

N° d'ordre : 3449

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Geophysics, Natural Patrimony and Green Chemistry

Structure de Recherche : Géo-biodiversité et patrimoine naturel

Discipline : Sciences de la Terre

Spécialité : Géologie et physico-chimie des matériaux

Présentée et soutenue le 27/03/ 2021 par :

Ayoub AZIZ

Synthèse et caractérisation de nouveaux géopolymères à base de géomatériaux naturels et de rejets industriels

JURY

Abdelfatah TAHIRI	PES, Université Mohammed V de Rabat, Institut Scientifique	Président
El Mostapha LOTFI	PES, Université Mohammed V de Rabat, École Nationale Supérieure des Arts et Métiers	Rapporteur/ Examineur
Abdellah AADANE	PES, Université Hassan II de Casablanca, Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia	Rapporteur/ Examineur
Najma LAAROUSSI	PH, Université Mohammed V de Rabat, Ecole Supérieure de Technologie de Salé	Rapporteur/ Examineur
Ilias KACIMI	PES, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences	Examineur
Iz-Eddine EL AMRANI EL HASSANI	PES retraité, Université Mohammed V de Rabat, Institut Scientifique	Invité
Olivier STOCKER	Ingénieur, Président Directeur Général, Holding JPS Granulats, Villers-la-Faye - France	Invité
Abdeslam EL BOUARI	PES, Université Hassan II de Casablanca, Faculté des Sciences Ben M'Sik	Co-Directeur de Thèse
Mohammed FEKHAOU	PES, Université Mohammed V de Rabat, Institut Scientifique	Directeur de Thèse

DEDICACE

Je dédie ce Travail

A mes parents Najat MAHIR et Abdelkader AZIZ pour leur amour inestimable, leur confiance, leur soutien, leurs sacrifices et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer.

A ma chère femme Khadija FELAOUS pour son amour, sa confiance, son soutien inestimable.

A mes sœurs Samah et Sara ainsi qu'à mon frère Hamza pour leur tendresse et leur encouragement.

Je vous aime tous

Remerciements

A l'issue de l'obtention de mon doctorat, je suis convaincu que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu mener à bien ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt pour mes recherches m'ont permis de progresser dans cette phase d'apprenti chercheur.

Ce travail a été réalisé en collaboration entre le laboratoire de GéoMatériaux et GéoEnvironnement, de l'Institut Scientifique, Université Mohammed V de Rabat, et le laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Appliqués, de la Faculté des Sciences Ben M'Sik, Université Hassan II de Casablanca.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Monsieur **Mohammed FEKHAOU**, Professeur de l'Enseignement Supérieur (PES) à l'Institut Scientifique, Université Mohammed V de Rabat, pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de mes études doctorales, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées à la direction de cette recherche.

Je remercie mon co-directeur de thèse, Monsieur **Abdeslam EL BOUARI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur (PES) à la Faculté des Sciences Ben M'Sik, Université Hassan II de Casablanca, pour la qualité de son encadrement et pour sa présence, sa capacité d'écoute et sa rigueur scientifique.

Je voudrais remercier Monsieur **Abdelfetah TAHIRI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur (PES) à l'Institut Scientifique, Université Mohammed V de Rabat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Je tiens à remercier Monsieur **El Mostapha LOTFI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur (PES) à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, Université Mohammed V de Rabat, pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur et examinateur de cette thèse.

Je remercie Monsieur **Abdellah AADANE**, Professeur de l'Enseignement Supérieur (PES) à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, Université Hassan II de Casablanca, pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur et examinateur de cette thèse.

Je tiens à remercier Madame **Najma LAAROUSSI**, Professeur Habilité (PH) à l'Ecole Supérieure de Technologie de Salé, Université Mohammed V de Rabat, de bien vouloir me faire l'honneur d'être rapporteur et examinateur de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur **Ilias KACIMI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur (PES) à la Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat, pour avoir accepté de me faire l'honneur d'être examinateur de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur **Iz-Eddine EL AMRANI EL HASSANI**, Professeur retraité à l'Institut Scientifique, Université Mohammed V de Rabat, pour m'avoir encadré durant ma thèse et m'intégré dans l'équipe de recherche du projet « V2GV » sur la Valorisation des Géomatériaux et Géosites Volcaniques et me permettre de bénéficier de l'infrastructure et des moyens financiers de ce dit projet réalisé avec le concours de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques (AH2ST). Mr. Iz-Eddine EL AMRANI EL HASSANI m'a fait beaucoup d'honneur en acceptant de participer au jury de ma thèse.

Je remercie Monsieur **Olivier STOCKER**, Ingénieur, Directeur Général de la Holding JPS GRANULATS-France, pour m'avoir accueilli, durant mon stage en France, au sein de son entreprise à Beaune et pour m'avoir fait bénéficier d'une bourse de stage. Je tiens à le remercier vivement ainsi que le staff de son entreprise pour l'intérêt qu'il a manifesté pour mon travail sur les géopolymères. Mr. STOCKER m'a fait beaucoup d'honneur en acceptant de participer au jury de ma thèse.

Enfin, je voudrais remercier infiniment MM. Rabei ARGANE, Youssef DAAFI, Abdellah BENZAOUAK, Mohammed ACHAB, Abdelali EL KHADIRI, Hamid SLIMANI, Lahcen ASEBRIY et Chakib ESSAIDI, pour leur soutien, leur disponibilité et les nombreux conseils qu'ils m'ont prodigués tout au long de la période de préparation de ma thèse.

Résumé

L'industrie du ciment fait face aujourd'hui à un problème environnemental majeur dû aux émissions de CO₂ et à la grande consommation énergétique. L'objectif de cette recherche consiste à synthétiser des géopolymères alternatifs au ciment Portland à base de géomatériaux et de rejets industriels. Au cours de ce travail, trois actions ont été concrétisées. (i) La synthèse des géopolymères à base de pouzzolane marocaine et de chaux éteinte, révélant que l'ajout de 8% de chaux éteinte à la pouzzolane favorise la formation de gel Al-C-S-H, conduisant à l'obtention d'un géopolymère ayant des propriétés physico-chimiques encourageantes ($R_c = 23,05$ MPa ; $V_p = 2,21$ km/s ; $D = 2,05$ g/cm³ ; $P = 5,13\%$; $A = 2,49\%$). (ii) La synthèse des géopolymères à base de pouzzolane française et de laitiers de haut fourneau, montrant que l'ajout de 50% de laitier L1, d'une composition plus magnésienne à celle du laitier L2, a permis d'obtenir un géopolymère de haute performance physicomécanique ($R_c = 105,7$ MPa ; $V_p = 5,1$ Km/s ; $D = 2,28$ g/cm³ ; $P = 8,80\%$). (iii) La synthèse des géopolymères à base de perlite et d'argile kaolinique du Maroc, affirmant que l'addition de 10% de l'argile kaolinique calcinée à la perlite a amélioré significativement les caractéristiques des géopolymères, donnant ainsi un géopolymère performant à 28 jours : $R_c = 36,36$ MPa, $V_p = 3,3$ Km/s, $M_v = 1730$ Kg/m³, $P = 17,66\%$. Ces résultats s'avèrent prometteurs pour la synthèse de géopolymères ayant des caractéristiques technologiques requises par les normes de construction marocaines.

Mots clés : Géopolymère ; géomatériaux ; rejets industriels ; propriétés physico-mécaniques ; matériaux de construction.

Abstract

The cement industry today faces a major environmental problem due to CO₂ emissions and high energy consumption. The objective of this research is to synthesize alternative geopolymers to Portland cement based on geomaterials and industrial waste. In the course of this work, three actions were carried out. (i) The synthesis of geopolymers based on Moroccan pozzolan and hydrated lime, revealing that the addition of 8% slaked lime to the pozzolan favors the formation of Al-C-S-H gel, leading to the obtaining of a geopolymer with encouraging physico-chemical properties ($R_c = 23,05 \text{ MPa}$; $V_p = 2,21 \text{ km/s}$; $D = 2,05 \text{ g/cm}^3$; $P = 5,13\%$; $A = 2,49\%$). (ii) The synthesis of geopolymers based on French pozzolan and blast-furnace slag, showing that the addition of 50% of L1 slag, of a more magnesian composition to that of L2 slag, allowed to obtain a geopolymer of high physicomachanical performance ($R_c = 105,7 \text{ MPa}$; $V_p = 5,1 \text{ Km/s}$; $D = 2,28 \text{ g/cm}^3$; $P = 8,80\%$). (iii) The synthesis of geopolymers based on perlite and kaolinic clay from Morocco, stating that the addition of 10% of the calcined kaolinic clay to the perlite significantly improved the characteristics of the geopolymers, giving a performing geopolymer at 28 days: $R_c = 36,36 \text{ MPa}$, $V_p = 3,3 \text{ Km/s}$, $M_v = 1730 \text{ Kg/m}^3$, $P = 17,66\%$. These results are promising for the synthesis of geopolymers with technological characteristics required by Moroccan construction standards.

Keywords: Geopolymer; geomaterials; industrial waste; physicomachanical properties; building materials.

الملخص

تواجه صناعة الأسمنت اليوم مشكلة بيئية كبيرة بسبب انبعاثات ثاني أكسيد الكربون وارتفاع استهلاك الطاقة. الهدف من هذا البحث هو تصنيع جيوبوليمرات بديلة للأسمنت البورتلاندي على أساس المواد الجيولوجية والنفائات الصناعية. خلال هذا العمل، تم تجسيد ثلاثة إجراءات. (1) توليف الجيوبوليمرات على أساس البوزولان المغربي والجير المطفأ، مما يكشف أن إضافة 8 ٪ من الجير المطفأ إلى البوزولان يعزز تكوين Al-CSH ، مما يؤدي إلى إنتاج جيوبوليمر له خصائص فيزيائية كيميائية مشجعة ($R_c = 23,05 \text{ MPa}$; $V_p = 2,21 \text{ km/s}$; $D = 2,05 \text{ g/cm}^3$; $P = 5,13\%$; $A = 2,49\%$). (2) توليف الجيوبوليمرات على أساس البوزولان الفرنسي ونفايات الفرن العالي ، مما يدل على أن إضافة 50 ٪ من نفايات الفرن العالي L1 ، بتركيبه مغنيسية أكثر من تلك الموجودة في نفايات الفرن العالي L2 ، جعلت من الممكن الحصول على جيوبوليمر ذي أداء ميكانيكي فيزيائي عالي ($R_c = 105,7 \text{ MPa}$; $V_p = 5,1 \text{ Km/s}$; $D = 2,28 \text{ g/cm}^3$; $P = 8,80\%$). (3) توليف الجيوبوليمرات على أساس البيرلايت وطين الكاولين من المغرب ، مؤكدة أن إضافة 10 ٪ من طين الكاولين المكلس إلى البيرلايت أدى إلى تحسين كبير في خصائص الجيوبوليمرات ، وبالتالي إعطاء جيوبوليمر عالي الأداء : $R_c = 36,36$ ، $V_p = 3,3 \text{ Km/s}$ ، $M_v = 1730 \text{ Kg/m}^3$ ، $P = 17,66\%$. هذه النتائج واعدة لتكوين الجيوبوليمرات ذات الخصائص التكنولوجية التي تتطلبها معايير البناء المغربية.

الكلمات الرئيسية: جيوبوليمر، المواد الجيولوجية، تصريفات صناعية، الخصائص الفيزيائية الميكانيكية، مواد بناء.

Sommaire

Dédicace.....	i
Remerciements	ii
Résumé	iii
Abstract.....	iv
Liste des abréviations.....	ix
Liste des figures.....	x
Liste des tableaux.....	xiv
INTRODUCTION GENERALE.....	1
PARTIE I : SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUES.....	5
Présentation	6
Chapitre 1. Généralités et état de connaissance sur les géopolymères.....	7
1. Définition	8
2. Historique.....	8
3. Processus de géopolymérisation	9
4. Terminologie et structure chimique des géopolymères	11
5. Chimie de géopolymérisation.....	14
6. Matières premières utilisées pour la synthèse des géopolymères.....	15
6.1. Matériaux silico-alumineux	15
6.2. Solution activatrice.....	18
6.2.1. Hydroxyde de sodium (NaOH)	18
6.2.2. Silicate de sodium (Na ₂ SiO ₃)	19
7. Propriétés physico-chimiques des géopolymères	20
7.1. Résistance à la compression.....	20
7.2. Résistance aux milieux acide	20
7.3. Gestion des déchets toxiques	22
8. Application des géopolymères	23
9. Comparaisons entre le ciment Portland et le ciment géopolymère	24
Chapitre 2. Aperçu sur la géologie du Maroc et ses potentialités en géomatériaux	25
1. Contexte géologique et domaines structuraux	26
1.1.Domaine Saharien	27
1.2.Domaine Anti-Atlasique	27
1.3.Domaine Mésétien	27
1.4.Domaine Atlasique.....	27
1.5.Domaine Rifain (Rif)	28
2. Substances minérales utiles	28

2.1. Le phosphate.....	27
2.1. Les combustibles solides.....	28
2.3. Les substances métalliques.....	28
2.4. Les roches et minéraux industriels (Géomatériaux).....	30
3. Géomatériaux marocains appropriés pour la synthèse des géopolymères	32
3.1. La pouzzolane du Moyen Atlas	32
3.2. La perlite de Nador	34
3.3. L'argile kaolinique d'Oulmès	36
3.4. L'argile rouge de Safi	37
3.5. La diatomite d'Oulmès.....	38
3.6. La chaux.....	40
Chapitre 3. Techniques d'analyses des géomatériaux et des géopolymères synthétisés ..	42
1. Spectrométrie de Fluorescence X	43
2. Diffractométrie de Rayon X	43
3. Spectrométrie Infrarouge à Transformé de Fourier.....	44
4. Microscopie Electronique à Balayage et Spectroscopie de Rayons X à Dispersion d'Energie	44
5. Microscopie Optique	45
6. Analyse Thermique Différentielle	45
7. Analyse Thermogravimétrique.....	46
8. Surface Blaine	46
9. Densité apparente, porosité et absorption d'eau	46
10. Résistance à la compression	47
11. Vitesse de propagation des ondes ultrasoniques.....	48
Conclusion partielle.....	49
PARTIE II : TRAVAUX EXPERIMENTAUX DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION DES GEOPOLYMERES	50
Présentation	51
Chapitre 1. Caractérisation des matières premières utilisées	53
1. Introduction.....	54
2. Pouzzolane	54
2.1. Pouzzolane du Moyen Atlas central (Maroc)	54
2.2. Pouzzolane de l'Auvergne (France)	58
3. Perlite de Nador (Maroc)	61
4. Argile kaolinique d'Oulmès (Maroc).....	64
4.1. Argile kaolinique brute	64
4.2. Argile kaolinique calcinée à 700 °C	68

5. Chaux éteinte	69
6. Laitier de haut fourneau	70
7. Conclusion partielle	72
Chapitre 2. Synthèse et caractérisation de géopolymères à base de pouzzolane du Moyen Atlas par l'ajout de chaux éteinte	73
1. Introduction.....	74
2. Matériaux et méthode	75
2.1. Matériaux utilisés.....	75
2.2. Méthode expérimentale.....	77
3. Résultats	78
3.1. Aspect macroscopique	78
3.2. Vitesse de propagation des ondes ultrasoniques (Vp)	79
3.3. Paramètres physiques (P , D et A).....	81
3.4. Résistance à la compression (R_c).....	81
3.5. Caractérisation minéralogique (DRX)	82
3.6. Caractérisation morphologique (MEB-EDX)	83
4. Discussion	84
5. Conclusion	86
Chapitre 3. Synthèse et caractérisation des géopolymères à base de pouzzolane et de laitiers de haut-fourneau	88
1. Introduction.....	89
2. Matériaux et procédures expérimentales	90
2.1. Matériaux	90
2.2. Procédures expérimentales.....	92
2.2.1. Ciment géopolymère	92
2.2.2. Mortier géopolymère.....	94
3. Résultats	95
3.1. Aspect macroscopique	95
3.2. Résistance à la compression (R_c).....	95
3.3. Densité apparente (D), porosité (P) et absorption d'eau (A)	97
3.4. Vitesse de l'onde P (V_p).....	98
3.5. Diffraction des Rayons X (DRX)	99
3.6. Spectroscopie Infrarouge (FTIR).....	100
3.7. Microscopie Electronique à Balayage (MEB-EDS)	102
4. Discussion	102
4.1. Effet de l'ajout de laitiers de haut fourneau sur la géopolymérisation de la pouzzolane	103

4.2. Effet de la composition chimico-minéralogique des laitiers de haut fourneau sur la géopolymérisation de la pouzzolane	104
5. Conclusion	105
Chapitre 4. Synthèse et caractérisation des géopolymères à base de perlite de Nador et d'argile kaolinique d'Oulmès.....	107
1. Introduction.....	108
2. Matériaux et procédures expérimentales	109
2.1. Matériaux	109
2.2. Procédures expérimentales.....	111
3. Résultats	112
3.1. Analyse morpho-structurale	112
3.1.1. Aspect macroscopique	112
3.1.2. Microscope électronique à balayage (MEB-EDS).....	113
3.2. Caractérisation physico-mécanique	114
3.2.1. Masse volumique et porosité.....	114
3.2.2. Résistance à la compression (Rc)	115
3.2.3. Vitesse de propagation des ondes ultrasoniques (Vp)	116
3.2.4. Corrélations entre les paramètres physico-mécaniques.....	117
3.3. Caractérisation chimico-minéralogique	118
3.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	118
3.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)	119
4. Discussion	120
4.1. Effet de l'AKC sur le processus de géopolymérisation de la PN.....	120
4.2. Usages des géopolymères synthétisés.....	122
5. Conclusion	124
Conclusion partielle.....	125
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	126
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	132
ANNEXES	140

Liste des abréviations

- **Rc** : Résistance à la compression
- **Vp** : Vitesse de l'onde P
- **P** : Porosité
- **Mv** : Masse volumique
- **D** : Densité
- **A** : Absorption d'eau
- **AK** : Argile kaolinique
- **AKC** : Argile kaolinique calcinée
- **P** : Pouzzolane naturelle
- **PN** : Perlite naturelle
- **MAc** : Moyen Atlas central
- **L1** : Laitier ECOCEM
- **L2** : Laitier JPS GRANULAS
- **MEB** : Microscope électronique à balayage
- **EDS** : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
- **DRX** : Diffractométrie de rayons X
- **FX** : Fluorescence X
- **FTIR** : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier
- **MO** : Microscope Optique
- **SB** : Surface Blaine
- **ATD** : Analyse thermique différentielle
- **ATG** : Analyse thermogravimétrique
- **CB** : Calcimétrie de Bernard
- **Ma** : Million d'année
- **P.F** : perte au feu
- **M** : mole/litre
- **MPa** : MégaPascal
- **C-S-H** : Silicate de calcium hydraté
- **C-A-S-H/Al-C-S-H** : Aluminosilicate de calcium hydraté
- **N-A-S-H** : Aluminosilicate de sodium hydraté
- **HR** : Humidité Relative
- **(C,N)-A-S-H** : coexistence entre N-A-S-H et C-A-S-H

Liste des figures

Figure 1. Résumé graphique du contenu de la partie I de cette thèse.....	6
Figure 2. Modèle conceptuel pour les processus de géopolymérisation.....	11
Figure 3. Tétraèdres AlO_4 et SiO_4	12
Figure 4. Géopolymère poly (sialate-siloxo) résultant d'une géo-synthèse.	12
Figure 5. Classes des différents géopolymères en fonction du rapport molaire Si/Al.....	13
Figure 6. Structure des géopolymères proposée par Barbosa et <i>al.</i>	14
Figure 7. Hydroxyde de sodium (NaOH).	19
Figure 8. a) silicate de sodium solide ; b) silicate de sodium liquide.	20
Figure 9. Comparaison de la perte de masse en milieu acide (solutions acides à 5 %) pour le ciment Portland, le laitier /Portland, le ciment aluminé de calcium et le géopolymère.	22
Figure 10. Carte géologique du Maroc au 1/2.000.000, montrant les 5 principaux domaines structuraux..	26
Figure 11. Carte des provinces métallogéniques du Maroc et situation des principaux gisements de substances métalliques précieuses et de base.	30
Figure 12. Carte de répartition des principales concentrations de roches et minéraux industriels du Maroc.	31
Figure 13. Vues aériennes et conditions d'affleurement des gisements de pouzzolane du Moyen Atlas central (ASA : <i>Aguelmam Sidi Ali</i> ; Ms : <i>Msaraab</i> ; Tim : <i>Timahdite</i> ; BT : <i>boutagerouine</i> ; Hebri ; Jbel Hebri).	33
Figure 14. Affleurement d'une couche de perlite surmontant la série de bentonite du site volcanique de Jbel Tidiennit (Rif oriental).	35
Figure 15. Affleurement de la bordure du granite d'Oulmès transformée en argile Kaolinique.	37
Figure 16. Condition d'affleurement des argiles rouges de Safi, exploitées pour la poterie au niveau des carrières du Barrage.....	38
Figure 17. Couleur et aspect du niveau inférieur du gisement de diatomée de la région d'Oulmès. ...	39
Figure 18. Calcaire dolomitisé et four traditionnel pour la production de chaux vive.	40
Figure 19. Dispositif pour la détermination des paramètres D, P et A des géopolymères	47
Figure 20. Presse hydraulique pour la détermination de la Rc des géopolymères synthétisés.	48
Figure 21. a) Instrument TICO ; b) Mesure de Vp sur l'éprouvette de géopolymère par méthode de transmission directe.	49
Figure 22. Résumé graphique de la partie II de cette étude.....	52
Figure 23. A et B : Localisation géographique et géologique du lieu d'échantillonnage de la pouzzolane du Moyen Atlas ; C : Carrière de pouzzolane de Jbel Hebri ; D : Aspect macroscopique de la pouzzolane de Jbel Hebri.....	55
Figure 24. Micrographie en lumière naturelle d'une lame mince confectionnée dans un fragment de pouzzolane provenant de la carrière de Jbel Hebri (Moyen Atlas central).....	56
Figure 25. Diffractogramme de rayon X de la pouzzolane de Jbel Hebri (Moyen Atlas central, Maroc).	57
Figure 26. Spectre IR de la pouzzolane de Jbel Hebri (Maroc).....	58
Figure 27. A : Localisation de la province volcanique de l'Auvergne en plein Massif central français ; B : Affleurement d'une carrière de pouzzolane du Puy-de-Dôme ; C : Aspect macroscopique de la pouzzolane et D : poudre de pouzzolane finement broyée.	59
Figure 28. Diffractogramme de la pouzzolane naturelle française.....	60
Figure 29. Spectre infrarouge de la pouzzolane naturelle française.	61

Figure 30. (a) Aspect macroscopique de la perlite naturelle de Nador ; (b) Vue microscopique d'une lame mince de cette même perlite.	62
Figure 31. Diffractogramme de la perlite naturelle de Nador.	63
Figure 32. Spectre FTIR de la perlite naturelle.	64
Figure 33. Observation microscopique de l'argile kaolinique.....	65
Figure 34. Courbes ATD-ATG de l'argile kaolinique d'Oulmès.	66
Figure 35. Diffractogrammes d'argile kaolinique d'Oulmès à l'état brute (a) ; et après calcination à 700 °C (b).	67
Figure 36. Spectres FTIR de l'argile kaolinique brute (a) et après calcination à 700 °C (b).	68
Figure 37. Etapes et processus de préparation de la chaux éteinte à partir des roches calcaires.	69
Figure 38. Diffractogrammes de rayons X des laitiers de haut fourneau d'origine française utilisés dans cette étude (L1 et L2).	71
Figure 39. Spectres infrarouges des laitiers de haut fourneau (L1 et L2).....	72
Figure 40. Poudre de pouzzolane du Moyen Atlas central (Maroc).....	75
Figure 41. Poudre de chaux éteinte utilisée dans ce travail.	76
Figure 42. Solutions activatrices utilisées à différentes molarités de NaOH.....	76
Figure 43. Schéma du protocole de préparation des géopolymères.	77
Figure 44. Aspect macroscopique des géopolymères élaborés.	79
Figure 45. Evolution de la vitesse de propagation des ondes ultrasoniques (Vp) en fonction de la molarité.....	80
Figure 46. Evolution de la porosité, la densité apparente et l'absorption d'eau en fonction de la variation de la quantité de chaux éteinte ajoutée.	81
Figure 47. Effet de la teneur en chaux éteinte sur la résistance à la compression et la vitesse de propagation de l'onde P.....	82
Figure 48. Diffractogrammes des poudres de géopolymères élaborés avec des ajouts de chaux éteinte à 4, 8 et 12%.....	83
Figure 49. Analyse microstructurale du géopolymère optimal par le MEB-EDS.	84
Figure 50. Poudre de pouzzolane d'Auvergne.	90
Figure 51. Poudre des laitiers de haut fourneau L1 et L2.....	91
Figure 52. Solution activatrice utilisée ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ [8M]=1).....	91
Figure 53. Méthodologie suivie dans cette étude.	92
Figure 54. Schéma méthodologique suivi pour la synthèse des ciments géopolymères.	93
Figure 55. Dispositif et protocole de fabrication du mortier géopolymère.	94
Figure 56. Aspect macroscopique des ciments géopolymères synthétisés.....	95
Figure 57. Évolution de la résistance à la compression des ciments géopolymères en fonction du taux d'ajout de laitier L1 et L2.	96
Figure 58. Évolution de la résistance à la compression du mortier géopolymère fabriqué en fonction du temps.	97
Figure 59. Variation des vitesses de l'onde P dans les ciments géopolymères synthétisés en fonction de la teneur en laitier L1 (série 1) et L2 (série 2).	99
Figure 60. Courbes de corrélation entre la résistance à la compression (Rc) et la vitesse de l'onde P (Vp) mesurées sur des ciments géopolymères synthétisés.....	99
Figure 61. Diffractogrammes aux rayons X des matières premières par rapport à ceux des géopolymères optimaux (G^1_5 et G^2_5).	100
Figure 62. Spectre FTIR de la pouzzolane volcanique comparé à ceux des ciments géopolymères optimaux (G^1_5 et G^2_5).	101
Figure 63. Micrographie MEB avec tables d'analyse chimique EDS des géopolymères optimaux (G^1_5 et G^2_5).	102

Figure 64. Poudre de perlite naturelle de Nador.....	109
Figure 65. a) Poudre d'argile kaolinique brute ; b) Poudre d'argile kaolinique calcinée à 700 °C....	110
Figure 66. Solution activatrice utilisée.	111
Figure 67. Protocole de synthèse des géopolymères à base de PN-AKC.....	112
Figure 68. Aspect macroscopique des échantillons en fonction de la teneur en AKC.	113
Figure 69. Effet du pourcentage en argile kaolinique calcinée (AKC) sur la morphologie des géopolymères à base de la perlite (a : 0% ; b : 10% ; c : 20% ; d : 30%).....	114
Figure 70. Variation de la densité apparente et la porosité des géopolymères en fonction du pourcentage de l'AKC.	115
Figure 71. Effet de l'argile kaolinique calcinée sur la résistance mécanique des échantillons.	116
Figure 72. Effet de l'argile kaolinique sur la vitesse de propagation des ondes P dans les géopolymères synthétisés.	117
Figure 73. Corrélation entre les principaux paramètres physico-mécaniques des géopolymères synthétisés (P , M_v , R_c et V_p).....	118
Figure 74. Spectre infrarouge du géopolymère optimal comparé aux spectres des géomatériaux de départ.	119
Figure 75. Diffractogramme des rayons X du géopolymère optimal et des matières premières.....	120

Liste des tableaux

Tableau I. Applications des géopolymères en fonction du rapport molaire Si/Al).	13
Tableau II. Pétrographie et localisation des pouzzolanes utilisées dans cette étude.....	34
Tableau III. Analyses chimiques des éléments majeurs par Fluorescence X (FX) des pouzzolanes du Moyen Atlas central, carrière de Jbel Hebri.	55
Tableau IV. Composition chimique par FX de la pouzzolane française.....	59
Tableau V. Analyse minéralogique semi-quantitative par DRX de la pouzzolane française.....	60
Tableau VI. Composition chimique en éléments majeurs de la perlite naturelle de Nador.	62
Tableau VII. Composition chimique de l'argile kaolinique d'Oulmès.....	65
Tableau VIII. Composition chimique des deux laitiers L1 et L2.	70
Tableau IX. Analyse minéralogique semi-quantitative par DRX des deux laitiers (L1 et L2).	71
Tableau X. Code de numérotation des géopolymères préparés selon la quantité de chaux éteinte ajoutée et la molarité.....	78
Tableau XI. Evolution des vitesses de propagation des ondes ultrasoniques (Vp) dans les différents géopolymères élaborés.	79
Tableau XII. Nomenclature et conception des mélanges de ciments géopolymères synthétisés.....	93
Tableau XIII. Matériaux utilisés et leur pourcentage en poids correspondant.	94
Tableau XIV. Variation de la densité apparente, la porosité et l'absorption d'eau en fonction de l'ajout de laitiers L1 et L2.....	98
Tableau XV. Tableau récapitulatif des principaux paramètres physico-mécaniques des matériaux de construction conventionnels (pierres naturelles, sols stabilisés, terres cuites et mortiers de ciment).	123

INTRODUCTION GENERALE

La recherche de nouveaux matériaux de construction écologiques a connu un essor considérable au cours des dernières décennies afin de minimiser la demande croissante sur le ciment Portland, dont la production reste une activité industrielle énergivore et fortement polluante (Arikan, 2004 ; Bondar et *al.*, 2009). 190 m³ de béton à ciment Portland sont coulés, chaque seconde dans le monde, soit un moyen de 6 milliards de m³ par an ; ce qui en fait le matériau le plus largement utilisé au monde (*Planetoscope, Statistiques mondiales en temps réel* <https://www.planetoscope.com/>). Il importe de rappeler que la production d'une tonne de ciment nécessite 60 à 130 kg de combustible et 110 kWh d'électricité (De Queiroz Lamas et *al.*, 2013). Ainsi, les dernières estimations d'Akbarnezhad et *al.*, (2015) indiquent que 17% des émissions mondiales de CO₂ proviennent du secteur de la construction et de l'industrie du bâtiment. La production de ciment représente à elle seule 8% des émissions mondiales de CO₂ (Proaño et *al.*, 2020). Ceci est particulièrement grave dans le contexte actuel du changement climatique causé par les émissions massives, à travers le monde, de dioxyde de carbone (gaz à effet de serre), qui entraînent des catastrophes naturelles (inondations, sécheresse, désertification, remontées des niveaux de mers et océans, extinction d'espèces animales et végétales, etc.) et pourraient être responsables à l'avenir de l'effondrement de l'économie mondiale.

Afin de réduire la consommation d'énergie et la pollution atmosphérique liée à l'industrie du ciment, de nombreuses équipes de recherche se sont efforcées de développer de nouveaux matériaux alternatifs, plus économiques et plus écologiques que le ciment Portland. Parmi ces matériaux et sur lesquels porte notre sujet de recherche : les géopolymères. Ces derniers, tels que définis par Davidovits (1979), correspondent à une classe de matériaux de synthèse, durs, cohérents, à structure tridimensionnelle et de nature aluminosilicatée. Les géopolymères sont obtenus par une réaction chimique entre des matériaux silico-alumineux contenant une partie substantielle de la phase amorphe et une solution alcaline (Bondar et *al.*, 2011). La libération des aluminates et des silicates dans le milieu réactionnel puis leur recombinaison ; suite de réactions qui se passent à basse température, aboutissent à la formation de trois types de géopolymères : (1) poly(sialate) [-SiO₄-AlO₄-], (2) poly(sialate-siloxo) [-SiO₄-AlO₄-SiO₄-], et (3) poly(sialate-disiloxo) [-SiO₄-AlO₄-SiO₄-SiO₄-] (Davidovits, 1989).

Les géopolymères constituent des matériaux de construction très intéressants et qui présentent de nombreux avantages par rapport aux matériaux de construction traditionnels, notamment une prise rapide, une résistance élevée à la compression et à la flexion, une faible conductivité thermique et une ininflammabilité (Duxson et *al.*, 2007 ; Aziz et *al.*, 2019). En

outre, les géopolymères permettent de gagner d'une manière substantielle sur le plan économique et environnemental en réduisant l'utilisation du ciment portland ; cela apparaît clairement en considérant leur coût de production assez bas (Xu et al., 2019), leur faibles taux d'émissions de gaz à effet de serre et leur faible consommation d'énergie (prise à basse température) (Nadoushan and Ramezani pour, 2016). Par leurs propriétés technologiques et leurs nombreux avantages, les géopolymères pourraient avantageusement supplanter largement plusieurs matériaux de construction, tels que le béton de ciment Portland, les céramiques, les composites et beaucoup d'autres matériaux traditionnels à base de minéraux (Subaer et al., 2017).

Le présent travail de recherche vise à synthétiser des géopolymères à base de géomatériaux naturelles et de rejets industriels. Il tend à répondre à la demande pressante sur des matériaux de construction intelligents et innovants : économiques, écologiques et qui contribuent aux développements durables locaux et régionaux.

Notre choix de matières premières silico-alumineuse a porté essentiellement sur les géomatériaux disponibles en assez grande quantité dans différentes régions du Maroc, tels que la pouzzolane du Moyen Atlas central, la perlite de Nador, l'argile kaolinique d'Oulmès, la chaux produite autour des villes de Rabat-Salé à partir de la calcarénite et des calcaires dolomités. Comme rejets industriels, nous avons utilisé, entre autres, des laitiers de haut fourneau (scories de fusion des métaux) fournissent par deux entreprises françaises (ECOCER et JPS GRANULATS) avec lesquelles nous avons développé une coopération scientifique au cours de ce même travail.

Notre méthodologie de travail consiste à sélectionner différents géomatériaux et déchets industriels potentiellement intéressants, à les caractériser sur le plan pétrographique, minéralogique et géochimique, puis à réaliser des essais de synthèse de géopolymères sur la base d'une approche pragmatique de mélanges en proportions variables avec l'ajout de solutions activatrices selon des doses et des molarités bien précises. Finalement, les produits obtenus sont soumis à diverses méthodes analytiques afin de déterminer leurs propriétés physicomécaniques et microstructurales.

Le présent manuscrit de thèse se décline en une introduction générale, deux grandes parties et une conclusion générale. La première partie est une synthèse bibliographique exhaustive rappelant un certain nombre d'informations et de connaissances de base sur : 1/ les géopolymères en tant que matériaux autour duquel s'articule cette recherche ; 2/ les

géomatériaux marocains susceptibles d'être utilisés comme matière première pour la synthèse des géopolymères et ; 3/ les techniques d'analyse servant à la caractérisation et des matières premières utilisés et des géopolymères synthétisés. La deuxième partie est consacrée à : 1/ la présentation des résultats de la caractérisation des matières premières utilisées ; 2/ la description détaillée des travaux expérimentaux de synthèse des géopolymères et ; 3/ la présentation des résultats de la caractérisation des géopolymères synthétisés. Les différents résultats obtenus, aussi bien sur les matières premières que sur les géopolymères élaborés, sont analysés et discutés à la lumière des résultats antérieurs puisés dans une bibliographie abondante et récente. Enfin, les principaux résultats de cette recherche sont récapitulés dans la conclusion générale, où nous avons profité d'inclure les principales perspectives de la présente étude qui ne serait que l'ébauche d'un créneau de recherche potentiel sur les matériaux de construction innovants.

PARTIE I : SYNTHES BIBLIOGRAPHIQUES

Présentation

Cette première partie de la thèse se décline en trois chapitres correspondant respectivement à des synthèses bibliographiques sur les géopolymères, les géomatériaux marocains et les techniques d'analyse, que nous avons réalisée à partir de la lecture et de la compilation d'une littérature abondante sur les trois thèmes. La figure 1 est un résumé graphique de cette première partie de la thèse.

Le premier chapitre rappelle l'ensemble des informations à savoir sur les géopolymères (définition, synthèse, historique, terminologie, structure chimique, matières premières, propriétés et applications) et précise l'état actuel des connaissances scientifiques et des domaines d'applications modernes de ces matériaux.

Le second chapitre, donne un aperçu général sur les grandes lignes de la géologie du Maroc (son histoire, ses domaines structuraux et ses grandes unités pétrographiques), puis énumère les principaux gisements de substances minérales utiles (Géomatériaux) que recèle le sol marocain, tout en insistant sur les géomatériaux susceptibles d'être utilisés comme matière première dans la synthèse des géopolymères.

Quant au troisième chapitre, il expose les différentes techniques d'analyse morpho-structurales, chimico-minéralogiques et physico-mécaniques utilisées dans ce travail pour la caractérisation des matières premières ainsi que les géopolymères synthétisés.



Figure 1. Résumé graphique du contenu de la partie I de cette thèse.

Chapitre 1. Généralités et état de connaissance sur les géopolymères

1. Définition

Les géopolymères correspondent à une classe de matériaux aluminosilicates semi-cristallins, généralement synthétisés à la température ambiante ou à basse température par réaction chimique entre des matériaux aluminosilicatés amorphes broyés en poudre très fine et une solution alcaline activatrice (Van Deventer et *al.*, 2007).

2. Historique

L'activation alcaline a été découverte pour la première fois en 1940 par Purdon. Suites à ses études sur l'effet de l'incorporation d'hydroxyde de sodium (NaOH) sur une série de minéraux silico-alumineux, dont les laitiers de haut fourneau. En mélangeant un laitier avec du NaOH (5,5-7,5%), il a observé une prise du matériau avec une résistance à la compression de 27 MPa à 1 jour et de 72 MPa après 5 ans. Il est ainsi arrivé à montrer que le mécanisme de durcissement du laitier activé est régi par la dissolution de la silice et de l'alumine et la précipitation du silicate de calcium hydraté (C-S-H) ou des aluminates hydratés (Purdon, 1940).

Plus tard, Glukhovsky (1959) a mis au point un nouveau liant qu'il a appelé "sol-silicates" par activation alcaline des roches broyées. Il proposa un mécanisme général pour l'activation alcaline des matériaux contenant principalement de la silice et de l'alumine. Le modèle de Glukhovsky propose un processus qui se déroule en trois étapes : (1) destruction-coagulation, (2) coagulation-condensation et (3) condensation-cristallisation.

Dans des années 70, Joseph Davidovits, chimiste français, responsable d'un laboratoire de recherche textile à Saint-Quentin a été confronté dans ses activités au danger d'inflammabilité lié au port des blouses et des bas en nylon. Après l'horrible incendie du collège Edouard- Pailleron à Paris entre 1970 et 1973 à cause des matériaux de type polyester, il était impératif de proposer sur le marché, des matériaux ininflammables. Dans l'industrie chimique, cela étant possible grâce à l'introduction au sein du matériau des phosphines. Cependant, ces derniers constituent des produits toxiques qu'il n'est pas convenable d'utiliser, sachant que leur emploi reviendrait à remplacer un mal par un autre (Delate and Facy, 1995).

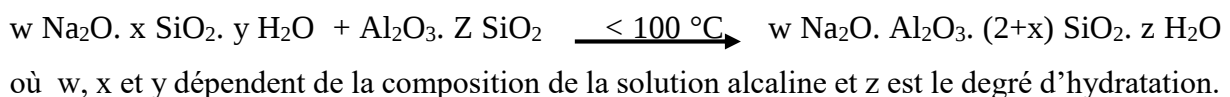
Pour pallier ce danger, Davidovits se lança activement dans cette réflexion et créa sa propre société en 1972. Son principal objectif fut de parvenir à réaliser des matières plastiques qui ne brûlent pas et qui ne fassent pas appel à des produits carbonés. Pour y parvenir, il fallait utiliser des éléments minéraux, telle la silice, mais à basse température. C'est ainsi que Davidovits découvre qu'il existe des réactions minérales tout à fait similaires à certaines réactions en chimie organique appelées polymères minéraux (Delate and Facy, 1995). Cette

découverte conduit à la transformation à basse température des argiles pour la fabrication de panneaux de particules ininflammables. Mais le choc pétrolier issu des événements de 1973 remet tout en question. L'idée impose donc à Davidovits de s'orienter vers des applications plus pointues. Dans ses travaux, il met au point des matériaux formés par une structure en chaînes composée d'unités répétitives (monomères) à base de silice et aluminium d'où le nom de « **géopolymère** » ou polymère inorganique par analogie avec les polymères organiques (Davidovits, 2002).

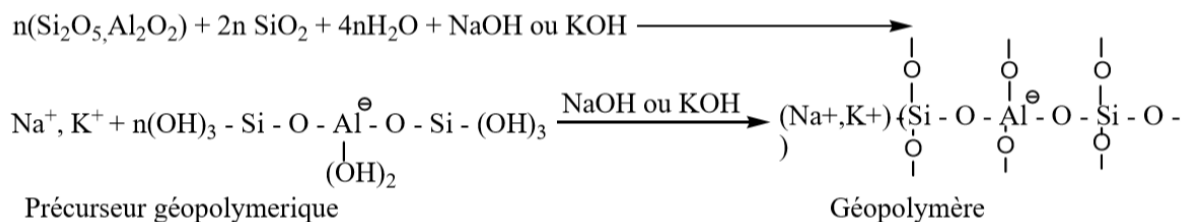
Les premiers géopolymères élaborés par Davidovits ont été synthétisés à partir d'un mélange d'argile kaolinique, de quartz et d'hydroxyde de sodium ou de potassium à basse température (150 °C). Ces géopolymères se présentent en matériaux solides ayant des propriétés mécaniques élevées (Hardjito and Rangan, 2005). Cependant ces propriétés deviennent améliorées lorsque le kaolin est converti en metakaolin par calcination à 650-750 °C pendant quelques heures. Les produits obtenus présentent des résistances au feu, des propriétés de dureté et de longévité exceptionnelles et qui sont comparables à celles des roches naturelles (Cioffi et al., 2003).

3. Processus de géopolymérisation

Concernant le processus de géopolymérisation, en 1996, Rahier et *al.*, ont suggéré que les polymères inorganiques (géopolymères) peuvent être synthétisés selon la réaction chimique suivante :



Cependant, le mécanisme de cette réaction n'est pas connu, ce qui a conduit Davidovits (1999) à proposer un processus qui fait intervenir les réactions de polycondensation des monomères (ions orthosialates). Il a pu ainsi expliquer la géopolymérisation à travers les réactions suivantes :



En 2011, Palomo et Fernández-Jiménez (2011) ont pu développer un nouveau modèle, basé non seulement sur la théorie de Glukhovsky mais également sur le mécanisme de synthèse

des zéolites, pour expliquer le processus de géopolymérisation (Fig. 2). Dans ce sens, ils ont proposé que la dissolution de l'aluminosilicate par l'attaque alcaline (consommation de l'eau) produise des espèces d'aluminates et de silicates. La libération des aluminates et des silicates dans le milieu réactionnel a toujours été considérée comme le mécanisme responsable de la conversion des particules solides en un gel au cours de la réaction de géopolymérisation. En revanche, les phénomènes qui ont lieu effectivement dans la conversion des particules en un gel dans des conditions fortement basiques générées lors de la synthèse des géopolymères n'ont jamais été confirmés. Une fois dissoutes, les espèces libérées passent dans la phase aqueuse, qui contient principalement des espèces silicatées (silicates alcalins) et des ions de sodium et d'hydroxyde. Un mélange complexe de silicates, d'aluminates et d'aluminosilicates se forme, générant une solution d'aluminosilicate sursaturée avec un temps de sursaturation variable en fonction des conditions de traitement des matières premières, de la composition de la solution et des conditions de synthèse. Cette sursaturation de la solution entraîne des interactions entre les espèces qui conduisent à la formation d'un gel qui, par le phénomène de croissance, progresse vers des réseaux de grande taille (Palomo and Fernández-Jiménez, 2011).

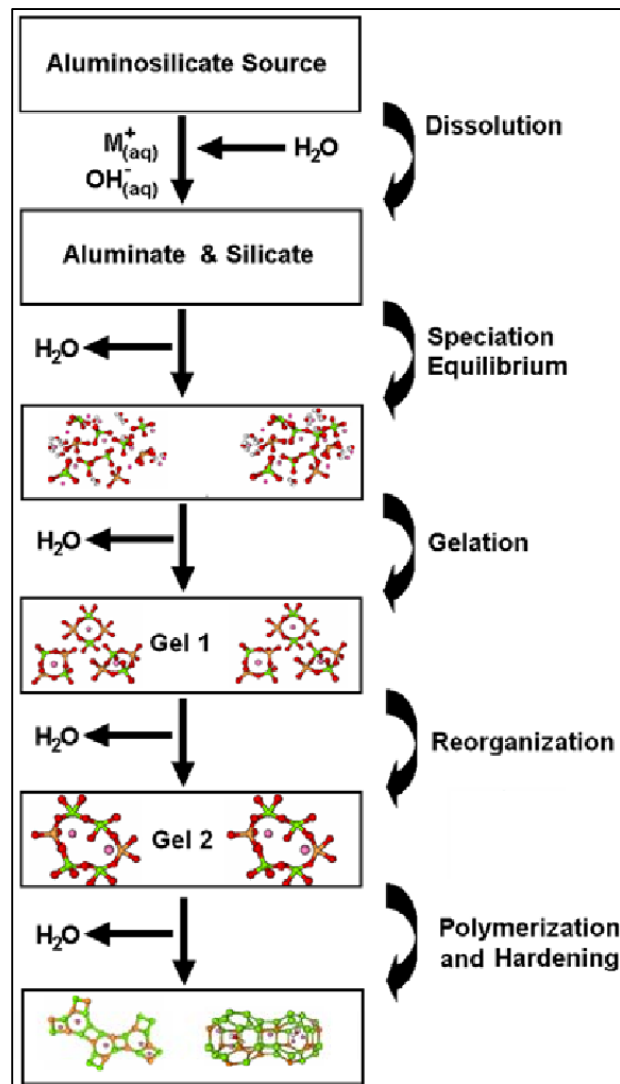


Figure 2. Modèle conceptuel pour les processus de géopolymérisation (Palomo and Fernández-Jiménez, 2011)

4. Terminologie et structure chimique des géopolymères

Les géopolymères sont des aluminosilicates appelés poly(sialate) et sont l'équivalent inorganique des polymères organiques. Sialate est une abréviation de silico-oxo-aluminate et le réseau de géopolymères, également appelé réseau sialate, est constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 alternativement liés entre eux par des atomes d'oxygène. Leur structure amorphe est une succession de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 (Fig. 3) qui peut être rapprochée de celle observée dans certaines zéolites, mais avec une structure amorphe (Davidovits, 1994a ; Van Jaarsveld et *al.*, 1999). La position de l'aluminium sur les sites habituellement occupés par le silicium (Fig. 3 et 4), provoque un déficit de charge compensé par les cations M^+ (Na^+ ou K^+) dont la présence est

essentielle pour maintenir la neutralité de la matrice (Fig. 4). La charge négative dans la structure du sialate est due à la substitution de l'ion Si^{4+} par l'ion Al^{3+} .

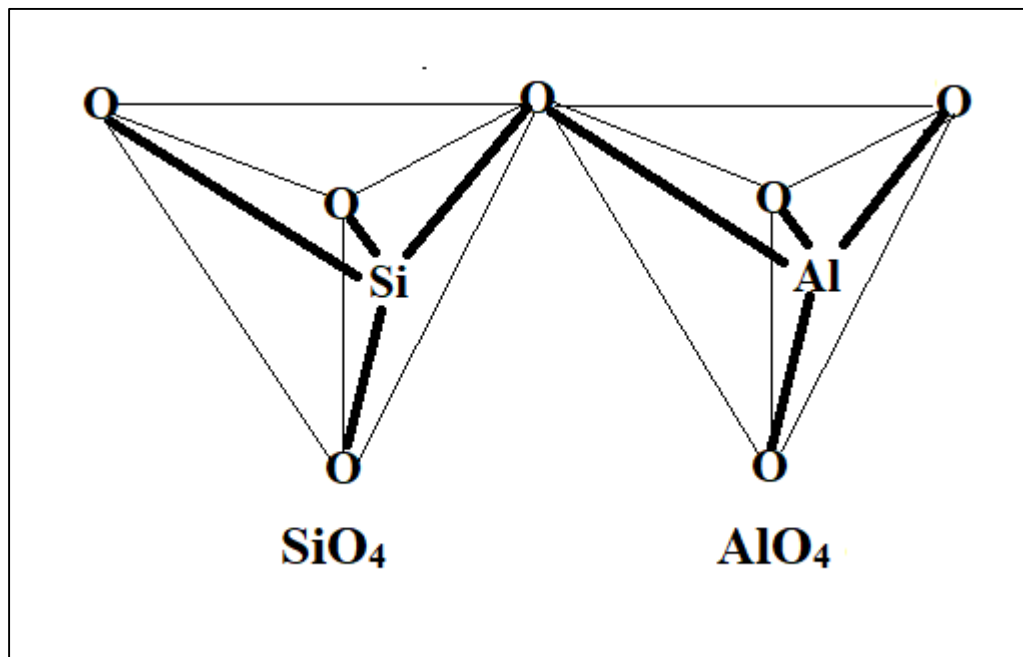


Figure 3. Tétraèdres AlO_4 et SiO_4 (Davidovits, 1991a).

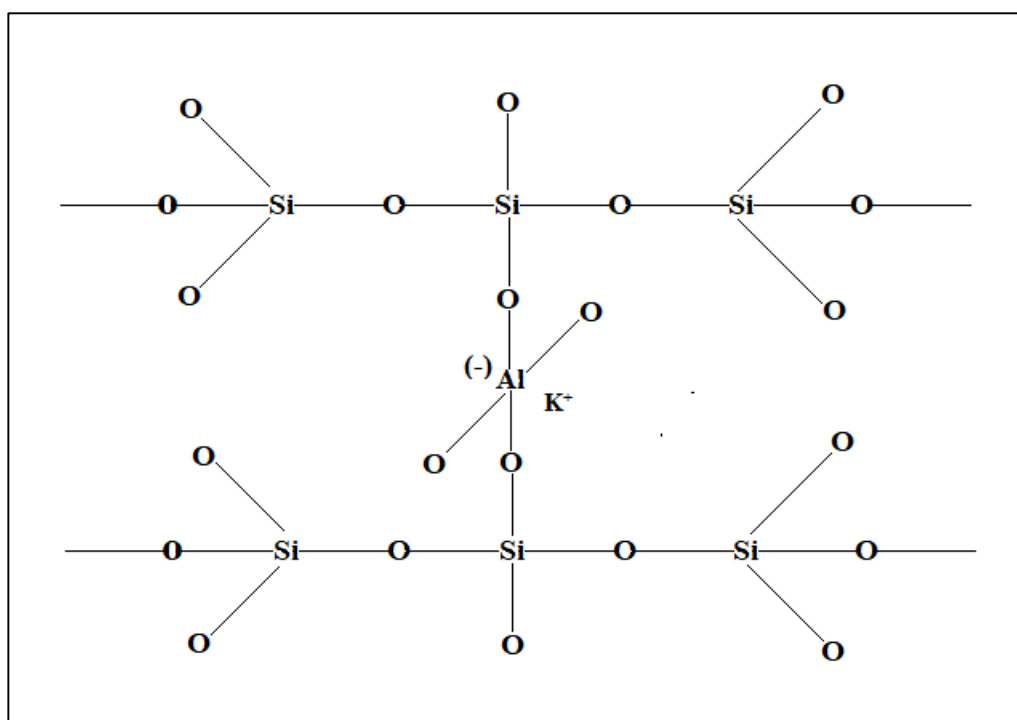


Figure 4. Géopolymère poly (sialate-siloxo) résultant d'une géo-synthèse (Davidovits, 1991a).

Les poly(sialates) sont décrits comme étant des chaînes et des anneaux de polymères avec des cations Si^{4+} et Al^{3+} en coordination IV, avec des anions O^{2-} (Davidovits, 1991a). Les

variations de composition des géopolymères permettent ainsi d'obtenir des matériaux de structures différentes et qui se distinguent par leur rapport Si/Al. La figure 5 présente les trois premiers composés de la famille des géopolymères définis par J. Davidovits (1991a), à savoir : le poly(sialate), le poly(sialate-siloxo) et le poly(sialate-disiloxo).

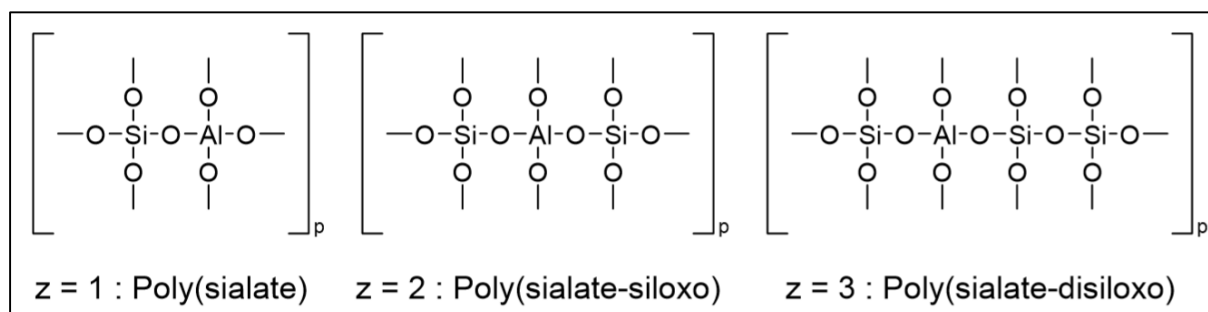


Figure 5. Classes des différents géopolymères en fonction du rapport molaire Si/Al (Davidovits, 1991a).

- **Poly(sialate) Si/Al =1.** Polymères en chaîne et en cycle qui résultent de la polycondensation des monomères : ortho-sialate $(\text{OH})_3\text{-Si-O-Al-(OH)}_3$.

- **Poly(sialate-siloxo) Si/Al =2.** Polymères considérés résultat de la condensation de l'ortho-sialate avec l'acide ortho-silicique Si(OH)_4 .

- **Poly(sialate-disiloxo) Si/Al =3.** Polymères résultant de la condensation de l'ortho-sialate avec deux molécules acides ortho-silicique Si(OH)_4 .

En fonction de la valeur du rapport Si/Al, Davidovits (Davidovits, 2008) a proposé des applications pour les géopolymères comme indiqué dans le tableau I.

Tableau I. Applications des géopolymères en fonction du rapport molaire Si/Al (Davidovits, 2008).

Si/Al	Applications
1	Briques, céramique, protection contre le feu
2	Ciments à faible teneur en CO_2 , béton, encapsulation de déchets radioactifs et toxiques
3	Composites résistant à la chaleur et équipements de fonderie
>3	Produits d'étanchéité pour l'industrie

Les géopolymères ont une structure amorphe ou semi-cristalline selon la température de condensation du matériau. Ainsi, les matériaux amorphes sont obtenus à des températures allant de 20 à 90 °C tandis que les polymères cristallins sont obtenus pour des températures allant de 150 à 200 °C. Ces derniers ont une structure similaire à celle des zéolites A (Cioffi et *al.*, 2003). La figure 6 présente un modèle de cette structure proposé par Barbosa et *al.*, (2000).

