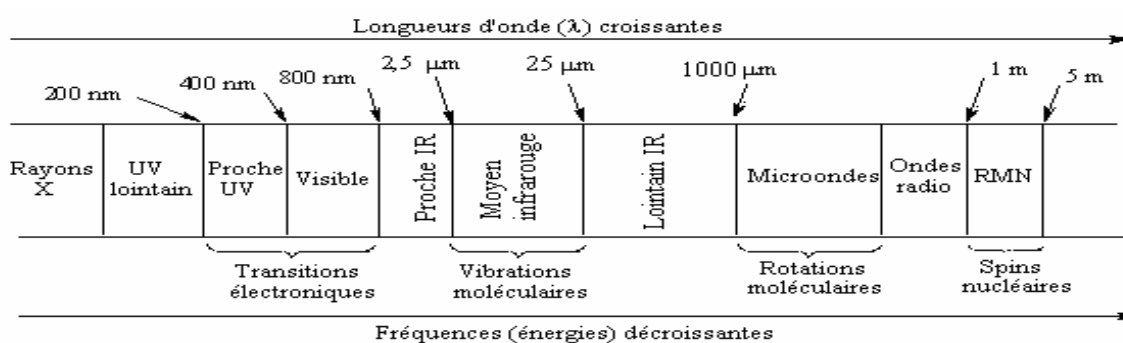
Nomenclature	Designation du mélange
$_{NaC}SiNaC$	$Na_2CO_3 + SiNa + CaCO_3$
$_{Na}SiNaC$	$NaOH + SiNa + CaCO_3$
$_{Al}SiNaC$	$AlOOH + SiNa + CaCO_3$
$_{NaC}SiNaCH$	$Na_2CO_3 + SiNa + Ca(OH)_2$
$_{Na}SiNaCH$	$NaOH + SiNa + Ca(OH)_2$
$_{Al}SiNaCH$	$AlOOH + SiNa + Ca(OH)_2$

### III. Description des techniques de caractérisation

#### A. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la nature de liaisons présentes dans les phases constituantes du matériau.

Le domaine infrarouge s'étend de 0,8  $\mu m$  à 1000  $\mu m$ . Il est arbitrairement divisé en trois catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5  $\mu m$  soit 12500-4000  $cm^{-1}$ ), le moyen infrarouge (2,5 à 25  $\mu m$  soit 4000-400  $cm^{-1}$ ) et le lointain infrarouge (25 à 1000  $\mu m$  soit 400-10  $cm^{-1}$ ) (Figure 20). Le moyen infrarouge correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

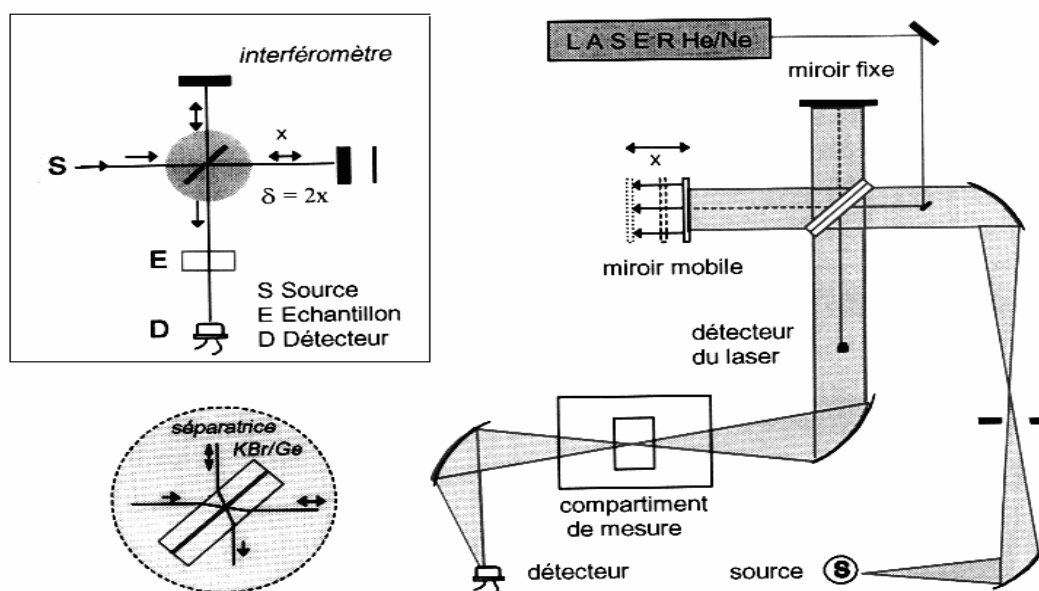


**Figure 20 :** Domaine d'infrarouge dans le spectre électromagnétique.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (Figure 21) qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge. Le faisceau provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la

séparatrice, la moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et se dirige sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.



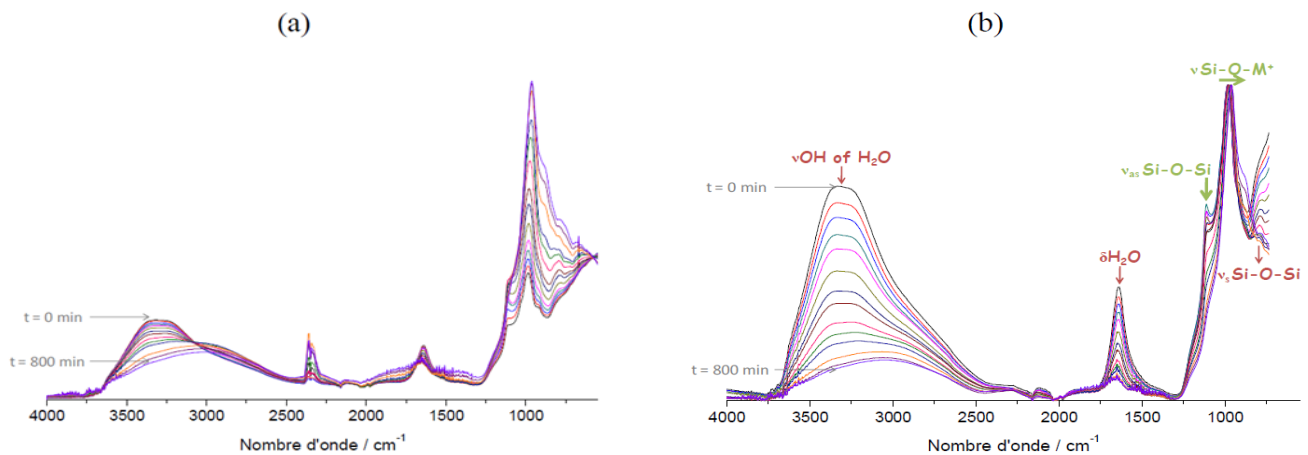
**Figure 21 :** Schéma d'interféromètre de Michelson et chemin optique dans le spectromètre IR à transformée de Fourier.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un composé chimique de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption, caractéristiques, permettant d'identifier les différentes liaisons caractéristiques de ce composé.

L'appareil utilisé est de type ThermoFischer Scientific Nicolet 380 en mode transmission. Les acquisitions sont effectuées en mode ATR ; dans ce mode, la poudre, ou le

mélange à étudier, est simplement déposée sur le diamant avant l'analyse. Les acquisitions sont réalisées entre 500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , le nombre de scans est de 64 et la résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Le logiciel OMNIC (Nicolet instrument) est utilisé pour l'acquisition et le traitement des données.

Le mode ATR utilisé, permet aussi de suivre l'évolution des liaisons chimiques des matériaux élaborés durant leur formation, une goutte du mélange étudié est déposée sur le substrat en diamant. Les spectres sont ensuite enregistrés toutes les 10 min durant 6 heures permettant l'obtention de la superposition de 40 spectres bruts (Figure 22 (a)). Afin d'éliminer la contribution du  $\text{CO}_2$  de l'air présent sur chaque spectre, ces derniers sont corrigés par une ligne droite entre 2400 et 2280  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres sont ensuite corrigés en établissant une ligne de base puis normalisés pour être ensuite comparés (Figure 22 (b)).



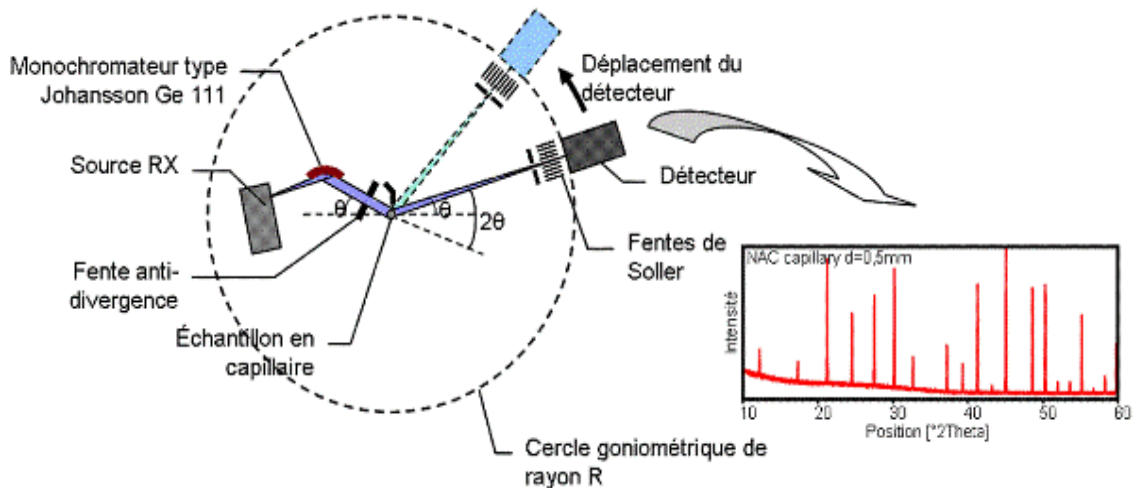
**Figure 22 :** Exemple des spectres FTIR du suivi infrarouge enregistré durant 800 min dans le cas de la formation d'un géopolymère à base de MK.  
(a) avant correction et (b) après correction.

## B. Diffraction aux rayons X

La diffraction aux rayons X est basée sur l'observation d'interférences constructives des rayons X réfléchis par les différents plans (hkl) des structures cristallines. Cette technique permet de déterminer l'arrangement atomique dans une structure cristalline, l'identification et la quantification des phases présentes.

Cette technique consiste à bombarder le matériau à analyser par un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées

avant et après l'échantillon. Ce dernier est étalé sous forme de poudre sur une lame de verre qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtient simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter (Figure 23).



**Figure 23** : Schéma du diffractomètre.

Un détecteur ou compteur (Geiger-Müller ou compteur à scintillation) mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence  $\theta$ , l'angle mesuré par le déplacement du compteur est donc  $2\theta$ .

Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante, la loi de Bragg doit être réalisée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{loi de Bragg}) \quad (7)$$

avec :

- $d_{hkl}$  est la distance des plans réticulaires (hkl)
- $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau du rayon X
- n l'ordre de la réflexion;
- $\theta$  angle d'incidence de Bragg.

Cette relation, montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg ( $\theta$ ) pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal. Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif.

L'un des principaux intérêts de cette méthode est la mesure précise de l'intensité et la possibilité d'effectuer des estimations semi-quantitatives, en considérant que le pourcentage d'une espèce minérale est proportionnel à l'aire des pics enregistrés sur le diffractogramme.

Le diffractomètre utilisé dans cette étude est un appareil Brucker-AXS D 5005 de type Debye-Sherrer utilisant la radiation Cu  $K\alpha$  ( $\lambda K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$ ) et un monochromateur arrière en graphite. La gamme d'analyse est comprise entre 5 et 70° avec un pas de 0,04° et un temps d'acquisition de 2 secondes. Les phases cristallines présentes dans le matériau sont identifiées par comparaison à celle des standards PDF (Powder Diffraction Files) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data).

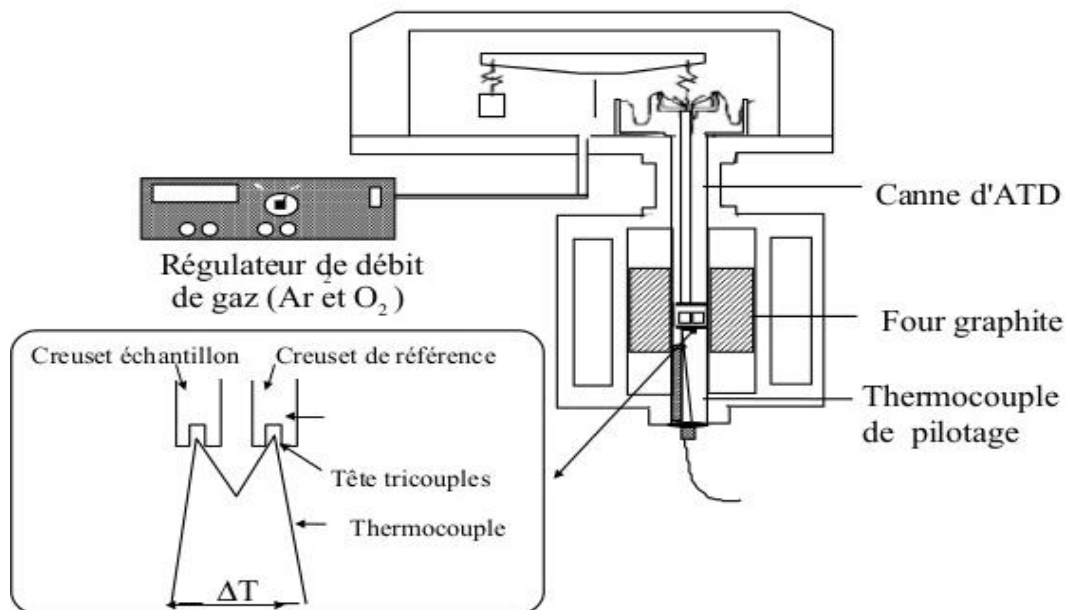
### **C. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD /ATG)**

L'analyse thermique regroupe toute technique de mesure où le changement d'une propriété d'un échantillon est lié à une variation de température imposée.

L'analyse thermique gravimétrique **ATG** est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo balance en fonction de la température (ou du temps) dans un milieu inerte.

La thermogravimétrie peut donc être appliquée à tout type d'échantillon qui subira une variation de masse au cours du temps sous l'effet de la température dans une atmosphère donnée. L'évaporation, la sublimation, l'oxydation font partie des transformations qui seront détectées par la thermogravimétrie.

Le dispositif ATG (Figure 24) est constitué d'une microbalance, d'un système de chauffage et d'un système d'acquisition. La thermogravimétrie permet, ainsi, d'obtenir une quantification de la perte de masse des matériaux et de surveiller leur stabilité thermique.



**Figure 24:** Dispositif ATD /ATG.

Les transformations qui n'engendrent pas de variation de masse (comme une fusion ou une cristallisation par exemple) ne pourront pas être détectée par l'ATG et il faudra se tourner vers des méthodes d'analyse complémentaires : ATD ou DSC. Dans notre cas d'étude l'analyse thermogravimétrique (ATG) est couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD).

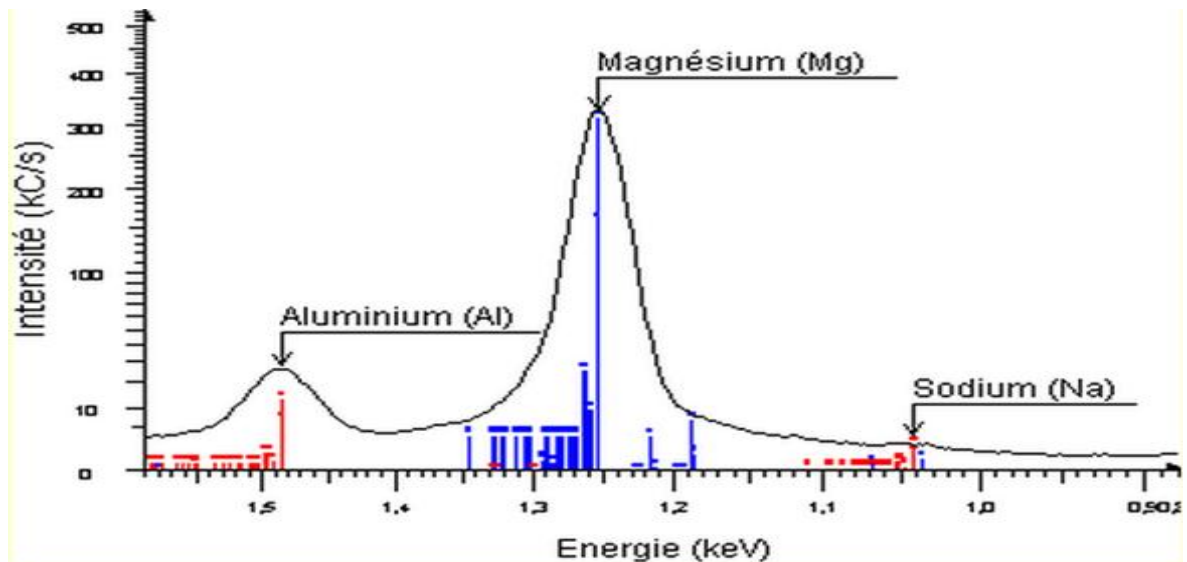
L'analyse thermique différentielle ATD est une technique qui met en évidence les changements d'état physicochimiques des composés soumis à des variations de température. Ces changements se manifestent par des phénomènes exo ou endothermiques. Cette technique consiste à chauffer dans des conditions identiques, l'échantillon à analyser dont les propriétés thermiques sont inconnues et un autre échantillon de référence thermiquement inerte ou dont on connaît sa chaleur spécifique.

L'appareil utilisé est un SDT Q 600 (TA Instruments). Les analyses des enduits étudiés ont été réalisées sous air, entre la température ambiante et 1200 °C. L'échantillon à analyser est placée dans un creuset en platine avec deux rampes de 5 et 20 °C /min sous balayage d'air.

#### **D. Fluorescence X**

La spectrométrie de fluorescence X (SFX ou FX) est une méthode d'analyse chimique non destructive utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence des rayons X.

Cette technique repose sur le bombardement de la matière avec des rayons X. Sous l'effet de ces rayons, l'échantillon entre en résonance et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres (Phénomène de fluorescence X). Le spectre en énergie des rayons X fluorescents (Figure 25), se caractérise par les pics liés aux éléments présents, et de leurs intensités permettant la quantification de l'élément dans le matériau à l'exception des éléments très légers.



**Figure 25 :** Exemple d'un Spectre du rayonnement fluorescent d'un échantillon.

Le spectromètre de fluorescence X (WD-XRF) utilisé est un spectromètre séquentiel Axios de marque Panalytical avec un canal de mesure basé sur un seul goniomètre couvrant la gamme complète de mesure allant du Bore à l'Uranium.

### **E. Résistance à la compression**

La résistance d'un matériau est sa capacité à supporter sans faillir une contrainte qui lui est appliquée. La contrainte appliquée peut être un étirement, une compression ou un cisaillement.

La résistance à la compression concerne la charge maximale qui peut être appliquée au matériau avant que celui-ci ne rompe.

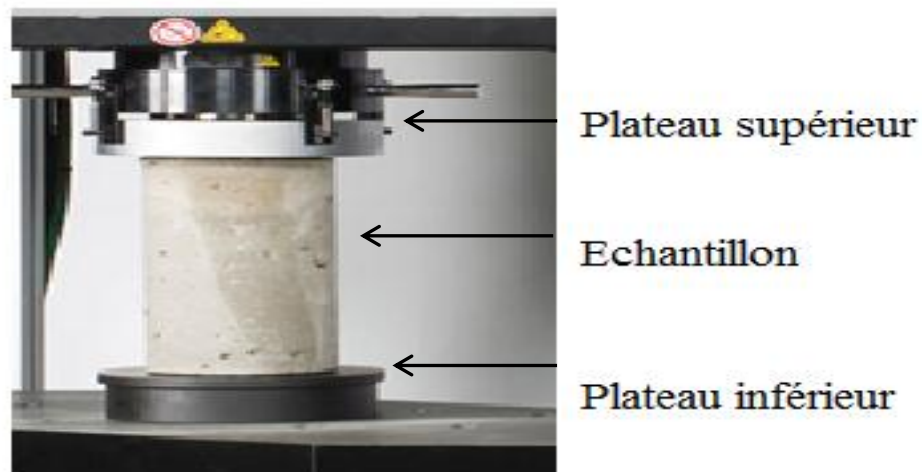
L'essai de résistance à la compression consiste à soumettre une éprouvette à deux forces axiales opposées. L'échantillon est placé entre les plateaux d'une presse. La vitesse de descente du plateau supérieur a été fixée à 0,2 mm/min. Le plateau inférieur doit être en

liaison rotule avec le bâti de la presse afin de palier le défaut du parallélisme des surfaces inférieures et supérieures de l'échantillon. Les dimensions de l'échantillon sont de 35 mm de diamètre et de 70 mm de hauteur. Pour chaque type de matériau, dix échantillons ont été testés. L'essai est réalisé sur des échantillons âgés de 7 jours.

La résistance à la compression est le rapport entre la charge de rupture et la section transversale de l'éprouvette cylindrique, calculée d'après l'équation suivante :

$$\delta = 4 * 10^8 * F / \pi D^2$$

Avec  $\delta$  est la résistance à la compression de l'éprouvette en MPa, F est la Charge maximale supportée par l'éprouvette en kN et D le diamètre de l'éprouvette en mm.



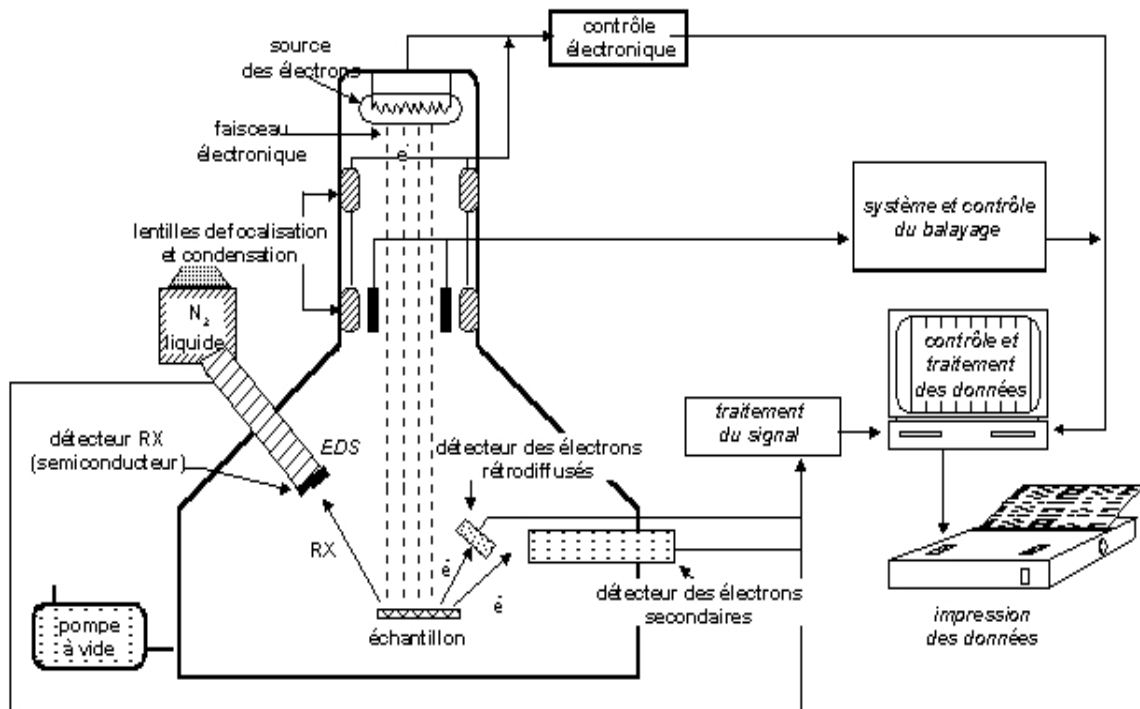
**Figure 26 :** Mesure d'une résistance en compression.

Les essais de compression ont été réalisés à l'aide d'un appareil Lloyd EZ20 équipé d'un capteur à 20 KN

## **F. Microscopie Électronique à Balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation de surface permettant des observations jusqu'à l'échelle nanométrique. Avant d'être observé au MEB, un dépôt Or / Palladium (Au/Pd) est réalisé sur les échantillons. Cette métallisation évite l'accumulation de charge à la surface de l'échantillon et diminue la profondeur de pénétration du faisceau, améliorant ainsi la qualité de l'image.

Le principe du microscope électronique à balayage (Figure 27) consiste à émettre des électrons de haute énergie (dits monocinétiques, d'énergie variant de 0,1 à 30 keV), préalablement maintenue dans une colonne, sous vide. Ces électrons traversent un système optique électromagnétique et de diaphragme pour assurer au faisceau d'électrons une faible taille de sonde lors de sa rencontre avec l'échantillon.



**Figure 27 :** Schéma du principe d'un microscope électronique à balayage.

Les interactions du faisceau d'électrons avec l'échantillon se traduisent par l'émission des : électrons secondaires, électrons Auger, électrons rétrodiffusés, photons X et de photons visibles. L'adjonction d'un balayage à l'aide de bobines électromagnétiques permet d'obtenir une image de l'échantillon pour chacun des signaux. Ainsi, chaque type de signal nous donne une information bien déterminée sur l'échantillon:

- Les électrons secondaires nous renseignent sur la topographie de la surface de l'échantillon.
- Les électrons rétrodiffusés traduisent le contraste chimique sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon.
- Les électrons Auger permettent d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement à sa surface, ainsi que sur le type de liaison chimique.

- Les rayons X permettent d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.

Les observations MEB ont été effectuées sur quelques briques cuites enduites. Ces observations ont été réalisées sur un appareil Philips XL30 à 15 kV couplé à une microanalyse EDX (Energy Dispersive X-ray).

### **G. Dureté Vickers**

L'essai de dureté Vickers a été développé en 1921 par Robert L. Smith et George E. Sandland chez Vickers Limited (conglomérat d'ingénierie britannique) comme une alternative à la méthode Brinell pour mesurer la dureté des matériaux [97]. Le test Vickers est souvent plus facile à utiliser que les autres essais de dureté, étant donné que les calculs nécessaires sont indépendants de la taille du pénétrateur et que le pénétrateur peut être utilisé pour une large plage de matériaux, indépendamment de la dureté.

Le principe de base de cette technique et comme toutes les mesures communes de dureté, repose sur l'observation de la capacité de la matière en question à résister à la déformation plastique.

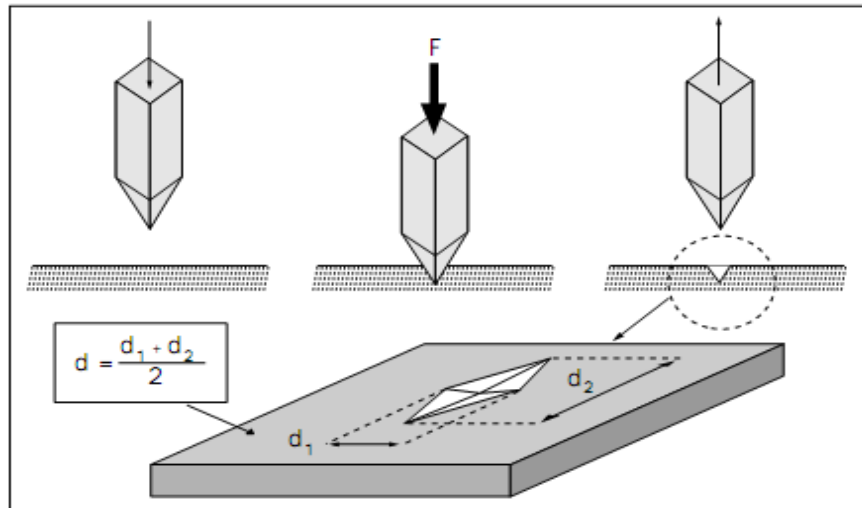
L'unité de dureté donnée par le test Vickers est connu sous le numéro Vickers pyramide (Hv) ou pyramide de diamant de dureté (DPH). Le nombre de dureté peut être converti en unités de pascals, mais il ne doit pas être confondu avec la pression. Le nombre de dureté est déterminée par la charge sur la surface de l'empreinte, et non pas par la zone normale à la force.

L'essai de dureté Vickers fait appel à un pénétrateur de forme pyramidal. La pyramide est en diamant et a une base carrée d'angle au sommet 136°, appliquée avec une force F variant entre 49 à 98 N. La longueur moyenne des deux diagonales de l'empreinte se mesure à l'aide d'un système optique (Figure 28).

La dureté Vickers HV est donnée par la relation suivante:

$$\text{Dureté Vickers} = 1,854 \cdot 0,152 \frac{F}{d^2}$$

La force F est exprimée en N et d en mm.



**Figure 28 :** Illustration du principe de mesure de la dureté Vickers.

La dureté Vickers a été mesurée en utilisant un dispositif de Buehler 6040 Micromet, avec une pénétration de la charge appliquée de 25 g et un temps de pénétration de 10 secondes.

## Chapitre II : Résultats de caractérisation des enduits originaux et de restauration de quelques monuments historiques Marocains

---

Dans ce chapitre on va présenter les résultats de caractérisation par spectroscopie infrarouge, diffraction aux rayons X, fluorescence X et analyse thermique différentielle et gravimétrique des enduits historiques et de restaurations choisis. Ces résultats seront combinés pour donner un aspect général sur la composition de chaque enduit.

### I. Enduits de la muraille de Bab Elhad de la ville de Rabat

#### A. Fluorescence X

L'analyse chimique des enduits original A<sub>1</sub> et de restauration B<sub>1</sub> de la muraille de Bab El Had de Rabat (Tableau 10) indique que les deux enduits contiennent d'importantes quantités d'oxydes de silicium SiO<sub>2</sub>, de calcium CaO et d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec des faibles quantités d'oxydes de fer, de sodium, de magnésium et de potassium.

**Tableau 10** : Composition chimique en pourcentage massique des échantillons A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub>.

Oxyde	Pourcentage massique (%)	
	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>
SiO <sub>2</sub>	34,8	27
CaO	25,3	23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,1	9,29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,48	4,3
Na <sub>2</sub> O	3,04	3,82
MgO	1,3	2,12
K <sub>2</sub> O	0,776	0,934
SO <sub>3</sub>	1,52	0,727

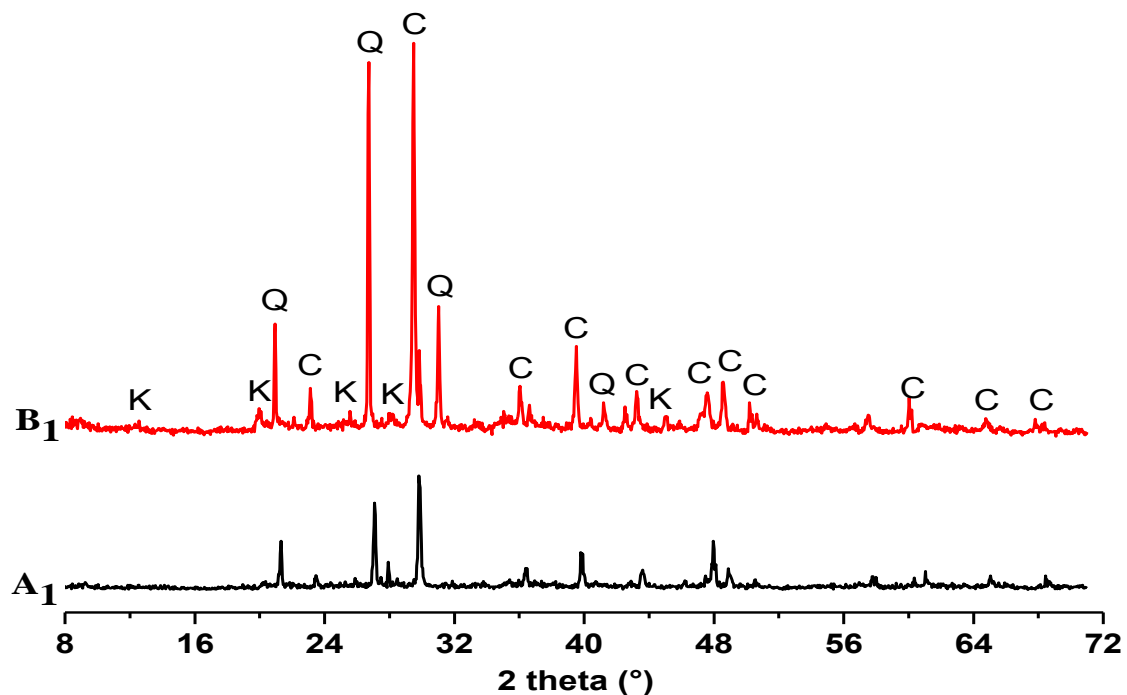
L'analyse de ces résultats permet de noter que les compositions sont voisines avec quelques différences au niveau des teneurs de chaque oxyde. La quantité élevée d'oxyde de silicium pour A<sub>1</sub>, renseigne sur l'utilisation d'un agrégat riche en silice, tandis que l'apport important d'oxyde de calcium peut parvenir de la chaux ou du sable calcaire.

Les teneurs en oxydes de fer, d'aluminium et de sodium sont plus importantes dans l'enduit de restauration B<sub>1</sub>, ce qui signifie que les matières premières utilisées pour cet enduit contiennent plus de matières argileuses.

La quantité du trioxyde de soufre SO<sub>3</sub> est deux fois plus importante dans l'enduit original que dans celui de restauration, cela peut être expliquée soit par le dépôt de SO<sub>3</sub> du à la pollution atmosphérique ou à la présence du gypse dans le liant utilisé.

### B. Diffraction aux Rayons X

L'analyse des diffractogrammes des deux enduits A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> (Figure 29) montre la dominance de deux phases cristallines: le quartz (Q) et la calcite (C). La différence à noter est au niveau des raies qui sont moins intense pour A<sub>1</sub>. Les pics de diffraction, décelés vers les angles de Bragg  $2\theta = 13^\circ, 20^\circ, 26^\circ, 28^\circ$  sont caractéristiques de la kaolinite (K) et sont bien marqués pour l'enduit B<sub>1</sub>. Ceci justifie les importantes teneurs en oxydes d'aluminium et de fer, révélés par fluorescence X pour l'enduit de restauration B<sub>1</sub>.

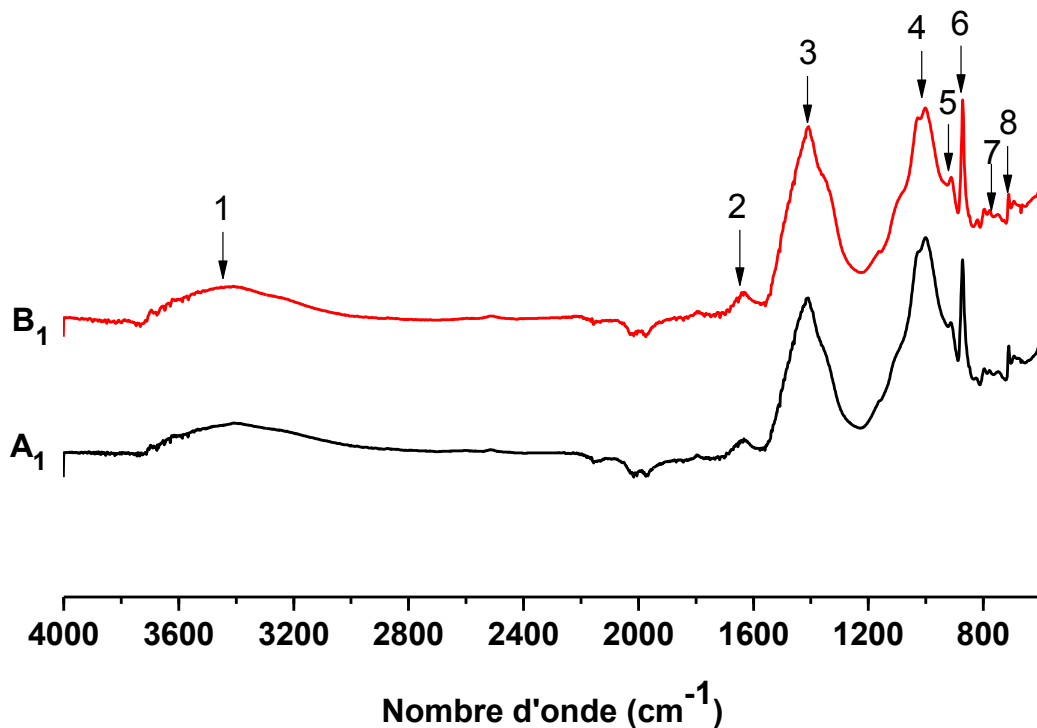


**Figure 29** : Diffractogrammes de A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub>.

Avec Q : Quartz, C : Calcite et K : Kaolinite

### C. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les spectres d'absorption enregistrés entre 600 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  pour les échantillons A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> (Figure 30) montrent les mêmes bandes d'absorption pour les deux enduits, on note une bande large caractéristique aux groupements hydroxyles entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  (1) et aux liaisons H-O-H à 1650  $\text{cm}^{-1}$  de l'eau adsorbée (2). Les bandes situées entre 1003 et 1027  $\text{cm}^{-1}$  (4) sont liées aux liaisons de type Si-O-Si [98] caractéristiques de la présence du quartz révélé par DRX. Les bandes situées à 1413  $\text{cm}^{-1}$  (3), à 873  $\text{cm}^{-1}$  (6) et à 711  $\text{cm}^{-1}$  (8) sont relatives aux liaisons C-O de la calcite  $\text{CaCO}_3$  [99], il est à noter également, la présence d'une bande à 789  $\text{cm}^{-1}$  (7), attribuée à la liaison Si-O-Al. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par diffraction aux rayons X.



**Figure 30** : Spectres d'absorption infrarouge des enduits A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub>

Avec : (a) : entre 600 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  et (b) spectre agrandi entre 600 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

L'ensemble des bandes obtenues et leurs attributions sont rassemblés dans le Tableau 11.

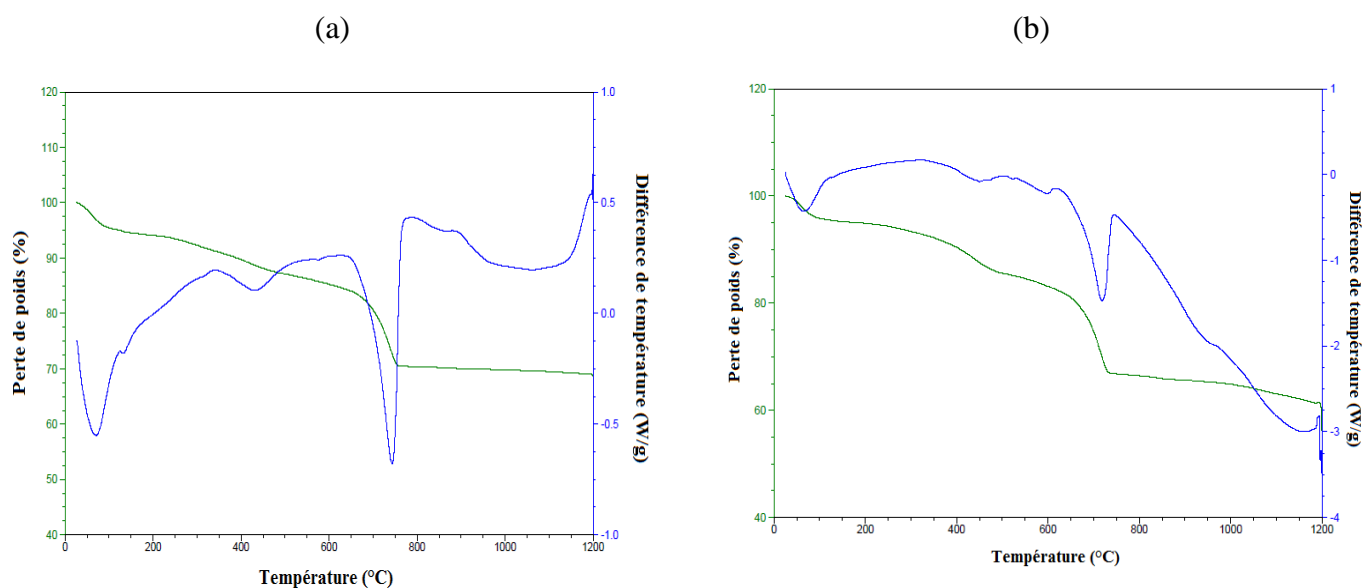
**Tableau 11** : Indexation des bandes infrarouge de A<sub>1</sub> et de B<sub>1</sub>.