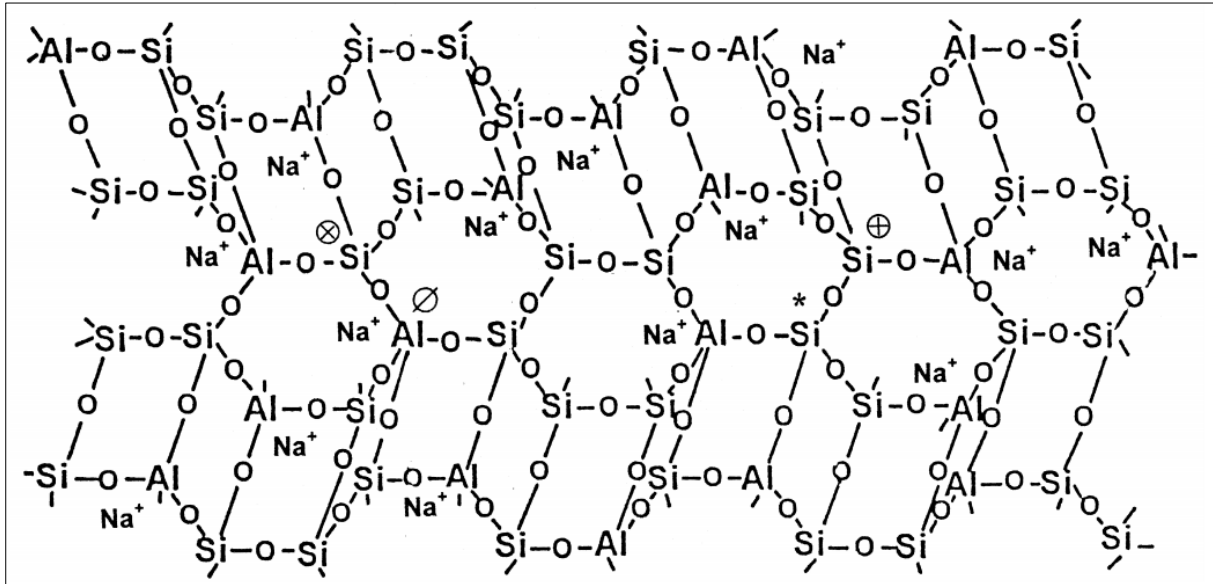


Figure 6. Structure des géopolymères proposée par Barbosa et *al.* (Barbosa et *al.*, 2000).

5. Chimie de géopolymérisation

L'activation alcaline des matériaux silico-alumineux est un processus complexe qui n'a pas encore été entièrement bien décrit. La réaction des matériaux silico-alumineux dans un environnement fortement alcalin résulte, d'une part, de la rupture des liaisons Si-O-Si, Si-O-Al et Al-O-Al et, d'autre part, de la formation de deux nouvelles phases dont le mécanisme semble être un processus nécessitant une solution ("synthèse en solution"). La pénétration des atomes d'Al dans la structure originale du Si-O-Si est une caractéristique importante de cette réaction. Des gels d'aluminosilicates sont essentiellement formés. Leur composition peut être caractérisée par la formule : $M_p [(SiO_2)_z AlO_2]_p \cdot w H_2O$ où p est le degré de polymérisation, z est le rapport molaire Si/Al. Un gel C-A-S-H peut également être formé en fonction de la composition des matières premières de départ et des conditions de réaction. Des molécules d'eau ou de H_2O secondaire peuvent également être formées au cours de ces réactions (polycondensation) (Ana, 2014).

Le processus d'activation alcaline a d'abord été étudié en détail par Davidovits (1991b) qui a développé et breveté un liant obtenu à partir de l'activation alcaline du métakaolin. Le mécanisme de formation des géopolymères a également été décrit plus tard par d'autres chercheurs (Xu and Van Deventer, 2000 ; Němeček, 2009 ; Palomo and Fernández-Jiménez, 2011). Ces auteurs ont étudié la formation des géopolymères à partir de cendres volantes et ont trouvé que la géopolymérisation se fait en trois étapes (Fig. 2) :

- **Dissolution du matériau silico-alumineux par l'action des ions hydroxyde.** La géopolymérisation commence avec l'hydratation du matériau aluminosilicate. Elle est suivie par la phase de dissolution, c'est-à-dire, la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al pour former des précurseurs réactifs $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ en solution, ce qui se traduit par l'équation suivante (Xu and Van Deventer, 2000) :

$$\text{Aluminosilicate} + \text{MOH} \longrightarrow \text{M}^+ \text{OSi}(\text{OH})_3^- + \text{M}^+ \text{Al}(\text{OH})_4^-, (\text{M}^+ = \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+)$$
- **Transport, orientation ou condensation des ions précurseurs en monomères.** Les précurseurs aluminosilicatés dans la solution alcaline sont mobiles et se comportent de manière thermodynamiquement stable avant d'être gélifiés. La condensation se produit entre les ions aluminates et les espèces silicatées formées et dépend de la concentration de silicium dans le milieu. Si le mélange est réalisé avec un faible rapport Si / Al = 1, la condensation se produit entre l'ion aluminate et les espèces silicatées ; un polymère appelé poly(sialate) est obtenu ; pour un rapport Si/Al >1, les espèces silicatées formées par réaction avec la silice ont tendance à former les oligomères silicatés et ces derniers se condensent à leur tour avec l'ion aluminate pour former un réseau 3D rigide de poly(sialate-siloxo) ou poly(sialate-disiloxo) (Cioffi et al., 2003).
- **Polymérisation /polycondensation des monomères en structure polymérique.** Au cours de la réaction de polycondensation, les oligomères formés se condensent pour donner un réseau tridimensionnelle (3D) de poly(sialate-siloxo) et de poly(sialate-disiloxo) (Cioffi et al., 2003). Lorsque la concentration en précurseur devient supérieure à la concentration de saturation, la polymérisation des Al^{3+} et Si^{4+} est immédiate.

6. Matières premières utilisées pour la synthèse des géopolymères

6.1. Matériaux silico-alumineux

Les matériaux silico-alumineux utilisés pour la synthèse des géopolymères doivent être riches en silice (SiO_2) et en alumine (Al_2O_3) amorphes. Leur choix dépend de plusieurs facteurs dont la disponibilité, le coût et le type d'application. Ces matériaux peuvent être naturels (kaolin, micas, andalousite, spinelle, illite, scories volcaniques) ou synthétiques (métakaolin, cendres

volantes, sous-produits calcinés ou résidus miniers industriels) (Hardjito and Rangan, 2005). L'amorphisation de certains matériaux conduit à des produits ayant une résistance à la compression élevée par rapport aux produits obtenus à partir de matériaux non amorphisés (argile kaolinique et certains minéraux naturels) (De Silva et *al.*, 2007). Parmi les matériaux d'aluminosilicatés les plus couramment utilisés on note :

- ♦ **Le métakaolin.** Matériau riche en silice et en alumine, obtenu par calcination (autour de 700 °C) du kaolin brut qui contient de la kaolinite comme minéral principal. C'est un matériau amorphe métastable avec une grande réactivité. Sa réaction avec des solutions alcalines entraîne la formation d'un géopolymère avec des performances mécaniques élevées. Les propriétés pouzzolaniques de la metakaolinite dépendent de plusieurs facteurs :
 - ✓ **La cristallinité** : une kaolinite bien cristallisée donne après amorphisation une metakaolinite moins réactive (Kakali et *al.*, 2001).
 - ✓ **La température de calcination.** une température de calcination d'environ 700 °C conduit à une metakaolinite très réactive (Akolekar et *al.*, 1997 ; Kaloumenou et *al.*, 1999 ; Kakali et *al.*, 2001 ; Elimbi et *al.*, 2011).
 - ✓ **La granularité.** les particules de petite taille confèrent une grande surface spécifique et par conséquent une grande réactivité (Rahier et *al.*, 2003 ; Diaz et *al.*, 2010).
- ♦ **Les cendres volantes.** Ce sont des sous-produits des centrales thermiques au charbon. Selon le type de charbon (anthracite, bitumineux, lignite), le type de brûleur et les conditions d'opération, la combustion produit également des quantités variables d'oxyde d'azote et de soufre, ainsi que des résidus minéraux, dont la majeure partie s'échappe avec les gaz de combustion : les cendres volantes. Les particules minérales entraînées avec les gaz de combustion sont le résultat de la fusion des minéraux cueillis avec le charbon lors de l'extraction de ce dernier : mort-terrain, gangue, inclusions minérales dans le charbon. La fusion des matières minérales à haute température génère des particules sphériques très fines qui sont produites par un processus de refroidissement rapide. Les cendres volantes sont principalement constituées de silicium, d'aluminium et d'oxyde de fer ; les principaux composants de la croûte terrestre. En raison de leur composition chimique et de leur réactivité, ces particules sont similaires aux particules de ciment Portland, qui est utilisé dans la construction d'ouvrages ou d'infrastructures en béton. Dans l'activation alcaline des cendres volantes,

le principal produit de réaction obtenu est un gel d'aluminosilicate amorphe ayant une structure tridimensionnelle similaire au gel obtenu dans le cas du métakaolin (Ana, 2014). Il existe trois classes de cendres volantes : les cendres volantes de classe C qui proviennent du lignite et qui sont riches en CaO ; les cendres volantes de classe F qui sont pauvres en CaO, proviennent de la combustion du charbon et qui sont les plus utilisées pour l'élaboration des géopolymères en raison de leur faible teneur en CaO (Xu and Van Deventer, 2002) et ; les cendres volantes de classe N qui sont des aluminosilicates naturels ou synthétiques avec une somme d'oxydes de silicium, d'aluminium et de fer supérieure à 70% et qui ont une teneur en SO₃ inférieure à 4% (Tironi et *al.*, 2013).

- ♦ **Le laitier de haut fourneau.** C'est un coproduit du traitement du minerai de fer pour l'obtention de la fonte. Après un refroidissement rapide, le matériau silico-alumineux formé, très riche en calcium, présente des phases peu cristallisées sous une forme de verre dépolymérisé (Tsuyuki and Koizumi, 1999). Ce résidu solide est ensuite broyé pour produire une poudre fine, très réactive, et dont les caractéristiques et la composition varient selon le minerai de base et le type de traitement. Les facteurs clés influençant la performance du laitier sont sa granulométrie, sa teneur en calcium par rapport au silicium et les cations tels que Mg²⁺ et Fe²⁺ (El Idrissi, 2016).

Le laitier de haut fourneau est le précurseur de référence pour l'activation alcaline dans des systèmes riches en calcium. Cependant, ce matériau est très demandé pour être utilisé dans les ciments recomposés, où le taux de substitution du ciment Portland peut atteindre jusqu'à 95% (NF EN 197-1). L'utilisation du laitier dans ce type de contexte s'approche de son activation alcaline, puisque le ciment fournit au laitier un milieu suffisamment basique pour accélérer son processus d'hydratation et la formation de gels C-S-H/C-A-S-H (Gruyaert et *al.*, 2010). Ce type de ciments se caractérise par une bonne résistance mécanique en plus une durabilité élevée face aux attaques acides et sulfatiques (Cao et *al.*, 1997 ; Binici and Aksoğan, 2006). En activation alcaline, le laitier a été largement étudié et utilisé depuis les travaux de Purdon (1940) et jusqu'aux études plus récente (Richardson et *al.*, 1994 ; Wang and Scrivener, 1995 ; Fernández-Jiménez et *al.*, 1999 ; Bernal et *al.*, 2013 ; Bastani and Behfarnia, 2020 ; Aziz et *al.*, 2021).

6.2. Solution activatrice

L'utilisation d'activateurs fortement alcalins est essentielle pour que la réaction de géopolymérisation ait lieu. La fonction des activateurs alcalins est d'accélérer la dissolution de la source d'aluminosilicate en favorisant la formation d'hydrates stables peu solubles et la formation d'une structure compacte avec ces hydrates. Les propriétés physico-chimiques des activateurs jouent un rôle important dans le comportement du matériau activé. Les activateurs généralement utilisés sont des hydroxydes ou des sels alcalins, dont les plus utilisés et les plus avantageux économiquement sont le NaOH, le Na_2CO_3 , le $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ et le Na_2SO_4 . Certains activateurs potassiques (KOH, $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$,...) ont été utilisés dans certaines études de laboratoire. Cependant, leur application industrielle est très limitée, en raison de leur disponibilité et de leur coût.

6.2.1. Hydroxyde de sodium (NaOH)

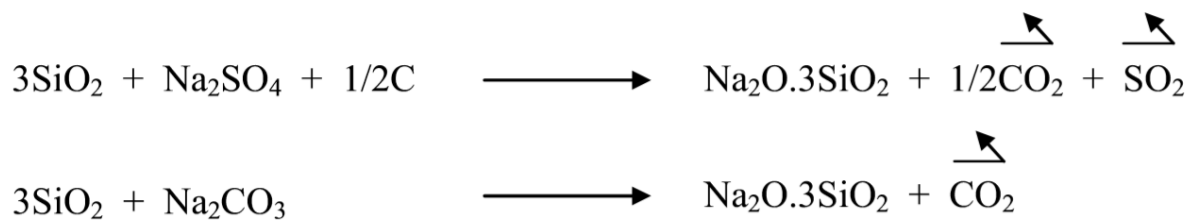
L'hydroxyde de sodium, ou soude caustique, est l'un des composés simples les plus largement utilisés dans l'industrie chimique (Fig. 7). La soude caustique est produite par l'électrolyse d'une saumure (eau saturée en sel). Ce processus est responsable de la libération de la majeure partie de l'énergie (95%) nécessaire à la production de la soude caustique. Cette base forte est couramment utilisée pour activer les matériaux pour former les géopolymères. D'un point de vue environnemental, la production de NaOH contribue également au réchauffement climatique. La réaction de dissolution du NaOH est exothermique, elle dégage une grande quantité de chaleur avec une augmentation de la température jusqu'à ce qu'elle atteigne une température proche de celle du point d'ébullition de l'eau, 100 °C, ce qui peut provoquer des éclaboussures dangereuses. C'est un produit qui doit donc être manipulé avec précaution et en utilisant les équipements de protection individuels (EPI : gants, lunettes de protection, blouse, etc.).



Figure 7. Hydroxyde de sodium (NaOH).

6.2.2. Silicate de sodium (Na_2SiO_3)

Le silicate de sodium se présente à l'état solide ou liquide (Fig. 8). La forme liquide (solution) est la plus couramment utilisée dans le domaine des géopolymères. Elle est obtenue par dissolution sous pression à des températures de 140-160 °C de silicates de sodium cristallins fabriqués à haute température (≈ 1400 °C) à partir de carbonate ou de sulfate de sodium et de sable siliceux selon les réactions suivantes (Tognonvi, 2009) :



Les solutions de silicate de sodium sont caractérisées par le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ généralement noté « n », plus le « n » est élevé, plus la viscosité de la solution est élevée. Aussi, leur champ d'application est fortement dépendant de la valeur de « n », qui peut varier de 0,25 à 2,5 pour les solutions commerciales (Shi et *al.*, 2006). C'est un composé qui est utilisé dans divers domaines tels que l'industrie du ciment, les réfractaires, l'industrie textile, etc. (Shi et *al.*, 2006). Comme pour tout composé basique et en raison de sa nature corrosive, la manipulation de la solution de silicate de sodium doit être effectuée avec précaution.

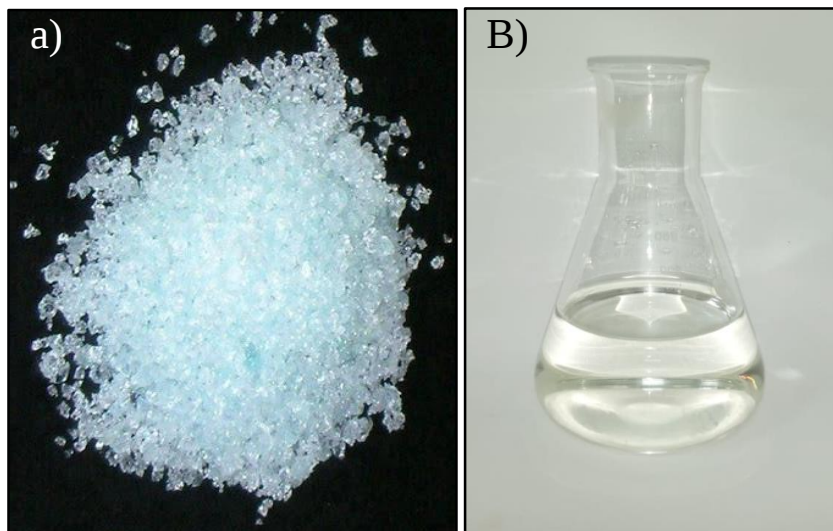


Figure 8. a) silicate de sodium solide ; b) silicate de sodium liquide.

A noter qu'en raison de la faible quantité de la solution activatrice (NaOH et Na_2SiO_3) nécessaire pour activer les matériaux, son impact environnemental reste négligeable par rapport à la quantité de ciment nécessaire pour fabriquer du béton à partir de ciment Portland ordinaire.

7. Propriétés physico-chimiques des géopolymères

7.1. Résistance à la compression

Les propriétés mécaniques à 28 jours d'un géopolymère ou d'un ciment d'activation alcaline sont connues pour être compétitives avec celles d'un ciment hydraulique. Les géopolymères ont souvent des résistances à la compression très élevées à jeune âge. Le maximum étant atteint après 7 jours qui est l'équivalent de 28 jours du ciment Portland ou aux 90 jours des réactions pouzzolaniques. Cependant, le développement de la résistance mécanique est étroitement lié aux différents rapports molaires régissant la réaction de géopolymérisation (Fernández-Jiménez et *al.*, 1999 ; Duxson et *al.*, 2007).

7.2. Résistance aux milieux acide

Les matériaux géopolymères ont depuis leur invention démontrés une grande résistance aux attaques acides (Engelhardt et *al.*, 1982; Wastiels et *al.*, 1994). Cette caractéristique a

présenté un enjeu économique important pour l'application de ces matériaux dans des domaines tels que la construction et le nucléaire (Aly et *al.*, 2008), ce qui a donné lieu à un grand nombre de brevets (Silverstrim et *al.*, 1997 ; Shi, 2004 ; Johnson, 2007). Ces données sont basées sur l'étude de la perte de masse des matériaux lors de leur immersion dans un environnement acide. Ce test, couramment utilisé pour le ciment Portland, était censé refléter l'altération du matériau (Provis et *al.*, 2009 ; Van Deventer et *al.*, 2010). Des recherches récentes de Lloyd et *al.*, (2012) ont montré l'altération du ciment Portland en milieu acide en utilisant la profondeur de la corrosion, contredisant ainsi les études précédentes. De plus, le ciment est en partie constitué d'éléments alcalins, qui sont des espèces qui passent rapidement en solution. Des travaux antérieurs ont montré que la valeur du pH de la solution d'immersion se stabilise à une valeur de pH supérieure à 10 après seulement dix minutes, ce qui est la valeur naturelle d'un géopolymère. L'analyse de la résistance chimique, effectué par Davidovits (2008) sur les géopolymères et autres matériaux (ciment Portland, laitier et aluminat de Ca) dans des solutions de HCl (5%) et H₂SO₄ (5%) (Fig. 9) révèle que les géopolymères ne montrent pas de changement significatif contrairement aux autres matériaux.

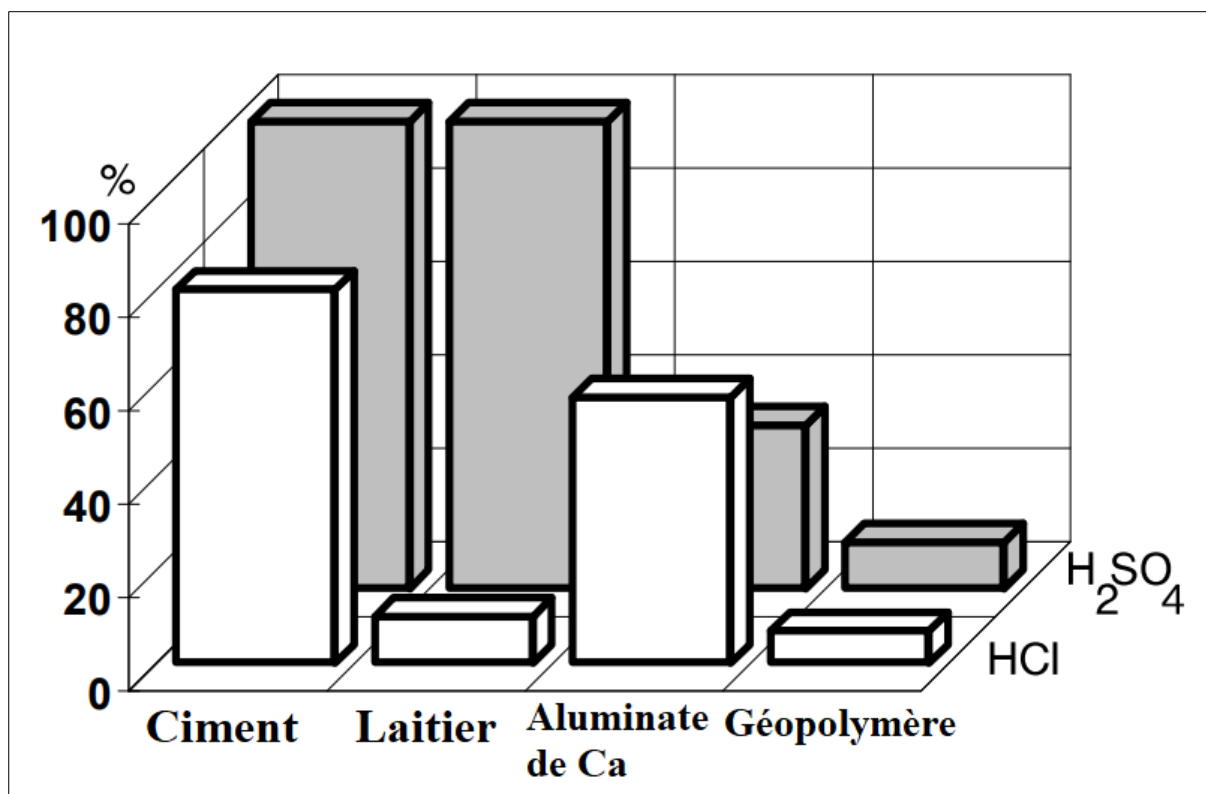


Figure 9. Comparaison de la perte de masse en milieu acide (solutions acides à 5 %) pour le ciment Portland, le laitier /Portland, le ciment aluminat de calcium et le géopolymère (Davidovits, 2008).

7.3. Gestion des déchets toxiques

Les matériaux zéolitiques sont connus pour leur capacité à adsorber les déchets chimiques toxiques. Les géopolymères se comportent de la même manière que les zéolithes et les feldspathoïdes. Ils immobilisent les déchets élémentaires dangereux dans la matrice géopolymérique, et agissent comme un liant pour convertir les déchets semi-solides en un solide adhésif. Les éléments dangereux présents dans les déchets mélangés à des composés géopolymères sont "bloqués" dans le cadre tridimensionnel de la matrice géopolymère/zéolithique (Davidovits, 1994b).

Les ciments géopolymères conçus pour le confinement des déchets permettent un développement précoce de haute résistance qui peut être amélioré avec l'adjonction de dispositifs de préchauffage par micro-ondes visant à élever la température intérieure de la forme de déchet jusqu'à 30-35 °C. Après durcissement à température ambiante, on obtient des formes de déchets géopolymères solides, monolithiques et à haute résistance (résistance à la compression de 100 MPa). Le traitement à température ambiante des formes de déchets à base de géopolymère concerne essentiellement l'élimination sûre et inoffensive des déchets toxiques

et dangereux et des résidus miniers. La méthode consiste à produire un matériau inoffensif avec une résistance mécanique et une résistance aux acides améliorées (Davidovits, 1994b).

Beaucoup de sols contaminés contiennent des composés toxiques à la fois inorganiques et organiques. Pour les déchets présentant ces deux dangers (déchets mixtes), l'immobilisation in situ offre les avantages d'un traitement en une seule étape, à savoir la rapidité et l'économie. Selon Dole (1989), sans aucun traitement, ces matières dangereuses nécessitent une décharge spéciale avec double revêtement en plastique et en argile et des systèmes de collecte des lixiviats. Ces décharges de déchets dangereux doublées sont difficiles et coûteuses à installer. De plus, elles nécessitent une surveillance à long terme (30 ans) et présentent un taux d'échec élevé au cours de la première décennie. D'autre part, les monolithes en géopolymère sont plus faciles à installer et ne nécessitent pas d'entretien. La surveillance devient sans conséquence car les matériaux géopolymères ne conduisent pas de quantités d'eau mesurables.

8. Application des géopolymères

Le béton géopolymère est un matériau innovant et se présente comme une alternative potentielle au béton ordinaire à base de ciment Portland pour une utilisation dans l'industrie de la construction. Comme déjà mentionné au début de ce chapitre, les matériaux activés sont connus depuis 1940, mais ce n'est que tout récemment qu'ils ont connu un regain d'intérêt, probablement en raison de leur faible consommation d'énergie et leur respect de l'environnement par comparaison au ciment Portland. Cependant, en raison de la grande variété de matériaux pouvant être activés, les chercheurs s'efforcent de généraliser l'optimisation des formulations, ce qui constitue une entrave ou une réticence à son application. De plus, bien que ces matériaux semblent avoir une meilleure durabilité que le ciment Portland, les techniques utilisées pour caractériser leur durabilité sont celles conçues pour le ciment Portland. Le mécanisme d'hydratation, la nature et la structure du gel formé sont totalement différents, ce qui peut conduire, dans certains cas, à une surestimation ou une sous-estimation des propriétés des géopolymères.

Cette nouvelle génération de matériaux, qu'ils soient utilisés tels quels ou renforcés par des charges, trouvent déjà de nombreuses applications dans divers domaines industriels en raison de leurs multiples propriétés technologiques et techniques (Tchakouté Kouamo, 2013 ; Chougan et *al.*, 2020 ; Sun et *al.*, 2020 ; Novais et *al.*, 2020) . Parmi les divers domaines d'utilisation des géopolymères on note :

- ◆ Objets d'art et décoratifs.

- ◆ Panneaux de géopolymères mousseux (expansés) pour isolation thermique.
- ◆ Matériaux de construction de haute technologie.
- ◆ Carreaux céramiques à faible énergie.
- ◆ Ciment et béton géopolymère.
- ◆ Restauration et renforcement des infrastructures.
- ◆ Industrie automobile.
- ◆ Industrie militaire et aérospatiale.
- ◆ Gestion des déchets toxiques et nucléaires.
- ◆ Médecine (biomatériaux et comblement osseux).

9. Comparaisons entre le ciment Portland et le ciment géopolymère

Au cours des dernières années, les géopolymères ont été considérés comme un substitut potentiellement plus écologique du ciment Portland. Le ciment Portland et le ciment géopolymère se distinguent plus particulièrement par les caractéristiques suivantes :

- ◆ ***Matière première abondante.*** Tout composé pouzzolanique ou aluminosilicaté qui se dissout rapidement dans une solution alcaline peut être considéré comme source de production de matériau géopolymère (Li et *al.*, 2004).
- ◆ ***Économie d'énergie et protection de l'environnement.*** Les ciments géopolymères ne nécessitent pas une consommation d'énergie importante. Le traitement thermique des aluminosilicates naturels (kaolinite, halloysite...) à des températures relativement basses (500-800 °C) fournit une matière première de qualité, consommant moins de 80% de l'énergie consommée dans la production du ciment Portland (1400-1500 °C). De plus, la production de ciments géopolymères émet moins de 90% de dioxyde de carbone (gaz à effet de serre) que le ciment Portland (Davidovits, 1994c).
- ◆ ***Prise rapide.*** Les bétons géopolymères peuvent acquérir 70% de leur résistance à la compression dans les quatre premières heures, alors que le béton normal n'atteint cette résistance qu'après plusieurs jours (Barbosa et *al.*, 2000).
- ◆ ***Bonne stabilité volumique.*** Les bétons ou mortiers géopolymères ont un faible retrait par rapport aux ciments Portland, le retrait étant responsable de la fissuration observée avec les bétons à base de ciment Portland (Li et *al.*, 2004).

Chapitre 2. Aperçu sur la géologie du Maroc et ses potentialités en géomatériaux

1. Contexte géologique et domaines structuraux

Le Maroc se situe à l'extrémité nord-ouest de l'Afrique et se trouve, sur le plan géologique, à la limite entre les plaques tectoniques Eurasienne au nord et la plaque africaine au sud. Par cette position, le sol marocain a connu une longue et tumultueuse histoire géologique. Cela se traduit par une grande diversité structurale et pétrographique (Fig. 10).

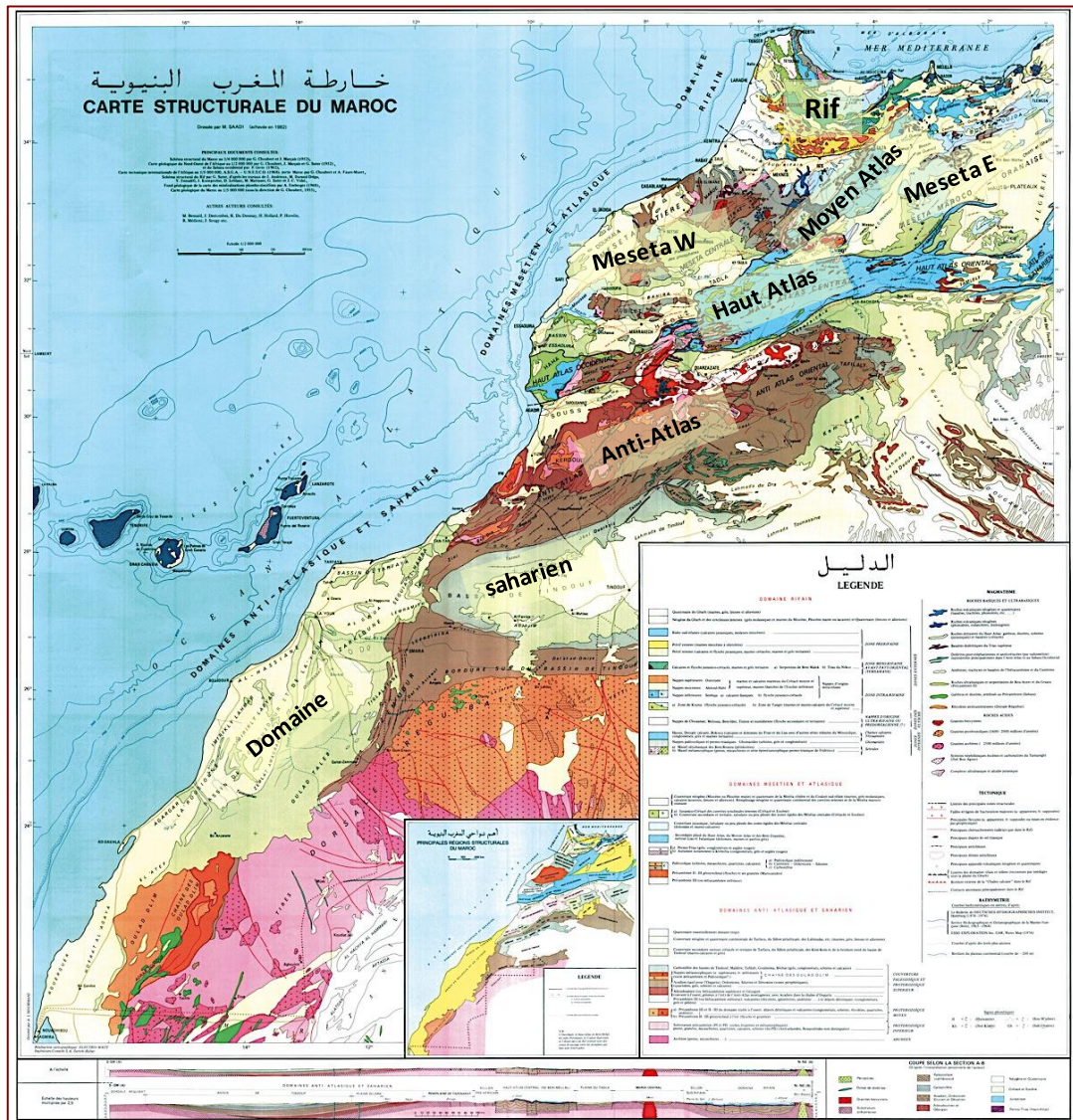


Figure 10. Carte géologique du Maroc au 1/2.000.000, montrant les 5 principaux domaines structuraux. (Ministère de l'Énergie, des Mines et de l'Environnement, Direction de la Géologie, 1982).

Au cours de sa longue histoire géologique plusieurs cycles orogéniques se sont succédés, contribuant chacun, par son contexte géodynamique et son ampleur, à façonner le territoire marocain en cinq grands domaines structuraux : Saharien, Anti-Atlasique, Atlasique, Mésétien et Rifain (Fig. 10). Chacun de ces cinq domaines est composé de roches de nature et d'âges différentes et d'une histoire géologique marquée par des phases orogéniques, allant du plus ancienne (précambrienne > 540 Ma) jusqu'au plus récente (alpine < 1,8 Ma), en passant par les orogénèses calédonienne (-540 à -390 Ma) et l'hercynienne (-390 à -245 Ma). Ci-dessous, nous exposons brièvement les grandes lignes géologiques de chaque domaine structural selon les travaux de Michard et *al.*, 2010 et Piqué et Bouabdelli, (2000)

1.1. Domaine Saharien

Il s'étend dans l'extrême sud du Maroc et, au-delà du territoire marocain, dans les pays voisins (Mauritanie et Mali). Les terrains d'âge précambrien forment le socle cristallin, recouvert par de séries sédimentaires de couverture, souvent tabulaires, mais parfois plissées. La plus ancienne série (-2000 Ma) est connue dans la dorsale de Rguibate (Fig. 10). Elle est surmontée au nord par des séries paléozoïques (bassin de Tindouf) et à l'ouest par des séries d'âge méso à cénozoïques (plaine côtière).

1.2. Domaine Anti-Atlasique

C'est l'ensemble compris entre le domaine nord-saharien et celui de Haut-Atlas dont il est séparé sur presque toute sa longueur par le couloir sud-atlasique (Fig. 10). Ce domaine forme un bombement dans lequel les altitudes, élevées à l'ouest et au centre, diminuent en direction de l'est vers le Tafilalt. L'Anti-Atlas présente une structure anticlinale disposée grossièrement E-W, à cœur précambrien et à flancs paléozoïques (Piqué and Bouabdelli, 2000).

1.3. Domaine Mésétien

Il s'étend au Nord de l'Anti-Atlas et représente la chaîne hercynienne plissée, puis érodée avant d'être recouverte en discordance par les séries mésozoïques et cénozoïques. La chaîne du Moyen Atlas, orientée NE-SW, sépare ce domaine en deux parties : la Meseta occidentale et la Meseta orientale (Fig. 10). Dans ces deux domaines, le Paléozoïque forme des boutonnières ou massifs, séparés cartographiquement par une couverture post-paléozoïque.

1.4. Domaine Atlasique

Les chaînes de Haut et du Moyen Atlas représentent l'élément morphologique le plus important du Maroc. Le Haut Atlas, en direction E-W à WSW-ENE, sépare le moyen Maroc, peuplé et cultivé, des domaines anti-atlasique et saharien beaucoup moins peuplés et arides. Le Moyen Atlas, d'orientation E-SW, isole le Maroc oriental des contrées occidentales. Le Haut et

le Moyen Atlas sont constitués de couches de terrains essentiellement calcaires surtout mésozoïques plissées et soulevées, englobant des noyaux de terrains paléozoïques.

1.5. Domaine Rifain (Rif)

C'est le domaine le plus septentrional du Maroc qui le met en contact avec la mer méditerranée et qui correspond à une partie de la chaîne alpine péri-méditerranéenne. Il dessine l'arc de Gibraltar et montre un relief redressé (J. Tidirrhine : 2.452 m) et bien armé par des roches très dures (la dorsale calcaire). Au nord, elle plonge de façon abrupte dans la mer. Autour de Ouezzane et de Chaouène, c'est le Moyen Rif, d'altitude plus basse, mais de climat encore assez humide. Au sud, le Prérif est un ensemble de basses collines à relief mous.

2. Substances minérales utiles

La nature pétrographique et structurale très variée fait que le sol marocain recèle une importante richesse en substances minérales utiles (phosphates, charbon fossile, métaux de base, métaux précieux, roches et minéraux industriels). La diversité et la valeur commerciale des substances minérales exploitées au Maroc jouent un rôle fondamental dans le développement socioéconomique du pays. Cette importance est perceptible à travers la contribution du secteur minier au Produit Intérieur Brut (PIB) à la hauteur de 2,5 à 6,5% (Ministère d'Énergie, des Mines et de l'Environnement). Un aperçu succinct sur les principales ressources minérales du Maroc, est présenté ci-dessous :

2.1. Le phosphate

Le phosphate représente la principale richesse minière du Maroc. Les réserves marocaines en phosphate s'élèvent à 50 milliards de tonnes, ce qui représentent près de 57 % des réserves mondiales identifiées (2017, USGS). Le phosphate marocain se distingue par sa richesse exceptionnelle en P_2O_5 et son faible taux en impuretés. En outre, les principaux bassins phosphatiers se trouvent à proximité des ports d'embarquements. Quatre principaux sites se partagent la quasi-totalité de ces réserves :

- **Site de Khouribg** : 7 niveaux phosphatés avec une capacité de production de 19 millions de tonnes par an.
- **Site de Youssoufia** : Réserves de l'ordre de 10,2 milliards de m³.
- **Site de Benguérir** : Potentiel d'extraction pouvant atteindre 3 à 4, 5 millions de tonnes par an.
- **Site de Boucraâ-Laâyoune** : Capacité de production de l'ordre de 2 millions de tonnes par an.

2.2. Les combustibles solides

En parlant de combustible solide, on évoque le charbon fossile et les schistes bitumineux. Le principal site de charbon du Maroc est celui de Jerada, situé dans le Maroc oriental. Le charbon de Jerada, exploités depuis 1920 constituait l'une des meilleures qualités au monde (anthracite). Bien qu'il existe encore des réserves importantes d'anthracite dans la région, la mine a dû fermer ses portes en 1998, car le coût d'extraction devenait de plus en plus insoutenable face au cours international.

Les schistes bitumineux (également appelés pyroschistes ou schistes kérobitumeux) sont des roches sédimentaires à grain fin, contenant des substances organiques ; les kérogènes, en quantité suffisante pour fournir du pétrole et du gaz combustible. Les schistes bitumineux suscitent l'enthousiasme des chercheurs et pourraient un jour assurer l'indépendance énergétique du Maroc. Mais il faudra attendre une révolution technologique avant de pouvoir passer à une véritable valorisation et une production industrielle. Car contrairement au gaz du schiste et au sable bitumineux, et à l'exception de la station pilote de Timahdite, il n'existe pas encore d'unités de valorisation des schistes bitumineux pour la production d'hydrocarbures à une échelle industrielle (Piqué and Bouabdelli, 2000).

2.3. Les substances métalliques

Plusieurs gisements de substances minérales sont connus et exploités au Maroc et ce depuis l'antiquité (ex. la mine d'argent d'Imiter). Les travaux miniers effectués au Maroc depuis le début du XX^{ème} siècle subdivise le territoire en 5 provinces métallogéniques (Fig. 11), montrant chacune une association de substances métalliques et un mode de genèse particulier (1/ Province à Pb-Zn ; 2/ Province polymétallique à Pb-Zn-Cu ; 3/ Province polymétallique type VMS, SEDEX et filoniens ; 4/ Province à Ni et Co avec métaux précieux, Cr et TR et ; Province à métaux précieux (Au et Ag) et Cu) (ONHYM).

Bien que les mines montrent une large répartition géographique, d'Oujda à Dakhla, l'essentiel des mines, les plus productives, du Maroc se trouvent concentrées dans le socle ancien du domaine de l'Anti-Atlas. Comme exemple de mines métalliques importantes, et qui sont encore en activité ; on note :

- **Mine de Tighza**, située dans le Maroc central (Méséta) et qui produit jusqu'à 30.000 tonnes de Plomb et 4.000 tonnes Zinc par an.

- **Mine de Hajjar**, située près de Marrakech et qui produit jusqu'à 85.000 tonnes de Zinc, 20.000 tonnes de Plomb et 15.000 tonnes de Cuivre par an.
- **Mine Imiter**, située près de Tinghir (Anti Atlas) produisant jusqu'à 7,7 Moz d'argent métal par an (1 once (oz) = 28.35 g).
- **Mine de Bou-Azzer**, située près d'Ourzazate (Anti-Atlas) et qui produit jusqu'à 2.000 tonnes de Cobalt par an.
- **Mine d'Akka**, située près de Tata (Anti-Atlas occidental) et qui fournit environ 22,5 Moz d'Or par an avec des quantités intéressantes de Cuivre.

A noter que les récents travaux miniers de l'ONHYM révèlent de très importantes potentialités en Fer, Uranium et Terres rares dans les provinces du sud Marocain (région entre Eddakhla et Aousserd (Fig. 11).

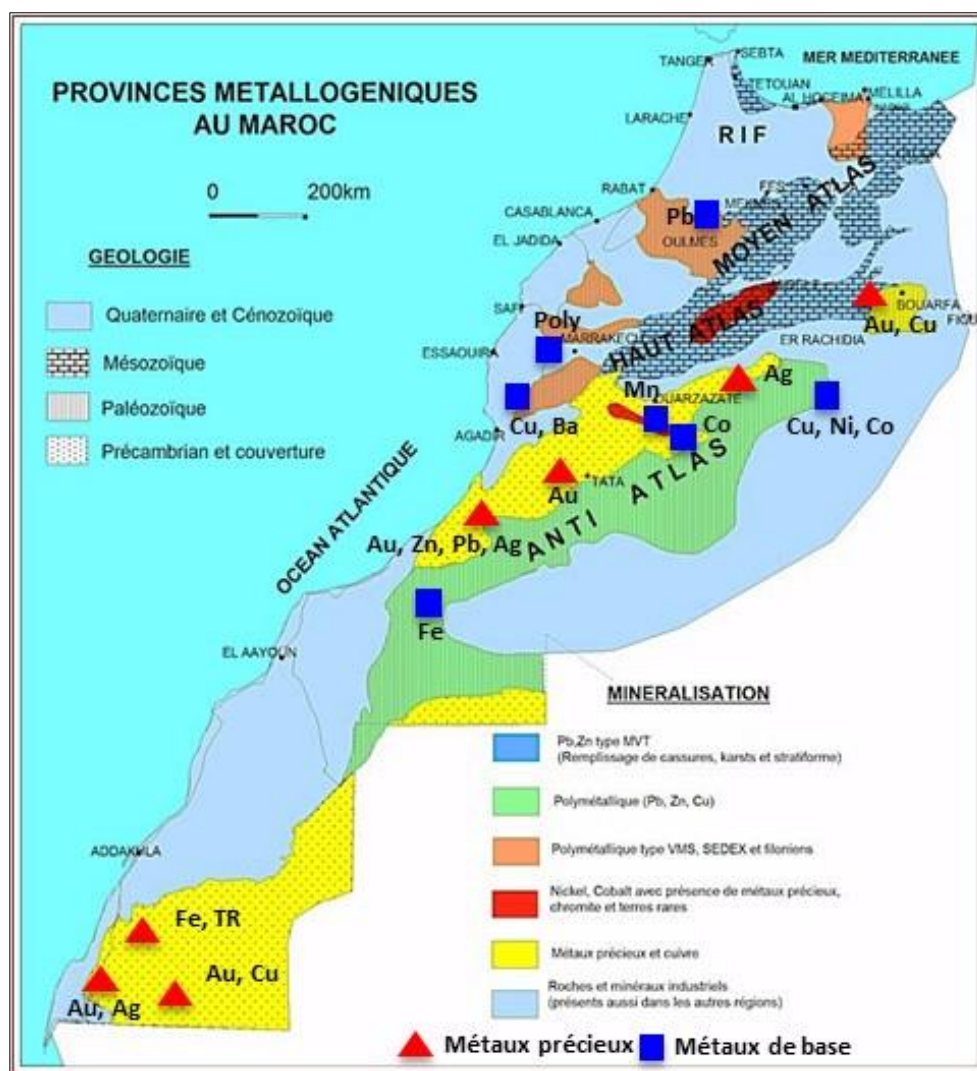


Figure 11. Carte des provinces métallogéniques du Maroc et situation des principaux gisements de substances métalliques précieuses et de base (ONHYM).

2.4. Les roches et minéraux industriels (Géomatériaux)

Les roches et les minéraux industriels, désignés plus couramment sous l'appellation de géomatériaux correspondent à des matériaux minéraux non métalliques et non énergétiques destinés à être utilisés dans différentes branches industrielles (construction, céramique, réfractaire, verrerie, papeterie, électronique, pharmacie, cosmétique, etc.). Ces matières sont utilisées soit directement à l'état brut, soit transformées au moyen de procédés nécessitant une technologie plus ou moins avancée. Elles sont généralement extraites par des carrières et leur valeur marchande ne suit pas des prix prédéterminés comme pour les métaux, mais dépend étroitement de leur qualité, du degré de transformation et de traitement. Parmi les géomatériaux que l'on trouve au Maroc en assez grande quantité, on peut citer : l'andalousite, les argiles rouges, les argiles kaoliniques, la barytine, la bentonite, la diatomite, le feldspath, la fluorite, le sel gemme, la potasse, le gypse, la perlite, la pouzzolane, les sables siliceux (Rapports de ONHYM, 2015, et Barodi et *al.*, 1998 in Chronique de la Recherche Minière n° 531-532, 1998). La carte de la figure 12 énumère et localise les principaux gisements de géomatériaux marocains.

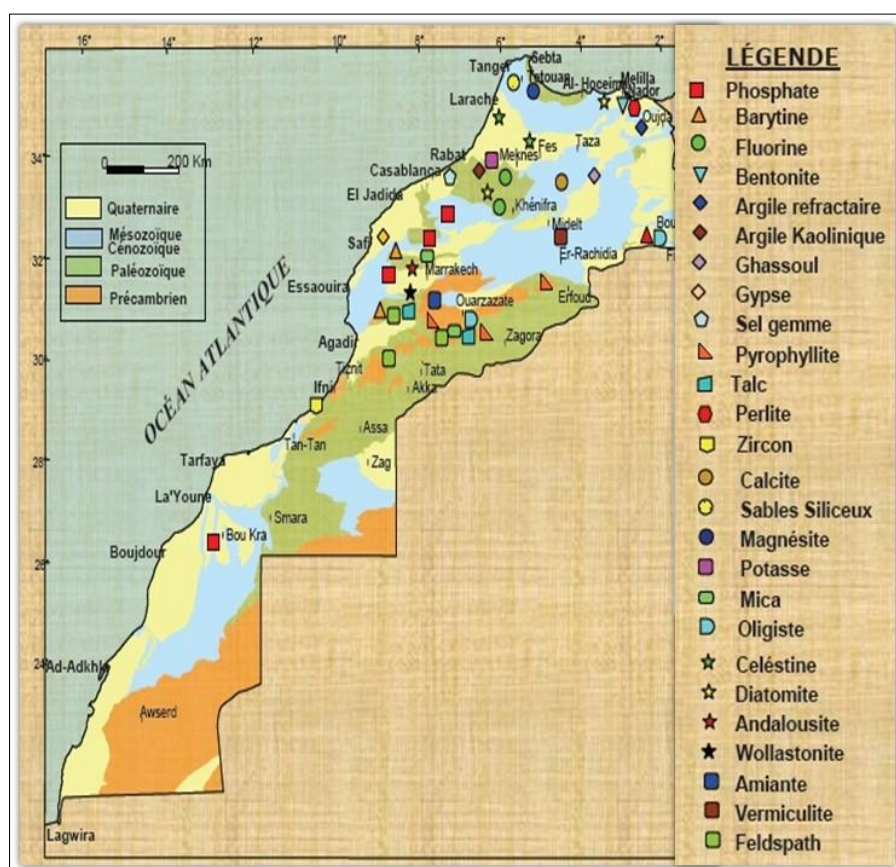


Figure 12. Carte de répartition des principales concentrations de roches et minéraux industriels du Maroc (ONHYM, 2010).

3. Géomatériaux marocains appropriés pour la synthèse des géopolymères

Parmi l'ensemble des géomatériaux marocains, indiqués précédemment, certains ont une composition silico-alumineuse avec une structure amorphe et qui seraient potentiellement intéressants pour la synthèse des géopolymères. Aussi notre choix a-t-il porté sur certains de ces géomatériaux, en se basant sur la possibilité de les procurer d'une manière aisée (facilité d'accès aux gisements) et en quantité suffisante pour réaliser nos travaux expérimentaux.

Ci-dessous nous présentons les géomatériaux ainsi sélectionnés pour cette étude et nous décrivons leur nature et leur contexte géologique.

3.1. La pouzzolane du Moyen Atlas

La pouzzolane naturelle est une roche volcanique pyroclastique, issue de l'accumulation de débris de laves projetés dans l'air suite à une éruption volcanique de type strombolien. Les fragments de laves de tailles millimétriques (10 à 20 mm), de teinte noire à rougeâtre, sont vacuolaires (riches en vésicules) et légèrement soudés en eux. Du point de vue pétrographique, la pouzzolane présente pratiquement la même structure et texture (vitreuse à microlithique) et la même composition chimique (basique : faible teneur en silice cristalline et forte concentration en Fr-Mg-Ca) que les basaltes, les grains de pouzzolane correspondent à des fragments de lave vitreuse (structure amorphe) résultant d'un refroidissement rapide de la lave (sortant du cratère du volcan à une température $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) en contact de l'air. Les vacuoles observées sur ces grains de pouzzolane correspondent aux empruntes des bulles de gaz qui se trouvent dans le magma volcanique avant sa projection dans l'air (Aziz et *al.*, 2019).

Différents gisements de pouzzolane se trouvent au niveau de plusieurs provinces volcaniques du Maroc central, du Haut Atlas et Anti-Atlas. La pouzzolane que nous avons choisie provient de la province volcanique plio-quaternaire du Moyen Atlas central et plus précisément de la zone située entre les villes d'Azrou et Timahdite. En effet, au tour des différents cônes volcaniques stromboliens qui percent cette région (Hebri, Boutagrouine, Timahdite, Agulmane Sidi Ali) on note la présence d'importants dépôts, d'épaisseurs plurimétriques de pouzzolane. Assez souvent des carrières sont installées dans ces dépôts de pouzzolane qui sont exploités pour la construction locale et par les cimenteries.

Des missions de terrain nous ont permis d'effectuer un échantillonnage ciblé sur ces gisements de pouzzolane qui apparaissent macroscopiquement assez différents (couleur, taille, vésiculation) d'un endroit à un autre (Fig. 13).

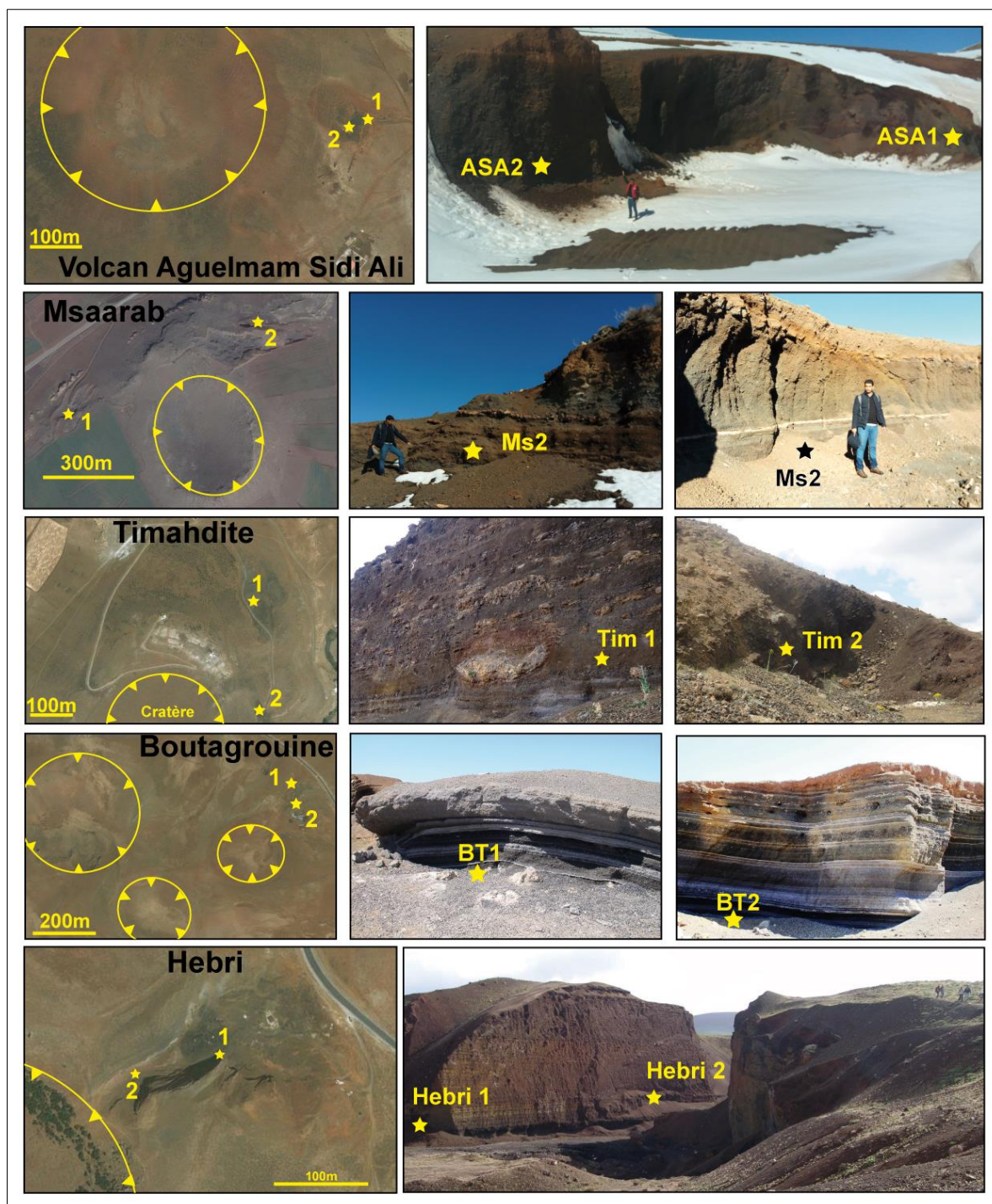


Figure 13. Vues aériennes et conditions d’affleurement des gisements de pouzzolane du Moyen Atlas central (ASA : Aguelmam Sidi Ali ; Ms :Msaraab ; Tim : Timahdite ; BT : boutagrouine ; Hebri ; Jbel Hebri).

Le tableau II indique la nomenclature pétrographique et la localisation en GPS des principaux lieux d’échantillonnage des pouzzolanes utilisées dans cette étude.

Tableau II. Pétrographie et localisation des pouzzolanes utilisées dans cette étude.

Lieu d'éch. (Volcan)	Pétrographie	Géolocalisation (GPS)
Aguelmam Sidi Ali	Basalte alcalin	33.084823, -4.992481
Msaarab	Néphéline	33.244513, -5.046054
Timahdite	Néphéline	33.232966, -5.064092
Boutagrouine	Basanite	33.289387, -5.079850
Jbel Hebri	Basalte alcalin	33.357411, -5.151529

La nature granulaire confère à la pouzzolane des propriétés particulières, notamment une grande légèreté, une friabilité qui facilite son extraction, une capacité de filtration et un pouvoir d'isolation phonique. Cela fait que ses domaines d'application sont très larges : agriculture, filtration, isolation, construction, cimenterie, etc. Ces dernières années, plusieurs équipes de recherche internationales ont utilisées la pouzzolane comme précurseurs dans la synthèse des géopolymères en raison de la disponibilité des gisements de la pouzzolane qui représentent environ 0.84 des sols mondiaux (124 millions d'hectares), ce qui permet un meilleur contrôle de la qualité des matières premières (Robayo-Salazar and de Gutiérrez, 2018a).

Un examen minutieux de la littérature scientifique a montré que le nombre de publications sur l'activation alcaline des pouzzolanes naturelles d'origine volcanique ne dépasse pas 60 articles, contrairement aux plus de 7000 articles publiés au cours des 18 dernières années (2000-2018) sur les matériaux activés par les alcalis et les géopolymères à base d'autres matériaux. Malgré le faible nombre de publications, les résultats obtenus sont généralement satisfaisants et démontrent le potentiel des pouzzolanes naturelles comme précurseurs dans la synthèse des géopolymères et des matériaux par l'activation alcaline.

3.2. La perlite de Nador

La perlite correspond à un verre volcanique hydraté de composition rhyolitique (roche sursaturée en silice). Elle montre une couleur gris clair, verdâtre ou noirâtre et présente une structure assez particulière, généralement en écailles concentriques, et qui se fragmente en petites sphères ou "perles" d'où le nom « perlite ».

De nombreux gisements de perlite se trouvent dans le Rif oriental, à environ 20 km de la ville de Nador et sont en relation étroite avec d'autres produits volcaniques (pouzzolane, bentonite, tufs, pyroclastites...) d'âge Plio-Quaternaire.

Les principaux gisements de perlite exploitables dans la région de Nador se trouvent en amas à proximité de cheminées volcaniques ou en couches sub-verticales peu profondes. Le gisement de perlite le plus important dans la région de Nador est celui de Tidiennit, situé à 17 km au sud-ouest de Nador (Fig. 14). Le volcan Tidiennit est caractérisé par un cône régulier où les coulées de lave alternent avec des niveaux de roches pyroclastiques. Les réserves de perlite de ce gisement sont estimées à 38 Mt (Barodi et *al.* 1998).



Figure 14. Affleurement d'une couche de perlite surmontant la série de bentonite du site volcanique de Jbel Tidiennit (Rif oriental).

Broyée finement (sous forme de sable grossier) puis traitée à une température de l'ordre de 1.000 °C, la perlite subit une expansion pour donner un produit blanc et de très faible densité (30 à 15 kg/m³). Cette faible densité couplée à la nature siliceuse et la forte vésiculation confère à la perlite expansée un grand intérêt et une large utilisation industrielle, notamment dans la construction (béton léger, panneau, enduit, isolation...) (Bektas et *al.*, 2005), mais leur production reste énergivore du fait du traitement thermique utilisé pour l'expansion à haute température et génère différents types de déchet (El Mir and Nehme, 2017). Pour cette raison, plusieurs travaux ont été réalisés sur la perlite brute afin de trouver des applications industrielles sans expansion notamment comme charge dans le béton auto-compactant (El Mir and Nehme, 2017) ou le remplacement d'un certain pourcentage du clinker dans le ciment (Erdem et *al.*,

2007), etc. Étant donné la nature chimico-minéralogique de la perlite, notamment sa composition chimique silico-alumineuse et sa texture amorphe, certains auteurs ont également utilisé la perlite comme matière première pour l'élaboration de géopolymères. Malgré les propriétés intéressantes trouvées, les publications sur les géopolymères à base de perlite ne dépassent pas 14 publications jusqu'en 2020.

3.3. L'argile kaolinique d'Oulmès

Les gisements d'argile kaolinique restent très rares au Maroc et leurs extensions sont souvent très limitées. On en trouve quelques petits gisements dans la Meseta orientale (région de Guenfouda), en quelques endroits de l'Anti-Atlas et dans le Maroc central.

L'argile kaolinique utilisée dans ce travail est celui d'Oulmès (Massif ancien du Maroc central. Il s'agit d'une argile issue de l'altération météorique du pluton granitique alcalin à 2 micas d'Oulmès. Ce pluton de granite tardi-hercynien (-290 Ma), situé au cœur de la Meseta marocaine, près du village d'Oulmès est affecté, sur sa bordure sud-ouest, en contact avec son encaissant schisteux, par une intense altération hydrothermale. Celle-ci aurait provoqué la kaolinisation des feldspaths potassiques de la roche granitique pour donner un matériau friable et de teinte blanchâtre, riche en argile kaolinique avec une quantité appréciable de grains de quartz et de paillettes de muscovite et de biotite chloritisée (Haïmeur and El Amrani, 2005).

L'échantillonnage de l'argile kaolinique a été effectué au niveau de l'une des carrières qui se situe le long de la route secondaire (S209) reliant Maaziz à Oulmès (x: 33°26'19.14"N; y: 06°02'58.83"O; Alt: 1095 m) (Fig. 15).



Figure 15. Affleurement de la bordure du granite d'Oulmès transformée en argile Kaolinique.

Les argiles kaoliniques sont utilisées dans plusieurs branches industrielles, notamment dans le papier, la peinture, la céramique et les réfractaires. Elles sont également utilisées comme précurseur pour la synthèse de géopolymères mais après une activation thermique à partir de 650 °C en raison de leur stabilité chimique en milieu alcalin. Contrairement au kaolin pur, qui est largement utilisé dans le domaine des géopolymères, les argiles kaoliniques restent moins utilisées en raison des impuretés qu'elles contiennent, comme le montre le faible nombre de publications qui est d'environ 120 à ce jour.

3.4. L'argile rouge de Safi

Les argiles rouges, d'âge Crétacé inférieur (hauteriviennes), sont bien connues et sont exploitées par les habitants de la région de Safi depuis des centaines d'années pour la fabrication de poteries. De très importants gisements de cette argile fine et assez homogène se trouvent autour et au centre de la ville de Safi. Il s'agit d'un bassin sub-rectangulaire de 5 km de longueur sur 3 km de largeur, qui s'étend à l'est de Safi et qui constitue le socle rocheux de la ville (Fig. 16). La base de ces argiles est constituée par une plaquette de calcaire jaune attribuée au Valanginien. Elles sont surmontées par une épaisse série de calcaire blanc cristallin qui date l'Hauterivien supérieur.



Figure 16. Condition d’affleurement des argiles rouges de Safi, exploitées pour la poterie au niveau des carrières du Barrage.

Les caractéristiques chimico-minéralogiques des argiles rouges de Safi montrent qu'elles sont de bonnes matières premières pour les briqueteries, les potiers et l'industrie des réfractaires (Sadik et *al.*, 2013). Récemment, des auteurs ont montré que cette argile est également un précurseur pour la synthèse de géopolymères (El Hafid and Hajjaji, 2016), les publications sur la synthèse des géopolymères à partir de l’argile rouge de Safi sont limitées à 5 publications.

3.5. La diatomite d’Oulmès

La diatomite, appelée sous d’autres noms (Kieselguhr, terre diatomée, terre d’infusoires ou farine de montagne) est une roche sédimentaire siliceuse, friable, poreuse (50 à 70%), et très légère (200 à 300 Kg/m³). Elle est composée principalement de squelettes siliceux (frustules) des diatomées qui sont microalgues unicellulaire (2µm à 1 mm) vivant dans des milieux aquatiques (Paschen, 1986). Des petits gisements de diatomites sont connus à proximité des zones volcaniques du Rif oriental (région de Nador et de Ras Tarf) et du Maroc central (gisement de Aouinet et de Ben Addi) et sont d’âge tertiaire à quaternaire (Hilali, 1981).

La diatomite utilisée dans le présent travail est de Aouinet qui se trouve dans la région d’Oulmès (Maroc central) (Fig. 17). La couche basale de la diatomite qui est la plus pure est de

couleur blanche et d'aspect pulvérulent. Elle présente généralement une teneur élevée en silice avec environ 2% de Fe_2O_3 (Hilali, 1981).



Figure 17. Couleur et aspect du niveau inférieur du gisement de diatomée de la région d'Oulmès.

Par ses nombreuses caractéristiques (nature siliceuse, abrasivité, porosité, grande capacité d'absorption, ...), la diatomite est très utilisée dans plusieurs domaines industriels, notamment comme adjuvant de filtration, qui représente plus de la moitié de sa consommation actuelle. Elle est également utilisée comme charge fonctionnelle et comme diluant dans la peinture. Par ailleurs, elle est activement exploitée et utilisée comme matière première pour la filtration des fluides, les pesticides, le traitement thermique, la purification naturelle de l'eau, etc. (Kadey Jr, 1983; ARUNTAŞ et *al.*, 1998; Arik et *al.*, 2002).

En raison de sa nature siliceux amorphe, certains auteurs ont utilisé la diatomite comme précurseur dans des mélanges avec du ciment d'aluminate de calcium (Arbi et *al.*, 2013) et d'autres ont étudié la combinaison du cendre de balle de riz et de la diatomite dans la fabrication de géopolymères légers (Pimraksa et *al.*, 2011). Mejia et *al.*, (2016) ont utilisé la diatomite comme source de silice pour synthétiser une solution activatrice, qui a été utilisé pour activer un mélange de métakaolin et de cendres volantes. Malgré les caractéristiques chimico-

minéralogiques de la diatomite, son application dans le domaine des géopolymères reste très limitée, ce qui se justifie par le faible nombre de publications, qui est à ce jour de l'ordre de 7 publications.

3.6. La chaux

La chaux est un matériau blanc friable commercialisé à l'état de chaux vive (CaO), sous forme de blocs de roche en poudre blanche, ou à l'état de chaux éteinte (Ca(OH)_2), sous forme de poudre blanche très fine. La chaux est préparée par calcination de roches calcaires (CaCO_3) autour de 900 à 1000 °C, ce qui donne, par la réaction de décarbonatation, de la chaux vive (CaO) avec libération de dioxyde de carbone (CO_2) (Golley et *al.*, 1999).

La préparation de la chaux au Maroc est une vieille tradition qui continue jusqu'à présent. Cette préparation se fait d'une manière artisanale dans des fours traditionnels (Fig. 18). Dans la région de Rabat-Salé, la chaux est généralement préparée à partir soit de la calcarénite (ou grès calcaire) d'âge plioquaternaire qui se trouve en abondance le long de la côte atlantique soit du calcaire dolomitisé d'âge dévonien qui affleure au niveau du socle paléozoïque de la région.



Figure 18. Calcaire dolomitisé et four traditionnel pour la production de chaux vive.

La poudre de chaux correspond à un matériau basique, légèrement corrosive et peut contenir des quantités variables de carbonates. Cela peut être lié soit au mode de préparation (artisanale ou industrielle) où une partie de la roche carbonatée ne soit pas totalement calcinée soit aux conditions de transport et de stockage où la chaux éteinte pourrait être contaminée par

la matière brute carbonatée (Aziz et *al.*, 2019). En raison de ses propriétés chimiques, la chaux est largement utilisée pour diminuer l'indice de plasticité des sols et pour les stabiliser (Harichène et al., 2009), ainsi que comme agent désulfurant dans les hauts fourneaux pour la production d'acier (Eketorp, 1955). Dans le domaine des géopolymères, la chaux (chaux vive ou chaux éteinte), en raison de son caractère basique et de sa composition calcique, est également utilisée pour augmenter le taux de calcium et la basicité dans le milieu réactionnel, et par conséquent l'augmentation des caractéristiques physico-chimiques des géopolymères (Huang et *al.*, 2018 ; Aziz et *al.*, 2019 ; Das et *al.*, 2020 ; Kalaivani et *al.*, 2020). Les publications traitant de l'ajout de chaux vive ou de chaux éteinte dans la synthèse des géopolymères sont de l'ordre de 18 à l'échelle internationale.

A noter, à la fin de cette synthèse, que les géomatériaux marocains sélectionnés dans cette étude (pouzzolane, perlite, argile kaolinique, diatomites et chaux éteinte) sont utilisés pour la première fois dans la synthèse des géopolymères par notre équipe de recherche « GéoMatériaux & GéoEnvironnement » de Institut Scientifique de Rabat.

Chapitre 3. Techniques d'analyses des géomatériaux et des géopolymères synthétisés

Les matières premières utilisées et les géopolymères obtenus ont été caractérisés sur les plans chimico-minéralogiques et physico-mécaniques en faisant appel à plusieurs techniques d'analyse, à savoir la fluorescence X (FX), la diffractométrie des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie optique (MO), l'analyse thermogravimétrie (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD), la calcimétrie de Bernard (CB), la surface Blaine (SB), la densité (D), la porosité (P), l'absorption d'eau (A), la résistance à la compression (Rc) et la vitesse de propagation des ondes ultrasonique ou ondes P (Vp).

A noter que l'ensemble des analyses chimico-minéralogiques (FX, DRX, FTIR, MEB, ATD, ATG) ont été réalisées aux UATRS-CNRST (Unités d'Appui à la Recherche Scientifique – Centre National de la Recherche Scientifique et Technique) et à la Faculté des Sciences de Rabat. Tandis que les caractérisations physico-mécaniques ont été effectuées au laboratoire GeoM&E (Géomatériaux et Environnement) de l'Institut Scientifique - Rabat.

Nous rappelons ci-dessous les principes de ces méthodes ainsi que l'intérêt de leur utilisation.

1. Spectrométrie de Fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X (FX) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la composition chimique des matériaux de manière qualitative et quantitative. Le principe est basé sur l'émission secondaire de rayons X après avoir bombardé l'échantillon par des rayons X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon. En analysant ce spectre, on en déduit la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques des différents éléments chimiques composant l'échantillon. Cette technique a été utilisée dans ce travail pour déterminer la composition chimique des matières premières. Le spectromètre utilisé dans le cas de cette étude est de type Bruker Tiger S8.

2. Diffractométrie de Rayon X

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse minéralogique basée sur la diffraction des rayons X par la matière sous forme de poudre. C'est une technique couramment utilisée pour la caractérisation des différents matériaux tels que les ciments non hydratés et hydratés, les bétons, les roches, les argiles, les céramiques, etc. L'état cristallin est caractérisé par la distribution tri-périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme les plans réticulaires (hkl). Les distances inter-réticulaires sont de l'ordre de 0,15 à 15 Å et dépendent de la

disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X. Le diffractomètre utilisé dans cette étude est de type SIEMENS D5000 opérant par réflexion du rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Les analyses ont été effectuées entre les angles 5° et 55° (2θ). Dans le cadre de notre étude, la DRX sera utilisé pour analyser la composition minéralogique des matières premières ainsi que les produits formés lors de la géopolymérisation.

3. Spectrométrie Infrarouge à Transformé de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse moléculaire qui fournit des informations sur les liaisons chimiques et la structure moléculaire des matériaux analysés. Chaque type de liaison chimique a des niveaux de vibration qui correspondent à des énergies spécifiques. Ces énergies de liaison sont sensibles aux rayonnements électromagnétiques qui vont provoquer un mouvement entre les atomes et entraîner des vibrations dans la molécule ; déformation, élongation, qui se traduisent par l'absorption de l'énergie reçue. Le principe de cette technique consiste à faire passer un faisceau infrarouge à travers l'échantillon, ce qui génère une excitation des molécules. Ces molécules vont vibrer en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement, et par conséquent, on obtient un spectre complet de toutes les vibrations du produit analysé. Cette technique a été utilisée dans ce travail pour identifier les liaisons chimiques contenues dans les matières premières et aussi pour suivre les différentes bandes de liaisons chimiques lors de la réaction de géopolymérisation. Le spectromètre utilisé dans ce travail est un spectromètre de type BRUKER TENSOR 2. Avant l'analyse proprement dite, une étape de préparation de l'échantillon est nécessaire. L'échantillon en poudre est préalablement incorporé dans un support qui n'absorbe pas les infrarouges à l'aide de bromure de potassium. Un mélange homogène d'échantillon en poudre avec le KBr est préparé et finement broyé. À l'aide d'une presse hydraulique, des pastilles sont obtenues et analysées. L'analyse a été effectuée en mode de transmission dans une gamme de nombres d'ondes comprise entre $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

4. Microscopie Electronique à Balayage et Spectroscopie de Rayons X à Dispersion d'Energie

Le MEB est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Son principe est basé sur le balayage de la surface d'un échantillon, par un faisceau très fin d'électrons, point

par point, où se produisent des interactions détectées par un capteur. Ce microscope permet l'observation de la morphologie et de la texture des échantillons jusqu'à une échelle nanométrique. Le MEB utilisé est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). La fonction de l'EDS est d'analyser le spectre caractéristique des rayons X générés par un faisceau d'électrons finement focalisé. Cette microanalyse fournit des informations sur la composition chimique de l'échantillon à un niveau microscopique. Cette technique (MEB-EDS) permet d'observer la microstructure (porosité, fissures, ...) des échantillons tout en déterminant la nature des produits formés (type de gel par exemple). L'analyse microscopique par MEB-EDS nécessite une métallisation de l'échantillon avant son introduction dans la chambre d'analyse pour rendre l'échantillon conducteur et faciliter le déplacement des électrons. L'analyse microscopique par le MEB-EDS a été utilisée dans ce travail pour connaître les différents gels et zéolites formés dans la matrice géopolymère et pour visualiser la morpho-scopie des géopolymères analysés. L'instrument utilisé est de type JEOL JSMTT 100, comprenant un microscope et un spectromètre de rayon X à dispersion d'énergie. Un métalliseur de type JEOL JFC-2300 HR a été également utilisé pour déposer une couche ultra-mince d'or.

5. Microscopie Optique

La microscopie optique (MO) par transmission et réflexion est la méthode classique employée en pétrographie pour l'identification des textures des roches et de leurs constituants minéraux en utilisant soit une lumière naturelle (LN) ou une lumière polarisée (LP). L'observation directe et à fort grossissement permet de révéler la texture de la roche (ou matériau) : vitreuse (amorphe), poreuse, cristallisée, etc. et préciser, dans ce dernier cas la forme, la taille et le mode d'agencement des cristaux. Quant aux minéraux, qui sont pour la plupart des constituants transparent et anisotrope, l'utilisation de la lumière polarisée permet sur la base d'un certain nombre de critères (la teinte de polarisation, l'angle d'extinction, les macles, etc.) de les identifier et de définir même leur variétés minéralogiques (minéraux calciques, ferreux, magnésiens, etc. L'observation microscopique des matières premières, taillées sous forme de lames minces, nous a été très utile dans ce travail afin de compléter et confirmer les résultats de la DRX. Le microscope polarisant utilisé est un Olympus BX51TF de grossissement x40 à x1000 du département de géologie de l'Institut Scientifique de Rabat.

6. Analyse Thermique Différentielle

L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte. Cette technique est sensible

aux réactions endothermiques ou exothermiques. Les résultats des analyses sont influencés par l'atmosphère de chauffage, la conductivité thermique de l'échantillon et celle de la référence, la nature du thermocouple, la vitesse de chauffe, la taille des particules et bien d'autres facteurs. L'ATD est basée sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière lors des transformations physicochimiques. Un instrument de type SETARM LABSYSTM EVO 1F a été utilisé pour analyser le comportement des argiles par rapport à la température.

7. Analyse Thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui consiste à suivre les variations de masse au cours d'un cycle thermique, liées à des réactions chimiques ou à des départs d'eau de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physicochimiques. L'ATG a été réalisée simultanément dans le même appareil que l'ATD (SETARM LABSYSTM EVO 1F).

8. Surface Blaine

La surface Blaine (SB) est la valeur de la surface totale des grains contenus dans une unité de masse. La surface spécifique d'un matériau peut être déterminée par la perméabilité de Blaine ou par la méthode BET. Le perméabilimètre de Blaine est un appareil de manipulation simple et rapide, très répandu dans l'industrie cimentière. Le principe de la mesure de la surface spécifique de Blaine est basé sur la mesure du temps nécessaire pour qu'un volume d'air donné passe à travers une couche de poudre en fonction de la surface totale des particules composant la poudre. Le perméabilimètre de Blaine mesure la perméabilité à l'air d'une couche de poudre compactée selon une procédure définie par la norme NF EN 196-6, l'air étant à la pression atmosphérique et à une température connue. Les surfaces Blaine des matières premières ont été déterminées par la méthode Blaine selon la norme NF EN 196-6 au sein du département recherche et développement (R&D) de la société JPS GRANULAT (France).

9. Densité apparente, porosité et absorption d'eau

Ces tests technologiques permettent de déterminer à la fois la porosité interne (P) (ouverte ou fermée) et la densité apparente (D) ; une mesure de la masse de plusieurs particules d'un solide granulaire ou d'une poudre divisée par le volume total qu'elles occupent. Ils permettent également d'évaluer l'absorption d'eau (A), qui est définie comme le rapport entre l'augmentation de la masse de l'échantillon après imbibition par l'eau et la masse sèche de l'échantillon (Fig. 19). La détermination des paramètres D , P et A a été effectuée dans ce travail

afin d'évaluer l'effet de chaque paramètre étudié sur la texture des géopolymères synthétisés. La densité apparente, la porosité et l'absorption d'eau des géopolymères synthétisés ont été déterminées, selon la norme ASTM C642-13 (Fig. 19), à un âge de durcissement de 28 jours. Pour chaque spécimen de géopolymère, au moins trois tests ont été effectués, et la valeur moyenne a été considérée comme la valeur représentative.

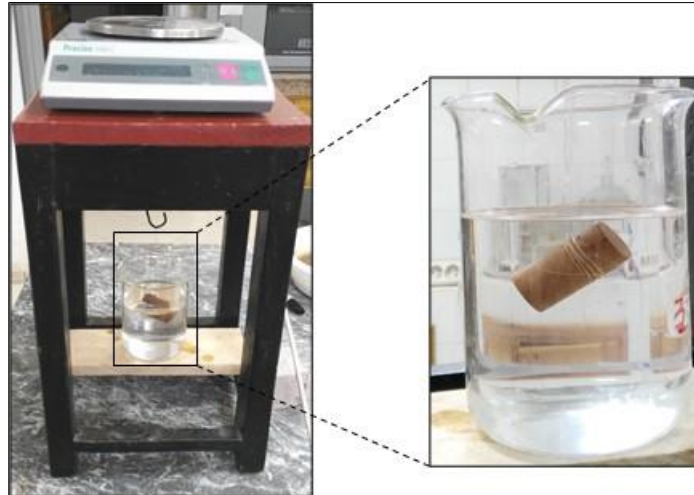


Figure 19. Dispositif pour la détermination des paramètres D , P et A des géopolymères (Labo GeoM&E de l'IS-R).

10. Résistance à la compression

La résistance à la compression (R_c) se définit comme étant la mesure de la résistance maximale d'une éprouvette de matériaux solides (ex. roche, béton, mortier...) à une charge axiale. L'essai consiste à placer l'éprouvette sur le plateau d'une presse hydraulique et de la soumettre à une charge continue et progressive et à une vitesse déterminée jusqu'à l'écrasement (rupture). Les surfaces des échantillons doivent être bien polies à plat pour assurer une charge uniforme. La résistance à la compression des géopolymères synthétisés a été déterminée sur des échantillons cubiques (20 mm), selon la norme ASTM C109, et sur des échantillons cylindriques ($D = 20$ mm et $h = 40$ mm), selon la norme ASTM 1231 standard (2010), après 7 et 28 jours de durcissement en utilisant une presse hydraulique de type RP25 ATF avec une capacité de compression de 25 kN et un taux de charge de 1,6 kN/s (Fig. 20). Pour chaque formulation, au moins trois échantillons répétés ont été testés, et la résistance mécanique moyenne a été considérée comme la valeur représentative.



Figure 20. Presse hydraulique pour la détermination de la Rc des géopolymères synthétisés (Labo GeoM&E de l'IS-R).

11.Vitesse de propagation des ondes ultrasoniques

La vitesse de propagation des ondes ultrasoniques ou ondes p (V_p) est une technique d'analyse physique non-destructive qui permet de mesurer le temps de propagation d'une impulsion ultrasonique traversant le matériau. L'instrument de mesure des V_p comprend généralement un générateur d'impulsions et deux transducteurs (un émetteur d'impulsions et un récepteur). Les impulsions sont produites par des cristaux piézoélectriques à excitation par choc. Des cristaux semblables sont utilisés dans le récepteur (Jones and Façãoaru, 1969). Le temps de propagation de l'impulsion dans le matériau est mesuré par des circuits de mesure électroniques. Les essais consistent à mesurer la vitesse de propagation des impulsions sur des éprouvettes en tenant compte d'un certain nombre de facteurs qui risquent d'influencer les résultats, notamment :

- La surface de contact éprouvette-transducteur doit être plane et lisse pour éviter toute perte d'onde (un produit spécial de couplage est souvent utilisé) ;
- L'éprouvette doit être posée sur un support isolant (bois ou polyéthylène) pour éviter toute influence de la vitesse des ondes qui risquent de se propager dans un support hautement conducteur d'ondes.

La vitesse de propagation des ondes ultrasoniques dépend des paramètres mécaniques (ϵ : Module de Young et ν : coefficient de poisson), technologiques (densité, porosité et absorption d'eau) et structuraux (homogénéité, fissuration) (Blitz and Simpson, 1995; El Amrani et El Azhari, 2009; Garnier et *al.*, 2009). C'est pour cette raison que la mesure des V_p a été effectuée pour évaluer la microstructure des géopolymères synthétisés. L'instrument utilisé dans ce travail est le TICO du Laboratoire GeoM&E (Fig. 21a) composé d'un générateur central de vibrations (0,1 à 6500 μ s ; 1 impulsion/s) et de 2 transducteurs (45 kHz). Les mesures de la V_p ont été effectuées sur les géopolymères par la méthode de transmission directe (Fig. 21b).

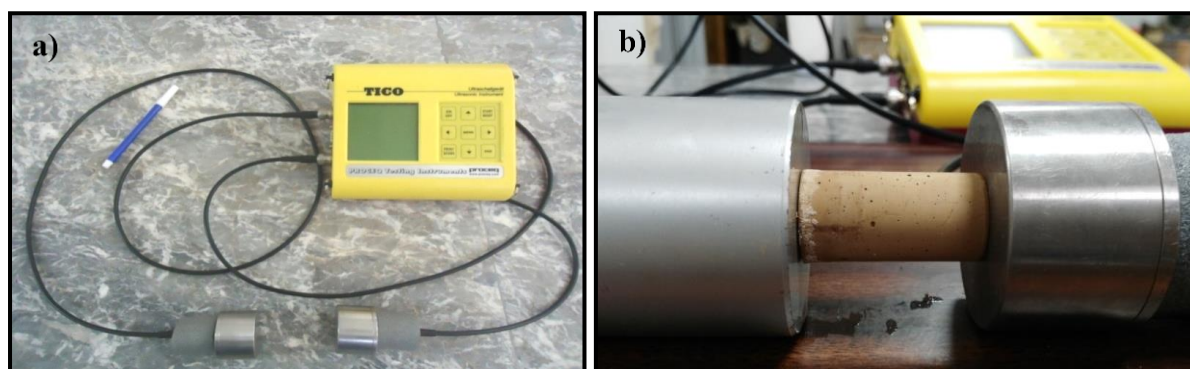


Figure 21. a) Instrument TICO ; b) Mesure de V_p sur l'éprouvette de géopolymère par méthode de transmission directe (Labo GeoM&E de l'IS-R).

Conclusion partielle

L'objectif de cette partie est de passer en revue les connaissances actuelles les plus pertinentes sur les géopolymères et d'essayer de donner un aperçu des principales études et hypothèses publiées sur les géopolymères à ce jour dans la littérature scientifique. Aussi, cette partie que nous avons menée a permis de présenter un aperçu de la géologie du Maroc, de ses domaines structuraux et de sa grande diversité de faciès pétrographiques qui est à l'origine d'une grande richesse et diversité de géomatériaux marocains pouvant jouer le rôle de précurseur dans la synthèse des géopolymères et donner des ciments géopolymères aux propriétés intéressantes.

**PARTIE II : TRAVAUX
EXPERIMENTAUX DE SYNTHESE ET
DE CARACTERISATION DES
GEOPOLYMERES**

Présentation

Cette deuxième partie de la thèse est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux de nos travaux de synthèse des géopolymères et de leur caractérisation technologique. Elle se décline en 4 chapitres correspondants respectivement aux principales phases de réalisation de ces travaux, comme c'est indiqué sur le schéma graphique de la figure 22.

Le premier chapitre présente les différentes matières premières utilisées et leurs analyses pétrographiques et chimico-minéralogiques. Tandis que les chapitres 2, 3 et 4 exposent les protocoles et les conditions de synthèse et de caractérisation des géopolymères obtenus, d'abord à partir de la pouzzolane marocaine et la chaux éteinte, ensuite de la pouzzolane française et le laitier de haut fourneau et enfin de la perlite et l'argile kaolinique marocaine.

A noter que 3 actions de synthèse des géopolymères, présentées dans ces trois chapitres, ont abouti à des publications indexées dans des revues internationales spécialisées.

Précisant également que les travaux de synthèses de géopolymères à partir de de la pouzzolane et la chaux éteinte ainsi qu'à partir de la perlite et l'argile kaoliniques ont été réalisés entièrement à partir de géomatériaux marocain et dans le laboratoire GeoM&E de l'Institut Scientifique de Rabat. La troisième action de synthèse des géopolymères à base de pouzzolane et de laitier de haut fourneau a été menée dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut Scientifique et une entreprise privée française (société 2170/Holding JPS GRANULATS-France). Aussi, dans le cadre d'un séjour d'étude de 3 mois passé au siège de l'entreprise française (Villers-la-Faye) nous étions impliqués dans trois actions de recherche appliquée qui vise à trouver des solutions de recyclage et séquestration minérale de rejets industriels (CO₂, boues de centrales à béton, laitier de haut fourneau,...) : 1/ Projet de recarbonatation des boues de centrale à béton de la société 2170 (Voir annexe 1) ; 2/ Fabrication du béton géopolymère à base de calcaire ACDC et de laitier (Voir annexe 2) et 3/ Synthèse de ciment et béton géopolymériques à base de pouzzolane française et de laitier.

Les résultats de la troisième action, menée avec l'entreprise française et qui s'intègre avec les travaux de recherche doctorale ont fait l'objet d'une publication indexée dans la revue « Materials Chemistry and Physics ».

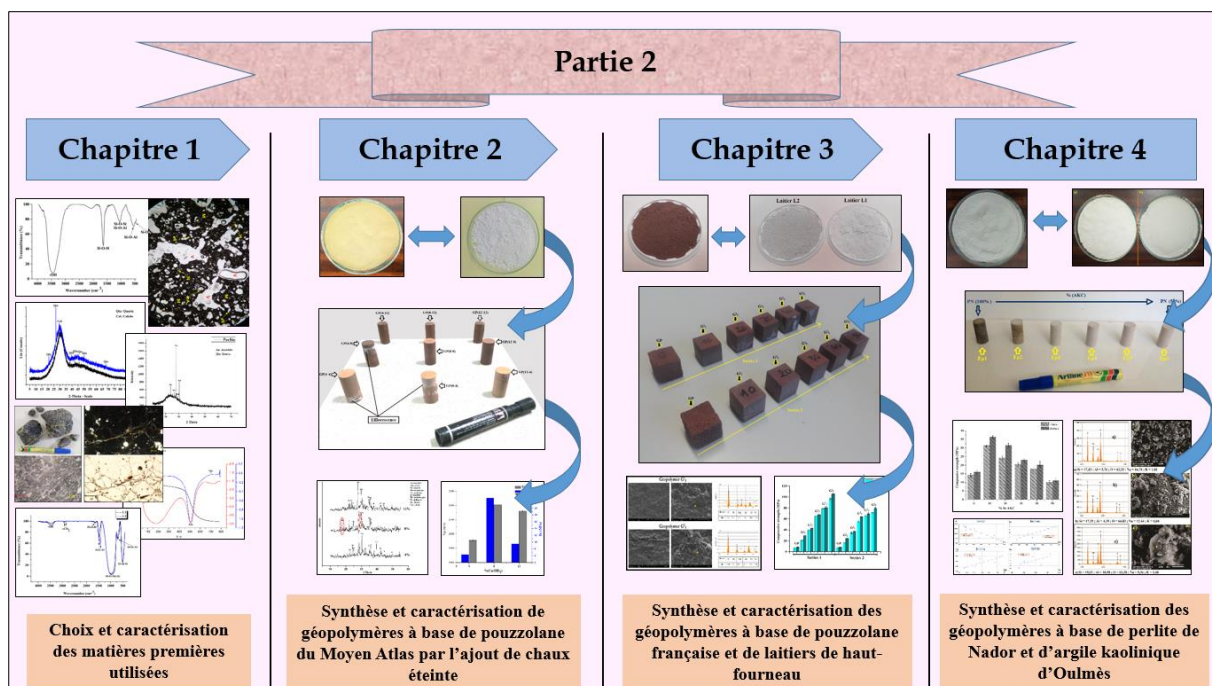


Figure 22. Résumé graphique de la partie II de cette étude.

Chapitre 1. Caractérisation des matières premières utilisées

1. Introduction

Les sources silico-alumineuses potentiellement utilisables en géopolymérisation sont nombreuses et peuvent être classées en deux grandes catégories selon leur origine : les sources naturelles telles que les argiles, les roches volcaniques, les feldspaths, etc. ou les sources industrielles provenant de déchets industriels tels que les boues, les cendres volantes, les scories de haut fourneau, etc.

Le choix de la matière première nécessaire pour la synthèse des géopolymères doit être de nature silico-alumineuse et contenir une forte teneur en silice et en alumine amorphe. En ce sens, plusieurs sources d'aluminosilicates et d'adjuvants d'origine naturelle (pouzzolane, perlite, argile kaolinique) ou synthétique (laitier de haut fourneau, chaux éteinte) ont été choisies comme matière première dans ce travail. Notre choix a été guidé également par la disponibilité de cette matière première et son abondance dans la nature ainsi que par son faible coût.

Ce chapitre est consacré à la caractérisation détaillée de toutes les matières premières utilisées dans l'ensemble des travaux de cette thèse.

2. Pouzzolane

2.1. Pouzzolane du Moyen Atlas central (Maroc)

La pouzzolane marocaine utilisée provient de la province volcanique du Moyen Atlas central (Fig. 23A). Il s'agit d'un dépôt pyroclastique lié à l'activité volcanique explosive qui a affecté différentes régions du Maroc (le Rif, les Atlas et la Meseta) à partir du Néogène moyen (16 Ma). Plusieurs gisements de pouzzolanes se trouvent étroitement liés aux différents événements volcaniques (Cônes et maars) situés entre les villes d'Azrou et de Timahdite (Fig. 23B). La pouzzolane se présente en produit granulaire assez friable et de teinte rougeâtre à noire formant des couches de 10 à 30 mètres d'épaisseur (Fig. 23D). Les grains, de diamètre moyen égal à 10 mm montrent une structure vacuolaire et une texture vitreuse traduisant leur formation par projection dans l'air de fragments de lave très riches en gaz lors des phases explosives de l'activité volcanique (Fig. 23C).

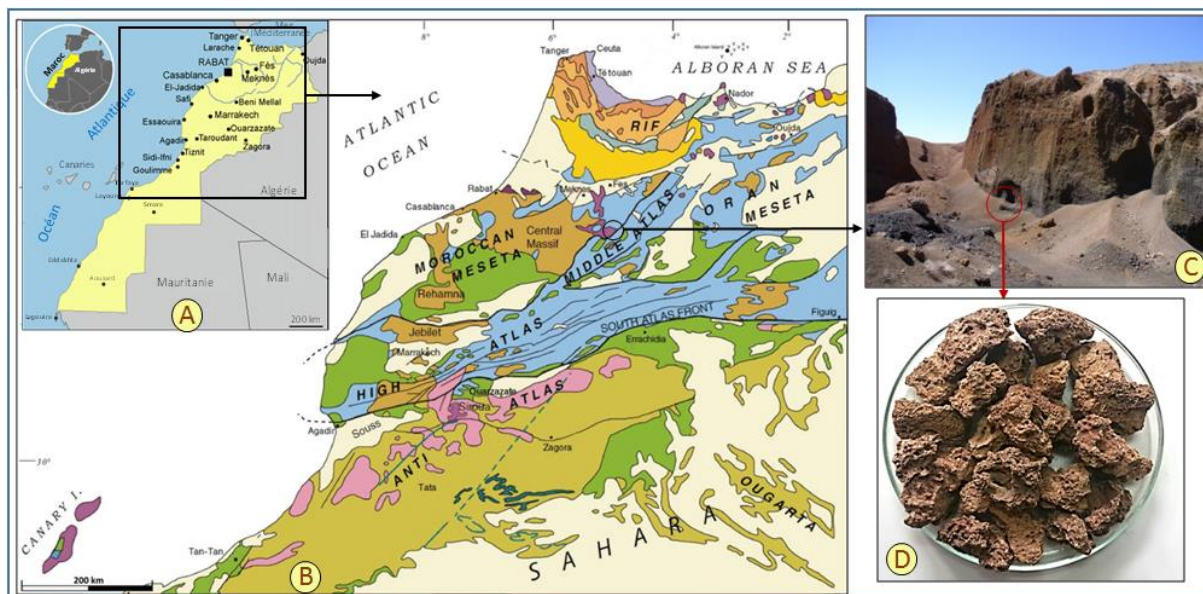


Figure 23. A et B : Localisation géographique et géologique du lieu d'échantillonnage de la pouzzolane du Moyen Atlas ; C : Carrière de pouzzolane de Jbel Hebri ; D : Aspect macroscopique de la pouzzolane de Jbel Hebri.

Les tests technologiques effectués, selon la norme ASTM D 7263-09, sur la pouzzolane provenant de la carrière de Jbel Hebri, montrent une densité apparente variable selon le diamètre des grains entre 900 et 1200 kg/m³ avec une densité spécifique comprise entre 2200 et 2300 kg/m³. Leur porosité varie largement entre 50,10 et 58,50%. Le taux d'absorption d'eau fluctue de 10,50% pour les fines particules ($\varnothing < 10$ mm) à 15,00% pour les grosses particules ($\varnothing > 10$ mm).

Les analyses chimiques en éléments majeurs, effectuées par fluorescence des rayons X (FX) sur deux échantillons de pouzzolane (Pouz-1 et Pouz-2), prélevés à quelques mètres l'un de l'autre au sein de la grande carrière de Jbel Hebri révèlent la composition d'une roche magmatique basique ($\text{SiO}_2 = 36,99\%$), moyennement alumineuse ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 14,88\%$), fortement ferromagnésienne ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{MnO} = 25,15\%$) et nettement plus calcique [$\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 6,62$] (Tableau III).

Tableau III. Analyses chimiques des éléments majeurs par Fluorescence X (FX) des pouzzolanes du Moyen Atlas central, carrière de Jbel Hebri.

Oxides (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.F	Total
Poz-1	36,44	15,73	15,50	0,23	9,17	9,43	0,82	0,42	3,14	0,69	7,63	99,20
Poz-2	37,54	14,03	18,83	0,19	6,38	10,83	1,18	0,65	3,75	1,20	4,69	99,27
Poz-M	36,99	14,88	17,17	0,21	7,77	10,13	1,00	0,53	3,45	0,94	6,16	99,23

P.F : Perte au feu

Du point de vue minéralogique, l'observation de quelques fragments de pouzzolane (Fig. 24), préparés en lames minces, sous microscope polarisant montre que la pouzzolane ayant une structure vacuolaire composée d'une matrice vitreuse (M), apparaissant en noir en lumière polarisée, et de grandes vacuoles (V), apparaissant en blanc en lumière naturelle. L'observation à fort grossissement de la matrice (M), basée sur la forme et la teinte de polarisation des minéraux, montre qu'elle contenait des microlites de plagioclase feldspath (PL), du pyroxène d'augite, du diopside (PX) et de l'amphibole (Am) ainsi que des grains de minéraux opaques notamment des oxydes de fer et de titane (hématite et à l'ilménite). Les microcristaux noyés dans la phase vitreuse seraient cristallisés lors de l'ascension du magma vers la surface de la terre.

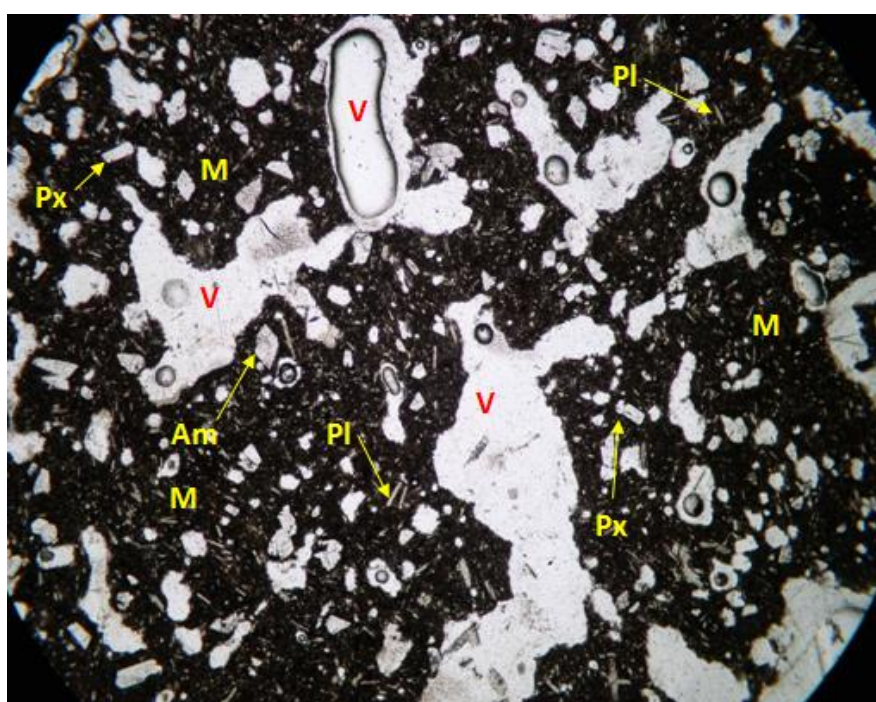


Figure 24. Micrographie en lumière naturelle d'une lame mince confectionnée dans un fragment de pouzzolane provenant de la carrière de Jbel Hebri (Moyen Atlas central)
(V : vacuole ; M : Mésostase vitreuse ; Pl : Plagioclase ; P : Pyroxène ; Am : Amphibole).

Le diffractogramme de rayon X de la pouzzolane confirme la présence d'une importante phase vitreuse, mise en évidence par le halo de diffraction (dôme) compris entre 20° et 40° (2 θ) (Fig. 25). Il révèle également l'existence de quelques phases minérales exprimées à des taux variables (taux proportionnel à l'intensité des pics). Parmi ces phases, on note du plagioclase calcique (anorthite), du pyroxène calco-ferro-magnésien (augite, diopside et hédénbergite), d'amphibole calcique (hornblende) et des oxydes de fer et de titane (hématite et ilménite).

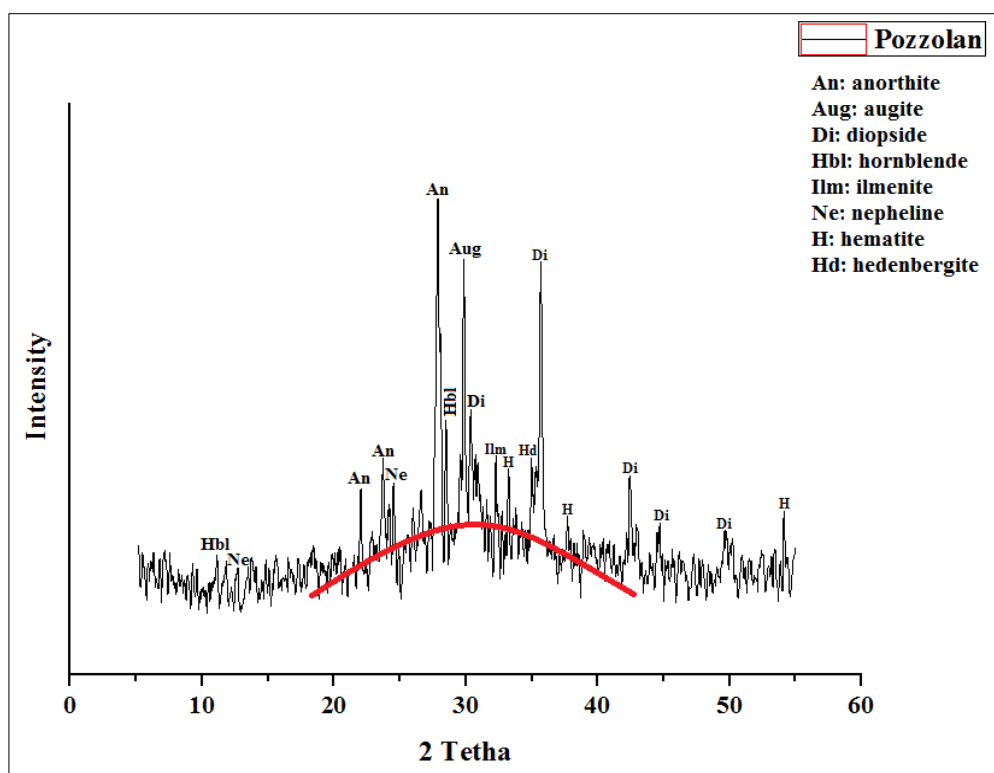


Figure 25. Diffractogramme de rayon X de la pouzzolane de Jbel Hebri (Moyen Atlas central, Maroc).

Le spectre d'infrarouge de la pouzzolane étudiée montre des bandes d'absorptions de fortes intensités autour de 1641 cm^{-1} et 3450 cm^{-1} qui expriment respectivement les vibrations de déformation des liaisons de valences H-O-H et d'élongation des liaisons -OH des molécules d'eau (Fig. 26). La bande d'absorption autour de 1047 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongations asymétriques et symétriques des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al qui indique la présence de la silice amorphe dans la pouzzolane (Bich et *al.*, 2009), alors que les bandes à 537 cm^{-1} et 480 cm^{-1} traduisent respectivement la présence des vibrations de déformations de Si-O-Al et Si-O-Si confirmant l'existence des phases minérales (anorthite, augite, diopside, néphéline) déjà révélées par la DRX. L'absence de la bande d'absorption entre 3665 cm^{-1} et 3670 cm^{-1} traduit une inversion des intensités des bandes à 3648 cm^{-1} et 3670 cm^{-1} , ce qui indique un désordre dans le matériau et confirme la présence d'un taux important de la phase amorphe dans notre pouzzolane (Heah et *al.*, 2012).

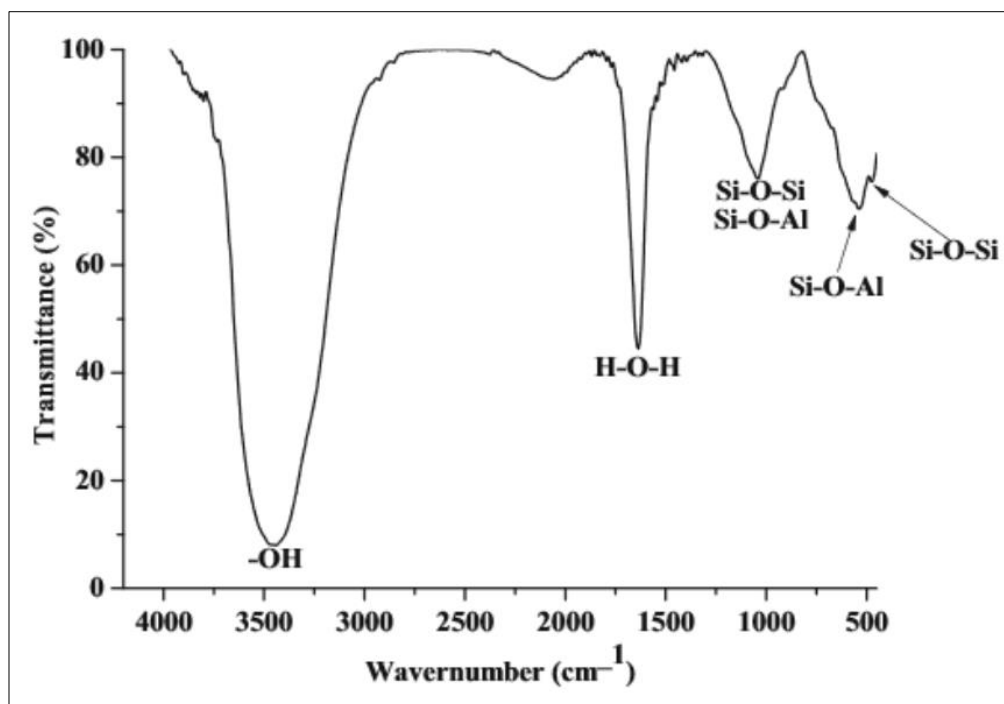


Figure 26. Spectre IR de la pouzzolane de Jbel Hebri (Maroc).

2.2. Pouzzolane de l’Auvergne (France)

La pouzzolane française utilisée dans ce travail provient de la province volcanique quaternaire de l’Auvergne (Région de Clermont-Ferrand, France) (Fig. 27). Il s’agit d’une roche volcanique pyroclastique qui prend naissance en bordure des volcans explosifs (volcans de type strombolien). Au niveau de la carrière, la pouzzolane se présente sous forme de dépôt de matériau friable et facile à extraire. A l’échelle microscopique, les grains de pouzzolane montrent une texture vitreuse parsemée de microcristaux de feldspaths, pyroxène, amphibole, d’olivine et d’oxydes de fer et de titane. Le taux de la fraction vitreuse par rapport à la fraction cristallisée varie d’une pouzzolane à une autre et marque la vitesse d’ascension et de refroidissement de la lave. La nature alcaline du volcanisme de l’Auvergne fait que ses laves très fluides montent rapidement vers la surface de la terre et se refroidissent brutalement pour donner des basaltes et des pouzzolanes à matrice vitreuse dominante (Aziz et *al.*, 2019).

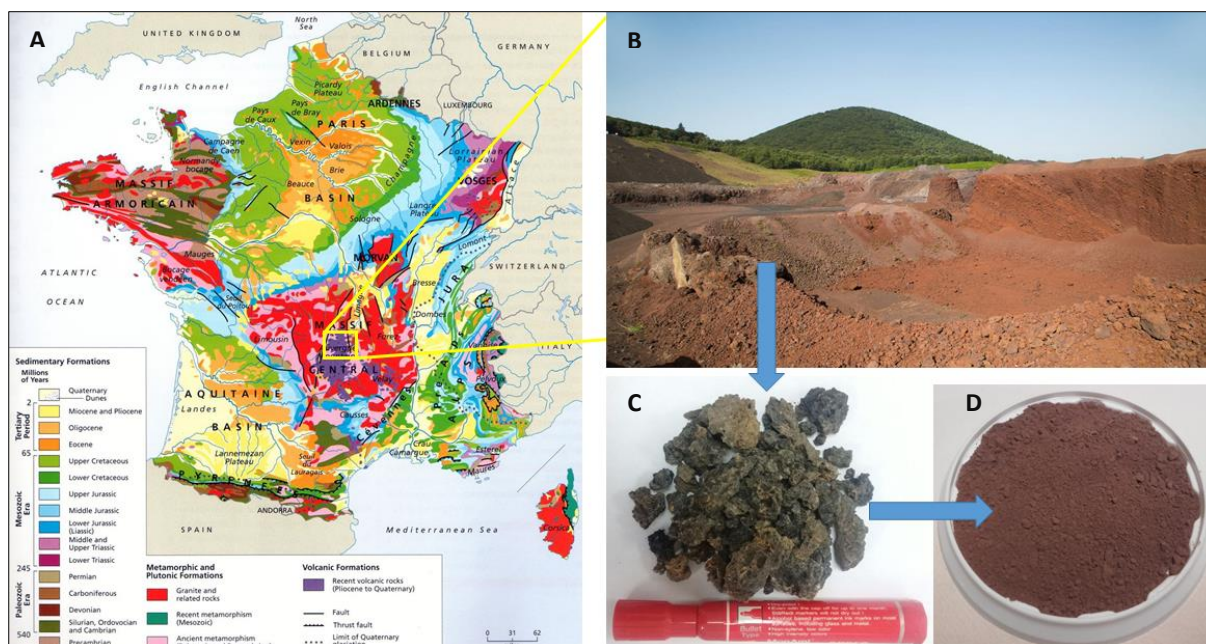


Figure 27. A : Localisation de la province volcanique de l'Auvergne en plein Massif central français ; B : Affleurement d'une carrière de puzosolane du Puy-de-Dôme ; C : Aspect macroscopique de la puzosolane et D : poudre de puzosolane finement broyée.

La caractérisation physique de la poudre fine de cette puzosolane ($<63\mu\text{m}$) indique une masse volumique de $2,7 \text{ g/cm}^3$ avec une surface spécifique Blaine de l'ordre de $3058 \text{ cm}^2/\text{g}$. L'analyse chimique des éléments majeurs par fluorescence X (FX) relève la composition d'une roche basique ($\text{SiO}_2 = 45.92\%$) et moyennement alumineuse ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 18.42\%$) avec un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ égal à 4.27 (Tableau IV).

Tableau IV. Composition chimique par FX de la puzosolane française.

Oxyde (%)	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	SO_3	P.F	Total
Pouzsolane	45.92	18.42	9.39	6.82	10.28	3.69	1.57	0.13	3.32	99.54

Le diffractogramme de la puzosolane française (Fig. 28) relève l'existence de phases cristallines ainsi que la phase amorphe représentée par un petit halo entre 20° et 40° en 2θ . L'analyse quantitative de la puzosolane a été déterminée par affinement Rietveld. Les résultats affichés dans le tableau V indiquent que la phase amorphe représente 23,3% de l'ensemble de la roche et que le reste (76,7 %) est composé de microcristaux de plagioclase sodique et calcique (albite et anorthite), de pyroxène ferromagnésien calcique (augite), d'olivine magnésienne (Foresterie) et d'oxyde de fer (Hématite).

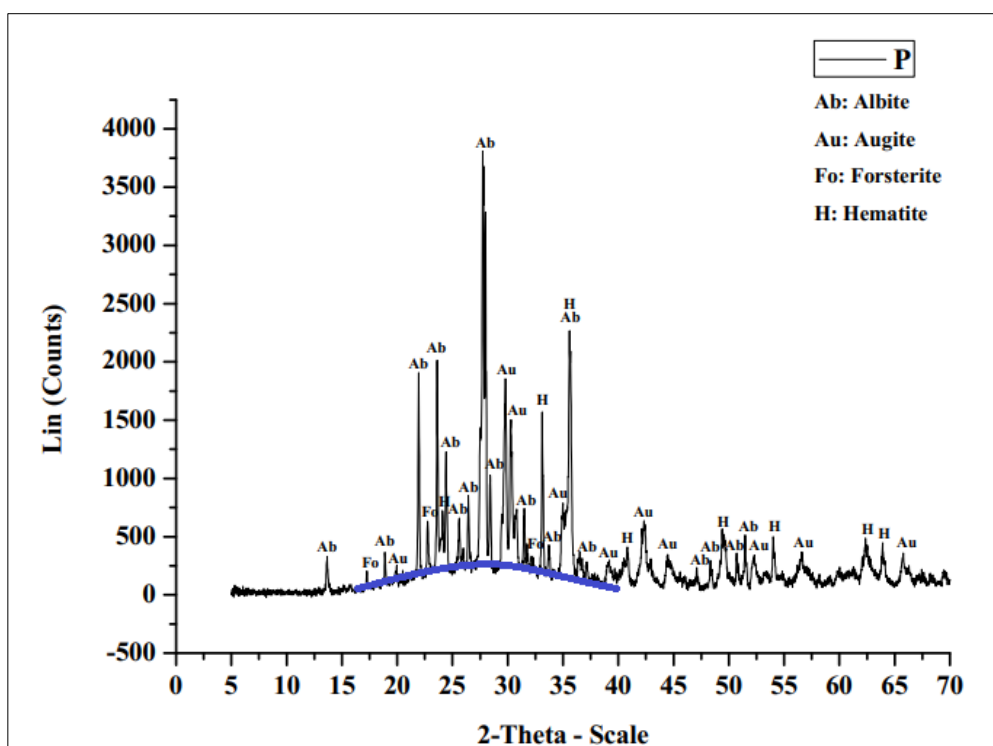


Figure 28. Diffractogramme de la pouzzolane naturelle française.