Avec :  $\nu$  : vibration d'élongation ;  $\delta$  : déformation ; as : asymétrique

N° de bande	Position de la bande (cm <sup>-1</sup> )		Attribution
	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	
8	711	711	$\nu$ ions carbonates (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )
7	789	790	$\nu$ Si-O-Al des argiles (kaolinite)
6	873	873	$\nu_{as}$ dans le plan de C-O
5	913	-----	$\delta$ OH liée à 2Al <sup>3+</sup>
4	1004	1029	$\nu$ Si-O
3	1413	1409	$\nu_{as}$ hors plan de C-O
2	1796	1796	$\nu$ harmonique de C-O
1	3689	3691	$\nu$ -OH (Ca(OH) <sub>2</sub> )

#### D. Analyse thermique différentielle et gravimétrie ATD/ATG

Les courbes ATD/ATG enregistrées pour les enduits A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> (Figure 31) ne présentent que des pics endothermiques, dus à une perte de masse des deux enduits (déshydratation, décarbonatation, etc ...)



**Figure 31** : Courbes d'analyse thermique des enduits A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub>

(a) : A<sub>1</sub> et (b) : B<sub>1</sub>

L'analyse des thermogrammes des deux enduits A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> révèle la présence d'un premier pic endothermique à environs 70 °C, accompagnée d'une perte de masse liée au départ de l'eau adsorbée. Un deuxième pic endothermique peu prononcé propre à l'enduit A<sub>1</sub> vers 130 °C, peut être attribué à une perte d'eau du gypse déjà décelée par fluorescence X. Le pic commun pour les deux enduits, détectés aux alentours de 430 °C est relatif à la déshydroxylation de la kaolinite [100]. Le pic endothermique le plus important vers 730 °C [98] est lié directement à la décarbonatation de la calcite. Les pertes de masse totales enregistrées pour ces échantillons sont de 31,4 % pour A<sub>1</sub> et de 38,4 % pour B<sub>1</sub>.

Le rapport de CO<sub>2</sub> dégagé lors de la décarbonatation (perte à T > 600 °C) et de la perte d'eau hydraulique (200 °C et 600 °C) permet d'évaluer le caractère hydraulique ou aérien de l'enduit [101, 102, 103]. D'après la classification de Gleize et ses collaborateurs [104], il est à déduire que nos deux enduits A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> sont fortement hydrauliques. Le Tableau 12 rassemble les résultats de la perte de masse selon la classification de Bakolas, Moropolou et leurs collaborateurs [105] et le rapport CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

**Tableau 12 :** Résultats des pertes de masse pour les enduits selon la classification proposée par Bakolas, Moropolou et leurs collaborateurs [105].

Perte de masse (%)	< 120 °C	120 - 200 °C	200 - 600 °C	T > 600 °C	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O
<b>A<sub>1</sub></b>	4,86	1,015	8,84	16,7	<b>1,13</b>
<b>B<sub>1</sub></b>	4,16	0,76	11,7	21,79	<b>1,31</b>

### **E. Bilan des caractérisations physico-chimiques des enduits de la muraille de la ville de Rabat**

Les enduits de la muraille de Rabat A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> ont des compositions chimiques et minéralogiques voisines. Les rapports CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O de ces deux enduits sont proches et réfèrent à des enduits éminemment hydrauliques.

Les différentes caractérisations permettent de déduire que les deux enduits sont à base d'une chaux calcique et d'un sable siliceux. Ce qui laisse penser que l'intervention de restauration entreprise sur cette muraille a respecté la nature et les dosages des matières premières utilisées pour préparer un enduit de restauration similaire à l'original.

## II. Enduit de la muraille de Bab Chaafa de la ville de Salé

### A. Fluorescence X

Les résultats de l'analyse chimique des enduits original A<sub>2</sub> et de restauration B<sub>2</sub> de la muraille de Salé (Tableau 13), montrent que les deux enduits contiennent d'importantes quantités d'oxyde de calcium et se différencient par les teneurs d'autres oxydes ; L'enduit A<sub>2</sub> contient des teneurs plus importantes en oxyde de silicium, d'aluminium, de fer et de sodium, tandis que l'enduit de restauration B<sub>2</sub> contient une forte teneur en oxyde de magnésium. L'oxyde de potassium et les sulfates sont présents en faibles quantités dans les deux échantillons.

Les faibles teneurs en SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans l'enduit de restauration, indiquent que les agrégats utilisés pour son élaboration ne contiennent pas assez de sable siliceux et de matière argileuse. Alors que la concentration importante en oxyde de magnésium permet de supposer que la chaux utilisée est une chaux magnésienne.

**Tableau 13 :** Composition chimique en pourcentage massique des enduits A<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>.

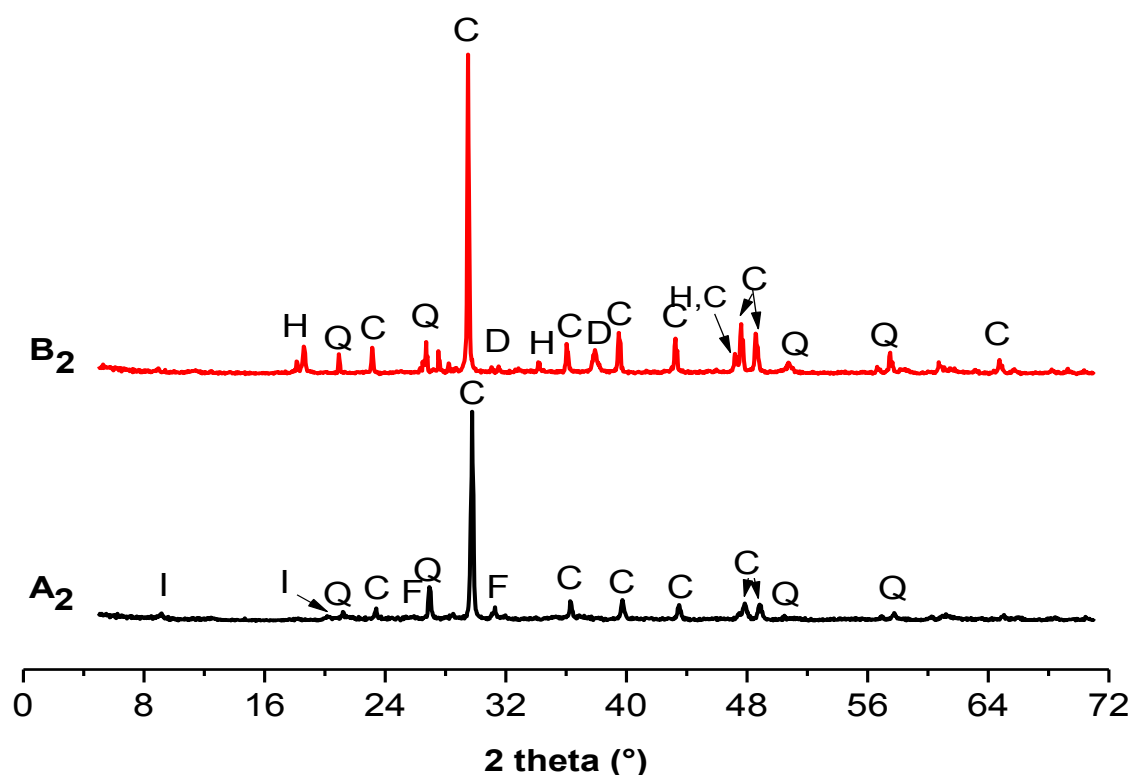
Nom du composé	Pourcentage massique (%)	
	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	25,8	7,77
CaO	23,9	27,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,3	2,85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,29	2,06
Na <sub>2</sub> O	3,25	0,317
MgO	1,55	24,3
K <sub>2</sub> O	0,758	0,207
SO <sub>3</sub>	0,563	0,08

La composition minéralogique de A<sub>2</sub>, riche en oxyde de silicium, en oxyde d'aluminium et en oxyde de fer, permet de supposer que les agrégats utilisés pour l'élaboration de cet enduit, contiennent un sable siliceux et un pourcentage d'argile assez important. La faible teneur en oxyde de magnésium dans cet enduit permet de supposer que la chaux utilisée pour son élaboration est une chaux calcique.

## B. Diffraction aux rayons X

Le dépouillement des diffractogrammes des deux enduits  $A_2$  et  $B_2$  de Bab Chaafa (Figure 32) montre que l'enduit original  $A_2$  est constitué essentiellement du quartz (Q) et de la calcite (C), en plus des deux phases argileuses: l'illite (I) de formule  $((K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)])$  et le feldspath (F) de formule  $(Ba,Ca,Na,K,NH_4)(Al,B,Si)_4O_8$ . L'enduit de restauration  $B_2$  est constitué de la calcite (C), du quartz (Q), de l'hydroxyde de calcium (H)  $Ca(OH)_2$  et de la dolomite (D)  $CaMg(CO_3)_2$ .

La présence de l'hydroxyde de calcium dans l'enduit de restauration  $B_2$  peut être expliquée par le fait que le processus de carbonatation de la chaux n'est pas encore achevé.

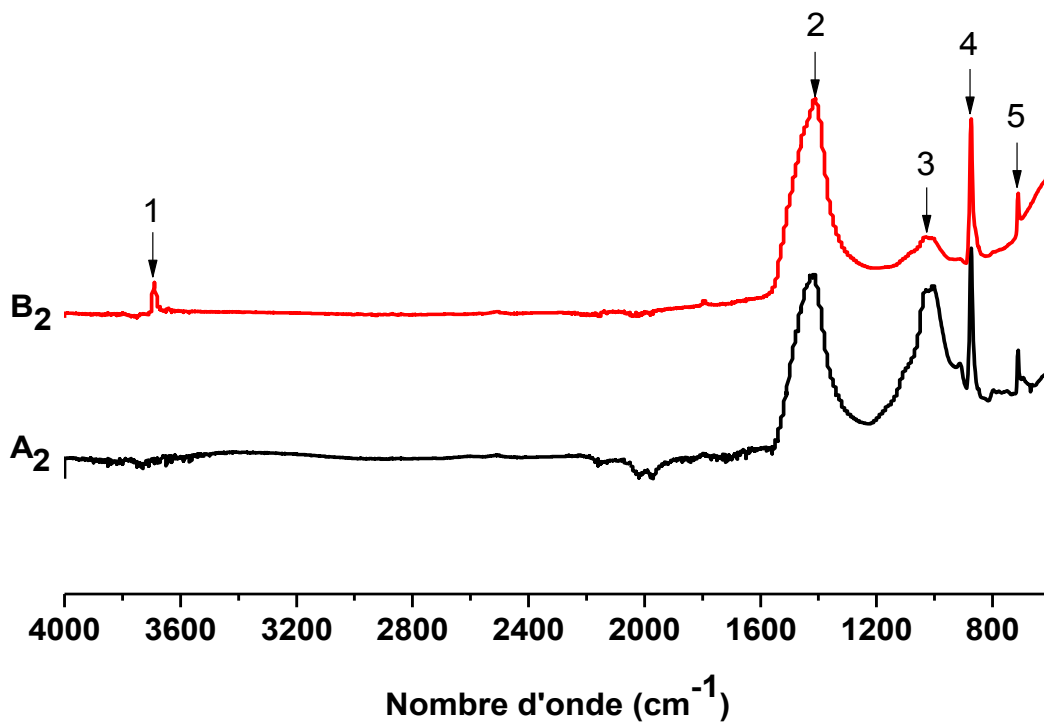


**Figure 32 :** Diffractogrammes des deux enduits original  $A_2$  et de restauration  $B_2$  de la muraille de Bab Chaafa.

C: calcite, Q: quartz, D: dolomite, H: hydroxyde de calcium, I: illite, F: feldspath.

### C. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les deux spectres infrarouges des enduits de la muraille de Bab Chaafa de Salé A<sub>2</sub> et B<sub>2</sub> (Figure 33) présentent des bandes communes: des bandes de vibration liées à la liaison C-O des carbonates à 1413 cm<sup>-1</sup>, à 873 cm<sup>-1</sup> et à 711 cm<sup>-1</sup>, une autre bande observée à 1004 cm<sup>-1</sup>, liée à la vibration d'élongation Si-O indiquant la présence du quartz, elle est plus intense pour A<sub>2</sub>. L'enduit original A<sub>1</sub> se distingue par la présence d'une bande peu prononcée à 790 cm<sup>-1</sup>, liée à la vibration de la liaison Si-O-Al, indiquant la présence d'une phase argileuse dans cet enduit. Alors que l'enduit de restauration B<sub>2</sub> est caractérisé par la présence d'une bande à 3689 cm<sup>-1</sup>, attribuée à la vibration de la liaison O-H, montrant la présence de l'hydroxyde de calcium déjà décelé par DRX.



**Figure 33 :** Spectres infrarouge des échantillons A<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>

L'analyse par spectroscopie infrarouge a permis d'identifier les bandes d'absorption correspondant aux différentes vibrations de liaisons caractéristiques aux phases minéralogiques déjà décelées par DRX. Ces résultats confirment le caractère plus hydraulique de l'enduit A<sub>2</sub>, vu que la bande à 1029 cm<sup>-1</sup>, caractéristique de la liaison Si-O est plus intense que celle de l'enduit B<sub>2</sub> [106].

Les résultats d'identification de différentes bandes d'absorption apparues sur les spectres des deux enduits A<sub>2</sub> et B<sub>2</sub> ont été regroupés dans le Tableau 14.

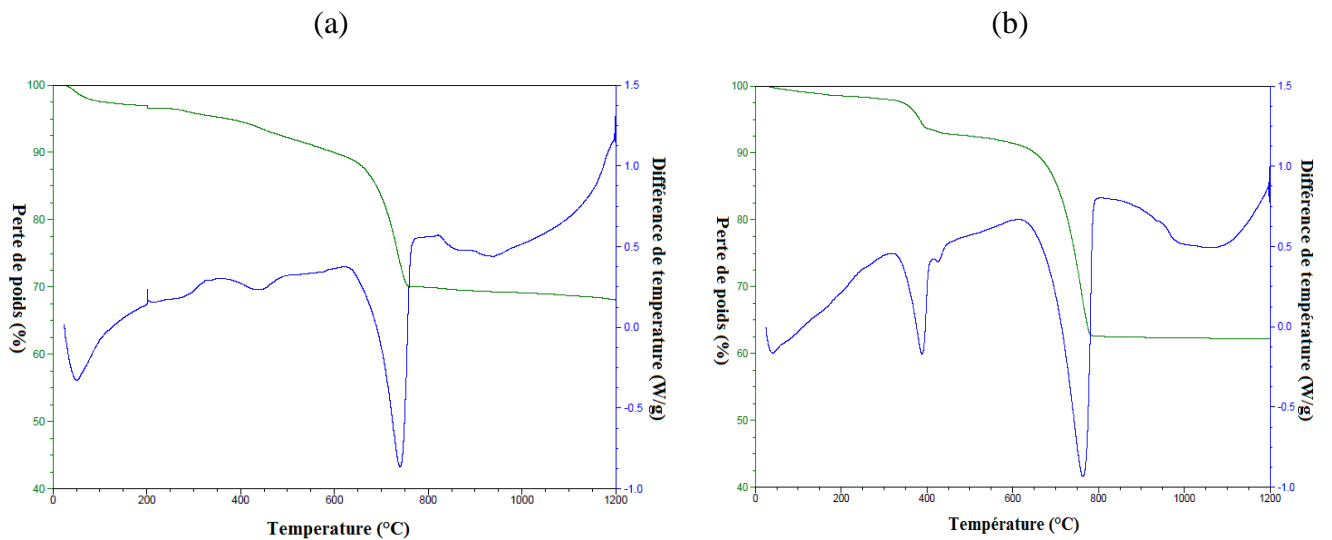
**Tableau 14:** Indexation des bandes infrarouge des enduits A<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>.

Avec :  $\nu$  : vibration d'élongation ;  $\delta$  : déformation ; as : asymétrique

N° de bande	Position de la bande (cm <sup>-1</sup> )		Attribution
	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	
5	711	711	$\nu$ ions carbonates (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )
4	873	873	$\nu_{as}$ dans le plan de C-O
3	1004	1029	$\nu$ Si-O
2	1413	1409	$\nu_{as}$ hors plan de C-O
1	3689	3691	$\nu$ -OH (Ca(OH) <sub>2</sub> )

#### D. Analyse thermique différentielle et gravimétrie ATD/ATG

Les courbes d'analyse thermique des enduits original A<sub>2</sub> et de restauration B<sub>2</sub> (Figure 34) montrent que les deux courbes présentent trois pics endothermiques : Un vers 50 °C, liée au départ d'eau adsorbée et un deuxième très prononcé vers 750 °C attribué au phénomène de la décarbonatation des carbonates contenue dans les enduits. Le pic observées pour les deux enduits vers 440°C est essentiellement due à la deshydroxiliation ou perte d'eau liée aux composés hydrauliques [107]. La différence entre les deux enduits réside dans la présence remarquable d'un pic endothermique sur le thermogramme de B<sub>2</sub>, à 380°C lié à la décomposition de la Portlandite [108].



**Figure 34 :** Courbes d'analyse thermique des enduits A<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>.

(a): A<sub>2</sub> et (b): B<sub>2</sub>

Les valeurs de pertes de masse (Tableau 15) enregistrées à une température inférieure à 120°C (2,6% pour l'enduit A<sub>2</sub> et 0,9% pour l'enduit B<sub>2</sub>) montrent que l'enduit original A<sub>2</sub> est plus hygroscopique que celui de restauration B<sub>2</sub>. Dans l'intervalle de température entre 200 et 600 °C, les valeurs de pertes de masse sont voisines. Pour l'enduit original A<sub>2</sub> ces pertes sont liées au départ d'eau des composés hydrauliques, alors que pour l'enduit de restauration B<sub>2</sub>, ils sont principalement dus à la déshydratation du Ca(OH)<sub>2</sub>. Ces déductions sont basées sur les résultats de la diffraction aux rayons X, montrant la présence d'une phase argileuse pour l'enduit A<sub>2</sub> et la portlandite pour l'enduit B<sub>2</sub>. Au-delà de 600°C, les pertes de masse pour l'enduit de restauration B<sub>2</sub> sont plus importantes que celles enregistrées pour l'enduit A<sub>2</sub>, ceci peut être expliqué par le fait que l'enduit B<sub>2</sub> contient deux variétés de carbonate (dolomite et calcite) en quantités importantes selon l'analyse chimique.

**Tableau 15 :** Résultats de pertes de masse pour les enduits A<sub>2</sub> et B<sub>2</sub> selon la classification proposée par Bakolas, Moropoulou et leurs collaborateurs.

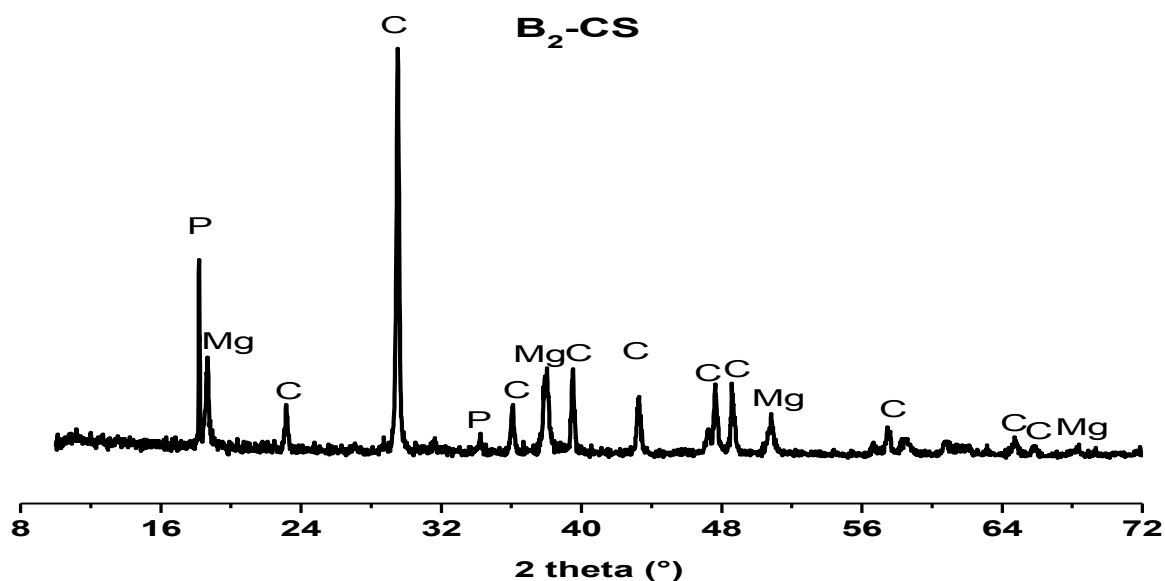
Pertes de masse (%)	< 120 °C	120 - 200 °C	200 - 600 °C	T > 600 °C	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O
A <sub>2</sub>	2,6	0,48	6,96	22	<b>3,16</b>
B <sub>2</sub>	0,9	0,5	7,1	29,28	<b>4,12</b>

Les rapports CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O de Bakolas et ses collaborateurs, indiquent que l'enduit de restauration est plus hydraulique que celui original. Or, l'analyse chimique et la diffraction des rayons X montrent la présence d'une phase argileuse pour l'enduit original lui conférant un caractère hydraulique, contrairement à l'enduit de restauration, dont aucune phase argileuse n'a été détectée. Cette contradiction peut être expliquée par le fait que l'enduit de restauration contient de la dolomite qui se décompose à partir de 550°C, falsifiant ainsi l'interprétation de la valeur du rapport CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

#### **E. Analyse des matières premières utilisées pour l'élaboration de l'enduit de restauration par diffraction aux rayons X.**

Les matières premières utilisées dans l'élaboration de l'enduit de restauration sont caractérisé séparément par la diffraction aux rayons X.

## 1. Analyse de la chaux



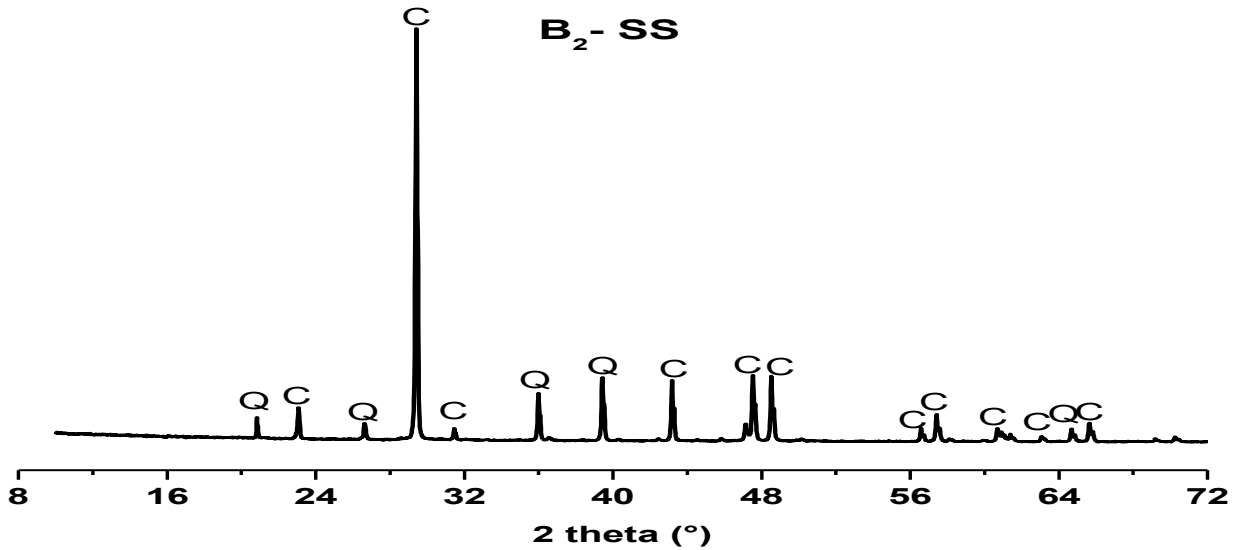
**Figure 35 :** Diffractogramme de la chaux **B<sub>2</sub>-CS**.

C : Calcite, Mg : Hydroxyde de magnésium et P : Portlandite

Le dépouillement du diffractogramme de la chaux (B<sub>2</sub>-CS) (Figure 35), montre la présence de trois phases: la calcite (C), l'hydroxyde de magnésium (Mg) et la portlandite (P). L'absence des composés hydrauliques prouve que cette chaux est de nature aérienne. Les pics significatifs attribués à l'hydroxyde de magnésium et la teneur élevée en MgO décelée par FX de l'enduit B<sub>2</sub> permettent de déduire que la chaux est aérienne dolomitique.

## 2. Analyse du sable

Le diffractogramme du sable B<sub>2</sub>-SS (Figure 36), montre qu'il contient essentiellement du quartz et de la calcite. En combinant ces résultats avec ceux d'analyse chimique (7,7% de SiO<sub>2</sub>), on peut en déduire que le sable utilisé pour l'élaboration de l'enduit de restauration B<sub>2</sub> est un sable calcaire

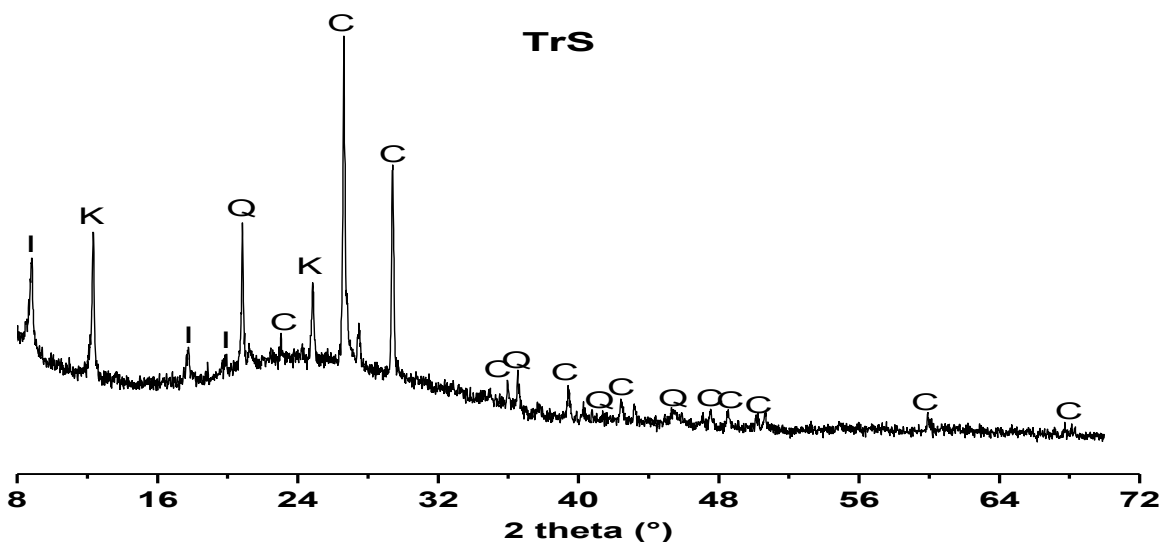


**Figure 36** : Diffractogrammes du sable **B<sub>2</sub>-SS** utilisé pour l'élaboration de l'enduit B<sub>2</sub>.

C : Calcite et Q : Quartz

### 3. Analyse de la terre rouge

D'après le diffractogramme de la terre rouge B<sub>2</sub>-TrS (Figure 37), on remarque que la calcite (C) et le quartz (Q) sont les phases principales constituant cette terre rouge, avec la présence de deux phases argileuses à savoir : l'illite (I) et la kaolinite (K), donnant une coloration rouge brunâtre à cette terre.



**Figure 37** : Diffractogrammes de rayons X de la terre rouge **B<sub>2</sub>-Trs** utilisée pour l'élaboration de l'enduit de restauration.

Avec: C : Calcite et Q : Quartz, K : Kaolinite et I : Illite

## **F. Bilan d'analyse des enduits de la muraille de Bab Chaafa de Salé.**

Les résultats de caractérisation obtenus à partir des enduits prélevés de la muraille de Bâb Chaafa de Salé montrent des différences notables entre l'enduit original et celui de restauration. Leur composition chimique ainsi que leur minéralogie sont différents. L'enduit original est constitué principalement de la calcite et du quartz. Alors que l'enduit de restauration contient en plus de ces deux phases de la dolomite et de la portlandite. Ceci est traduit en fluorescence X par une teneur élevée d'oxyde de magnésium MgO pour l'enduit de restauration et une faible teneur en silice. Thermiquement, les courbes ATD/ATG présentent des différences notables, vu que l'enduit de restauration a un pic endothermique supplémentaire, due à la décomposition de la portlandite. Le rapport CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O indique un caractère plus hydraulique pour l'enduit original.

L'analyse minéralogique par DRX des matières premières conçues pour l'élaboration de l'enduit de restauration (chaux, sable et terre rouge), a permis de spécifier la nature du liant et des agrégats contenus dans cet enduit. Il est à base d'une chaux dolomitique aérienne d'un sable calcaire et d'une fraction argileuse.

En conclusion, on peut dire que l'enduit de restauration risque de se dégrader rapidement, vue l'utilisation d'une chaux dolomitique, fortement déconseillée pour la restauration, car ce type de chaux engendre des retraits de l'enduit et présente une résistance mécanique faible par rapport à celle offerte par une chaux calcique [109].

## **III. Enduits du mausolée Moulay Driss de la ville de Fès**

### **A. Fluorescence X**

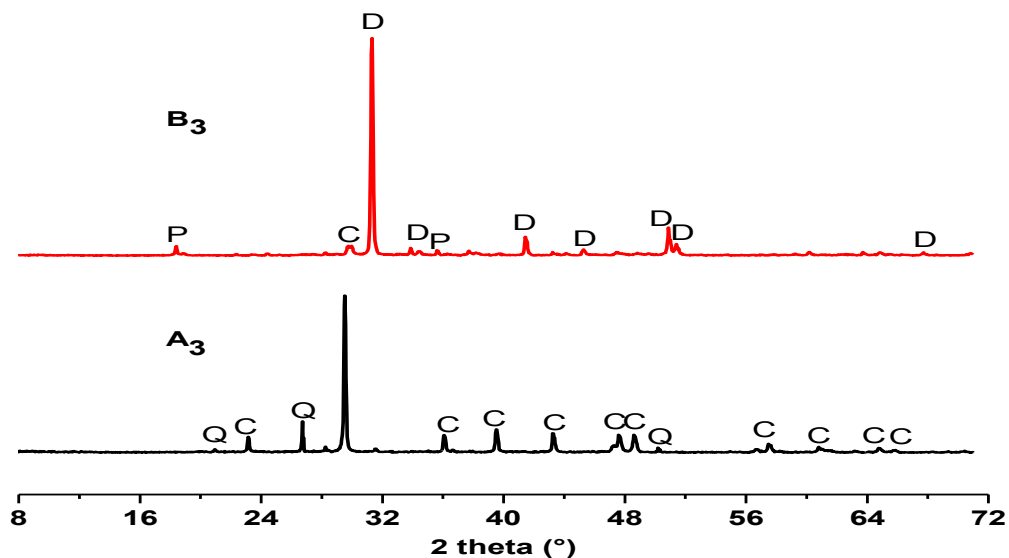
L'analyse chimique des enduits A<sub>3</sub> et B<sub>3</sub> du mausolée Moulay Idriss de Fès, révèle des différences notables entre eux (Tableau 16). On note des teneurs élevées en oxyde de calcium pour les deux enduits, 39,7 % pour A<sub>3</sub> et 30,3% pour B<sub>3</sub>. Les teneurs des autres oxydes sont plus importantes pour A<sub>3</sub> que pour B<sub>3</sub>, à l'exception de l'oxyde de magnésium qui présente une teneur plus importante pour l'enduit de restauration B<sub>3</sub>.

**Tableau 16 :** Composition chimique en pourcentage massique des échantillons A<sub>3</sub> et B<sub>3</sub>.

Nom du composé	Pourcentage massique (%)	
	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub>	13,7	3,33
CaO	39,7	30,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,42	1,58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,17	0,283
Na <sub>2</sub> O	0,779	0,297
MgO	1,27	21,7
K <sub>2</sub> O	0,779	0,219
SO <sub>3</sub>	0,91	0,603

### B. Diffraction aux rayons X

L'indexation des pics des deux diffractogrammes obtenus pour A<sub>3</sub> et B<sub>3</sub> (Figure 38) montre qu'ils ont des minéralogies différentes. Ainsi, l'enduit A<sub>3</sub> est constitué essentiellement du quartz (Q) et de la calcite (C), alors que l'enduit de restauration B<sub>3</sub> contient principalement de la dolomite (D) de formule CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> avec une présence faible de la portlandite (P) de formule Ca(OH)<sub>2</sub> et de la calcite (C).



**Figure 38 :** Diffractogrammes des deux enduits A<sub>3</sub> et B<sub>3</sub>.

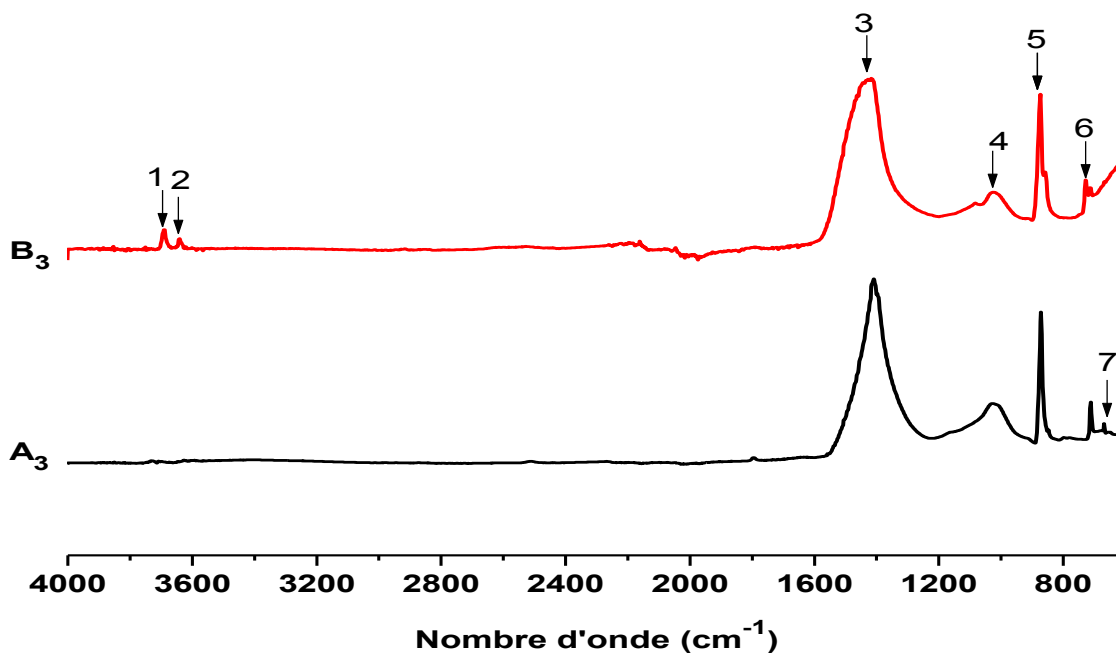
Q: Quartz. C: Calcite. D : Dolomite. P : Portlandite.

Les résultats de la diffraction aux rayons X confirment ceux obtenus par fluorescence X. En effet, la dominance de la phase dolomitique explique la teneur élevée en MgO. La présence de la Portlandite sur le diffractogramme de B<sub>3</sub>, montre que la carbonatation est non achevée.

### **C. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.**

Les bandes d'absorption des spectres infrarouges (Figure 39) des enduits original A<sub>3</sub> et de restauration B<sub>3</sub>, indiquent la présence de bandes de vibration communes aux deux enduits, à savoir : celles de la silice à 1027 cm<sup>-1</sup> (4) et à 644 cm<sup>-1</sup> (7) et celles des carbonates à 1409 cm<sup>-1</sup> (3) et à 872 cm<sup>-1</sup>(5). Vu que les enduits étudiés contiennent deux types de carbonate (la calcite et la dolomite), une troisième bande (6) située à 709 cm<sup>-1</sup> pour l'enduit original A<sub>3</sub>, indiquant la présence de la calcite et à 728 cm<sup>-1</sup> pour l'enduit de restauration B<sub>3</sub>, confirmant la présence de la dolomite [169]. L'enduit B<sub>3</sub> se distingue également par la présence de deux bandes supplémentaires à 3640 (1) et à 3688 cm<sup>-1</sup> (2), attribuées aux groupements hydroxyles, liés à la présence de Ca(OH)<sub>2</sub>. Le

Tableau 17 regroupe des différentes bandes observées et leurs attributions.



**Figure 39** : Spectres d'absorption infrarouge des enduits A<sub>3</sub> et B<sub>3</sub>.

**Tableau 17** : Indexation des Bandes infrarouge des enduits A<sub>3</sub> et B<sub>3</sub>.

v : vibration d'élongation ; δ : déformation ; as : asymétrique

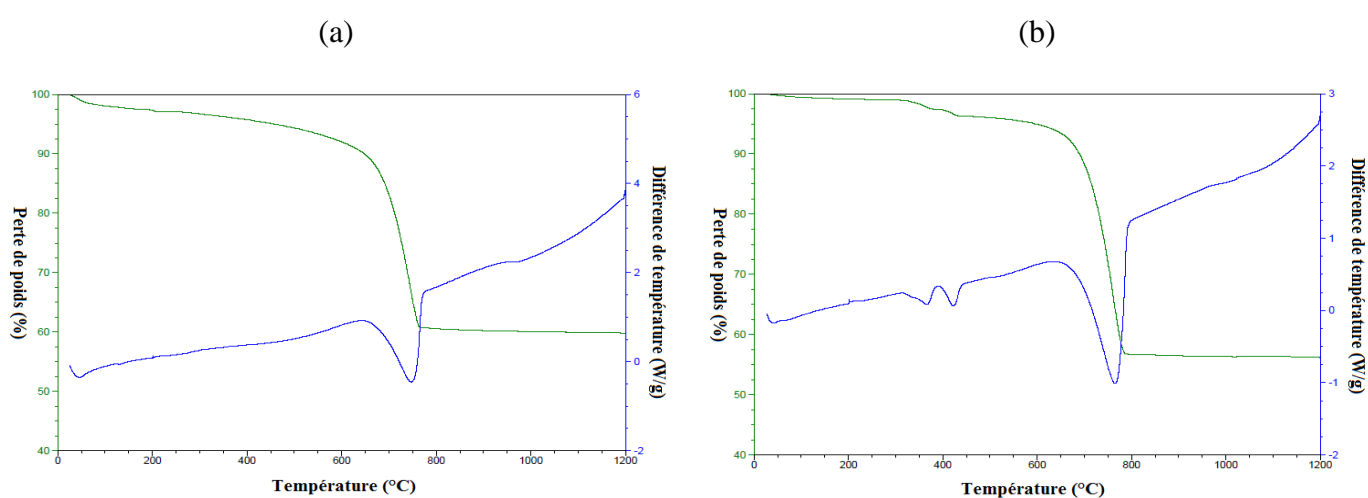
N° de bande	Position de la bande (cm <sup>-1</sup> )		Attribution
	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	
7	644	644	v Si-O-Si
6	709	----	v d'ion carbonate (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) de la calcite
6	----	726	v d'ion carbonate (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) de la dolomite
5	868	871	v <sub>as</sub> dans le plan de C-O
4	1024	1027	v <sub>as</sub> de Si-O-Si
3	1406	1409	v <sub>as</sub> hors plan de C-O des carbonates
1 et 2	-----	3640-3688	v O-H des groupements hydroxydes.

#### D. Analyse thermique différentielle et gravimétrique ATD/ATG

Les courbes d'analyse thermique ATG des deux enduits A<sub>3</sub> et B<sub>3</sub> (Figure 40) sont similaires. Les deux courbes présentent un palier de perte avant 90°C et une inflexion

principale qui s'étale de 630°C à 800°C, engendrant une perte en masse totale de 40,2 pour A<sub>3</sub> et de 43,8 pour B<sub>3</sub>.

En ATD, les pertes de masse sont traduites par des pics endothermiques. Vers 90°C le pic est lié au départ de l'eau hygroscopique, le pic intense vers 730°C est due à la décomposition des carbonates de la calcite pour A<sub>3</sub> et de la calcite et de la dolomite pour B<sub>3</sub>. Il faut noter que l'enduit B<sub>3</sub> présente deux pics endothermiques supplémentaires entre 350 et 430°C, liés à la désydroxylation de Ca(OH)<sub>2</sub>, déjà decelé par spectroscopie infrarouge et par DRX.



**Figure 40** : Courbes d'analyse thermique d'enduits A<sub>3</sub> et B<sub>3</sub>

(a) : A<sub>3</sub> et (b) : B<sub>3</sub>

Le Tableau 18 regroupe les pertes de masse enregistrées pour chaque intervalle de température. Ces pertes montrent que l'enduit original A<sub>3</sub> est plus hygroscopique que l'enduit de restauration B<sub>3</sub> du fait que sa perte de masse est plus importante en dessous de 120°C comparée à celle de B<sub>3</sub>. Il est à signaler également que l'enduit de restauration présente d'importantes pertes de masse liées à la décarbonatation au-delà de 600°C, confirmant ainsi sa composition riche en carbonates (calcite et dolomite).

Les rapports CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O indiquent que les deux enduits ont un caractère hydraulique. Pour l'enduit original A<sub>3</sub>, ce résultat est justifié par sa composition chimique assez riche en alumine et en oxyde de silicium. Dans le cas de l'enduit de restauration B<sub>3</sub>, ce rapport ne peut pas déterminer le caractère de l'enduit, car ce dernier est constitué d'une quantité importante en dolomite, qui se décompose à des températures inférieures à 600°C (chevauchement des

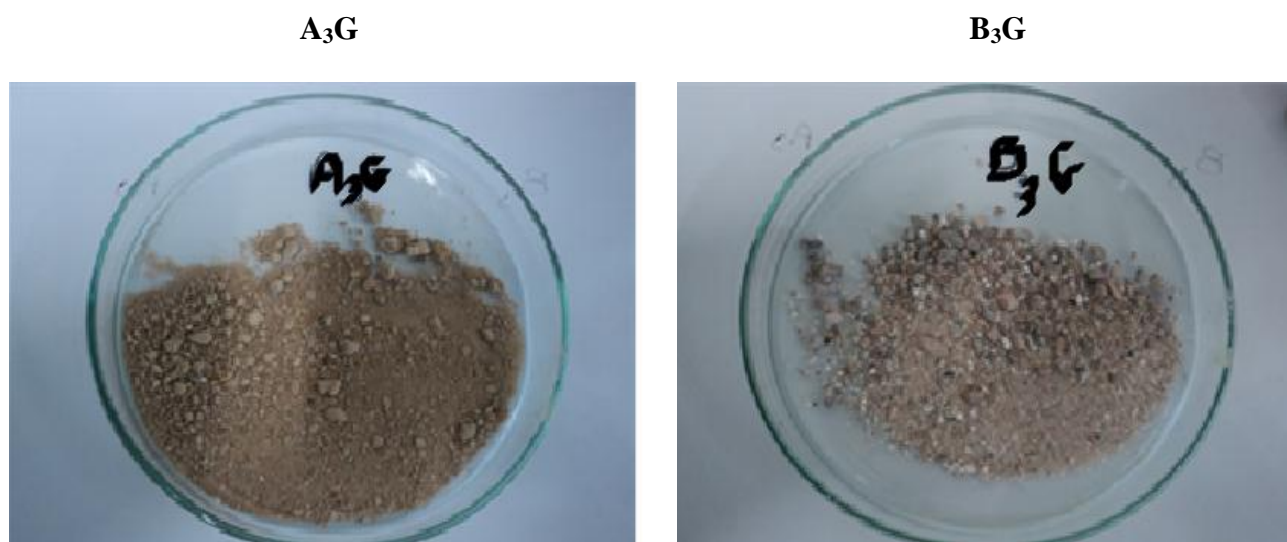
intervalles de décomposition). Les teneurs faibles en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et en  $\text{SiO}_2$  et l'absence des pics liées aux composés hydrauliques en DRX prouvent le caractère non hydraulique de l'enduit  $\text{B}_3$ .

**Tableau 18** : Pertes de masse pour  $\text{A}_3$  et pour  $\text{B}_3$  selon la classification proposée par Bakolas, Moropoulou et leurs collaborateurs.

Pertes de masse (%)	< 120 °C	120 - 200 °C	200 - 600 °C	T > 600 °C	$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$
$\text{A}_3$	2,04	0,53	5,39	32,23	<b>5,97</b>
$\text{B}_3$	0,66	0,18	4,22	38,74	<b>9,1</b>

### E. Caractérisation par DRX des fractions liant et agrégat contenus dans $\text{A}_3$ et $\text{B}_3$

Les fractions d'agrégat obtenues par la méthode de séparation, décrite dans le chapitre I de la partie expérimentale, ainsi que les liants déposés sur les lames minces sont représentées sur les Figure 41 et Figure 42. Cette séparation nous a permis de déterminer les pourcentages des liants pour  $\text{A}_3$  et  $\text{B}_3$ , ils sont de 21,5% et de 30% respectivement.



**Figure 41** : Fractions d'agrégat de  $\text{A}_3$  et de  $\text{B}_3$ , avec  $\text{A}_3\text{G}$  : agrégat de  $\text{A}_3$  et  $\text{B}_3\text{G}$  : agrégat de  $\text{B}_3$ .

A<sub>3</sub>L

B<sub>3</sub>L

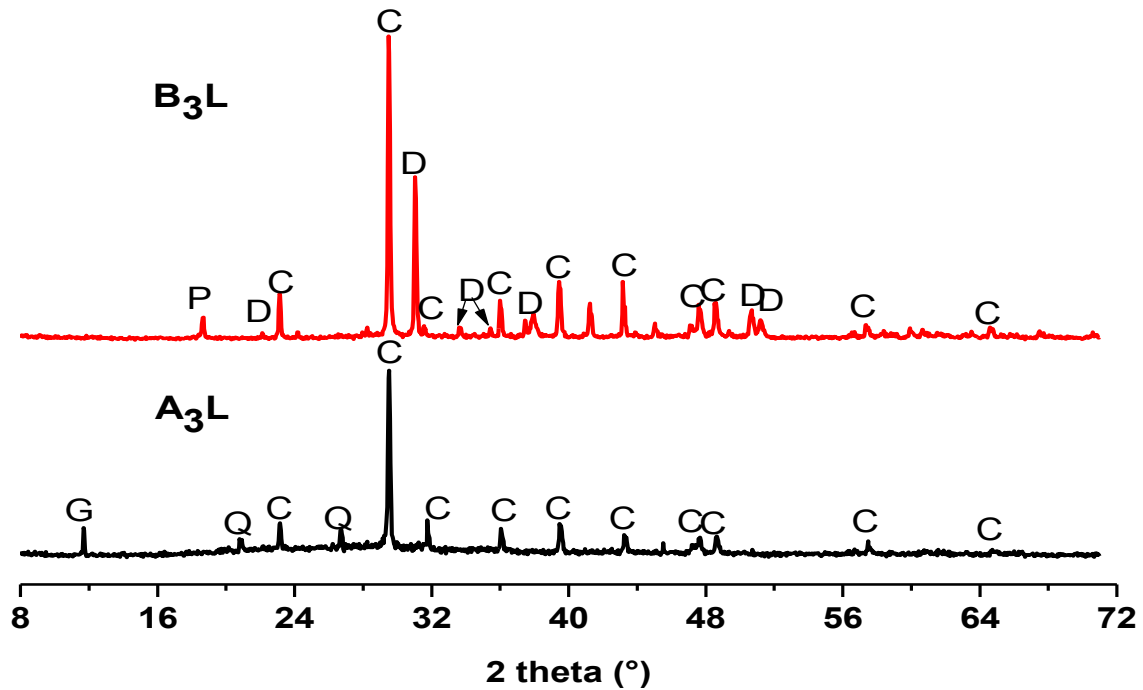


**Figure 42 :** Photos de suspensions séchées de A<sub>3</sub> et de B<sub>3</sub> sur lame mince, avec A<sub>3</sub>L : liant de A<sub>3</sub> et B<sub>3</sub>L : liant de B<sub>3</sub>.

- Liants

Les couches des liants déposées sur les lames minces sont caractérisées par diffraction aux rayons X.

Le dépouillement du spectre de l'échantillon A<sub>3</sub>L (Figure 43) révèle une présence de la calcite (C), composante principale du liant et une présence du quartz (Q). Ceci prouve que le liant de l'enduit original est une chaux hydraulique calcique. L'apparition du gypse (G) laisse supposer qu'il a été ajouté comme additif dans la fraction liante de l'enduit A<sub>3</sub> ou qu'il est peut être issu des sulfates provenant de la pollution atmosphérique.



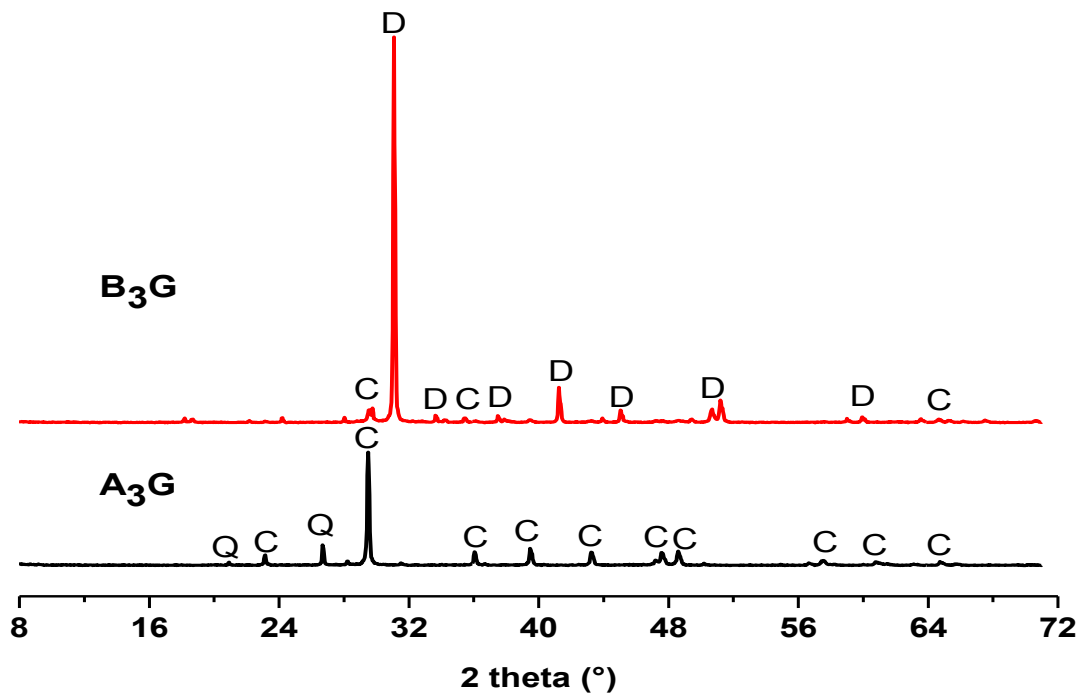
**Figure 43 :** Diffractogrammes des fractions liantes des enduit  $A_3$  et  $B_3$ .

Q: Quartz. C: Calcite. D: Dolomite. P: Portlandite et G: Gypse.

La composition minéralogique du  $B_3L$ , révèle la présence de la calcite (C), de la dolomite (D) et de la portlandite (P). Ce résultat montre qu'il s'agit bien d'une chaux aérienne magnésienne.

- Agrégats

L'analyse du diffractogramme de l'agrégat  $A_3G$  (Figure 44) montre qu'il est constitué principalement de la calcite (C)  $CaCO_3$  avec une présence du quartz (Q)  $SiO_2$ . La dominance des pics correspondant à la calcite dans cette fraction montre que le sable utilisé comme charge dans cet enduit est un sable calcaire. Alors que le diffractogramme de l'agrégat de l'enduit de restauration  $B_3G$ , montre une dominance des pics de la dolomite (D)  $CaMg(CO_3)_2$ , ce qui permet de déduire que le sable utilisé comme agrégat est d'origine purement dolomitique.



**Figure 44 :** Diffractogrammes des agrégats de l'enduit original  $A_3$  et de restauration  $B_3$ .

Avec Q: Quartz, C: Calcite et D: Dolomite.

#### **F. Bilan d'analyses des résultats de caractérisation des enduits du mausolée Moulay Idriss de Fès**

L'ensemble de résultats obtenus montre des différences notables entre l'enduit original  $A_3$  et celui de restauration  $B_3$ . Minéralogiquement, l'enduit original se compose de la calcite et du quartz, alors que l'enduit de restauration contient de la dolomite et de la calcite. L'enduit original est riche en  $SiO_2$  et en  $CaO$  avec des teneurs élevées en  $Al_2O_3$  et en  $Fe_2O_3$ . Alors que l'enduit de restauration est riche en  $CaO$  et en  $MgO$ . Les oxydes  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  sont présents à faibles teneurs. Les deux enduits ont le même comportement thermique avec la présence de deux pics endothermiques supplémentaires pour l'enduit de restauration, dues à la décomposition de la portlandite. La valeur du rapport  $CO_2/H_2O$  combinée aux autres résultats (DRX, FX et IRTF) montrent que l'enduit original est hydraulique, tandis que celui de restauration est de type aérien.

La séparation des liants et des agrégats des enduits  $A_3$  et  $B_3$  a permis de déduire que l'enduit de restauration est plus riche en fraction liante (Liant/Agrégat = 0,3) que celui original (Liant/Agrégat = 0,21). L'analyse des fractions liant et agrégat par DRX, montre que l'enduit original est constitué d'une chaux hydraulique calcique et d'un sable calcaire,

contenant une proportion importante de quartz, alors que l'enduit de restauration est constitué d'une chaux aérienne magnésienne et d'un sable dolomitique.

Pour conclure, on peut dire que les matières premières choisies pour la restauration de l'enduit de la façade extérieure du mausolée Moulay Idriss, ne sont pas similaires aux précurseurs de l'enduit original. D'ailleurs, la chaux et le sable dolomitiques utilisés sont déconseillés pour la restauration, car ils causent des instabilités au niveau de l'enduit [109].

## IV. Enduits des murailles de l'enceinte de Taza

### A. Fluorescence X

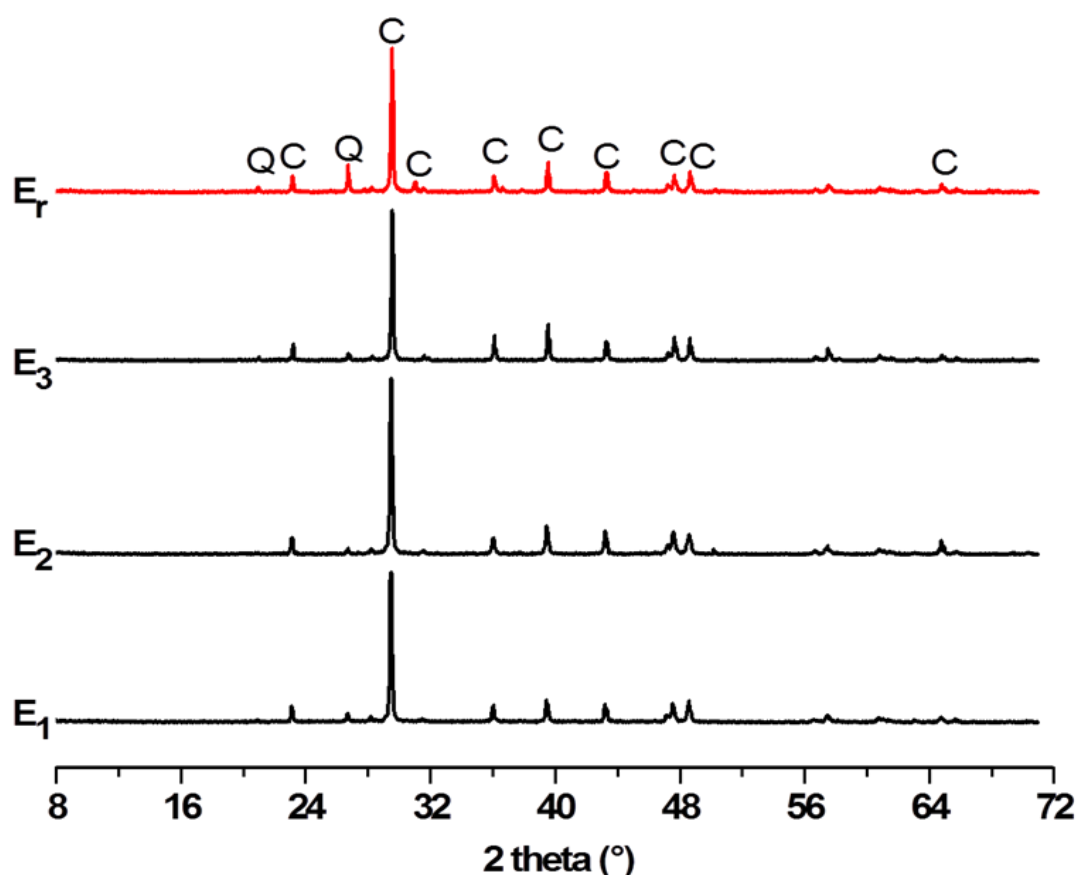
L'analyse par fluorescence X des enduits  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  et  $E_r$  prélevés des murailles de l'enceinte de la médina de Taza, indique que ces enduits ont des compositions chimiques voisines (Tableau 19), avec quelques différences dans les teneurs de quelques oxydes. Tous les enduits contiennent de fortes teneurs en oxyde de calcium, comprises entre 38,9 % et 47 %. Les enduits originaux contiennent des teneurs en silice allant de 6,8 à 9,4 %, tandis que celui de restauration contient 14,6 %. Les oxydes de fer et d'aluminium sont présents avec des teneurs voisines pour les enduits originaux  $E_1$ ,  $E_2$ , et  $E_3$ , tandis que l'enduit de restauration  $E_r$  contient des quantités plus importantes. Tous les enduits ont un apport faible en oxyde de magnésium.

**Tableau 19 :** Composition chimique en pourcentages massiques des enduits  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  et  $E_r$ .

Nom du composé	Pourcentage massique (%)			
	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_r$
$SiO_2$	9,43	7,69	6,82	14,6
$CaO$	38,9	47,2	42,5	39,9
$Al_2O_3$	3,05	2,63	3,22	4,03
$Fe_2O_3$	0,74	0,74	0,87	1,43
$Na_2O$	1,25	0,26	1,11	1,94
$MgO$	1,44	0,85	1,14	2,03
$K_2O$	0,87	0,38	0,32	0,45
$SO_3$	0,53	0,21	0,27	0,92

## B. Diffraction aux rayons X

Le dépouillement des diffractogrammes obtenus pour les enduits  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  et  $E_r$  de l'enceinte de Taza (Figure 45), révèle la présence des mêmes phases cristallines. Ils sont tous constitués de la calcite (C) et du quartz (Q). Il est à noter que les pics de quartz sont plus intenses pour l'enduit de restauration  $E_r$ . Ceci est en bon accord avec les résultats de la fluorescence X.



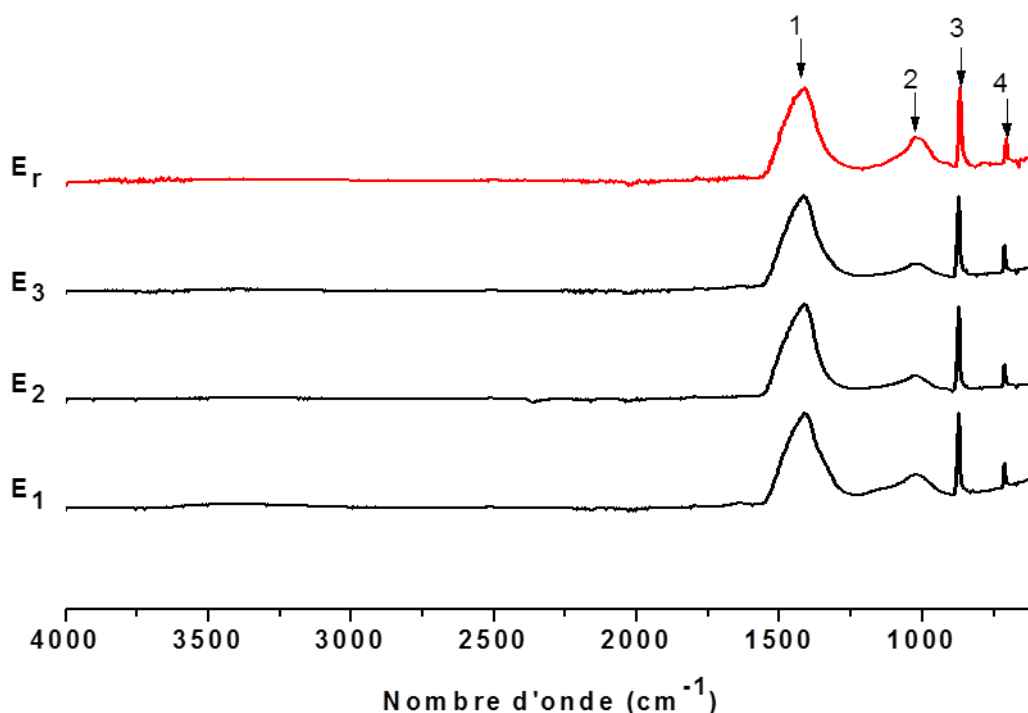
**Figure 45** : Diffractogrammes des enduits originaux  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  et de restauration  $E_r$ .

Q: Quartz et C: Calcite.

## C. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

Tous les spectres d'absorption infrarouge des enduits de l'enceinte de Taza (Figure 46), présentent une bande située à  $1027\text{ cm}^{-1}$  (2) relative à la liaison Si-O-Si du quartz et des bandes à  $1413$  (1) à  $872$  (3) et à  $709\text{ cm}^{-1}$  (4) caractéristiques des liaisons C-O de la calcite  $\text{CaCO}_3$ . Toutefois, on note une intensité plus élevée de la bande Si-O-Si de l'enduit de

restauration  $E_r$ , ceci confirme les résultats de l'analyse chimique et de la diffraction aux rayons X.



**Figure 46 :** Spectres d'absorption infrarouge des enduits  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  et  $E_r$ .

**Tableau 20 :** Indexation des bandes d'absorption infrarouge des enduits  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  et  $E_r$ .

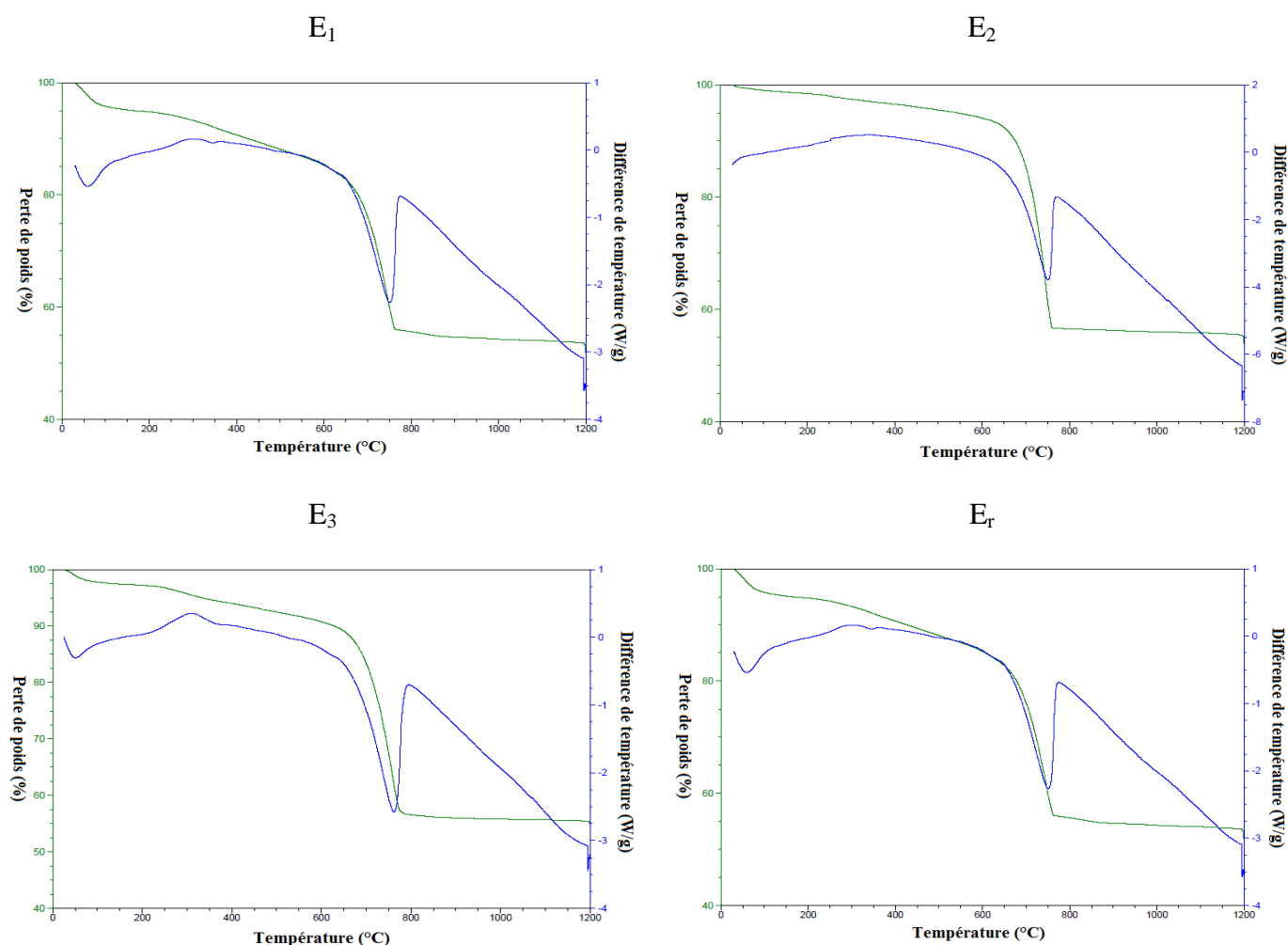
$\nu$  : vibration d'élongation ; as : asymétrique

Position de la bande (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
709	$\nu$ des ions (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) de la calcite.
868	$\nu_{as}$ dans le plan de C-O
1027	$\nu$ Si-O
1413	$\nu_{as}$ hors plan de C-O des carbonates

#### D. Analyse thermique gravimétrique et différentielle ATG/ATD

Les courbes d'analyse thermique ATD (Figure 47) sont semblables, ils présentent deux pics endothermiques. Le premier est lié au départ de l'eau hygroscopique vers 50 °C et le deuxième est lié à la décarbonatation de la calcite vers 770 °C. Cette décarbonatation se manifeste par un grand palier de perte de masse en ATG. La courbe de l'échantillon  $E_2$  se

caractérisé par l'absence de pic endothermique à (50 °C), ce qui permet de dire que cet enduit est moins hygroscopique que les autres.



**Figure 47 :** Courbes d'analyse thermique des enduits originaux  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  et de restauration  $E_r$ .

Les valeurs des pertes de masse dans chaque intervalle de température (Tableau 21) permet de déduire que les enduits  $E_1$  et  $E_3$  sont plus hygroscopiques que  $E_2$  et  $E_r$ . Entre 120 et 200 °C, les valeurs des pertes de masse sont très voisines, tandis qu'entre 200 et 600 °C (départ d'eau chimiquement liée), les pertes de masse pour les enduits  $E_1$  et  $E_3$  sont plus importantes, on peut dire que ces deux enduits sont plus riches en composés hydrauliques. Ceci est confirmé par les rapports  $CO_2/H_2O$ . Les pertes liées à la décarbonation de la calcite ( $T > 600^\circ C$ ) confirment les résultats d'analyse chimique, concernant la teneur en CaO, élevée pour  $E_2$ .

**Tableau 21** : Pertes de masse pour les enduits originaux E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub> et E<sub>r</sub> selon la classification proposée par Bakolas, Moropoulou et leurs collaborateurs.

Perte de masse (%)	< 120 °C	120 - 200 °C	200 - 600 °C	T > 600 °C	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O
E <sub>1</sub>	4,45	0,76	3,49	31,66	<b>9,07</b>
E <sub>2</sub>	1,1	0,46	4,36	39,71	<b>9,1</b>
E <sub>3</sub>	2,33	0,43	3,6	35,34	<b>9,81</b>
E <sub>r</sub>	1,05	0,48	3,45	32,01	<b>9,27</b>

### E. Bilan d'analyse des enduits de l'enceinte de Taza.

L'ensemble des résultats obtenus par les différentes méthodes d'analyse montre que les compositions chimiques et minéralogiques des enduits de l'enceinte de Taza sont voisines. Ils sont tous constitués majoritairement de la calcite avec de faibles quantités de quartz. Au niveau d'analyse thermique, les échantillons présentent la même allure des courbes ATD et ATG, l'enduit E<sub>2</sub> fait une exception, car il ne présente pas de pic endothermique correspondant au départ d'eau hygroscopique. L'analyse thermique a pu montrer que les échantillons E<sub>1</sub> et E<sub>3</sub> sont plus hydrauliques.

En conclusion, on peut dire que la composition chimique et minéralogique de l'enduit de restauration de Taza est relativement proche à celle des enduits anciens.

## V. Conclusion

Sur la base des résultats de la caractérisation physico-chimiques des enduits prélevés des sites historiques marocains, on peut conclure que pour les enduits du mausolée Moulay Idriss de Fès et ceux de la muraille Bab Chhaafa de Salé, les matières premières utilisées pour la réfection des enduits ne sont pas identiques à celles des enduits originaux. Alors que les interventions de restauration sur la muraille de Bab El Had de Rabat et celle de l'enceinte de Taza respectent l'authenticité et les dosages adaptés pour l'élaboration des enduits originaux. Malgré ce respect d'authenticité et des dosages des matières premières, il faut noter que sur le terrain, ces enduits sont friables et ne sont pas bien adhérents à leurs supports. Ceci montre que d'autres facteurs sont derrière l'inadéquation des enduits de restauration. Parmi ces facteurs, on peut citer le temps de fermentation de l'enduit préparé et le temps de mise en

œuvre des deux couches successives d'enduit, ces facteurs sont négligés dans la plus part des chantiers de restauration, vue la contrainte du temps.

Pour mieux réussir les interventions de restauration, deux démarches peuvent être proposées:

- ✓ Soit, la conception d'autres additifs pour accélérer le processus de fermentation.
  
- ✓ Soit, la formulation de nouveaux enduits en combinant les matériaux traditionnels de restauration avec de nouveaux matériaux comme les matériaux géopolymériques, facile à mettre en œuvre et capables d'améliorer les propriétés mécaniques, la perméabilité et l'adhérence au support de maçonnerie.

# **Chapitre III : Etude de la substitution du metakaolin par le sable calcaire et la chaux éteinte dans les matériaux géopolymères**

---

## **Introduction**

La synthèse bibliographique réalisée dans la première partie de ce travail et les résultats de caractérisation des enduits originaux et de restauration de quelques vestiges historiques marocains, nous ont permis de dresser un portrait général sur les enduits à appliquer pour la restauration. Les principaux éléments de ce portrait sont la nature des composants de l'enduit (liant et agrégat), leur teneur et la technique de leur mise en œuvre. Etant donné que la plupart des techniques ancestrales ont été perdues et que le temps nécessaire pour la réalisation des enduits selon les méthodes anciennes est très long, il est temps de penser à de nouvelles formulations de restauration.

Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'étude de nouvelles formulations à base des précurseurs du géopolymère, mélangé aux matériaux traditionnels utilisés dans la restauration à savoir : la chaux aérienne et le sable calcaire.

Pour élaborer ces nouveaux matériaux, nous avons utilisés deux types de géopolymères: un premier à base d'une solution de silicate de sodium et un deuxième à base de silicate de potassium. Dans ces deux formulations, le métakaolin est substitué partiellement ou totalement par la chaux éteinte ou par le sable calcaire. Les matériaux élaborés sont ensuite caractérisés au cours de leur consolidation par spectroscopie infrarouge et après leur consolidation par diffraction aux rayons X. Par ailleurs, l'évaluation de la résistance en compression de ces matériaux consolidés a été également établie à 7 jours et après 21.

# I. Etude de la substitution du Metakaolin par le sable calcaire

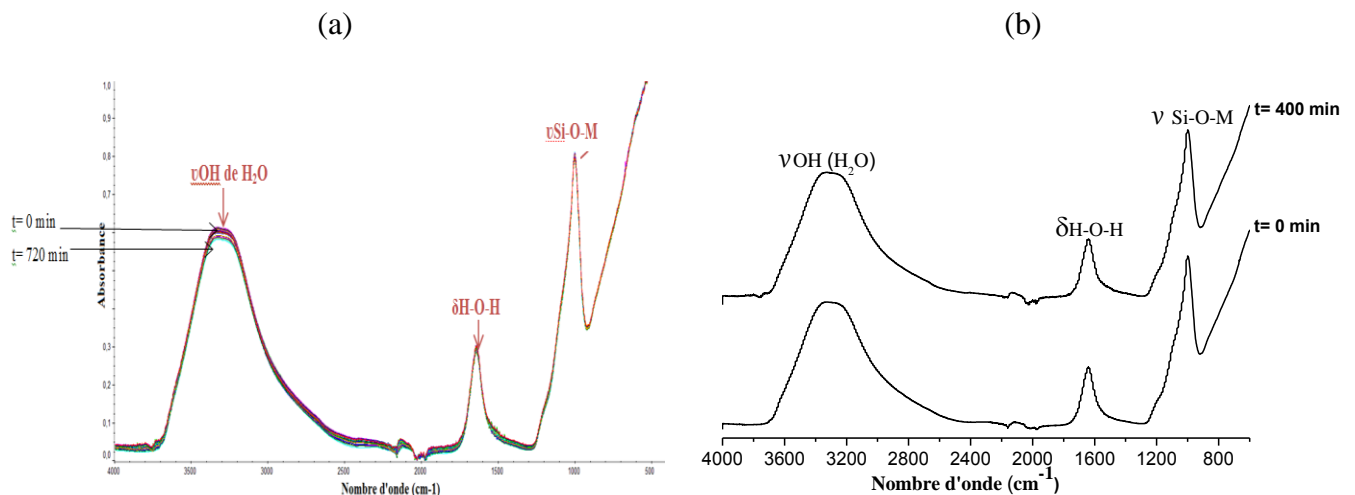
## A. Cas d'utilisation de silicates de sodium ( $MK_{1-x}C_xSiNa$ )

### 1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

#### a. Etude de la formulation de référence $MK_{1-x}C_xSiNa$ à $x=0$

L'analyse du suivi en fonction du temps des spectres d'absorption infrarouge, enregistrés pour l'échantillon  $MK_{1-x}C_xSiNa$  sans substitution du métakaolin ( $x=0$ ), montre que ce géo-matériau est caractérisé par trois bandes principales (Figure 48 (a)). Une première bande large située entre  $2500$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration de la liaison O-H des hydroxydes, une deuxième à  $1600\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration de la liaison H-O-H de l'eau et une troisième bande à  $985\text{ cm}^{-1}$  attribué au site  $Q^2$  de la liaison Si-O-M (avec  $M=Si, Na$  ou  $Al$ ).

L'évolution de ces trois bandes d'absorption infrarouge avec le temps est mise en évidence par la comparaison de deux spectres d'absorption, l'un pris à l'instant initial  $t_0$  ( $t=0$ ) et l'autre enregistré après un vieillissement de 400 minutes ( $t_{400\text{min}}$ ). L'analyse de ces deux spectres, (Figure 48 (b)), montre qu'il n'y a pas de déplacement de la position de la bande d'absorption infrarouge attribuée à la liaison Si-O-M située à  $985\text{ cm}^{-1}$ , indiquant ainsi que la réaction de polycondensation n'a pas eu lieu.



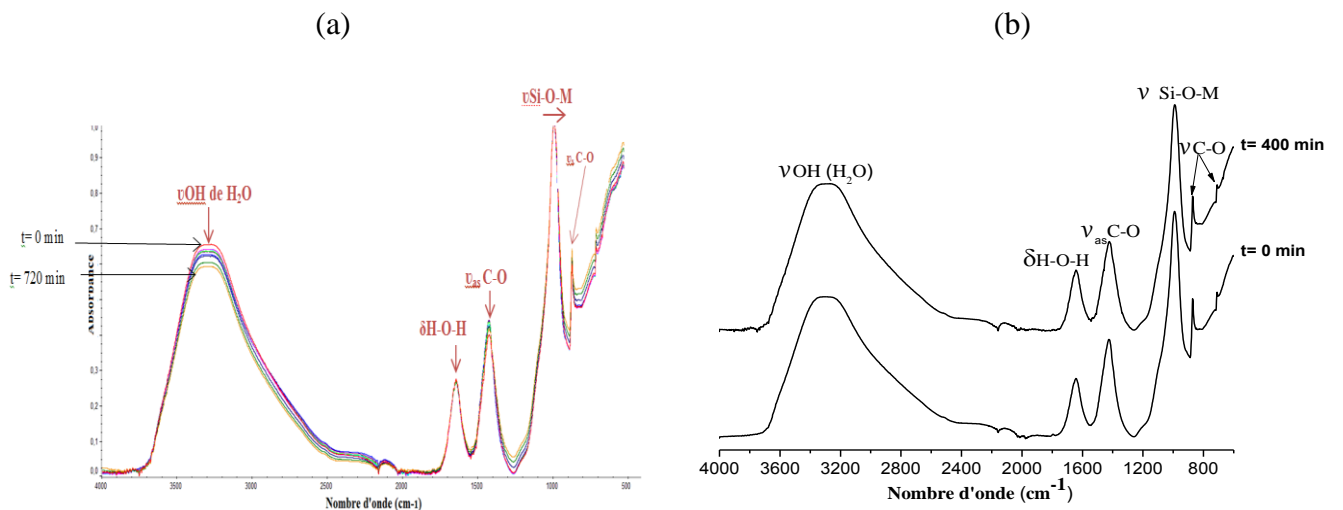
**Figure 48 :** Spectres d'absorption infrarouge de la formulation  $MK_{1-x}C_xSiNa$  pour  $x=0$ .

(a) : Suivi en fonction du temps et (b) Spectres infrarouge à  $t_0$  et à  $t_{400\text{ min}}$ .

b. Etude de la formulation de référence  $MK_{1-x}C_xSiNa$  avec  $x=0,47$

Le suivi des spectres d'absorption infrarouge en fonction du temps, enregistrés pour l'échantillon  $MK_{1-x}C_xSiNa$  (avec  $x=0,47$ ) (Figure 49(a)), montre que la substitution de 47% du métakaolin par le sable calcaire, dans le géopolymère ordinaire, entraîne l'apparition de nouvelles bandes d'absorption caractéristiques de la vibration des liaisons carbonates à 1420, à 873 et à  $713\text{ cm}^{-1}$ .

L'évolution des différentes bandes d'absorption infrarouge avec le vieillissement des échantillons est mise en évidence par la comparaison entre les spectres d'absorption infrarouge pris à l'instant initial  $t_0$  ( $t=0$ ) et après 400 minutes ( $t_{400\text{min}}$ ). L'analyse de ces deux spectres (Figure 49 (b)) montre qu'il n'y a pas de déplacement de la position de la bande de liaison Si-O-M et qu'il n'y a pas de différences notables entre les bandes d'absorption entre  $t_0$  et  $t_{400\text{min}}$ .

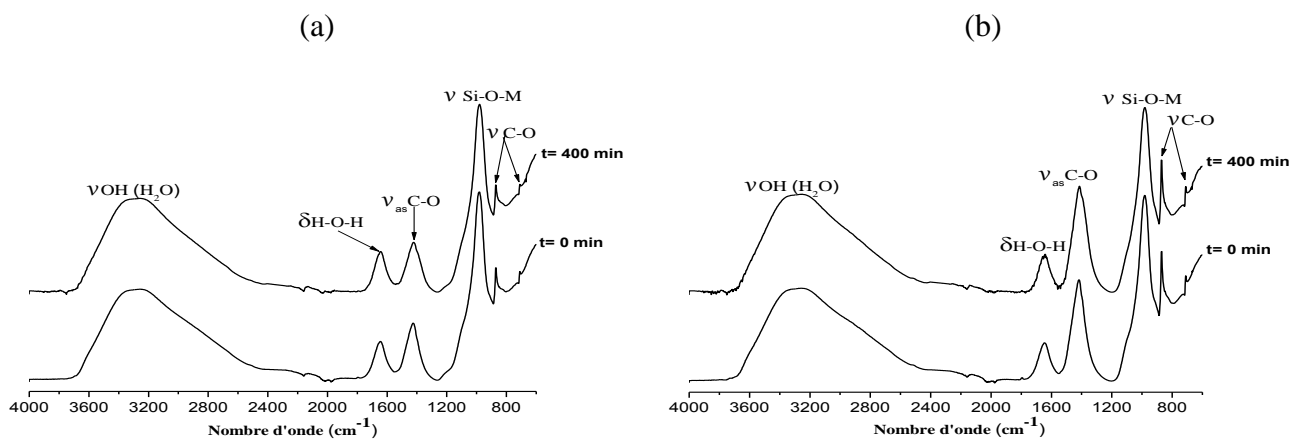


**Figure 49** : Spectres d'absorption infrarouge de la formulation  $MK_{1-x}C_xSiNa$  pour  $x=0,47$ .

(a) : Suivi des spectres infrarouge en fonction du temps et (b) : Spectres infrarouge à  $t_0$  et à  $t_{400}$ .

c. Etude de la formulation de référence  $MK_{1-x}C_xSiNa$  à  $x=0,65$  et  $x=1$

Les matériaux élaborés par substitution de 65 et de 100% du métakaolin par le sable calcaire ne présentent aucune différence au niveau de l'absorption infrarouge. Ainsi on retrouve les mêmes bandes d'absorption que celles observées sur les spectres des matériaux sans substitution (Figure 50).