Tableau V. Analyse minéralogique semi-quantitative par DRX de la pouzzolane française.

	Phase cristalline (%)				Phase amorphe (%)
	Albite	Augite	Forsterite	Hematite	Verre
Pouzzolane	46	22,3	2,7	5,7	23,3

L'étude minéralogique de la pouzzolane française a été complétée par la spectroscopie infrarouge. La figure 29 montre des bandes d'absorptions situées autour de 1636 cm^{-1} et 3512 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations de déformation de la liaison H-O-H et d'élongation de la liaison -OH ainsi qu'une large bande située à 1025 cm^{-1} , exprimant les vibrations d'élongations de liaison Si-O-Si et Si-O-Al. Les bandes d'absorptions observées à 762 cm^{-1} et 626 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation de la liaison Si-O. Les doubles bandes affichées à $577\text{-}540\text{ cm}^{-1}$ et $461\text{-}427\text{ cm}^{-1}$ sont respectivement dus aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al et Si-O-Si.

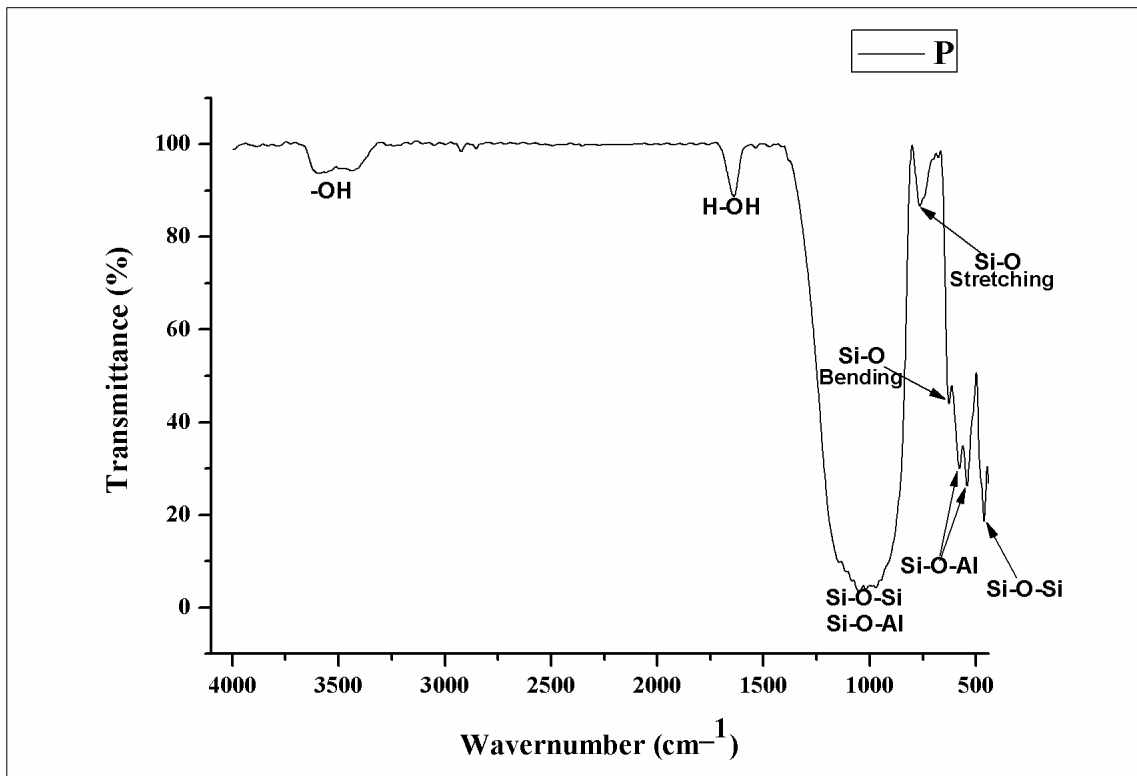


Figure 29. Spectre infrarouge de la pouzzolane naturelle française.

3. Perlite de Nador (Maroc)

La perlite utilisée dans ce travail provient de la province volcanique néogène du Rif nord oriental marocain. L'échantillonnage a été effectué au niveau de l'épaisse coulée de perlite du volcan de Tidiennit (x : 33°01'46.60"N ; y : 04°56'25.62O ; Alt. : 501 m), situé à 17 km au sud-est de la ville Nador (Fig. 14 Chapitre 2/Partie 1). A l'échelle de l'affleurement, la perlite présente l'aspect d'un verre volcanique débité en petites sphères ou perles (d'où l'appellation 'perlite'). Macroscopiquement, la perlite montre une structure vitreuse et une couleur grise, verte à noire (Fig. 30a). Broyée finement, elle donnait une poudre blanche. L'observation au microscope polarisant d'une lame mince de la perlite montre une texture hyaline (vitreuse), ponctuée de quelques grains minuscules de quartz et microlites de plagioclases (Fig. 30b).

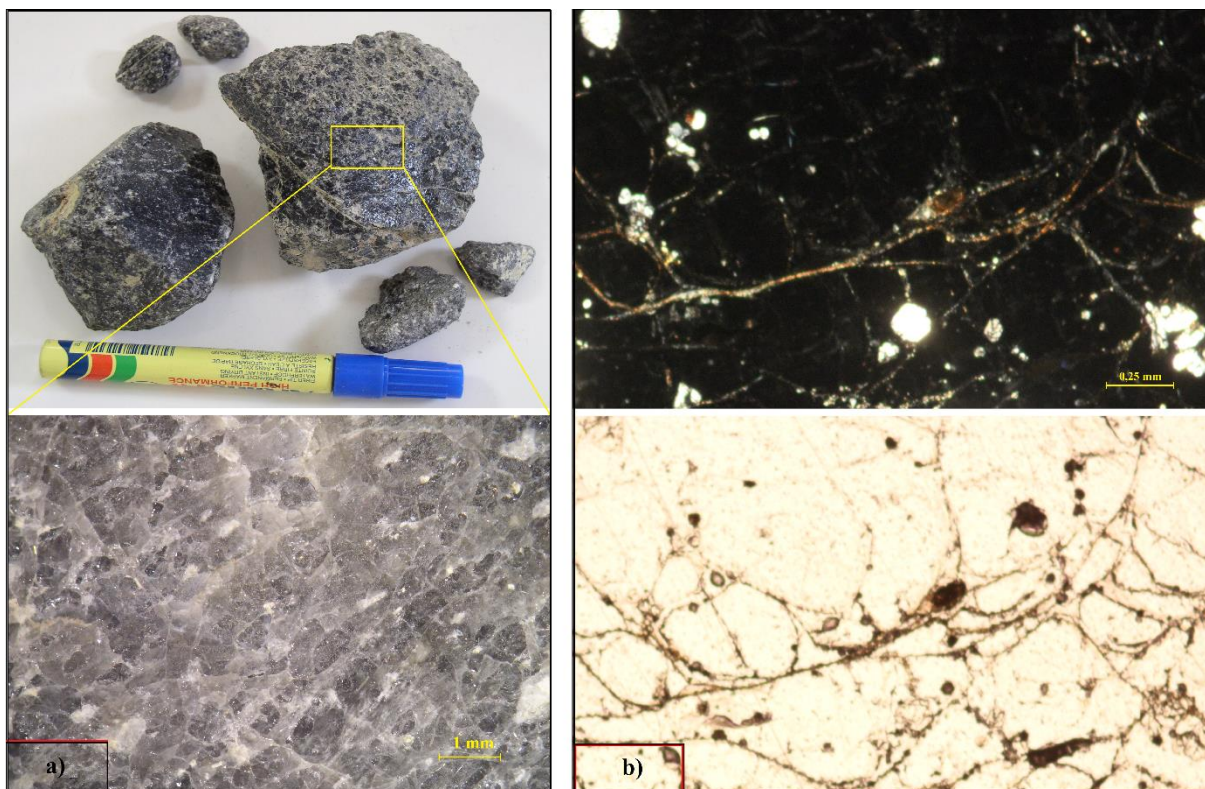


Figure 30. (a) Aspect macroscopique de la perlite naturelle de Nador ; (b) Vue microscopique d'une lame mince de cette même perlite.

Les tests technologiques effectués sur les fragments centimétriques de perlite révèlent une densité apparente de l'ordre de 2.30 g/cm^3 et une porosité variable autour 1.5% avec un taux d'absorption d'eau de 0.66%.

L'analyse des éléments majeurs par fluorescence X donne une composition de roche acide à teneur élevée en silice ($\text{SiO}_2 = 73,46\%$), moyennement alumineuse ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 13,15\%$) et sodi-potassique ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 3,33\%$) avec un taux de perte au feu assez élevée (P.F : 5,31%) (Tableau VI). Cela permet de classer cette perlite, de point de vue pétrographique et géochimique, comme une rhyolite alumineuse et faiblement alcaline. A noter par ailleurs que cette perlite présente un rapport molaire ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) élevé, de l'ordre de 9,48, indiquant la prédominance de la silice par rapport à l'alumine.

Tableau VI. Composition chimique (%) en éléments majeurs de la perlite naturelle de Nador.

Oxyde	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	MgO	Na_2O	P_2O_5	MnO	TiO_2	P.F	TOTAL
Perlite	73,46	13,15	1,53	2,72	3,02	0,05	0,31	0,02	0,03	0,11	5,31	99,71

Le diffractogramme de la figure 31 fait ressortir la texture partiellement amorphe de la perlite, attestée par la présence d'un dôme entre 15° et 40° (2θ). Les pics observés correspondant aux microcristaux précoces, formés lors de l'acensement du magma tels que : l'anorthite et le quartz, observables même à l'échelle microscopique sur la lame mince (Fig. 30b).

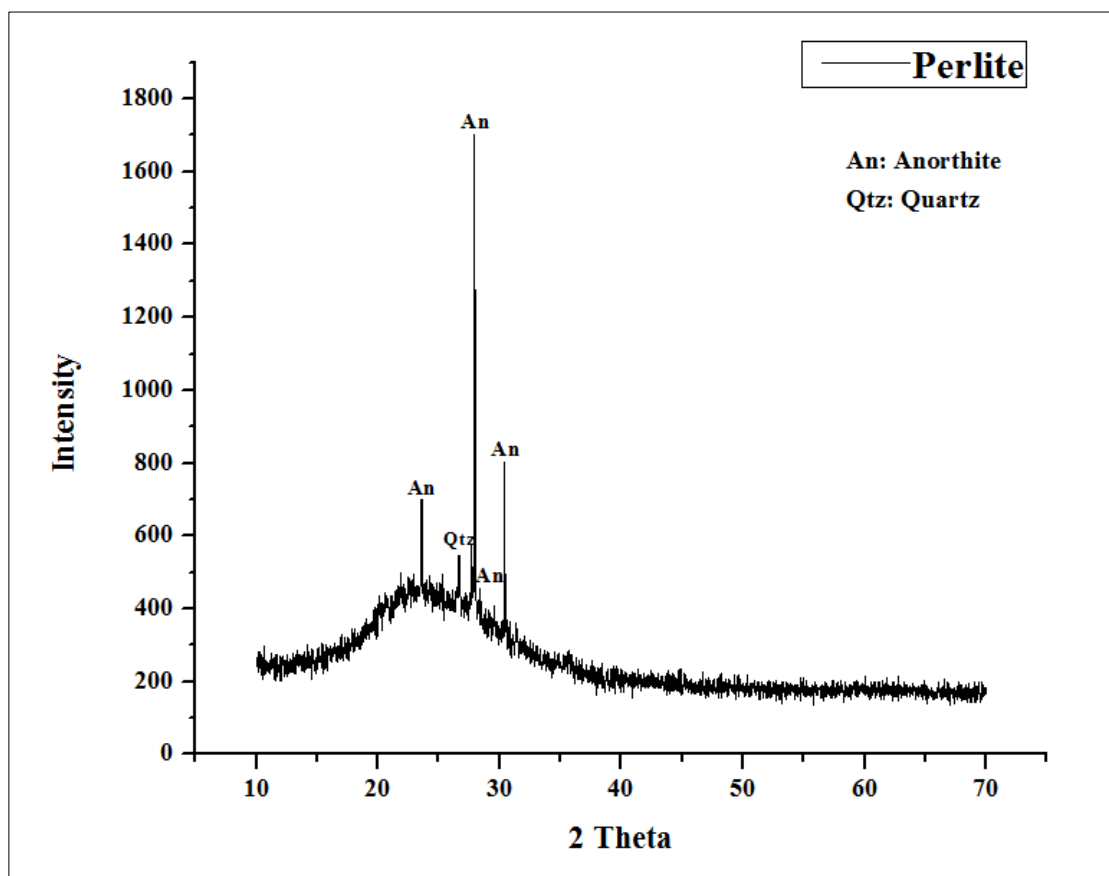


Figure 31. Diffractogramme de la perlite naturelle de Nador.

Le spectre infrarouge de la perlite montrait la présence des bandes autour de 3421 cm^{-1} et 1633 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations de déformation de la liaison H-O-H et d'élongation de la liaison -OH (Fig. 32). Les bandes, affichées à $1000,94\text{ cm}^{-1}$ et 780 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongations de Si-O au niveau des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al, tandis que la bande située à 460 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de la liaison Si-O-Si.

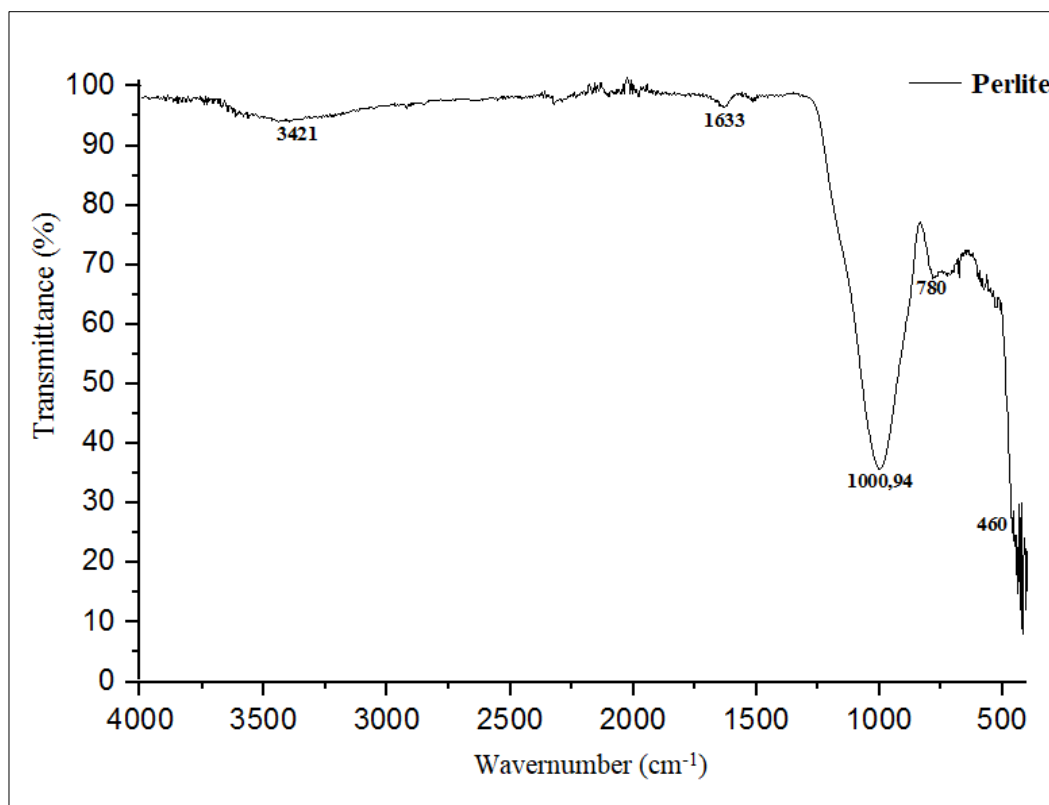


Figure 32. Spectre FTIR de la perlite naturelle.

4. Argile kaolinique d'Oulmès (Maroc)

4.1. Argile kaolinique brute

L'argile kaolinique utilisée dans ce travail provient de la région d'Oulmès (Maroc central). Elle résultait de l'altération météorique du pluton granitique alcalin à deux micas (biotite et muscovite) d'Oulmès, d'âge hercynien (Haïmeur and El Amrani, 2005; Olive et *al.*, 2006). L'altération transforme la roche granitique, à l'origine grise et très dure, en un produit friable et de couleurs blanche. En effet, l'altération consiste en une hydrolyse des feldspaths potassiques du granite qui se transforme en kaolin (Sadik et *al.*, 2013).

L'échantillon utilisé dans cette étude provient de la grande carrière d'argile située le long de la route secondaire (S209) reliant Maaziz à Oulmès (x : 33°26'19.14"N ; y : 06°02'58.83"O ; Alt : 1095 m) (Fig. 15 Chapitre 2/Partie 1). L'observation sous la loupe binoculaire montre que l'argile kaolinique se compose de kaolin, en poudre blanche sans grain visible, au sein duquel on retrouve les constituants du granite qui ont résisté à l'altération (quartz, muscovite, biotite chloritisée et oxydes de fer) (Fig. 33).

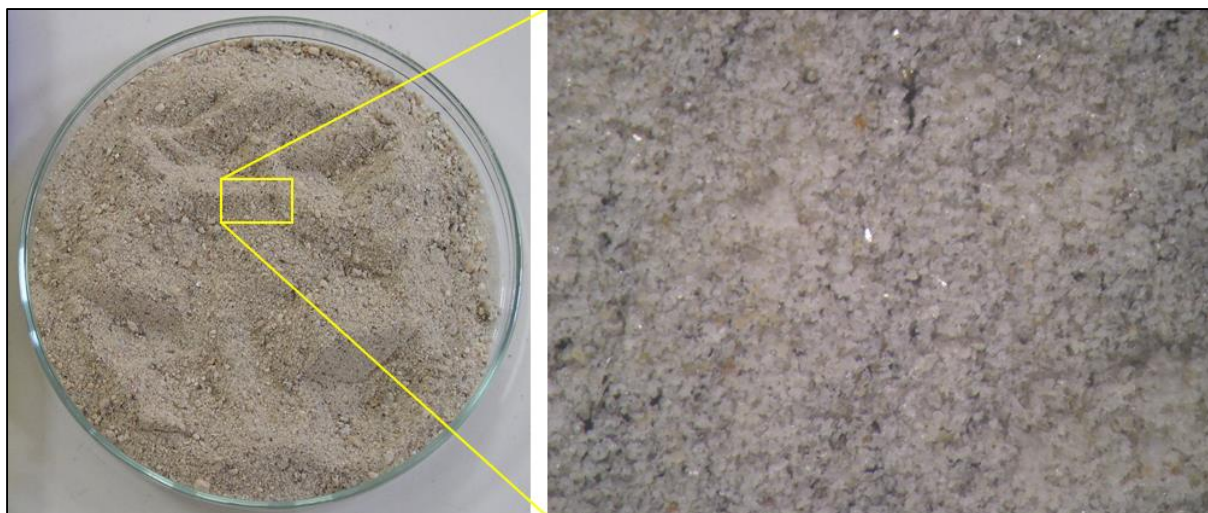


Figure 33. Observation microscopique de l'argile kaolinique.

L'analyse chimique effectuée par fluorescence des rayons X montre la forte teneur en silice et alumine de cette argile ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 83,66 \%$) et sa pauvreté en fer et magnésium ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,37\%$; $\text{MgO} = 0,17\%$) (Tableau VII).

Tableau VII. Composition chimique de l'argile kaolinique d'Oulmès.

Oxyde (%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	MgO	Na_2O	P_2O_5	MnO	TiO_2	P.F	TOTAL
Argile kaolinique	55,14	28,52	1,37	1,75	1,88	0,17	0,25	0,06	0,02	0,28	10,36	99,8

L'analyse thermique par ATD et ATG de l'argile kaolinique d'Oulmès est présentée à la figure 34. La courbe affiche un pic endothermique avec une perte de masse à 66°C , correspond à la vaporisation de l'eau de surface de l'échantillon. Le pic endothermique intense accompagné d'une perte de masse autour de 510°C serait relatif à la déshydroxylation de la kaolinite. De telles informations nous ont amenés à fixer la limite de transformation du kaolin en métakaolin vers 700°C .

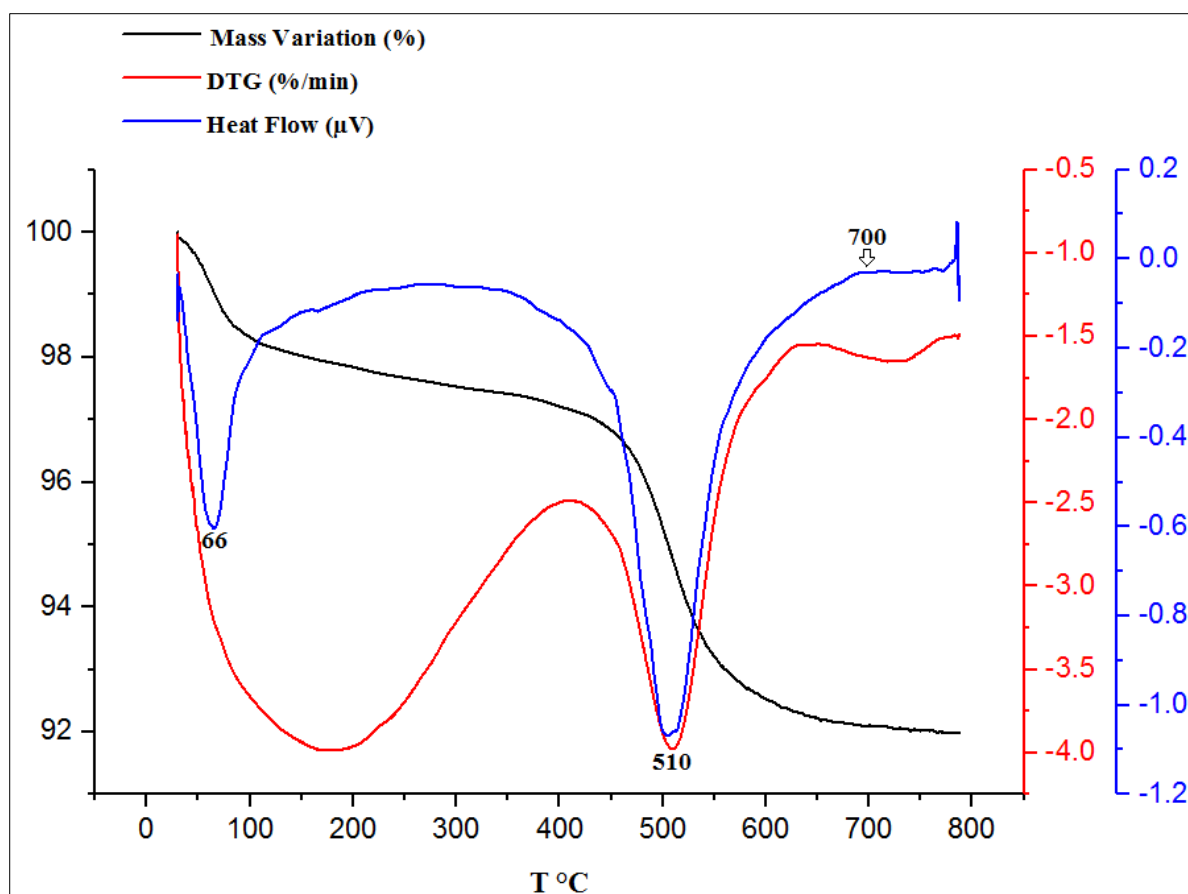


Figure 34. Courbes ATD-ATG de l'argile kaolinique d'Oulmès.

L'analyse minéralogique par la diffraction des rayons X (Fig. 35a) confirme la richesse de l'AK brute d'Oulmès en kaolinite et illite, avec la présence de quantité appréciable de quartz et de muscovite.

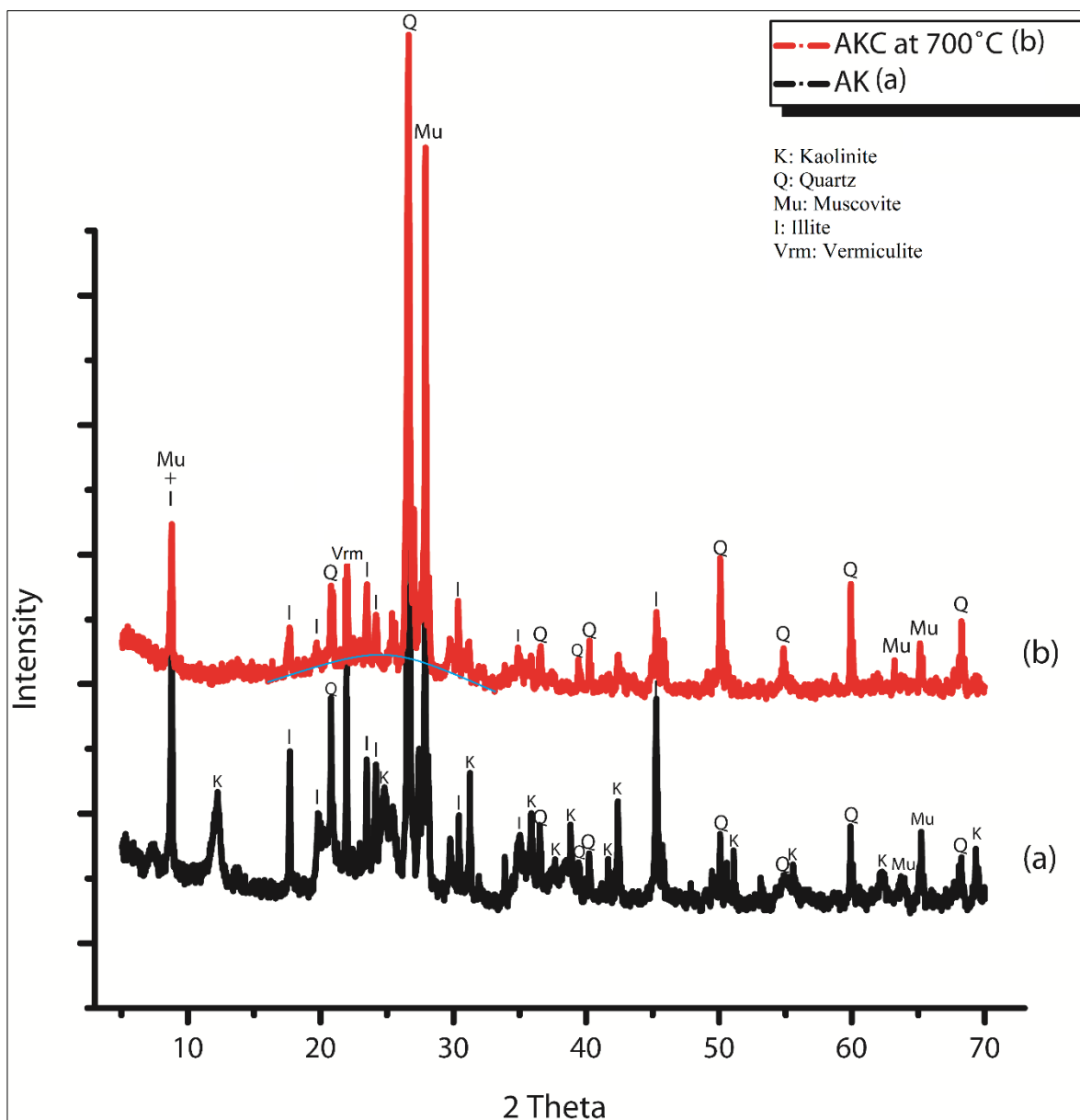


Figure 35. Diffractogrammes d'argile kaolinique d'Oulmès à l'état brute (a) ; et après calcination à 700 °C (b).

Le spectre FTIR de l'argile kaolinique montre la présence des bandes caractéristiques correspondent aux vibrations d'élongations des liaisons -OH à 3690 cm^{-1} et 3620 cm^{-1} et des bandes autour de 1115 cm^{-1} et $1000,47\text{ cm}^{-1}$ exprimant les vibrations d'élongations des liaisons Si-O (Fig. 36a). La présence d'une bande à 535 cm^{-1} attestait l'existence d'une liaison $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$ de $\text{Al}[\text{O}(\text{OH})]_6$ (Stubičan and Roy, 1961). Le doublé affiché à 750 cm^{-1} et 790 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation interne de l'anion kaolinite (Chakraborty, 2014), alors que les bandes à 907 cm^{-1} et $457,65\text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux vibrations de déformations des liaisons $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$ et Si-O (Manju et al., 2001 ; Chakraborty, 2014). L'analyse FTIR a également

révélée des indications du degré de cristallinité des minéraux argileux ; le doublé des bandes autour de 3690 cm^{-1} et 3620 cm^{-1} indique que la kaolinite possède une structure bien cristallisée (Manju et *al.*, 2001 ; Tyagi et *al.*, 2006 ; Ferone et *al.*, 2015).

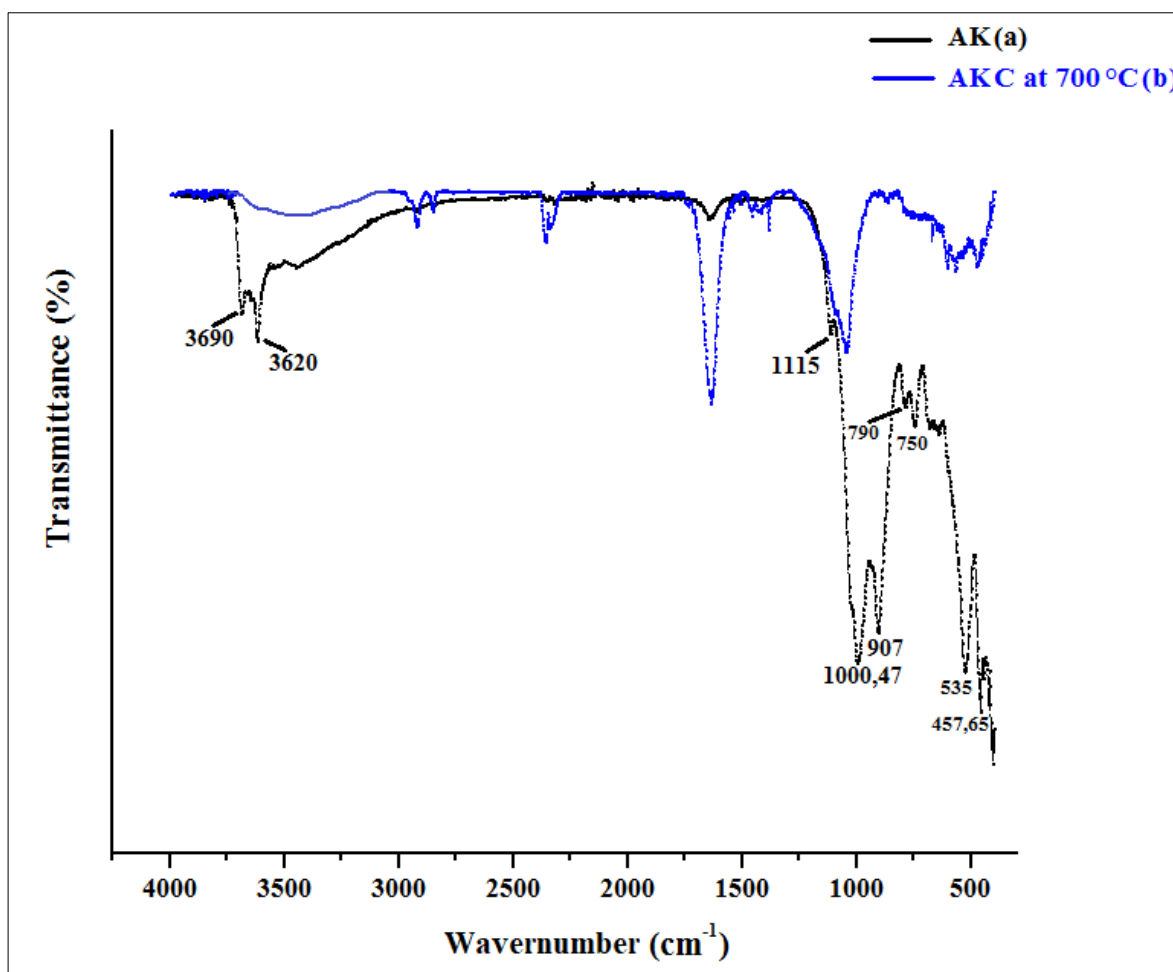


Figure 36. Spectres FTIR de l'argile kaolinique brute (a) et après calcination à 700 °C (b).

4.2. Argile kaolinique calcinée à 700 °C

Après calcination de l'argile kaolinique d'Oulmès à 700 °C pendant 2 heures, on note, sur le plan minéralogique d'après la DRX, une disparition des pics caractéristiques de la kaolinite avec une diminution au niveau des intensités des pics de l'illite (Fig. 35b), tandis que les intensités des pics correspondant à la muscovite, la vermiculite et le quartz restent inchangées, ce qui reflète l'inertie thermique de ces minéraux. Un bombement du diffractogramme est apparue dans la région 20-30° ce qui peut s'expliquer par le développement suite à la calcination d'une phase amorphe (Rožek et *al.*, 2018).

Le spectre FTIR de l'argile kaolinique après calcination à 700 °C (Fig. 36b) montre, par ailleurs, la disparition de la bande de vibration de la liaison $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$ à 907 cm^{-1} . Cela s'expliquerait par le passage de la coordination octaédrique d' Al^{3+} dans la kaolinite à la coordination tétraédrique dans la métakaolinite (Kakali et *al.*, 2001). Par ailleurs, il a été constaté également une disparition de la bande caractéristique de la kaolinite à 535 cm^{-1} . Quant à l'élimination du doublet à 3620 cm^{-1} et 3690 cm^{-1} et à 750 cm^{-1} et 790 cm^{-1} , elle serait due à la perte de groupes -OH structuraux (déshydroxylation) qui s'accompagne généralement d'une augmentation du désordre dans la structure cristalline (Chakraborty, 2014). Sur la base de ces constats, on conclue que le traitement thermique de l'argile kaolinique d'Oulmès à 700 °C conduit à une destruction de la structure cristalline de la kaolinite en faveur du développement d'une importante proportion de phase amorphe qui serait plus réactive en milieu alcalin et donc plus appropriée pour nos travaux de synthèse des géopolymères.

5. Chaux éteinte

La chaux utilisée dans ce travail est d'origine marocaine, obtenue par calcination dans des fours traditionnels verticaux de la calcarénite (calcarénite plioquaternaire et calcaire dolomitisé dévonien) de la région de Rabat-Salé (Fig. 18 Chapitre 2/Partie1). Cette chaux est commercialisée à l'état vif, sous forme de blocs de roches blanches pulvérulentes ou à l'état éteint, sous forme de poudre blanche très fine. La figure 37 schématise les étapes et processus de préparation de la chaux éteinte à partir des roches calcaires.

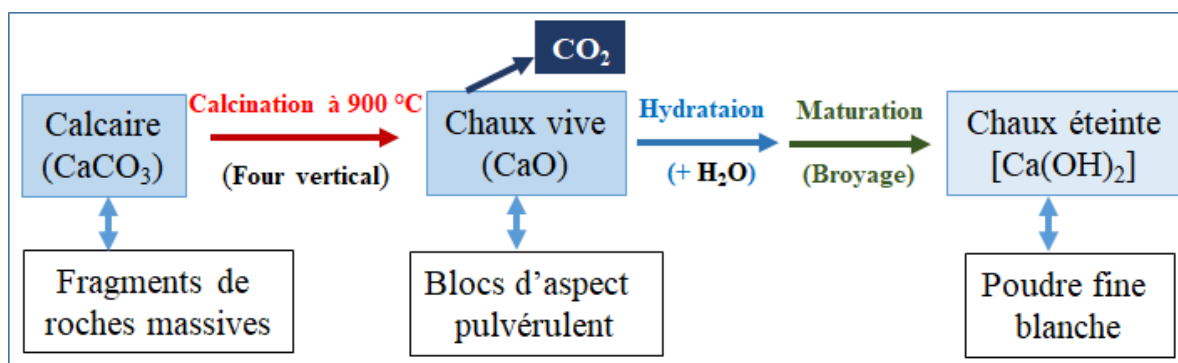


Figure 37. Etapes et processus de préparation de la chaux éteinte à partir des roches calcaires.

La poudre de chaux éteinte correspond à un matériau basique, légèrement corrosive qui peut contenir des quantités variables de carbonates. Cela peut être lié soit au mode de préparation (artisanale ou industrielle) où une partie de la roche carbonatée ne soit pas totalement calcinée soit aux conditions de transport et de stockage où la chaux éteinte peut être contaminées par la matière brute carbonatée. Aussi nous avons mesuré la teneur en carbonates

de la chaux éteinte, utilisée dans ce travail, par la méthode de calcimétrie de Bernard selon la norme NF P94-048. Les mesures effectuées sur une dizaine d'échantillons (1g) de la masse totale de 1kg, de la chaux éteinte utilisée, donnent une teneur moyenne de 5,58% en CaCO_3 .

6. Laitier de haut fourneau

Deux types de laitiers de haut fourneau (L1 et L2) provenant de deux sociétés françaises ont été utilisés comme ajout pour la synthèse des géopolymères. Les laitiers de haut fourneau sont des coproduits industriels formés lors de la fabrication de la fonte à partir de minerai de fer. Le refroidissement rapide des résidus fondus de combustion du coke et des fondants (calcaire, serpentine,...) dans l'eau sous haute pression donne par conséquent un produit vitreux, à savoir du laitier (Cheng and Chiu, 2003).

L'analyse de finesse des laitiers indique que le laitier L2 avait une surface Blaine de 4459 cm^2/g tandis que celle de L1 était de 4450 cm^2/g . Les analyses chimiques des éléments majeurs par FX des deux laitiers, présentées dans le tableau VIII, montrent que les laitiers ont des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ supérieurs à celui des pouzzolanes (5.87 pour L1 vs 6.53 pour L2) avec des teneurs élevées en CaO (43.7% pour L1 vs 45% pour L2). Le L1 montre cependant un pourcentage de MgO plus élevé que celui de L2 (6.5% pour L1 vs 0.87% pour L2).

Tableau VIII. Composition chimique (%) des deux laitiers L1 et L2.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	Na_2O	K_2O	SO_3	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Laitier L1	37.4	10.8	43.7	6.5	0.5	0.6	0.25	0.36	0.1	5.87
Laitier L2	38.11	9.90	44.99	0.87	0.79	0.47	0.21	0.27	2.22	6.53

La composition minéralogique semi-quantitative de deux laitiers a été déterminée par la diffraction des rayons X (Fig. 38 et Tableau IX). L'analyse semi-qualitative a été réalisée par affinement Rietveld par l'ajout de 30% de corindon (Al_2O_3). Les résultats obtenus montrent que les deux laitiers sont quasiment amorphes, ce qui se justifie par l'intensité du halo entre 20° et 40° (2θ) avec la présence de quelques traces du quartz et de calcite dans l'échantillon L2.

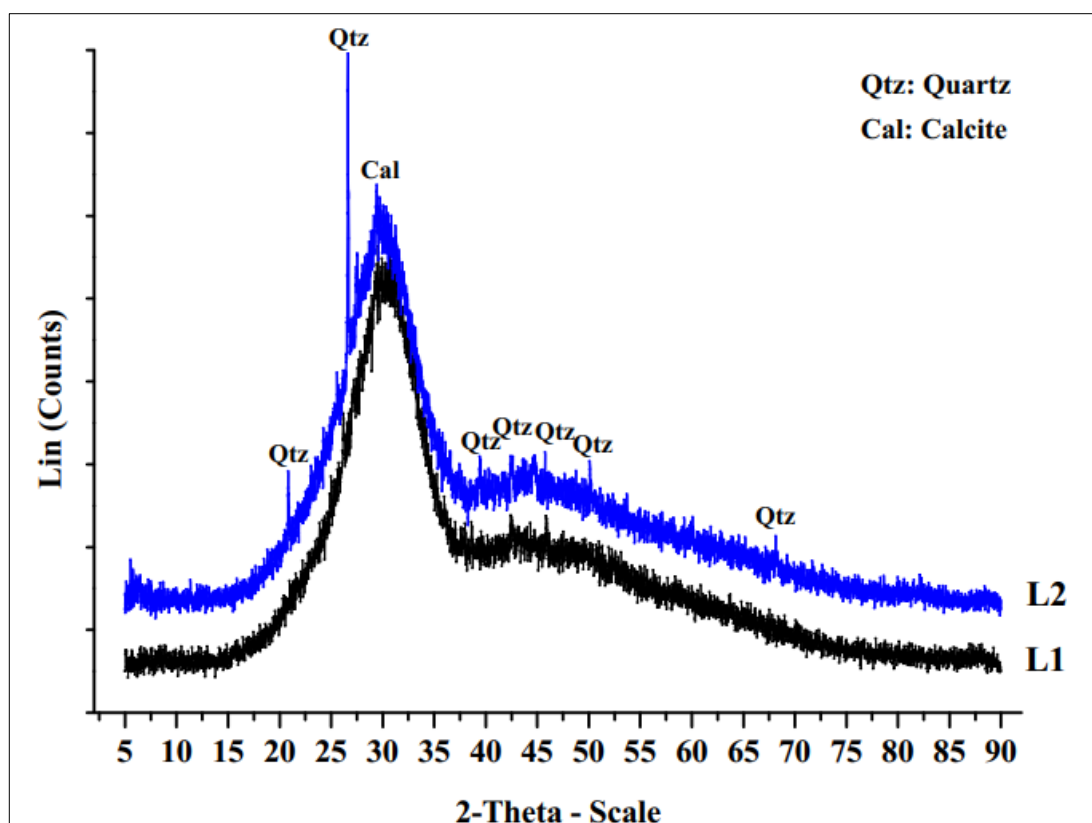


Figure 38. Diffractogrammes de rayons X des laitiers de haut fourneau d'origine française utilisés dans cette étude (L1 et L2).

Tableau IX. Analyse minéralogique semi-quantitative par DRX des deux laitiers (L1 et L2).

	Phase cristalline (%)		Phase amorphe (%)
	Quartz	Calcite	Taux de phase amorphe
Laitier L1	–	–	99,6
Laitier L2	1,4	0,2	98,4

Les spectres infrarouges des laitiers L1 et L2 sont représentés dans la figure 39, ils ont montré une légère variation au niveau des bandes d'absorptions des liaisons –OH, O-C-O, Si-O-Si(Al) et Si-O-Al. Les bandes correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison –OH et aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si(Al) de L1 sont intenses par rapport à celle de L2, tandis que les bandes de vibrations asymétriques des liaisons O-C-O dans les carbonates et de vibration de déformation de liaison Si-O-Al du laitier L1 présentaient une faible intensité comparée avec celle de L2, ce qui est en accord avec les résultats trouvés par FX. Les bandes associées aux vibrations de déformation des liaisons H-O-H et O-Si-O des deux laitiers ont les

mêmes intensités. Il est bien noté que les deux échantillons de laitier contiennent des impuretés organiques, représentées par les bandes de faibles intensités affichées autour de 2852 cm^{-1} et 2923 cm^{-1} , qui sont attribuées aux vibrations d'élongation du groupe méthylène (νCH_2).

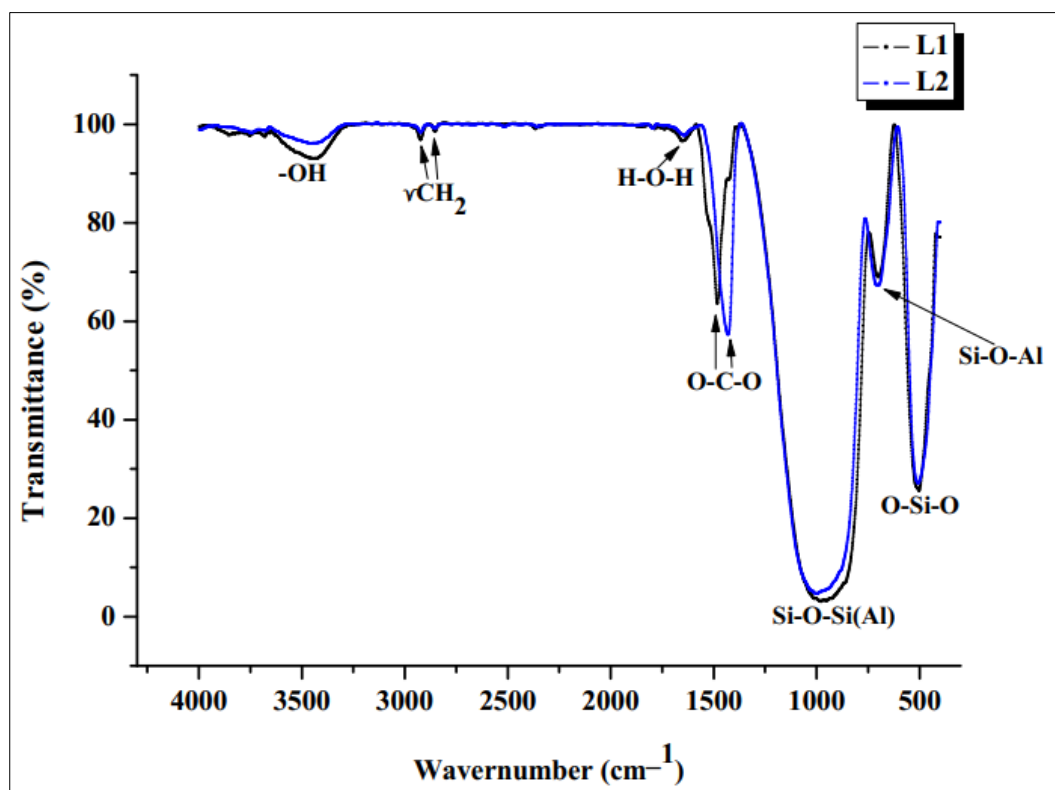


Figure 39. Spectres infrarouges des laitiers de haut fourneau (L1 et L2).

7. Conclusion partielle

La caractérisation pétrographique et chimico-minéralogique présentée dans ce chapitre sur la matière première choisie pour cette étude (pouzzolanes, perlite, argile kaolinique brute et calcinée, chaux éteinte et laitiers de haut fourneau) révèle que ces matériaux sont théoriquement appropriés pour la synthèse de géopolymères. Les étapes suivantes, qui seront traitées dans les chapitres 2, 3 et 4 consiste à développer une expérimentation à l'échelle du laboratoire pour définir les protocoles, les dosages et les modes de géopolymérisation de ces matériaux pour aboutir à des matériaux cohérents et d'une bonne performance technologique. Outre la matière première, il consiste à maîtriser la nature, la composition et les molarités des solutions activatrices qui jouent un rôle fondamental dans le processus de géopolymérisation.

Chapitre 2. Synthèse et caractérisation de géopolymères à base de pouzzolane du Moyen Atlas par l'ajout de chaux éteinte

Le contenu de ce chapitre correspond aux travaux et résultats publiés en 2020 dans la revue « Journal of the Australian Ceramic Society (IF : 1.307). La référence complète de cet article est :

AZIZ, A ., EL AMRANI EL HASSANI,I., EL KHADIRI, A., SADIK, C., El BOUARI, A., BALLIL, A., et EL HADDAR, A. (2020). Effect of slaked lime on the geopolymers synthesis of natural pozzolan from Moroccan Middle Atlas. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 56(1), 67-78.

1. Introduction

Ce chapitre traite de l'étude de l'effet de la chaux éteinte sur la réaction de géopolymérisation et sur les propriétés physico-mécaniques et microstructurales des géopolymères à base de pouzzolane volcanique marocaine du Moyen Atlas central. Le choix de la pouzzolane marocaine comme matière première a été basé sur son abondance dans la nature, sa friabilité et sa légèreté qui facilite son extraction et son transport et sa réactivité dans le milieu réactionnel en présence d'une solution alcaline. Cependant, la géopolymérisation de la pouzzolane n'est pas toujours facile à réussir surtout dans le cas où cette pouzzolane montre un degré de cristallisation élevée et une faible teneur en alumine par rapport à la silice. C'est ainsi que le recours à des adjuvants ou à un traitement thermique s'avère parfois nécessaires pour améliorer la réactivité de la pouzzolane avec la solution alcaline (Robayo-Salazar et *al.*, 2016). Dans ce sens, Djobo et *al.*, (2014) ont ajouté le métakaolin, à des teneurs allant de 5 à 25% en masse, pour améliorer la géopolymérisation de deux types de pouzzolane du Cameroun. Pour Robayo-Salazar et *al.*, (2016) l'optimisation de la géopolymérisation de la pouzzolane de Colombie a été obtenue par l'ajout de 40 % de métakaolin. D'un autre côté, certains chercheurs ont procédé à un traitement thermique des échantillons vers 100 °C pendant une durée de temps allant jusqu'à 48 heures pour catalyser la réaction de géopolymérisation de leur pouzzolane (Bondar et *al.*, 2011; Moon et *al.*, 2014; Haddad and Alshbuol, 2016).

La présente recherche s'inscrit dans le sillage de la synthèse de géopolymères à base de pouzzolane naturelle. Pour cela nous avons choisi d'utiliser une variété de pouzzolane marocaine constituant des réserves très importantes dans la province volcanique du Moyen Atlas central. Les essais préliminaires de la synthèse des géopolymères à base de cette de pouzzolane marocaine seule et à température ambiante n'ont pas donné de résultats probants. Par contre, l'ajout d'une faible dose de la chaux éteinte a permis d'obtenir un géopolymère intéressant. Aussi, l'objectif de cette étude vise à optimiser la quantité de la chaux éteinte pour synthétiser un géopolymère de bonne qualité physico-mécanique.

Lors de cette étude nous avons fait recours aux plusieurs techniques analytiques (DRX, FX, FTIR et MO) pour la caractérisation de la pouzzolane marocaine. Les géopolymères synthétisés ont été soumis à des tests technologiques pour définir l'effet de la chaux éteinte sur leurs propriétés physico-mécaniques (V_p , P , D , A et R_c). Puis sont été caractérisées sur le plan chimico-minéralogiques par la DRX. Finalement, la caractérisation morphologique du géopolymère optimal a été complétée par le MEB couplé avec l'EDS.

2. Matériaux et méthode

2.1. Matériaux utilisés

- *Pouzzolane du Moyen Atlas.*

La pouzzolane utilisée dans cette étude provient de la province volcanique du Moyen Atlas central marocain prélevée au sein de la grande carrière de Jbel Hebri (33°21'29.8"N 05°09'01"W). Elle a été broyée à une taille de grain inférieure à 63 μm (Fig. 40).



Figure 40. Poudre de pouzzolane du Moyen Atlas central (Maroc).

- *Chaux éteinte.*

La chaux éteinte utilisée dans cette étude est d'origine marocaine, obtenue par calcination dans des fours traditionnels verticaux de la calcarénite (grès calcaire) d'âge Quaternaire de la région de Rabat-Salé. La chaux éteinte a été broyée et tamisée pour obtenir une granulométrie inférieure à 63 μm (Fig. 41).

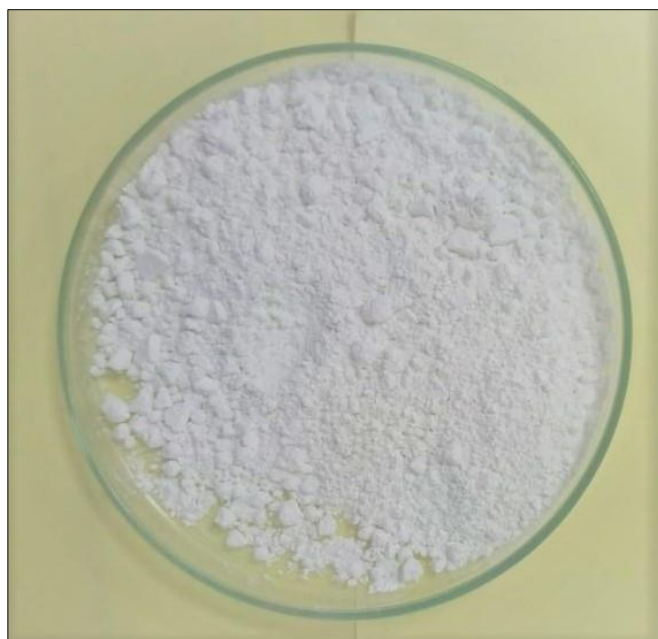


Figure 41. Poudre de chaux éteinte utilisée dans ce travail.

- Solution activatrice.

La solution alcaline utilisée correspond à un mélange de silicate de sodium (Na_2SiO_3) et d'hydroxyde de sodium (NaOH). La solution de silicate de sodium (Na_2SiO_3) utilisée a une composition en poids d'oxyde de 25,7% SiO_2 , 10,2% Na_2O et 64,1% H_2O et une masse volumique apparente égale à 1370 kg/m^3 avec un rapport massique de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ est égal à 2,6. L'hydroxyde de sodium (NaOH) utilisé a une pureté de 98,5%. Cinq lots de solution d'hydroxyde de sodium de différentes molarités de NaOH (4 M, 6 M, 8 M, 10 M et 12 M) ont été préparés et mélangés avec du silicate de sodium dans un rapport pondéral de 1 (Fig. 42).

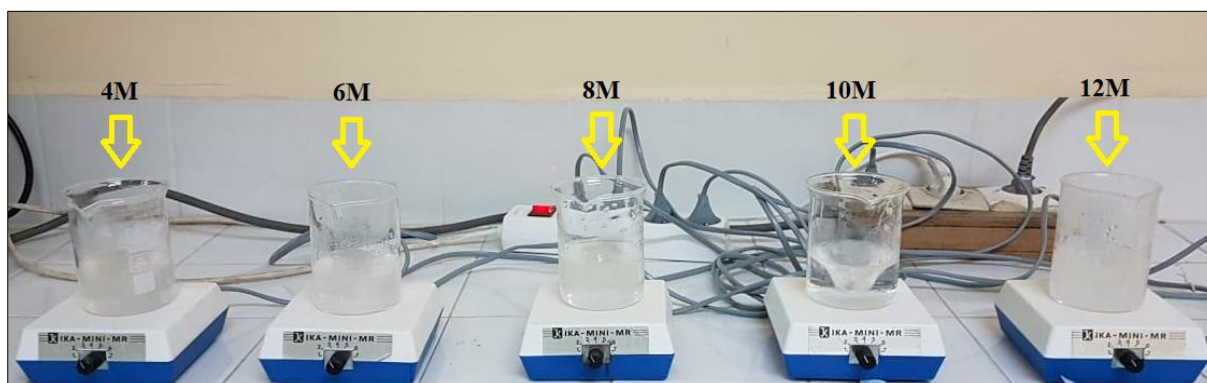


Figure 42. Solutions activatrices utilisées à différentes molarités de NaOH .

A noter que la caractérisation détaillée des matières premières utilisées dans ce chapitre (pouzzolane du Moyen Atlas central et chaux éteinte) est présentée au chapitre 1 de la présente partie II.

2.2. Méthode expérimentale

La méthodologie de préparation des géopolymères est schématisée sur la figure 43 et se déroule en 4 étapes.