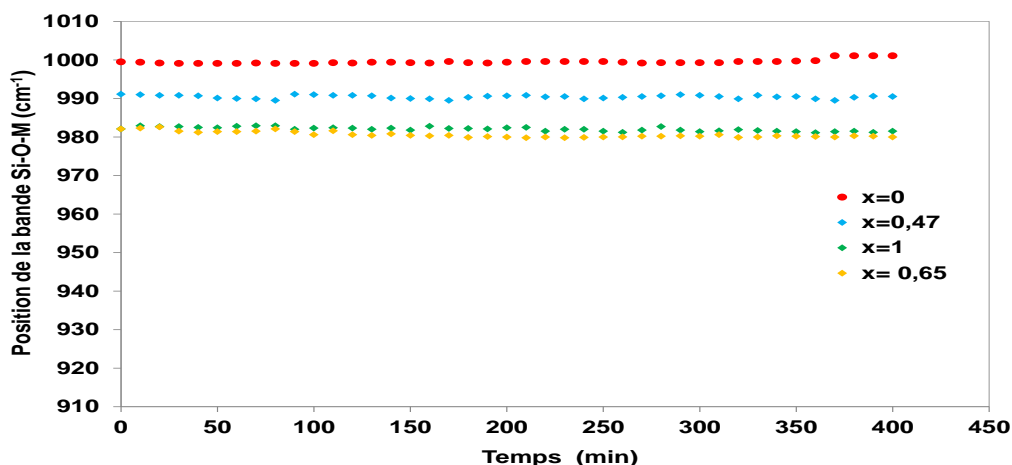


**Figure 50** : Spectres d'absorption infrarouges à  $t_0$  et à  $t_{400\text{min}}$  pour la formulation  $\text{MK}_{1-x}\text{C}_x\text{SiNa}$ .

(a) :  $x=0,65$  et (b) :  $x=1$ .

#### d. Evolution de la bande Si-O-M

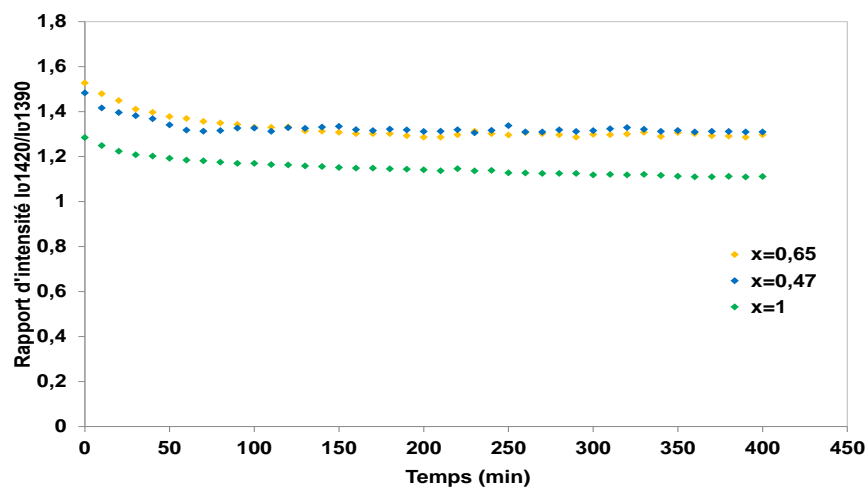
Pour mieux visualiser le comportement de liaison Si-O-M en fonction du temps, nous avons tracé l'évolution de la position de la bande Si-O-M en fonction du temps et ce pour les quatre compositions ( $x=0, 0,47, 0,65$  et  $1$ ) (Figure 51), l'allure horizontale des courbes obtenus confirme que la substitution du Métakaolin par le sable calcaire n'a engendré aucun déplacement de la bande Si-O-M. Ce qui prouve que le sable calcaire ne réagit pas avec la solution de silicate du sodium alcalin et que les géomatériaux sont consolidés par établissement des liaisons ordinaires Si-O-Al.



**Figure 51** : Courbes d'évolution de la position de la bande Si-O-M en fonction du temps pour la formulation  $\text{MK}_{1-x}\text{C}_x\text{SiNa}$  à différents taux de substitution  $x$  ( $0 ; 0,47 ; 0,65$  et  $1$ ).

### e. Evolution de l'intensité des bandes carbonates

La présence d'une solution alcaline de sodium dans le mélange réactif engendre la formation de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), qui peut jouer le rôle d'un liant dans la formulation. La Figure 52 montre l'évolution des rapports d'intensités des bandes carbonates de calcium ( $\nu_{1420}$ ) et de sodium ( $\nu_{1390}$ )  $I_{\nu_{1420}}/I_{\nu_{1390}}$  en fonction du temps. Les courbes montrent qu'à différents facteurs de substitution, le rapport d'intensité est supérieur à 1, signifiant que la contribution de la bande caractéristique à  $\text{CaCO}_3$  est plus importante que celle de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ce résultat confirme la non réactivité du sable calcaire dans le silicate alcalin de sodium.

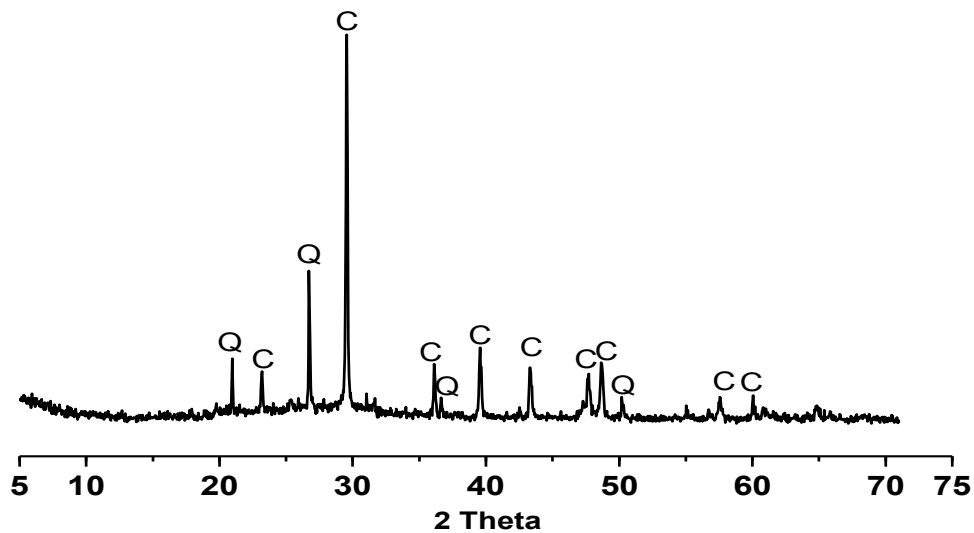


**Figure 52 :** Courbes d'évolution du rapport des intensités des bandes carbonates ( $I_{\nu_{1420}}/I_{\nu_{1390}}$ ) pour la formulation  $\text{MK}_{1-x}\text{C}_x \text{SiNa}$  à différents taux de substitution

$x$  (0 ; 0,47 ; 0,65 et 1).

### 2. *Diffraction aux rayons X*

L'analyse du diffractogramme du matériau  $\text{MK}_{1-x}\text{C}_x \text{SiNa}$  obtenu avec une substitution de 47% du metakaolin (Figure 53), montre qu'il est constitué essentiellement de calcite (C) et de quartz (Q) et qu'il est plutôt cristallin contrairement aux matériaux géopolymères qui sont dans la plupart des cas, amorphes ou semi-cristallins.



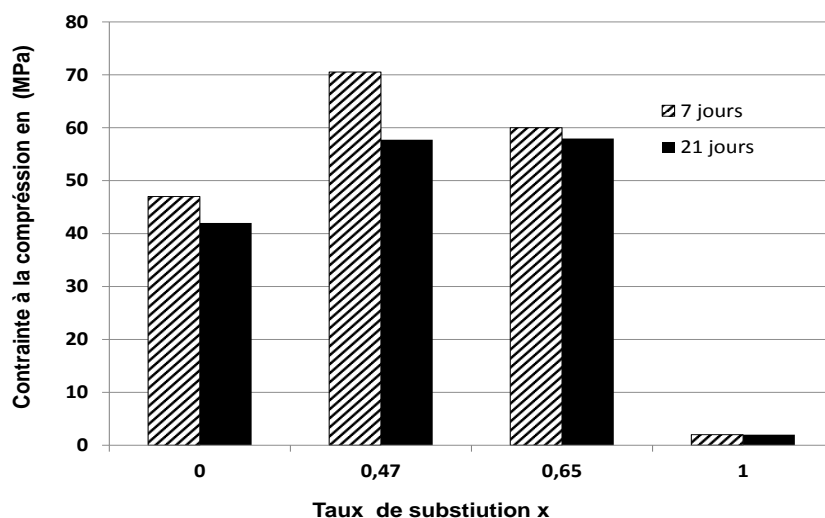
**Figure 53** : Diffractogramme du géomatériau  $MK_{1-x}C_x SiNa$  avec  $x=0,47$ .

C : Calcite et Q : Quartz

### 3. Résistance à la compression

Les résultats de la résistance à la compression (Figure 54), montrent que la substitution du métakaolin par le sable calcaire améliore la résistance mécanique. Cette dernière atteint son maximum pour un taux de substitution de 47%, la substitution à 65%, engendre une diminution de la résistance mécanique, alors que la substitution totale ( $x=1$ ) fait chuter brutalement la résistance à la compression.

L'amélioration de la résistance à la compression peut être expliquée par le fait que le sable calcaire joue le rôle d'une charge de renforcement pour ces géomatériaux. La chute brutale de la compression à  $x=1$  est due à l'absence d'une source d'alumino-silicate, responsable du processus de géopolymérisation. Ce résultat confirme la non réactivité du calcaire dans la solution de silicate de sodium alcalin.



**Figure 54 :** Variation de la résistance en compression de la composition  $MK_{1-x}C_xSiNa$  à différentes valeurs de x (0, 0,47, 0,65 et 1) à 7 jours et à 21 jours.

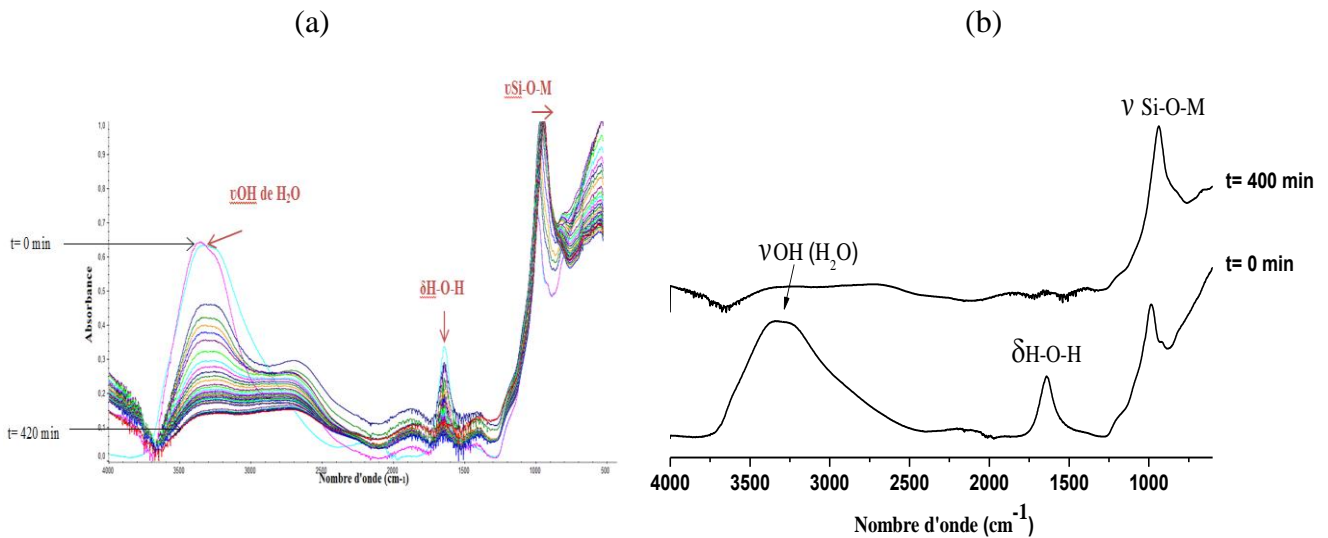
## B. Cas d'utilisation de silicate de potassium ( $MK_{1-x}C_xSiK$ )

### 1. Spectroscopie d'absorption infrarouge

#### a. Etude de la formulation de référence $MK_{1-x}C_xSiK$ avec x=0

Le suivi de quarante spectres d'absorption infrarouge en fonction du temps, enregistrés pour l'échantillon de référence (x=0), montre la présence de quatre bandes principales (Figure 55, (a)); Une première bande large entre 2500 et 3600  $cm^{-1}$ , attribuée à la vibration de la liaison O-H des hydroxydes, une deuxième bande située à 1600  $cm^{-1}$  caractéristique de la vibration de la liaison H-O-H de l'eau, un épaulement centré à 1100  $cm^{-1}$  caractéristique du site  $Q^3$  de la liaison Si-O-M (avec M= Si, K ou Al) et une quatrième bande à 985  $cm^{-1}$  attribuée au site  $Q^2$  de la liaison Si-O-M.

La comparaison des spectres d'absorption infrarouge pris à l'instant initial  $t_0$  et à  $t_{400min}$  (Figure 55(b)), montre la disparition de l'épaulement à 1100  $cm^{-1}$ , attribué au site  $Q^3$  de la liaison Si-O-M, indiquant ainsi une dépolymérisation des espèces silicatées. Un déplacement de la position de la bande d'absorption infrarouge de la liaison Si-O-M de 985  $cm^{-1}$  à  $t_0$  vers 937  $cm^{-1}$  à  $t_{400min}$  justifie la formation de la liaison Si-O-Al lors de la réaction de polycondensation [110, 111, 112]. La diminution des intensités des bandes liées à l'eau, signale la consommation d'eau pendant la réaction de polycondensation [113].



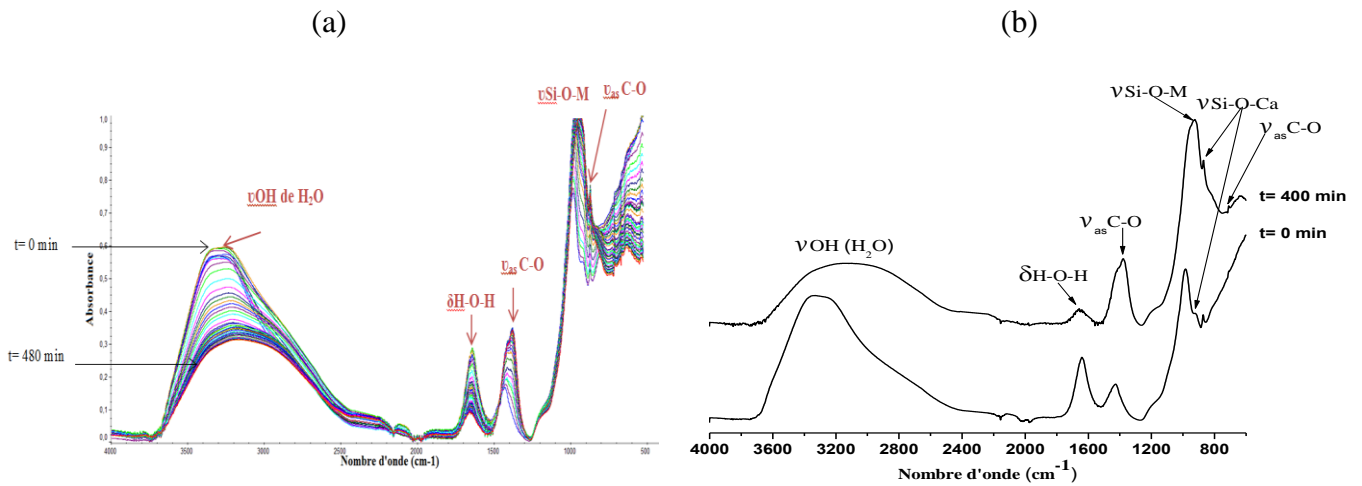
**Figure 55 :** Spectres d'absorption infrarouge de la formulation  $\text{MK}_{1-x}\text{C}_x\text{SiK}$  avec  $x=0$ .

(a) : Suivi en fonction du temps et (b) : Spectres infrarouges à  $t_0$  et  $t_{400 \text{ min}}$ .

#### b. Etude de la formulation de référence $\text{MK}_{1-x}\text{C}_x\text{SiK}$ avec $x=0,32$

Le suivi de quarante-huit spectres d'absorption infrarouge en fonction du temps, enregistrés pour l'échantillon  $\text{MK}_{1-x}\text{C}_x\text{SiK}$  (avec  $x=0,32$ ) (Figure 56 (a)), révèle l'apparition de trois bandes d'absorption Infrarouge en plus de celles décelés pour  $x=0$ . Une première, peu prononcée vers  $910 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration de la liaison Si-O-Ca. Les deux autres bandes sont à  $1420$  et à  $873 \text{ cm}^{-1}$  et sont caractéristiques des vibrations des liaisons carbonates.

La comparaison des spectres à  $t_0$  et à  $t_{400 \text{ min}}$  (Figure 56(b)), montre un déplacement de l'ordre de  $28 \text{ cm}^{-1}$  de la position de la bande de liaison Si-O-M, accompagné de l'apparition d'une bande liée à la liaison Si-O-Ca à  $910 \text{ cm}^{-1}$ . Ceci montre qu'une réaction de polycondensation a eu lieu, avec une substitution partielle du métal M ( $\text{M} = \text{Si, K ou Al}$ ) par le calcium Ca dans la liaison Si-O-M. Cette réaction engendre une diminution des intensités des bandes liées à l'eau.



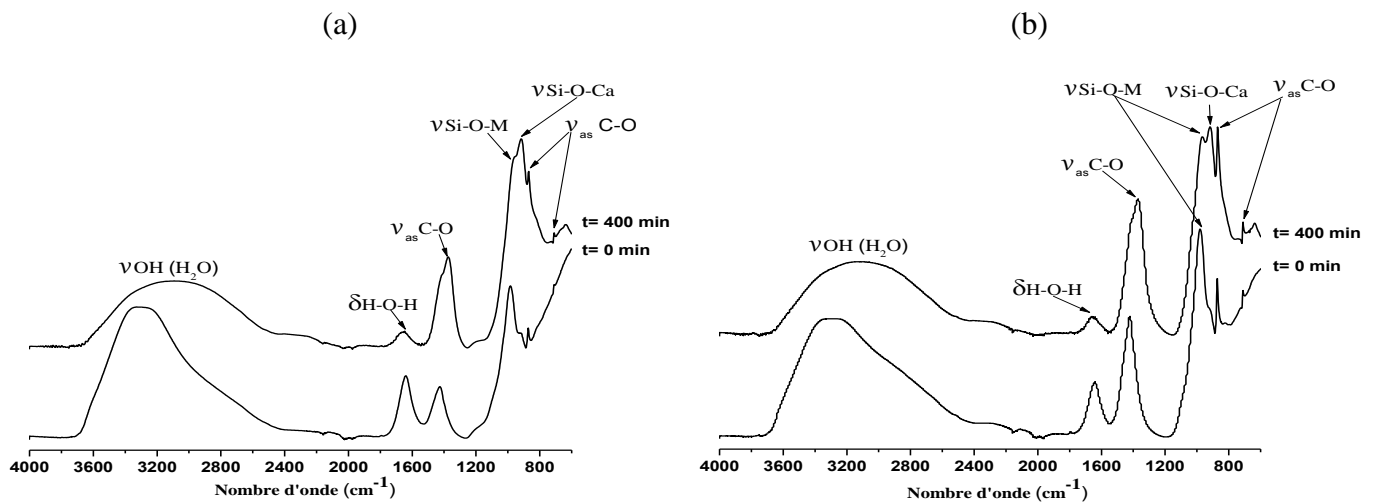
**Figure 56** : Spectres d'absorption infrarouge de la formulation  $MK_{1-x}C_xSiK$  pour  $x=0,32$ .

(a) : Suivi en fonction du temps et (b) : Spectres infrarouge à  $t_0$  et à  $t_{400min}$ .

c. Etude de la formulation de référence  $MK_{1-x}C_xSiK$  à  $x=0,52$  et  $x=1$

Le suivi des spectres d'absorption infrarouge en fonction du temps, enregistrés pour les échantillons avec une substitution de 52% et de 100% du métakaolin par le sable calcaire dans la formulation du géopolymère ordinaire, met en évidence les mêmes bandes d'absorption observées sur le spectre de l'échantillon  $MK_{1-x}C_xSiK$  (avec  $x=0,32$ ), avec l'intensification des bandes attribuées aux carbonates et à la bande liée à la liaison Si-O-Ca.

La comparaison entre les spectres d'absorption infrarouge pris à l'instant initial  $t_0$  et à  $t_{400min}$  pour ces deux échantillons (Figure 57), montre là encore un déplacement de l'ordre de  $30\text{ cm}^{-1}$  pour la composition  $x=0,52$  et de l'ordre de  $14\text{ cm}^{-1}$  pour la composition  $x=1$ . La bande liée à la liaison Si-O-Ca à  $910\text{ cm}^{-1}$  est très prononcée pour ces deux compositions, signalant ainsi une importante substitution du métal M ( $M = Si, K$  ou  $Al$ ) par le calcium Ca dans la liaison Si-O-M.



**Figure 57** : Spectres d'absorption infrarouge à  $t_0$  et à  $t= 400$  min pour la formulation

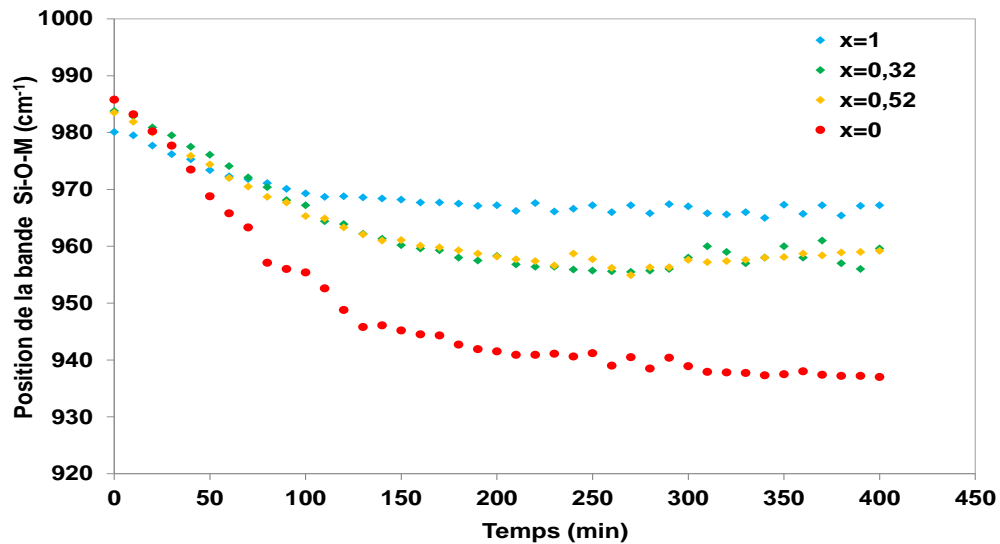
$MK_{1-x}(C)_x SiK$ .

(a):  $x=0,52$  et (b):  $x= 1$ .

#### d. Evolution de la bande Si-O-M

L'analyse du déplacement de la bande de la liaison Si-O-M en fonction du temps pour les différents taux de substitution (Figure 58) met en évidence un déplacement vers les faibles nombres d'onde.

Le déplacement de la bande Si-O-M de la formulation de référence ( $x=0$ ) est de l'ordre de  $49\text{ cm}^{-1}$ , alors qu'il n'est que d'une moyenne de  $30\text{ cm}^{-1}$  pour les autres formulations où le métakaolin est substitué par le sable calcaire ( $x \neq 0$ ). Ces déplacements s'expliquent par la formation de la liaison Si-O-Al pour le géopolymère ordinaire ( $x=0$ ) et son remplacement par la liaison Si-O-Ca pour les autres formulations.

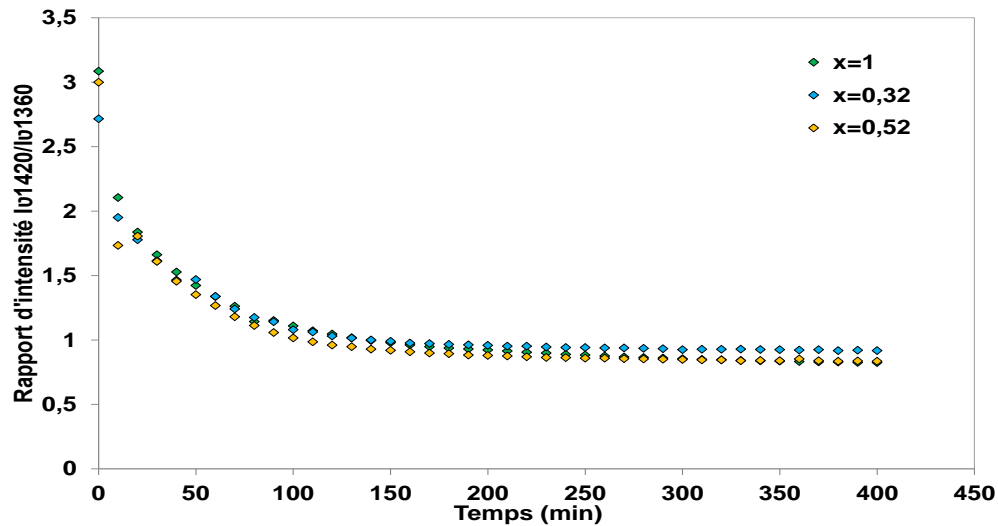


**Figure 58 :** Courbes d'évolution de la position de la bande Si-O-M en fonction du temps pour la formulation  $MK_{1-x}C_xSiK$  à différents taux de substitution  $x$  (0, 0,32, 0,52 et 1).

#### e. Evolution des bandes de carbonates

La présence de la solution alcaline du silicate de potassium SiK et du sable calcaire dans le mélange peut entraîner la formation d'une quantité plus ou moins importante de carbonate de potassium  $K_2CO_3$ . De ce fait, le géomatériau peut donc contenir deux types de carbonates :  $K_2CO_3$  formé et  $CaCO_3$  provenant du sable calcaire. En effet la bande d'absorption caractéristique des carbonates observée vers  $1400\text{ cm}^{-1}$  est une résultante de deux bandes, la première vers  $1360\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au carbonate de potassium et la deuxième vers  $1420\text{ cm}^{-1}$  liée au carbonate de calcium.

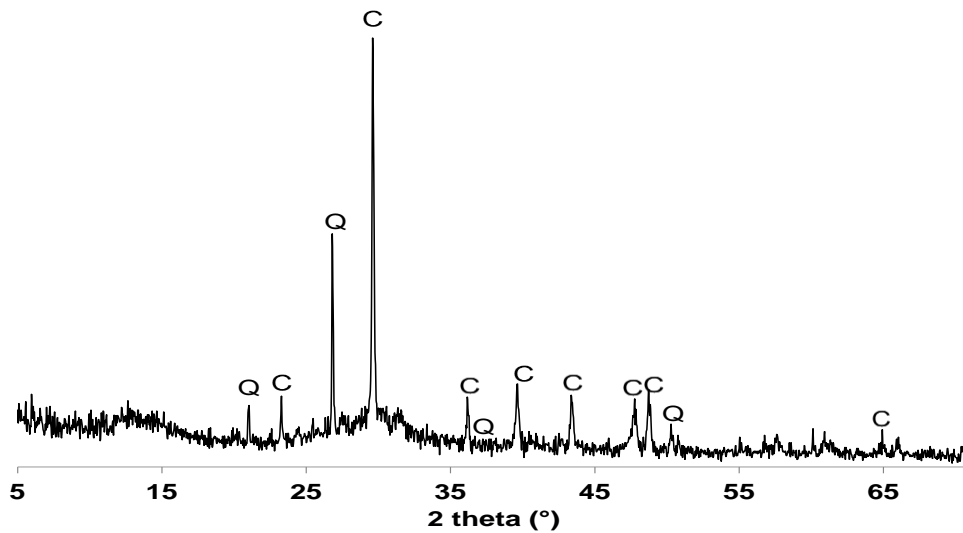
Le suivi de l'évolution du rapport des intensités des bandes liées au  $CaCO_3$  et au  $K_2CO_3$  ( $I_{v1420}/I_{v1360}$ ) en fonction du temps (Figure 59), montre que ces rapports  $I_{v1420}/I_{v1360}$  sont supérieurs à 1 entre  $t_0$  et  $t_{150\text{min}}$ , alors qu'elles deviennent inférieures à 1 au-delà de 150 minutes. Ceci implique que le carbonate de calcium est majoritaire au début de la formation de géomatériau, alors que le carbonate de potassium devient majoritaire après un vieillissement de 150 minutes. Cette observation peut être expliquée par la dissolution de  $CaCO_3$  dans la solution du silicate alcalin et la substitution de M (Si, Al ou K) par Ca dans la liaison Si-O-M. Les ions carbonates  $CO_3^{2-}$  libres se combinent avec les ions potassium  $K^+$  pour former les carbonates de potassium  $K_2CO_3$ .



**Figure 59 :** Courbes d'évolution du rapport d'intensités des bandes carbonates (Iv1420/Iv1360) pour la formulation  $MK_{1-x}C_x SiNa$  à différents taux de substitution du métakaolin par le calcaire x (0,32, 0,52 et 1).

## 2. Diffraction aux rayons X

Le dépouillement du diffractogramme obtenu pour l'échantillon de formulation  $MK_{1-x}C_x SiK$ , pour  $x=0,52$  (Figure 60), indique la présence de la calcite (C) et du quartz (Q) et montre que le matériau a une structure cristalline, avec un petit dôme amorphe entre les angles  $2\theta=25^\circ$  et  $35^\circ$ .

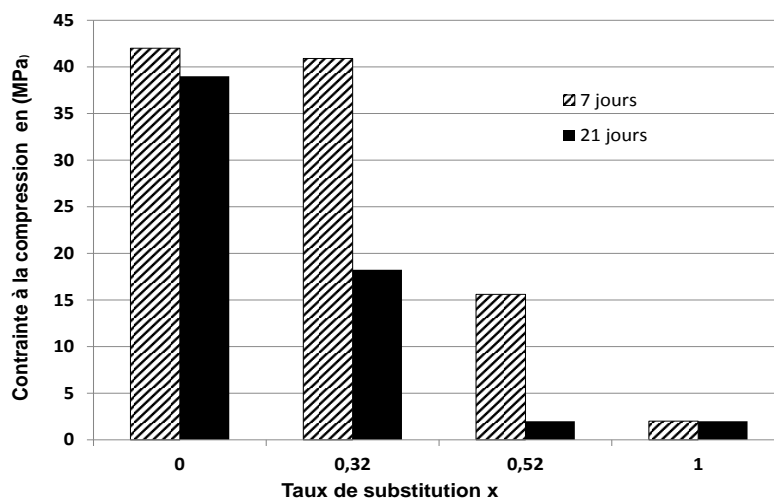


**Figure 60 :** Diffractogramme de formulation  $MK_{1-x}C_x SiK$  avec  $x=0,52$ .

C : Calcite et Q : Quartz

### 3. Résistance à la compression

Les résultats de la résistance à la compression obtenus pour les différents échantillons de formulation  $MK_{1-x}C_x$  SiK (Figure 61) après 7 et 21 jours de vieillissement montrent que la substitution du métakaolin par le sable calcaire dans un géopolymère à base de SiK engendre une diminution progressive de la résistance mécanique passant de 42 Mpa à 2 Mpa pour un vieillissement de 7 jours. Cette diminution est due à la formation des liaisons Si-O-Ca au profit des liaisons Si-O-Al plus rigides. Il faut noter également que cette résistance devient encore plus faible après 21 jours de vieillissement.



**Figure 61** : Variation de la résistance en compression de la formulation  $MK_{1-x}C_x$  SiK à différentes valeurs de x (0; 0,32; 0,52 et 1) à 7 jours et à 21 jours.

## II. Etude de la substitution du Metakaolin par la chaux éteinte dans un géopolymère.

### B. Cas d'utilisation du silicate de sodium ( $MK_{1-x}CH_xSiNa$ )

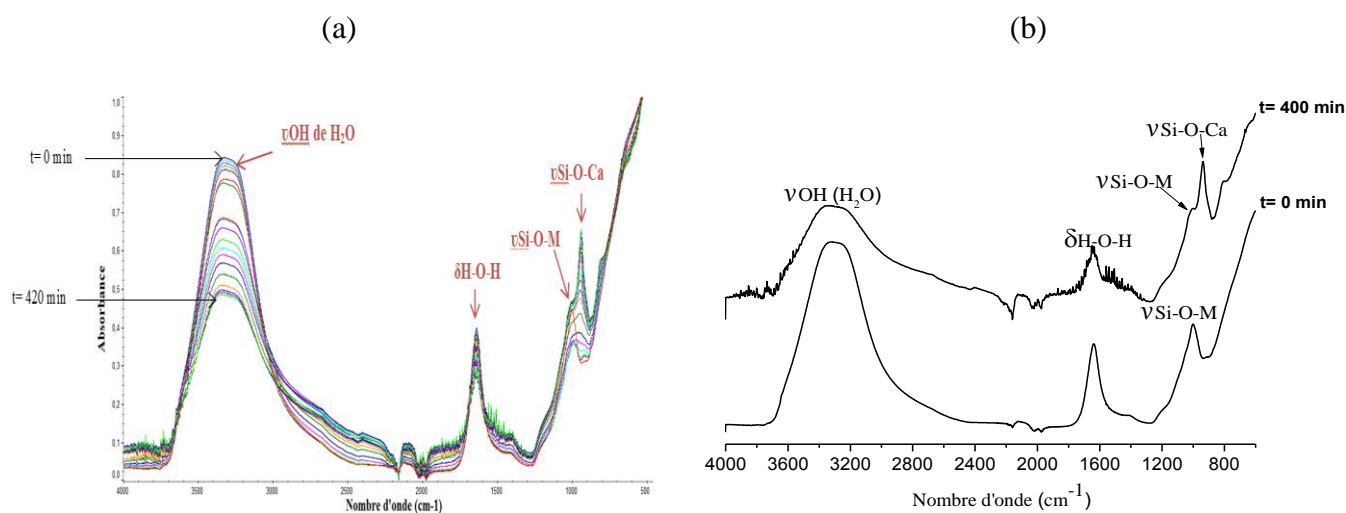
#### 1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

##### a. Etude de la formulation de référence $MK_{1-x}CH_xSiNa$ à $x=0,41$

Le suivi de quarante-deux spectres d'absorption infrarouge en fonction du temps, enregistrés pour l'échantillon  $MK_{1-x}CH_xSiNa$ , avec une substitution de 41% du métakaolin par la chaux éteinte ( $x=0,41$ ), montre que cette formulation est caractérisée par quatre bandes d'absorption principales; Une première bande large entre  $3000$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la

vibration de la liaison O-H des hydroxydes, une deuxième située à  $1600\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration de la liaison H-O-H de l'eau, une troisième attribuée au site  $Q^2$  de la liaison Si-O-M à  $1010\text{ cm}^{-1}$  (avec  $M = \text{Si, Na ou Al}$ ) et une quatrième bande à  $930\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison Si-O-Ca. (Figure 62, (a))

L'analyse des deux spectres à  $t_0$  et  $t_{400\text{min}}$ , (Figure 62 (b)), montre un déplacement de la position de la bande d'absorption attribuée à la liaison Si-O-M, une diminution de son intensité en fonction du temps et une apparition d'une nouvelle bande située à  $930\text{ cm}^{-1}$  (absente pour la composition de référence. Cette nouvelle bande est attribuée à la vibration de la liaison Si-O-Ca, indiquant ainsi la substitution de M par les ions calcium Ca dans la liaison Si-O-M, avec ( $M = \text{Si, Na ou Al}$ ) [114].



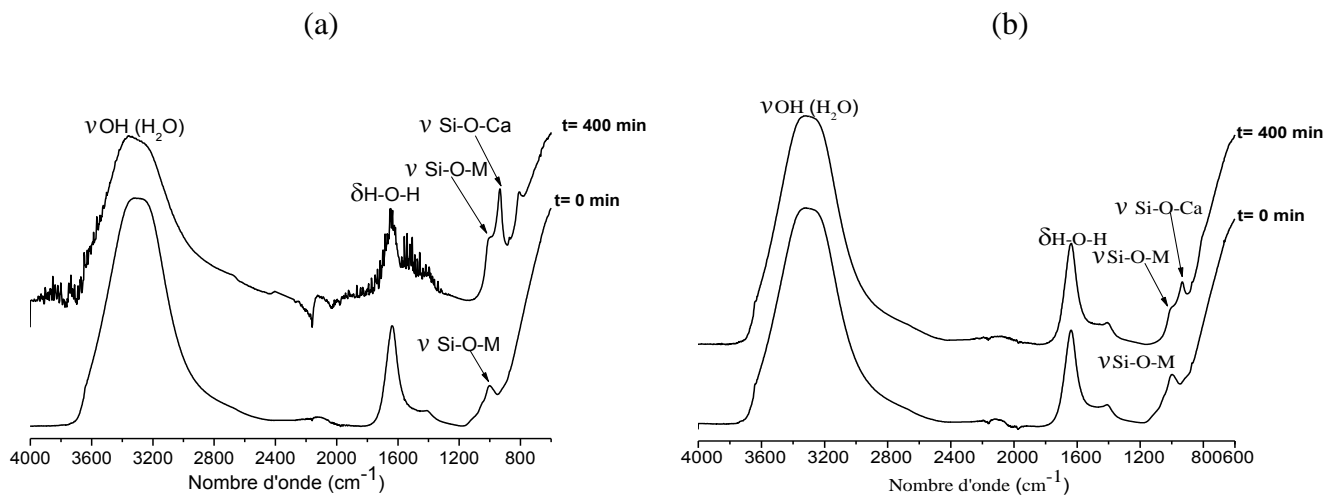
**Figure 62 :** Spectres d'absorption infrarouge de la formulation  $\text{MK}_{1-x}\text{CH}_x\text{SiNa}$  pour  $x=0,41$ .

(a) : Suivi en fonction du temps et (b) : Spectre infrarouges à  $t_0$  et  $t_{400\text{min}}$ .

Le suivi des spectres d'absorption infrarouge en fonction du temps, enregistrés pour les échantillons  $\text{MK}_{1-x}\text{CH}_x\text{SiNa}$ , avec  $x=0,68$  et  $x=1$ , met en évidence les mêmes bandes d'absorption observées pour l'échantillon avec  $x=0,41$  (Figure 63).

#### b. Etude de la formulation de référence $\text{MK}_{1-x}\text{CH}_x\text{SiNa}$ à $x=0$

La comparaison des spectres d'absorption infrarouge des échantillons  $\text{MK}_{1-x}\text{CH}_x\text{SiNa}$ , avec  $x=0,68$  et  $x=1$  pris à  $t_0$  et à  $t_{400\text{min}}$  (Figure 63), montre un déplacement de la bande Si-O-M de sa position initiale à  $1002\text{ cm}^{-1}$  à  $t_0$  vers  $991\text{ cm}^{-1}$  à  $t_{400\text{min}}$ . On constate aussi l'apparition de la bande caractéristique de Si-O-Ca vers  $930\text{ cm}^{-1}$  confirmant la substitution de M ( $M = \text{Si, Na ou Al}$ ) dans la liaison Si-O-M par le calcium Ca.



**Figure 63** : Spectres d'absorption infrarouge à  $t_0$  et à  $t_{400}$  pour la formulation

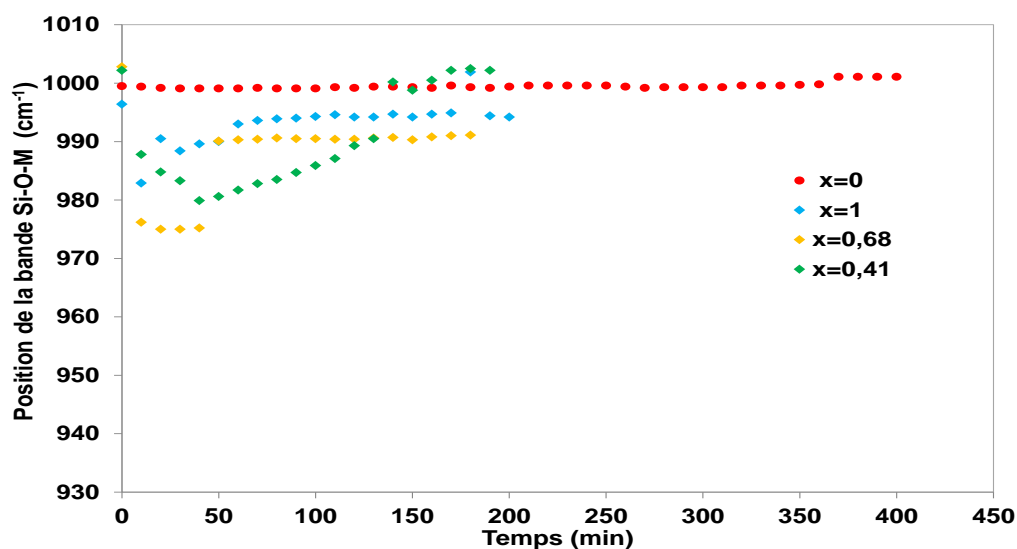


(a) :  $x=0,68$  et (b) :  $x= 1$ .

c. Evolution de la bande Si-O-M en fonction du temps

L'analyse des courbes de déplacement de la bande caractéristique de la liaison Si-O-M en fonction du temps (Figure 64) met en évidence un shift important pour toutes les formulations contenant de la chaux éteinte.

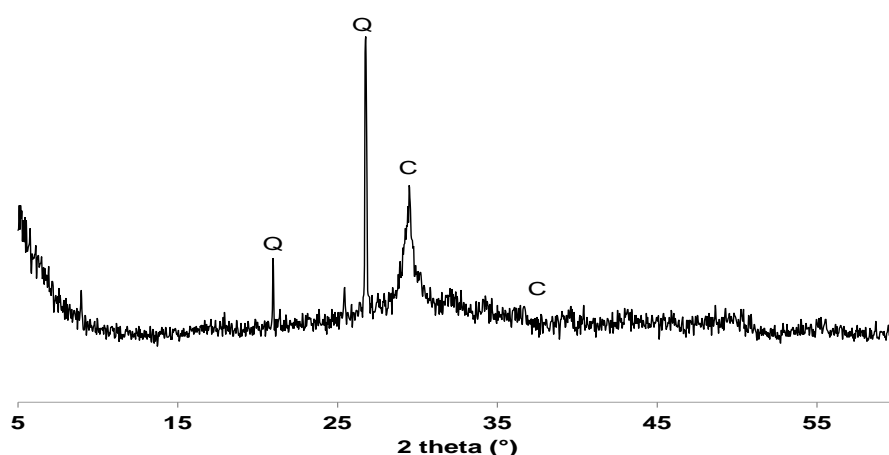
Le déplacement de la bande Si-O-M suit la même évolution pour les différentes formulations contenant la chaux éteinte. La position de la bande Si-O-M se déplace premièrement vers les nombres d'onde les moins élevés (de  $1002 \text{ cm}^{-1}$  à  $980 \text{ cm}^{-1}$ ) indiquant la dépolymérisation des espèces silicatées. Après un certain temps (50 min pour  $x=0,68$  et  $x=1$  et 10 min pour  $x=0,41$ ) la bande Si-O-M se déplace vers des nombres d'onde élevés. Ceci s'explique par la polycondensation et la substitution de M dans la liaison Si-O-M par le calcium Ca.



**Figure 64 :** Courbes d'évolution de la position de la bande Si-O-M en fonction du temps pour la formulation  $MK_{1-x}CH_x SiNa$  à différents taux de substitution du métakaolin par la chaux éteinte ( $x = 0$ ,  $x=0,41$ ,  $x=0,68$  et  $x=1$ ).

## 2. Diffraction aux rayons X

L'analyse du diffractogramme obtenu pour l'échantillon  $MK_{1-x}CH_x SiNa$ , avec un pourcentage de substitution de 68% après sept jours de vieillissement (Figure 65), montre la présence de la calcite (C) et du quartz (Q). On observe également la présence d'un dôme caractéristique de l'état amorphe entre  $2\theta=20^\circ$  et  $2\theta=40^\circ$  qui confirme la polycondensation des précurseurs composant le mélange.

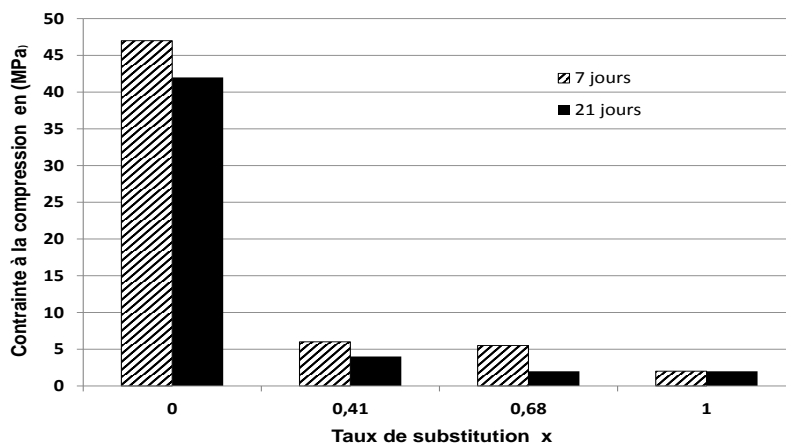


**Figure 65 :** Diffractogramme de la formulation  $MK_{1-x}(CH)_x SiNa$  avec  $x=0,41$ .

C : Calcite et Q : Quartz

### 3. Résistance à la compression

Les résultats de la résistance à la compression obtenus pour les différents échantillons de formulation  $MK_{1-x}(CH)_xSiNa$  après 7 et 21 jours de vieillissement (Figure 66), montre que la substitution du métakaolin par la chaux éteinte fait chuter d'une façon brutale cette résistance mécanique. Cette chute peut être expliquée par la prise rapide du mélange lors de la réaction de polycondensation. En effet, l'apport important en hydroxyde de calcium contenu dans le mélange induit une prise rapide, ce qui entrave le développement de cette résistance [115].



**Figure 66 :** Variation de la résistance en compression de la composition  $MK_{1-x}CH_xSiNa$  à différentes valeurs de x (0 ; 0,41 ; 0,68 ; 1) à 7 jours et à 21 jours.

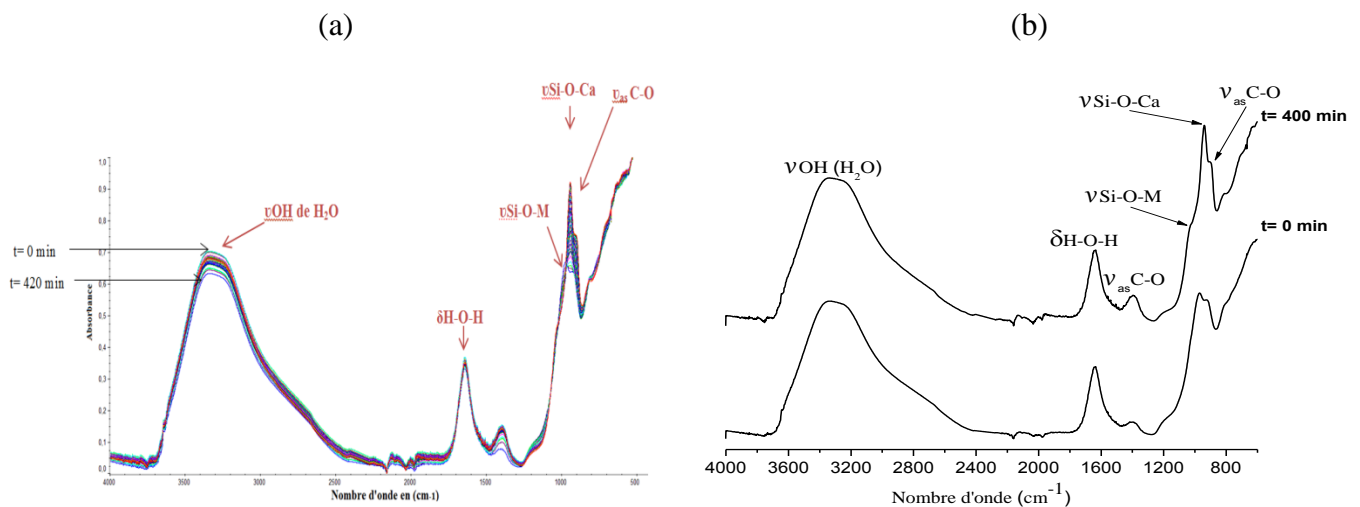
#### C. Cas d'utilisation du silicate de potassium ( $MK_{1-x}CH_xSiK$ )

##### 1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

###### a. Etude de la formulation de référence $MK_{1-x}CH_xSiK$ avec $x=0,45$

Le suivi de quarante-deux spectres d'absorption infrarouge en fonction du temps, enregistrés pour l'échantillon à 45% de substitution de métakaolin par la chaux éteinte  $MK_{1-x}CH_xSiK$  ( $x=0,45$ ), montre que ce géomatériau est caractérisé par cinq bandes principales (Figure 67, (a)); Une première bande large entre  $3000$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration de la liaison O-H des hydroxydes, une deuxième située à  $1600\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration de la liaison H-O-H de l'eau, une troisième bande à  $1390\text{ cm}^{-1}$  liée à la liaison C-O des carbonates, une quatrième bande à  $973\text{ cm}^{-1}$ , attribuée au site  $Q^2$  de la liaison Si-O-M (avec  $M=Si, K$  ou  $Al$ ) et une cinquième à  $926\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la liaison Si-O-Ca.

La comparaison entre les deux spectres d'absorption infrarouge de l'échantillon pris à l'instant initial  $t_0$  et à  $t_{400\text{min}}$  (Figure 67 (b)), met en évidence un déplacement de la position de la bande d'absorption attribuée à la liaison Si-O-M vers des nombres d'ondes élevés avec une diminution de son intensité, il devient un épaulement à  $t_{400\text{min}}$ . L'apparition dès l'instant  $t_0$  de la bande d'absorption liée à la liaison Si-O-Ca située à  $930\text{ cm}^{-1}$  indique une substitution immédiate de M (M= Si, K ou Al) par le calcium Ca dans la liaison Si-O-M, on remarque également une intensification de la bande liée au carbonates vers  $1390\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 67** : Spectres d'absorption infrarouge de la formulation  $\text{MK}_{1-x}\text{CH}_x\text{SiK}$  pour  $x=0,45$ .

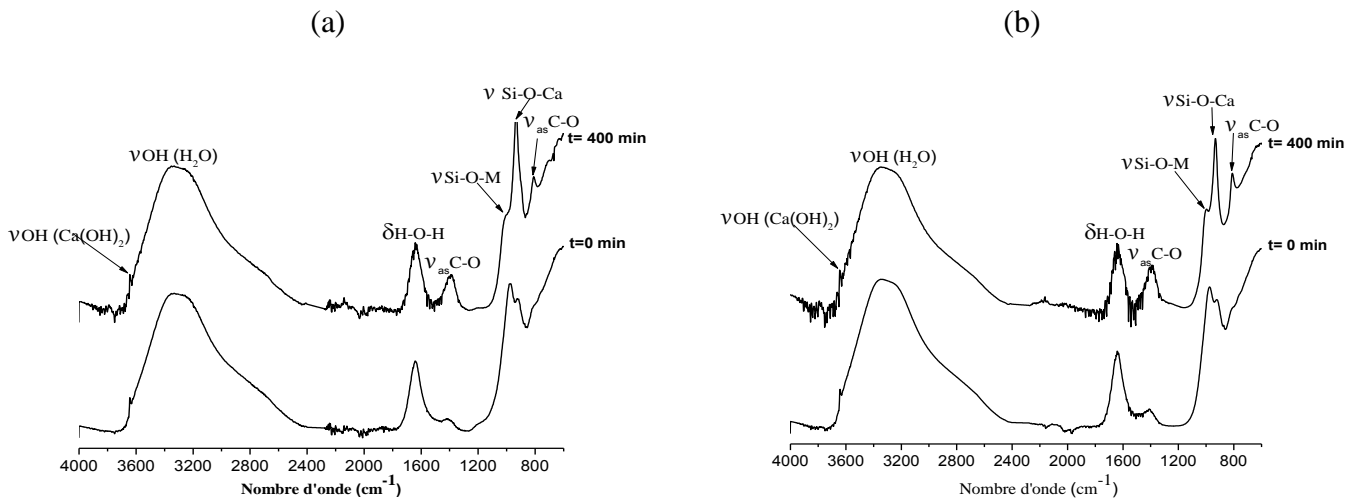
(a) : Suivi en fonction du temps, (b) : Spectre infrarouges à  $t_0$  et à  $t_{400}$ .

b. Etude de la formulation de référence  $\text{MK}_{1-x}\text{CH}_x\text{SiK}$  à  $x=0,76$  et  $x=1$

Le suivi des spectres d'absorption infrarouge en fonction du temps, enregistrés pour les échantillons  $\text{MK}_{1-x}\text{CH}_x\text{SiK}$ , avec des substitutions de 76% et de 100% respectivement du métakaolin par la chaux éteinte ( $x=0,76$  et  $x=1$ ), met en évidence en plus des bandes d'absorption observées pour l'échantillon précédent ( $x=0,45$ ), une nouvelle bande à  $3660\text{ cm}^{-1}$  liée à la vibration de la liaison O-H de l'hydroxyde de calcium, indiquant que la chaux éteinte n'a pas réagi totalement avec les autres précurseurs du mélange.

La comparaison des spectres d'absorption infrarouge pris à l'instant initial  $t_0$  et à  $t_{400}$  de ces deux échantillons (Figure 68), montre un déplacement similaire de la bande d'absorption Si-O-M de sa position initiale à  $980\text{ cm}^{-1}$  vers  $1100\text{ cm}^{-1}$  à  $t_{400}$ , avec l'apparition aussi de la bande Si-O-Ca vers  $930\text{ cm}^{-1}$  à  $t_0$  et à  $t_{400\text{min}}$ . Ceci confirme la substitution immédiate et importante de M (M=Si, Na ou Al) dans la liaison Si-O-M par le calcium Ca.

On constate également que la bande liée aux carbonates s'intensifie avec le vieillissement du mélange.



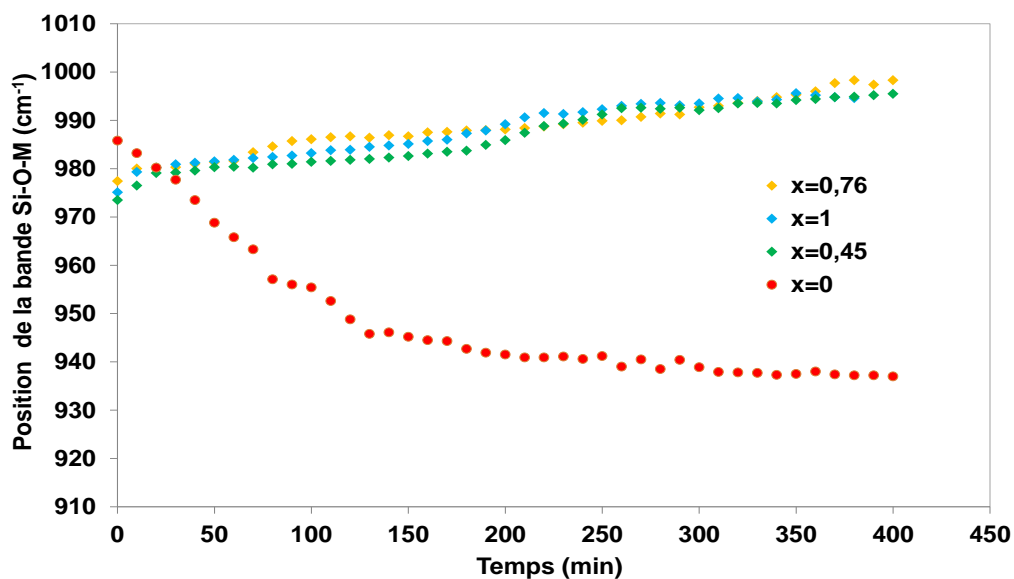
**Figure 68** : Spectres d'absorption infrarouge à  $t_0$  et à  $t_{400 \text{ min}}$  de la formulation



(a) :  $x=0,76$  et (b) :  $x=1$

c. Evolution de la bande Si-O-M en fonction du temps

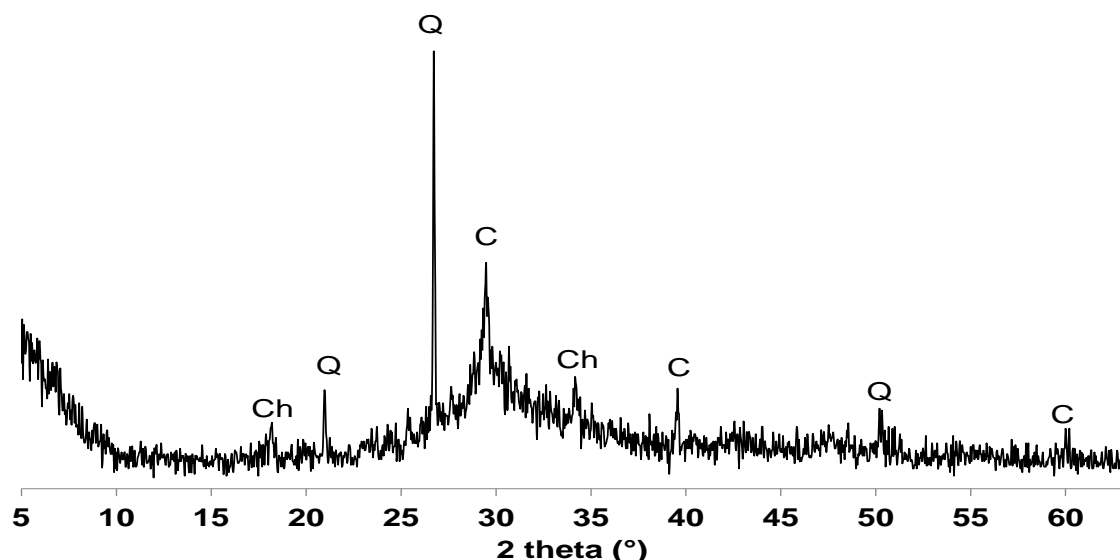
L'analyse des courbes de déplacement de la position de la bande d'absorption de la liaison Si-O-M en fonction du temps pour les échantillons à différents taux de substitution du métakaolin par la chaux éteinte (Figure 69) met en évidence des déplacements vers des nombres d'onde élevés (de  $980 \text{ cm}^{-1}$  à  $1100 \text{ cm}^{-1}$ ) signalant la substitution de M dans la liaison Si-O-M par le calcium Ca, pour toutes les formulations contenant la chaux éteinte. Dans le cas de l'échantillon de référence  $x=0$ , la bande Si-O-M se déplace vers les faibles nombres d'onde, indiquant la dépolymérisation des espèces aluminosilicatées et la réaction de polycondensation.



**Figure 69** : Positions de la bande Si-O-M en fonction du temps pour la formulation  $MK_{1-x}CH_xSiK$  à différents taux de substitution du métakaolin  $x$  (0; 0,45; 0,76 et 1).

## 2. Caractérisation par diffraction aux rayons X

L'analyse du diffractogramme des rayons X obtenu après 7 jours de vieillissement pour l'échantillon  $MK_{1-x}(CH)_xSiK$  avec un pourcentage de substitution de 45% du métakaolin par la chaux éteinte (Figure 70), montre la présence de trois phases légèrement cristallisés : le quartz (Q), la calcite (C) et l'hydroxyde de calcium (Ch). On observe également la présence d'un dôme entre  $2\theta=25^\circ$  et  $2\theta=35^\circ$ , indiquant la présence d'autres phases amorphe dans le matériau.

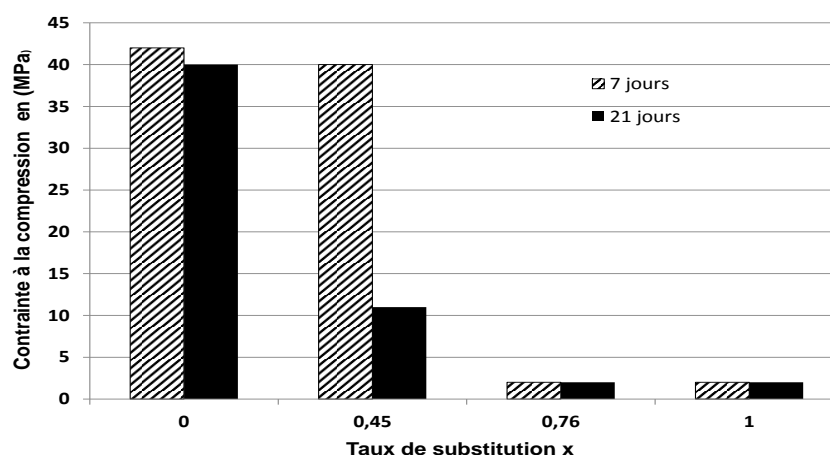


**Figure 70 :** Diffractogramme de la formulation  $MK_{1-x}CH_x$  SiK avec  $X=0,45$ .

C : Calcite et Q : Quartz, Ch : Chaux éteinte.

### 3. Résistance à la compression

Les résultats de la résistance à la compression obtenus pour les différents échantillons  $MK_{1-x}(CH)_x$  SiK après 7 et 21 jours de vieillissement (Figure 71), montrent que la substitution du métakaolin par 45% de chaux éteinte réduit de 8 MPa sa résistance à la compression après 7 jours (de 42 MPa à 40 MPa). Pour des taux de substitution plus élevés (76% et 100%), on note une chute brutale de la résistance mécanique de 42 MPa à 2 MPa. Cette chute de la compression mécanique peut être expliquée par la prise en masse rapide, ce qui interrompt la réaction de polycondensation et par la suite entrave le développement de la résistance mécanique.



**Figure 71 :** Variation de la résistance en compression de la composition  $MK_{1-x}CH_x$  SiK à différentes valeurs de x (0, 0,45, 0,76 et 1) à 7 jours et à 21 jours de vieillissement.

### III. Conclusion

La substitution du métakaolin dans les formulations de deux géopolymères à base de silicate de sodium et de silicate de potassium par la chaux éteinte et par le sable calcaire, influe les propriétés des matériaux géopolymères :

- Dans le cas des géomatériaux à base de sable calcaire, il y a une dissolution partielle de la calcite dans la solution du silicate de potassium, alors qu'il reste intact dans les formulations à base du silicate de sodium. La substitution de métakaolin par les deux sources de calcium (sable calcaire et chaux éteinte) influence la résistance à la compression du géopolymère. Le sable calcaire peut jouer donc le rôle d'une charge qui renforce le matériau dans le cas des formulations à base de silicate de sodium, donc une augmentation de la résistance en compression. Cependant pour les formulations à base du silicate de potassium, le sable calcaire engendre une diminution de la résistance en compression, vu que les liaisons Si-O-Al fortes sont remplacées par des liaisons Si-O-Ca moins fortes.
- Dans les géomatériaux à base de la chaux éteinte ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), on note une dissolution quasi-totale de la chaux dans les deux types de solution de silicate alcalin (SiNa et SiK). Le processus de polycondensation a eu lieu dans les deux types de géomatériau, mais il est limité par la prise rapide de la chaux qui réduit fortement la résistance en compression de ces matériaux élaborés.

# Chapitre IV : Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux à base de la solution de silicate de sodium et les précurseurs utilisés dans la restauration.

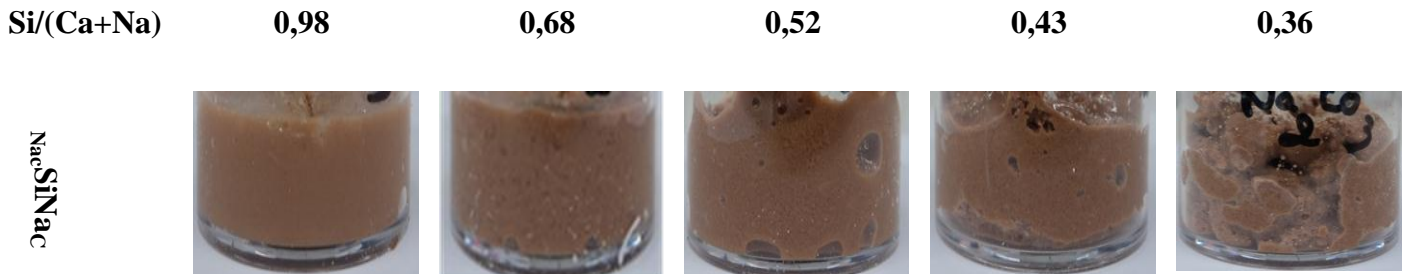
Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'étude du comportement physico-chimique des matériaux préparés par activation de la chaux éteinte et de sable calcaire par la solution du silicate de sodium en présence de trois additifs : NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou AlOOH.

## I. Influence du Sable calcaire

### A. Cas de l'utilisation de carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (<sub>NaC</sub>SiNa<sub>C</sub>)

#### 1. Description de l'aspect des échantillons

Les échantillons obtenus à partir du mélange de sable calcaire avec la solution de silicate de sodium, en présence des carbonates de sodium à différents rapports molaires Si/(Ca+Na) sont tous consolidés (Figure 72) et présentent un caractère basique (pH = 12).



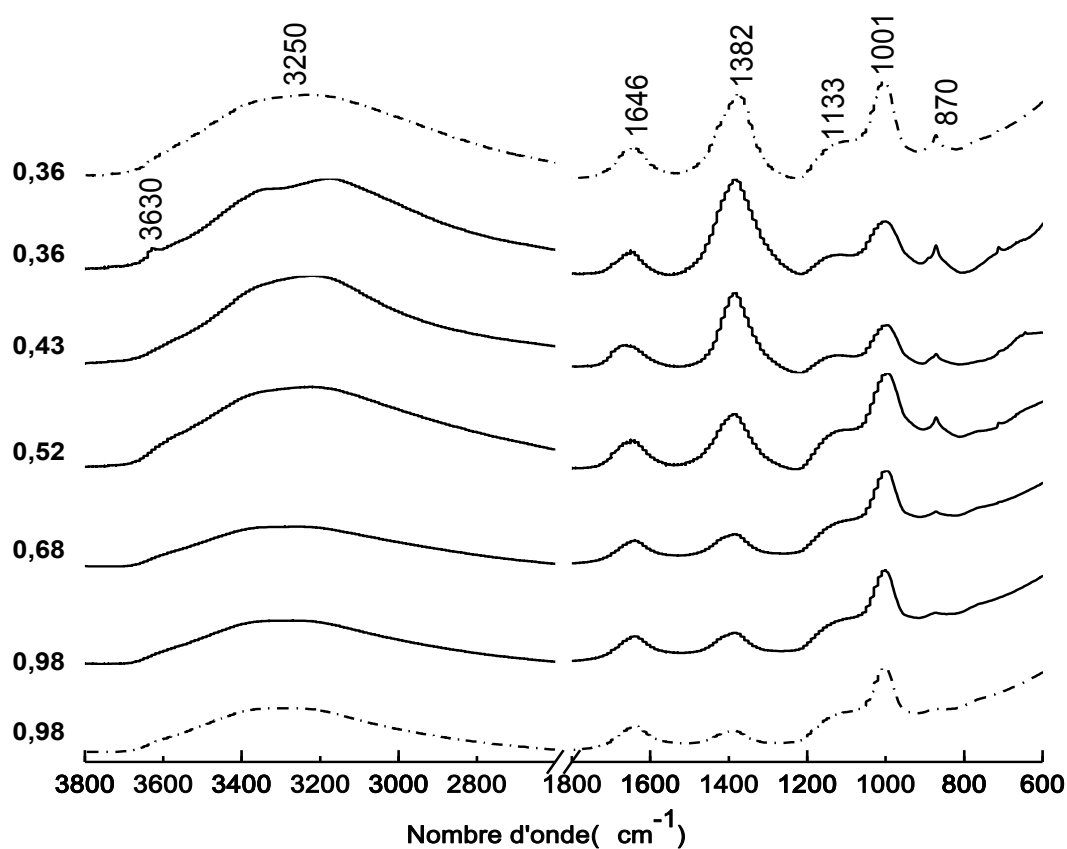
**Figure 72 :** Photographies des échantillons <sub>NaC</sub>SiNa<sub>C</sub> à différents rapports molaires Si/(Ca+Na).

L'aspect visuel des matériaux obtenus indique que leur compacité et leur malléabilité augmentent avec le rapport molaire Si/(Ca+Na). Pour les différents échantillons de la composition <sub>NaC</sub>SiNa<sub>C</sub>, la prise en masse est rapide, ceci est due à la formation de carbonate de sodium déca hydraté (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 10 H<sub>2</sub>O) qui consomme une quantité importante d'eau, donnant ainsi des mélanges visqueux [116].

#### 2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.

L'analyse des spectres infrarouge obtenus pour les formulations <sub>NaC</sub>SiNa<sub>C</sub>, à différents rapports molaires Si/Ca+Na (Figure 73), a mis en évidence sept bandes d'absorption

principales : Une bande fine, de faible intensité à  $3630\text{ cm}^{-1}$  liée à la liaison O-H, des hydroxydes, une bande large entre  $3600$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration des liaisons symétriques et anti-symétriques des O-H des hydroxydes [117, 118 ], une petite bande à  $1646\text{ cm}^{-1}$  est lié à la liaison H-O-H de l'eau [119], une bande à  $1382\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration d'élongation asymétrique hors plan de la liaison C-O des carbonates (pic secondaire à  $870\text{ cm}^{-1}$ ) [120, 121, 122]. La bande Si-O-M (M = Si ou Na) est caractérisée par deux contributions ; une à  $1000\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique au site  $Q^2$  et une autre à  $1133\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique au site  $Q^3$  [123]. Le Tableau 22 regroupe les différentes bandes infrarouge décelées pour les échantillons  $\text{Na}_x\text{SiNa}_C$  et leurs attributions.



**Figure 73** : Spectres d'absorption infrarouge des mélanges  $\text{Na}_x\text{SiNa}_C$  pour différents rapports molaires Si/(Ca+Na).

(---) à  $t_0$  et (—) à  $t_{24}$

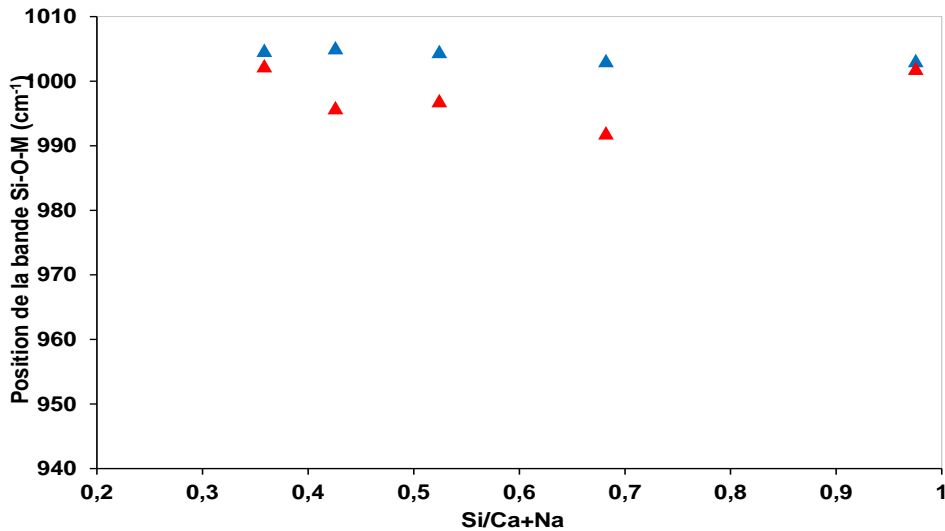
**Tableau 22** : Indexation des bandes infrarouge des mélanges réactifs  $\text{Na}_c\text{SiNa}_c$  [117-123].

Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution des vibrations
3630	Elongation O-H des hydroxydes
3600 - 3000	Elongation symétrique et antisymétrique de la liaison O-H de l'eau
1646	Flexion O-H de l'eau
1382	Elongation asymétrique hors plan de la liaison C-O des carbonates ( $\text{CaCO}_3$ généralement vers $1420 \text{ cm}^{-1}$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ vers $1390 \text{ cm}^{-1}$ ).
1113	Elongation Si-O (Site $Q^3$ )
1001	Elongation Si-O (Site $Q^2$ )
870	Elongation dans le plan de C-O des carbonates ( $\text{CaCO}_3$ )

a. Analyse de l'évolution de la bande d'absorption de la liaison Si-O-M

Nous nous sommes intéressés particulièrement par l'étude de la bande d'absorption caractéristique de la liaison Si-O-M, son évolution est liée à la réaction de polycondensation. L'analyse de son déplacement juste après élaboration du mélange à  $t_0$  et après un vieillissement de 24 heures ( $t_{24h}$ ) (Figure 74), permet de déduire que la diminution du rapport molaire Si/Ca+Na entraînée par l'ajout de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et le sable calcaire, provoque une dépolymérisation du silicate de sodium à  $t_0$  [124]. Cette dépolymérisation se manifeste clairement pour des valeurs du rapport molaire Si/(Ca+Na) de 0,68, 0,52, 0,43 et 0,36 avec la disparition de l'épaule attribué à  $Q^3$  vers  $1113 \text{ cm}^{-1}$  de la bande Si-O.

Après un vieillissement de 24 heures, on remarque que l'épaule attribué à  $Q^3$  réapparaît de nouveau pour tous les rapports Si/(Ca+Na). Ce qui signifie que les espèces silicatées ont connu une repolymérisation, manifestée clairement par un déplacement de la bande Si-O-M en fonction du rapport molaire Si/(Ca+Na).

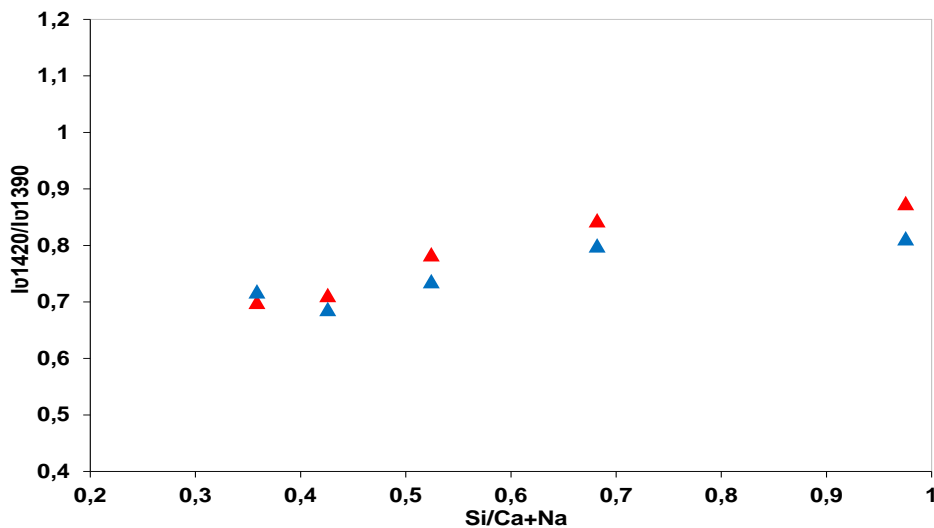


**Figure 74 :** Déplacement de la position de la bande Si-O-M en fonction du rapport molaire Si/(Ca+Na) pour les échantillons  $_{NaC}SiNaC$ .

(▲): à  $t_0$  et (▲): à  $t_{24h}$ .

b. Analyse de l'évolution des bandes d'absorption des carbonates.

La présence simultanée des carbonates de calcium et de sodium dans la formulation nous pousse à suivre l'évolution du rapport de l'intensité des bandes caractéristiques de chaque un des carbonates ( $I_{v1420}/I_{v1390}$ ) à  $t_0$  et à  $t_{24}$  (Figure 75). Les courbes d'évolution montrent que les carbonates de sodium sont plus présents que ceux du calcium ( $I_{v1420}/I_{v1390} < 1$ ).

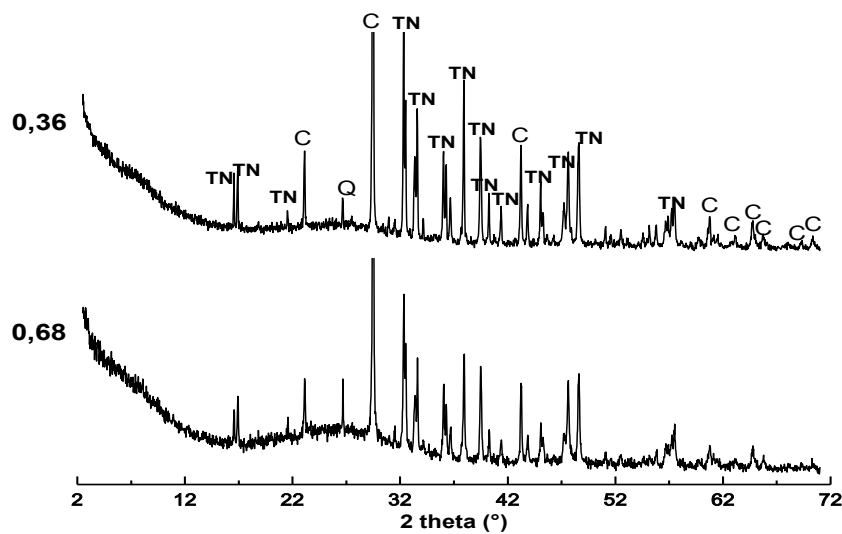


**Figure 75 :** Evolution du rapport d'intensités des bandes d'absorption des carbonates de calcium et de sodium  $I_{v1420}/I_{v1390}$  en fonction du rapport molaire Si/(Ca+Na) pour  $_{NaC}SiNaC$ .

(▲): à  $t_0$  et (▲): à  $t_{24h}$ .

### 3. Caractérisation par diffraction aux rayons X.

L'indexation des pics des diffractogrammes des matériaux consolidés  $\text{Na}_c\text{SiNa}_c$  avec les rapports molaires  $\text{Si}/(\text{Na} + \text{Ca})$  de 0,36 et de 0,68 (Figure 76), montre que ces deux échantillons sont constitués principalement de la thermonatrite (TN) de formule  $(\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O})$  et de la calcite (C), avec une faibles présence du quartz (Q) provenant du calcaire utilisé pour l'élaboration de ces matériaux. Le matériau ayant un rapport molaire de 0,36 est bien cristallisé, celui ayant un rapport molaire de 0,68 présente un dôme amorphe prononcé entre  $20^\circ$  et  $30^\circ$ , due à la présence d'une quantité importante de silicate amorphe libre.



**Figure 76 :** Diffractogrammes de la formulation  $\text{Na}_c\text{SiNa}_c$  pour des rapports molaires  $\text{Si}/(\text{Ca}+\text{Na})$  de 0,36 et de 0,68.

C: Calcite, Q: Quartz, TN: Thermonatrite.