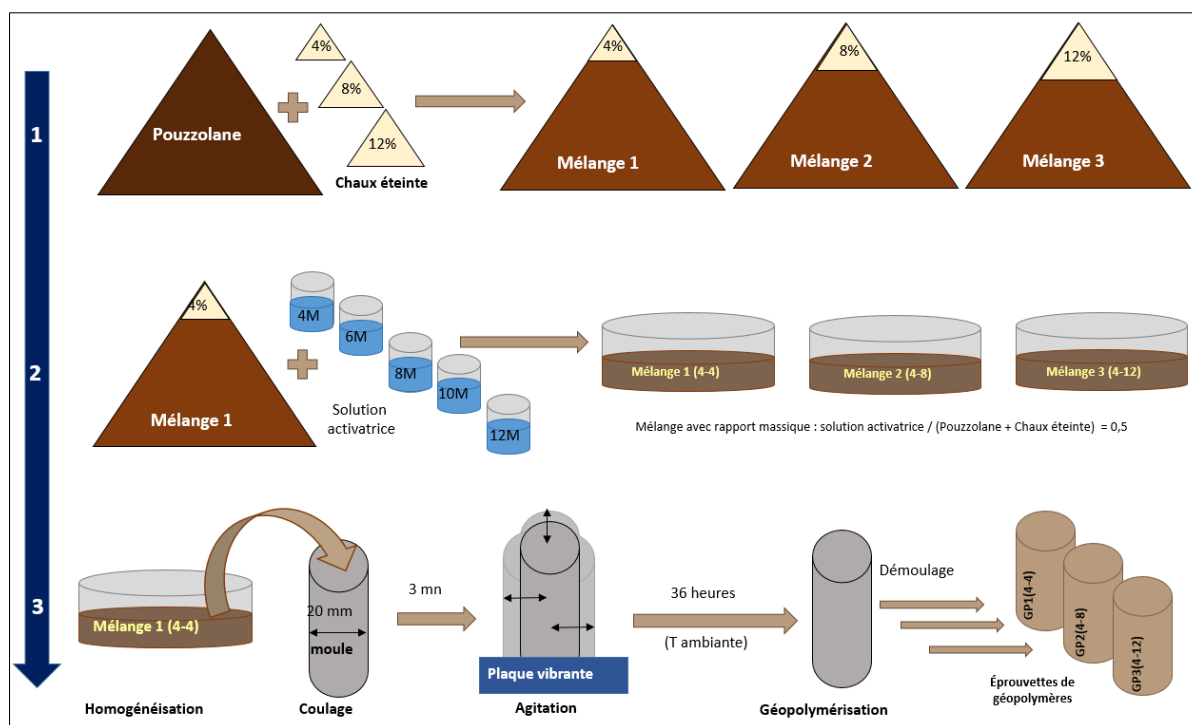


Figure 43. Schéma du protocole de préparation des géopolymères.

Étape 1 : On ajoute à la poudre de pouzzolane des quantités variables (4, 8 et 12 %) de la chaux éteinte préalablement tamisée, puis on procède à une homogénéisation à sec des deux ingrédients.

Étape 2 : On verse lentement la solution alcaline activatrice sur le mélange (pouzzolane + chaux éteinte) en fixant le rapport massique : (solution activatrice / mélange en poudre) = 0,5.

Étape 3 : On procède à l'homogénéisation du mélange solide-liquide durant environ 10 mn jusqu'à l'obtention d'une barbotine parfaitement homogène et sans grumeaux. Le mélange est ensuite coulé dans des moules cylindriques en CPVC de 20 mm de diamètre et 60 mm de longueur. Les moules remplis sont placés sur une plaque vibrante pendant environ 5 mn, afin de chasser les bulles d'air incluses dans la barbotine, puis on les laisse reposer à la verticale, pendant 36 heures à la température ambiante du laboratoire (environ 24 °C).

Etape 4 : Le mélange géopolymérisé est démoulé sous forme d'éprouvette cylindrique de 20x40 mm qu'on numérote suivant le code présenté sur le tableau X et qu'on laisse à l'air libre durant 24 heures pour assurer son séchage complet.

Tableau X. Code de numérotation des géopolymères préparés selon la quantité de chaux éteinte ajoutée et la molarité.

↓ M / Ca(OH) ₂ →	4%	8%	12%
4M	GP (4-4)	GP (4-8)	GP (4-12)
6M	GP (6-4)	GP (6-8)	GP (6-12)
8M	GP (8-4)	GP (8-8)	GP (8-12)
10M	GP (10-4)	GP (10-8)	GP (10-12)
12M	GP (12-4)	GP (12-8)	GP (12-12)

3. Résultats

3.1. Aspect macroscopique

Les éprouvettes de géopolymère élaborés montrent un aspect homogène, une structure massive avec une dureté apparente assez élevée (Fig. 44). Leur couleur est brun-marron avec des teintes qui sont de plus en plus foncées en fonction de l'augmentation de la molarité ; les éprouvettes à molarité 12 : GP (4-12), GP (8-12) et GP (12-12) sont nettement plus foncées que les autres à molarité 4M et 8M.

Les différents géopolymères obtenus ne montrent pas de défauts structuraux ; ni déformation ni fissuration. Cependant, on note sur certaines éprouvettes à faibles molarité 4M : GP (4-4), GP (8-4) et GP (12-4) le développement d'une efflorescence ; sorte de mince couche de produit blanchâtre de nature carbonatée (Fig. 44). Cette efflorescence serait liée à une interaction chimique entre le CO₂ et l'excès de calcium provenant de la solution Ca(OH)₂ qui n'a pas été entièrement réagi pendant le processus de géopolymérisation (Criado et *al.*, 2005; Bernal et *al.*, 2010).

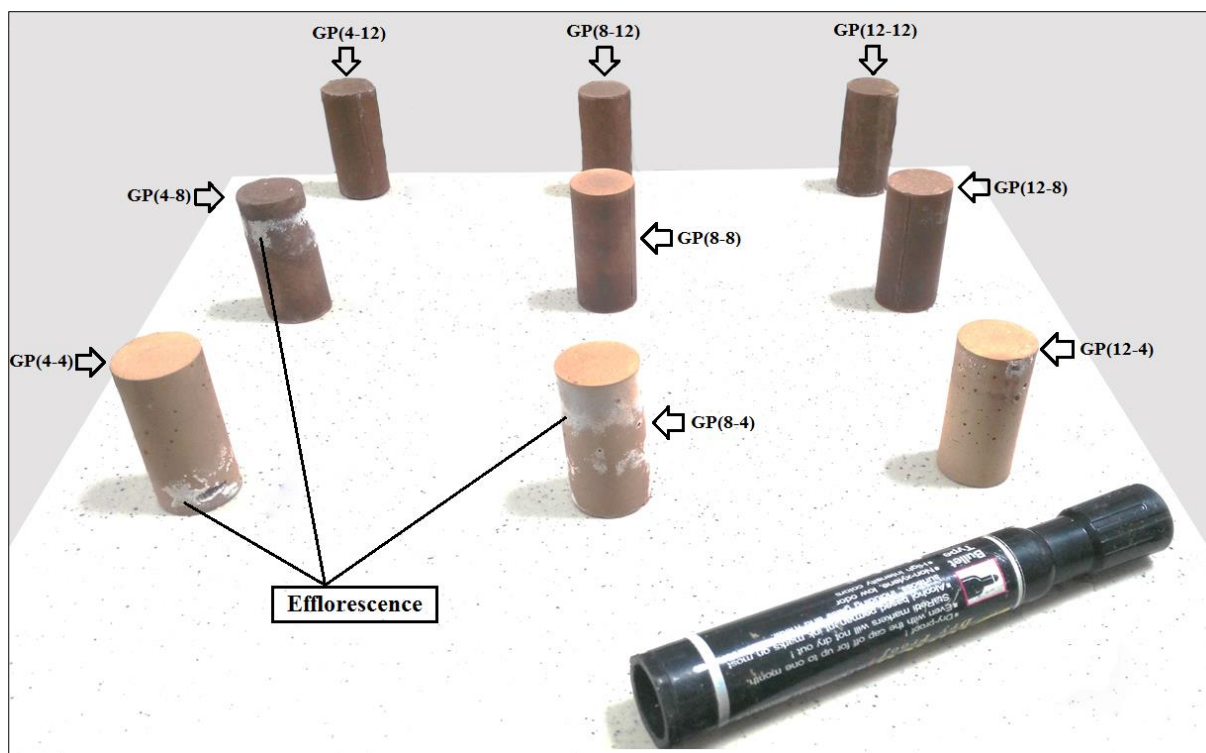


Figure 44. Aspect macroscopique des géopolymères élaborés.

3.2. Vitesse de propagation des ondes ultrasoniques (Vp)

L'ensemble des 15 éprouvettes élaborées à molarités (4, 6, 8, 10 et 12M) et teneur en chaux éteinte (4, 8 et 12%) ont été soumis au test de mesure de la vitesse de propagation des ondes ultrasonique (ondes de compression : Vp). Les résultats de mesure de Vp obtenus sur les différents échantillons de géopolymères synthétisés montrent des fluctuations significatives avec des valeurs évoluant entre 1,03 et 2,21 km/s (Tableau XI et Fig. 45).

Tableau XI. Evolution des vitesses de propagation des ondes ultrasoniques (Vp) dans les différents géopolymères élaborés.

Références	Vitesse de l'onde P (m/s)
GP (4-4)	1027
GP (4-8)	1080
GP (4-12)	1288
GP (6-4)	1555
GP (6-8)	1690
GP (6-12)	1810
GP (8-4)	1955
GP (8-8)	2205
GP (8-12)	2162
GP (10-4)	1703

GP (10-8)	2100
GP (10-12)	2097
GP (12-4)	1400
GP (12-8)	1986
GP (12-12)	2016

L'analyse des valeurs de ce tableau révèle que les V_p sont nettement plus dépendant de la molarité que de la teneur en chaux éteinte et que les vitesses maximales ($V_p = 1,96$ à $2,21$ km/s) sont enregistrées par les éprouvettes à molarité 8M (Fig. 45).

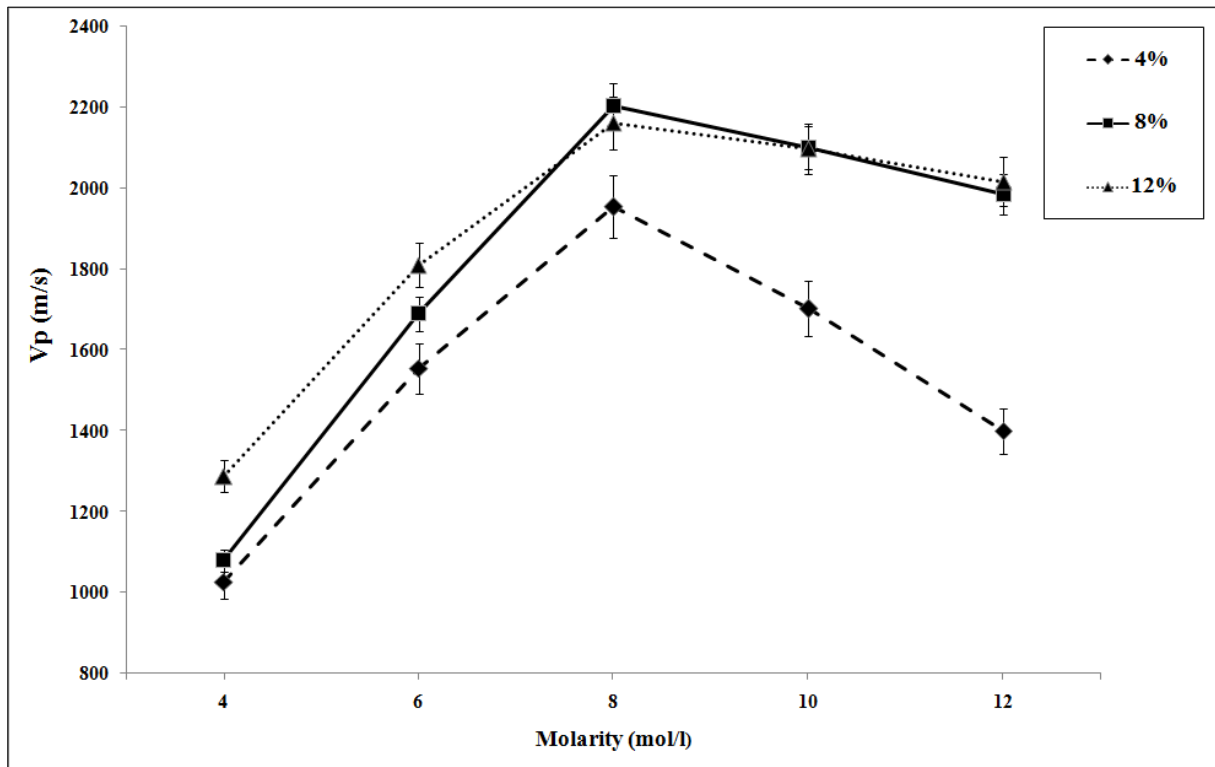


Figure 45. Evolution de la vitesse de propagation des ondes ultrasoniques (V_p) en fonction de la molarité.

De ce constat, on peut déduire que les géopolymères préparés avec des solutions activatrices à molarité 8M présentent la meilleure structure avec une grande cohésion interne. Ce premier résultat corrobore les travaux de Nadoushan et Ramezani pour (2016), qui montrent qu'une molarité de 8M a la bonne concentration et la bonne mobilité ionique des ions OH^- pour assurer la dissolution des précurseurs. En effet, les molarités 4 M et 6 M permettent une grande mobilité des ions OH^- par rapport à la molarité 8M, mais elles semblent insuffisantes pour favoriser la dissolution complète des aluminosilicates. Alors qu'une concentration moyenne élevée d'ions hydroxyde ($> 8\text{M}$) favorise la dissolution du réseau solide et retarde simultanément la géopolymérisation en raison de la concentration accrue des espèces ioniques,

cela limite la mobilité des ions hydroxyde et la formation de structures coagulées (Houston et al., 2009).

Sur la base de l'aspect macroscopique et de la vitesse de propagation des ondes ultrasoniques nous avons fixé la molarité 8M comme étant la concentration optimale pour synthétiser des géopolymères à structure suffisamment dense et dépourvue de défaut. Aussi cela nous permettra-t-il de se focaliser sur l'effet de l'ajout de la chaux éteinte à différents taux (4, 8 et 12 %) sur l'amélioration des paramètres physico-mécaniques des géopolymères synthétisés à base de la pouzzolane naturelle du Moyen Atlas.

3.3. Paramètres physiques (P, D et A)

Les tests technologiques effectués suivant la norme ASTM (C 642-13), ont permis de révéler l'évolution de la densité apparente, la porosité et l'absorption d'eau des différentes éprouvettes de géopolymères en fonction de leur teneur en chaux éteinte (Fig. 46).

La densité apparente et la porosité évoluent en sens opposé. La densité accuse une nette augmentation, de 1,94 à 2,05 g/cm³ avec l'accroissement de la teneur en Ca(OH)₂ de 4% à 8%, puis elle chute à 1,96 g/cm³ pour 12% de la chaux éteinte. Par ailleurs, la porosité est nettement plus faible ($P = 5,13\%$) pour un taux de Ca(OH)₂ de 8% que pour les taux de 4 et 12% ($P = 15,43$ et $14,75\%$ respectivement). Quant à l'absorption d'eau, qui suit étroitement la porosité, elle est minimale ($A = 2,49\%$) pour un 8% de chaux éteinte, alors qu'elle est très forte (7,86 et 7,58%) pour les taux de 4% et 12%.

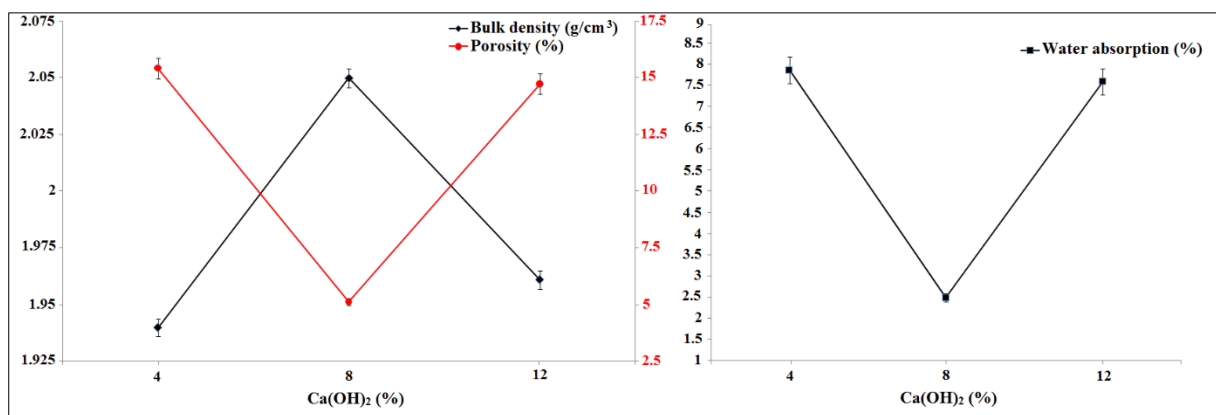


Figure 46. Evolution de la porosité, la densité apparente et l'absorption d'eau en fonction de la variation de la quantité de chaux éteinte ajoutée.

3.4. Résistance à la compression (Rc)

La résistance à la compression des géopolymères élaborés en fonction de la teneur en Ca(OH)₂ est représenté dans la figure 47. L'histogramme de la figure 47 montre qu'à 4% de

Ca(OH)_2 , la résistance mécanique est de l'ordre de 6,35 MPa. A 8% elle atteint une valeur maximale de 23,05 MPa avant de baisser fortement à 9,53% avec l'augmentation du taux de la chaux à 12%. Le même diagramme révèle une nette corrélation entre la Rc et Vp, avec toutefois une forte augmentation de Rc par rapport à Vp pour la teneur de 8 % de Ca(OH)_2 .

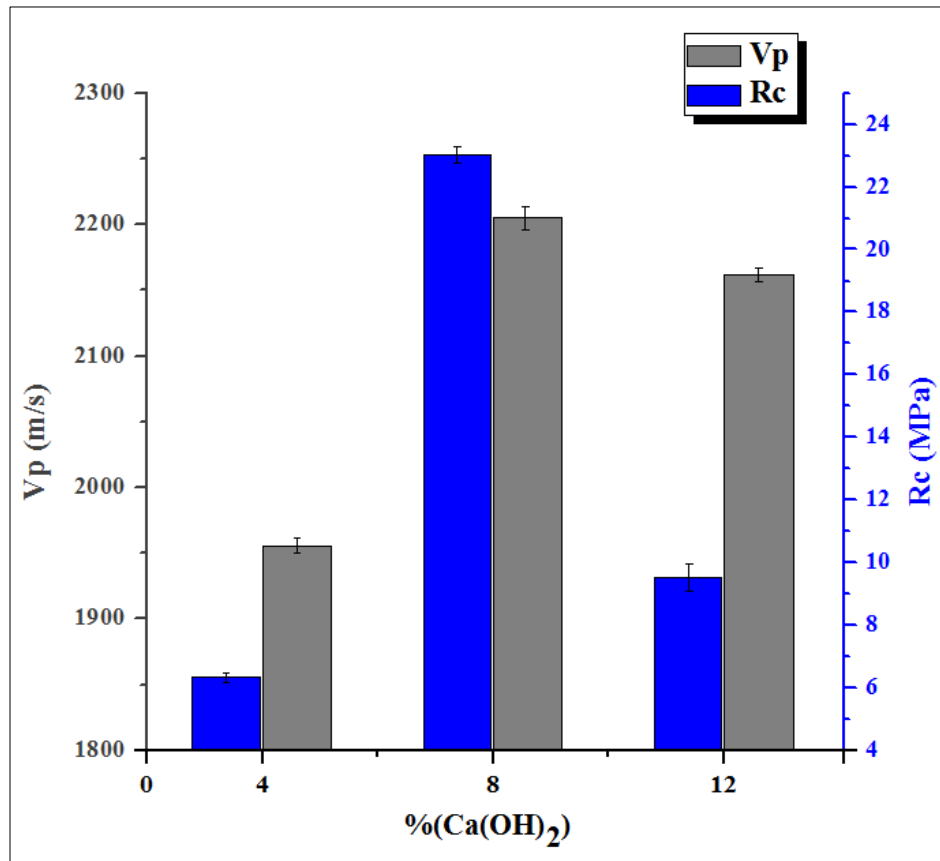


Figure 47. Effet de la teneur en chaux éteinte sur la résistance à la compression et la vitesse de propagation de l'onde P.

3.5. Caractérisation minéralogique (DRX)

Les pâtes durcies de géopolymères broyées contenant des teneurs variables (4, 8 et 12%) en chaux éteinte activées par une molarité de 8M ont été analysés par la diffraction des rayons X (Fig. 48). Des changements notables dans les diffractogrammes ont été observés lors de la géopolymérisation en fonction de la teneur en Ca(OH)_2 .

Une apparition de deux pics a été notée à 4% sont la calcite (CaCO_3) et la sidérite (FeCO_3) avec une légère diminution observée aux intensités des pics de l'anorthite, l'augite, l'hématite et le diopside.

Des fortes diminutions des intensités sont observées à 8% de Ca(OH)_2 au niveau des pics de l'anorthite et de l'augite avec la disparition du pic d'anorthite ($2\theta=23.70$) ; diopside ($2\theta =$

49.82, $2\theta = 44.70$, $2\theta = 42.42$) et d'hématite ($2\theta = 54.07$, $2\theta = 37.81$), ainsi qu'une formation de nouvelles phases telles que l'aluminosilicate de calcium hydraté (Al-C-S-H) semi-cristallin à $2\theta = 29.5$ et la zéolithe de calcium du type phillipsite ($(Ca,Na_2,K_2)_3Al_6Si_{10}O_{32} \cdot 12H_2O$) à $2\theta = 17.50$.

A 12% en $Ca(OH)_2$, les deux nouvelles phases observées dans le géopolymère à 8% $Ca(OH)_2$ (aluminosilicate de calcium hydraté et phillipsite) ont disparu, alors que les pics des phases principales (An, Aug, Hd, Di ...) se sont intensifiés.

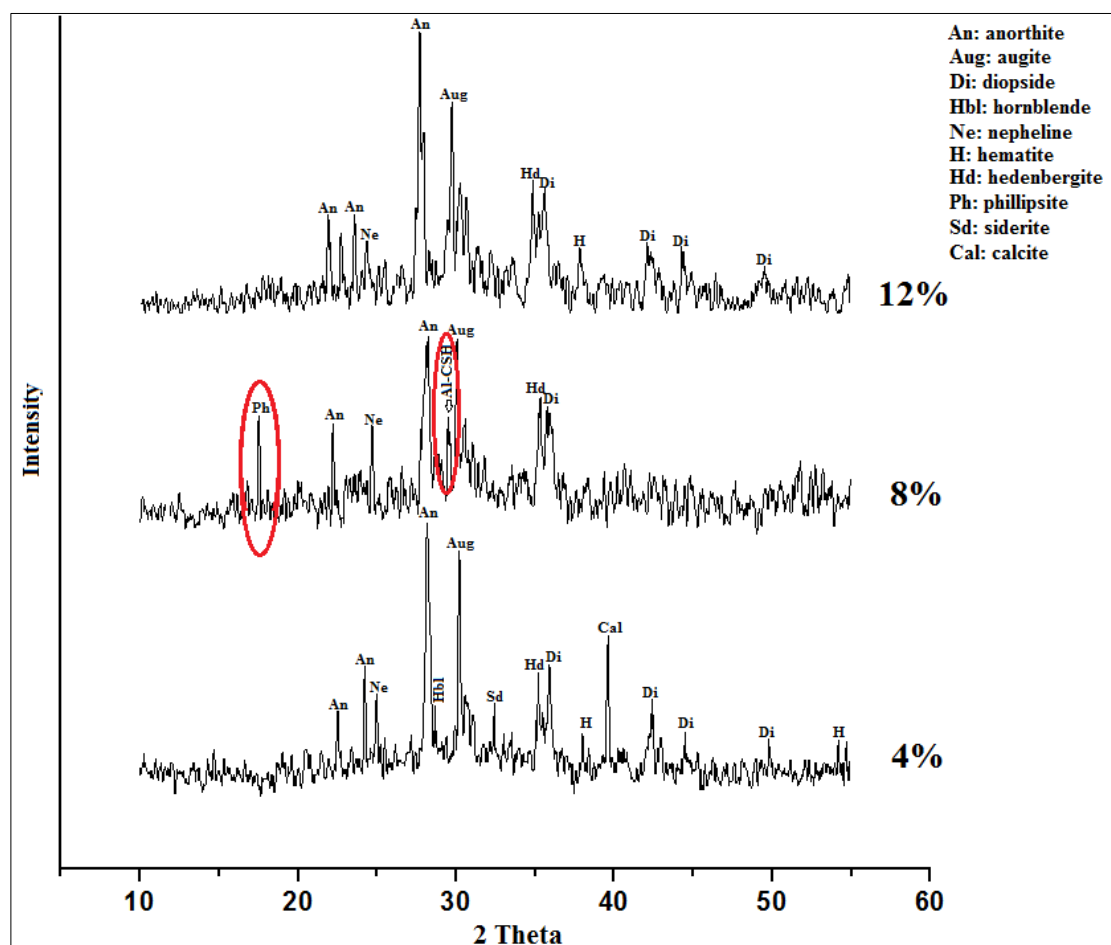


Figure 48. Diffractogrammes des poudres de géopolymères élaborés avec des ajouts de chaux éteinte à 4, 8 et 12%.

3.6. Caractérisation morphologique (MEB-EDX)

La microstructure du géopolymère optimal (8% de chaux éteinte ; Fig. 49) a été définie à l'aide d'un microscope électronique à balayage couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie. La surface de l'échantillon a été traitée en appliquant un dépôt d'une couche ultra-mince d'or (2,5 nm) à l'aide d'un métalliseur secondaire sous vide. La microstructure de l'échantillon étudié avait des plaques de géopolymère coexistant avec des globules blancs d'aluminosilicate de

calcium hydraté (Al-C-S-H) (Fig. 49), qui prennent la forme d'une matrice d'éponge, comme le confirme l'analyse chimique par EDS montrant une forte teneur en Ca, Si, Al et O dans la zone étudiée (001). De plus, cette analyse morphologique a révélé la présence de quelques prismes de taille micrométrique, correspondant à de la phillipsite.

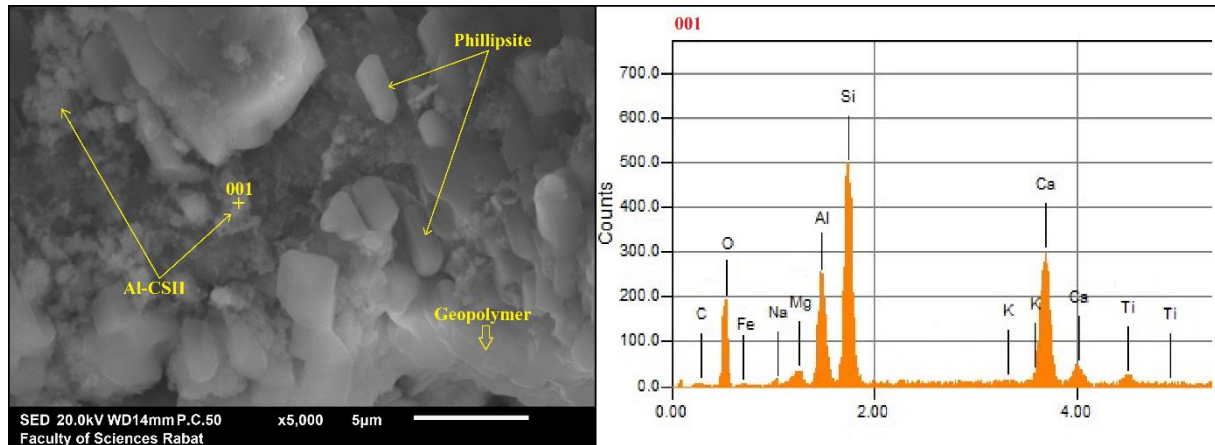


Figure 49. Analyse microstructurale du géopolymère optimal par le MEB-EDS.

4. Discussion

Rappelant que l'objectif principal de de cette étude étant d'identifier l'effet de la chaux éteinte sur la géopolymérisation de la pouzzolane marocaine, tout en déterminant simultanément la molarité de la solution activatrice avec laquelle nous travaillerions. Nous avons d'abord préparé des échantillons de différentes molarités (4, 6, 8, 10 et 12 M) et de différentes teneurs en chaux éteinte ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (4, 8 et 12 %). Au moyen d'une analyse macroscopique basée sur la couleur, la consistance et l'absence de défauts des géopolymères synthétisés, ainsi que sur la mesure de la vitesse de propagation de l'onde P (V_p) (où une vitesse plus élevée reflète la meilleure cohésion interne du matériau), nous avons découvert qu'une molarité de 8 M serait la concentration optimale. Cette première observation corrobore les résultats des travaux précédents de Nadoushan et Ramezani pour (2016) qui ont montré que la solution activatrice avec une molarité de NaOH de 8M est la plus appropriée pour le processus de géopolymérisation.

Sous une molarité constante de 8M, l'ajout d'un certain pourcentage de chaux éteinte s'avère efficace dans l'activation de la réaction de géopolymérisation de la pouzzolane du Moyen Atlas. En fait, les géopolymères synthétisés avec la pouzzolane seule sont restés assez plastiques, tandis que ceux auxquels nous avons ajouté une petite proportion de chaux éteinte ont durci très rapidement à l'air libre et à température ambiante. C'est ainsi que nous avons

cherché, dans un deuxième temps, à optimiser l'ajout de la chaux en se fixant des taux de 4, 8 et 12%. Les géopolymères synthétisés avec une solution activatrice de 8M et des taux de 4, 8 et 12 % de Ca(OH)_2 ont fait l'objet d'une série de tests physico-mécaniques.

Les mesures des vitesses de propagation des ondes ultrasoniques (V_p) et la résistance à la compression en fonction de la teneur en chaux éteinte montrent que le géopolymère à 4% de la chaux éteinte présente une faible propriété physique ($V_p = 1.955$ m/s, $R_c = 6,35$ MPa) (Fig. 47). Celui à 8% Ca(OH)_2 montre par contre une plus grande V_p (2.205 m/s) et une forte résistance mécanique à la compression ($R_c = 23,05$ MPa). Aussi s'avère-t-il que l'augmentation de la teneur en chaux éteinte provoque l'élévation du pH par la libération des ions hydroxydes (OH^-) dans le milieu réactionnel, ce qui aurait favorisé la dissolution de la phase amorphe ainsi que la phase cristalline constituant la pouzzolane. Le calcium ainsi libéré serait entré en réaction avec le silicium et l'aluminium pour former différentes phases ; silicate de calcium hydraté amorphe (C-S-H) et aluminosilicate de calcium hydraté (Al-C-S-H) (Duxson et *al.*, 2007 ; Houston et *al.*, 2009). La présence des phases C-S-H et Al-C-S-H dans les géopolymères sont à la base de leurs propriétés physiques et améliore considérablement leur structure géopolymérique en agissant comme des micro-agrégats pour le gel géopolymère et en formant un liant plus dense et plus uniforme (Kim, 2012; Vafaei and Allahverdi, 2016).

La chute de la vitesse des ondes ultrasoniques ($V_p = 2.21$ à 2.16 m/s) et de la résistance à la compression ($R_c = 23,05$ à $9,53$ MPa) avec l'augmentation du taux de la chaux éteinte de 8 à 12% serait due à l'élévation de la concentration des anions (OH^-). Ceux-ci auraient limité la dissolution de la source d'aluminosilicate et de Ca^{2+} et défavorisé par conséquent la formation du C-S-H et d'Al-C-S-H, ce qui explique la réduction de la performance mécanique des géopolymères (Alonso and Palomo, 2001; Kim, 2012).

Sur le plan minéralogique, pendant le processus de géopolymérisation, la chaux éteinte ne semblent pas avoir d'effet sur certaines phases de la pouzzolane, telles que la néphéline ($\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$) et l'hedenbergite ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) qui se retrouve aussi bien dans la pouzzolane de départ que dans les géopolymères à 4, 8 et 12% de Ca(OH)_2 (Fig. 48). Toutefois, à 4% en chaux éteinte, un pic de calcite (CaCO_3), qui proviendrait de la chaux éteinte, et un pic de la sidérite (FeCO_3), qui serait produit par réaction entre le fer ferreux et les espèces carbonatées dissoutes (CO_3^{2-}) à partir des phases initiales de la pouzzolane, ont été observés (Ha et *al.*, 2017). Pour le même taux de la chaux (4%), on note une diminution des intensités des pics de l'anorthite, l'augite, l'hématite et le diopside, vraisemblablement en raison de la faible concentration des ions (OH^-) et par conséquent la faible dissolution de ces minéraux.

La forte diminution de l'intensité des pics de l'anorthite et de l'augite avec la disparition des pics de l'anorthite, du diopside et de l'hématite, constatée à 8% de chaux éteinte, reflète une grande dissolution des phases cristallines de la pouzzolane lors de la géopolymérisation. Par ailleurs, cela s'accompagne par la formation de nouvelles phases qui n'existent pas dans la pouzzolane naturelle de départ : 1/ l'aluminosilicate de calcium hydraté (Al-C-S-H) et 2/ la zéolithe de calcium du type phillipsite, qui sont bien illustrées par le MEB-EDS de la figure 49. Celles-ci résultent d'une réaction entre le calcium apporté par la chaux éteinte ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et la silice avec l'alumine libérées par la pouzzolane (Davidovits, 1988 ; Houston et *al.*, 2009).

La disparition des deux phases (aluminosilicate de calcium hydraté et phillipsite) à 12% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s'explique par la faible mobilité des ions hydroxydes et la faible dissolution des phases présentes dans la pouzzolane, à ce taux élevé de la chaux éteinte. Cela a pour conséquence une dégradation des propriétés physico-mécanique du géopolymère qui se traduit par une baisse notable des valeurs Rc et Vp du géopolymère à 12% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

5. Conclusion

Le présent chapitre vise la valorisation de la pouzzolane marocaine, constituant d'énormes réserves dans la région d'Azrou (Moyen Atlas central), dans le domaine des géopolymères. Utilisée à elle seule en présence d'une solution alcaline, elle a donné des géopolymères faiblement consolidés. Leur durcissement n'a pu être atteint qu'après traitement thermique à 60 °C pendant 24h. Les essais préliminaires effectués sur cette même pouzzolane en fixant la molarité de la solution activatrice à 8M et en introduisant au mélange une certaine quantité de la chaux éteinte ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a permis d'aboutir à la température ambiante à un géopolymère de bonne qualité : sans défaut structurelle, de densité et dureté élevées. Ceci nous a amené à développer dans cette étude une recherche d'optimisation de l'ajout de la chaux éteinte tout en cherchant à comprendre son effet sur le processus de la géopolymérisation.

Aussi des géopolymères ont-ils été synthétisés avec une solution activatrice de 8M avec l'ajout de la chaux éteinte à des taux de 4, 8 et 12% ; ils montrent des teintes brun-marron et une bonne structure (absence de fissuration et de déformation). Les mesures de vitesses de propagations des ondes ultrasoniques indiquent des valeurs de l'ordre de 1,96 à 2,21 km/s, ce qui traduit leur bonne cohésion interne.

La caractérisation technologique détaillée révèle que le géopolymère le plus performant sur le plans physico-mécanique est celui obtenu à partir de l'ajout de 8% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec une bonne résistance à la compression ($R_c = 23,05 \text{ MPa}$), une meilleure vitesse des ondes

ultrasoniques ($V_p = 2.21 \text{ km/s}$) et des paramètres physiques entrant dans les normes des matériaux de construction : porosité ($P = 5,13 \%$) ; densité ($D = 2,05 \text{ g/cm}^3$) et absorption d'eau ($A = 2,49\%$).

La diffraction des rayons X effectuée sur le géopolymère optimal (8% en Ca(OH)_2) révèle la présence de la phillipsite et l'aluminosilicate de calcium hydraté (Al-C-S-H) ; deux nouvelles phases minérales dont la cristallisation serait favorisée par l'incorporation de 8% de chaux éteinte qui a dû favoriser la dissolution maximale des phases cristallines et amorphe de la pouzzolane et activer d'une manière optimale sa géopolymérisation à température ambiante.

Les résultats de cette étude contribuent à l'avancement des travaux de synthèse des géopolymères à base de la pouzzolane naturelle, tout en précisant qu'avec l'ajout d'une faible quantité de la chaux éteinte (8%) on arrive à obtenir des géopolymères performants pour la construction sans faire appel à un traitement thermique (chauffage 60°C pendant 24h), ce qui permet une économie d'énergie. Par ailleurs, ces résultats permettent la valorisation des réserves considérables des nombreux gisements de pouzzolane de la province volcanique du Moyen Atlas central, ce qui aurait des retombées socio-économiques conséquentes sur l'ensemble de cette région du Maroc.

Chapitre 3. Synthèse et caractérisation des géopolymères à base de pouzzolane et de laitiers de haut-fourneau

Le contenu de ce chapitre correspond aux travaux et résultats publiés en 2020 dans la revue « Materials Chemistry and Physics (IF : 3.408) ». Ce travail est le fruit d'une collaboration entre l'Institut Scientifique – Rabat et la Holding JPS Granulats (filiale 2170).

La référence complète de cet article est :

AZIZ, A., STOCKER O., EL AMRANI EL HASSANI, I., LABORIER, A-P., JACOTOT, E., EL KHADIRI, A., and EL BOUARI, A. (2021). Effect of blast-furnace slag on physicochemical properties of pozzolan-based geopolymers. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, p. 123880.

1. Introduction

Le présent chapitre porte sur la synthèse des géopolymères à base de pouzzolane naturelle française et de deux laitiers de haut-fourneau. Le but de cette étude est de synthétiser des géopolymères, basés sur une combinaison équilibrée d'un produit volcanique français (pouzzolane) et de déchets industriels (deux laitiers de haut fourneau), afin d'étudier l'effet de l'addition de laitiers de haut fourneau et de leur composition chimico-minéralogique sur les propriétés des géopolymères à base de pouzzolane.

Il faut noter que la pouzzolane volcanique française n'a jamais été utilisée dans la synthèse des géopolymères, son choix comme matière première dans ce travail était basé sur trois éléments pratiques et économiques : 1) l'abondance des dépôts de pouzzolane dans la nature, qui représente environ 0,84% des sols du monde (124 millions d'hectares) (Robayo-Salazar and de Gutiérrez, 2018b) ; 2) la friabilité et la légèreté de la pouzzolane qui rend son extraction et son transport assez faciles ; et 3) son prix de revient, qui reste très bas. Deux types de laitiers de haut fourneau provenant de deux entreprises sidérurgiques différentes ont été ajoutés à la pouzzolane pour améliorer les performances mécaniques des ciments géopolymères synthétisés.

La méthodologie utilisée dans ce travail consiste à réaliser, dans un premier temps, une caractérisation chimico-minéralogique complète de la pouzzolane volcanique et des laitiers (chapitre 1). Nous avons ensuite procédé à la synthèse de ciments géopolymères en effectuant deux séries de mélanges avec des taux variables d'ajout de laitier à la pouzzolane. Enfin, les différents ciments géopolymères obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes analytiques pour déterminer leurs propriétés physicomécaniques et microstructurales (densité apparente, porosité, absorption d'eau, résistance à la compression, vitesse de l'onde P, microscopie électronique à balayage, spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, spectroscopie FTIR et diffractométrie de rayons X). L'interprétation et la discussion des résultats à la lumière des travaux précédents nous permettront de comprendre pleinement les mécanismes de géopolymérisation et de justifier, par comparaison, la possibilité de son utilisation comme alternative aux matériaux conventionnels (ciment et mortier), qui sont beaucoup plus écologiques et économiques. D'autre part, ce travail vise à valoriser la pouzzolane volcanique française, un matériau abondant dans la nature et dont l'exploitation contribue au développement durable des régions volcaniques. Alors que l'incorporation de scories de hauts fourneaux dans ce géomatériau permet de résoudre un problème environnemental lié au stockage des déchets industriels.

2. Matériaux et procédures expérimentales

2.1. Matériaux

- *Pouzzolane volcanique d'Auvergne.*

La pouzzolane utilisée dans cette étude provient de la province volcanique quaternaire d'Auvergne (région de Clermont-Ferrand, France) (45°51'20.19"N 2°57'35.70"E). Les fragments de pouzzolane ont été broyés à l'aide d'un broyeur à boulet et tamisés à une granulométrie inférieure à 63µm (Fig. 50).



Figure 50. Poudre de pouzzolane d'Auvergne.

- *Laitiers de haut fourneau.*

Les laitiers de haut fourneau utilisés (L1 et L2), provenant de deux entreprises différentes, ont été broyés séparément et tamisés pour obtenir une taille de particules inférieure à 63µm (Fig. 51).



Figure 51. Poudre des laitiers de haut fourneau L1 et L2.

- Solution activatrice.

La solution alcaline utilisée dans ce travail est un mélange d'eau, d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de silicate de sodium (Na_2SiO_3) (Fig. 52). La solution d'hydroxyde de sodium, d'une pureté de 98,5 %, est préparée à une molarité de 8M, puis le silicate de sodium, dont la composition en oxyde en poids est de 25,7% de SiO_2 , 10,2 % de Na_2O et 64,1% de H_2O , est ajouté à la solution de NaOH dans un rapport massique égal à 1.



Figure 52. Solution activatrice utilisée ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ [8M]=1).

A noter que la caractérisation détaillée des matières premières utilisées dans ce chapitre (pouzzolane de l'Auvergne et les laitiers de haut fourneau) est présentée au chapitre 1 de la présente partie II.

2.2. Procédures expérimentales

La méthodologie utilisée dans cette étude commence par la synthèse des ciments géopolymères à base de pouzzolane (P) et de deux laitiers (L1 et L2) à taux variable (Fig. 53). Les deux séries de géopolymères (série 1 : %P+%L1 et série 2 : %P+%L2) ainsi obtenues seront soumises à une caractérisation physico-chimique et microstructurale pour définir la composition optimale du ciment géopolymère. Par la suite, le géopolymère optimal sera utilisé comme ciment pour la fabrication de cubes de mortier géopolymère, en ajoutant des agrégats fins, qui seront caractérisés essentiellement sur le plan mécanique.

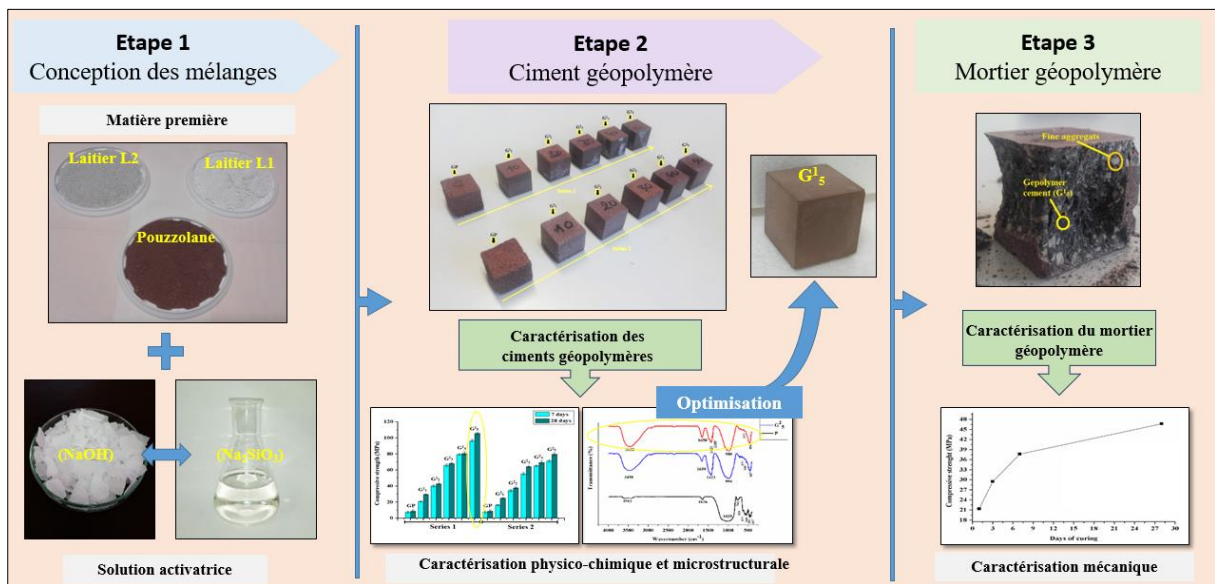


Figure 53. Méthodologie suivie dans cette étude.

2.2.1. Ciment géopolymère

La synthèse des ciments géopolymères est représentée schématiquement à la figure 54. La pouzzolane (P) et les laitiers de haut fourneau (L1 et L2) ont été broyées séparément dans un broyeur à boulets et tamisées pour obtenir des poudres très fines (taille des particules <63 µm). Les laitiers ont été ajoutés à la pouzzolane dans des proportions différentes et homogénéisés par la suite (Tableau XII). La solution alcaline (NaOH (8-M) et Na₂SiO₃), préparée au préalable, a été ajoutée au mélange (x% pouzzolane + y% laitier) avec un rapport pondéral : solution activatrice/poudre égal à 0,5. Le mélange solide-liquide a été homogénéisé pendant 4 minutes, puis versé dans des moules cubiques de 20 mm. Les moules remplis sont placés sur une plaque vibrante pour éliminer les bulles d'air insérées dans le mélange, puis placés dans une étuve à une température de 60 °C pendant 48 heures, puis laissés à l'air ambiant du laboratoire (24 ± 3 °C). 48 heures plus tard, les échantillons de géopolymères synthétisés

sont retirés des moules. Les échantillons sont ensuite numérotés selon les codes présentés dans le tableau XII et stockés dans des sacs plastiques étanches jusqu'à l'âge des tests. Un premier géopolymère a été synthétisé avec cette méthodologie en utilisant uniquement de la pouzzolane (GP). Ensuite, nous avons procédé à la préparation de deux séries de géopolymères en utilisant la même méthode de synthèse en ajoutant dans chaque série un type de laitier (L1 dans la série 1 et L2 dans la série 2) dans des proportions allant de 10% à 50%, par incréments de 10% (Tableau XII).

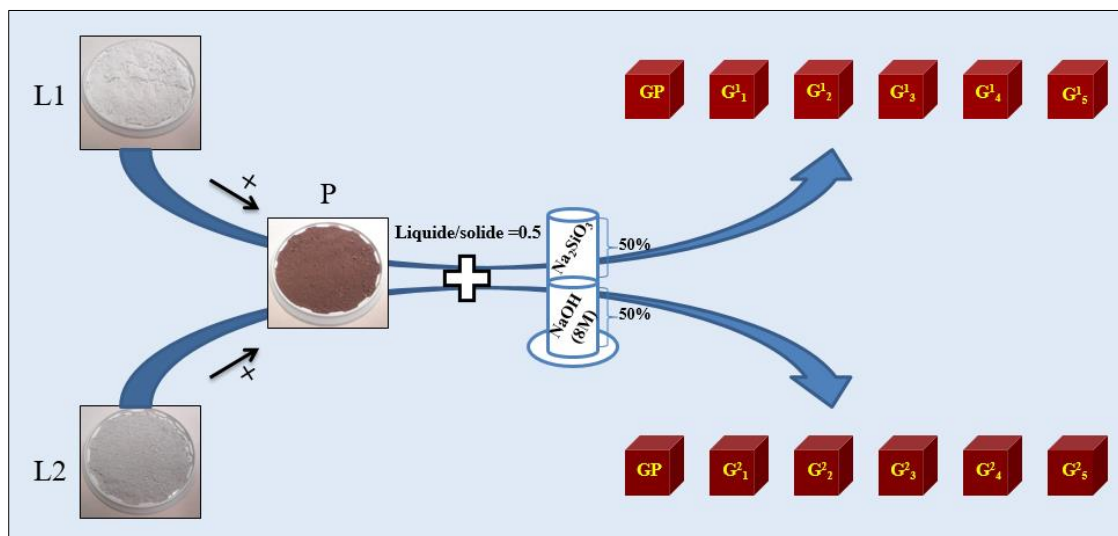


Figure 54. Schéma méthodologique suivi pour la synthèse des ciments géopolymères.

Tableau XII. Nomenclature et conception des mélanges de ciments géopolymères synthétisés.

Série	Code	Pouzzolane		Laitier L1		Laitier L2	
		(Wt. %)	(Kg/m ³)	(Wt. %)	(Kg/m ³)	(Wt. %)	(Kg/m ³)
Série 1	GP	100	1259	0	0	0	0
	G ¹ ₁	90	1133,84	10	135,314	0	0
	G ¹ ₂	80	1007,85	20	270,63	0	0
	G ¹ ₃	70	881,87	30	405,94	0	0
	G ¹ ₄	60	755,9	40	541,26	0	0
	G ¹ ₅	50	630	50	676,57	0	0
Série 2	G ² ₁	90	1133,84	0	0	10	135,314
	G ² ₂	80	1007,85	0	0	20	270,63
	G ² ₃	70	881,87	0	0	30	405,94
	G ² ₄	60	755,9	0	0	40	541,26
	G ² ₅	50	630	0	0	50	676,57

G^x_Y : x : type de laitier (1 pour L1 et 2 pour L2) ; Y: numéro d'échantillon

2.2.2. Mortier géopolymère

Suite à l'optimisation du ciment géopolymère, un mortier géopolymère a été fabriqué à partir du ciment géopolymère optimal G¹₅ (50% P + 50% L1). La formulation du mortier géopolymère (constituants et dosages) est illustrée en détail dans le tableau XIII. La manipulation a été effectuée en versant les constituants (pouzzolane volcanique (P), laitier (L1), agrégats fins ($\varnothing = 0-2$ mm)) dans le bol du malaxeur (Fig. 55) et la solution activatrice préalablement préparée dans les proportions indiquées dans le tableau XIII. Après 4 min de malaxage, le mélange est versé dans des moules cubiques (2 cm) et laissé, jusqu'à l'âge de l'essai mécanique, dans une chambre à humidité contrôlée (HR = 90%).

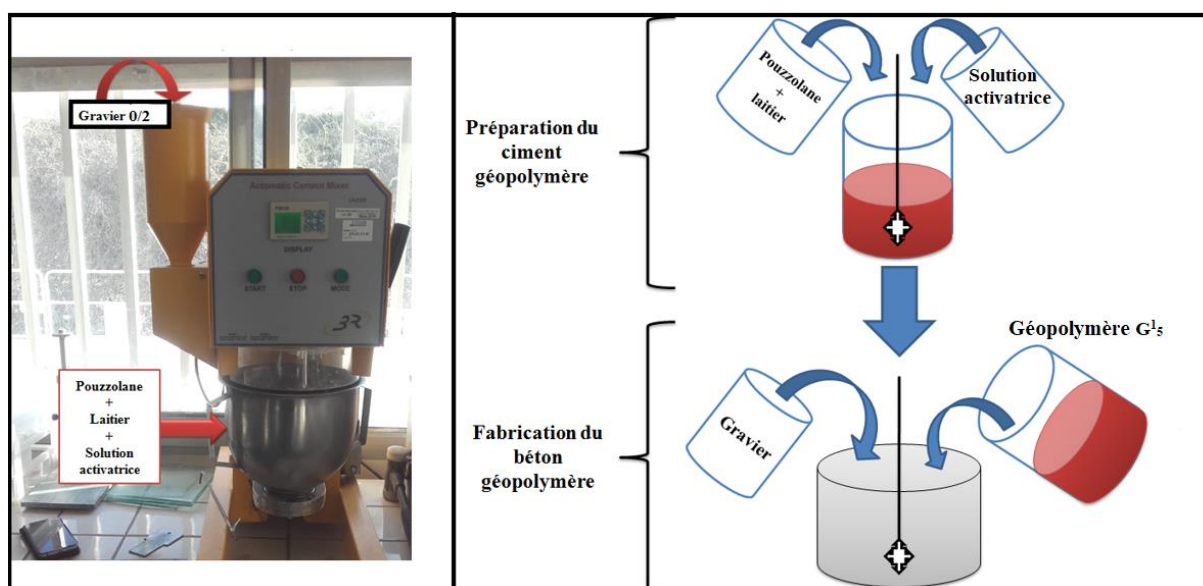


Figure 55. Dispositif et protocole de fabrication du mortier géopolymère.

Tableau XIII. Matériaux utilisés et leur pourcentage en poids correspondant.

Matériaux	Wt. %
Eau	9.5
Hydroxyde de sodium	3
Silicate de sodium	12.5
Pouzzolane	12.5
Laitier L1	12.5
Agrégats fins	50

3. Résultats

3.1. Aspect macroscopique

L'observation macroscopique des échantillons exposés dans la figure 56 montre que les géopolymères à base de 100% de pouzzolane (GP) ont une texture très friable avec une surface ponctuée de vacuoles. L'ajout du laitier L1 (10%) a éliminé les vacuoles donnant une bonne texture et consolidation avec l'apparition d'une certaine efflorescence en dépassant 10% en L1, tandis que la série 2 a montré une diminution progressive de la porosité selon la teneur en L2 donnant également une bonne morphologie à des taux de L2 supérieurs à 20% avec l'absence de l'efflorescence à la surface des échantillons. Il convient de noter que des fissures sont apparues sur les deux séries de géopolymères dépassant 50% des laitiers ajoutés (L1 et L2), pour cette raison l'étude d'optimisation a été identifiée entre 0 et 50% de laitier.

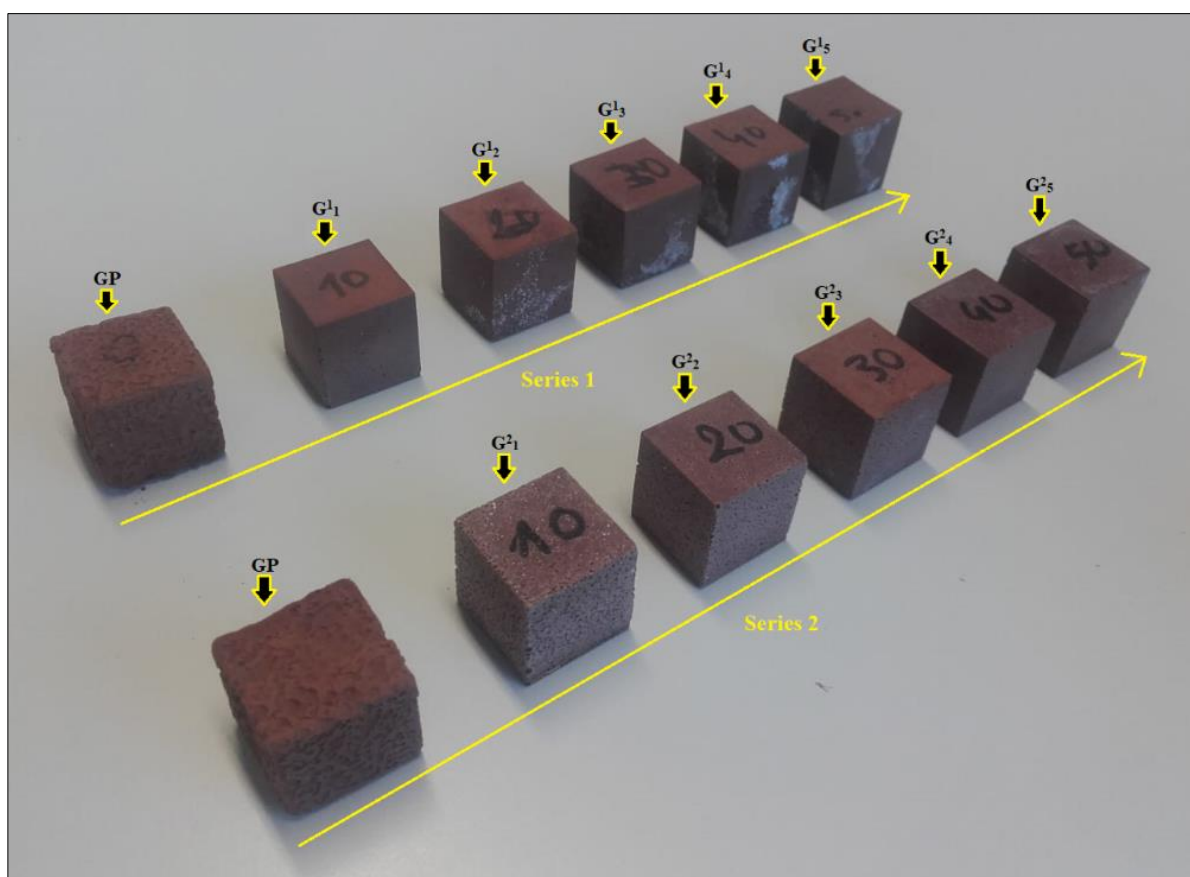


Figure 56. Aspect macroscopique des ciments géopolymères synthétisés.