## B. Cas d'utilisation de la soude NaOH ( $\text{Na}_a\text{SiNa}_c$ )

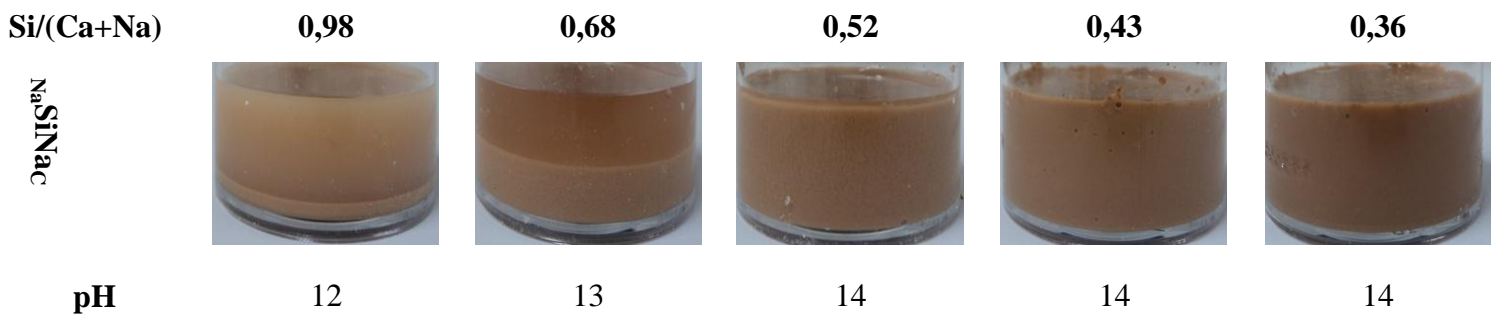
### 1. Description de l'aspect des échantillons

Les différents mélanges à base du sable calcaire, de la solution du silicate de sodium et de la soude NaOH ont un pH basique compris entre 12 et 14. Cette formulation a donné deux types de matériaux selon la valeur du rapport molaire  $\text{Si}/\text{Ca}+\text{Na}$  (Figure 77):

- Pour les rapports  $\text{Si}/\text{Ca}+\text{Na}$  de 0,98 et de 0,68, les matériaux élaborés sont biphasés, constitués d'un gel de silice flottant à la surface et du calcaire stratifié en bas.

- Pour les rapports molaires Si/Ca+Na de 0,52, de 0,43 et de 0,36, les matériaux sont consolidés, homogènes et compacts.

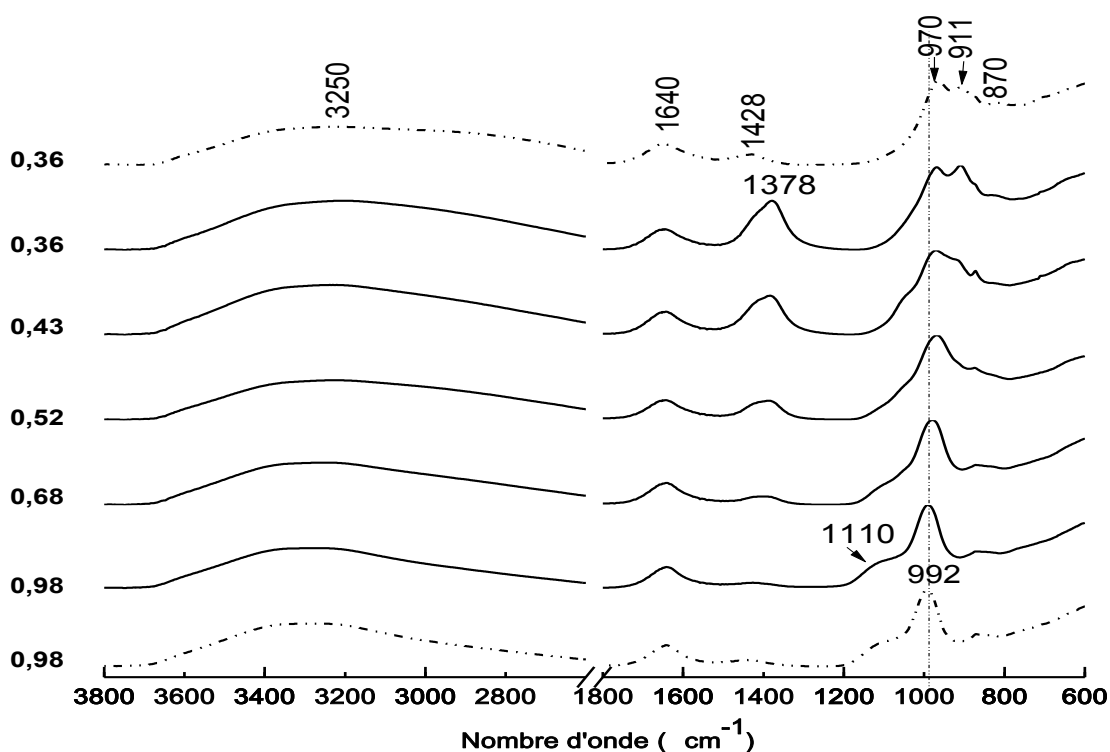
La vitesse de prise en masse de ces matériaux augmente avec la diminution du rapport molaire Si/Ca+Na, on peut en déduire que les interactions entre les différents précurseurs augmentent en fonction la quantité de NaOH ajoutée.



**Figure 77** : Photographies des échantillons  $\text{Na}_2\text{SiNa}_6\text{C}$  à différents rapports molaires Si/(Ca+Na).

## 2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.

L'analyse des spectres d'absorption infrarouge obtenu pour la formulation  $\text{Na}_2\text{SiNa}_6\text{C}$  à différents rapports molaires Si/(Ca+Na) à  $t_0$  et à  $t_{24}$  (Figure 78), montre qu'ils ont généralement les mêmes bandes d'absorption ; des bandes liées à l'eau vers  $3250\text{ cm}^{-1}$  et à  $1640\text{ cm}^{-1}$  et au carbonates entre  $1378\text{ cm}^{-1}$  et  $1428\text{ cm}^{-1}$ . En ce qui concerne la liaison Si-O-M, on remarque qu'elle présente une bande vers  $992\text{ cm}^{-1}$  attribuée au site  $Q^2$  et un épaulement vers  $1110\text{ cm}^{-1}$  attribué au site  $Q^3$ , pour un rapport molaire Si/(Na+Ca) de 0,98, 0,68 et 0,52. Pour les rapports molaires Si/(Ca+Na) de 0,43 et 0,36, on note la disparition de l'épaulement à  $1110\text{ cm}^{-1}$ , indiquant ainsi la dépolymérisation du silicate de sodium. Il est à remarquer également qu'il y a déplacement de la position de la bande Si-O-M à  $990\text{ cm}^{-1}$  (site  $Q^2$ ) vers les nombres d'onde les plus bas et l'apparition d'une nouvelle bande à  $911\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la liaison Si-O-Ca. Les mêmes observations sont notées pour les échantillons à  $t_0$ .



**Figure 78** : Spectres infrarouge des mélanges  $\text{NaSiNaC}$  à différents rapports molaires  $\text{Si}/(\text{Ca}+\text{Na})$ .

(---) à  $t_0$  et (—) à  $t_{24}$

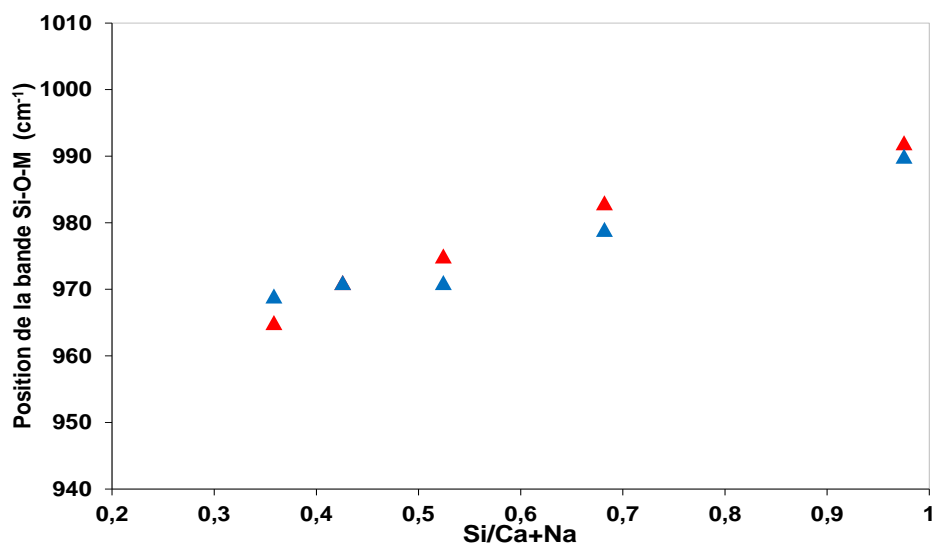
**Tableau 23** : Indexation des bandes infrarouge des mélanges réactifs  $\text{NaSiNaC}$ .

Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution des vibrations
3600 - 3000	Elongation symétrique et antisymétrique de la liaison O-H de l'eau
1640	Flexion O-H de l'eau
1428- 1378	Elongation asymétrique hors plan de la liaison C-O des carbonates ( $\text{CaCO}_3$ généralement vers $1420 \text{ cm}^{-1}$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ vers $1390 \text{ cm}^{-1}$ ).
1110	Elongation Si-O-M, Site $\text{Q}^3$
992	Elongation Si-O-M, Site $\text{Q}^2$
911	Elongation de la liaison Si-O-Ca
870	Elongation dans le plan de C-O des carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ).

a. Analyse de l'évolution de la bande d'absorption de la liaison Si-O-M

L'analyse des courbes d'évolution de la position bande Si-O-M en fonction du rapport molaire  $\text{Si}/(\text{Ca}+\text{Na})$  des mélanges  $\text{NaSiNaC}$  à  $t_0$  et à  $t_{24}$  (Figure 79), permet de noter un déplacement vers les nombres d'onde les plus basse. Ce déplacement est de l'ordre de  $27 \text{ cm}^{-1}$

à  $t_0$  et de  $22 \text{ cm}^{-1}$  à  $t_{24}$ , expliqué par l'apparition de la bande Si-O-Ca à  $910 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui permet de dire que des liaisons Si-O-Na ont été substituées par des liaisons Si-O-Ca.



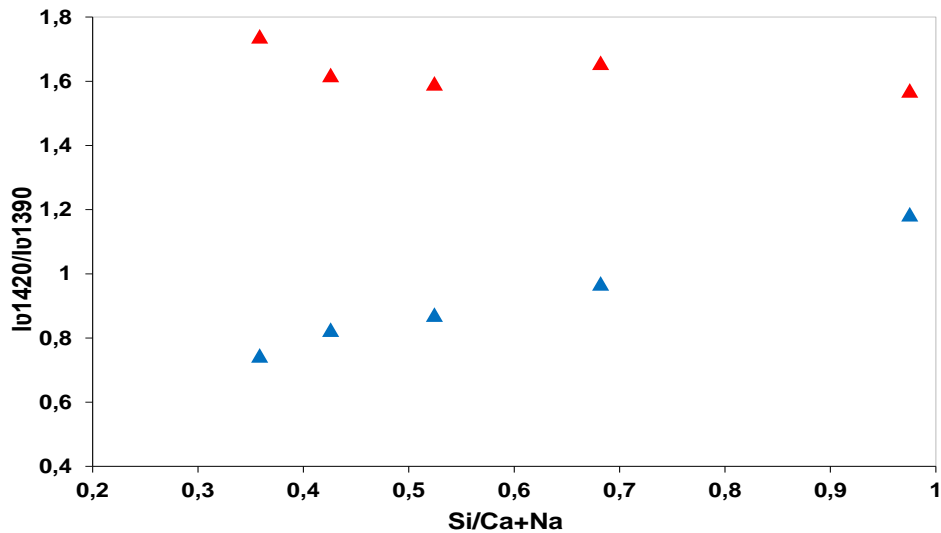
**Figure 79** : Déplacement de la position de la bande d'absorption Si-O-M en fonction du rapport molaire Si/(Ca+Na) pour les échantillons  $\text{NaSiNaC}$ .

(▲) : à  $t_0$  et (▲) : à  $t_{24}$ .

b. Analyse de l'évolution des bandes d'absorption infrarouge des carbonates.

L'intensité des bandes d'absorption infrarouge liées aux carbonates augmente avec la diminution du rapport molaire Si/(Ca+Na), provoquée par l'ajout du calcaire que ce soit à  $t_0$  où à  $t_{24}$ .

La courbe d'évolution des rapports d'intensités des bandes d'absorption des carbonates ( $I_{1420}/I_{1390}$ ) en fonction du rapport molaire Si/Ca+Na (Figure 80) indique qu'à  $t_0$ , les carbonates de calcium  $\text{CaCO}_3$  sont majoritaires, alors qu'à  $t_{24}$ , on a une dominance des carbonates de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ceci peut être expliqué par la continuité du processus de substitution de la liaison Si-O-M (M=Si ou Na) en fonction du temps, la libération des ions  $\text{Na}^+$  forment par la suite des carbonates de sodium.



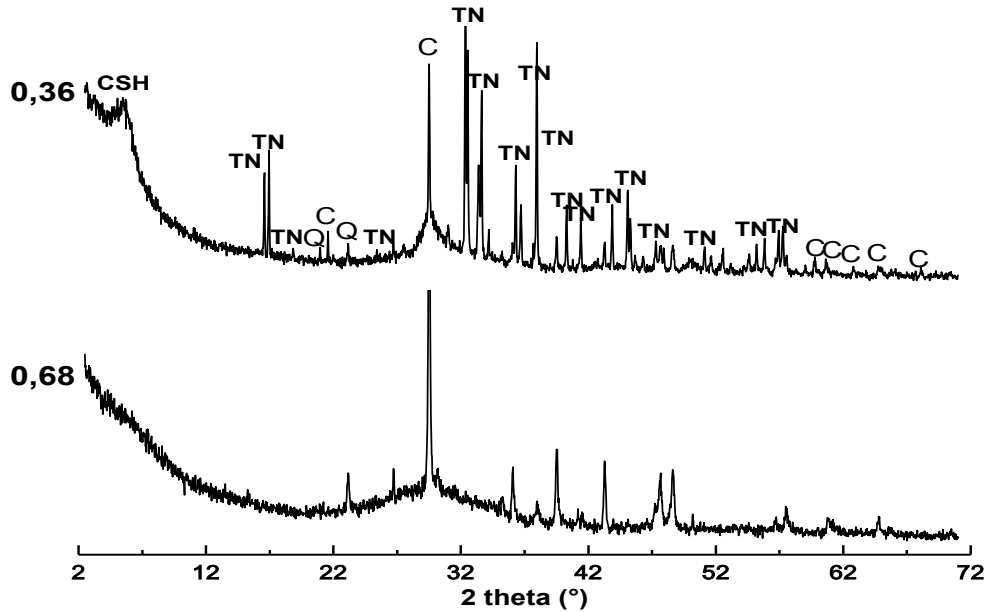
**Figure 80 :** Courbe d'évolution du rapport d'intensités des bandes d'absorption des carbonates de calcium et de sodium  $I_{v1420}/I_{v1390}$  en fonction du rapport molaire Si/ (Ca+Na) pour la composition  $NaSiNaC$ .

(▲) : à  $t_0$  et (▲) à  $t_{24}$ .

### 3. Caractérisation par diffraction aux rayons X.

Les pics de diffraction aux rayons X des deux échantillons  $NaSiNaC$  (Figure 81) montrent des différences minéralogiques significatives entre les deux compositions à différentes valeurs du rapport molaire Si/ Ca+Na. Les deux échantillons présentent des pics communs liés à la présence de la calcite (C) et du quartz (Q). Le matériau ayant un rapport de 0,36 se distingue par des pics supplémentaires à 17 °, à 23 °, à 30 °, à 34 °, à 36 ° et à 40 °, caractéristiques de la thermonatrite (TN), phase cristalline majeure de cet échantillon. Ce matériau se distingue également par la présence de la phase cristalline du silicate de calcium hydraté (CSH).

Ces résultats concordent parfaitement avec ceux de la spectroscopie d'absorption infrarouge. En effet, l'absence de la thermonatrite pour l'échantillon à Si/Ca+Na de 0,68 et son apparition pour l'échantillon à 0,36, explique l'absence des bandes d'absorption infrarouge à  $1390\text{ cm}^{-1}$  pour les matériaux à fort rapport Si/Ca+Na. L'apparition du pic lié à CSH, confirme la formation de la liaison Si-O-Ca.



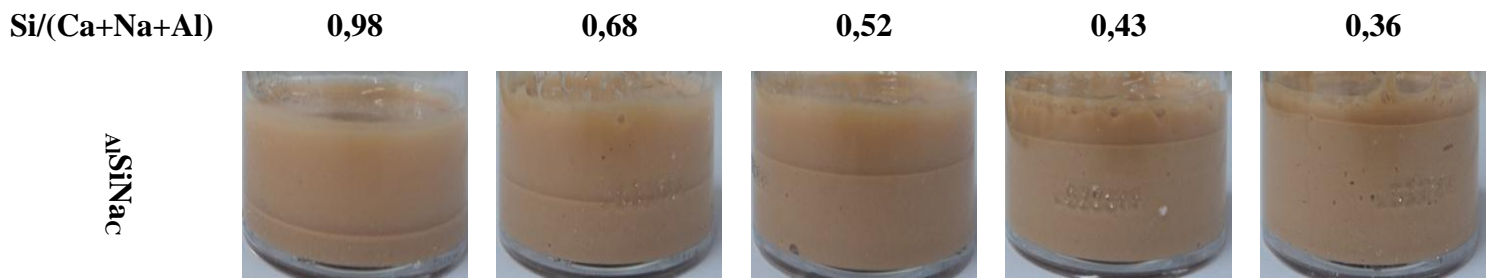
**Figure 81 :** Diffractogrammes des mélanges  $\text{Na}_x\text{SiNa}_C$  pour les rapports molaires Si/Ca+Na de 0,36 et de 0,68.

C: Calcite, Q: Quartz, TN: Thermonatrite, CSH: Silicate de Calcium Hydraté.

### C. Cas d'utilisation de la boehmite $\text{AlOOH}$ ( $\text{Al}_1\text{SiNa}_C$ )

#### 1. Description de l'aspect des échantillons

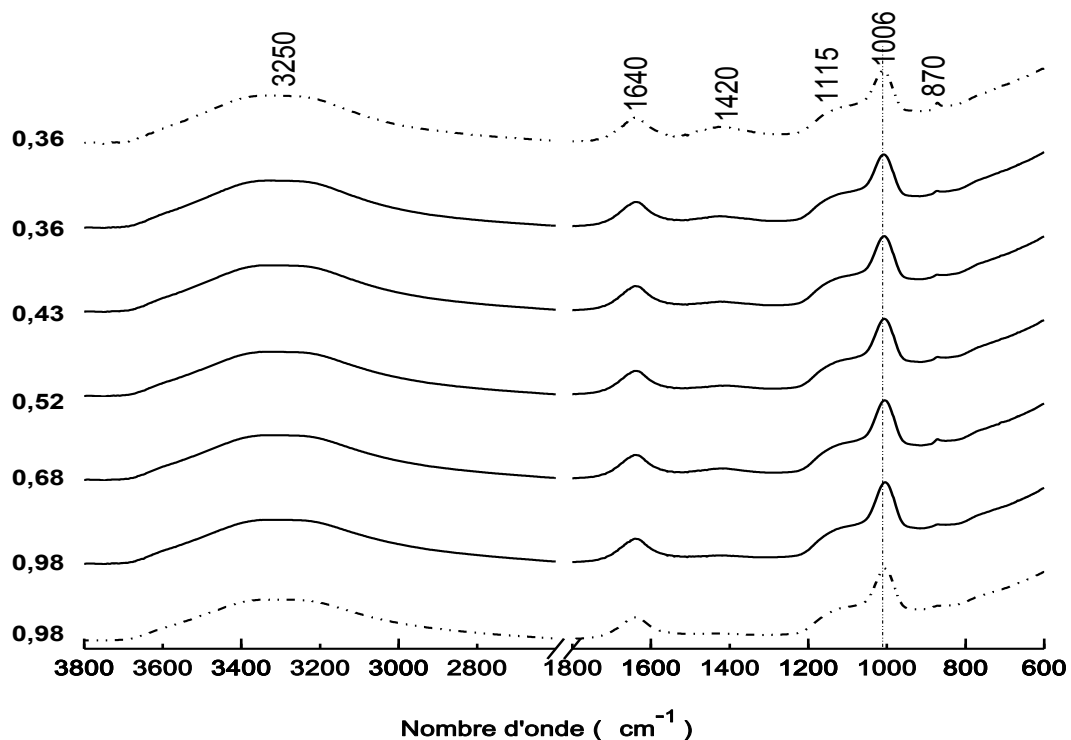
Les échantillons  $\text{Al}_1\text{SiNa}$  (Figure 82), formulé à partir de  $\text{SiNa}$ ,  $\text{AlOOH}$  et du sable calcaire ont un pH de 10, se présentant sous forme de matériaux bi-phasiques stratifiés, avec une phase dense chargée au fond et un gel limpide trouble, ayant la couleur du sable calcaire à la surface. Pour les rapports molaire Si/Ca+Na+Al élevés, on remarque que la phase du gel est plus dominante. L'ajout du calcaire et de la boehmite entraîne la réduction de la phase du gel mais ce dernier persiste encore sous forme d'une couche fine à la surface. La présence du gel permet de supposer qu'une partie de la solution alcaline n'a pas réagi en raison de l'insuffisance d'espèces réactives dans le mélange [125].



**Figure 82** : Photographies des échantillons  $\text{AlSiNaC}$  à différents rapports molaires  $\text{Si}/(\text{Ca}+\text{Na}+\text{Al})$ .

## *2. Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge*

Les spectres infrarouge des échantillons  $\text{AlSiNaC}$  à différentes valeurs du rapport  $\text{Si}/(\text{Ca}+\text{Na}+\text{Al})$  à  $t_0$  et à  $t_{24}$  (Figure 83) présentent les mêmes bandes d'absorption infrarouge. En effet, on observe deux bandes d'absorption vers  $3250 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1640 \text{ cm}^{-1}$ , liées à la présence de l'eau. Deux autres bandes d'absorption liées à la liaison Si-O-M vers  $1006 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la présence de  $\text{Q}^2$  et l'autre à  $1115 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de  $\text{Q}^3$ . Une bande large de faible intensité centrée à  $1420 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des carbonates, avec leur bande secondaire se situe à  $870 \text{ cm}^{-1}$ . L'intensité de cette bande principale augmente quand le rapport  $\text{Si}/(\text{Ca}+\text{Na}+\text{Al})$  décroît. Le Tableau 24 regroupe l'ensemble des positions des bandes observées et leurs attributions.



**Figure 83** : Spectres d'absorption infrarouge des formulations  $_{Al}SiNa_C$  à différents rapports molaires  $Si/(Ca+Na+Al)$ .

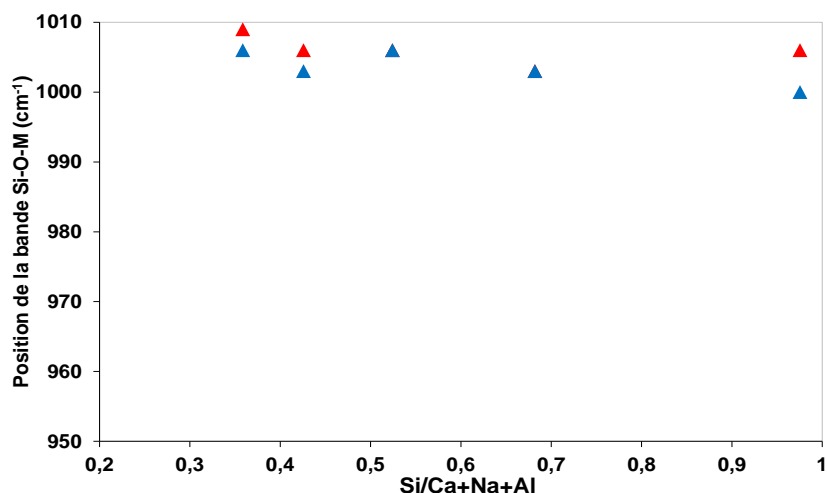
(---) à  $t_0$  et (—) à  $t_{24}$

**Tableau 24** : Indexation des bandes infrarouge des mélanges réactifs  $_{Al}SiNa_C$  [117-123].

Position ( $cm^{-1}$ )	Attributions des vibrations
3000 - 3600	Elongation symétrique et antisymétrique de la liaison O-H de l'eau
1640	Flexion de la liaison O-H de l'eau
1420	Elongation asymétrique hors plan de la liaison C-O des carbonates ( $CaCO_3$ ).
1115	Elongation Si-O-M, site $Q^3$
1006	Elongation Si-O-M, Site $Q^2$
870	Elongation dans le plan de C-O des carbonates ( $CaCO_3$ ).

#### Evolution de la bande d'absorption de la liaison Si-O-M

Les courbes d'évolution de la bande Si-O-M en fonction du rapport molaire  $Si/(Ca+Na+Al)$  des mélanges  $_{Al}SiNa_C$  (Figure 84), montre un faible déplacement de la bande Si-O-M ne dépassant pas  $10\text{ cm}^{-1}$  à  $t_0$  et après 24 heures, peut être expliqué par la non-réactivité du calcaire avec les silicates de sodium en présence de la boehmite.

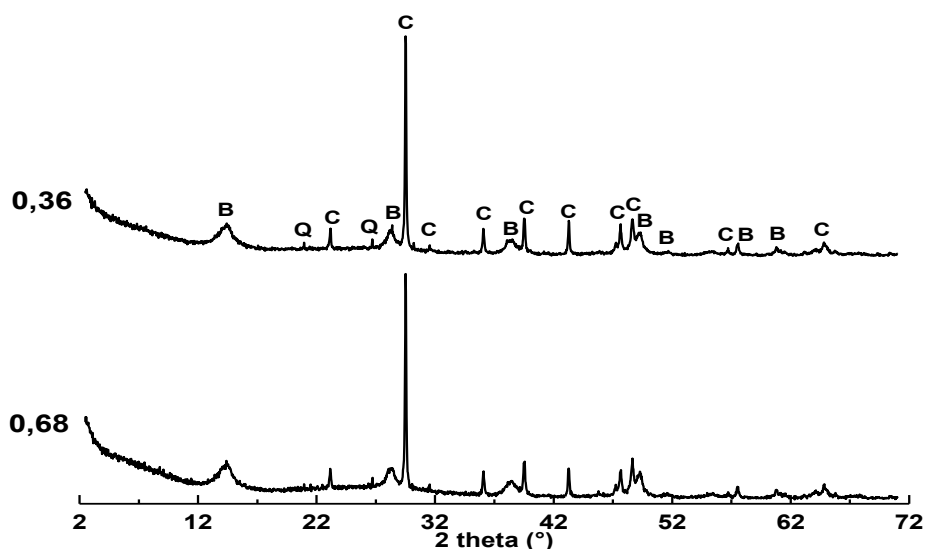


**Figure 84 :** Déplacement de la position de la bande d'absorption Si-O-M en fonction du rapport molaire Si/(Ca+Na+Al) pour les formulations  $_{Al}SiNa_C$ .

(▲) : à  $t_0$  et (▲) : à  $t_{24}$ .

### 3. Caractérisation par diffraction aux rayons X

Les diffractogrammes des deux échantillons  $_{Al}SiNa_C$  de rapports molaires Si/(Ca+Na+Al) de 0,36 et de 0,68 (Figure 85), indiquent qu'ils sont isomorphes. Ils sont constitués de la calcite (C) et de la boehmite (B) en plus du quartz (Q) provenant du sable calcaire. Aucune phase néoformée n'apparaît pour ces deux échantillons, malgré la présence des silicates de sodium amorphes, on note l'absence du dôme observé auparavant dans le cas des formulations avec les carbonates de sodium ( $_{NaC}SiNa_C$ ) et avec la soude  $_{Na}SiNa_C$ .



**Figure 85 :** Diffractogrammes des mélanges  $_{Al}SiNa_C$  pour les rapports molaires Si/(Ca+Na+Al) de 0,36 et de 0,68.

C : Calcite, Q : Quartz, B : Boehmite.

## II. Cas de la chaux éteinte

Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude du comportement de la chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  vis à vis d'une solution de silicate de sodium, en présence d'un additif:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  ou  $\text{AlOOH}$ .

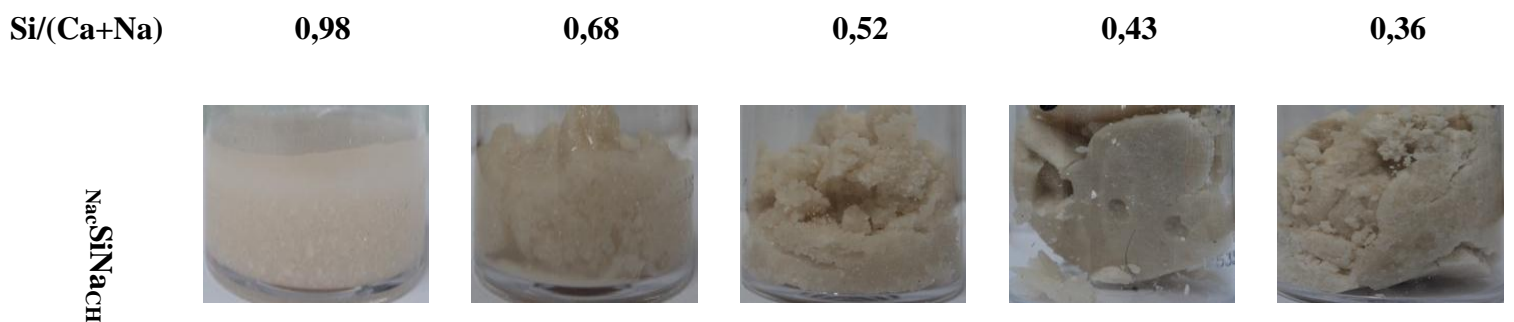
### A. Cas d'utilisation des carbonates de sodium $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_{\text{ac}}\text{SiNa}_{\text{CH}}$

#### 1. Description de l'aspect des échantillons

Les échantillons élaborés à partir d'un mélange de la chaux éteinte, de la solution de silicate de sodium et des carbonates de sodium, à différents rapports molaires  $\text{Si}/(\text{Ca}+\text{Na})$  (Figure 86) ont tous un caractère basique ( $\text{pH}= 14$ ). Ces échantillons restent hétérogènes et ont une prise en masse rapide.

L'échantillon de rapport molaire  $\text{Si}/(\text{Ca}+\text{Na})$  de 0,98 se présente sous forme d'un gel contenant une dispersion de la chaux. Ceci est peut-être dû à l'insuffisance de la quantité de la solution alcaline utilisée.

La prise en masse rapide des échantillons est due, d'une part à la demande en eau élevée de la chaux et d'autre part à la formation de carbonate de sodium déca hydraté ( $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10 \text{H}_2\text{O}$ ) qui consomme une quantité importante d'eau [126].



**Figure 86** : Photographies des échantillons ( $\text{Na}_{\text{ac}}\text{SiNa}_{\text{CH}}$ ) à différents rapports molaires  $\text{Si}/(\text{Ca}+\text{Na})$ .

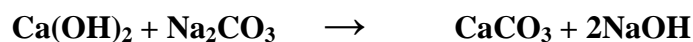
#### 2. Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge.

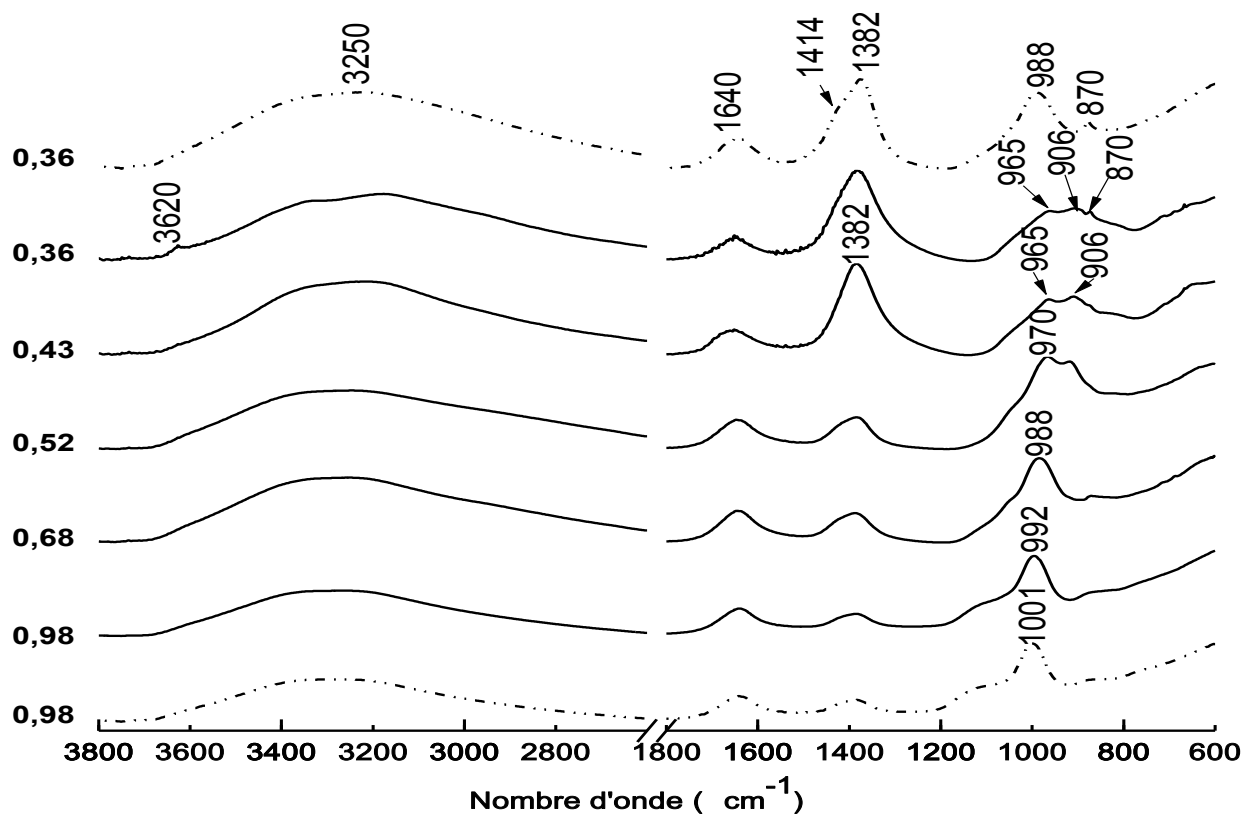
L'analyse des spectres d'absorption infrarouge de la formulation  $\text{Na}_{\text{ac}}\text{SiNa}_{\text{CH}}$  à  $t_0$  indique que les bandes d'absorption sont les mêmes quel que soit le rapport molaire  $\text{Si}/(\text{Ca}+\text{Na})$

(Figure 87). Ainsi on note, une bande large centrée aux alentours de  $3250\text{ cm}^{-1}$ , liée aux hydroxydes [127, 128], une deuxième bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la liaison H-O-H de l'eau [119], les carbonates de sodium sont caractérisés par une bande à  $1382\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration d'élongation asymétrique hors plan de la liaison C-O des carbonates de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , avec sa bande secondaire à  $870\text{ cm}^{-1}$  [129], la bande d'absorption observée à  $1001\text{ cm}^{-1}$  et l'épaule à  $1115\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement au site  $Q^2$  et de  $Q^3$  de la liaison Si-O-M [130]. L'intensité de l'épaule lié à  $Q^3$  diminue graduellement à partir du rapport molaire  $\text{Si}/\text{Ca}+\text{Na}= 0,68$  pour disparaître totalement à  $\text{Si}/\text{Ca}+\text{Na}= 0,43$ , indiquant ainsi la dépolymérisation de la solution du silicate de sodium.

Les spectres d'absorption infrarouge enregistrés pour les échantillons  $\text{Na}_x\text{SiNa}_y\text{CH}$  à  $t_{24}$  présentent les mêmes bandes observés à  $t_0$  dans le domaine allant de  $1200\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ , avec l'apparition d'une bande d'absorption à  $3620\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux hydroxydes et une bande à  $3740\text{ cm}^{-1}$  liée à Si-OH de la phase C-S-H [131]. Alors qu'entre  $600\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ , on observe l'apparition de nouvelles bandes et la disparition d'autres. En fait, avec la diminution du rapport molaire  $\text{Si}/\text{Ca}+\text{Na}$ , on remarque qu'il y a :

- L'apparition et l'intensification de la bande Si-O-Ca, peut être expliquée par la substitution de M (Si ou Na) par le calcium Ca dans la liaison Si-O-M après un vieillissement de 24 heures.
- La disparition de la bande à  $880\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux carbonates de sodium et l'apparition d'une bande à  $873\text{ cm}^{-1}$  liée à la présence du carbonate de calcium est due à la réaction de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  avec  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pour former la calcite et la soude selon la réaction :





**Figure 87 :** Spectres d'absorption infrarouge des mélanges  $\text{Na}_x\text{SiNa}_{1-x}\text{CH}$  à différents rapports molaires Si/Ca+Na.

(---) à  $t_0$  et (—) à  $t_{24}$

Le Tableau 25 présente l'ensemble de bandes observées pour les mélanges  $\text{Na}_x\text{SiNa}_{1-x}\text{CH}$  à  $t_0$  et à  $t_{24\text{h}}$ .

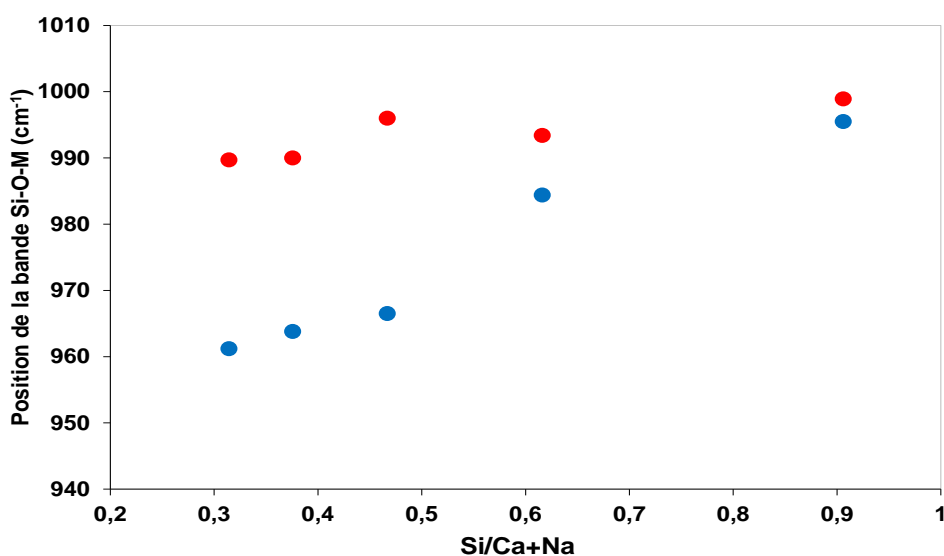
**Tableau 25 :** Indexation des bandes d'absorption infrarouge des mélanges réactifs ( $\text{Na}_x\text{SiNa}_{1-x}\text{CH}$ ).

Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution des vibrations
3740	Si-OH
3620	O-H des hydroxydes
3000 - 3600	Elongation symétrique et antisymétrique de la liaison O-H de l'eau
1640	Flexion O-H de l'eau
1382	Elongation asymétrique hors plan de la liaison C-O du carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).
1414	Elongation asymétrique hors plan de la liaison C-O du carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ).
1115	Elongation Si-O-M (site $\text{Q}^3$ )
1001	Elongation Si-O-Si (Site $\text{Q}^2$ )
870	Elongation dans le plan de C-O des carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ).

### a. Evolution de la bande d'absorption de la liaison Si-O-M

Le suivi de l'évolution de position de la bande d'absorption infrarouge attribuée à la liaison Si-O-M, montre une différence notable entre les échantillons à  $t_0$  et à  $t_{24}$  (Figure 88); En effet, il y a un déplacement ne dépassant pas  $10 \text{ cm}^{-1}$  de la bande Si-O-M à  $t_0$  en fonction du rapport molaire Si/Ca+Na. Ce faible déplacement peut être expliqué par la dépolymérisation des espèces silicatées et qui est approuvé par la disparition de l'épaule attribué à  $Q^3$ .

La position de la bande Si-O-M à  $t_{24}$  en fonction du rapport molaire Si/Ca+Na montre que le déplacement atteint  $34 \text{ cm}^{-1}$  entre les deux rapports molaires 0,98 et 0,36. Ce déplacement peut être expliqué par la substitution du sodium par le calcium dans la liaison Si-O-M. Ceci est concrétisé par l'apparition de la bande d'absorption à  $910 \text{ cm}^{-1}$  liée à la liaison Si-O-Ca à  $t_{24}$ .