3.2. Résistance à la compression (Rc)

Dans l'ensemble, les résultats montrent que les valeurs de Rc mesurées après 28 jours sont plus élevées que celles mesurées après 7 jours et que les valeurs de Rc de la série 1 (incorporation de laitier L1) sont plus élevées que celles de la série 2 (incorporation du laitier

L2) (Fig. 57). Dans le détail, l'ajout d'un pourcentage de 10% améliore de manière significative la résistance à la compression des ciments géopolymères, qui est passée de moins de 9 MPa à plus de 20 MPa. D'autre part, l'ajout progressif de laitiers de 10% à 50% renforce considérablement la résistance à la compression des géopolymères avec une valeur significativement plus élevée pour 50% en L1 (105 MPa) que pour 50% en L2 (79 MPa) après 28 jours de durcissement. Ces valeurs de Rc sont considérées comme optimales puisque l'ajout de plus de 50% des scories a entraîné, comme mentionné précédemment, la fissuration des géopolymères, et par conséquent, la diminution des propriétés mécaniques.

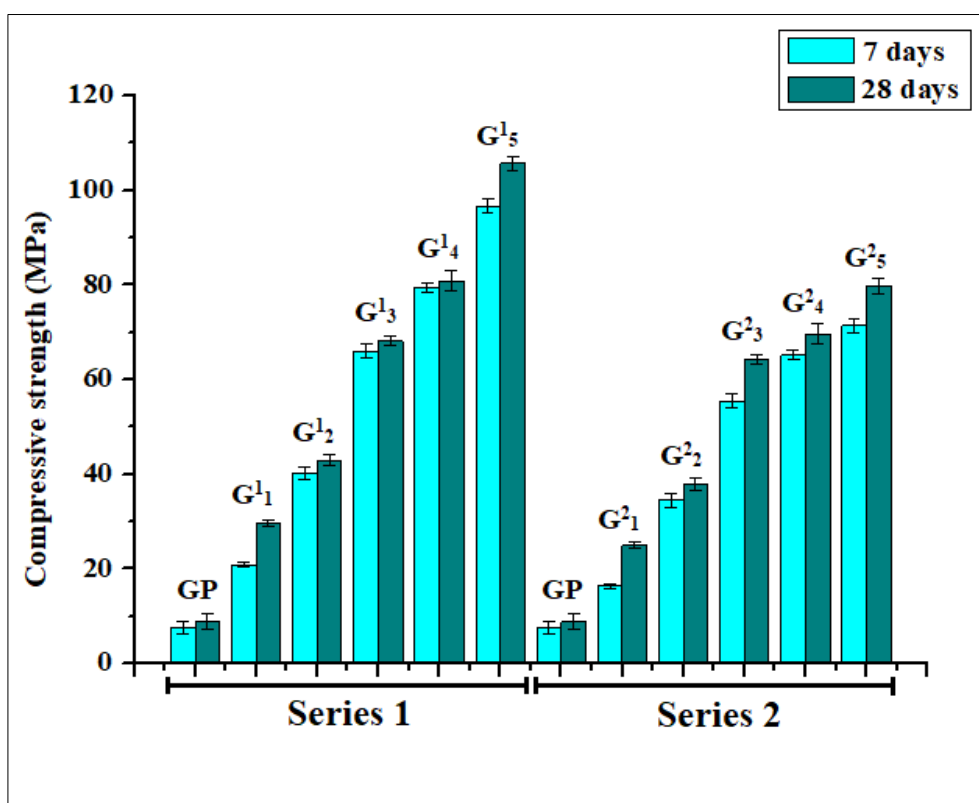


Figure 57. Évolution de la résistance à la compression des ciments géopolymères en fonction du taux d'ajout de laitier L1 et L2.

La résistance à la compression du mortier géopolymère synthétisé à partir du ciment géopolymère optimal (50% en L1 et 50% en P) a été mesurée en 1, 3, 7 et 28 jours de durcissement. Les résultats obtenus (Fig. 58) montrent qu'à partir du premier jour de durcissement, le mortier fabriqué a déjà démontré de bonnes performances mécaniques avec une Rc de 21 MPa. Cette résistance s'est considérablement améliorée avec le temps pour atteindre 47 MPa après 28 jours.

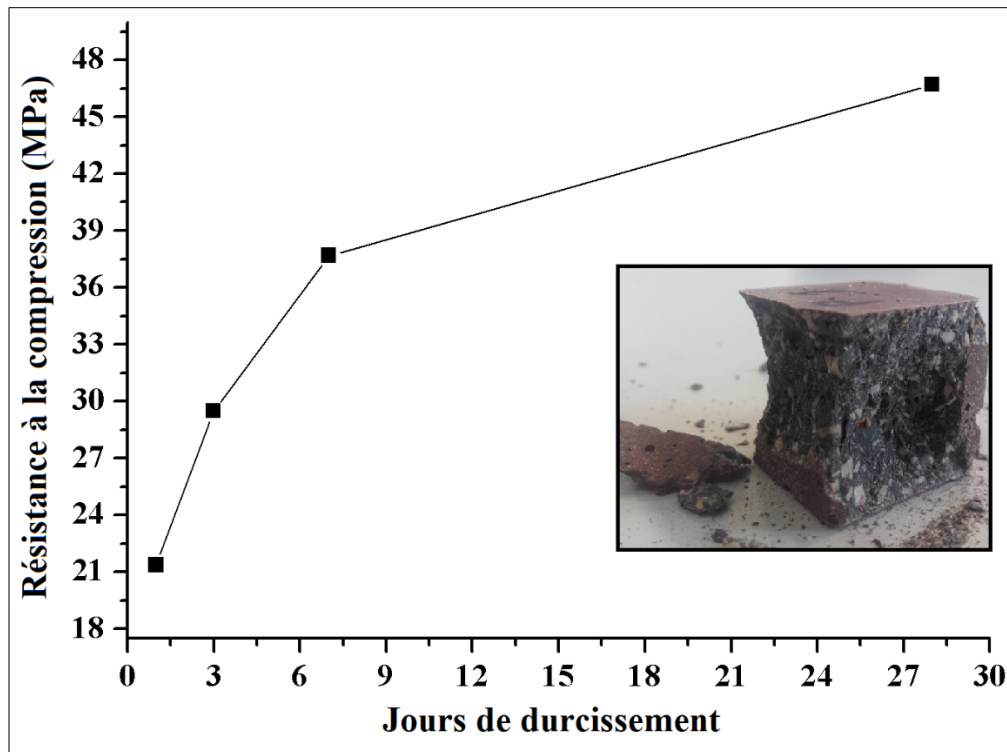


Figure 58. Évolution de la résistance à la compression du mortier géopolymère fabriqué en fonction du temps.

3.3. Densité apparente (D), porosité (P) et absorption d'eau (A)

Les résultats de D , P et A en fonction de la teneur en laitiers L1 et L2 sont présentés dans le tableau XIV. Les deux séries de ciments géopolymères synthétisés montrent une augmentation de D corrélée à une diminution de P et A en fonction de l'augmentation du pourcentage de laitiers (L1 et L2). En détail, les résultats de la série 1, utilisant le laitier L1, sont plus intéressants que ceux de la série 2 (L2). En effet, l'ajout de jusqu'à 50% de laitier L1 à la pouzzolane augmente la densité des ciments géopolymères en réduisant leur porosité et leur taux d'absorption d'eau. Au-delà de 50% de L1, les géopolymères commencent à montrer des signes de fissuration. L'ajout de laitier L2, à un pourcentage de 10 à 30%, augmente légèrement la densité et réduit légèrement la porosité et le taux d'absorption d'eau des ciments géopolymères. Et ce n'est qu'à partir de 40% qu'elle contribue à une forte augmentation de la densité et à une réduction importante de la porosité et de l'absorption d'eau.

Tableau XIV. Variation de la densité apparente, la porosité et l'absorption d'eau en fonction de l'ajout de laitiers L1 et L2.

Série	Géopolymère	Densité apparente (g/cm ³)	Porosité (%)	Absorption d'eau (%)
Série 1	GP	1.78 (± 0,02)	15.52 (± 0,7)	8.71 (± 0,62)
	G ¹ ₁	1.81 (± 0,07)	13.28 (± 0,2)	7.31 (± 0,1)
	G ¹ ₂	1.84 (± 0,1)	10.7 (± 0,16)	5.82 (± 0,06)
	G ¹ ₃	1.98 (± 0,07)	11.83 (± 0,11)	5.95 (± 0,23)
	G ¹ ₄	2.04 (± 0,09)	9.72 (± 0,08)	4.74 (± 0,78)
	G ¹ ₅	2.28 (± 0,12)	8.8 (± 0,1)	3.84 (± 0,08)
Série 2	G ² ₁	1.62 (± 0,01)	27.12 (± 1,2)	16.69 (± 0,9)
	G ² ₂	1.69 (± 0,08)	22.7 (± 0,93)	13.4 (± 0,58)
	G ² ₃	1.74 (± 0,1)	16.91 (± 0,58)	9.66 (± 0,67)
	G ² ₄	1.88 (± 0,2)	16.17 (± 0,17)	8.59 (± 0,07)
	G ² ₅	1.93 (± 0,08)	12.37 (± 0,13)	6.4 (± 0,17)

3.4. Vitesse de l'onde P (Vp)

Les résultats des mesures de Vp illustrés dans la figure 59 montrent des vitesses plus élevées dans les ciments géopolymères de la série 1 par rapport aux ciments géopolymères de la série 2, avec une augmentation significative et régulière de Vp en fonction du taux d'ajout de laitiers. De plus, la vitesse la plus élevée est affichée par le ciment géopolymère G¹₅, qui est à 5100 m/s, alors que la vitesse du géopolymère sans laitier est d'environ 3650 m/s. La vitesse maximale de la série 2 est celle du ciment géopolymère G²₅, qui se situe à 4763 m/s, était encore relativement inférieure à celle de la série 1. Ces résultats montrent que la matière géopolymère de la série 1 avec une forte teneur en laitier (30-50% en L1) était assez condensée, ce qui explique la bonne propagation de l'onde P, et par conséquent, les vitesses les plus élevées (de 4500 m/s à 5100 m/s). Ces résultats ont suivi les observations macroscopiques et les mesures de densité, montrant que les géopolymères à haute teneur en laitiers sont significativement moins poreux et plus denses que ceux à faible teneur en laitiers. De même, les résultats de la régression linéaire montrent une corrélation positive entre Vp et Rc dans les deux séries de géopolymères synthétisés, représentée par le coefficient de détermination R², avec une corrélation élevée dans la série 1 (R² = 0,98) par rapport à celle de la série 2 (R² = 0,75) (Fig. 60).

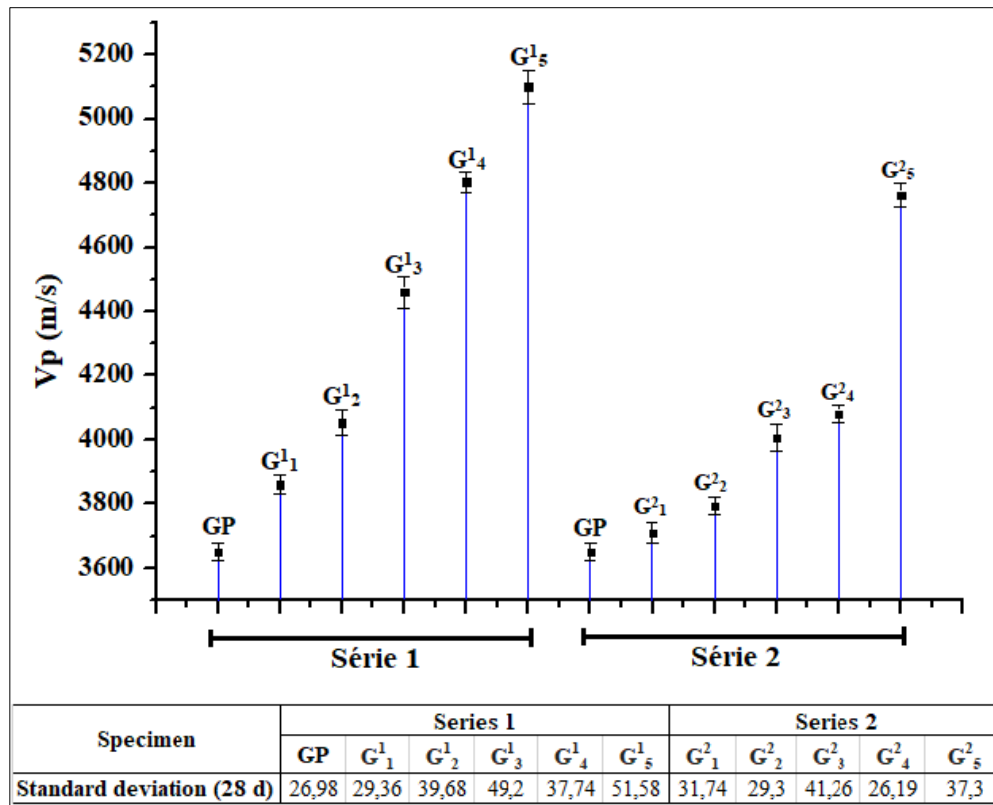


Figure 59. Variation des vitesses de l'onde P dans les ciments géopolymères synthétisés en fonction de la teneur en laitier L1 (série 1) et L2 (série 2).

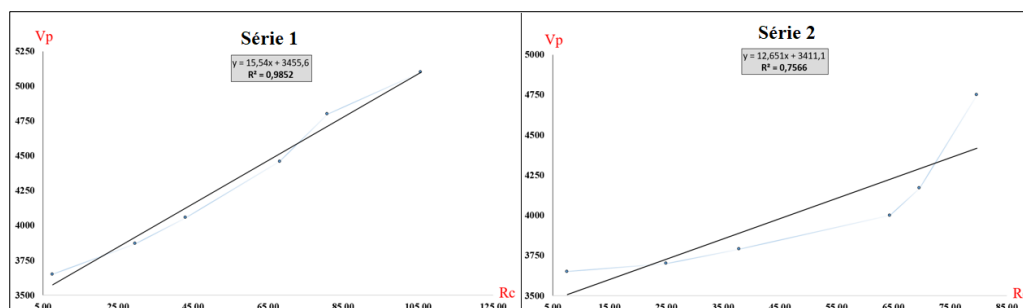


Figure 60. Courbes de corrélation entre la résistance à la compression (Rc) et la vitesse de l'onde P (Vp) mesurées sur des ciments géopolymères synthétisés.

3.5. Diffraction des Rayons X (DRX)

Afin de détecter les transformations minéralogiques pendant la réaction de géopolymérisation entre la pouzzolane et les deux types de laitiers (L1 et L2), des analyses de DRX ont été effectuées sur les deux géopolymères optimaux des deux séries (G¹₅ et G²₅) (Fig. 61). La comparaison des diffractogrammes des ciments géopolymères optimaux (G¹₅ et G²₅) et de leur matière première (P, L1 et L2) montre que l'ajout de laitiers aurait conduit à une

diminution des intensités des pics caractéristiques de l'anorthite ($2\theta = 21.93^\circ, 23,61^\circ, 24,43^\circ$), de l'augite ($2\theta = 30,28^\circ, 35,58^\circ$) et de l'hématite ($2\theta = 33,11^\circ$) et une amplification du halo de phase amorphe, qui pourrait être due à la formation simultanée du gel C-A-S-H et du gel géopolymère. Des traces de quartz sont apparues uniquement dans l'échantillon G^2_5 à $2\theta = 50,13^\circ$ et $2\theta = 26,63^\circ$.

Il est à noter que l'échantillon G^1_5 ayant un halo de phase amorphe supérieur à celui de G^2_5 avec l'individualisation d'un pic correspondant à l'hydrotalcite ($2\theta = 11.66^\circ$) ; un minéral carbonaté similaire au talc, très riche en aluminium et en magnésium et de formule : $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$.

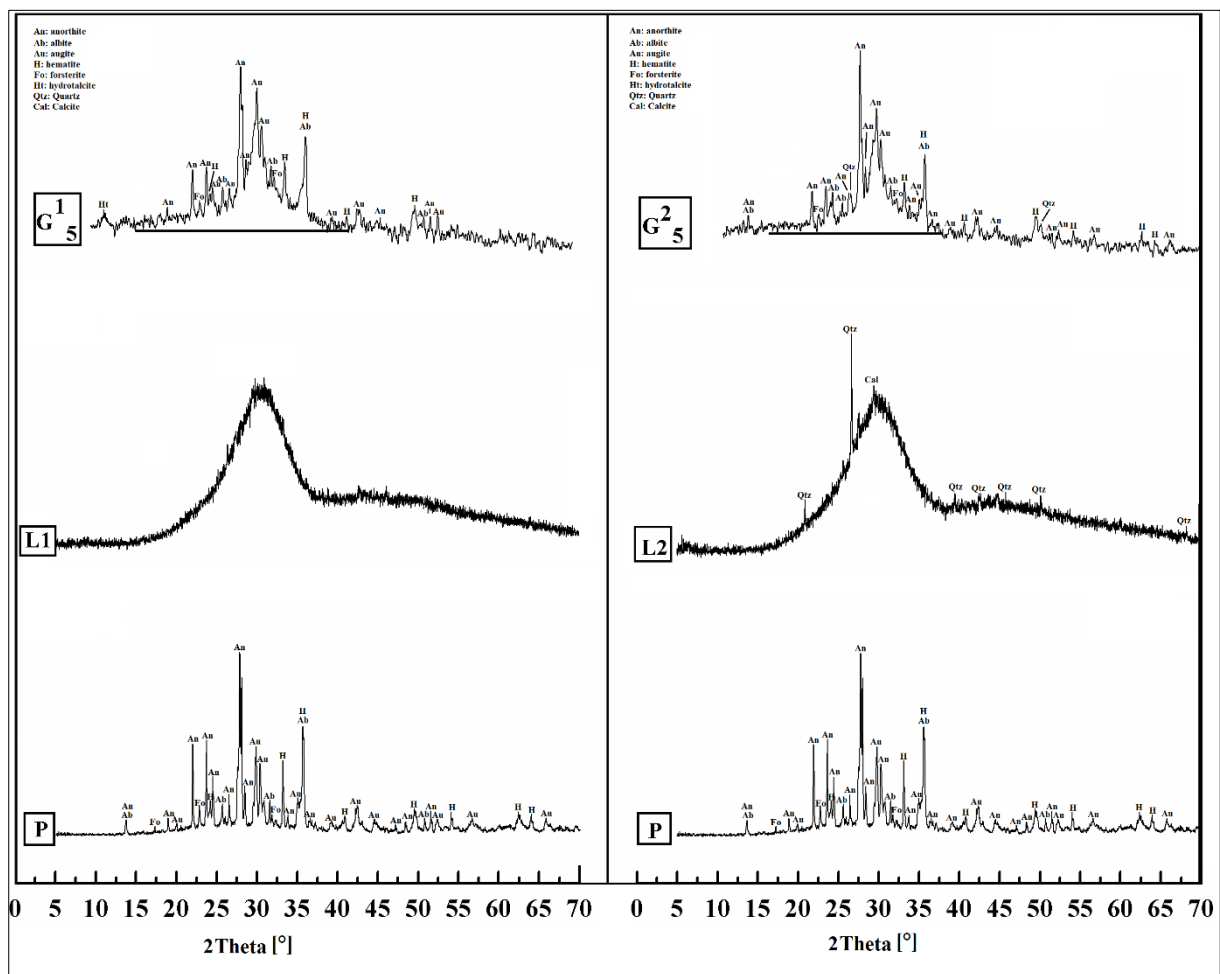


Figure 61. Diffractogrammes aux rayons X des matières premières par rapport à ceux des géopolymères optimaux (G^1_5 et G^2_5).

3.6. Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

La figure 62 montre les spectres infrarouges de la pouzzolane volcanique et des ciments géopolymères optimaux. Les résultats obtenus montrent que les bandes correspondent aux

vibrations d'élongation des liaisons -OH et à la déformation des liaisons H-O-H dans la molécule d'eau et que les vibrations des liaisons O-C-O dans les carbonates sont intensifiées dans les ciments géopolymères (G^1_5 et G^2_5) par rapport à la pouzzolane et aux laitiers (P, L1 et L2), avec des intensités plus élevées des bandes liées à la molécule d'eau et des intensités plus faibles liées aux vibrations des carbonates dans l'échantillon G^1_5 par rapport à G^2_5 . Les bandes de vibration d'élongation des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al des ciments géopolymères optimaux sont déplacées vers des nombres d'ondes plus faibles par rapport à la pouzzolane (de 1025 cm^{-1} à 980 cm^{-1} dans l'échantillon G^1_5 et de 1025 cm^{-1} à 994 cm^{-1} dans l'échantillon G^2_5). Une diminution de l'intensité du doublement situé à 577 cm^{-1} et 461 cm^{-1} , qui est attribué aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al, est observée dans les deux échantillons, avec une forte diminution dans l'échantillon G^1_5 . L'apparition de bandes correspondant aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si et O-Si-O est détectée dans les deux ciments géopolymères optimaux (environ 456 cm^{-1} pour G^1_5 et environ 447 cm^{-1} pour G^2_5).

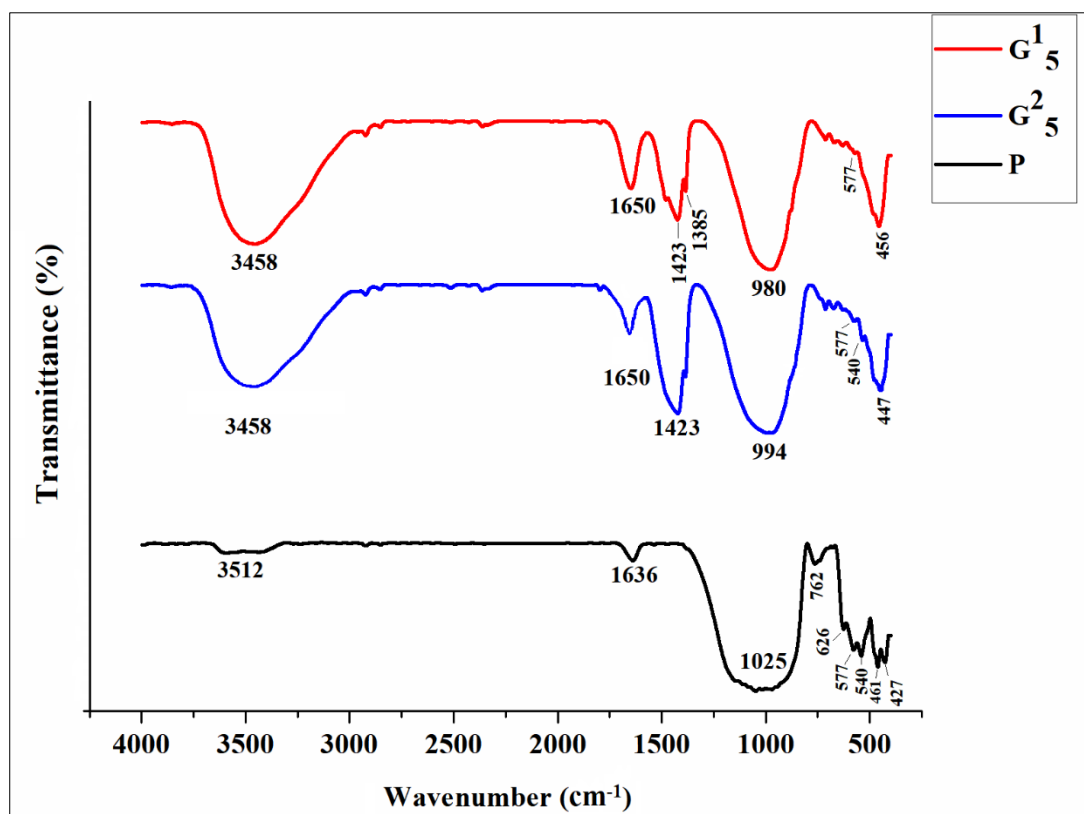


Figure 62. Spectre FTIR de la pouzzolane volcanique comparé à ceux des ciments géopolymères optimaux (G^1_5 et G^2_5).

3.7. Microscopie Electronique à Balayage (MEB-EDS)

Les micrographies, illustrées à la figure 63, indiquent que l'échantillon G^1_5 a une structure plus homogène et moins poreuse que l'échantillon G^2_5 . Du point de vue chimique (analyses EDS présentées dans les tableaux de la figure 63), il a été noté que les éléments chimiques majeurs dans les deux ciments géopolymères sont le silicium (Si), le calcium (Ca), l'aluminium (Al), le sodium (Na) et l'oxygène (O) avec une teneur relativement élevée en magnésium (Mg) de l'échantillon G^1_5 (7,43% vs 0,16%), qui serait fournie par le laitier L1 dont la teneur en MgO est élevée (6,50% - Tableau VIII). De plus, la teneur élevée en Mg serait à l'origine de la formation d'hydrotalcite dans l'échantillon G^1_5 .

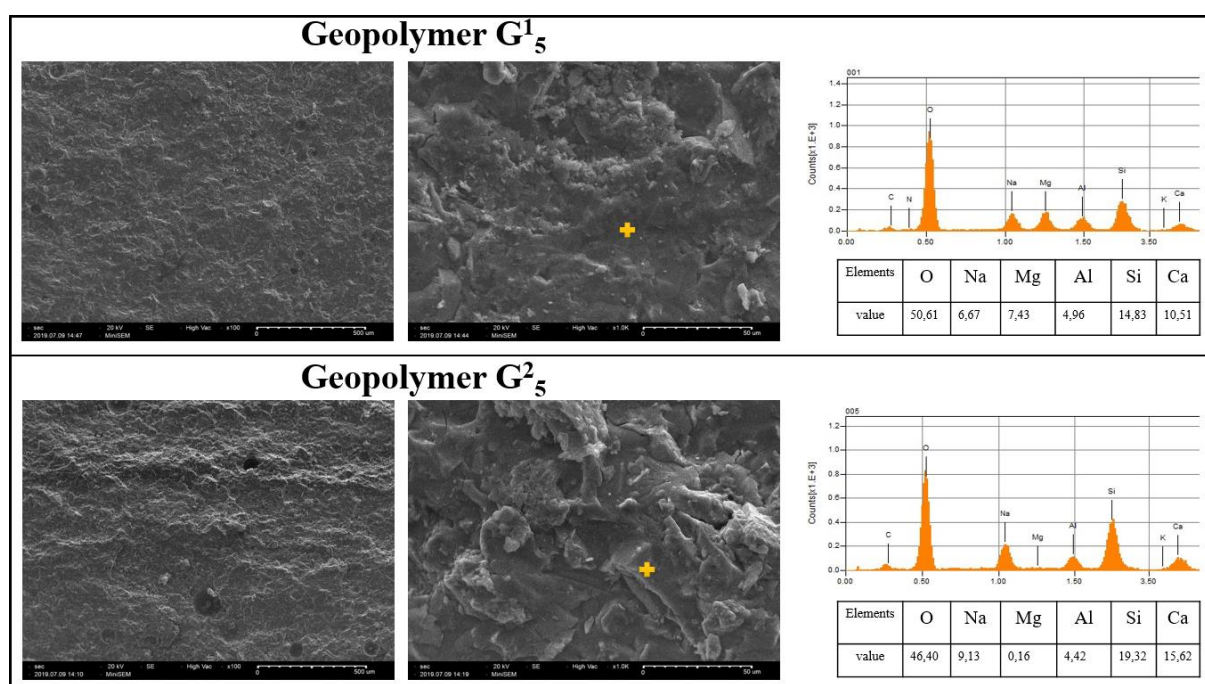


Figure 63. Micrographie MEB avec tables d'analyse chimique EDS des géopolymères optimaux (G^1_5 et G^2_5).

4. Discussion

Deux types de laitiers de haut fourneau ont été ajoutés à la pouzzolane française pour améliorer les propriétés physicomécaniques des ciments et mortiers géopolymères synthétisés. Toutefois, cette amélioration est restée étroitement liée à la nature chimique des laitiers et aux taux d'incorporation. Aussi, au cours de cette discussion, l'interprétation et la corrélation entre les principaux résultats trouvés dans cette étude sont effectuées afin de comprendre l'effet de chacun des deux types de laitiers et leurs interactions chimico-minéralogiques avec les autres constituants du mélange (pouzzolane et solution activatrice) pendant le processus de géopolymérisation. Cette discussion nous amènera ensuite à évaluer dans quelle mesure le

mortier, synthétisé dans cette étude, à base de ciment géopolymère pourrait être considéré comme un matériau alternatif efficace au mortier conventionnel à base de ciment Portland.

4.1. Effet de l'ajout de laitiers de haut fourneau sur la géopolymérisation de la pouzzolane

Les deux séries de ciments géopolymères synthétisées dans cette étude montrent une amélioration des propriétés physicomécaniques en augmentant le pourcentage de laitiers jusqu'à 50%. Il convient de noter que l'activation alcaline du laitier de haut fourneau par la solution activatrice produit une structure dominée par le gel C-A-S-H en raison de la destruction des liaisons Ca-O, Si-O-Si, Al-O-Al et Al-O-Si et de leur polycondensation ultérieure (Li et *al.*, 2010 ; Puertas et *al.*, 2011). De plus, la réaction de la pouzzolane volcanique avec la solution d'activatrice (NaOH et Na₂SiO₃) forme généralement un gel géopolymère (N-A-S-H) en dissolvant les liaisons Si-O-Si et Si-O-Al et en formant un réseau tridimensionnel d'aluminosilicates amorphes (Alahverdi et *al.*, 2008 ; Aziz et *al.*, 2019). Ainsi, l'addition de laitiers (L1 et L2) à la pouzzolane volcanique (P), et par leur dissolution, libère du silicium, de l'aluminium, du magnésium (dans le cas de la scorie L1), et surtout du calcium dans le milieu réactionnel qui réagit avec les espèces libérées par la dissolution de la phase amorphe ainsi que certaines phases cristallines contenues dans la pouzzolane volcanique pour former différents produits d'hydratation, selon la teneur en laitiers ajoutées. Puligilla et Mondal (2013), Ismail et *al.*, (2014), Robayo-Salazar et *al.*, (2017) et Aboulayt et *al.*, (2020), ont montré que l'addition de 25% de laitiers à la pouzzolane a formé un gel géopolymère de type N-A-S-H comme produit principal, avec l'incorporation de calcium dans sa structure. Avec l'augmentation du pourcentage des laitiers, ils ont identifié la formation d'une phase hybride de gel C-A-S-H, résultant de l'activation des laitiers, et du gel géopolymère de type N-A-S-H, résultant de l'activation de la pouzzolane, avec une composition qui pourrait être décrite comme un gel de type (C,N)-A-S-H, contribuant à une structure plus dense et plus résistante.

L'augmentation des propriétés physicomécaniques des géopolymères synthétisés dans cette étude, avec l'augmentation de la teneur en laitier (L1 et L2), pourrait être due à l'incorporation de calcium dans le gel géopolymère (à faible teneur en laitier) et à la formation de la phase hybride de type (C,N)-A-S-H (à forte teneur en laitier) qui serait formée, selon Ismail et *al.*, (2014) et Robayo-Salazar et *al.*, (2017), par l'incorporation de sodium dans le gel C-A-S-H et/ou l'incorporation de calcium dans le gel géopolymère de type N-A-S-H sans exclure la possibilité de coexistence de ces deux gels (C-A-S-H et N-A-S-H) chimiquement distincts mais interconnectés sur une échelle de longueur trop courte. Par conséquent, l'ajout

d'une plus grande quantité de laitiers augmente la teneur en calcium ainsi qu'en aluminium et en silicium dans le milieu réactionnel, ce qui a conduit, par la réaction de géopolymérisation, à la formation de gels plus amorphes et, par conséquent, à la formation d'une microstructure compacte et dense confirmée par l'augmentation de la densité apparente (Tableau XIV) et de la vitesse de l'onde P (Fig. 59) avec l'augmentation de la teneur en laitiers (L1 et L2) jusqu'à 50%.

Les diffractogrammes des ciments géopolymères montrent la dissolution de certaines phases cristallines après l'addition des deux laitiers, indiquée par la diminution de l'intensité des pics de minéraux, tels que l'anorthite et l'augite, confirmant leurs implications dans la formation du gel amorphe (Fig. 61). Après la géopolymérisation, les deux échantillons de ciment géopolymère, G^{1_5} et G^{2_5} , montrent une augmentation de l'intensité et de la largeur du halo entre 20° et 40° dans 2θ indiquant la formation du gel amorphe, qui pourrait être le gel hybride (C,N)-A-S-H et/ou le gel géopolymère riche en calcium (Robayo-Salazar et al., 2017). Les résultats de FTIR corroborent les résultats de DRX en indiquant la formation des gels amorphes par le décalage des bandes de vibration d'élongation des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al (de 1025 cm^{-1} à 980 cm^{-1} dans l'échantillon G^{1_5} et de 1025 cm^{-1} à 994 cm^{-1} dans l'échantillon G^{2_5}) et aussi par la diminution de l'intensité de doublement des bandes de vibration de déformation des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al, situées à 577 cm^{-1} et 461 cm^{-1} (Fig. 62) ; ces transformations dans les spectres FTIR, après la réaction de la pouzzolane et les laitiers en milieu alcalin, selon Robayo-Salazar et al., (2017), reflètent la dissolution des précurseurs et la formation de gels amorphes de type (C,N)-A-S-H. Il est à noter que l'augmentation de l'intensité des bandes de vibration des liaisons -OH et H-O-H dans les deux échantillons (G^{1_5} et G^{2_5}) est due à la formation de produits d'hydratation (Kapeluszna et al., 2017; Lemougna et al., 2017). À cet égard, l'amélioration des paramètres physiques (R_c , V_p , D) des ciments géopolymères synthétisés dans cette étude, avec l'augmentation des teneurs en L1 et L2, est déterminée par l'implication de la silice, de l'alumine, et principalement du calcium, libérés par les laitiers ajoutés, dans la réaction de géopolymérisation de la pouzzolane, et par conséquent, la formation d'une microstructure dense et résistante conduisant à des ciments géopolymères avec de bonnes propriétés physicomécaniques.

4.2. Effet de la composition chimico-minéralogique des laitiers de haut fourneau sur la géopolymérisation de la pouzzolane

Rappelant que les deux laitiers de haut fourneau utilisés (L1 et L2) ont des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ légèrement différents (5,87 et 6,53 respectivement) et des teneurs en MgO très contrastées (6,50% et 0,87% respectivement), ce qui signifie que le laitier L1 est plus

alumineux et magnésien que le laitier L2. Par conséquent, bien que l'addition de deux laitiers améliore les propriétés des ciments géopolymères synthétisés, il a été noté que l'addition de 50% de laitier L1 donne les caractéristiques physicomécaniques les plus élevées, indiquées par la résistance à la compression ($R_c = 105 \text{ MPa}$) et la densité apparente ($D = 2,28 \text{ g/cm}^3$) élevées ainsi que la vitesse de l'onde P qui a dépassé 5 Km/s ($V_p = 5100 \text{ m/s}$), ce qui est justifié, selon El Azhari et El Hassani (2013) et Garnier et *al.*, (2009), que le matériau ayant une structure dense et compacte. En conséquence, l'ajout de 50% de laitier L1 confère la performance optimale au ciment géopolymère.

La différence observée dans les propriétés physicomécaniques des deux séries de ciments géopolymères pourrait être due au faible rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et à la teneur élevée en MgO du laitier L1 par rapport au laitier L2. Selon Abdel-Gawwad et Abd El-Aleem (2015), la dissolution du MgO réactif favorise la réaction d'hydratation du laitier en libérant de la chaleur dans le milieu réactionnel. Par conséquent, l'ajout de laitier L1 à la pouzzolane volcanique a libéré du MgO réactif qui, au cours de son processus de dissolution, favorise la dissolution des liaisons Ca-O, Si-O-Si, Al-O-Al et Al-O-Si et par conséquent la formation de gels amorphes, ce qui est indiqué par la forte intensité du halo de phase amorphe du ciment géopolymère G^1_5 par rapport au G^2_5 (Fig. 61) et par le décalage de la bande de vibration d'élongation des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al affiché dans le spectre de l'échantillon G^1_5 par rapport à celui de l'échantillon G^2_5 (980 cm^{-1} vs 994 cm^{-1}) (Fig. 62). De plus, la néoformation de la phase hydrotalcite, par l'ajout du laitier L1, est bien mise en évidence dans le diffractogramme du géopolymère G^1_5 à $2\theta = 11,66^\circ$ (Fig. 61) et dans l'analyse EDS par la teneur élevée en Mg de l'échantillon G^1_5 par rapport à l'échantillon G^2_5 (7,43% vs 0,16%) (Fig. 63). Des études précédentes ont conclu que la phase hydrotalcite est plus volumineuse que les aluminosilicates de calcium hydratés et qu'elle est plus résistante (Jin et *al.*, 2014 ; Abdel-Gawwad and Abd El-Aleem, 2015). A cet égard, l'ajout de laitier L1, en raison de sa nature magnésienne, conduit à la formation d'une grande quantité de phase amorphe par rapport au laitier L2 et à la formation d'une phase minérale de type hydrotalcite, et par conséquent, à l'obtention de ciments géopolymères aux propriétés physico-chimiques intéressantes par rapport à ceux synthétisés par l'ajout de laitier L2.

5. Conclusion

Les recherches menées dans ce chapitre montrent que la synthèse des géopolymères à base de pouzzolane française seule, a abouti à des ciments géopolymères peu structurés, avec de faibles propriétés mécaniques (8,89 MPa à 28 jours de durcissement), en raison de la faible

teneur en phase amorphe dans la pouzzolane. L'incorporation progressive des laitiers L1 et L2, de 10% à 50%, apporte des améliorations significatives aux propriétés physico-chimiques et microstructurales des ciments géopolymères synthétisés.

La première phase de cette étude, qui consiste à synthétiser le ciment géopolymère, révèle que l'ajout de 50% de laitier L1, avec une composition plus magnésienne et un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ légèrement inférieur à celui du laitier L2, a permis d'obtenir le géopolymère optimal (G^1_5) avec une performance physicomécanique élevée ($R_c = 105,7 \text{ MPa}$; $V_p = 5100 \text{ m/s}$; $D = 2,28 \text{ g/cm}^3$; $P = 8,80\%$). La caractérisation microstructurale des ciments géopolymères synthétisés par l'addition de laitier L1 montre la richesse de l'échantillon G^1_5 en phase amorphe et en phase minérale de type hydrotalcite, qui pourrait se former lors de la réaction de la pouzzolane et du laitier L1 avec la solution activatrice, justifiant les propriétés élevées de la série 1 par rapport à la série 2.

Les propriétés mécaniques du mortier géopolymérique obtenu dans cette étude sont, selon la norme NF EN 206/CN, comparables à celles du mortier normal de ciment Portland de classe C35/45, dont la résistance minimale à la compression à 28 jours est supérieure à 45 MPa. Par conséquent, la substitution de matériaux conventionnels par le mortier géopolymère présente un certain nombre d'avantages importants : d'abord de nature écologique, en réduisant la consommation de ciment Portland, dont la production est très énergivore et polluante ; ensuite de nature économique et sociale, car l'exploitation de la pouzzolane, qui est très abondante dans certaines régions en France, permet une meilleure valorisation de ce géomatériau, et contribue donc au développement durable de ces régions.

Chapitre 4. Synthèse et caractérisation des géopolymères à base de perlite de Nador et d'argile kaolinique d'Oulmès

Le contenu de ce chapitre correspond aux travaux et résultats déposée pour publication au journal « Ceramics International (IF : 3.83). Le titre en anglais de ce projet de note, actuellement soumis, à la revue est

“Geopolymers based on natural perlite and kaolinic clay from Morocco: synthesis, characterization, properties, and applications”.

1. Introduction

Ce chapitre porte sur la synthèse des géopolymères à base de la perlite marocaine de Nador et par l'ajout de l'argile kaolinique marocaine d'Oulmès. La perlite, plus particulièrement correspond à un verre volcanique hydraté de composition rhyolitique (riche en silice). Par exposition à un choc thermique entre 900 °C et 1200 °C, la perlite broyée en poudre grossière subit une forte expansion pour donner un matériau hyper léger, dont la densité varie entre 35 et 165 kg/m³ (Rashad, 2016). Aussi, la perlite expansée trouve de nombreuses applications (béton léger, panneau, enduit, isolation...) (Bektas et *al.*, 2005). Toutefois, le traitement thermique permettant l'expansion de la perlite reste une opération énergivore et assez polluante (El Mir and Nehme, 2017). Pour ces raisons, la recherche appliquée sur la perlite s'est orientée dans le sens de l'utiliser à l'état brut (sans expansion), notamment dans le domaine de la préparation du béton auto-compactant (Karein et *al.*, 2018) et celui de la fabrication du ciment en substituant le clinker par la perlite (Yu et *al.*, 2003).

En outre, certains travaux de recherche ont été menés sur la perlite brute en tant que matière première pour l'élaboration de géopolymères (Vance et *al.*, 2009 ; Vaou and Panias, 2010 ; Taxiarchou et *al.*, 2013 ; Kozhukhova et *al.*, 2016). Du point de vue de la composition chimique, le rapport molaire élevé de SiO₂/Al₂O₃ a rendu la perlite chimiquement défavorable à la synthèse des géopolymères. En ce sens, divers additifs à haute teneur en alumine ont été ajoutés à plusieurs matériaux pour promouvoir et optimiser leur géopolymérisation (Fernández Carrasco et *al.*, 2007; Allahverdi et *al.*, 2011; Kouamo et *al.*, 2013; Robayo-Salazar et *al.*, 2016).

La présente étude fait suite aux recherches en cours sur la synthèse de géopolymères renforcée par l'ajout d'adjuvants alumineux mais utilisant la perlite naturelle marocaine, jamais utilisée dans la synthèse des géopolymères, comme matière première et l'argile kaolinique d'Oulmès comme source d'alumine. La perlite est une variété de verre volcanique hydraté que l'on trouve en grandes coulées dans la province volcanique de Nador (Maroc, nord-est). L'argile kaolinique utilisée est un produit de l'altération hydrothermale du granit alcalin d'Oulmès (Maroc central). Cette argile a été utilisée après sa calcination à 700 °C. D'un point de vue méthodologique, une caractérisation chimico-minéralogique complète des matières premières (perlite (PN) et argile kaolinique (AK)) a d'abord été réalisée à l'aide de différentes techniques analytiques telles que : FX, DRX, FTIR, ATD-ATG et observation des lames minces sous microscope électronique. La synthèse des géopolymères dans cette étude a été réalisée selon un protocole précis concernant les dosages des différents constituants, les molaires, le temps et la

température de prise des géopolymères. Enfin, les spécimens de géopolymères obtenus ont été soumis à une série d'analyses et de tests pour déterminer leurs compositions chimico-minéralogiques ainsi que leurs propriétés physiques (masse volumique, porosité, résistance à la compression, vitesse de l'onde P). Les résultats obtenus ont été discutés à la lumière des nombreuses études précédentes, afin d'identifier la contribution de cette étude à l'avancement des connaissances et à la maîtrise de la technique de synthèse des géopolymères.

2. Matériaux et procédures expérimentales

2.1. Matériaux

- *Perlite de Nador.*

La perlite utilisée (P) dans cette étude provient de la province volcanique Néogène du Rif Nord-Est marocain. L'échantillonnage a été effectué dans l'épaisse coulée de perlite du volcan Tidiennit (x : 33° 01' 46.60" N ; y : 04° 56' 25.62 W ; Alt. : 501 m), situé à 17 km au sud-est de la ville de Nador (Maroc). Les fragments de la perlite ont été finement broyés puis tamisés. Seules les particules inférieures à 63µm ont été récupérées sous forme de poudre blanche (Fig. 64).



Figure 64. Poudre de perlite naturelle de Nador.

- *Argile kaolinique d'Oulmès.*

L'argile kaolinique (AK) utilisée dans cette étude provient de la grande carrière d'argile (x : 33°26'19.14 "N ; y : 06°02'58.83 "O ; Alt : 1095 m), située le long de la route secondaire (S209) reliant Maaziz à Oulmès (Maroc). Un traitement préliminaire de l'argile kaolinique a été effectué en la tamisant pour éliminer les grosses particules de micas et de quartz, puis elle a été broyée et tamisée pour obtenir une taille de particules inférieure à 63µm (Fig. 65a). Le passant (<63µm) a été calciné à une température de 700 °C pendant 2h (Fig. 65b).

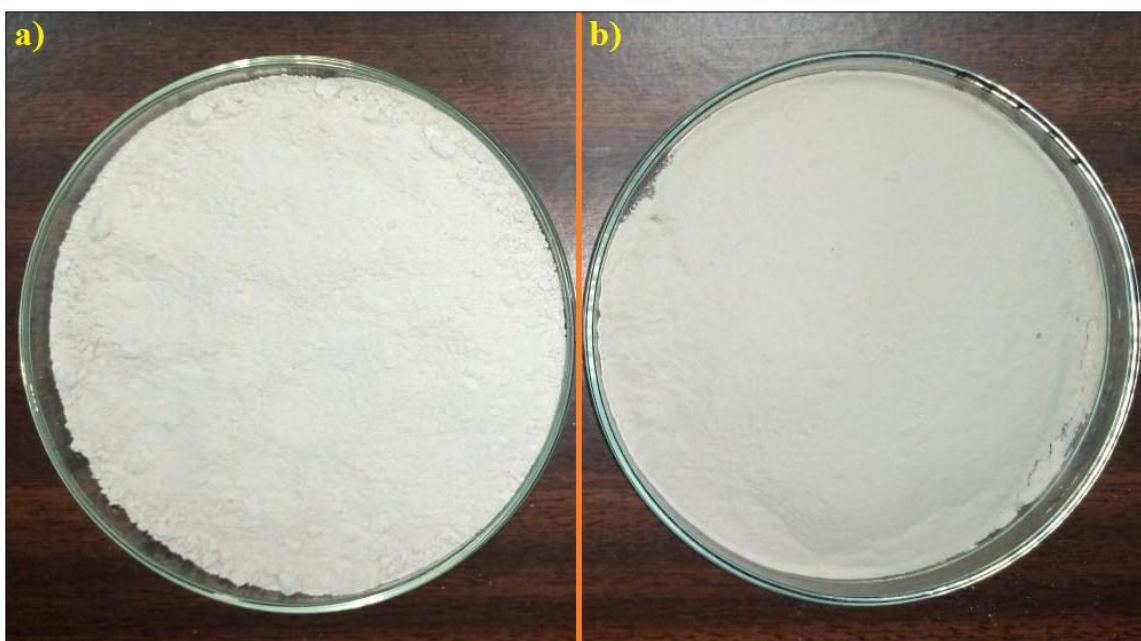


Figure 65. a) Poudre d'argile kaolinique brute ; b) Poudre d'argile kaolinique calcinée à 700 °C.

- *Solution activatrice.*

La solution alcaline utilisée dans ce travail est un mélange d'eau, d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de silicate de sodium (Na_2SiO_3) (Fig. 66). La solution d'hydroxyde de sodium, d'une pureté de 98,5 %, est préparée à une molarité de 8M, puis le silicate de sodium, dont la composition en oxyde en poids est de 25,7% de SiO_2 , 10,2 % de Na_2O et 64,1% de H_2O , est ajouté à la solution de NaOH dans un rapport massique égal à 1.

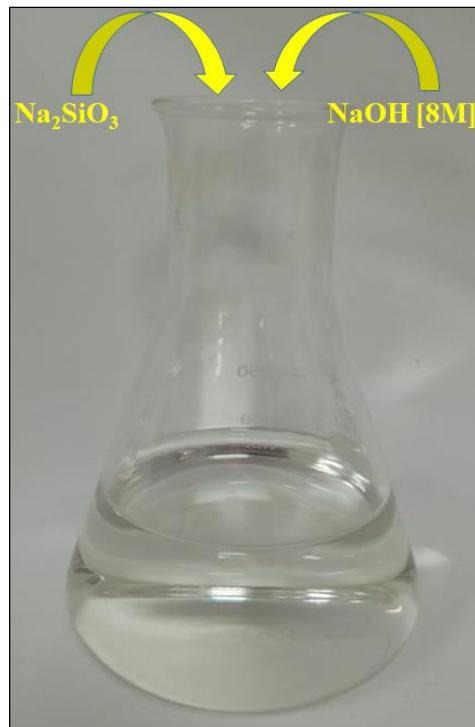


Figure 66. Solution activatrice utilisée.

A noter que la caractérisation détaillée des matières premières utilisées dans ce chapitre (perlite de Nador et l'argile kaolinique d'Oulmès) est présentée au chapitre 1 de la présente partie II.

2.2. Procédures expérimentales

La méthode de synthèse des géopolymères à base de perlite (PN) et d'argile kaolinique calcinée (AKC) est présentée à la figure 67. Six mélanges de matières premières de 20 grammes ont été préparés à l'état sec selon les proportions massiques indiquées dans le tableau de la figure 67. La solution activatrice (NaOH [8M] ; $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 1$) a été progressivement ajoutée au mélange et homogénéisée à l'aide d'un mélangeur CAFRAMO avec un temps de mélange de 10 min. Afin d'obtenir une bonne maniabilité, le rapport massique liquide/solide était de 0,5. Les mélanges ont été versés dans des moules cylindriques de 20 mm de diamètre et de 60 mm de longueur. Une fois moulés, ils ont été vibrés pendant 5 min pour éliminer les bulles d'air emprisonnées. Ensuite, les moules ont été recouverts d'un film de polyéthylène pour empêcher l'évaporation de l'eau et ont été durcis à température ambiante ($25 \pm 3^\circ\text{C}$) pendant 24 heures. Après 24 heures, les échantillons ont été retirés des moules et placés dans une chambre de durcissement à une humidité relative supérieure à 90 % jusqu'à l'âge de l'essai.

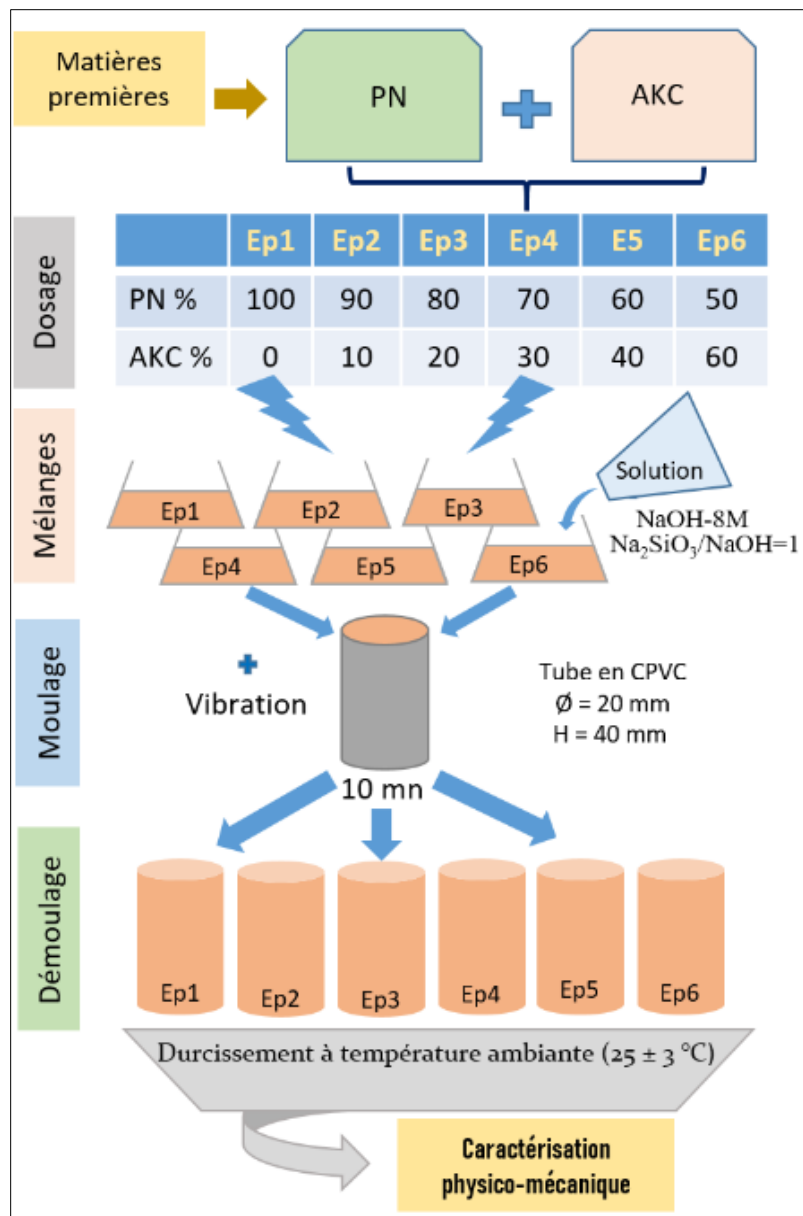


Figure 67. Protocol de synthèse des géopolymères à base de PN-AKC.

3. Résultats

3.1. Analyse morpho-structurale

3.1.1. Aspect macroscopique

Les géopolymères à base de PN-AKC obtenus sont de bonne consolidation et ont montré des couleurs allant du gris foncé au beige clair selon la teneur croissante en AKC (Fig. 68), avec en particulier de petites vacuoles (motif de bulles d'air) observées à la surface des échantillons contenant plus de 10% d'AKC. De plus, tous les échantillons ne présentent aucune fissure ou efflorescence.

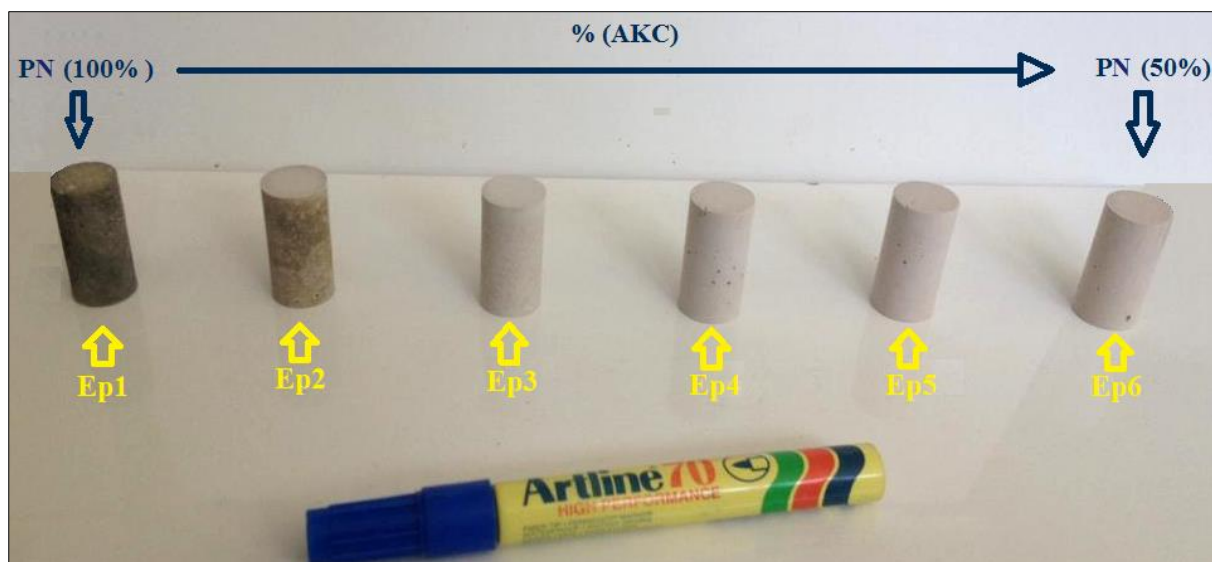


Figure 68. Aspect macroscopique des échantillons en fonction de la teneur en AKC.