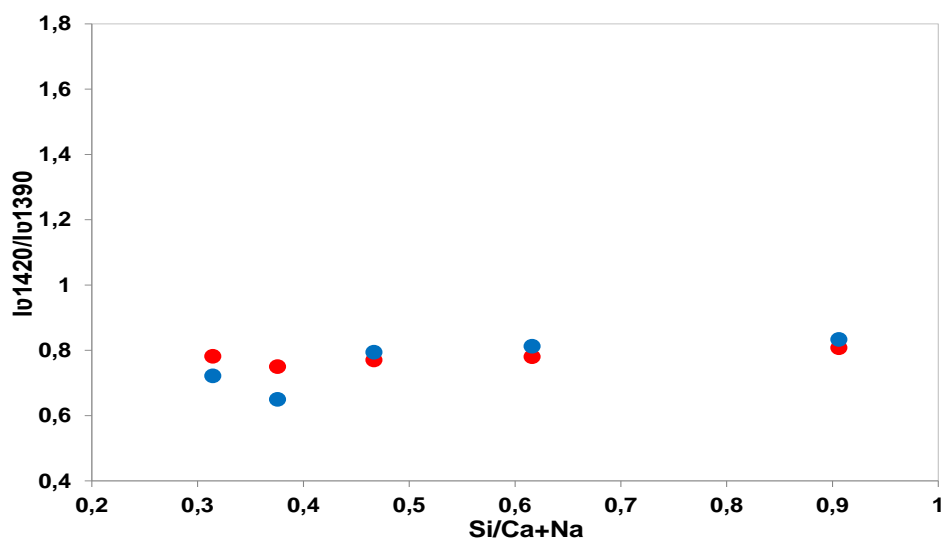
**Figure 88** : Déplacement de la position de la bande d'absorption Si-O-M en fonction du rapport molaire Si/(Ca+Na) pour les échantillons  $\text{Na}_x\text{SiNa}_{1-x}\text{CH}$ .

(●) : à  $t_0$  et (●) : à  $t_{24}$

### b. Analyse de l'évolution des bandes d'absorption des carbonates.

L'analyse à  $t_0$  et à  $t_{24}$  des rapports d'intensité ( $I_{1420} / I_{1390}$ ) des bandes d'absorption caractéristiques aux deux types de carbonates ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à  $1390 \text{ cm}^{-1}$  et  $\text{CaCO}_3$  à  $1420 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 89), montre que les carbonates de sodium restent relativement majoritaires par rapport

à ceux du calcium. À  $t_0$  il y a une forte présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  car il est ajouté comme activateur de la solution de silicates de sodium.



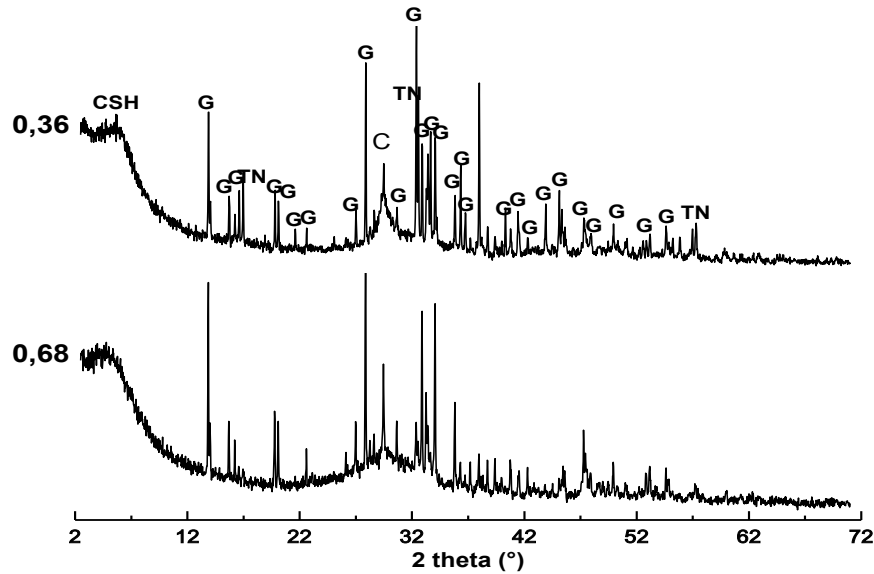
**Figure 89** : Évolution du rapport d'intensité des bandes d'absorption des carbonates de calcium et de sodium  $I_{v1420}/I_{v1390}$  en fonction de  $\text{Si}/\text{Ca}+\text{Na}$  pour la formation  $\text{Na}_C\text{SiNa}_{CH}$

(●) : à  $t_0$  et (●) : à  $t_{24}$ .

Après un vieillissement de 24 heures, on peut expliquer la dominance de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  par la succession de deux processus : d'une part la formation de  $\text{CaCO}_3$  à partir de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , d'autre part par la substitution de Na par Ca dans la liaison Si-O-M, ce qui consomme les carbonates de calcium  $\text{CaCO}_3$  néoformé.

### 3. Caractérisation par diffraction aux rayons X

L'analyse des diffractogrammes obtenus pour les échantillons  $\text{Na}_C\text{SiNa}_{CH}$  avec les rapports molaires  $\text{Si}/\text{Ca}+\text{Na}$  de 0,36 et de 0,68 (Figure 90), montre la présence de quatre phases cristallines : la calcite (C), la gaylussite (G)  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ , le silicate de calcium hydraté (CSH) et la thermonatrite (TN) ( $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$ ), cette dernière est caractérisée par un pic intense à  $2\theta = 32,5^\circ$ , et par des pics moins intenses à  $16,7^\circ$  et  $46,5^\circ$  [132]. La dominance des pics de la gaylussite, indique que cette formulation ( $\text{Na}_C\text{SiNa}_{CH}$ ) donne naissance à un carbonate double de calcium et de sodium. La présence du silicate de calcium hydraté (CSH) prouve la substitution du Na par Ca dans la liaison Si-O-M.



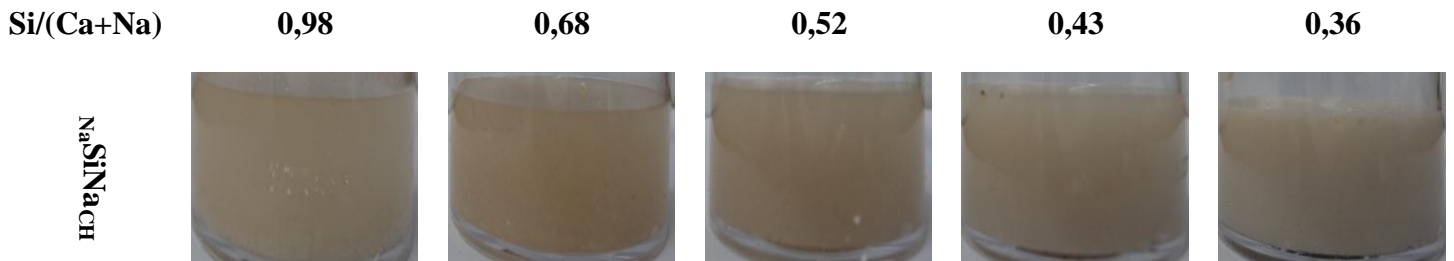
**Figure 90** : Diffractogrammes des échantillons  $NaCaSiNaCH$  pour des rapports molaires Si/Ca+Na de 0,36 et de 0,68.

CSH: Silicate de calcium hydraté, G: Gaylussite, TN: Thermonatrite et C: Calcite.

## B. Cas d'utilisation de la soude NaOH ( $NaSiNaCH$ )

### 1. Description de l'aspect des échantillons

Les échantillons  $NaSiNaCH$  préparés à partir du silicate de sodium, de l'hydroxyde de sodium et de la chaux éteinte (Figure 91) ont un pH de 14 et un aspect de gel de silice dans lequel les particules de la chaux sont dispersées. La viscosité de ces matériaux augmente avec la diminution du rapport molaire Si/(Ca+Na).



**Figure 91** : Photographies des échantillons ( $NaSiNaCH$ ) à différents rapports Si/Ca+Na.

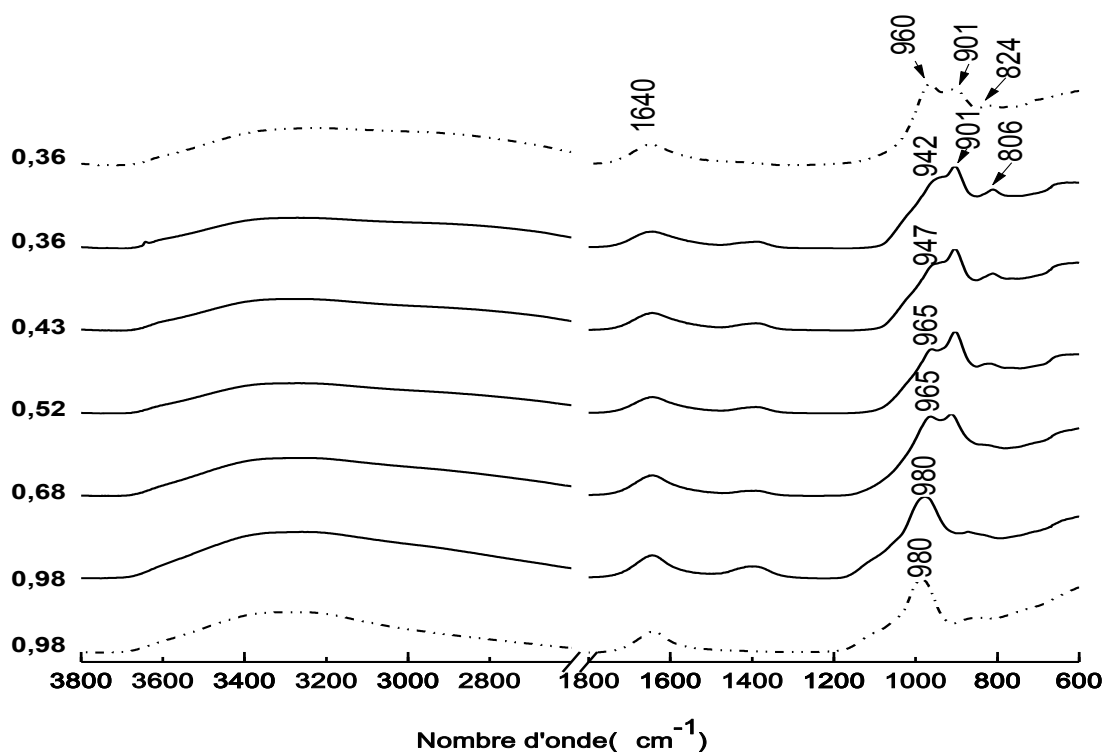
### 2. Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge.

L'analyse des différents spectres d'absorption infrarouge obtenus à  $t_0$  et à  $t_{24}$  pour les différents rapports molaires Si/Ca+Na de la formulation  $NaSiNaCH$  (Figure 92), montre qu'ils ont en commun, une bande large entre  $3600\text{ cm}^{-1}$  et  $2600\text{ cm}^{-1}$  liée aux hydroxydes [133, 134

], une bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison H-O-H de l'eau, une bande vers  $1390\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration d'élongation asymétrique hors plan de la liaison C-O des carbonates de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et deux bandes caractéristiques de la liaison Si-O-M, l'une à  $980\text{ cm}^{-1}$  (site  $\text{Q}^2$ ) et un épaulement vers  $1110\text{ cm}^{-1}$  (site  $\text{Q}^3$ ).

La comparaison des spectres à  $t_0$  et  $t_{24}$ , permet de noter deux observations : L'absence de l'épaulement lié au site  $\text{Q}^3$  de la liaison Si-O-M et l'apparition d'une bande secondaire à  $880\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des carbonates après 24 heures de vieillissement.

Il est à remarquer également que pour les rapports molaires Si/(Ca+Na) de 0,68, 0,52, 0,43 et de 0,36, la bande Si-O-Ca apparaît vers  $910\text{ cm}^{-1}$  à  $t_0$  ou à  $t_{24\text{h}}$ . L'apparition de cette bande s'accompagne par un déplacement de la bande de vibration de la liaison Si-O-M, située à  $980\text{ cm}^{-1}$ , vers les nombres d'onde les plus faibles.



**Figure 92 :** Spectres infrarouge des mélanges  $\text{Na}_a\text{SiNa}_c\text{CH}$  à différents rapports molaires Si/(Ca+Na).

(---) à  $t_0$  et (—) à  $t_{24}$ .

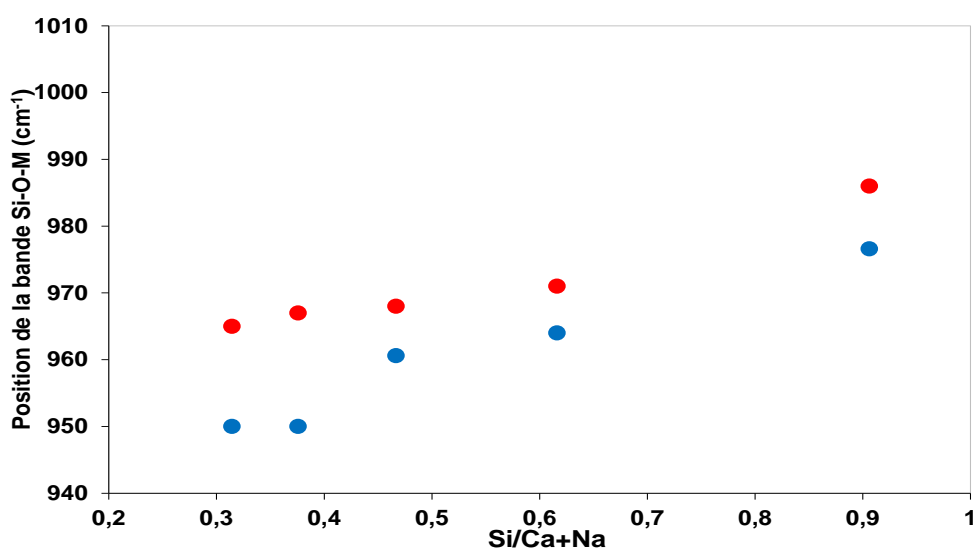
L'ensemble des positions et des attributions des bandes d'absorptions obtenues pour les échantillons  $\text{Na}_a\text{SiNa}_c\text{CH}$  sont regroupés dans Tableau 26.

**Tableau 26** : Indexation des bandes infrarouge des mélanges réactifs ( $_{Na}SiNa_{CH}$ ).

Position ( $cm^{-1}$ )	Attribution des vibrations
2600 - 3600	Elongation symétrique et antisymétrique de la liaison O-H de l'eau
1640	Flexion O-H de l'eau
1390	Elongation asymétrique hors plan de la liaison C-O du carbonate ( $Na_2CO_3$ ).
1100	Elongation Si-O-M (Site $Q^3$ )
980	Elongation Si-O-M (Site $Q^2$ )
910	Elongation Si-O-Ca
806	C-S-H

a. analyse de l'évolution de la bande d'absorption de la liaison Si-O-M

Le suivi de l'évolution de la bande d'absorption caractéristique de la liaison Si-O-M en fonction du rapport molaire Si/Ca+Na, montre que la position de la bande Si-O-M se déplace dans le même sens à  $t_0$  et à  $t_{24}$  (Figure 93). La bande Si-O-M présente un déplacement de l'ordre de  $21\text{ cm}^{-1}$  à  $t_0$  et de l'ordre de  $27\text{ cm}^{-1}$  à  $t_{24}$ . Ces déplacements peuvent être expliqués par la substitution de la bande Si-O-M (M= Si ou Na) par la bande Si-O-Ca. Ceci est concrétisé par l'apparition d'une bande vers  $910\text{ cm}^{-1}$  liée à Si-O-Ca.



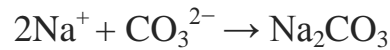
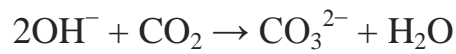
**Figure 93** : Déplacement de la position de la bande d'absorption Si-O-M en fonction du rapport Si/(Ca+Na) pour les échantillons  $_{Na}SiNa_{CH}$ .

(●) : à  $t_0$  et (●) : à  $t_{24}$

b. Analyse de l'évolution des bandes carbonates

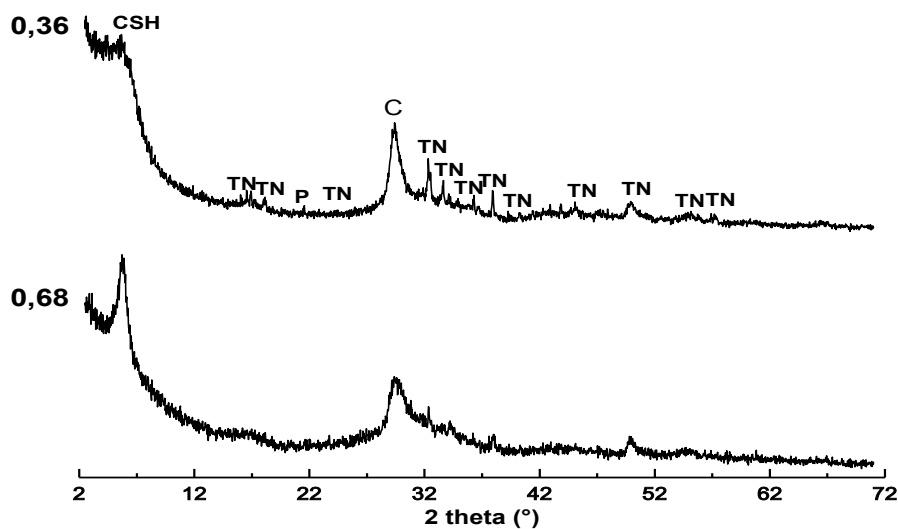
Nous notons sur les spectres de la formulation  $_{Na}SiNa_{CH}$ , l'apparition des bandes caractéristiques des carbonates après un vieillissement de 24 heures. Ces bandes sont liées à

la présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  provenant de la réaction de carbonatation de la soude et de  $\text{CO}_2$  de l'air selon les deux équations suivantes :



### 3. Caractérisation par diffraction aux rayons X

L'indexation des pics des diffractogrammes de la formulation  $\text{NaSiNa}_\text{Ch}$  pour les rapports molaires  $\text{Si}/\text{Ca}+\text{Na}=0,68$  et  $0,36$  (Figure 94), montre la présence de trois phases cristallines essentielles ; la calcite (C) et la thermonatrite (TN) résultant de la carbonatation de la soude et la CSH prouvant la formation de la liaison Si-O-Ca. le diffractogramme de l'échantillon avec un rapport molaire  $\text{Si}/\text{Ca}+\text{Na}$  de  $0,36$ , met en évidence la présence de la portlandite (P) caractérisée par un seul pic à  $2\theta = 18^\circ$ , la présence de ce pic peut être expliqué par l'excès d'hydroxyde de calcium dans le mélange.



**Figure 94 :** Diffractogrammes des formulations  $\text{NaSiNa}_\text{Ch}$  pour les rapports molaires  $\text{Si}/\text{Ca}+\text{Na}= 0,36$  et  $0,68$ .

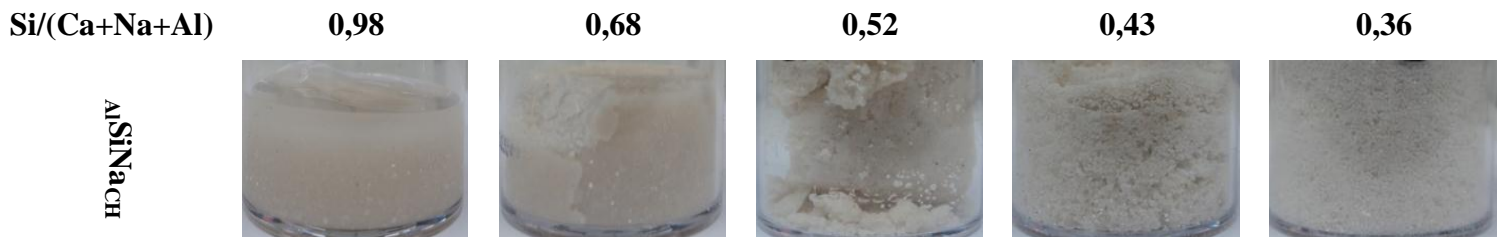
CSH: Silicate de calcium hydraté, TN: Thermonatrite, C: Calcite et P : Portlandite

## C. Cas d'utilisation de la boehmite $\text{AlOOH}$ ( $_{\text{Al}}\text{SiNa}_{\text{Ch}}$ )

### 1. Description de l'aspect des échantillons

Les échantillons  $_{\text{Al}}\text{SiNa}_{\text{Ch}}$ , préparés à partir de la solution du silicate de sodium  $\text{SiNa}$ , de l'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) et de la boehmite ( $\text{AlOOH}$ ) (Figure 95), ont un pH de 12 et leurs aspects diffèrent selon le rapport molaire  $\text{Si}/(\text{Ca}+\text{Na}+\text{Al})$ .

- Pour un rapport molaire  $\text{Si}/(\text{Ca}+\text{Na}+\text{Al})$  de 0,98, le mélange obtenu est hétérogène, contenant deux phases, une solide épaisse au fond et l'autre sous forme d'un gel limpide à la surface.
- Pour un rapport molaire  $\text{Si}/(\text{Ca}+\text{Na}+\text{Al})$  de 0,68, le mélange obtenu est plus homogène, monophasique et consolidé.
- Pour les rapports molaires de 0,52, de 0,43 et de 0,36 les mélanges obtenus se trouvent sous forme de poudre mouillée par la solution du silicate de sodium.



**Figure 95 :** Photographies des échantillons ( $_{\text{Al}}\text{SiNa}_{\text{Ch}}$ ) à différents rapports molaires  $\text{Si}/(\text{Ca}+\text{Na}+\text{Al})$ .

### 2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.

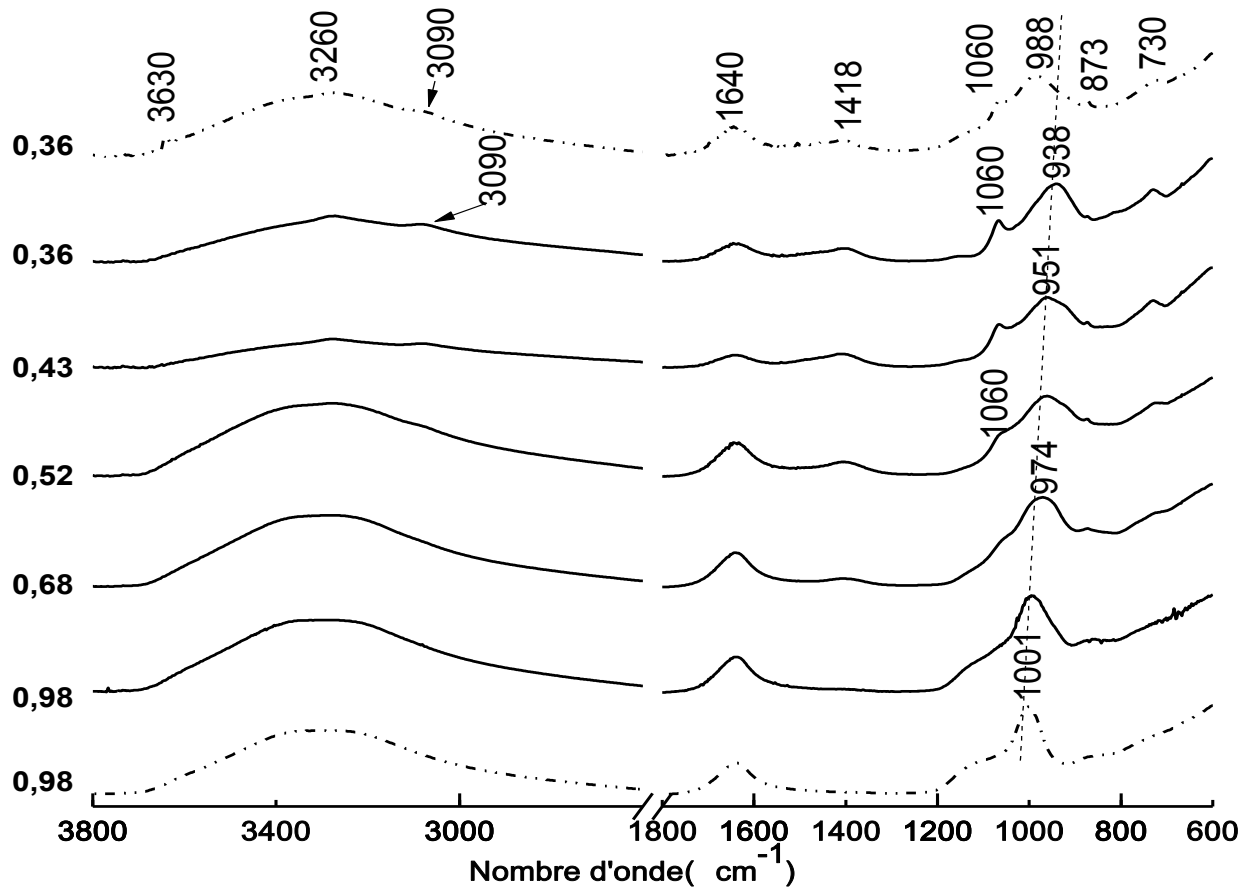
Les spectres d'absorption infrarouge des différents échantillons  $_{\text{Al}}\text{SiNa}_{\text{Ch}}$  présentent un ensemble de bandes caractéristiques des différentes liaisons chimiques (Figure 96): une bande large entre  $3600\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  liée aux hydroxydes [134,135], une bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison H-O-H de l'eau [119], une bande vers  $1418\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration d'élongation asymétrique hors plan de la liaison C-O des carbonates, sa bande secondaire se situe à  $873\text{ cm}^{-1}$ , deux bandes sont caractéristiques de la liaison Si-O-M avec  $M = (\text{Si}, \text{Na} \text{ ou } \text{Al})$ ; l'une se balance entre  $1000$  et  $938\text{ cm}^{-1}$  (site  $\text{Q}^2$ ) et l'autre vers  $1110\text{ cm}^{-1}$  (site  $\text{Q}^3$ ). On note également la présence d'une bande de vibration caractéristique de la boehmite à  $1060\text{ cm}^{-1}$ .

A  $t_0$ , On note deux bandes d'absorption caractéristiques à la liaison Si-O-M : un épaulement à  $1100 \text{ cm}^{-1}$  (site  $Q^3$ ) et une deuxième bande vers  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (site  $Q^2$ ). L'épaulement attribué à  $Q^3$  est absent pour les échantillons de rapport molaire Si/(Ca+Na+Al)= 0,36, indiquant ainsi la dépolymérisation des espèces silicatées.

On note également que les bandes d'absorption liées aux carbonates à  $1417 \text{ cm}^{-1}$  et  $730 \text{ cm}^{-1}$  sont pratiquement absentes pour le rapport Si/ (Ca+Na+Al)= 0,98, mais leur présence est notable pour le rapport Si/ (Ca+Na+Al)= 0,36.

La même remarque peut être faite au niveau des bandes d'absorption liées à la boehmite, leur présence est marquée pour le rapport Si/ (Ca+Na+Al)= 0,36. Pour ce rapport, on note l'apparition d'une bande à  $3090 \text{ cm}^{-1}$ , liée à la Vibration d'élongation symétrique de la liaison AlO-H de la boehmite [136] et une bande à  $1060 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la déformation dans le plan de la liaison AlO-H de la boehmite [136].

A  $t_{24}$ , il est à noter que l'épaulement du site  $Q^3$  est absent dans tous les spectres à différents rapports molaires Si/(Ca+Na+Al). Alors que la position de la bande Si-O-M se déplace vers les plus faibles nombres d'onde lorsque le rapport molaire (Si/Ca+Na+Al) diminue. Les bandes liées aux carbonates et à la boehmite sont présents pour tous les échantillons à différents rapports molaires (Si/Ca+Na+Al).



**Figure 96 :** Spectres infrarouge des échantillons  $_{Al}SiNa_{CH}$  pour différents rapports molaires  $Si/(Ca+Na+Al)$ .

(---) à  $t_0$  et (—) à  $t_{24}$

Les positions et l'attribution des différentes bandes décelées pour cette formulation sont regroupés dans le Tableau 27.

**Tableau 27 :** Indexation des bandes infrarouge des mélanges réactifs ( $_{Al}SiNa_{CH}$ ).

Position ( $cm^{-1}$ )	Attribution des vibrations
3740	Si-OH
3630	O-H des hydroxydes $Ca(OH)_2$
3090	Elongation symétrique de la liaison Al-O-H
3000 - 3600	Elongation symétrique et antisymétrique de la liaison O-H de l'eau
1640	Flexion O-H de l'eau
1418	Elongation asymétrique hors plan de la liaison C-O des carbonates ( $CaCO_3$ ).

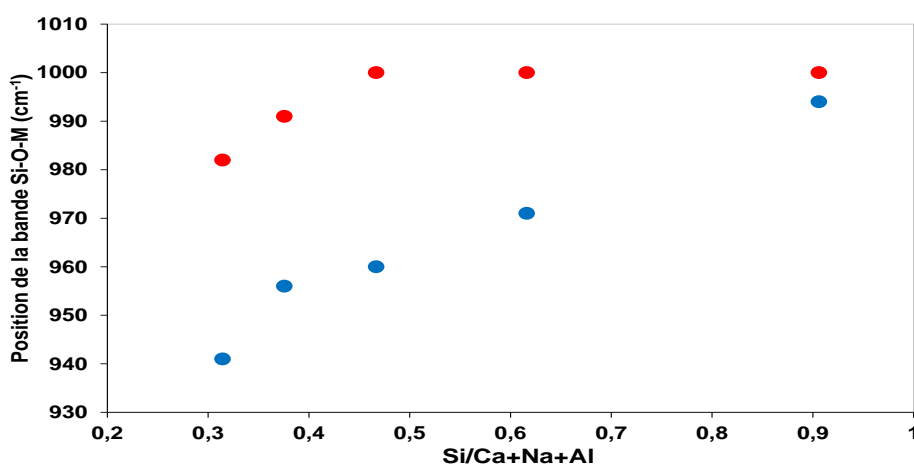
1100	Elongation asymétrique Si-O-M (M=Si, Al ou Na), site Q <sup>3</sup> .
1060	Déformation dans le plan de la liaison AlO-H
1000	Elongation asymétrique Si-O-M (M=Si, Al ou Na), site Q <sup>2</sup> .
960	Elongation Si-O-Si
873	Elongation dans le plan de C-O des carbonates (CaCO <sub>3</sub> ).
730	ions carbonates CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> de (CaCO <sub>3</sub> )

a. Analyse de l'évolution de la bande Si-O-M

Le suivi de la position de la bande d'absorption infrarouge caractéristique de la liaison Si-O-M avec (M= Si, Na ou Al) en fonction du rapport molaire Si/Ca+Na+Al à t<sub>0</sub> et à t<sub>24</sub> (Figure 97), montre que cette bande présente un déplacement de 18 cm<sup>-1</sup> à t<sub>0</sub> et de 53 cm<sup>-1</sup> à t<sub>24</sub>.

À t<sub>0</sub>, aucun déplacement n'est observé pour les rapports molaires Si/Ca+Na+Al, supérieurs à 0,43. La position de la bande commence à se déplacer en dessous de ce rapport molaire, ce déplacement peut aller jusqu'à 18 cm<sup>-1</sup>. Ceci peut être expliqué par l'hétérogénéité du mélange (Poudre mouillée) pour des rapports molaires inférieurs à 0,43. Ce qui empêche la boehmite d'interagir avec les autres constituants du mélange.

Après 24 heures, il est à noter que le shift de la bande Si-O-M est très important pour les différents rapports molaires. Ce déplacement est dû à la dépolymérisation des espèces silicatées et la substitution de M (Na, Si ou Al) par les ions calcium dans la liaison Si-O-M.



**Figure 97** : Déplacement de la position de la bande d'absorption Si-O-M en fonction du rapport molaire Si/(Ca+Na+Al) pour la composition  $A_1SiNa_{CH}$ .

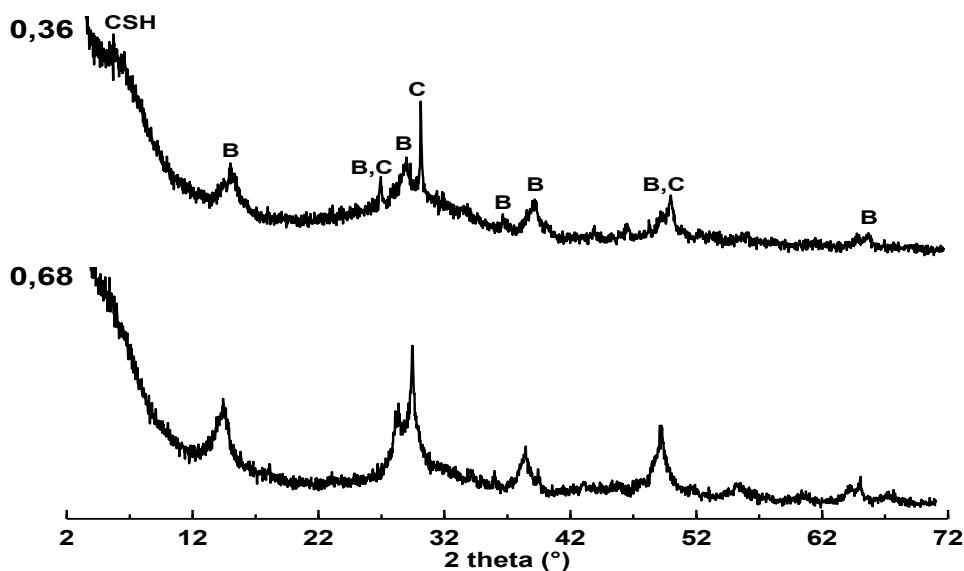
(●) : à  $t_0$  et (●) : à  $t_{24h}$

### b. Analyse de l'évolution des bandes carbonates

Sur les spectres infrarouge de la formulation  $A_1SiNa_{CH}$  (Figure 96), on note l'apparition des bande carbonates pour les rapports molaire Si/Ca+Na+Al compris entre 0,68 et 0,36 à  $t_0$  et leur intensification à  $t_{24}$ . Ces carbonates provient de la carbonatation de  $Ca(OH)_2$ .

### 3. *Caractérisation par diffraction aux rayons X*

Les diffractogrammes des échantillons  $A_1SiNa_{CH}$ , pour les deux rapports molaires Si/Ca+Na+Al = 0,36 et 0,68 (Figure 98), présentent les mêmes phases cristallines, à savoir : la calcite (C) (résultant de la carbonatation de la chaux), la boehmite et le silicate de calcium hydraté CSH indiquant la formation de la liaison Si-O-Ca.



**Figure 98** : Diffractogrammes des mélanges  $A_1SiNa_{CH}$  pour les rapports molaires Si/Ca+Na+Al de 0,36 et de 0,68.

CSH: Silicate de calcium hydraté, B: Boehmite et C: Calcite

### D. Conclusion

Dans ce chapitre, l'influence du calcium sur la solution du silicate de sodium activée par trois additifs (carbonate de sodium, hydroxyde de sodium et boehmite) a été étudiée pour deux sources de calcium très utilisées dans le domaine de la restauration (sable calcaire et chaux éteinte). L'analyse des résultats obtenus montrent que les deux sources de calcium se

comportent différemment vis-à-vis de la solution du silicate de sodium activée par l'un des trois additifs.

Le sable calcaire ne présente aucune réactivité vis-à-vis de la solution de silicate de sodium activée par les carbonates de sodium et par la boehmite. L'utilisation de la soude entraîne une réaction entre le sable calcaire et les espèces silicatées, conduisant à la substitution de la liaison Si-O-M par la liaison Si-O-Ca, donnant ainsi lieu à la formation d'une phase néoformée de silicate de calcium hydratée (CSH).

Les géomatériaux élaborés à partir de la chaux éteinte et du SiNa en présence des différents additifs ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH, AlOOH) ont tous donné lieu à la formation de la liaison Si-O-Ca, concrétisée par l'apparition de la phase cimentaire CSH. Le mélange activé par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a donné lieu à la formation des carbonates doubles de sodium et de potassium (Gaylussite).

L'observation et la caractérisation des matériaux élaborés, montrent que ceux préparés à partir du sable calcaire, de la solution de silicate sodium et de la boehmite, ont une teinte similaire à celles des enduits historiques, une bonne dureté et n'aboutissent pas à la formation de la thermonatrite qui est un sel soluble engendrant des efflorescences dans les enduits. Ces caractéristiques sont encourageantes pour proposer ce type de matériau comme enduit pour la restauration des monuments historiques.

### **III. Etude Préliminaire de l'adhérence d'un enduit de formulation $\text{AlSiNa}_C$ à une brique cuite traditionnelle.**

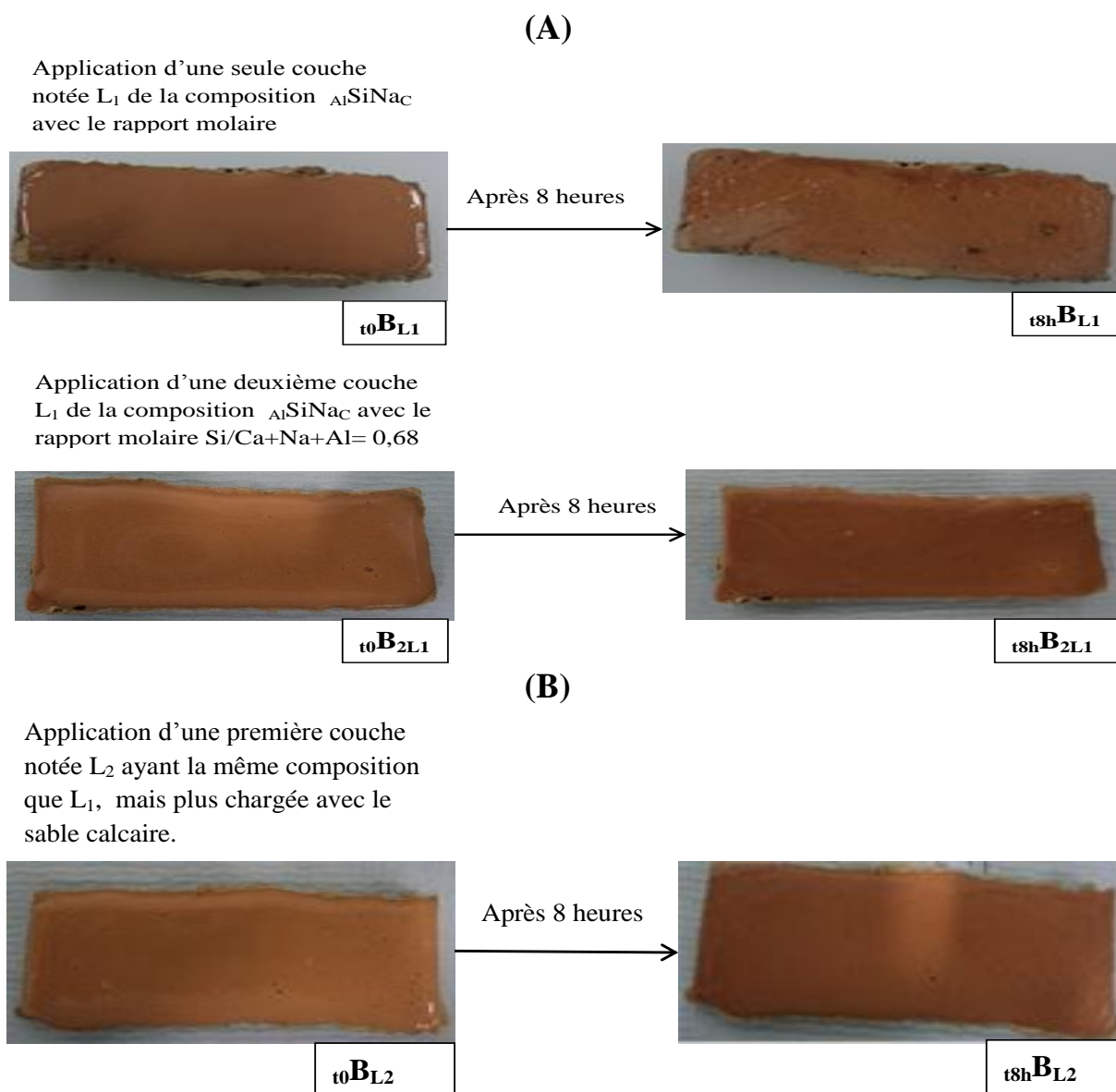
Le matériau élaboré  $\text{AlSiNa}_C$  (formulation, contenant la solution du silicate de sodium, du sable calcaire et de la boehmite), présente un aspect visuel et des caractéristiques très intéressantes lui permettant d'être proposé comme enduit de restauration. Dans ce chapitre nous présenterons des tests d'enduisage des briques cuites traditionnelles et la caractérisation de ce dépôt par microscope électronique à balayage (MEB) et détermination de la dureté Vickers.

#### **A. Enduisage des briques cuites par la formulation $\text{AlSiNa}_C$**

Nous avons préparé deux types d'enduit à partir de la formulation  $\text{AlSiNa}_C$ , le premier avec un rapport  $\text{Si}/\text{Ca}+\text{Na}+\text{Al}$  de 0,68 et le deuxième avec un rapport molaire  $\text{Si}/\text{Ca}+\text{Na}+\text{Al}$  de 0,5. La brique cuite n'a subi aucun traitement préalable et le dépôt s'est fait à température ambiante et à pression atmosphérique.

L'enduit de rapport molaire  $\text{Si}/\text{Ca}+\text{Na}+\text{Al} = 0,68$  a été étalé sur un morceau d'une brique traditionnelle  ${}_{t_0}\text{B}_{L1}$ , puis laissé sécher pendant 8h à l'air libre  ${}_{t_{8h}}\text{B}_L$  (Figure 99 (A)). L'enduit appliqué n'a pas pu couvrir les irrégularités à la surface de la brique, il présente un aspect réticulé, non brillant. Le dépôt d'une deuxième couche a permis d'améliorer l'aspect de la surface  ${}_{t_{8h}}\text{B}_{2L1}$  (Figure 99 (A)).

L'utilisation d'un enduit de même nature et avec un rapport molaire  $\text{Si}/\text{Ca}+\text{Na}+\text{Al} = 0,5$  (plus chargé en sable calcaire), permet d'obtenir une couche lisse avec des fissures négligeable en surface  ${}_{t_{8h}}\text{B}_{L2}$  (Figure 99 (B)).



**Figure 99** : Photographies des enduits de formulation  $_{Al}SiNa_C$  déposés sur des morceaux d'une brique cuite traditionnelle.

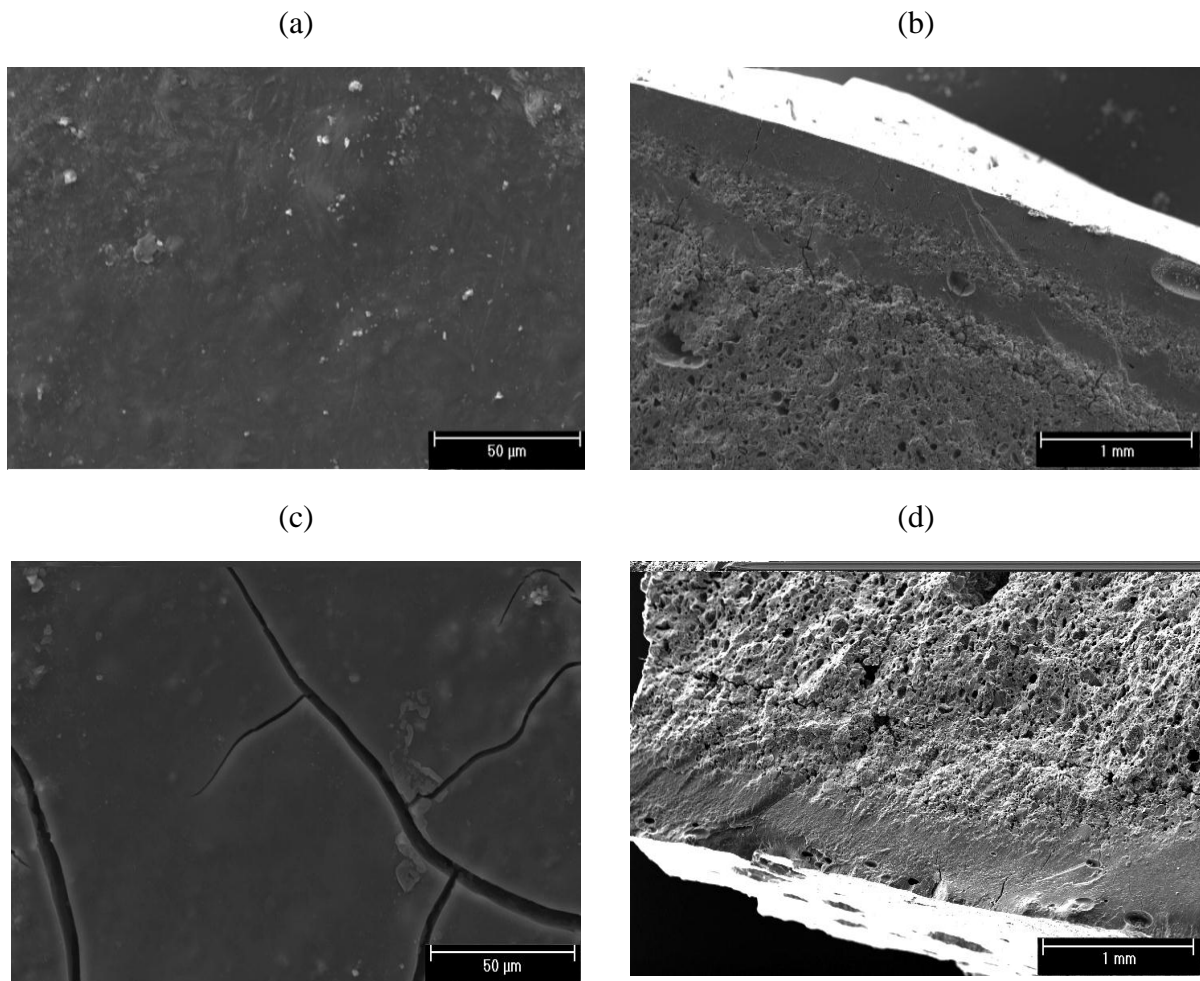
### B. Microstructure par Microscope Electronique À Balayage (MEB)

L'observation par microscopie électronique à balayage des dépôts obtenus  $B_{L1}$  et  $B_{2L1}$  en surface (Figure 100(a et c)) et à l'interface brique-enduit des échantillons (Figure 100 (b et d)), permet de se renseigner sur l'aspect microstructural de la surface de l'enduit et son adhérence à la brique cuite traditionnelle.

La surface du matériau après dépôt est une surface lisse et homogène (Figure 100 (a) et Figure 100 (c)). Aucune différence n'a été observée lorsque deux couches du matériau d'enduit ont été appliquées à part quelques fissures légères pour B<sub>L2</sub> (Figure 100 (c)).

La section transversale (Figure 100 (b) et (d)), montre un revêtement assez homogène sur une épaisseur de 150 à 300  $\mu\text{m}$  (Figure 100 (d)), il est plus épais B<sub>2L1</sub> (jusqu'à 1 mm d'épaisseur, (Figure 100 (b)).

L'interaction entre l'enduit et la brique cuite est bien établie. L'enduit pénètre dans les pores de la brique cuite donnant lieu à des liaisons mécaniques entre les deux matériaux. Il est possible qu'une réaction chimique se produise également entre l'enduit et la brique.



**Figure 100** : Images MEB des enduits appliqués sur la brique traditionnelle.

B<sub>2L1</sub> : a et b et B<sub>L2</sub> : c et d

### **C. Tests de dureté Vickers**

Le test de dureté Vickers est réalisé sur les deux briques revêtues  $B_{2L1}$  et  $B_{L2}$ . Les valeurs de la dureté montrent que les échantillons  $t_{8h}B_{2L1}$  et  $t_{8h}B_{L2}$  présentent des valeurs proches, qui sont de 42 HV et 49 HV respectivement et qui sont inférieures à celle de la brique cuite qui est de l'ordre de 70 HV. Ce résultat préliminaire permet de dire que ces enduits sont compatibles avec la brique cuite.

# Conclusion générale et perspectives

---

Notre travail s'est articulé sur deux volets principaux. D'une part la caractérisation des enduits originaux et de restauration, d'autre part l'étude de la faisabilité de nouveaux enduits de restauration à base des matériaux traditionnels de restauration (sable calcaire et chaux éteinte) et les précurseurs des géopolymères.

Les résultats de caractérisation des enduits sélectionnés ont permis de tracer un portrait général sur la composition des enduits anciens et de restauration. Ainsi la totalité des enduits originaux caractérisés sont constitués d'une chaux calcique et d'un sable quartzueux ou calcaire. Certains enduits de restauration ont des compositions chimiques et minéralogiques proches de ceux originaux (cas des enduits de la muraille de Bab el Had de Rabat et de l'enceinte de Taza), alors que c'est ne pas le cas sur d'autres chantiers ; les matières premières utilisées pour la restauration n'ont pas la même nature que ceux originaux. En effet dans le cas du mausolée Moulay Idriss et de la muraille de Bab Chaafa, les enduits de réfection sont à base d'une chaux magnésienne et d'un sable calcaire (muraille Bab Chaafa) ou dolomitique (mausolée de Moulay Idriss).

Dans le cas de la muraille de Bab el Had précisément, les restaurateurs ont utilisé des matériaux de même nature que ceux utilisés historiquement, avec les mêmes dosages. Mais sur le terrain, l'enduit est friable et présente des efflorescences sur plusieurs tranches. Ceci montre que l'authenticité des matières premières et leurs dosages ne sont pas les seuls facteurs déterminants dans une intervention de restauration. Le temps de fermentation de la chaux et la durée séparant l'application de deux couches successives d'enduit sont également des facteurs à prendre en considération.

L'étude des interactions entre les précurseurs des géopolymères et les matériaux de restauration traditionnels (chaux calcique éteinte et sable calcaire) est une étape cruciale pour concevoir un géomatériau pour la restauration.

Les géomatériaux élaborés par substitution du métakaolin dans deux formulations de géopolymères à base de SiNa et de SiK par des taux différents de la chaux éteinte et du sable calcaire présentent des comportements différents:

- Dans les géomatériaux élaborés en substituant le méakaolin par le calcaire, dans une composition de géopolymère à base de silicate de sodium, l'élément calcium n'entre pas en réaction avec les autres précurseurs. Le matériau néoformé présente une résistance en compression meilleure que celle du géopolymère de référence, ce qui laisse penser que le sable calcaire joue le rôle d'un renfort mécanique.
- La substitution du métakaolin par le sable calcaire dans une formulation de géopolymère à base de silicate de potassium engendre une dissolution partielle du calcaire. Une nouvelle liaison Si-O-Ca qui substitue la liaison caractéristique à la réaction de géopolymérisation Si-O-M (M= Si ou Al) apparaît également. Le remplacement de la liaison Si-O-Al plus forte, par la liaison Si-O-Ca moins forte, influe négativement sur la résistance en compression des géomatériaux obtenus.
- Dans les géomatériaux à base de la chaux éteinte ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), les résultats montrent une dissolution quasi-totale de la chaux dans les deux types de solution de silicate alcalin (SiNa et SiK). L'analyse des résultats infrarouge montre que le processus de polycondensation a eu lieu dans les deux géomatériaux à base de chaux éteinte. Ce processus est limité par la prise rapide de la chaux qui influe négativement sur la résistance en compression des matériaux élaborés.

Le comportement des matériaux traditionnels de restauration (chaux éteinte et sable calcaire) vis-à-vis d'une solution de silicate de sodium activée par différents additifs (carbonate de sodium, hydroxyde de sodium et boehmite) a été étudié. Les résultats de caractérisation de différentes formulations des matériaux élaborés montrent des comportements différents pour chaque source de calcium selon l'additif ajouté.

Le sable calcaire ne présente aucune réactivité avec la solution de silicate de sodium activée par les carbonates de sodium et par la boehmite. Avec la solution de silicate de sodium activée par la soude, le sable calcaire réagit avec les espèces silicatées et conduit à l'apparition de la liaison Si-O-Ca dans les matériaux élaborés, donnant ainsi lieu à la formation d'une phase cimentaire néoformée de silicate de calcium hydratée CSH. Les matériaux élaborés à partir de la chaux éteinte activée par différents additifs ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH, AlOOH) ont tous montré en infrarouge, la formation de la liaison Si-O-Ca et par la suite à la formation de la phase cimentaire CSH. Ces résultats permettent de conclure que la réactivité du calcium dans la solution de silicate de sodium dépend du pH du milieu.

Les matériaux élaborés à partir du sable calcaire, de la solution de silicate sodium et de la boehmite, présentent des caractéristiques encourageantes pour être envisagés comme enduits de restauration des monuments historiques. Les essais d'application de ces matériaux sur des briques cuites traditionnelles ont abouti à des résultats intéressants.

En perspective, d'autres travaux doivent être menés sur la formulation à base de la solution du silicate de sodium, de calcaire et la de boehmite. Afin de tester son ouvrabilité, son temps de prise, sa résistance mécanique et son adhérence à la brique en terre cuite et avec d'autres matériaux traditionnels de construction.

# Références

---

- [1] OECD, The Impact of Culture on Tourism, OECD, Paris, French translation (2009) 3-75
- [2] A. Buriez, Les paysages urbains au Maroc, workshop de la CUPEUM Marrakech, 2004.
- [3] A.Nouda, Matériaux de construction traditionnels: Un bilan des recherches et des expériences, journal économie, édition n°35, 25/06/1992
- [4] P. Maravelaki-Kalaitzakia, A. Bakolas, A. Moropoulou, Physico-chemical study of Cretan ancient mortars, *Cement Concrete Res*, 33 (2003) 651-61.
- [5] A. Moropoulou, P. Bakolas, S. Anagnostopoulou, Composite materials in ancient structures. *Cement Concrete Comp*, 27 (2005) 295-300.
- [6] A. Farci, D. Floris, P. Meloni, Water permeability vs porosity in samples of Roman mortars, *Journal of Cultural Heritage*, 6 (2005) 55–59.
- [7] C. Freidin, I.A. Meir, Byzantine mortars of the Negev Desert, *Construction and Building Materials*, 19 (2005) 19–23.
- [8] K. Callebaut, J. Elsen, K. Van Balen, W. Viaene, Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium) Natural hydraulic lime or cement, *Cement and Concrete Research*, 31(2001) 397–403.
- [9] V. Furlan, Expériences pratiques avec des crépis à base de chaux. Symposium: Mortars, Cements and Grouts used in the Conservation of historic buildings (ICCROM). Rome, (1981) 9-18.
- [10] International Comity for the Conservation and Restoration of Monuments and Sites, Venice Charter, (1964) 1–5.
- [11] V.Sbordoni, G.Allegretti, A.Cacone, D.Cesaroni, M.Cobolli Sbordoni, E.De Mattheis, Genetic variability and divergence in cave populations of *Troglophilus cavicola* and *T.andreinii* (Orth. Raph.) *Evolution*, 35 (1981) 226-33.
- [12] M. Thiery, Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires – Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydrique, Thèse E.N.P.C : 5 (2005).
- [13] P. Maurenbrecher, Mortars for Repair of Traditional Masonry, *Practice periodical on structural design and construction*, (2004) 62-65.
- [14] R.S. Boynton, Chemistry and Technology of Lime and Limestone, (2<sup>nd</sup> edition) Wiley, New York, (1980).

- 
- [15] J. Elsen, A. Brutsaert, M. Deckers, R. Brulet, Microscopical study of ancient mortars from Tournai (Belgium), *Materials Characterization*, (2004) 289-94.
- [16] Ecole d'Avignon, *Technique et pratique de la Chaux*, Ed Eyrolles, (2003).
- [17] K. Callebaut, J. Elsen, K. Van Balen, W. Viaene, Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium) Natural hydraulic lime or cement, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 397-403.
- [18] P.J.P. Gleize, E.V. Motta, D.A. Silva, H.R. Roman, Characterization of historical mortars from Santa Catarina (Brazil), *Cement and Concrete Composites*, 31 (2009) 342-346.
- [19] K. Callebaut, J. Elsen, K. Van Balen, W. Viaene, Historical and scientific study of hydraulic mortars from the 19th century, *Proceedings of the International RILEM-workshop "Historic mortars: characteristics and tests"*, Paisley, (2000)125-32.
- [20] J.L. Alvarez, I. Navarro, A. Martin, P.J. Garcia Casado, A study of the ancient mortars in the north tower of Pamplona's San Cernin church, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000)1413-19.
- [21] M. Franzini, L. Leoni, M. Lezzerini, A procedure for determining the chemical composition of binder and aggregate in ancient mortars: its application to mortars from some medieval buildings in Pisa, *Journal of Cultural Heritage* 1 (2000) 365-73.
- [22] G.Biscontin, M.P. Pellizon Birelli, E. Zendri, Characterization of binders employed in the manufacture of Venetian historical mortars, *Journal of Cultural Heritage*, 3 (2002) 31-37.
- [23] S. Sanchez-Moral, L. Luque, J. C. Canaveras, V. Soler, J. Garcia-Guinea, A. Aparicio, Lime pozzolana mortars in Roman catacombs: composition, structures and restoration. *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 1555-65.
- [24] P. Maravelaki-Kalaitzakia, A. Bakolas, A. Moropoulou, Physico-chemical study of Cretan ancient mortars, *Cement and Concrete Research*, 33 (2003) 651-61.
- [25] Centre Scientifique et Techniques du Bâtiment, *Travaux d'enduit aux mortiers de liants hydrauliques, chaux aériennes, plâtre et chaux aériennes*, (2001) DTU 26-1.
- [26] A. Coquillat, A. Grelat, *Prévention des sinistres dus à l'humidité dans les bâtiments anciens ; Annales du bâtiment et des travaux* (Juin 2002) 43-66.
- [27] J. Baudoin, *Etude performentielle d'enduits anciens en Languedoc-Roussillon – Rapport Final, La chaux et les mortiers. Section Française du conseil international des monuments et des sites (ICOMOS)*, (1995) 1-14.

- 
- [28] C. Sabbioni , G. Zappia, C. Riontino, M.T. Blanco-Varela, J. Aguilera, F. Puertas, K. Van Balen, E.E. Toumbakari, Atmospheric deterioration of ancient and modern hydraulic mortars, *Atmospheric Environment*, 35 (2001) 539-48.
- [29] Le Conseil Canadien des Systèmes d'Isolation et de Finition Extérieure (SIFE), *Bulletin technique* 4, 416 (2006) 400-499
- [30] R. Perrier, *Les roches ornementales*, Edition Proroc Ternay (2004), 703.
- [31] M.A. Shirakawa, I.B. Beech, R. Tapper, M.A. Cincotta, W. Gambale, Development of method to evaluate bioreceptivity of indoor mortar plastering to fungal growth, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 51(2) (2003) 83- 92.
- [32] L. Dei, B. Salvadori, Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay, *Journal of cultural Heritage*, 7 (2006) 110-15.
- [33] M.R.D. Seaward, Major impacts made by lichens in biodeterioration processes, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 40 (1997) 269-273.
- [34] *Charte Internationale sur la Conservation et la Restauration des Monuments et des Sites Venise Article 9* (1964).
- [35] M.C. Berducou, La conservation en archéologie ; méthodes et pratique de la conservation- restauration des vestiges archéologiques, *Revue d'archéométrie*, 15 (1990) 123-24.
- [36] G. Giovannonie, *Il restauro dei monumenti*, Ed. Cremonese, Rome (1945) 1-94.
- [37] *International charter for the Conservation and Restoration of Monuments and Sites*, Premier congrès international des architectes et techniciens des monuments historiques, Athènes, (1931) 1-5.
- [38] *International Comity for the Conservation and Restoration of Monuments and Sites*, Venice Charter, (1964) 1-5.
- [39] *International Charter for the Conservation and Restoration of Monuments and Sites*, Cracovie charter, (2000) 1-5.
- [40] J. Davidovits, Geopolymer Conference: 30 years of successes and failures in geopolymer applications, Market trends and potential breakthroughs, October 28-29, Melbourne (Australia), (2002) 16.
- [41] A.C. Derrien, Synthèse et caractérisation physico-chimique de géopolymères. Application : cinétique de minéralisation de géopolymères et du biomatériau CaCO<sub>3</sub> synthétique, Thèse Doctorat PhD, Univresité de Rennes 1, France (2004) 233.

- 
- [42] J. Davidovits, J. Orlinski, eds, *Proceeding of Geopolymer '88*, European conference on solt mineralurgy, Université de Technologie, Compiègne, France (1988) 1-2.
- [43] A. Sindhunata, *Conceptual model of geopolymerisation*, University of Melbourne, Department of chemical and biomolecular engineering, PhD thesis, (2006) 262.
- [44] S.E. Wallah, B.V. Rangan, *Low calcium fly ash based geopolymers concrete long-term propertie*, Research report GC2, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology Perth, Australia (2006) 94.
- [45] T. Hanzlíček, M. Steinerová, P. Straka, I. Perná, P. Siegl, T. Švarcová, *Reinforcement of the terracotta sculpture by geopolymer composite*, *Materials and Design* 30 (2009) 3229–34.
- [46] J. Davidovits, “The need to create a new technical language for the transfer of basic scientific information”. *Transfer and exploitation of Scientific and Technical information*, Commission of the European communities, Luxembourg.
- [47] J. Davidovits, “Geopolymers – Inorganic polymeric new materials”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1991, vol. 37, p. 1633-1656.
- [48] J. Davidovits, *Geopolymer: Chemistry and Applications*, second edition, St-Quentin, France, 2008.
- [49] M. Tognonvi, D. Massiot, A. Lecomte, S. Rossignol, et J-P. Bonnet, *Identification of solvated species present in concentrated and dilute sodium silicate solutions by combined  $^{29}\text{Si}$  NMR and SAXS studies*, *Journal of Colloid and Interface Science* 352 (2) (2010) 309-315.
- [50] S. Murgier, H. Zanni, D. Gouvenot, *Blast furnace slag cement: A  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR study*. *Comptes Rendus Chimie*, 7 (3-4) (2004a) 389-94.
- [51] K.J.D. MacKenzie, I.W.M. Brown, R.H Meinhold, & M.E Bowden, *Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated by Si-29 and Al-27 Solid-State Nuclear Magnetic-Resonance .1. Metakaolinite*. *Journal of the American Ceramic Society* 68, 293-297 (1985).
- [52] A. Bournon, *Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers*, Université Pierre et Marie Curie (2010).
- [53] P. Duxson, *The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers*, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne (2006).
- [54] A. Elimbi, H.K. Tchakoute, D. Njopwouo, *Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymers cements*, *Construction and Building Materials* 25 (2011) 2805- 12.

- 
- [55] V.F.F. Barbosa, K.J.D. Mackenzie, C. Thaumaturgo, Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymeric of alumina and silica: Sodium polysialate polymers, *International Journal of Inorganic Materials*, 2 (2005) 309-17.
- [56] G. Kakali , T.Tsivilis, E. Badogiannis, Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, *Applied Clay Science* 20 (2001) 73-80.
- [57] A. Deepak, C. Alan, F.H. Russell, The transformation of kaolin to low-silica X zeolite, *Ingeniería y Competitividad*, 19 (1997) 359-65.
- [58] M. Kaloumenou, T. Tsivilis, E. Badogiannis, Effect of the kaolin particle size on the pozzolanic behaviour of the metakaolinite produced, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 56 (1999) 901-07.
- [59] G. Kakali , T. Tsivilis, E. Badogiannis, Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, *Applied Clay Science*, 20 (2001) 73-80.
- [60] H. Rahier, J.F. Denayer, B. Mele, Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses, Part IV Modulated DSC study on the effect of particle size of metakaolinite on the production of inorganic polymer glasses, *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 3131-36.
- [61] E.I Diaz, E.N. Allouche, S. Eklund, Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers, *Fuel*, 89 (2010) 992-96.
- [62] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley and Sons, Chichester (1987).
- [63] V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica:n sodium polysialate polymers, *International Journal of Inorganic Materials*, 2(4) (2000) 309-17.
- [64] M.R. Rowles, J.V. Hanna, K.J. Pike, M.E. Smith, B.H. O'Connor,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^1\text{H}$  and  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR Study of the Bonding Character in Aluminosilicate Inorganic Polymers. *Applied Magnetic Resonance*, 32(4) (2007) 663-89.
- [65] L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, "Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems", *Journal of Material Science*, 42 (2007) 2997-3006.
- [66] V.D. Glukhovskiy, "Soil silicates". Gosstroyizdat, Kiev, 1959.
- [67] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, "Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model", *Journal of Thermal Analysis*, 35 (6) (2005) 1204-1209.

- 
- [68] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, “The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 91 (1-3), p. 111-119
- [69] J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A re-examination of existing results, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 3075-3085.
- [70] J.L. Provis, P. Duxson, J.S.J. Van Deventer, G.C. Lukey, The role of mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology, *Chemical Engineering Research and Design*, 83(7A) (2005) 853-860.
- [71] J.S.J. Van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lukey, Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products, *Journal of Hazardous Materials*, 139 (3) (2006) 506-513.
- [72] P.Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of Materials Science*, 42(2007) 2917–2933.
- [73] A. Fernandez-Jimenez and F. Puertas, Effect of Activator Mix on the Hydration and Strength Behavior of Alkali-Activated Slag Cements, *Advances in Cement Research* 15 (2003) 129-136.
- [74] M. Palacios, Ph. Banfill and F.F.G. Puertas, Rheology and Setting of Alkali- Activated Slag Pastes and Mortars: Effect of Organic Admixture, *ACI Materials Journal* 105 (2008) 140-148.
- [75] C.Qing-Hua, and S.L. Sarkar, A Study of Rheological and Mechanical Properties of Mixed Alkali Activated Slag Pastes, *Advanced Cement Based Materials* 1, (1994) 178-184.
- [76] P. Chindaprasirt, T. Chareerata and V. Sirivivatnanon, Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer, *Cement and Concrete Composites* 29, 3 (2007) 224-229.
- [77] P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. Van Deventer, The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, *Colloids.Surf (A)*, 292 (2007) 8-20.
- [78] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, F. Separovic, *<sup>29</sup>Si-NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels*. *Langmuir*, 21(7) (2005) 3028-3036.

- 
- [79] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids Surf (A)*, 269 (1–3) (2005) 47-58.
- [80] J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, *Geopolymers Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*, Oxford; Boca Raton, FL: Woodhead; CRC Press (2009).
- [81] Sindhunata, J. S. J. van Deventer, G. C. Lukey, et H. Xu, Effect of Curing Temperature and Silicate Concentration on Fly-Ash-Based Geopolymerization, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (10) (2006) 3559-3568.
- [82] P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven et J.S.J. van Deventer, The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 292 (1) (2007) 8-20.
- [83] V.F.F. Barbosa, F.J.D. Mackenzie, Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate, *Mat. Res. Bull*, vol. 38 (2) (2003) 319-331.
- [84] V.F.F. Barbosa, K.J.D. Mackenzie, Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers, *Materials Letters*, 57 (9-10) (2003) 1477-1482.
- [85] J. Wastiels, X. Wu, S. Faignet, G. Patfoort, Mineral polymer based on fly ash, *Proceedings of the 9th International Conference on Solid Waste Management Philadelphia, PA, 1993*.
- [86] H. Rostami, W. Brendley, Alkali ash material: a novel fly ash based cement, *Environmental Science and Technology*, 37 (2003) 3454–3457.
- [87] Z. Aly, E.R. Vance, D.S. Perera, J.V. Hanna, C.S. Griffith, J. Davis, D. Durce, Aqueous leachability of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al = 1.5-4, *Journal of Nuclear Materials.*, 378 (2008) 172-179.
- [88] E.R. Vance, D.S. Perera, Z. Aly, M. Blackford, Y. Zhang, Z. Zhang, M. Rowles, J.V. Hanna, K.J. Pike, J. Davis, O. Uchida, “Solid State Chemistry phenomena in geopolymers with Si/Al ~ 2”. *Proceedings of the GGC, 2005, International Workshop on Geopolymers and Geopolymer concrete, Perth, Australia, September 28–29, (2005)*.
- [89] ARRADI et col, Rabat Capitale moderne et ville historique, Proposition d’inscription sur la Liste du patrimoine mondial soumise par le Royaume du Maroc Janvier 2011 page (116)
- [90] M. Théliol, La "popularisation "des monuments historiques musulmans marocains : les timbres-poste du protectorat, (1917)

- 
- [91] V. Furlan, Expériences pratiques avec des crépis à base de chaux. Symposium: Mortars, Cements and Grouts used in the Conservation of historic buildings (ICCROM). Rome(1981) 9-18.
- [92] G. Chiari, G. Torraca, M.J. Santarelli, Recommendations for Systematic Instrumental-Analysis of Ancient Mortars: The Italian Experience, Standards for Preservation and Rehabilitation, ASTM STP, 1258 (1996) 275-284.
- [93] G. Biscontin, A. Bakolas, A. Moropoulou, E. Zendri, Microstructural characterization of the historical mortars in Venice, in: V. Fassina, H. Ott, F. Zezza (Eds.), 3rd International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Conference Proceedings, Publ. Soprintendenza ai Beni Artistici e Storici di Venezia, Venice, (1994) 405–410.
- [94] G. Biscontin, A. Bakolas, P. Maravelaki, E. Zendri, Microstructural and composition characteristics of historic mortars in Venice, in: M.J. Thiel (Ed.), Conservation of Stone and Other Materials, Conference Proceedings, vol. 1, Rilem-Unesco, Chapman and Hall, Paris, (1993)178– 185.
- [95] P. Cardiano, S. Sergi, C. De Stefano<sup>1</sup>, S. Ioppolo, P. Piraino<sup>1</sup>, Investigations on ancient mortars from the Basilian Monastery of Fragal, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 91 (2) (2008), 477–485
- [96] B. Middendorf, J.J. Hughes, K. Callebaut, G. Baronio, I. Papayianni, Investigative methods for the characterisation of historic mortars- Part 2: Chemical characterization, Materials and Structures 38 (2005) 771-780.
- [97] R.L. Smith, G.E. Sandland, An Accurate Method of Determining the Hardness of Metals, with Particular Reference to Those of a High Degree of Hardness, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Vol. I (1922) 623–641.
- [98] P. Maravelaki-Kalaitzakis, A. Bakolas, I. Karatasios, V. Kilikoglou, Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete, Cement and Concrete Research, 35 (2005) 1577– 86.
- [99] A. Bakolas, G. Biscontin, A. Moropoulou, E. Zendri. Characterization of the lumps in mortars of historic masonry. Thermochimica Acta, 269–270 (1995) 809–16.
- [100] G. Biscontin, M. Pellizon Birelli, E. Zendri, Characterization of binders employed in the manufacture of Venetian historical mortars, Journal of Cultural Heritage, 3 (2002) 31–37.
- [101] A. Moropoulou, A. Bakolas, K. Bisbikou, Investigation of the technology of historic mortar, Journal of Cultural Heritage, 1(1) (2000) 45–58.

- 
- [102] A. Bakolas, G. Biscontin, A. Moropoulou, E. Zendri, Characterization of structural byzantine mortars by thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, 321(1–2) (1998) 151–60.
- [103] A. Moropoulou, A. Bakolas, S. Anagnostopoulou, Composites materials in ancient structures, *Cement and Concrete Composites*, 27(2) (2005) 295–300.
- [104] P.J.P. Gleize, E.V. Motta, D.A. Silva, H.R. Roman, Characterization of historical mortars from Santa Catarina (Brazil), *Cement and Concrete Composites*, 31 (2009) 342–346.
- [105] A. Bakolas, G. Biscontin, A. Moropoulou, E. Zendri, Characterization of structural byzantine mortars by thermogravimetric analysis, *Thermochimica Acta* 321(1–2) (1998) 151–60.
- [106] P.J.P. Gleize, E.V. Motta, D.A. Silva, H.R. Roman, Characterization of historical mortars from Santa Catarina (Brazil) , *Cement & Concrete Composites*, 31 (2009) 342–346
- [107] G. Biscontin, M. Pellizon Birelli, E. Zendri, Characterization of binders employed in the manufacture of Venetian historical mortars, *Journal of Cultural Heritage* 3 (2002) 31–37.
- [108] M. Thiery, Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires – Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydrique, Thèse E.N.P.C : 5, (2005).
- [109] A. Arizzi, G. Cultrone, The difference in behaviour between calcitic and dolomitic lime mortars set under dry conditions: The relationship between textural and physical–mechanical properties, *Cement and Concrete Research* 42 (2012) 818–826.
- [110] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.M. Clacens, S. Rossignol, Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: monitoring during formation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357 (2011) 1270–1278.
- [111] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: the existence of several networks, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 408 (2013) 43–53.
- [112] A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, The role of the silica source on the geopolymerization rate: a thermal analysis study, *Journal of Non-Crystalline Solids* 366 (2013) 13–21.
- [113] P. Innocenzi, Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectromicrostructure overview, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316 (2003) 309–319.

- 
- [114] F. Allali, E. Joussein, N. Idrissi Kand, S. Rossignol, The influence of calcium content on the performance of metakaolin-based geomaterials applied in mortars restoration *Materials and Design* 103 (2016) 1–9.
- [115] P. Chindaprasirt, T. CaO, Setting, segregation and bleeding of alkali-activated cement, mortar and concrete binders, in: F. Pacheco Torgal, Labrincha JA, C. Leonelli, A. Palomo, P. Chindraprasirt (Eds.), *Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes*, first ed. Woodhead Publishing, 2014.
- [116] J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, *Alkali Activated Materials, RILEM State-of-the-Art Reports, Volume 13*, 2014.
- [117] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: The existence of several networks, *Journal of Colloid and Interface Science*, 408 (2013) 43–53
- [118] M. Catauro, F. Bollino, I. Kansal, E. Kamseu, I. Lancellotti, C. Leonelli, Mechanical and Biological Characterization of Geopolymers for Potential Application as Biomaterials, *AZoM, Journal of Materials*, 10 (2012) 2240
- [119] D. Bacui, J. Simitzi, Synthesis and characterization of a calcium silicate bioactive glass, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 9(11) (2007) 3320–3324.
- [120] T.L. Hughes, C.M. Methven, T.G.J. Jones, S.E. Pelham, P. Fletcher, C. Hall, Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy, *Advanced Cement Based Materials*, 2(3) (1995) 91–104.
- [121] C. Genestar, C. Pons, Ancient covering plaster mortars from several convents and Islamic and Gothic palaces in Palma de Mallorca (Spain), Analytical characterization, *Journal of Cultural Heritage*, 4(4) (2003) 291–298.
- [122] A. Bakolas, G. Biscontin, A. Moropoulou, E. Zendri, Characterization of the lumps in mortars of historic masonry, *Thermochimica Acta*, 809 (16) (1995) 269–270
- [123] A. Cozzi, T. Ohji, J. Wiley, *Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Materials and Nuclear Industries XII*, *Ceramic Transactions*, 207 (2009) 137
- [124] J. Davidovits, *Geopolymer chemistry and applications*, 2<sup>nd</sup> edition, (2008).
- [125] S. Selmani, N. Essaidi, F. Gouny, S. Bouaziz, E. Joussein, A. Driss, A. Sdiri, Rossignol S. Physical–chemical characterization of Tunisian clays for the synthesis of geopolymer materials, *Journal of African Earth Sciences*, 103 (2015) 113–120.
- [126] J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, *Alkali Activated Materials, RILEM State-of-the-Art Reports, Volume 13*, 2014.

- 
- [127] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: The existence of several networks, *Journal of Colloid and Interface Science*, 408 (2013) 43–53
- [128] M. Catauro, F. Bollino, I. Kansal, E. Kamseu, I. Lancellotti, C. Leonelli, Mechanical and Biological Characterization of Geopolymers for Potential Application as Biomaterials, *AZoM, journal of materials online* 10 (2012) 2240
- [129] C. K. HuaNc, P. F. Konn, Infrared study of the carbonate minerals, *The American Mineralogist*, VOL. 4.5 (1960).
- [130] A. Cozzi, T. Ohji, J. Wiley, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Materials and Nuclear Industries XII, *Ceramic Transactions*, 207 (2009) 137
- [131] Y. Ping, R.J. Kirkpatrick, B. Poe, P.F. McMillan, X. Cong, Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (3) (1999) 742–48
- [132] B. Dickens, F. A. Mauer, W. E. Brown, A refinement of the Crystal Structure of  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section: A*, 3 (1970) 319 – 324.
- [133] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: The existence of several networks, *Journal of Colloid and Interface Science*, 408 (2013) 43–53
- [134] M. Catauro, F. Bollino, I. Kansal, E. Kamseu, I. Lancellotti, C. Leonelli, Mechanical and Biological Characterization of Geopolymers for Potential Application as Biomaterials, *AZoM, journal of materials online* 10 (2012) 2240
- [135] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: The existence of several networks, *Journal of Colloid and Interface Science*, 408 (2013) 43–53
- [136] G. Stefanic, S. Musić, Microstructural Analysis of Boehmite Nanoparticles Prepared by Rapid Hydrolysis of Aluminum Sec-butoxide, *Croatica Chemica Acta*, 84 (4) (2011) 481– 85.

---

## Résumé

Le Maroc abrite un patrimoine architectural riche et varié, mais ce patrimoine continu à se détériorer suite à plusieurs facteurs. Notre contribution pour la sauvegarde de ce patrimoine, consiste à caractériser physico-chimiquement quelques enduits historiques et de restauration pour essayer de comprendre le problème d'incompatibilité entre les enduits de restauration et les supports anciens. La caractérisation des échantillons prélevés a été faite par la spectroscopie infrarouge (IRTF), la diffraction aux rayons X (DRX), l'analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD/ATG) et la fluorescence X (FX). Les résultats de cette caractérisation ont mis en évidence des différences minéralogiques et chimiques notables entre quelques enduits originaux et les enduits conçus pour leur restauration. Dans d'autres cas, les enduits de restauration ont une minéralogie et une composition chimique proche de celles des enduits anciens, mais ils se détériorent après une courte durée de leurs applications. Ceci prouve que l'inefficacité des interventions de restauration est due à la perte des techniques de préparation et de mise en œuvre ancestrales.

Nous avons cherché une nouvelle alternative pour remplacer les matériaux traditionnels de restauration (chaux éteinte et sable calcaire) en les combinant avec des précurseurs de géopolymères. Différentes formulations ont été élaborées et caractérisées en substituant dans la formulation d'un géopolymère, le métakaolin par la chaux éteinte ou le sable calcaire. Les résultats obtenus ont montré que le sable calcaire et la chaux éteinte influent différemment sur la structure des géopolymères.

Le comportement du sable calcaire et de la chaux éteinte vis-à-vis de la solution de silicates de sodium, activée par différents additifs (Carbonates de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Soude  $\text{NaOH}$  et Boehmite  $\text{AlOOH}$ ) a été étudié. La caractérisation des différentes formulations élaborées met en évidence le rôle de l'additif et de la source du calcium sur le comportement du matériau élaboré. Le mélange du sable calcaire, de la solution de silicate sodium et de la boehmite aboutit à un matériau présentant des caractéristiques encourageantes pour être envisagé comme enduit de restauration des monuments historiques.

**Mots Clés :** Enduit, Restauration, Caractérisation physico-chimique, géomatériaux, Chaux, Sable calcaire.

---

## Abstract

Morocco has a rich and varied architectural heritage, but this heritage continues to deteriorate due to several factors. Our contribution for the preservation of this heritage is to characterize physico-chemically some historical and restored coatings in order to understand the problem of the inconsistency between the coatings of restoration and old supports. The characterization of the samples was done by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA / ATG) and X-ray fluorescence (XF). The results of this characterization have revealed significant differences in the mineralogical and the chemical composition between some original coatings and coatings of restoration. In other cases, the restorative coatings have a similar mineralogical and chemical composition to those of restoration, but they deteriorate after a short duration of their applications. This proves that the inefficiency of restoration interventions is due to the loss of ancestral preparation techniques and implementation.

We have sought a new alternative to replace traditional restorative materials (slaked lime and calcareous sand) by combining them with geopolymer precursors. Different formulations have been developed and characterized by substituting, in the formulation of a geopolymer, the metakaolin with slaked lime or calcareous sand. The obtained results showed that calcareous sand and slaked lime influence differently the geopolymer structure.

The behavior of calcareous sand and slaked lime with sodium silicate solution, activated by various additives (Sodium Carbonate  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Sodium Hydroxide  $\text{NaOH}$  and Boehmite  $\text{AlOOH}$ ) was studied. The characterization of the various elaborated formulations highlights the role of the additives and the sources of calcium on the behavior of the elaborated material. The mixture of calcareous sand, sodium silicate solution and boehmite leads to obtain a material with encouraging characteristics to be considered as a coating of restoration for historic monuments.

**Keywords:** Coating, restoration, physico-chemical characterization, geomaterials, slaked lime, calcareous sand.