3.1.2. Microscope électronique à balayage (MEB-EDS)

Les micrographies présentées dans la figure 69 montrent que le géopolymère Ep1 (100% PN) (Fig. 69a) ayant une matrice fissurée avec des microparticules dispersées sur la surface des microplaques géopolymériques. L'échantillon Ep2 contenant 10% d'AKC (Fig. 69b) montre une structure continue et sans fissures, composée d'une plaque géopolymère dense et d'une matrice contenant quelques micropores. Au-dessus de 10% (géopolymère Ep3 à 20% AKC (Fig. 69d), la structure devient lâche et plus hétérogène, avec l'apparition de porosité et de fissures plus prononcée que dans les géopolymères Ep1 et Ep2.

Chimiquement, l'analyse EDS indique une augmentation assez importante du pourcentage atomique d'aluminium (Al) et de silicium (Si) avec l'augmentation de la teneur en argile kaolinique calcinée, qui est dérivée de l'analyse des intensités maximales de ces éléments dans la figure 69.

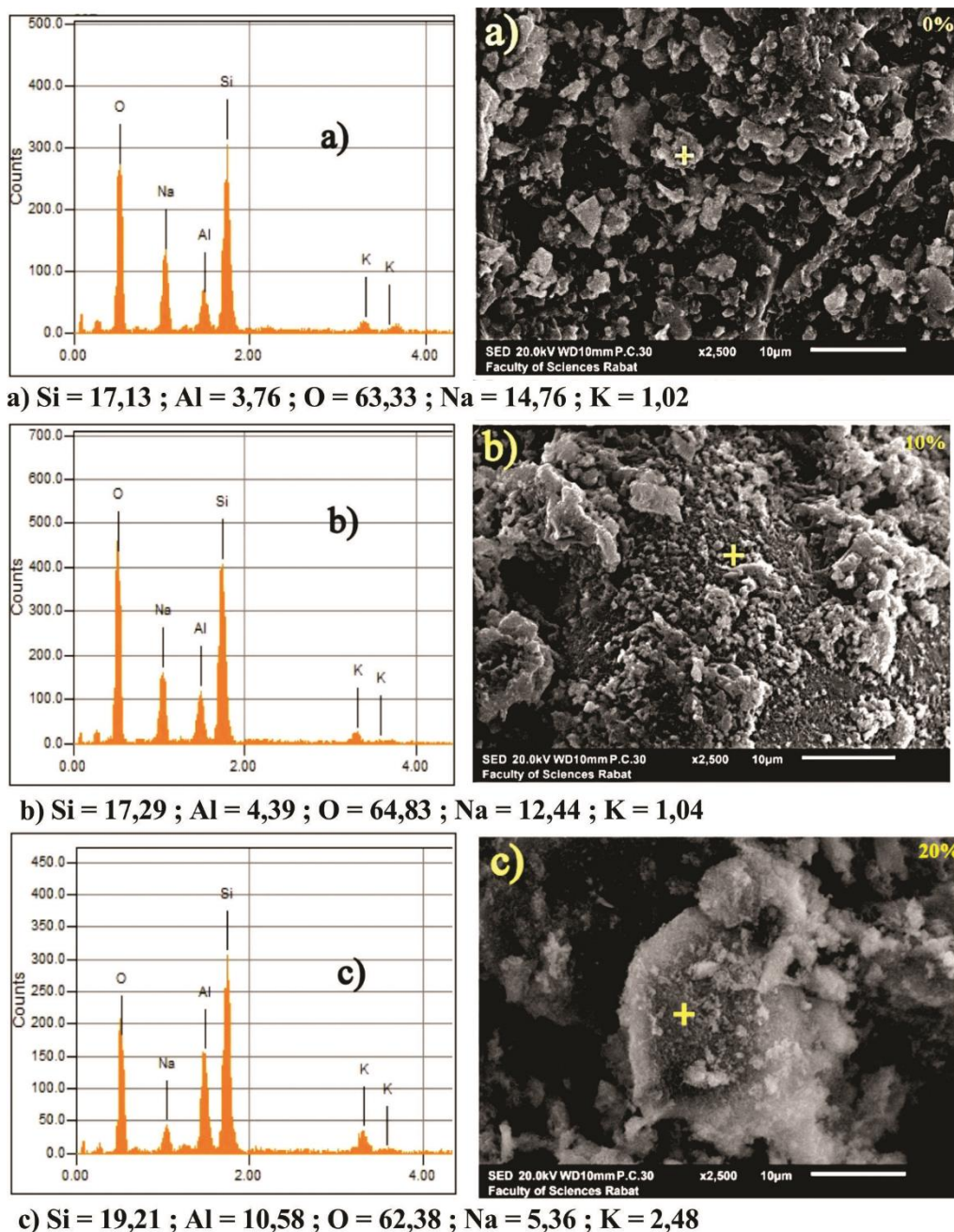


Figure 69. Effet du pourcentage en argile kaolinique calcinée (AKC) sur la morphologie des géopolymères à base de la perlite (a : 0% ; b : 10% ; c : 20%).

3.2. Caractérisation physico-mécanique

3.2.1. Masse volumique et porosité

Les valeurs mesurées de la masse volumique (M_v) et la porosité (P) sont indiquées dans la figure 70. Les graphiques montrent une évolution opposée de la M_v et la P en fonction du pourcentage d'AKC ajouté au PN. L'échantillon de géopolymère Ep1 (100% en PN) a une densité de 1584 Kg/m^3 avec une porosité de 20,56%. L'ajout de 10 % d'AKC réduit considérablement la porosité à 17,66%, ce qui donne un matériau relativement dense (environ 1732 Kg/m^3). L'augmentation des teneurs en AKC (de 20 à 50%) contribue à l'augmentation

progressive de la porosité, qui a atteint 33,60% dans le géopolymère à 50% d'AKC (Ep6) ; le géopolymère avec la plus faible densité relative (1482 Kg/m³).

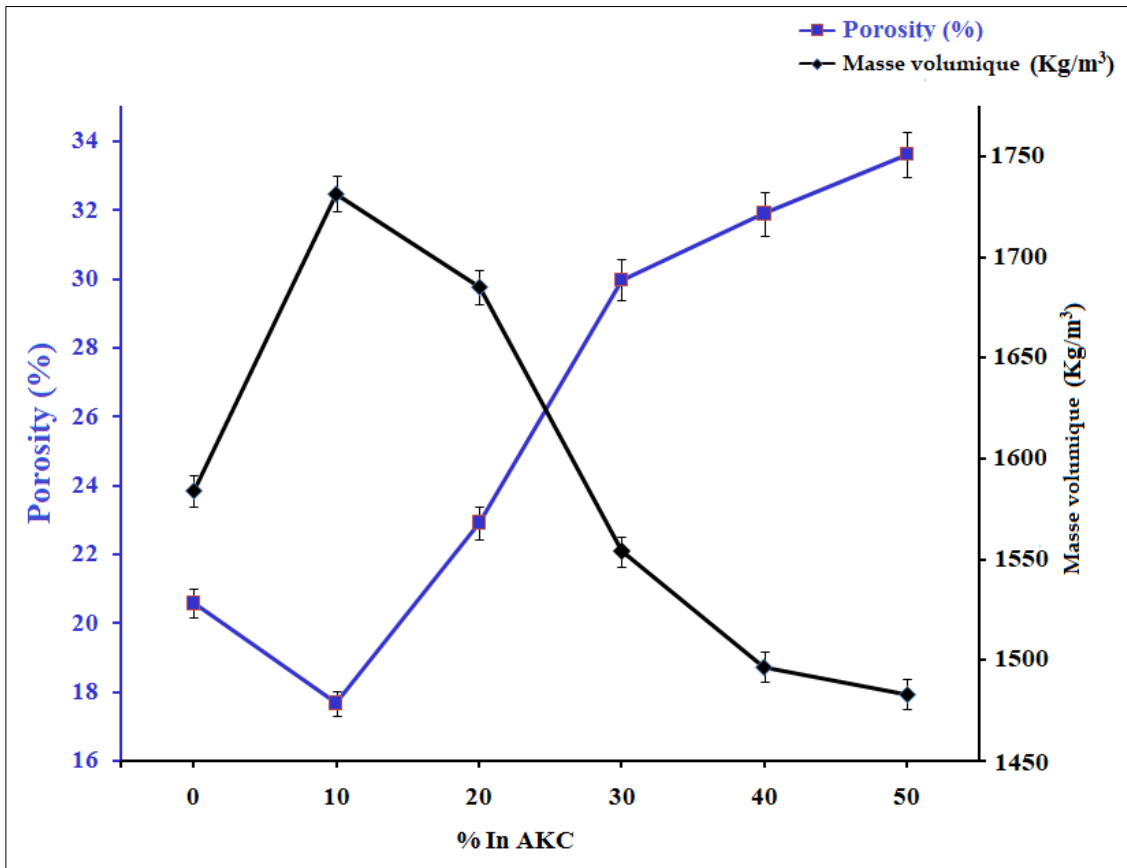


Figure 70. Variation de la masse volumique et la porosité des géopolymères en fonction du pourcentage de l'AKC.

3.2.2. Résistance à la compression (Rc)

Les résultats représentés par les histogrammes de la figure 71 montrent que les Rc mesurés après 28 jours sont systématiquement plus élevés pour tous les échantillons (Ep1 à Ep6) que ceux mesurés après 7 jours. En outre, l'ajout de 10 % d'AKC à la PN améliore considérablement la Rc des échantillons, passant de 14,31 MPa à 31,39 MPa après 7 jours et de 16,01 MPa à 36,36 MPa après 28 jours de durcissement. La teneur en AKC de 10% est optimale puisque son augmentation (de 20 à 50%) entraîne une baisse progressive de la résistance mécanique, au point qu'à 50% d'AKC, cette résistance est devenue plus faible (environ 11 MPa) et même inférieure à celle des géopolymères préparés avec de la perlite seule (16 MPa).

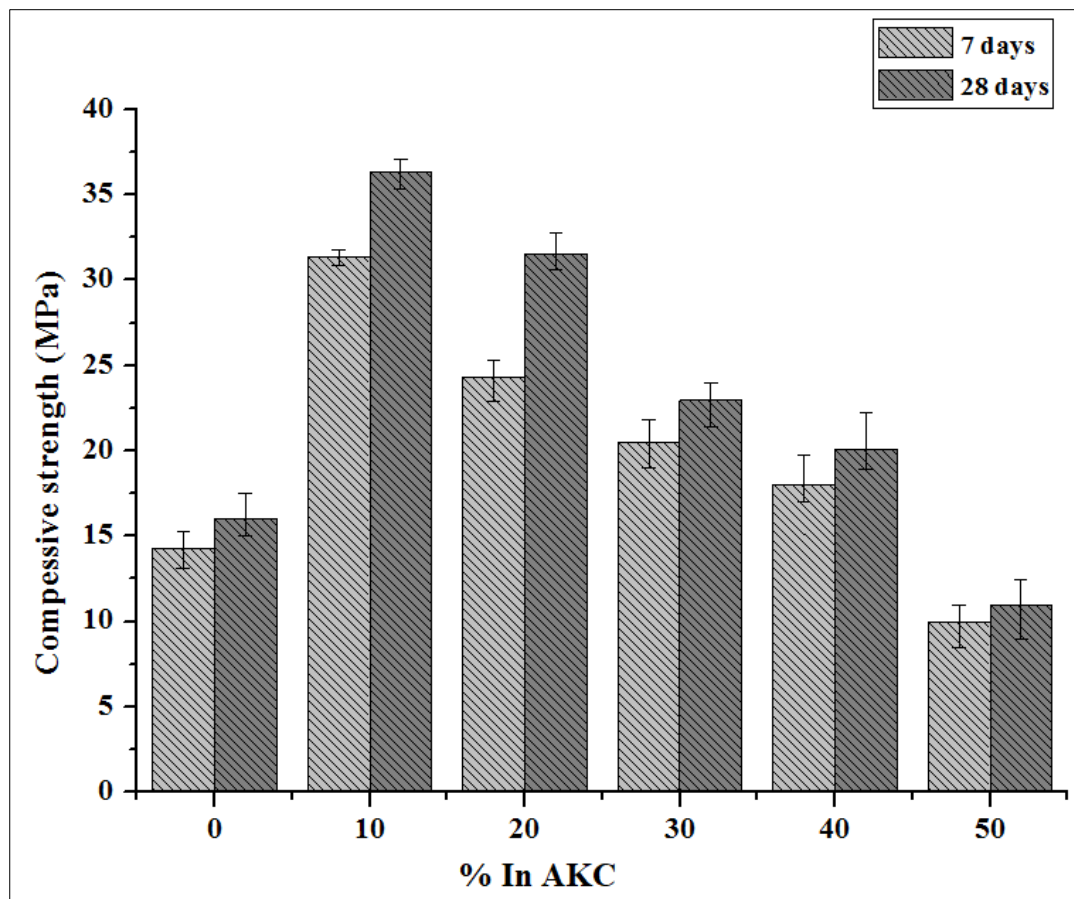


Figure 71. Effet de l'argile kaolinique calcinée sur la résistance mécanique des échantillons.

3.2.3. Vitesse de propagation des ondes ultrasoniques (Vp)

Les mesures de Vp ont été effectuées sur les échantillons de géopolymère synthétisés en utilisant la méthode de transmission directe (transducteurs alignés). Les résultats présentés à la figure 72 montrent que l'ajout de 10% d'AKC à PN augmente la vitesse de l'onde P de 2989 m/s en Ep1 (0% AKC) à 3300 m/s en Ep2 (10% AKC). Comme pour la Rc, la quantité de 10% d'AKC est optimale, puisque l'incorporation de plus de 10% d'AKC réduit fortement la Vp pour atteindre 2230 m/s pour 50 % en AKC.

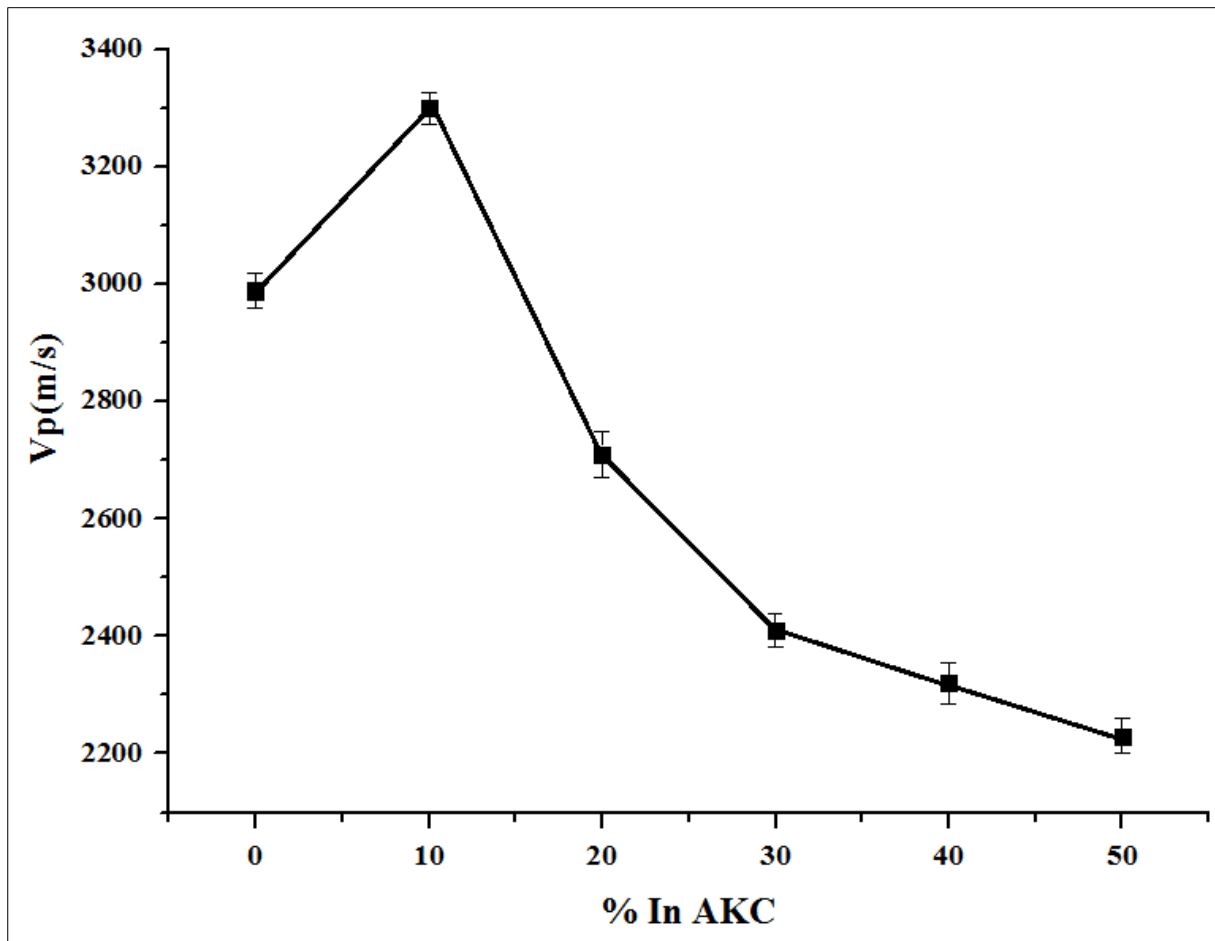


Figure 72. Effet de l'argile kaolinique sur la vitesse de propagation des ondes P dans les géopolymères synthétisés.

3.2.4. Corrélations entre les paramètres physico-mécaniques

L'analyse des diagrammes de régression linéaire montre des corrélations significatives entre les paramètres physico-mécaniques (M_v , P , R_c et V_p) des géopolymères synthétisés (Fig. 73). Les variables M_v et P (Figure 72 (M_v vs P)) montrent une corrélation négative ($R^2 = 0,79$), ce qui montre clairement que les géopolymères (Ep4, Ep5, et Ep6) avec une porosité relativement élevée ($P = 29,96$ à $33,31\%$) sont ceux avec la plus faible densité ($M_v = 1554$ à 1483 kg/m^3). La M_v , en revanche, présente une corrélation positive avec la R_c et la V_p ($R^2 = 0,76$ et $0,80$ respectivement). Cependant, la corrélation positive entre la V_p et la R_c est moins importante ($R^2 = 0,41$). Ces diagrammes de corrélation indiquent que l'ajout de 10 à 40% d'AKC améliore les paramètres physico-mécaniques des géopolymères (Ep2, Ep3, Ep4 et Ep5) par rapport au géopolymère à base de perlite uniquement (Ep1). Avec plus de 40% d'AKC, le géopolymère (Ep6) est devenu beaucoup moins efficace mécaniquement par rapport au géopolymère à base de perlite (Ep1). Enfin, il a été noté que l'optimisation des 3 paramètres

(Mv, Rc, et Vp) est à 10% d'AKC, car le géopolymère Ep2 (10% en AKC) ayant les valeurs les plus élevées de ces paramètres (respectivement 1732 Kg/m³, 36.36 MPa, et 3300 m/s).

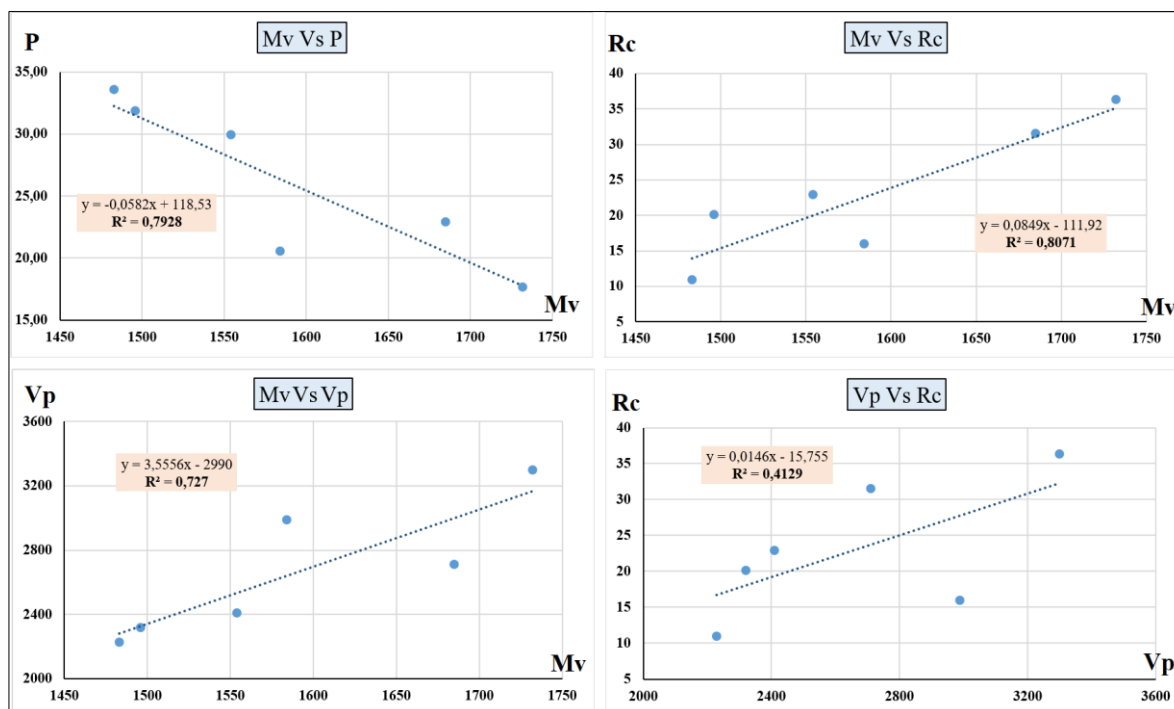


Figure 73. Corrélation entre les principaux paramètres physico-mécaniques des géopolymères synthétisés (P, Mv, Rc et Vp).

3.3. Caractérisation chimico-minéralogique

3.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La figure 74 présente les spectres FTIR des géomatériaux de départ (PN et AKC) et du géopolymère optimal Ep2 (10% d'AKC). A partir de ces spectres, il est déduit que l'incorporation de 10% d'AKC à 90% de PN entraîne une augmentation de l'intensité de la bande à 3459 cm⁻¹ et 1633 cm⁻¹; une augmentation qui serait associée aux vibrations d'élongations de la liaison H-O-H et aux vibrations de déformations de la liaison -OH dues aux molécules H₂O qui sont piégées dans la structure du géopolymère. Dans le même géopolymère (Ep2), les bandes de vibrations d'élongations des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al sont déplacées vers des nombres d'ondes plus faibles par rapport à la perlite, de 1000 cm⁻¹ à 987 cm⁻¹. De plus, une large bande est apparue à 559 cm⁻¹ correspondant à la vibration de déformation de la liaison Si-O-Al (Chen et *al.*, 2012).

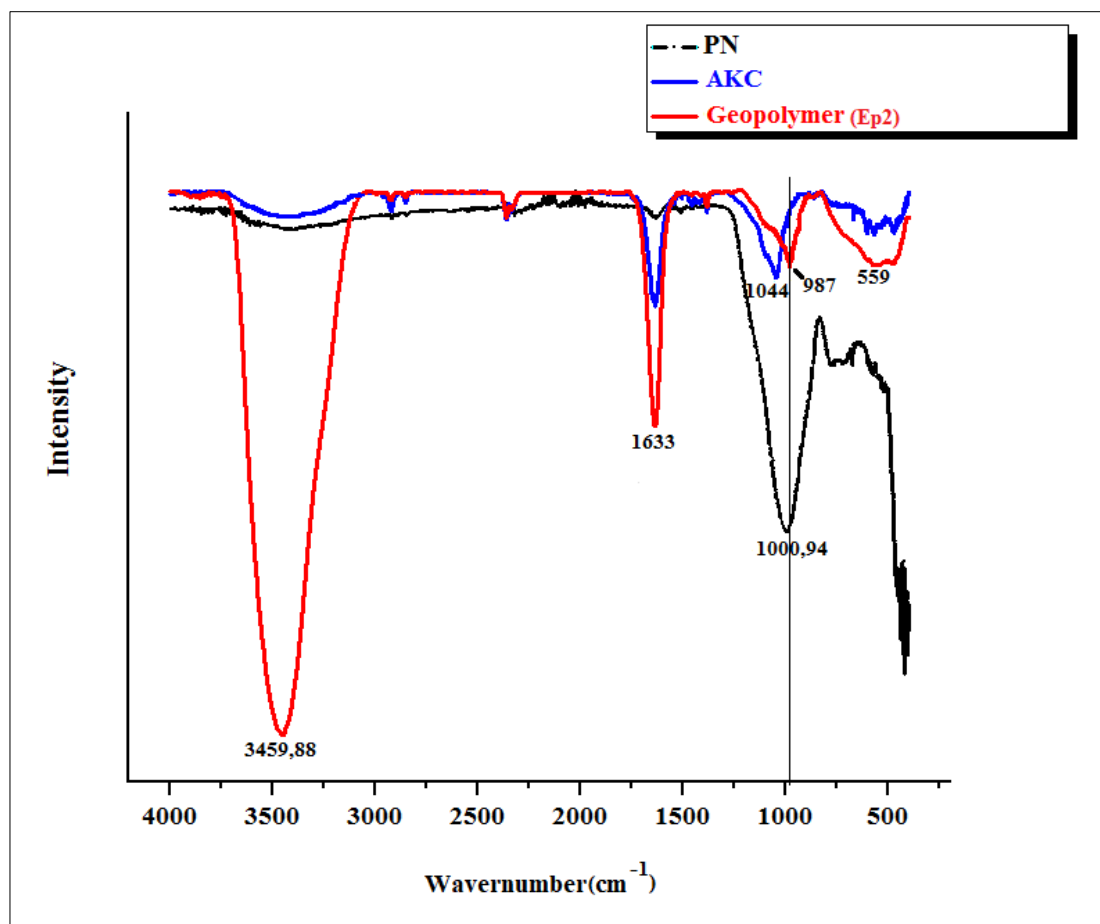


Figure 74. Spectre infrarouge du géopolymère optimal comparé aux spectres des géomatériaux de départ.

3.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure 75 présente le diffractogramme de DRX du géopolymère Ep2 (10% AKC), comparé à ceux des géomatériaux de départ (PN et AKC). Le diffractogramme du géopolymère Ep2 montre une diminution des intensités de l'anorthite ($2\theta = 27,76$ et $2\theta = 30,39$) en raison de la dissolution partielle de ce minéral. Par conséquent, sa participation à la réaction de géopolymérisation, telle qu'observée pour la perlite de l'île de Milos (Grèce) (Taxiarchou et *al.*, 2013). De plus, certains pics de minéraux d'AKC qui n'ont pas réagi lors de la réaction de géopolymérisation (illite : $2\theta = 8,77, 17,74, 23,53, 24,16$, et $45,25$; quartz : $2\theta = 26,59$; vermiculite : $2\theta = 21,85$) sont observés, ce qui indique leur faible dissolution en milieu alcalin en raison de leur inertie chimique. D'autre part, de nouvelles phases minérales, telles que la phillipsite ($2\theta = 37,76, 35,38$, et $33,45$) et la Na-faujasite ($2\theta = 32,37$), sont apparues. Enfin, la bande du dôme entre $2\theta = 15$ et 40° augmente de manière significative par rapport à celle de

la perlite naturelle, ce qui indique un développement significatif de la phase vitreuse lors de la géopolymérisation.

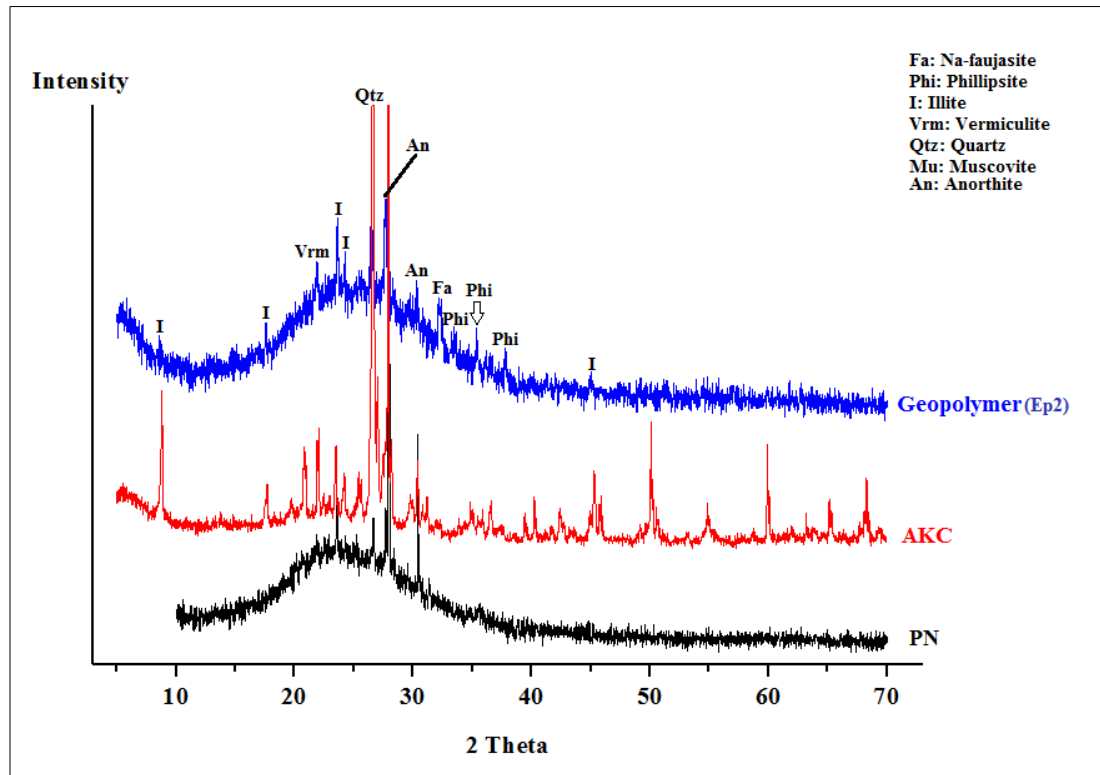


Figure 75. Diffractogramme des rayons X du géopolymère optimal et des matières premières.

4. Discussion

Les résultats de cette étude montrent que la perlite de Nador (PN) est un géomatériau intéressant pour la synthèse des géopolymères. L'ajout d'AKC à la PN, obtenue par calcination de l'argile kaolinique d'Oulmès à 700 °C, agit de manière significative sur les propriétés des géopolymères synthétisés, selon le taux d'AKC ajouté. Dans cette discussion, nous essayons d'analyser les résultats de cette étude à la lumière des travaux de recherche précédents afin de : (i) mieux comprendre le processus de géopolymérisation des mélanges de PN et d'AKC en milieu alcalin et (ii) préciser les utilisations possibles des géopolymères synthétisés en fonction de leurs propriétés physico-mécaniques.

4.1. Effet de l'AKC sur le processus de géopolymérisation de la PN

L'ajout d'AKC à la PN suivant des doses variables (10, 20, 30, 30, 40 et 50%) a des effets directs sur l'aspect macroscopique, la structure microscopique, la composition chimico-minéralogique et par conséquent sur les propriétés physico-mécaniques (Mv, P , Rc et Vp) des géopolymères synthétisés. L'ajout de l'argile kaolinique calcinée à la perlite naturelle, de nature

hyper siliceuse, constitue en termes d'équilibre chimique, un apport supplémentaire, notamment d'alumine réactive au mélange PN + AKC. Ainsi, l'ajout de 10 % d'AKC a fait passer la Rc de 16,01 MPa à 36,36 MPa à 28 jours de durcissement. Cependant, l'incorporation de plus de 10 % d'AKC réduit la résistance à la compression à 10,94 MPa.

La variation de la Rc en fonction de l'ajout d'AKC corrobore les résultats des travaux de Kouamo et *al.* (2013) et Robayo-Salazar et *al.* (2017), qui ont montré que l'augmentation de la Rc est liée à la présence d'une source d'alumine. En ce sens, l'augmentation de la Rc après l'incorporation de 10% d'AKC est due à la présence de métakaolin qui libère de l'alumine et de la silice réactives (Robayo-Salazar et *al.*, 2016), cette libération étant justifiée par l'augmentation du pourcentage d'aluminium et de silicium avec l'augmentation de la teneur en AKC, comme le montre l'analyse chimique de l'EDS (Fig. 69). En conséquence, la quantité d'aluminosilicate amorphe augmente dans le milieu réactionnel, favorisant la réaction de dissolution des précurseurs et leurs organisations en une chaîne géopolymérique tridimensionnelle, qui est ce qui apparaît dans les micrographie de MEB sous la formation d'une plaque géopolymérique (Fig. 69b), et par conséquent, l'augmentation de la résistance mécanique des géopolymères (Kouamo et *al.*, 2012, 2013).

En outre, on note que la taille des particules de métakaolin dans l'AKC est inférieure à celle de la perlite ; cette finesse de la taille des grains de la source d'aluminosilicate aurait favorisé sa dissolution et accéléré la réaction de polycondensation conformément aux résultats de l'étude d'Essaidi et *al.*, (2014). La cinétique de géopolymérisation de l'AKC est donc plus rapide que celle de la perlite, de sorte que son excès ne permettait pas aux particules de perlite de se dissoudre (Kouamo et *al.*, 2012; Boháč et *al.*, 2014; Robayo-Salazar et *al.*, 2016), et contribue à la formation de bulles d'air qui restent piéger dans la matrice géopolymérique, ce qui conduit à la diminution de la Rc des géopolymères synthétisés avec l'ajout de plus de 10% d'AKC (Fig. 71).

Avec l'augmentation de la porosité, résultant de l'ajout de quantités croissantes d'AKC, une diminution de la vitesse de l'onde P (V_p) a été observée dans les géopolymères synthétisés (de 3300 m/s à 10% AKC jusqu'à 2230 m/s à 50% AKC) (Fig. 72). Ceci est dû à l'existence de discontinuités physiques (pores, microfissures, inclusions, etc.) dans le matériau (Blitz and Simpson, 1995; Kahraman, 2001; El Amrani and El Azhari, 2009; Garnier et *al.*, 2009). Dans ce cas, il s'agit principalement de la présence de pores et de quelques microfissures en référence

aux images du MEB (Fig. 69). Ceci est également mis en évidence par les corrélations positives de V_p par rapport à la M_v et de V_p par rapport à la R_c présentées à la figure 73.

D'un point de vue chimico-minéralogique, le spectre FTIR du géopolymère montre un déplacement de bande d'environ 1000 cm^{-1} de la perlite vers un nombre d'onde plus faible (987 cm^{-1}) accompagné d'une diminution de son intensité (Fig. 74). Le changement de position de cette bande est dû, selon Kani et Allahverdi (2009), à l'insertion de Al tétraédrique libéré par l'AKC dans le réseau géopolymère et indique également la formation d'un gel d'aluminosilicate amorphe (Taxiarchou et *al.*, 2013; Ferone et *al.*, 2015; Robayo-Salazar et *al.*, 2016; Rožek et *al.*, 2018), bien montré dans la figure 71 en augmentant l'intensité du dôme entre 15° et 40° (2Θ). Le diffractogramme du géopolymère Ep2 indique également l'apparition de phases zéolitiques telles que la phillipsite et la faujasite-Na (Fig. 75), dont la formation serait favorisée par l'ajout d'AKC et la présence d'eau (El Hafid and Hajjaji, 2016; Wang et *al.*, 2018). Alors que des quantités supérieures à 10% d'AKC auraient conduit à la formation de zéolites au sein de la matrice géopolymérique, ce qui aurait entraîné un réseau hétérogène, moins cohérent, et donc des géopolymères de faible résistance mécanique (Taxiarchou et *al.*, 2013).

4.2. Usages des géopolymères synthétisés

La discussion sur l'usage des géopolymères synthétisés sera basée sur leurs propriétés physico-mécaniques comparées avec celles des matériaux de constructions classiques (Tableau XV).

Aussi, la comparaison des géopolymères synthétisés avec des matériaux comparable montre globalement qu'ils ont des masses volumiques ($1483\text{-}1732\text{ Kg/m}^3$) voisines de celles de certaines roches sédimentaires poreuses (ex. la calcarénite : $1430\text{-}2090\text{ Kg/m}^3$) ainsi que celles des briquettes en terres cuites dont la masse volumique varie de 1000 à 2400 Kg/m^3 .

Du point de vue mécanique, il s'avère que nos géopolymères sont de plus faible résistance à la compression par rapport aux roches naturelles ($9,98\text{-}36,36$ vs $49\text{-}162\text{ MPa}$). Par contre ils sont comparables à celles des matériaux de synthèses : terres stabilisés, briques cuites et mortier en ciment ($5,2\text{-}45\text{ MPa}$).

Dans le détail et en combinant les 2 paramètres fondamentaux pour les matériaux de construction (M_v et R_c), on peut classer nos géopolymères en 3 classes :

1/ Classe de géopolymères denses et résistants (Ep2 : 90% en PN, 10% en AKC).

2/ Classe de géopolymères poreux, légers et tendres (Ep6 : 50% en AKC).

3/ Classe de géopolymères moyennement denses et résistants (Ep3 : 20% en AKC ; Ep4 : 30% en AKC ; Ep5 : 40% en AKC).

Si le géopolymère Ep2 s'avère assez résistant pour être utilisé en construction comme matériau capable de supporter de sollicitations mécaniques, le géopolymère Ep6, poreux, léger et ayant au moins la résistance mécanique de la terre stabilisée peut servir comme matériau d'isolation.

Ainsi, les géopolymères synthétisés à base de PN et AKC peuvent être utilisés en construction aussi bien comme matériaux porteurs (Ep2) ou de séparation (Ep6) ou les deux à la fois (Ep3, Ep4 et Ep5). Aussi peuvent-ils se substituer aux matériaux de construction classiques. Les avantages de l'utilisation des géopolymères en construction sont d'ordre économiques (prix de revient assez bas en raison de l'abondance de la matière première qui est utilisé après une légère élaboration : broyage de la perlite et calcination à 700 °C de l'argile kaolinique) et écologique (procédure de synthèses moins énergivore et faiblement polluante par rapport à celle de la fabrication des briques cuites et du ciment Portland).

Tableau XV. Tableau récapitulatif des principaux paramètres physico-mécaniques des matériaux de construction conventionnels (*pierres naturelles, sols stabilisés, terres cuites et mortiers de ciment*).

Matériaux de construction	Masse volumique (Mv : Kg/m ³)	Résistance à la compression (Rc : MPa)	Vitesse de l'onde P (Vp : m/s)
<u>Pierres naturelles</u>			
Calcarénite	1430 - 2090 (El Amrani and El Azhari, 2009)	49 - 92 (El Amrani and El Azhari, 2009)	3250 - 4360 (Boulanouar et al., 2013)
Marbe	2710 - 2780 (El Amrani and El Azhari, 2009)	92 - 110 (El Amrani and El Azhari, 2009)	4890 - 6120 (El Amrani and El Azhari, 2009)
Granite	2570 - 2680 (El Amrani and El Azhari, 2009)	135 - 162 (El Amrani and El Azhari, 2009)	3980 - 4110 (El Amrani and El Azhari, 2009)
<u>Sols stabilisés</u>			
	1770 - 2000 (NF EN 12524)	5,2 – 12,9 (Guetlala and Guenfoud, 1997)	1300 - 2100 (Yesiller et al., 2001)
<u>Terres cuites</u>			
	1000 - 2400 (Dondi et al., 2004)	6,9 – 27,6 (ASTM C270)	2750 - 3400 (Özkan and Yayla, 2016)
<u>Mortier de ciment</u>			
	2070 - 2750 (NF EN 12524)	22,5 – 45,0 (NM 10.1.004)	1800 - 2000 (Schubert and Koehler, 2004)

5. Conclusion

Les travaux de recherches menés dans ce chapitre montrent que la perlite de Nador (PN) constitue un géomatériau intéressant pour la synthèse de géopolymères après broyage fin et attaque par la solution activatrice (NaOH [8M] ; $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 1$). L'incorporation d'une faible teneur en AKC de l'ordre de 10% à la PN apporte des améliorations notables aux propriétés physicochimiques et microstructurales des géopolymères synthétisés. En effet, la PN favorise la formation de la phase géopolymérique révélée par la spectroscopie FTIR, la diffraction des rayons X et le MEB en raison de l'augmentation du taux d'alumine réactive libérée par l'AKC dans le milieu réactionnel, obtenant ainsi un géopolymère ayant des propriétés intéressantes après 28 de durcissement ($R_c = 36,36 \text{ MPa}$, $V_p = 3300 \text{ m/s}$, $M_v = 1732 \text{ Kg/m}^3$, $P = 17,66\%$). L'ajout de plus de 10% de l'AKC aurait augmenté la discontinuité (porosité et microfissures) ainsi que favorisé la formation de zéolites (phillipsite et faujasite-Na), ce qui aurait affecté les propriétés des géopolymères synthétisés.

Aussi, pour chaque teneur en AKC (de 10 à 50 %) on obtient des géopolymères (Ep1 à Ep6) à caractéristiques physico-mécaniques (Porosité : P ; Masse volumique : M_v ; Résistance à la compression : R_c et Vitesse des ondes ultrasoniques : V_p) bien déterminées. Par ces caractéristiques, le géopolymère Ep2 (90% en PN +10 % en AKC) assez dense et résistant peut être utilisé en construction comme matériau porteur. Le géopolymère Ep6 (50 % en PN + 50% en AKC) plutôt plus léger, à faible vitesse des ondes ultrasoniques et résistance mécanique ($M_v = 1483 \text{ kg/cm}^3$; $V_p = 2230 \text{ m/s}$; $R_c = 9,98 \text{ MPa}$) peut servir comme un matériau de séparation. Les autres géopolymères Ep3 (80% en PN + 20% en AKC), Ep4 (70% en PN + 30% en AKC) et Ep5 (60% en PN + 40% en AKC) à propriétés physico-mécaniques intermédiaires entre celles d'Ep2 et d'Ep6 pourront assurer les mêmes usages en construction : portance et séparation.

Ainsi les géopolymères synthétisés dans cette étude peuvent se substituer dans des limites et des conditions précises aux matériaux de construction classiques. Cela présente quelques avantages, d'abord écologique du fait que le remplacement des briques cuites et du mortier en ciment par les géopolymères contribue à la baisse de la consommation en ces matériaux dont la production est hautement énergivore et polluante. Le second avantage est d'ordre socio-économique car l'exploitation de la perlite permet une valorisation de ce géomatériau, assez abondant dans certaines régions du Maroc, et un développement durable local et régional.

Conclusion partielle

Les travaux de recherches présentés dans cette partie visent à étudier la possibilité d'utiliser des géomatériaux (perlite, pouzzolane marocaine, pouzzolane française) et des rejets (divers laitiers de haut fourneau) comme matière première silico-alumineuse lors de la synthèse de ciments géopolymères. L'incorporation de certains adjuvants (chaux éteinte ou argile kaolinique calcinée) aux précurseurs utilisés a permis d'optimiser certaines caractéristiques des ciments géopolymères synthétisés. La synthèse de ces géopolymères a nécessité plusieurs étapes : une caractérisation approfondie des matières premières, l'élaboration de nombreuses formulations et la détermination des caractéristiques physico-chimiques et microstructurales des produits synthétisés. Des ciments géopolymères à base de rejets industriels et/ou de géomatériaux présentant des performances mécaniques satisfaisantes ont été obtenus. Les caractéristiques de ces matériaux synthétisés sont présentées ci-dessous :

- L'ajout de 8% de chaux éteinte à la pouzzolane naturelle du Moyen Atlas central (Maroc) a conduit à l'obtention d'un géopolymère présentant les caractéristiques suivantes : $R_c = 23,05 \text{ MPa}$, $V_p = 2.21 \text{ km/s}$, $P = 5,13 \%$, $D = 2,05 \text{ g/cm}^3$ et $A = 2,49\%$.
- La combinaison de 50% de pouzzolane d'Auvergne (France) et 50% de laitier (L1) a donné un géopolymère à hautes performance physicomécanique ($R_c = 105,7 \text{ MPa}$; $V_p = 5100 \text{ m/s}$; $D = 2,28 \text{ g/cm}^3$; $P = 8,80\%$)
- La synthèse des géopolymères à base de 90% de la perlite de Nador (Maroc) et 10% de l'argile kaolinique d'Oulmès calcinée (Maroc) a permis de donner un géopolymère ayant des propriétés intéressantes : $R_c = 36,36 \text{ MPa}$, $V_p = 3300 \text{ m/s}$, $D = 1732 \text{ Kg/m}^3$, $P = 17,66\%$.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La présente recherche s'inscrit dans le sillage d'une tendance actuellement suivie par de nombreuses équipes de recherche, à l'échelle internationale, pour développer les ciments géopolymériques qui sont des liants moins énergivores, moins polluants et à bas prix de revient, avec des propriétés similaires, voire supérieures à celles du ciment Portland.

Aussi, la première phase de cette thèse a été consacrée à une prospection géologique minutieuse pour sélectionner des géomatériaux locaux qui se trouvent en assez grande quantité et qui possèdent les caractéristiques chimico-minéralogiques requises pour la synthèse de géopolymères, en particulier ceux riches en silice et en alumine et contenant une quantité importante de phase amorphe, ainsi qu'à la description détaillée des différentes techniques analytiques utilisées dans ce travail. La deuxième phase de l'étude a consisté tout d'abord à réaliser une caractérisation approfondie des matières premières sélectionnées (pouzzolane du Moyen Atlas central, pouzzolane d'Auvergne, perlite de Nador, argile kaolinique d'Oulmès, chaux de Rabat-Salé, laitier d'ECOCER et laitier 2170), qui permettrait une bonne prédiction et un bon suivi de leur réactivité pendant la réaction de géopolymérisation, et à réaliser des travaux de synthèse et de caractérisation des géopolymères synthétisés.

Tout au long de cette recherche, nous avons procédé à la synthèse des géopolymères en deux phases. D'abord, on commence par l'élaboration des géopolymères de référence, c'est-à-dire sans utiliser d'adjuvants, et de déterminer leurs propriétés. Le tableau ci-dessous montre les faibles caractéristiques physico-mécaniques des géopolymères de référence synthétisés.

Formulation	Résistance à la compression (MPa)	Vitesse de l'onde P (m/s)	Densité apparente (g/cm³)	Porosité (%)
PMAc	(pâte non durcie)	(pâte non durcie)	(pâte non durcie)	(pâte non durcie)
PMAc + 8% de Ca(OH) ₂	23.05	2210	2.05	5.13
PA	9	3650	1.78	15.52
PA + 50% de laitier	105	5100	2.280	8.80
PN	16	2989	1.584	20.56
PN + 10 d'argile calcinée	36.36	3300	1.73	17.66

PMAc : 100% pouzzolane du Moyen Atlas ; **PA** : 100% pouzzolane d'Auvergne ; **PN** : 100% perlite de Nador.

Dans un deuxième temps, nous avons essayé d'améliorer les performances physico-mécaniques de chaque géopolymère de référence en y ajoutant différents adjuvants. En

conséquence, suite à des études d'optimisation, nous avons pu obtenir différents géopolymères aux propriétés intéressantes (tableau ci-dessus).

Sur la base des analyses qu'on obtient sur les géomatériaux de départ (matière première) et sur les géopolymères qu'on synthétise (produit final) on cherche à chaque fois de noter les variations physico-chimiques et microstructurales qui interviennent lors de la géopolymérisation et par conséquent de préciser les effets de chaque adjuvant. Cette démarche, étant pour nous la meilleure façon pour comprendre et maîtriser le processus de géopolymérisation.

Les principaux effets que nous retenons et qui constituent l'apport principal de cette étude sont : 1/ l'effet de la chaux éteinte sur la pouzzolane ; 2/ effet du laitier de haut fourneau sur la pouzzolane et 3/ effet de l'argile kaolinique calcinée sur la perlite.

1/ Effet de l'ajout de la chaux éteinte sur les propriétés des géopolymères à base de pouzzolane de Moyen Atlas central (PMAc)

Des géopolymères à base de la pouzzolane du Moyen Atlas central avec ajout de 4, 8 et 12 % de Ca(OH)_2 ont été synthétisés et soumis à une série de tests physico-mécaniques. Les résultats obtenus montrent que l'ajout de 8% en Ca(OH)_2 a permis de passer d'une pâte non durcie à un géopolymère ayant des caractéristiques physico-mécaniques intéressantes : résistance à la compression de 23,05 MPa ; vitesse de l'onde P de 2,21 km/s ; densité apparente de 2,05 g/cm³ et ; une porosité de 5,13%. Cette amélioration est due à l'élévation du pH en libérant des ions hydroxydes (OH^-) dans le milieu réactionnel, favorisant la dissolution de la phase amorphe ainsi que la phase cristalline de la pouzzolane. De plus, la caractérisation par la diffraction des rayons X et le microscope électronique à balayage a montré que l'ajout d'une dose de 8% de chaux éteinte favorisait la formation de la phillipsite de calcium, de silicate de calcium hydraté (C-S-H) et ce l'aluminosilicate de calcium hydraté (Al-C-S-H) par la libération du calcium qui a entré en réaction avec le silicium et l'aluminium. La présence de ces phases dans les géopolymères est à la base de leurs propriétés physiques et améliore considérablement leur structure géopolymérique en agissant comme des micro-agrégats pour le gel géopolymère et en formant un liant plus dense. Ainsi, l'ajout de 8% de la chaux éteinte à la pouzzolane marocaine a conduit à l'obtention d'un géopolymère de bonnes propriétés physico-mécaniques.

2/ Effet de l'ajout de laitiers de haut fourneau sur les propriétés des géopolymères à base de pouzzolane d'Auvergne (PA)

Rappelant que la synthèse de géopolymères à base de pouzzolane d'Auvergne seule a donné des géopolymères faiblement structurés avec de faibles propriétés mécaniques (8,89 MPa à 28 jours de durcissement) en raison de sa faible teneur en phase amorphe. L'incorporation progressive de 10 à 50 % de deux scories différentes, l'une plus magnésienne que l'autre, a permis d'améliorer considérablement les propriétés physico-chimiques et microstructurales. Les résultats obtenus ont montré que l'ajout de 50% de laitier magnésien à la pouzzolane d'Auvergne a entraîné, après 28 jours de durcissement : une très forte augmentation de la résistance à la compression qui passe de 9 à 105 MPa ; une nette augmentation de la vitesse de l'onde P qui évolue de 3650 à 5100 m/s et ; une augmentation significative de la densité apparente qui progresse de 1,78 à 2,28 g/cm³. Cette amélioration des paramètres physico-mécaniques après l'ajout du laitier est due à la libération de calcium, d'aluminium, de silicium et de magnésium par le laitier dans le milieu réactionnel, qui a conduit, par la réaction de géopolymérisation, à la formation du gel hybride amorphe de type (C,N)-A-S-H et d'hydrotalcite et, par conséquent, à l'obtention d'un géopolymère aux bonnes caractéristiques physico-mécaniques.

3/ Effet de l'ajout de l'argile kaolinique calcinée sur les propriétés des géopolymères à base de la perlite de Nador (PN)

L'utilisation de 100% de la perlite de Nador comme précurseur donnant un géopolymère incohérent avec de faibles caractéristiques physiques en raison de sa faible teneur en alumine. L'incorporation d'une faible teneur en argile kaolinique d'Oulmès calcinée, source d'alumine, de l'ordre de 10% dans la réaction de géopolymérisation de la perlite a apporté des améliorations étendues des propriétés physicochimiques et microstructurale favorisant la formation d'une quantité importante de la phase géopolymère montrée par la spectroscopie FTIR, la diffraction des rayons X et le microscope électronique à balayage en raison de l'augmentation du taux d'alumine réactive libérée par argile kaolinique calcinée dans le milieu réactionnel, obtenant ainsi un géopolymère ayant des propriétés intéressantes après 28 de durcissement ($R_c = 36,36$ MPa, $V_p = 3300$ m/s, $M_v = 1,73$ g/cm³, $P = 17,66\%$). A noter que l'ajout de plus de 10 % d'argile kaolinique calcinée a affecté négativement les propriétés physico-mécaniques des géopolymères synthétisés à partir de la perlite en raison l'apparition de zéolites dans la matrice du géopolymère, ce qui diminue la résistance mécanique des

géopolymères synthétisés. En conséquence, l'ajout de 10% d'argile kaolinique calcinée à la perlite améliore considérablement les propriétés des ciments géopolymères à base de perlite de Nador.

Les différents géopolymères synthétisés dans le cadre de cette recherche à partir de géomatériaux et de rejets industriels se sont avérés performants sur le plan physico-mécanique. Ces géopolymères sont en outre écologiques et faiblement demandeur d'énergie, sachant que la géopolymérisation ne dégage pas de produits polluants et se déroule à des faibles températures (température ambiante à 100 °C). Enfin ces géopolymères sont très économiques en raison du faible coût de la matière première : géomatériaux naturels qui se trouvent en abondance dans la nature et qui ne demandent aucune élaboration à l'exception de son broyage ; et les solutions activatrices, qui ne sont pas chères et qui sont utilisées en faible quantité. Aussi ces géopolymères peuvent-ils être proposés comme matériaux alternatifs pour se substituer aux matériaux de construction conventionnels, en particulier le mortier et béton en ciment et les briques cuites, dont la fabrication demande beaucoup d'énergie et qu'elle est souvent polluante.

A noter, par ailleurs, que les résultats de cette recherche ont des retombées socio-économiques intéressantes. Ils permettent, d'une part, d'envisager le montage de petites unités industrielles de fabrication de ciment et de béton géopolymérique en mesure de générer de la richesse et de créer des emplois, et d'autre part de développer une intense activité lucrative autour des carrières des géomatériaux marocains. Ces deux aspects socio-économiques pourront contribuer d'une manière substantielle au développement local et régional.

En guise de perspectives, les résultats de cette étude ouvrent la voie à une recherche prometteuse aussi bien sur le plan scientifique que socioéconomique. Parmi les axes de recherche future à développer, dans le cadre de travaux postdoctorale, on note :

- ✓ L'élaboration de bétons et de mortiers à partir des ciments géopolymères obtenus dans cette recherche ;
- ✓ L'orientation des travaux de recherche pour l'obtention de géopolymères ayant des propriétés demandées dans la construction moderne (facilité d'emploi, légèreté, isolation thermique et phonique, ...) et certaines industries (géopolymères réfractaires, résistants aux attaques chimiques, ...) ;
- ✓ Développement de géopolymères capables de séquestrer des quantités importantes de déchets industriels toxiques et radioactifs (boues d'épuration, cendres des centrales thermiques, laitiers de haut fourneau, rejets miniers, ...).

Enfin nous suggérons l'ouverture de notre unité de recherche GeoM&E de l'Institut Scientifique de Rabat sur d'autres équipes de recherche pluridisciplinaires afin de développer des géopolymères innovants tels que des géopolymères à changement de phase, des géopolymères à pouvoir photo-catalytique pour la dégradation des polluants, etc.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdel-Gawwad, H.A., Abd El-Aleem, S., 2015. Effect of reactive magnesium oxide on properties of alkali activated slag geopolymer cement pastes. *Ceramics–Silikáty* 59, 37–47.
- Aboulayt, A., Riahi, M., Touhami, M.O., Hannache, H., Gomina, M., Moussa, R., 2017. Properties of metakaolin based geopolymer incorporating calcium carbonate. *Advanced Powder Technology* 28, 2393–2401.
- Aboulayt, A., Souayfan, F., Roziere, E., Jaafri, R., El Idrissi, A.C., Moussa, R., Justino, C., Loukili, A., 2020. Alkali-activated grouts based on slag-fly ash mixtures: From early-age characterization to long-term phase composition. *Construction and Building Materials* 260, 120510.
- Akbarnezhad, A., Huan, M., Mesgari, S., Castel, A., 2015. Recycling of geopolymer concrete. *Construction and Building Materials* 101, 152–158.
- Akolekar, D., Chaffee, A., Howe, R.F., 1997. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. *Zeolites* 19, 359–365.
- Alahverdi, A., Mehrpour, K., Najafikani, E., 2008. Taftan pozzolan-based geopolymer cement. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCE* 19, 1-5.
- Allahverdi, A., Kani, E.N., Yazdanipour, M., 2011. Effects of blast-furnace slag on natural pozzolan-based geopolymer cement. *Ceramics–Silikáty* 55, 68–78.
- Alonso, S., Palomo, A., 2001. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters* 47, 55–62.
- Aly, Z., Vance, E.R., Perera, D.S., Hanna, J.V., Griffith, C.S., Davis, J., Durce, D., 2008. Aqueous leachability of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al= 1.5–4. *Journal of Nuclear Materials* 378, 172–179.
- Ana, B.P., 2014. Elaboration de nouveaux liants minéraux pour la formulation de bétons écologiques et durables. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Canada.
- Arbi, K., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., 2013. Alkali-activated blends of calcium aluminate cement and slag/diatomite. *Ceramics international* 39, 9237–9245.
- Arik, H., 2003. Synthesis of Si₃N₄ by the carbo-thermal reduction and nitridation of diatomite. *Journal of the European Ceramic Society* 23, 2005–2014.
- Arik, H., Kadir, S., Aruntas, H.Y., 2002. Characteristics and temperature of Ankara-Kizilcahamam diatomitlerinin optional investigation of phase transformation. *J. Inst. Sci. Technol. Gazi Univ* 15, 103–103.
- Arikan, M., 2004. Feasibility analysis of manufacturing high performance—ecological—cement in Turkey. *Building and environment* 39, 1125–1130.
- Aruntaş, H.Y., Albayrak, M., Saka, H.A., Tokyay, M., 1998. Investigation of diatomite properties from Ankara-Kızılcahamam and Çankırı-Çerkeş regions. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* 22, 337–344.
- Aziz, A., El Amrani, I.-E.E.A., El Khadiri, A., Sadik, C., El Bouari, A., Ballil, A., El Haddar, A., 2019. Effect of slaked lime on the geopolymers synthesis of natural pozzolan from Moroccan Middle Atlas. *Journal of the Australian Ceramic Society* 1–12.
- Aziz, A., Stocker, O., El Amrani, I.-E.E.A.E., Laborier, A.P., Jacotot, E., Khadiri, A.E., Bouari, A.E., 2021. Effect of blast-furnace slag on physicochemical properties of pozzolan-based geopolymers. *Materials Chemistry and Physics* 258, 123880. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123880>
- Barbosa, V.F., MacKenzie, K.J., Thaumaturgo, C., 2000. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials* 2, 309–317.
- Barodi, E. B., Belkasmi, A., Bouchta, R., & Qadrouci, A. (1998). Les minéralisations argentifères du Maroc: cas du gisement d'Imiter. *Chronique de la recherche minière*, (531-532), 77-92.
- Bastani, M., Behfarnia, K., 2020. Application of alkali-activated slag in roller compacted concrete. *International Journal of Pavement Research and Technology* 1–10.
- Bektas, F., Turanlı, L., Monteiro, P.J.M., 2005. Use of perlite powder to suppress the alkali–silica reaction. *Cement and Concrete Research* 35, 2014–2017.

- Bernal, S.A., de Gutierrez, R.M., Provis, J.L., Rose, V., 2010. Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags. *Cement and Concrete Research* 40, 898–907.
- Bernal, S.A., Provis, J.L., Walkley, B., San Nicolas, R., Gehman, J.D., Brice, D.G., Kilcullen, A.R., Duxson, P., van Deventer, J.S., 2013. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. *Cement and Concrete Research* 53, 127–144.
- Bich, C., Ambroise, J., Péra, J., 2009. Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science* 44, 194–200.
- Binici, H., Aksoğan, O., 2006. Sulfate resistance of plain and blended cement. *Cement and Concrete Composites* 28, 39–46.
- Blitz, J., Simpson, G., 1995. *Ultrasonic methods of non-destructive testing*. Springer Science & Business Media.
- Boháč, M., Palou, M., Novotný, R., Másilko, J., Všianský, D., Staněk, T., 2014. Investigation on early hydration of ternary Portland cement-blast-furnace slag–metakaolin blends. *Construction and Building Materials* 64, 333–341.
- Bondar, D., Lynsdale, C.J., Milestone, N., Hassani, N., Ramezaniapour, A.A., 2009. Engineering properties of geopolymer concrete based on alkali activated natural pozzolan, in: *Proceedings of the Third International Conference on Concrete and Development*.
- Bondar, D., Lynsdale, C.J., Milestone, N.B., Hassani, N., Ramezaniapour, A.A., 2011. Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans. *Cement and Concrete Composites* 33, 251–260.
- Boulanouar, A., Rahmouni, A., Boukalouch, M., Samaouali, A., Géraud, Y., Harnafi, M., Sebbani, J., 2013. Determination of thermal conductivity and porosity of building stone from ultrasonic velocity measurements. *Geomaterials* 3, 138.
- Cao, H.T., Bucea, L., Ray, A., Yozghatlian, S., 1997. The effect of cement composition and pH of environment on sulfate resistance of Portland cements and blended cements. *Cement and Concrete Composites* 19, 161–171.
- Chakraborty, A.K., 2014. *Phase transformation of kaolinite clay*. New Delhi, India: Springer India, 17–19.
- Chen, D., Hu, X., Shi, L., Cui, Q., Wang, H., Yao, H., 2012. Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag. *Applied Clay Science* 59, 148–151.
- Cheng, T.W., Chiu, J.P., 2003. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Minerals Engineering* 16, 205–210.
- Chougan, M., Ghaffar, S.H., Jahanzat, M., Albar, A., Mujaddedi, N., Swash, R., 2020. The influence of nano-additives in strengthening mechanical performance of 3D printed multi-binder geopolymer composites. *Construction and Building Materials* 250, 118928.
- Cioffi, R., Maffucci, L., Santoro, L., 2003. Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resources, Conservation and Recycling* 40, 27–38.
- Criado, M., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., 2005. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel* 84, 2048–2054.
- Das, S.K., Mustakim, S.M., Adesina, A., Mishra, J., Alomayri, T.S., Assaedi, H.S., Kaze, C.R., 2020. Fresh, Strength and Microstructure Properties of Geopolymer Concrete Incorporating Lime and Silica Fume as Replacement of Fly Ash. *Journal of Building Engineering* 101780.
- Davidovits, J., 2008. *Geopolymer chemistry and applications*. Geopolymer Institute. Technical papers, 21, 1–11.
- Davidovits, J., 2002. years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs, in: *Geopolymer 2002 Conference*. Geopolymer Institute Saint-Quentin, France; Melbourne, Australia, p. 29.
- Davidovits, J., 1999. Chemistry of geopolymeric systems, terminology, in: *Geopolymer*. sn, pp. 9–39.
- Davidovits, J., 1994a. Global warming impact on the cement and aggregates industries. *World resource review* 6, 263–278.
- Davidovits, J., 1994b. Properties of geopolymer cements, in: *First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*. Kiev State Technical University, Ukraine: Scientific Research Institute on ..., pp. 131–149.

- Davidovits, J., 1994c. Properties of geopolymer cements, in: First International Conference on Alkaline Cements and Concretes. Scientific Research Institute on Binders and Materials Kiev State Technical University, Ukraine, pp. 131–149.
- Davidovits, J., 1991a. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry* 37, 1633–1656.
- Davidovits, J., 1991b. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry* 37, 1633–1656.
- Davidovits, J., 1989. Geopolymers and geopolymeric materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 35, 429–441.
- Davidovits, J., 1988. Are modern cements better than ancient cements? *Structural Survey* 6, 124–129.
- De Queiroz Lamas, W., Palau, J.C.F., de Camargo, J.R., 2013. Waste materials co-processing in cement industry: Ecological efficiency of waste reuse. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 19, 200–207.
- De Silva, P., Sagoe-Crenstil, K., Sirivivatnanon, V., 2007. Kinetics of geopolymerization: role of Al_2O_3 and SiO_2 . *Cement and Concrete Research* 37, 512–518.
- Delate, J., Facy, G., 1995. Des bétons antiques aux géopolymères adopté de la revue arts et métiers. *Geopolymer Institute* 180 (1995) 8 16.
- Diaz, E.I., Allouche, E.N., Eklund, S., 2010. Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers. *Fuel* 89, 992–996.
- Djobo, J.N.Y., Tchadjé, L.N., Tchakoute, H.K., Kenne, B.B.D., Elimbi, A., Njopwouo, D., 2014. Synthesis of geopolymer composites from a mixture of volcanic scoria and metakaolin. *Journal of Asian Ceramic Societies* 2, 387–398.
- Dole, L.R., 1989. In situ immobilization: a major trend. American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry, Preprints;(USA) 29.
- Dondi, M., Mazzanti, F., Principi, P., Raimondo, M., Zanarini, G., 2004. Thermal conductivity of clay bricks. *Journal of materials in civil engineering* 16, 8–14.
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., van Deventer, J.S., 2007. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of materials science* 42, 2917–2933.
- Eketorp, S., 1955. Désulfuration par la chaux solide. *Revue de Métallurgie* 52, 718–724.
- El Azhari, H., El Hassani, I.-E.E.A., 2013. Effect of the number and orientation of fractures on the P-wave velocity diminution: application on the building stones of the Rabat Area (Morocco). *Geomaterials* 3, 71.
- El Hafid, K., Hajjaji, M., 2016. Alkali-etched heated clay: Microstructure and physical/mechanical properties. *Journal of Asian Ceramic Societies* 4, 234–242.
- El Amrani, I.E.A., El Azhari, H., 2009. Evaluation des propriétés physico-mécaniques des pierres de construction du Maroc à partir des vitesses des ondes P et de la résistance au choc. *Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat* 31, 41–54.
- El Idrissi, A.C., 2016. Géopolymérisation et activation alcaline des coulis d'injection: structuration, micromécanique et résistance aux sollicitations physico-chimiques (PhD Thesis).
- El Mir, A., Nehme, S.G., 2017. Utilization of industrial waste perlite powder in self-compacting concrete. *Journal of cleaner production* 156, 507–517.
- Elimbi, A., Tchakoute, H.K., Njopwouo, D., 2011. Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Construction and Building Materials* 25, 2805–2812.
- Engelhardt, G., Lohse, U., Samoson, A., Mägi, M., Tarmak, M., Lippmaa, E., 1982. High resolution ^{29}Si nmr of dealuminated and ultrastable Y-zéolites. *Zeolites* 2, 59–62.
- Erdem, T.K., Meral, Ç., Tokyay, M., Erdoğan, T.Y., 2007. Use of perlite as a pozzolanic addition in producing blended cements. *Cement and Concrete Composites* 29, 13–21.
- Essaidi, N., Samet, B., Baklouti, S., Rossignol, S., 2014. Effet de la granulométrie sur des matériaux consolidés à base d'argiles tunisiennes en présence d'une source alcaline.
- Fernández Carrasco, L., Fernández-Giménez, A., Palomo, A., 2007. Alkali activation of "Pozzolan-calcium aluminate cement" mixtures, in: 12th International Congress on the Chemistry of Cements. -.
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, J.G., Puertas, F., 1999. Alkali-activated slag mortars: mechanical strength behaviour. *Cement and Concrete Research* 29, 1313–1321.

- Ferone, C., Liguori, B., Capasso, I., Colangelo, F., Cioffi, R., Cappelletto, E., Di Maggio, R., 2015. Thermally treated clay sediments as geopolymer source material. *Applied Clay Science* 107, 195–204.
- Garnier, V., Chaix, J.F., Rossat, M., Payan, C., Corneloup, G., 2009. Caractérisation Non Destructive des bétons par propagation d'ondes ultrasonores. *Mechanics & Industry* 10, 299–303.
- Glukhovskiy, V.D., 1959. Soil silicates. Gosstroyizdat, Kiev 154.
- Golley, C.R.L., Kostuch, J.A., Purdey, J.A., 1999. Production of slaked lime.
- Gruyaert, E., Robeyst, N., De Belie, N., 2010. Study of the hydration of Portland cement blended with blast-furnace slag by calorimetry and thermogravimetry. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 102, 941–951.
- Guetlala, A., Guenfoud, M., 1997. Béton de terre stabilisé: Propriétés physico-mécaniques et influence des types d'argiles. *La technique moderne* 89, 21–26.
- Ha, J., Zhao, X., Yu, R., Barkay, T., Yee, N., 2017. Hg (II) reduction by siderite (FeCO_3). *Applied geochemistry* 78, 211–218.
- Haddad, R.H., Alshbuol, O., 2016. Production of geopolymer concrete using natural pozzolan: A parametric study. *Construction and Building Materials* 114, 699–707.
- Haïmeur, J., El Hassani, I.-E.E.A., 2005. Rôle du brassage et du stockage magmatique dans l'homogénéisation des granitoïdes calco-alcalins: Cas du pluton composite de Zaër (Maroc central). *Eclogae Geologicae Helvetiae* 98, 219–236.
- Hardjito, D., Rangan, B.V., 2005. Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete.
- Harichène, K., Ghrici, M., Belbbaci, A., Meknaci, A., 2009. Effet de la chaux et de la pouzzolane naturelle sur le comportement de la plasticité des sols argileux. Séminaire international, Département de Génie Civil, Institut supérieur des études technologiques de Sfax, Tunisie.
- Heah, C.Y., Kamarudin, H., Al Bakri, A.M., Bnhussain, M., Luqman, M., Nizar, I.K., Ruzaidi, C.M., Liew, Y.M., 2012. Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers. *Construction and Building Materials* 35, 912–922.
- Hilali, E. (1981). Diatomie ou Kieselguhr. *Mines, Géologie et Energie*, (49), 59–70.
- Houston, J.R., Maxwell, R.S., Carroll, S.A., 2009. Transformation of meta-stable calcium silicate hydrates to tobermorite: reaction kinetics and molecular structure from XRD and NMR spectroscopy. *Geochemical Transactions* 10, 1.
- Huang, G., Ji, Y., Li, J., Hou, Z., Jin, C., 2018. Use of slaked lime and Portland cement to improve the resistance of MSWI bottom ash-GBFS geopolymer concrete against carbonation. *Construction and Building Materials* 166, 290–300.
- Ismail, I., Bernal, S.A., Provis, J.L., San Nicolas, R., Hamdan, S., van Deventer, J.S., 2014. Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. *Cement and Concrete Composites* 45, 125–135.
- Jennings, C.A., 1995. A study of thin solid organic films by Fourier transform surface-enhanced Raman scattering and atomic force microscopy.
- Jin, F., Gu, K., Al-Tabbaa, A., 2014. Strength and drying shrinkage of reactive MgO modified alkali-activated slag paste. *Construction and Building Materials* 51, 395–404.
- Johnson, G., 2007. Geopolymer concrete and method of preparation and casting. U.S. Patent Application No. 10/595,915.
- Jones, R., Façaoaru, I., 1969. Recommendations for testing concrete by the ultrasonic pulse method. *Matériaux et constructions* 2, 275–284.
- Kadey Jr, F.L., 1983. Diatomite. *Industrial Rocks and Minerals* 1, 677–708.
- Kahraman, S., 2001. A correlation between P-wave velocity, number of joints and Schmidt hammer rebound number. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 38, 729–733.
- Kakali, G., Perraki, T.H., Tsivilis, S., Badogiannis, E., 2001. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied clay science* 20, 73–80.
- Kalaivani, M., Shyamala, G., Ramesh, S., Anguseenthil, K., Jagadeesan, R., 2020. Performance evaluation of fly ash/slag based geopolymer concrete beams with addition of lime. *Materials Today: Proceedings*.

- Kaloumenou, M., Badogiannis, E., Tsivilis, S., Kakali, G., 1999. Effect of the kaolin particle size on the pozzolanic behaviour of the metakaolinite produced. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 56, 901–907.
- Kani, E.N., Allahverdi, A., 2009. Effect of chemical composition on basic engineering properties of inorganic polymeric binder based on natural pozzolan. *Ceramics-Silikaty* 53, 195–204.
- Kapeluszna, E., Kotwica, \Lukasz, Różycka, A., Go\lek, \Lukasz, 2017. Incorporation of Al in CASH gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis. *Construction and Building Materials* 155, 643–653.
- Karein, S.M.M., Joshaghani, A., Ramezaniapour, A.A., Isapour, S., Karakouzian, M., 2018. Effects of the mechanical milling method on transport properties of self-compacting concrete containing perlite powder as a supplementary cementitious material. *Construction and Building Materials* 172, 677–684.
- Kim, E., 2012. Understanding effects of silicon/aluminum ratio and calcium hydroxide on chemical composition, nanostructure and compressive strength for metakaolin geopolymers.
- Kouamo, H.T., Elimbi, A., Mbey, J.A., Sabouang, C.N., Njopwouo, D., 2012. The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: A comparative study. *Construction and Building Materials* 35, 960–969.
- Kouamo, H.T., Mbey, J.A., Elimbi, A., Diffo, B.K., Njopwouo, D., 2013. Synthesis of volcanic ash-based geopolymer mortars by fusion method: Effects of adding metakaolin to fused volcanic ash. *Ceramics International* 39, 1613–1621.
- Kozhukhova, N.I., Chizhov, R.V., Zhernovsky, I.V., Strokova, V.V., 2016. Structure formation of geopolymer perlite binder vs. type of alkali activating agent. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences* 11, 12275.
- Lahoti, M., Narang, P., Tan, K.H., Yang, E.-H., 2017. Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer. *Ceramics International* 43, 11433–11441.
- Lemougna, P.N., Wang, K., Tang, Q., Cui, X., 2017. Synthesis and characterization of low temperature (< 800° C) ceramics from red mud geopolymer precursor. *Construction and Building Materials* 131, 564–573.
- Li, C., Sun, H., Li, L., 2010. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+ Ca) and metakaolin (Si+ Al) cements. *Cement and concrete research* 40, 1341–1349.
- Li, W., Lemougna, P.N., Wang, K., He, Y., Tong, Z., Cui, X., 2017. Effect of vacuum dehydration on gel structure and properties of metakaolin-based geopolymers. *Ceramics International* 43, 14340–14346.
- Li, Z., Ding, Z., Zhang, Y., 2004. Development of sustainable cementitious materials, in: *Proceedings of International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology*, Beijing, China. pp. 55–76.
- Lloyd, R.R., Provis, J.L., Van Deventer, J.S.J., 2012. JS J, Acid Resistance of Inorganic Polymer Binders. 1. Corrosion Rate, *Mater. Struct* 45, 1–14.
- Manju, C.S., Nair, V.N., Lalithambika, M., 2001. Mineralogy, geochemistry and utilization study of the Madayi kaolin deposit, North Kerala, India. *Clays and clay minerals* 49, 355–369.
- Mejía, J.M., de Gutiérrez, R.M., Montes, C., 2016. Rice husk ash and spent diatomaceous earth as a source of silica to fabricate a geopolymeric binary binder. *Journal of Cleaner Production* 118, 133–139.
- Michard, A., Soulaïmani, A., Hoepffner, C., Ouanaimi, H., Baidder, L., Rjimati, E. C., & Saddiqi, O. (2010). The south-western branch of the Variscan Belt: evidence from Morocco. *Tectonophysics*, 492(1-4), 1-24.
- Moon, J., Bae, S., Celik, K., Yoon, S., Kim, K.-H., Kim, K.S., Monteiro, P.J., 2014. Characterization of natural pozzolan-based geopolymeric binders. *Cement and Concrete Composites* 53, 97–104.
- Nadoushan, M.J., Ramezaniapour, A.A., 2016. The effect of type and concentration of activators on flowability and compressive strength of natural pozzolan and slag-based geopolymers. *Construction and Building Materials* 111, 337–347.
- Němeček, J., 2009. Creep effects in nanoindentation of hydrated phases of cement pastes. *Materials Characterization* 60, 1028–1034.
- Novais, R.M., Pullar, R.C., Labrincha, J.A., 2020. Geopolymer foams: An overview of recent advancements. *Progress in Materials Science* 109, 100621.

- Olive, P., Dassargues, A., Griere, O., Ruthy, I., El Youbi, A., 2006. Caractérisation isotopique des eaux du granite et de l'auréole métamorphique d'Oulmès (Maroc central). *Integrated Water Resources management and Challenges of the Sustainable Development*.
- Özkan, İ., Yayla, Z., 2016. Evaluation of correlation between physical properties and ultrasonic pulse velocity of fired clay samples. *Ultrasonics* 66, 4–10.
- Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., 2011. Alkaline activation, procedure for transforming fly ash into new materials. Part I: Applications, in: *World of Coal Ash (WOCA) Conference*. pp. 1–14.
- Paschen, S., 1986. Diatomaceous earth extraction, processing and application. *Erzmetall* 39, 158–161.
- Pimraksa, K., Chindaprasit, P., Rungchet, A., Sagoe-Crentsil, K., Sato, T., 2011. Lightweight geopolymer made of highly porous siliceous materials with various Na₂O/Al₂O₃ and SiO₂/Al₂O₃ ratios. *Materials Science and Engineering: A* 528, 6616–6623.
- Piqué, A., Bouabdelli, M., 2000. *Histoire géologique du Maroc: Découverte et itinéraires*. Editions du Service géologique du Maroc.
- Proaño, L., Sarmiento, A.T., Figueredo, M., Cobo, M., 2020. Techno-economic evaluation of indirect carbonation for CO₂ emissions capture in cement industry: A system dynamics approach. *Journal of Cleaner Production* 121457.
- Provis, J.L., Lloyd, R.R., van Deventer, J.S., 2009. Mechanism and implications of acid attack on fly ash and ash/slag inorganic polymers. *RILEM TC 88–95*.
- Puertas, F., Palacios, M., Manzano, H., Dolado, J.S., Rico, A., Rodríguez, J., 2011. A model for the CASH gel formed in alkali-activated slag cements. *Journal of the European Ceramic Society* 31, 2043–2056.
- Puligilla, S., Mondal, P., 2013. Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer. *Cement and Concrete Research* 43, 70–80.
- Purdon, A.O., 1940. The action of alkalis on blast-furnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry* 59, 191–202.
- Rahier, H., Denayer, J.F., Van Mele, B., 2003. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses Part IV Modulated DSC study on the effect of particle size of metakaolin on the production of inorganic polymer glasses. *Journal of Materials Science* 38, 3131–3136.
- Rahier, H., Van Mele, B., Biesemans, M., Wastiels, J., Wu, X., 1996. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. *Journal of Materials Science* 31, 71–79.
- Rashad, A.M., 2016. A synopsis about perlite as building material—A best practice guide for Civil Engineer. *Construction and Building Materials* 121, 338–353.
- Richardson, I.G., Brough, A.R., Groves, G.W., Dobson, C.M., 1994. The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (CSH) phase. *Cement and Concrete Research* 24, 813–829.
- Robayo-Salazar, R.A., de Gutiérrez, M., Puertas, F., 2017. Study of synergy between a natural volcanic pozzolan and a granulated blast furnace slag in the production of geopolymeric pastes and mortars. *Construction and Building Materials* 157, 151–160.
- Robayo-Salazar, R.A., de Gutiérrez, R.M., 2018a. Natural volcanic pozzolans as an available raw material for alkali-activated materials in the foreseeable future: A review. *Construction and Building Materials* 189, 109–118.
- Robayo-Salazar, R.A., de Gutiérrez, R.M., 2018b. Natural volcanic pozzolans as an available raw material for alkali-activated materials in the foreseeable future: A review. *Construction and Building Materials* 189, 109–118.
- Robayo-Salazar, R.A., de Gutiérrez, R.M., Puertas, F., 2016. Effect of metakaolin on natural volcanic pozzolan-based geopolymer cement. *Applied Clay Science* 132, 491–497.
- Rožek, P., Król, M., Mozgawa, W., 2018. Spectroscopic studies of fly ash-based geopolymers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 198, 283–289.
- Sadik, C., El Amrani, I.-E., Albizane, A., 2013. Silica-Alumina Refractory Synthesis Based on Moroccan Granitic Geo-Materials. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 7, 132.
- Schubert, F., Koehler, B., 2004. Numerical time-domain simulation of diffusive ultrasound in concrete. *Ultrasonics* 42, 781–786.
- Shi, C., 2004. Composition of materials for production of acid resistant cement and concrete and methods thereof.
- Shi, C., Krivenko, P.V., Roy, D., Cements, A.-A., 2006. *Concretes*. Taylor & Francis, Oxon, UK.

- Silverstrim, T., Rostami, H., Larralde, J., Samadi, A., 1997. Fly ash cementitious material and method of making a product.
- Stubičan, V., Roy, R., 1961. Isomorphous substitution and infra-red spectra of the layer lattice silicates. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 46, 32–51.
- Subaer, Ekaputri, J.J., Fansuri, H., Abdullah, M.A.B., 2017. The relationship between vickers microhardness and compressive strength of functional surface geopolymers, in: *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing, p. 020188.
- Sun, C., Xiang, J., Xu, M., He, Y., Tong, Z., Cui, X., 2020. 3D extrusion free forming of geopolymer composites: Materials modification and processing optimization. *Journal of Cleaner Production* 120986.
- Taxiarchou, M., Panias, D., Panagiotopoulou, C., Karalis, A., Dedeloudis, C., 2013. Study on the suitability of volcanic amorphous aluminosilicate rocks (perlite) for the synthesis of Geopolymer-based concrete, in: *Geopolymer Binder Systems*. ASTM International.
- Tchakouté Kouamo, H., 2013. Elaboration et caractérisation de ciments géopolymères à base de scories volcaniques (PhD Thesis). Université de Yaoundé I.
- Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N., Irassar, E.F., 2013. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cement and Concrete Composites* 37, 319–327.
- Tognonvi, M.T., 2009. Physico-chimie de la gélification du silicate de sodium en milieu basique (PhD Thesis). Limoges.
- Tsuyuki, N., Koizumi, K., 1999. Granularity and Surface Structure of Ground Granulated Blast-Furnace Slags. *Journal of the American Ceramic Society* 82, 2188–2192.
- Tyagi, B., Chudasama, C.D., Jasra, R.V., 2006. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 64, 273–278.
- Vafaei, M., Allahverdi, A., 2016. Influence of calcium aluminate cement on geopolymerization of natural pozzolan. *Construction and Building Materials* 114, 290–296.
- van Deventer, J.S., Provis, J.L., Duxson, P., Brice, D.G., 2010. Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. *Waste and Biomass Valorization* 1, 145–155.
- Van Deventer, J.S.J., Provis, J.L., Duxson, P., Lukey, G.C., 2007. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. *Journal of hazardous materials* 139, 506–513.
- Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J., Schwartzman, A., 1999. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics. *Minerals Engineering* 12, 75–91.
- Vance, E.R., Perera, D.S., Imperia, P., Cassidy, D.J., Davis, J., Gourley, J.T., 2009. Perlite waste as a precursor for geopolymer formation.
- Vaou, V., Panias, D., 2010. Thermal insulating foamy geopolymers from perlite. *Minerals Engineering* 23, 1146–1151.
- Wang, H., Yan, C., Li, D., Zhou, F., Liu, Y., Zhou, C., Komarneni, S., 2018. In situ transformation of geopolymer gels to self-supporting NaX zeolite monoliths with excellent compressive strength. *Microporous and Mesoporous Materials* 261, 164–169.
- Wang, S.-D., Scrivener, K.L., 1995. Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Research* 25, 561–571.
- Wastiels, J., Wu, X., Faignet, S., Patfoort, G., 1994. Mineral polymer based on fly ash. *J RESOUR MANAGE TECHNOL* 22, 135–141.
- Xu, H., Van Deventer, J.S., 2002. Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals engineering* 15, 1131–1139.
- Xu, H., Van Deventer, J.S.J., 2000. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International journal of mineral processing* 59, 247–266.
- Xu, M., He, Y., Liu, Z., Tong, Z., Cui, X., 2019. Preparation of geopolymer inorganic membrane and purification of pulp-papermaking green liquor. *Applied Clay Science* 168, 269–275.
- Yesiller, N., Hanson, J.L., Usmen, M.A., 2001. Ultrasonic assessment of stabilized soils, in: *Soft Ground Technology*. pp. 170–181.

Yu, L.-H., Ou, H., Lee, L.-L., 2003. Investigation on pozzolanic effect of perlite powder in concrete. *Cement and Concrete Research* 33, 73–76.

ANNEXES

Annexe 1. Projet de recarbonatation des boues de centrale à béton de la société 2170 (Holding JPS Granulats-France)

Conception du projet : Ayoub AZIZ¹

Etude du projet : Ayoub AZIZ¹, Iz-Eddine EL AMRANI EL HASSANI¹, André NONAT², Yves DESFILLES³

Réalisation du prototype : Ayoub AZIZ¹, Jean pierre STOCKER⁴, Billy FEVBRE⁴.

¹ *Institut Scientifique de Rabat-Maroc*

² *Directeur de recherche (CNRS-France)*

³ *Société 21 70*

⁴ *Société REKCOTS*

Fait le 13/03/2019

1. Présentation du projet

Le présent projet a adopté une approche utilisant des boues de centrale à béton de la société JPS GRANULATS dans des conditions opératoires modérées pour un traitement direct du CO₂. Le principal but était d'étudier la séquestration minérale du CO₂ en vue de développer un procédé applicable au niveau industriel.

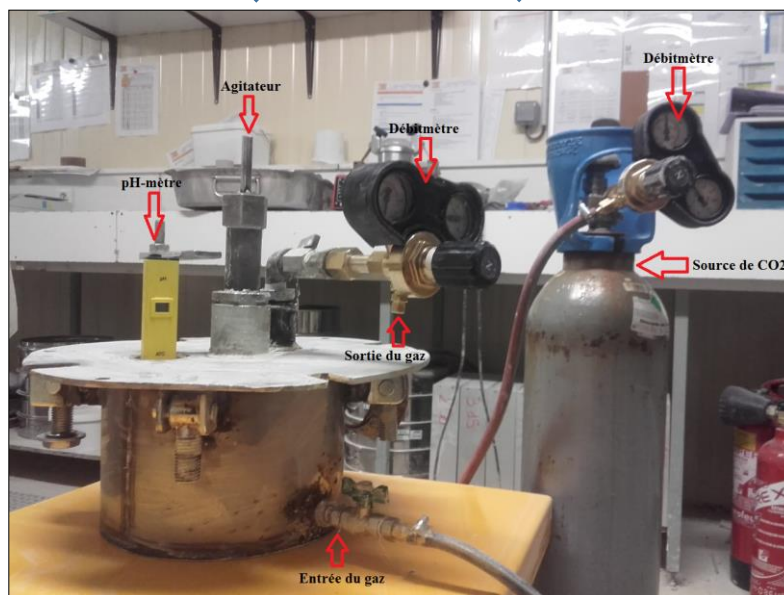
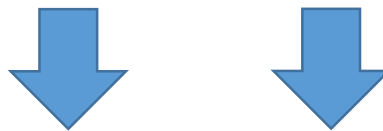
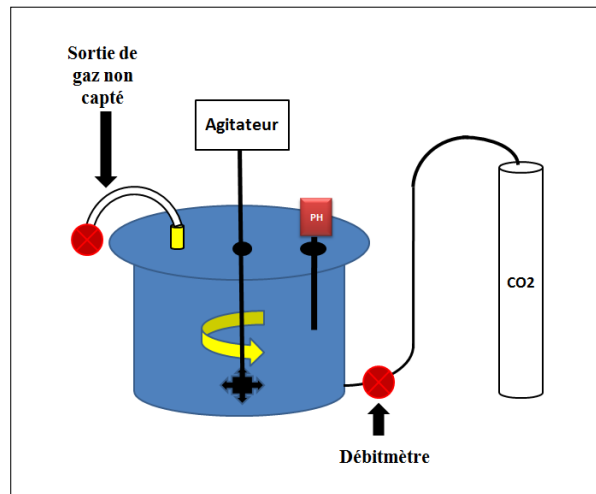
2. Procédures expérimentales

2.1. Echantillonnage



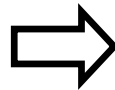


2.2. Conception du montage



2.3. Lancement du test de recarbonatation

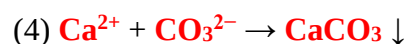
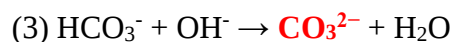
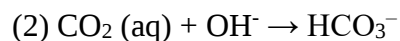
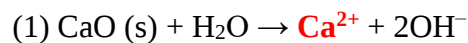
La boue est mise dans l'enceinte puis fermée, le gaz a été introduit par la suite dans le réacteur. La réaction est réalisée à la température ambiante pour une durée fixée de 15min avec l'ajout de gaz en mode continue. Le pH a été mesuré du lancement jusqu'à la fin de la réaction de recarbonatation.



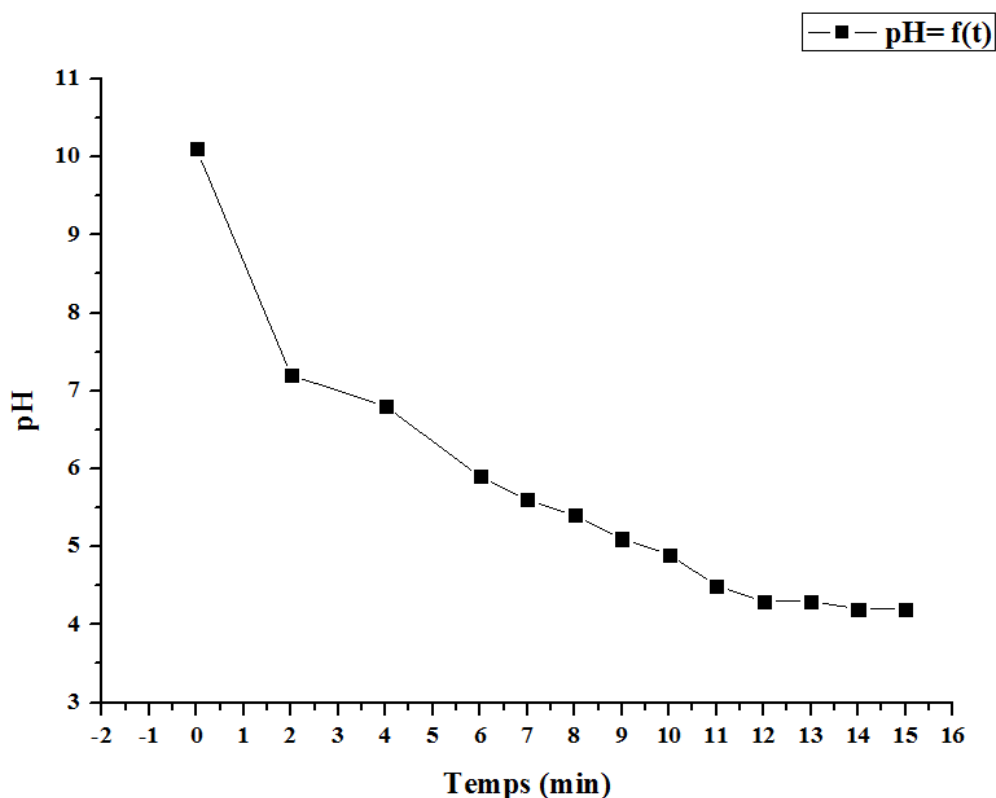
3. Résultats et discussion

3.1. Effet de l'injection de CO₂ sur le pH

Une diminution des valeurs de pH (en fonction du temps) au cours de la réaction est bien montrée à la figure ci-dessous, elles varient entre 10.1 (avant la réaction) et 4.2 (après la réaction), cela expliqué par la séquestration d'une importante quantité de CO₂ car son introduction acidifie le milieu réactionnel permettant ainsi la dissolution des précurseurs, ce qui engendre une lixiviation des ions bivalents, ces ions précipitent par la suite sous forme des carbonates à la surface des particules solides. Les réactions suivantes résument les différentes étapes de la recarbonatation :



} Consommation des ions OH⁻ (diminution du pH)



3.2. Effet de l'injection de CO₂ sur la température de la réaction

La température était de 15,3 °C avant le démarrage du montage, une légère diminution de la température de 15,3 à 15 °C a été observée au cours de la réaction. L'injection de CO₂ dans le système a donc peu d'effet sur la température du milieu réactionnel.

3.3. Calcul de la quantité formée du carbonate par perte au feu

Les pertes au feu des boues avant et après la séquestration ont été déterminées à 950 °C selon la norme NF EN 197-1. Les résultats obtenus montrent que l'échantillon de la boue avant la réaction a une teneur en carbonate de 79,04% par rapport à celle de l'échantillon récupéré après la réaction (égale 86,7%), une différence de 7,66%. En conséquence, 7,66% de carbonate ont été formés à l'aide du montage de séquestration de CO₂ utilisé dans cette étude.

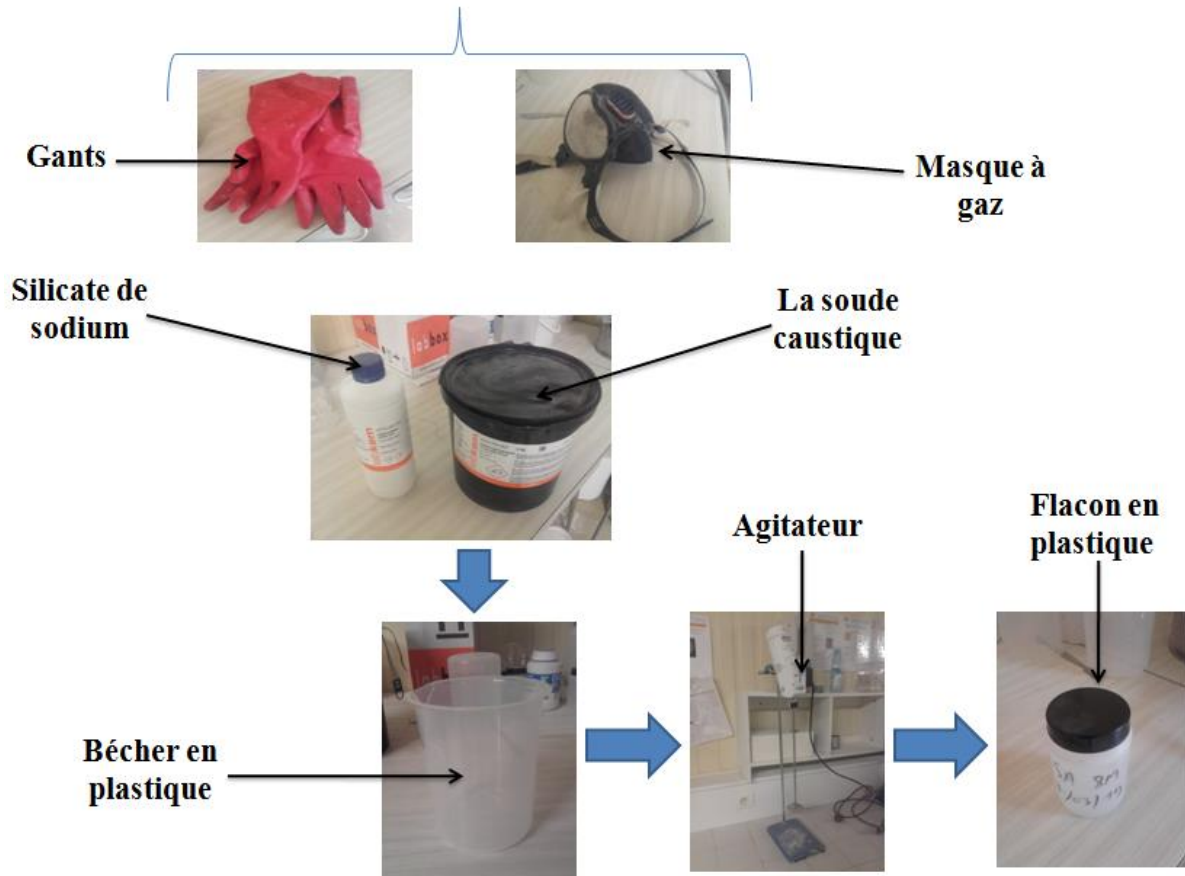
4. Perspective

- Augmentation du rendement à 10% ;
- L'optimisation de la température de la réaction ;
- L'optimisation du temps de la réaction ;
- Amélioration du montage de séquestration de CO₂ (élargissement des pales de l'agitateur et variation de vitesse de l'agitation).

Annexe 2. Tram de procédure de synthèse de ciments et bétons géopolymères (exemple de synthèse de géopolymères à base de laitier et de pouzzolane)

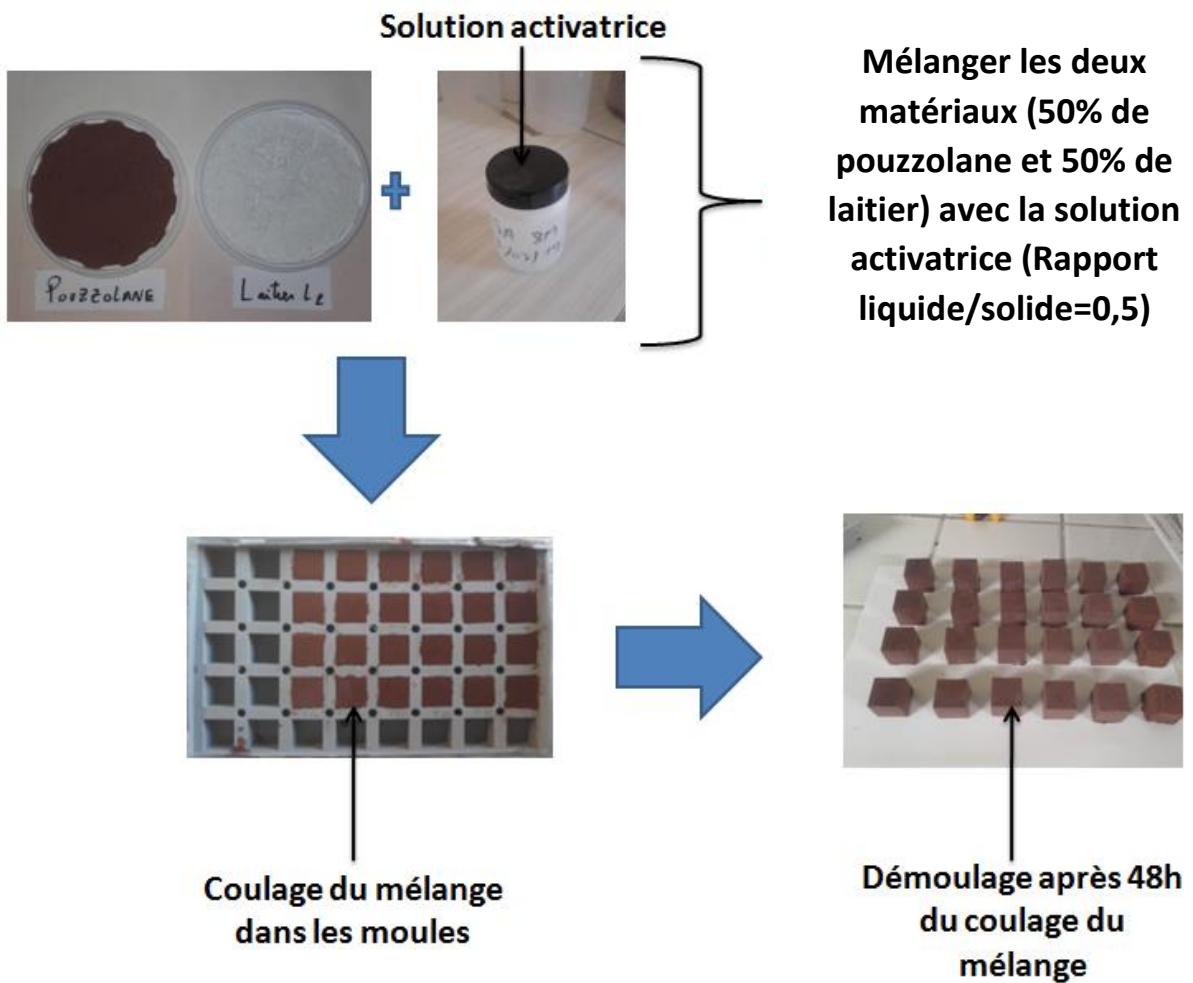
1. Préparation de la solution activatrice

La préparation de la solution activatrice nécessite le port du masque à gaz et des gants

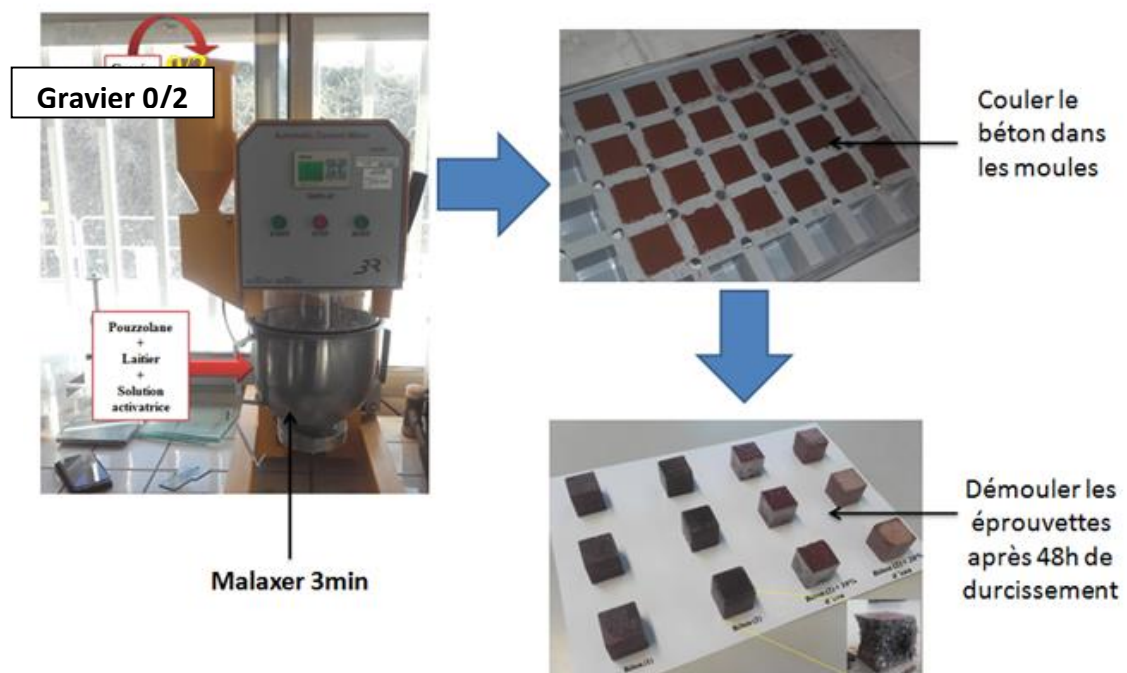


- Mélanger dans un bécher 37,87% d'eau déminéralisée avec 12,13% de soude caustique puis verser 50% de silicate de sodium ;
- Agiter le mélange avec un agitateur pendant 20min ;
- Stocker la solution chimique dans des flacons en plastique appropriés ;
- Proportions applicables quel que soit la quantité à fabriquer.

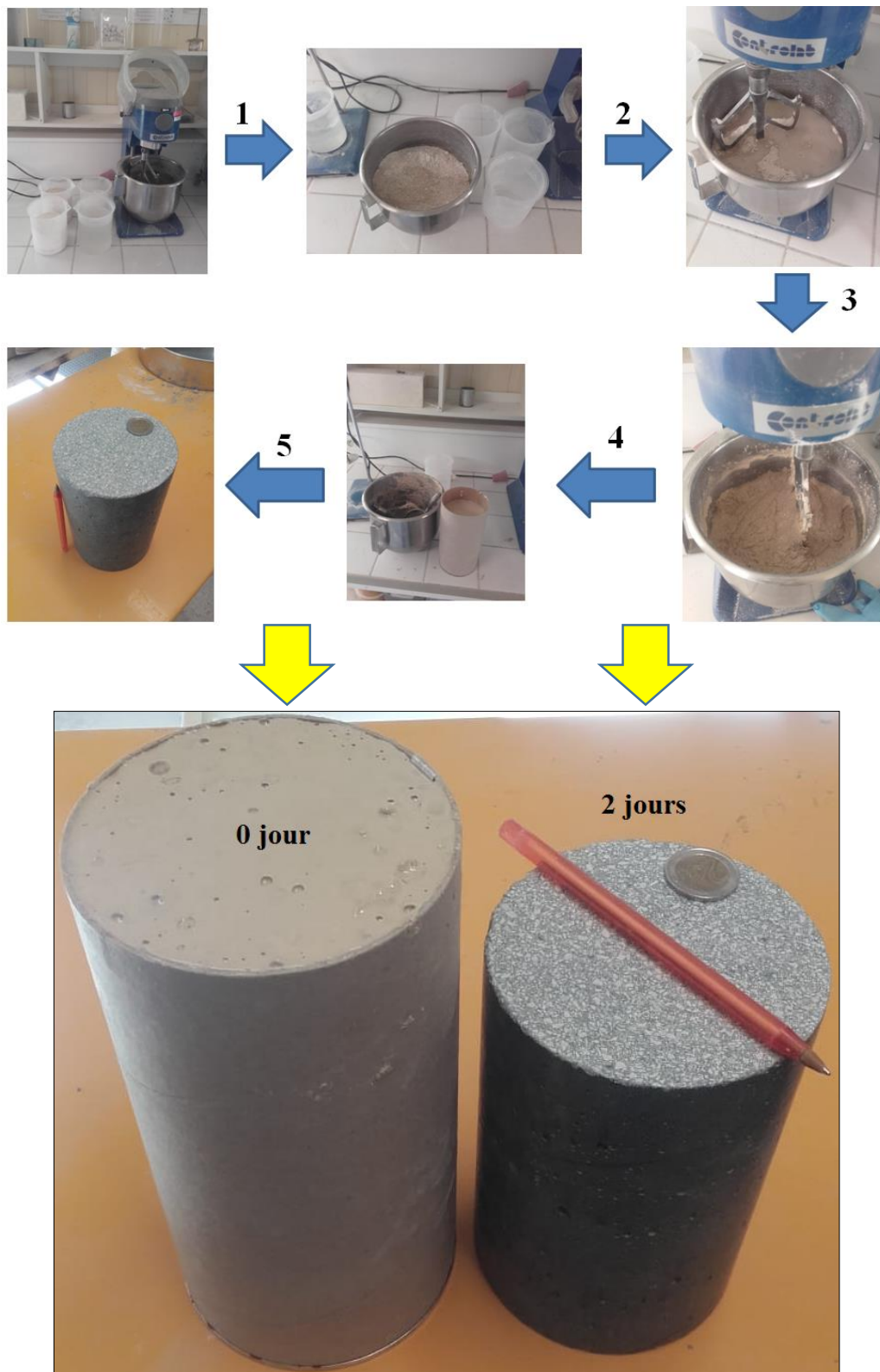
2. Synthèse du ciment géopolymère



3. Fabrication du béton géopolymère



Annexe 3. Fabrication du béton à base de calcaire ACDC et de laitier



Résumé

L'industrie du ciment fait face aujourd'hui à un problème environnemental majeur dû aux émissions de CO₂ et à la grande consommation énergétique. L'objectif de cette recherche consiste à synthétiser des géopolymères alternatifs au ciment Portland à base de géomatériaux et de rejets industriels. Au cours de ce travail, trois actions ont été concrétisées. (i) La synthèse des géopolymères à base de pouzzolane marocaine et de chaux éteinte, révélant que l'ajout de 8% de chaux éteinte à la pouzzolane favorise la formation de gel Al-C-S-H, conduisant à l'obtention d'un géopolymère ayant des propriétés physico-chimiques encourageantes ($R_c = 23,05$ MPa ; $V_p = 2,21$ km/s ; $D = 2,05$ g/cm³ ; $P = 5,13\%$; $A = 2,49\%$). (ii) La synthèse des géopolymères à base de pouzzolane française et de laitiers de haut fourneau, montrant que l'ajout de 50% de laitier L1, d'une composition plus magnésienne à celle du laitier L2, a permis d'obtenir un géopolymère de haute performance physicomécanique ($R_c = 105,7$ MPa ; $V_p = 5,1$ Km/s ; $D = 2,28$ g/cm³ ; $P = 8,80\%$). (iii) La synthèse des géopolymères à base de perlite et d'argile kaolinique du Maroc, affirmant que l'addition de 10% de l'argile kaolinique calcinée à la perlite a amélioré significativement les caractéristiques des géopolymères, donnant ainsi un géopolymère performant à 28 jours : $R_c = 36,36$ MPa, $V_p = 3,3$ Km/s, $M_v = 1730$ Kg/m³, $P = 17,66\%$. Ces résultats s'avèrent prometteurs pour la synthèse de géopolymères ayant des caractéristiques technologiques requises par les normes de construction marocaines.

Mots- clés : Géopolymère ; géomatériaux ; rejets industriels ; propriétés physico-mécaniques ; matériaux de construction

Abstract

The cement industry today faces a major environmental problem due to CO₂ emissions and high energy consumption. The objective of this research is to synthesize alternative geopolymers to Portland cement based on geomaterials and industrial waste. In the course of this work, three actions were carried out. (i) The synthesis of geopolymers based on Moroccan pozzolan and hydrated lime, revealing that the addition of 8% slaked lime to the pozzolan favors the formation of Al-C-S-H gel, leading to the obtaining of a geopolymer with encouraging physico-chemical properties ($R_c = 23,05$ MPa ; $V_p = 2,21$ km/s ; $D = 2,05$ g/cm³ ; $P = 5,13\%$; $A = 2,49\%$). (ii) The synthesis of geopolymers based on French pozzolan and blast-furnace slag, showing that the addition of 50% of L1 slag, of a more magnesian composition to that of L2 slag, allowed to obtain a geopolymer of high physicoméchanical performance ($R_c = 105,7$ MPa ; $V_p = 5,1$ Km/s ; $D = 2,28$ g/cm³ ; $P = 8,80\%$). (iii) The synthesis of geopolymers based on perlite and kaolinic clay from Morocco, stating that the addition of 10% of the calcined kaolinic clay to the perlite significantly improved the characteristics of the geopolymers, giving a performing geopolymer at 28 days: $R_c = 36,36$ MPa, $V_p = 3,3$ Km/s, $M_v = 1730$ Kg/m³, $P = 17,66\%$. These results are promising for the synthesis of geopolymers with technological characteristics required by Moroccan construction standards.

Key Words: Geopolymer; geomaterials; industrial waste; physicoméchanical properties; building materials